

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PALADYUM KAPLI PASLANMAZ ÇELİK AĞ ELEKTROT  
YAPISININ DOĞRUDAN BORHİDRÜR YAKIT PİLİNDE  
PERFORMANS ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**SEVGİ AYDIN**

**KOCAELİ 2019**

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PALADYUM KAPLI PASLANMAZ ÇELİK AĞ ELEKTROT  
YAPISININ DOĞRUDAN BORHİDRÜR YAKIT PİLİNDE  
PERFORMANS ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

SEVGİ AYDIN

Prof. Dr. Halil İbrahim SARAÇ  
Danışman, Kocaeli Üniv.  
Prof. Dr. Hasan Rıza GÜVEN  
Jüri Üyesi, İstanbul Üniv.  
Prof. Dr. Cenk ÇELİK  
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Tezin Savunulduğu Tarih: 27.12.2019

## **ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER**

Tez çalışmamın her aşamasında, önerileri ve eleştirileriyle çalışmama yön veren, akademik olarak gelişebilmem için tüm özverisi ile bana yardımcı olan, üzerimde büyük emekleri bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Halil İbrahim Saraç'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve birikimleri ile desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Cenk Çelik, Prof. Dr. Muharrem Yılmaz ve Prof. Dr. Sibel Zor hocalarıma sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Yaptığım çalışmamda verdiği destek ve imkanlardan dolayı TÜBİTAK (215M255 numaralı proje) 'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen, bilgi paylaşımlarında bulunan yüksek lisans ve doktora öğrencisi arkadaşlarıma teşekkür ederim. Benimler benzer tez çalışması yürüten ve tez çalışmalarımında yardım ve desteklerini esirgemeyen yüksek lisans öğrencisi arkadaşşıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında motivasyon düşüşü yaşadığımda motive olmamı sağlayan, beni çalışmaya teşvik eden, öğrenim hayatımı devam ettirebilmem için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan başta babam ve annem olmak üzere tüm aileme teşekkür ederim.

Aralık – 2019

Sevgi AYDIN

## İÇİNDEKİLER

|  |      |
|--|------|
| ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER .....   | i    |
| İÇİNDEKİLER .....  | ii   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....  | iii  |
| TABLolar DİZİNİ.....   | v    |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....   | vi   |
| ÖZET .....   | viii |
| ABSTRACT .....   | ix   |
| GİRİŞ.....   | 1    |
| 1. YAKIT PİLİ .....  | 3    |
| 1.1. Yakıt Pili Tarihiçesi .....   | 5    |
| 1.1.1. Doğrudan sıvı yakıt pillerinde metal ağı difüzyon tabakası kullanılması ..... | 9    |
| 1.2. Yakıt Pili Bileşenleri .....  | 15   |
| 1.2.1. Difüzyon tabakası (DT).....   | 15   |
| 1.2.2. Akış dağıtıcı plaka .....   | 17   |
| 1.2.3. Elektrolit.....   | 18   |
| 1.3. Yakıt Pili Çeşitleri .....  | 18   |
| 1.3.1. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP) .....                         | 19   |
| 1.3.2. Alkali yakıt pili (AYP) .....   | 21   |
| 1.3.3. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP) .....                                       | 22   |
| 1.3.4. Katı oksit yakıt pili (KOYP).....   | 23   |
| 1.3.5. Formik asit yakıt pili (FAYP).....  | 24   |
| 2. DOĞRUDAN BOR HİDRÜR YAKIT PİLİ .....  | 27   |
| 2.1. Katyon Değişim Membranlı Doğrudan Bor Hidrür Yakıt Pili .....                   | 28   |
| 2.2. Anyon Değişim Membranlı Doğrudan Bor Hidrür Yakıt Pili .....                    | 29   |
| 2.3. DBHYP Anot ve Katot Katalizör Malzemeleri .....                                 | 29   |
| 3. ELEKTRODEPOZİSYON KAPLAMA METODU .....  | 30   |
| 3.1. Kaplama Prensibi .....  | 30   |
| 4. DENEYSEL YÖNTEM VE BULGULAR .....   | 32   |
| 4.1. Kullanılan Malzemeler ve Yöntem .....   | 32   |
| 4.2. Bulgular ve Tartışma .....  | 38   |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....  | 46   |
| KAYNAKLAR .....  | 48   |
| KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....   | 56   |
| ÖZGEÇMİŞ .....   | 57   |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 1.1.  | İçten yanmalı motor ile yakıt pilinin karşılaştırılması .....  | 3  |
| Şekil 1.2.  | Yakıt pili çalışma mekanizması .....   | 5  |
| Şekil 1.3.  | Grove'nin gaz voltaik bataryası .....  | 6  |
| Şekil 1.4.  | Bacon'nun geliştirdiği alkali hidrojen-oksijen yakıt pili (1960) .....   | 7  |
| Şekil 1.5.  | Harry Karl Ihrig'in 1008 yakıt hücresine sahip yakıt pilli traktörü .....  | 8  |
| Şekil 1.6.  | a) Apollo uzay gemisinde kullanılan Bacon yakıt pili b) Gemini V uzay gemisi PEMYP .....   | 9  |
| Şekil 1.7.  | GDT malzemeleri a) karbon kumaş, b) karbon kağıt, c) metal köpük, d) metal ağ .....  | 16 |
| Şekil 1.8.  | A) Çeşitli kanal tasarımlarının şematik gösterimi B) Çeşitli kanal geometrilerinin gösterimi .....   | 17 |
| Şekil 1.9.  | Elektrolit türüne bağlı yakıt pillerinde, yakıt çeşidine bağlı gerçekleşen kimyasal reaksiyonların şematik gösterimi .....   | 19 |
| Şekil 1.10. | PEMYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi .....   | 20 |
| Şekil 1.11. | AYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi .....   | 21 |
| Şekil 1.12. | EKYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi .....  | 22 |
| Şekil 1.13. | KOYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi .....  | 24 |
| Şekil 1.14. | FAYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi .....  | 25 |
| Şekil 2.1.  | DBHYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi .....   | 27 |
| Şekil 2.2.  | KDM-DBHYP reaksiyon mekanizması şematik gösterimi .....  | 28 |
| Şekil 2.3.  | ADM-DBHYP reaksiyon mekanizması şematik gösterimi .....  | 29 |
| Şekil 3.1.  | Elektrodepozisyon kaplama mekanizmasının şematik gösterimi .....   | 30 |
| Şekil 4.1.  | Paslanmaz çelik metal ağ .....   | 32 |
| Şekil 4.2.  | Kaplama işlemi yardımcı elemanları .....   | 33 |
| Şekil 4.3.  | Sırasıyla kaplama öncesi yüzey temizleme işlemleri ile kaplama aşamaları .....   | 34 |
| Şekil 4.4.  | Yakıt pili test hücresi ve şematik görünümü .....  | 35 |
| Şekil 4.5.  | Yakıt hücresi test sistemi ve şematik gösterimi .....  | 36 |
| Şekil 4.6.  | 0,3 mg/cm <sup>2</sup> 'lik Pd yükleme oranına sahip metal ağ gaz difüzyon elektrotlarının hücre performans çıktıları (Anot: 1 mg/cm <sup>2</sup> , Yakıt: %4 NaBH <sub>4</sub> + %12 NaOH (%ağ) yakıt çözeltisi bileşiminde 1 ml/dak yakıt, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117) .....         | 39 |
| Şekil 4.7.  | 0,3 mg/cm <sup>2</sup> 'lik Pd yükleme oranına sahip 1 numaralı metal ağ gaz difüzyon elektrotunun hücre performans çıktıları (Anot: 1 mg/cm <sup>2</sup> , Yakıt: %4 NaBH <sub>4</sub> + %12 NaOH (%ağ) yakıt çözeltisi bileşiminde 1 ml/dak yakıt, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117) ..... | 40 |
| Şekil 4.8.  | 0,3 mg/cm <sup>2</sup> 'lik Pd yükleme oranına sahip 2 numaralı metal ağ gaz difüzyon elektrotunun hücre performans çıktıları (Anot: 1 mg/cm <sup>2</sup> , Yakıt: %4 NaBH <sub>4</sub> + %12 NaOH (%ağ) yakıt çözeltisi bileşiminde 1 ml/dak yakıt, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117) ..... | 41 |
| Şekil 4.9.  | 0,3 mg/cm <sup>2</sup> 'lik Pd yükleme oranına sahip 3 numaralı metal ağ gaz difüzyon elektrotunun hücre performans çıktıları (Anot: 1 mg/cm <sup>2</sup> , Yakıt: %4 NaBH <sub>4</sub> + %12 NaOH (%ağ) yakıt çözeltisi   |    |

|   |    |
|---|----|
| bileşiminde 1 ml/dak yakıt, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117) .....   | 42 |
| Şekil 4.10. Değişik Pd kaplama yüzdesinde kaplanan 2 numaralı metal ağ katot elektrotların sergilediği tek hücre performansları (Anot: 1 mg/cm <sup>2</sup> , Yakıt: %4 NaBH <sub>4</sub> + %12 NaOH yakıt çözeltisi bileşiminde (%ağ) 1 ml/dak yakıt besleme debisi, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117) ..... | 43 |
| Şekil 4.11. Tek ve iki katmanlı katot elektrotların sağladığı tek hücre performansları (Anot: 1 mg/cm <sup>2</sup> , Yakıt çözeltisi bileşimi (%ağ): %4 NaBH <sub>4</sub> + %12 NaOH, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117) .....   | 44 |
| Şekil 4.12. İki katmanlı Ni-Pd paslanmaz çelik ağ katot elektrotun yakıt besleme debisine bağlı tek hücre performansları (Anot: 1 mg/cm <sup>2</sup> , Yakıt çözeltisi bileşimi (%ağ): %4 NaBH <sub>4</sub> + %12 NaOH, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117) .....   | 45 |



## TABLolar DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Tablo 1.1.Yakıt pilinin avantaj ve dezavantajları .....  | 4  |
| Tablo 1.2.Elektrolit türüne göre yakıt pillerinin geniş çaplı özeti .....                                    | 26 |
| Tablo 4.1.Katalizör atlık malzemesi olarak kullanılan difüzyon tabakalarının karakteristik özellikleri ..... | 32 |
| Tablo 4.2.Yağ giderme reçetesi .....   | 34 |
| Tablo 4.3.Nitrik asit dağlama banyo çözelti reçetesi.....  | 34 |
| Tablo 4.4.Kaplama deney verileri.....  | 37 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                   |                       |
|-------------------|-----------------------|
| Au                | : Altın               |
| Ag                | : Gümüş               |
| BH <sub>4</sub>   | : Bor Hidrür          |
| cm                | : Santimetre          |
| C                 | : Karbon              |
| Co                | : Kobalt              |
| K                 | : Potasyum            |
| KBH <sub>4</sub>  | : Potasyum Bor Hidrür |
| L                 | : Litre               |
| mA                | : Mili Amper          |
| mW                | : Mili Walt           |
| Na                | : Sodyum              |
| NaBH <sub>4</sub> | : Sodyum Bor Hidrür   |
| NaOH              | : Sodyum Hidroksit    |
| Ni                | : Nikel               |
| OH                | : Hidroksil           |
| Pd                | : Paladyum            |
| Pt                | : Platin              |
| Ru                | : Rutenyum            |
| Ti                | : Titanyum            |
| V                 | : Voltaj              |
| µm                | : Mikro Metre         |

## Kısaltmalar

|          |   |
|----------|---|
| ADM      | : Anyon Değişim Membranı                                      |
| ADM-DEYP | : Anyon Değişim Membranlı Doğrudan Etanol Yakıt Pili          |
| ADP      | : Akış Dağıtıcı Plaka   |
| AYP      | : Alkali Yakıt Pili   |
| DBHYP    | : Doğrudan Bor Hidrür Yakıt Pili                              |
| DE       | : Difüzyon Elektrotu  |
| DEYP     | : Doğrudan Etanol Yakıt Pili                                  |
| DGYP     | : Doğrudan Glikoz Yakıt Pili                                  |
| DMYP     | : Doğrudan Metanol Yakıt Pili                                 |
| DSYP     | : Doğrudan Sıvı Yakıt Pili                                    |
| DL       | : Difusion Layer (Difüzyon Tabakası)                          |
| DT       | : Difüzyon Tabakası   |
| EKYP     | : Erimiş Karbonat Yakıt Pili                                  |
| FAYP     | : Fosforik Asit Yakıt Pili                                    |
| GDT      | : Gaz Difüzyon Tabakası                                       |
| KDM      | : Katyon Değişim Membranı                                     |
| KOYP     | : Katı Oksit Yakıt Pili                                       |
| PEMYP    | : Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili                     |
| PPI      | : İnç Başına Düşen Porozite                                   |
| PTFE     | : Poli Tetra Flor Etilen                                      |
| SEM      | : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopu) |



SYP : Sıvı Yakıt Pili  
wt% : Percentage by Weight (Ağırlıkça Yüzde)  
%ağ : Ağırlık Yüzdesi



## **PALADYUM KAPLI PASLANMAZ ÇELİK ELEKTROT YAPISININ DOĞRUDAN BORHİDRÜR YAKIT PİLİNDE PERFORMANS ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

### **ÖZET**

Fosil yakıtların tükenme tehlikesi ve küresel ısınma gerçeği, bilim dünyasının ilgi odağını yenilenebilir ve doğaya zarar vermeyen yenilenebilir enerji kaynaklarına çevirmesine neden olmuştur. Anlık güç çıkışı sabit olmayan güneş enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji, rüzgar enerjisi vb. yenilenebilir enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında, hidrojen enerjisi olarak bilinen yakıt pilleri yakıt sağlandığı takdirde sabit güç çıktısı vermesi nedeni ile diğer yenilenebilir enerji türleri arasında dikkat çeken bir yenilenebilir enerji türüdür. Yakıt pili sistemlerinin hali hazırda gelişmekte olan bir tür olması sebebiyle, yakıt pili bileşenleri (difüzyon tabakası (DT), katalizör, membran, akış dağıtıcı plaka) için alternatif malzemeler geliştirilmesine yönelik çalışmalar büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmamızda doğrudan bor hidrür yakıt pili (DBHYP) için paslanmaz çelik metal mesh malzemenin DT olarak kullanılabilirliği deneysel olarak test edilmiştir. Farklı tel çapı, yüzey alanı ve açıklık oranına sahip paslanmaz çelik meshler electrodeposition metodu ile pladyum kaplanarak difüzyon tabakası oluşturulmuştur. Geliştirilen yeni DT 2x2 cm<sup>2</sup>'lik tek hücre test düzeneğinde oda şartlarında test edilmiştir. Tel çapının hücre performansına etkileri, hücre boyutunun küçük olması nedeni ile net bir şekilde görülmemesine rağmen, tel çapının yüksek olduğu DT'ye sahip hücrenin görece olarak daha yüksek performans sergilediği görülmüştür. Karbon temelli DT malzemesine göre oldukça ucuz olan metal mesh DT ile cm<sup>2</sup> başına 3,14 mW'a varan güç çıkışları elde edilmiştir. Sonuçlar metal mesh malzemenin yakıt pili için alternatif bir DT malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Difüzyon Tabakası, Doğrudan Borhidrür Yakıt Pili, Doğrudan Sıvı Yakıt Pili, Hidrojen Enerjisi, Paslanmaz Çelik Ağ.

## **INVESTIGATION OF PERFORMANCE EFFECT OF PALLADIUM COATED STAINLESS STEEL ELECTRODE STRUCTURE IN DIRECT BOROHYDRIDE FUEL CELL**

### **ABSTRACT**

The danger of depletion of fossil fuels and the fact of global warming have led the scientific world to shift its focus to renewable and non-destructive renewable energy sources. Instantaneous power output is unstable solar energy, hydraulic energy, geothermal energy, wind energy and so on. Compared to renewable energy sources, fuel cells known as hydrogen energy are a renewable energy type that attracts attention among other renewable energy types because it produces constant power output if fuel is supplied. Due to the fact that fuel cell systems are already developing, it is of great importance to develop alternative materials for fuel cell components (diffusion layer (DT), catalyst, membrane, flow distributor plate). In this study, the usability of the stainless steel metal mesh material as DT for direct boron hydride fuel cell (DBHYP) was experimentally tested. Stainless steel meshes with different wire diameters, surface area and aperture ratio were plated with electrodeposition method to form a diffusion layer. The newly developed DT was tested under room conditions in a 2x2 cm<sup>2</sup> single cell test apparatus. Although the effects of wire diameter on cell performance are not clearly seen due to the small size of the cell, it is observed that the cell having DT with high wire diameter performs relatively higher. Compared to the carbon-based DT material, the metal mesh DT has a power output of up to 3.14mW per cm<sup>2</sup>. The results showed that metal mesh material can be used as an alternative DT material for the fuel cell.

**Keywords:** Diffusion Layer, Direct Borohydride Fuel Cell, Direct Liquid Fuel Cell, Hydrogen Energy, Stainless Steel Mesh.

## GİRİŞ

Geçtiğimiz 10 yılda, dünya üzerinde enerji talebinin çarpıcı bir şekilde artması ve enerji ihtiyacının büyük bir kısmına karşılaman fosil yakıtların tükenme tehlikesi, bu yakıtların çevre kirlenici etkileri bizleri, dünya üzerinde zararlı etkileri olmayan ve tükenmeyen yenilenebilir enerji kullanımına yönlendirdi. Yenilenebilir enerji türlerinden bir çoğu (güneş, rüzgar, hidroelektrik, jeotermal enerji) anlık doğa şartlarına bağlı değişken, kararsız bir güç çıktısı vermemektedir. Bunların yanında hidrojen enerjisinden faydalanan, reaktiflerin elektrokimyasal reaksiyonları sonucu güç üreten yakıt pilleri, yakıt tedariki sağlandığı takdirde sabit ve sürekli güç sağlaması ile dikkat çeken yenilenebilir enerji türüdür [1, 2].

Temel yakıt pili türlerinden en çok bilinen ve yaygın bir şekilde kullanılan polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP), yakıt olarak kullanılan saf hidrojenin yanıcı ve patlayıcı özelliği, yakıt depolama ve taşıma problemlerine sahip olması taşınabilir küçük ve orta dereceli sistemlerde büyük problem teşkil etmektedir. Bu doğrultuda, son yıllarda hidrojen taşıyıcı sıvı yakıtlar kullanılan, doğrudan sıvı yakıt pilleri (DSYP) artan bir ilgiye maruz kalmaktadır.

Sıvı yakıt pilleri (SYP) kullanılan yakıtın türüne bağlı olarak altı ana başlıkta incelenmektedir. Bunlar; doğrudan metanol, etanol, glikol, etilen, dimetil, borhidür yakıt pilleridir [3–7]. DSYP ile ilgili yapılan literatür araştırmamızda, doğrudan metanol yakıt pilinin (DMYP) sıvı yakıt pili türleri arasında en çok ilgi gören yakıt pili olduğu tespit edilmiştir. SYP'den yakıt olarak yüksek parlama noktası ve enerji yoğunluğuna sahip olana bor minerali kullanan DBHYP, hak ettiği ilgiyi son yıllara kadar görmemiştir. Yakıtı sebebiyle yüksek güç çıktısı potansiyeli nedeni ile bu yakıt pili türü son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Hala literatüründe birçok değinilmemiş noktası bulunan bu yakıt pilinin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesi, rezervlerinin %70 den fazlası ülkemiz sınırlarında olan bora olan ilgiyi arttıracığından ülkemiz açısından stratejik öneme sahiptir [8-10]. Bizler için DBHYP üzerine yapılan çalışmalar son derece önem arz ettiğinden, bu tez kapsamında DBHYP çalışılmıştır.

Yakıt pillerinin yaygınlaştırılması ve ticarileştirilmesi için daha düşük maliyet ve hacimde, yüksek güç çıktısı sağlayan yakıt hücreleri geliştirilmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda çalışmamızda difüzyon tabakasının (DT) maliyetini düşürmek maksadı ile düşük maliyet ve yüksek yüzey alan hacim oranına sahip paslanmaz çelik ağ DT'nin kullanılabilirliği test edilmiştir. Elektrodposition metodu ile paslanmaz çelik mesh DT yüzeyine pladyum kaplaması ile geliştirilmiş gaz difüzyon elektrot yapısı elde edilmiştir. Kullanılan paslanmaz çelik ağların karakteristik özelliklerinin hücre performansına etkilerini test etmek maksadı ile değişik tel çapı, açıklık oranı ve yüzey alanına sahip metal ağlar kullanılmıştır. Laboratuvar ortamında ürettiğimiz katot difüzyon elektrotu olarak kullanılan metal ağ elektrotun, sabit oda sıcaklığında gerçekleştirilen testlerde yakıt besleme debisindeki değişime, katalizör yüklemesine ve ağ karakteristiğine bağlı hücre performans çıkısına etkileri değerlendirilmiştir.

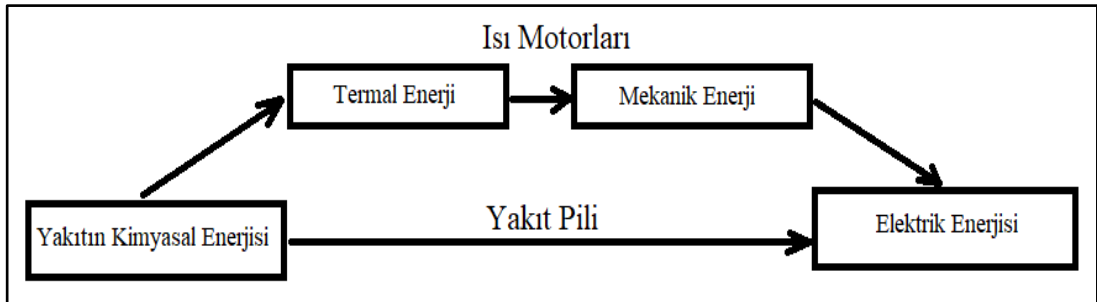
Tez kapsamında yapılan çalışmaların eksiksiz bir şekilde anlaşılabilmesi için tezin içeriği aşağıdaki sıra ile işlenmiştir.

- Birinci bölümde: yakıt pilinin tarihçesi, tarihsel sıra ile metal ağ difüzyon elektrotuna dair literatür, yakıt pili bileşenleri, çeşitleri ve çalışma mekanizmaları detaylı bir şekilde anlatılmıştır.
- İkinci bölümde: tez kapsamında da yoğunlaşılacak DBHYP'nin çalışma mekanizması, çeşitleri ve katalizörleri olmak üzere genel bilgiler paylaşılmıştır.
- Üçüncü bölümde: deneysel çalışmalarda kullanılan kaplama metodu tanıtılmıştır.
- Dördüncü bölümde: tez kapsamında yapılan deneysel çalışma ve bulgular verilmiştir.
- Beşinci bölümde: deneysel çalışmanın sonuçları değerlendirilmiştir.

## 1. YAKIT PİLİ

Yakıt pili akülerle benzer şekilde, iki reaktif arasında elektrokimyasal oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları gerçekleşmesi ile elektrik üreten elektrokimyasal cihazdır. Aküler, batarya (pil) içerisinde gerçekleşecek reaksiyon için gerekli reaktifleri batarya içerisinde depolayan sistemlerdir. Akü içerisindeki reaktifler tükendiğinde akü güç sağlayamaz. Yakıt pilleri, akülerin aksine reaktifleri kendi içerisinde depolamayan, harici bir kaynaktan tedarik eden sistemlerdir. Bu da, yakıt hücresinin aküler ve diğer yenilenebilir enerji türlerinin aksine yakıt sağlandığı takdirde kesintisiz güç sağlanmasına olanak tanımaktadır [1, 2, 4, 11].

Yakıt pilleri tipik (geleneksel) güç üretim sistemlerinin (fosil yakıtların yanması sonucu güç üreten ısı motorları) aksine, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan DC elektriğe, ısıya ve suya dönüştürmeleri nedeni ile daha yüksek verimliliğe sahip ve çevreye kirlenici yan ürünler oluşturmayan cihazlardır. Yakıt pili ve ısı motorlarının enerji dönüşüm adımları Şekil 1.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Görselde de görüldüğü üzere ısı motorlarında enerji dönüşüm adımları sırası ile şu şekildedir: i) Yakıtın yanması ile yakıtın kimyasal enerjisi ısıya dönüştürülür. ii) Üretilen ısı ile su kaynatılarak buhar üretilir. iii) Buharın termal enerjisi mekanik enerjiye dönüşerek türbini çalıştırır. iv) Mekanik enerji, elektrik üreten bir jeneratörü çalıştırarak elektrik üretir. Termodinamik sınırlamalara tabi olan ısı motorlarının en basit ve verimlisinde dahi en yüksek %50 verimlilik değerlerine ulaşılabilirken, termodinamik sınırlardan bağımsız elektrokimyasal yollarla güç üretilen yakıt pillerinde, %50-70 verimlilikler elde edilmektedir. Ayrıca yakıt pili sistemlerinin bir diğer önemli avantajı, diğer güç üretim sistemlerinin aksine yakıt pili düzeneğinde hareketli parça bulunmaması nedeni ile gürültüsüz ve uzun ömürlü sistemler olmasıdır [1, 2, 11].

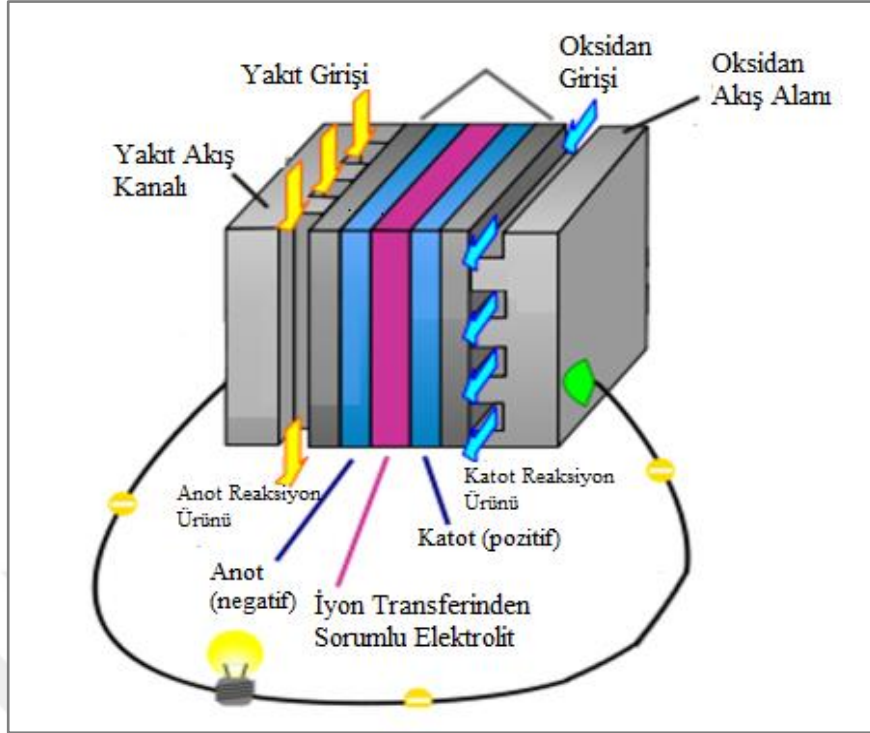


Şekil 1.1. İçten yanmalı motor ile yakıt pilinin karşılaştırılması

Yakıt hücresi temel olarak anot ve katot akış dağıtıcı plaka, membran, anot ve katot difüzyon tabakası (DT), anot ve katot katalizör tabakasından oluşmaktadır. Yakıt hücresinin temel çalışma mekanizması ve bu komponentlerin temel görevleri Şekil 1.2'de şematik olarak verilmiştir. Yakıt, oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştirmek için anot akış alanını ile hücre içerisine gönderilir. Oksidan da aynı anda indirgeme reaksiyonunu gerçekleştirmek için katot akış alanı ile hücre içerisine gönderilir. Katalizör tabakasına ulaşan reaktifler kimyasal reaksiyonlara uğrar. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan iyonlar elektrolitten (membran), elektronlar da harici bir devreden geçirilerek güç üretimi sağlanır ve güç üretim prosesi tamamlanır. Yakıtın türüne bağlı değişim gösterse de katotta reaksiyon ürünü olarak genellikle çevreye herhangi bir zararı olmayan su üretilmektedir [11-15]. Yakıt pili sistemlerinin avantaj ve dezavantajları detaylı bir şekilde Tablo 1.1.'de özetlenmiştir.

Tablo 1.1. Yakıt pilinin avantaj ve dezavantajları [1, 2]

| Avantajlar  | Dezavantajlar   |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Yakıt pilleri DC akım üretirken ikincil yan ürün olarak genellikle çevreye zararlı etkileri olmayan ısı ve su üretmektedir. YP'lerin sera gazı emisyonları fosil yakıtlı enerji üretim sistemlerine göre oldukça düşüktür.</li> <li>2. Isı motorlarına nazaran yüksek olan verimleri, kojeneraston sistemleri uygulanması ile %80 civarlarına çıkarılabilmektedir.</li> <li>3. Yakıt hücresinde hareketli parça olmaması nedeni ile doğal olarak sessiz çalışır ve uzun kullanım ömrüne sahiptir.</li> <li>4. YP'lerin çalışma süresi ve dayanıklılıkları konvansiyonel pillere nazaran çok daha uzun ve iyidir. YP'lerinde çalışma süresi diğer pillerde olduğu gibi pil sayısını arttırarak değil, yakıt miktarının arttırarak sağlanır.</li> <li>5. Elektrik hatlarının ulaştırılması güç uzak ve ulaşımı zorlu yerlere elektrik sağlanması için, dizel jeneratöre göre daha uygundur. Dizel jeneratörlere göre daha uzun ömürlü ve bakım gereksinim olmayan sistemleridir.</li> <li>6. YP'ler kullanım ve montaj maliyetleri düşüktür.</li> <li>7. YP'leri jeneratörler, güneş ve rüzgar santralleri ile hibrit sistemler halinde kullanılabilir.</li> <li>8. Sessiz çalışması, temiz ve geniş bir alana ihtiyaç duymamaları sayesinde, düşük sıcaklıklı hastane, ev, ofis, hava alanı vb, iç mekanlarda kullanılabilirler.</li> <li>9. YP'nin türüne bağlı olarak 1 kW'dan 100 MW'a kadar güç sağlama potansiyeli vardır.</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Hidrojen taşıyıcı yakıt kullanılan YP'lerinde, elektrolit ayrışması ve katalizör zehirlenmesi problemleri ve buna bağlı hücre verimi düşüşü ile sıklıkla karşılaşmaktadır.</li> <li>2. YP iyi iletkenlik, korozyon dayanımı vb. özelliklere sahip malzemelere gereksinim duyar. Bu yüzden YP sistemleri pahalı sistemlerdir.</li> <li>3. YP'lerin güç çıkışı DC'dir, AC'ye dönüştürecek inventörlere ihtiyaç duyulmaktadır.</li> <li>4. YP'lerin, sisteme tam olarak entegrasyonunun sağlanması için pahalı son teknoloji sistemlere ihtiyaç duymaktadır.</li> <li>5. YP'lerin yakıt depolanması hala gelişime ihtiyaç önemli bir konudur.</li> <li>6. Henüz YP'leri için alt yapı geliştirilmemiştir.</li> </ol> |



Şekil 1.1. Yakıt pili çalışma mekanizması [16]

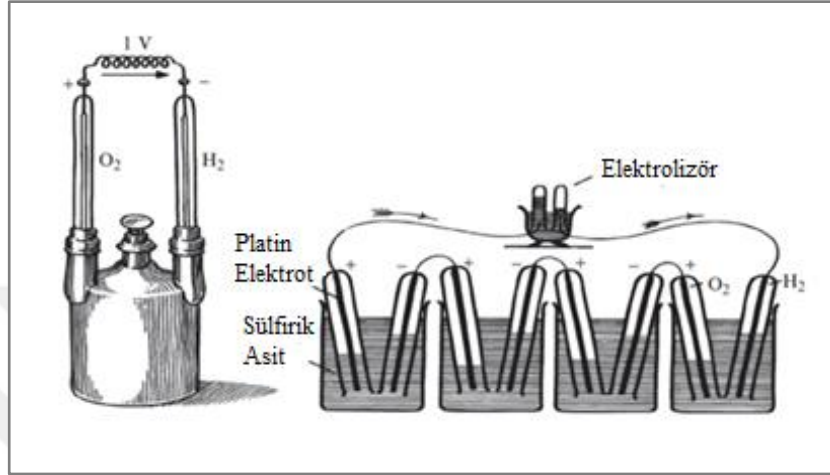
### 1.1. Yakıt Pili Tarihçesi

Kuşkusuz yakıt pilinin temelleri elektrokimyanın keşfi ile atılmıştır. İtalyan fizikçi ve fizyolog Galvani 1791 yılında, kurbanın açık sinirlerine iki farklı metal dokundurduğunda oluşan kasılmanın, kurbağanın içindeki iç elektriksel direnç sonucu oluştuğu teorisini ortaya atarak elektrokimyadan ilk kez bahseden isim olmuştur. 1792 yılında İtalyan fizikçi Alessandro Volta, Galvani'nin teorisindeki metal ve yumuşak dokudan oluşan sistemin pil görevi gördüğü, metal ile kas dokunun temas etmesi ile oluşan elektriğin, kas hareketinin meydana gelmesine sebep olduğunu açıklamıştır. Galvani ve Volta'nın yürüttüğü çalışmaların, elektrokimyanın temellerinin atılması üzerinde önemli katkıları olması nedeni ile Galvani ve Volta elektrokimyanın babaları olarak bilinmektedir. Volta 1800 yılında ilk elektrokimyasal cihaz örneği olan "Volta Yığını" tanıtmıştır. 1801'de William Nicolsan ve Anthon Carlisle suya elektrik akımı vererek suyu hidrojen ve oksijen atomlarına ayırmıştır. Nicolsan ve Carlisle'nin su elektroliz tepkimesini tanımlaması yakıt pilinin icadında önemli bir katkı olmuştur [17, 18].

1839 yılında Sör William Grove aküyü elektrolizörden ayırdığı sırada, platin elektrotları seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırıldığında ters yönde akan bir elektrik akımı meydana geldiğini gözlemlemiştir. Grove'nin "Gaz Voltaik Batarya" adı ile bilim



dünyasına tanıttığı bu buluşu, günümüzde ilk yakıt pili olarak kabul edilmektedir. Grove ile paralel çalışan Schönbein 1843’de, Grove’nin elektrik akımının elektrotların teması sonucu meydana geldiği düşüncesinin eksik olduğu, kimyasal reaksiyon sonucu oluşan elektronların elektrotların temas sayesinde iletilmesi ile açığa çıktığını açıklamıştır [1, 18–22].



Şekil 1.2. Grove'nin gaz voltaik bataryası [19]

Günümüzde geliştirilmekte olan yakıt hücresinin ilk prototipi 1889 yılında Mond ve Larger tarafından “Yeni Gaz Aküsü” olarak tanıtılmıştır. J.H.Reid ve Noel, asidik elektrolite sahip yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar üzerinde yaptıkları çalışmalar doğrultusunda, 1904 yılında ilk gerçek alkali yakıt hücresini tarif etti [17, 19].

1894 yılında Alman fizikçi Ostwald, kömürün yakılması ile mekanik enerji elde eden buhar motorlarında, kömürün kimyasal enerjisinin yalnızca %10'nunun mekanik enerjiye dönüştürülebildiğini görmesi dehşete kapılmasına neden olmuştur. Ostwald bu verimsizliğe çözüm olarak elektrokimyayı görmüş ve Zeitschrift Für Electrochemie dergisinden;

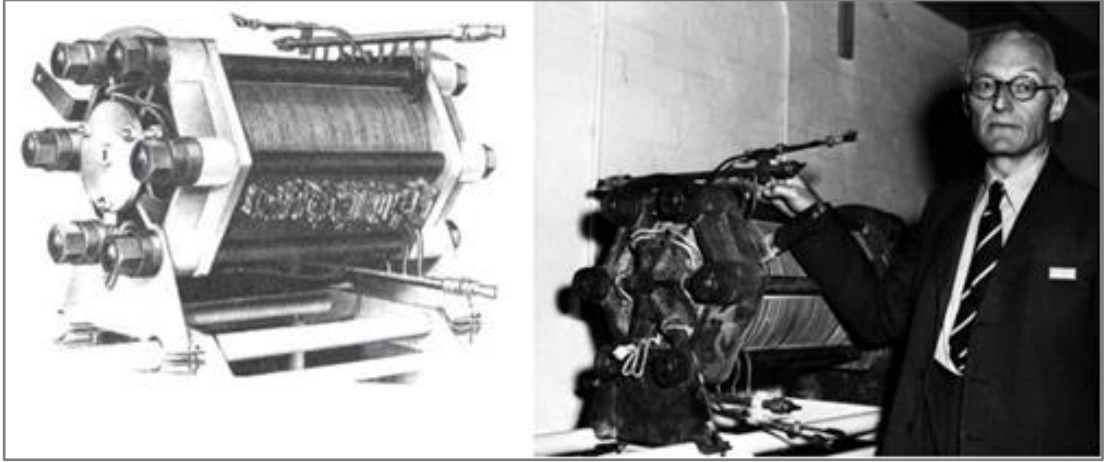
“ Gelecekte, elektrik enerjisi elektrokimyasal yöntemlerle üretilecek ve termodinamiğin ikinci kanunun sınırlamalarına tabi olmayacak” [17].

yazdığı yazısı ile, bilim dünyasının ilgisinin yakıt pili üzerine çevrilmesini sağlamıştır. Ostwald çalışmasında, yakıt hücresinin elektrokimyasal yönlerini göz ardı etmiş, sadece termodinamik açıdan incelemiş olması, yakıtın doğrudan elektrokimyasal reaksiyonu için cihaz oluşturulmasının güçlüklerini görmemesine neden olmuştur [17].

Üretilen ilk yakıt hücrelerinin performansları zayıftı ve gelecekte kullanılabilmesi için geliştirilmesi gerekiyordu. Bu doğrultuda, bundan sonraki çalışmalar yakıt hücresinin performansını arttırıcı malzeme ve materyaller geliştirmeye yönelik yapılmıştır.

Kömür ve kömür yanma ürünlerinin elektrokimyasal oksidasyonları üzerine bir çok araştırma geliştiren Emil Baur ve arkadaşları 1937 yılında, kömürün yeterince hızlı yakılabileceği sıcaklıklarda çalışabileceğini varsayımı ile yüksek sıcaklıkta çalışan katı oksit yakıt hücresi üretmiştir.

1959 yılında, Thomas Bacon aşırı korozif etkileri olan asidik elektrolit yerine alkali KOH elektrolitin kullanılabilirliğini test etmiştir. Bacon çalışmaları sonucunda, ilk başarılı alkali yakıt hücresini üretmiştir. Ürettiği yakıt pilinin 1960 yılında halka tanıtan Bacon, bu yakıt hücresi ile 5-6 kW'lık güç çıkışı elde ettiğini bilim dünyasına duyurmuştur [2, 17, 18].



Şekil 1.3. Bacon'nun geliştirdiği alkali hidrojen-oksijen yakıt pili (1960) [17, 18]

Pratt ve Whitney Aircraft Corporation şirketi, Bacon'un alkali yakıt hücresinin lisansını aldı bu teknolojiyi geliştirmeye başladı. Pratt ve Whitney Aircraft Corporation şirketi mühendislerinden Harry Karl Ihrig 1959 yılında, yakıt pili ile çalışan ilk taşıtı üretti. Ihrig'nin "Alls-Chalmers" adını verdiği 1008 hücreye sahip, 15 kW'lık traktörü yakıt pilli ilk taşıt olmanın yanında, yakıt pili ile çalışan makinelerin başlangıcı olmuştur. Harry Karl Ihrig'nin traktörünün ardından şirket tarafından, yakıt pili ile çalışan golf arabası, su altı aracı ve forkliftli kamyon üretilmiştir [18, 23].

1960-1970'lerde Rusya ve ABD'nin uzay uygulamalarını teşvik etmesi ve NASA'nın yakıt hücrelerinin uzay araçları için ideal güç kaynağı olduğunu belirtmesi ile yakıt pilinin gelişimi hızlandı. ABD şirketi General Electric'deki bilim insanları proton

değişim membranlı yakıt hücrelerini geliştirmeye başladı ve Gemini V uzay gemisinde PEMYP kullanıldı. Baconun alkali yakıt pilinin ardından, alkali yakıt pillerinin daha verimli olduğu düşüncesi ile alkali yakıt hücresine olan ilgi artmıştır. Pratt ve Whitney Aircraft Corporation şirketi, Apollo uzay gemisinin yardımcı birimlerine güç sağlamak için 1,5 kW'lık Bacon alkali yakıt hücresi kullanmıştır [2, 17–20, 22–24].

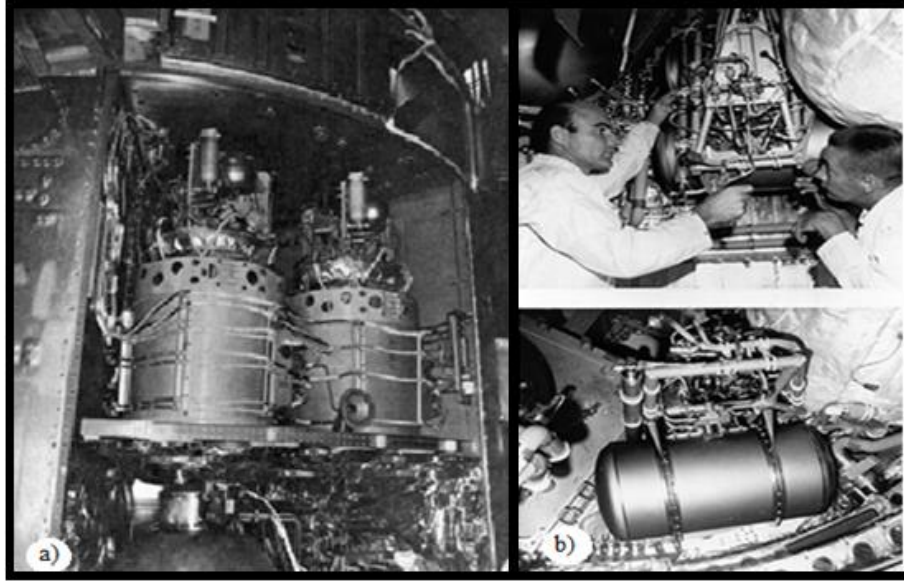


Şekil 1.4. Harry Karl Ihrig'in 1008 yakıt hücresine sahip yakıt pilli traktörü [18]

1963 yılında Murray ve Grimes, yakıt olarak doğrudan metanolla beslenen ilk yakıt hücresinin laboratuvar modelini geliştirmiştir. Bu yakıt hücresinde katalizör olarak büyük miktarda platin kullanılması ve platinin pahalı olması nedeniyle uzun yıllar hak ettiği ilgiyi görememiştir.

1970'lerde yaşanan petrol krizi ve hükümetlerin hava kirliliği ve iklim değişikliğine karşı aldığı asal önlemler, dünya çapında bazı otomobil şirketlerinin yakıt pilli araç üretimine dair ciddi çabalar sarf etmesine neden olmuştur. Membran ve hidrojen depolama yapılarında muazzam gelişmeler yakalanan PEMYP'leri elektrikli araçlarda uygulanmaya başlamıştır. Günümüzde ise, birçok otomobil üreticisi yakıt hücreli elektrikli araç üretmektedir [1, 26, 27].

1990'lı yıllarda, PEMYP'nin ticarileşmesi gerçekleşti. PEMYP otomobil uygulamaları, küçük enerji santralleri ve küçük taşınabilir cihazlarda kullanılmaya başladı. 2000'li yıllardan bu yana PEMYP ve DMYP yardımcı güç ünitelerinde ve taşınabilir askeri ekipmanlarda dayanıklı, hafif, az hacim kaplaması nedeni ile uygun bir alternatif güç kaynağı haline gelmiştir [1].



Şekil 1.5. a) Apollo uzay gemisinde kullanılan Bacon yakıt pili [18] b) Gemini V uzay gemisi PEMFP [18, 25]

#### 1.1.1. Doğrudan sıvı yakıt pillerinde metal ağ difüzyon tabakası kullanılması

Yukarıda yakıt hücresinin tarihsel gelişiminde de değinildiği gibi yakıt pillerinin ticarileşmesi hafif, az hacim sağlayan, ucuz üretim maliyetli ve yüksek güç çıktısı veren hücrelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Karbon kağıt DT'lerin bazı sınırlamalarının üstünden gelmek için, yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, mekanik dayanım ve kontrol edilebilir gözeneklilik avantajlarını sunan metal malzemeler de DT malzemesi olarak kabul görmektedir [28–30]. Bu alt başlıkta karbon DT materyaline göre daha üstün özellikler gösterebileceğini düşündüğümüz metal ağ DT üzerinde yapılan çalışmalar ilk çalışmadan başlayarak tarihsel sıra ile verilmiştir.

Yu ve Scott [31] çalışmasında, ilk kez metal üzerine desteklenmiş anodun yakıt hücresi içerisinde kullanılabilirliğini test etmiştir (2004 yılında). Platin (Pt) biriktirilmiş titanyum (Ti) ağ anot kullanılan yakıt hücresi hazırlandı ve test edildi. Ti ağındaki Pt birikintisinin yüzey karakteristikleri SEM, EDX ve XRD ile analiz edildi, gözenekli bir yapıya ve yüksek aktif yüzey alanına sahip, yüksek oranda dağılmış bir platin birikintisi elde edildi tanımlandı. Hücre testlerinde Pt biriktirilmiş Ti ağın, yüksek katalitik aktivite ve kararlı yakıt hücresi performansı verdiği görülmüştür. Pt biriktirilmiş Ti elektrotun, ağ yapısı sayesinde katalizör tabakasında yüksek bir yüzey alanı sağladığı ve DMFP uygulaması için uygun olan daha düşük kütle taşıma direnci sunduğu belirtilmiştir. 60 °C'de gerçekleştirilen testlerde, 1 bar basınçta,

60,6 ml/dak debi ile 2 M derisimli metanolle beslenen DMYP'nin tek hücre testlerinde, 1,24 mg/cm<sup>2</sup> Pt yüklemesine sahip Pt/Ti metal ağ anot elektrotu kullanılan hücre de 8 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu, 1,46 mg/cm<sup>2</sup> Pt yüklemesine sahip Pt/C anot elektrotu kullanılan hücreden 6,5 mW/cm<sup>2</sup> hücre güç yoğunluğu elde edilmiştir. Metal ağ elektrot kullanılan hücrenin güç yoğunluğunu karbon elektrotta göre % 23 daha yüksek vermiştir.

Shao ve arkadaşları [32] çalışmasında, geleneksel gözenekli karbon anoda göre daha ince bir yapıya sahip elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile PtRu katalizörü biriktirilmiş Ti ağ anot kullanılmıştır. Bu tip anot, geleneksel anoda nazaran daha hidrofilik, anotta metanol ve karbon dioksit taşınmasını kolaylaştıran ve daha yüksek katalizör kullanımı sunan bir yapıya sahiptir. Ti ağ anot kullanılan DMYP'de düşük metanol konsantrasyonlarında, gözenekli karbon anot kullanılan DMYP'ne kıyasla daha yüksek performans elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca anot, tasarımın basitliği, esneklik, üretim kolaylığı ve maliyet açısından da daha birçok potansiyel avantaj sağladığı belirtilmiştir. Arisetty ve arkadaşları [33], nikel metal köpük, paslanmaz çelik metal ağ ve karbon kumaş anot DT'lerin hücre performansına etkilerini test etmiştir. Gerçekleştirdikleri hücre testlerinde, en yüksek hücre performansı metal köpük sonrasında sırası ile metal ağ ve karbon kumaşta elde edilmiştir.

Faghri ve Guo [34], Connecticut Üniversitesi'nde yapılan taşınabilir uygulamalara yönelik DMYP çalışmalarındaki son gelişmeleri anlattıkları bu çalışmada, karbon üzerine desteklenmiş katalizör katmanı ve polimer elektrolitik membranlı DMYP yığnında anot ve katot akım toplama elemanı olarak, elektriksel olarak iletken, %50-80 arası açık yüzey alana sahip Pt kaplı paslanmaz çelik metal ağ kullanarak, aktif alanları 1,0 ila 72,0 cm<sup>2</sup> arasında değişen hücrelerle, 50 mW ila 3,5 W güç çıkışı elde ettiklerini belirtmiştir. 36 cm<sup>2</sup> açıklık oranına sahip dört staklı yakıt hücresinde yakıt besleme derişimlerinin en yüksek hücre performansını veren 24,2 mW/cm<sup>2</sup>'lik güç çıktısının veren 2 M metanolle beslenen hücre vermiştir.

Liu ve arkadaşları [35] çalışmasında, hava beslemeli DMYP'nin kütle taşınımını destekleyen katot için sıcak preslemeyle mikro gözenekli tabaka (MPL) ile birleştirilmiş Au kaplamalı Ni ağ kullanılmıştır. Hava transfer direncinin azaltılmasına katkıda bulunan bu iki katmanlı difüzyon tabakasının katottaki oksijen transferinin arttırması ile OCV sonuçlarını 0,60 V'den 0,63 V'a çıkarmış ve 293 K'de gerçekleştirilen tek hücre testinde maksimum güç yoğunluğu 11,0 mW/cm<sup>2</sup> 'den 15,5 mW/cm<sup>2</sup> 'a artmıştır.

Zhang ve arkadaşları [36] mikrobiyal bir yakıt hücresindeki (MYP) oksidasyon reaksiyonu için platin ile katalizlenmiş bir elektrota alternatif olarak ucuz bir aktif karbon hava katodu geliştirilmiştir. Aktif karbon, Ni ağ akım toplayıcısının etrafındaki katodu oluşturmak için bir politetrafloroetilen (PTFE) bağlayıcı ile soğuk preslenmiştir. Bu katot yapısı, karbon kumaş veya metal katalizöre olan ihtiyacı önledi ve tipik MYP akım yoğunluklarında oksidasyon reaksiyonu için yüksek aktiviteye sahip bir katot üretti. Bu katot ile karbon kumaş katot kullanılan hücreden %15 daha yüksek hücre performansı elde edilmiştir. Bu katot yapısının katot performansındaki iyileştirmelere ek, su kayıplarını azaltma ve daha ucuz katot maliyeti gibi avantajlar da sağladığının altı çizilmiştir.

Feng ve arkadaşları [37], membransız mikrobiyel yakıt hücresi (MYP) imalat metodu geliştirilmesi üzerine yaptığı çalışmasında, paslanmaz çelik metal ağ elektrot yüzeylerine PPy/AQS iletken polimer film kaplayarak yakıt hücresi oluşturmuştur. Çalışma kapsamında metal ağ elektrot üretimi ve performans etkileri üzerinde durulmayıp, polimer film üretilme aşamaları detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Geliştirilen yakıt hücresi ile 250 saatin üzerinde güç üretimi sağlandığı ve maksimum 575 mW/m<sup>2</sup> güç yoğunluğu verdiği belirtilmiştir.

Zhang ve arkadaşları [38], paslanmaz çelikten yapılmış ağ akım toplayıcıları, reaktif bir karbon siyahı ve Pt katalizör karışımı ve bir poli dimetilsiloksan difüzyon tabakasından oluşan MYP katoduna entegre etmiştir. Çalışmada, bu katotların ağ özelliklerinin performansı önemli ölçüde etkileri incelemek için farklı tel çapı, yüzey alanı ve açıklık oranına sahip metal ağ kullanılmıştır. MYP testlerinde, metal ağ katot kullanılması ile katot performansının esas olarak kütle transferi bağlı değil, reaksiyon kinetiğine bağlı meydana gelmiştir. Ağ açıklık boyutu arttıkça oksijen geçirgenliği artmakta, difüzyon direncinin azalmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında difüzyon, özellikle düşük oksijen transfer katsayılı ince ağ için sınırlandırıcı bir faktör haline gelir. Bu sonuçlar, MYP katotlarını oluşturmak için kullanılan ağ boyutunun kritik yapısını göstermiştir. Kaba ağ yapılı katodun en iyi performansı sağladı ve ağ açılış boyutunu arttırdığımızda maksimum güç üretimi oluşturduğu görülmüştür.

Gong ve arkadaşları [39], uygun maliyetli ve verimli MYP üretimine yönelik yürüttüğü çalışmasında, herhangi bir bağlayıcı içermeyen amonyak-buharlaştırma kaynaklı kaplama yöntemi ile kobalt oksit (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) kaplı paslanmaz çelik ağ gaz difüzyon elektrotu geliştirmiştir. Geliştirilmiş bu gaz difüzyon elektrotunun karbon destekli

platin elektrota göre, bu platin içermemesi ile daha düşük maliyetli, nafion içermemesi ve metal desteğin yüksek iletkenliği ile protonun ara yüzeylerde taşınmasını kolaylaştırarak oksijen indirgeme reaksiyon verimini arttırarak yüksek hücre performansı sağladığı belirlenmiştir.

Shrivastava ve arkadaşlarının [40] bu çalışmasında, pasif doğrudan metanol yakıt hücresinde akım toplayıcı olarak paslanmaz çelik tel ağın uygulanabilirliğini incelemiştir. Beş farklı tel ağ akımı toplayıcının hücre performansına etkileri karşılaştırılmıştır. Hücre içerisinde metal ağ akım toplayıcı kullanılması ile yakıtın katalizör katmanına muazzam bir şekilde dağılması ve daha yüksek hücre çalışma sıcaklığına çıkılmasını sağlamıştır. Bu etkilerin her biri hücre performansını arttırıcı etkiler oluşturmaktadır. Ayrıca tel örgü geometrisinin hücre performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu (kütle transfer düzenini, hücre elektriksel direncini vb. etkilediğinden) ve nispeten kalın tellerden oluşan metal ağın daha iyi hücre performansı sağladığı (ince tel ağ kullanılan hücrede  $2,25 \text{ mW/cm}^2$ , kalın tel ağ kullanılan hücrede  $2,75 \text{ mW/cm}^2$ ) bulunmuştur. Hücre testlerinde tel kalınlığı arttırılarak hücre güç çıkışının  $2,25 \text{ mW/cm}^2$ 'den  $2,75 \text{ mW/cm}^2$ ' a çıkarılabildiği görülmüştür. Bu çalışma, paslanmaz çelik tel ağın pasif DMYP için ümit verici akım toplayıcı malzemesi ve pasif DMYP için delikli plaka akım toplayıcıya ( $2,20 \text{ mW/cm}^2$ ) potansiyel bir alternatif olarak tanımlamaktadır.

Zheng ve arkadaşları [41], karbon siyahı / paslanmaz çelik ağ kompozit elektrotları, bağlayıcı içermeyen daldırma / kurutma yöntemi kullanılarak mikrobiyal yakıt hücresinin (MYP) yüksek performanslı anotları olarak geliştirilmiştir. Paslanmaz çelik ağ üzerindeki ince karbon siyahı tabakası, elektrotun mikrobik yapışmasını büyük ölçüde geliştirdi ve bakteri ve elektrot arasındaki elektron transferini kolaylaştırdı ve böylece bir MFC anodu olarak kullanıldığında akım oluşumunu arttırarak yüksek hücre performanslarına çıkılmasını sağlamıştır. Bu çalışmada paslanmaz çelik ağın, yüksek performanslı hücre ve düşük maliyetli elektrot hazırlamak için önemi bir alternatif sunduğunu göstermiştir.

Tanaka ve arkadaşlarının [42] bu çalışmasında, bir karbonfiber DT'a alternatif olarak delikli metalik bir levha DT kullanılabilirliğini, tek fazlı, izotermal, elektriksel, mekanik ve elektrokimyasal olarak simüle edilerek test edilmiştir. Önerilen DT'nın, geleneksel DT'e göre iyileşmiş hücre performansı sağladığı ve gelecek vaat eden bir aday olabileceğini bildirilmiştir.

Hussain ve arkadaşları [30], 60 µm'lik delik çapında 110 µm aralıklı delikler bulunan paslanmaz çelik levha DT kullanmıştır. Farklı oksidanlarla beslenen yakıt hücresi testlerinde kullanılan bu DT'in, ticari olarak temin edilen karbon kağıda dayalı DT'e nazaran özellikle yüksek akım yoğunluğu bölgesinde daha üstün performans sergilediği görülmüştür. Performans artışının nedeni olarak maliyet bakımından da avantaj sağlayan metal levha DT'in, karbon kağıt DT'e kıyasla daha üstün difüzyon, daha düşük su basma sunması olarak gösterilmiştir.

Jung ve arkadaşları [43] çalışmasında, titanyum tel ve paslanmaz çelik ağ iki farklı tip anodun MYP'nin hücre performansına etkilerini test etmiştir. Karbon temelli malzemelerin düşük iletkenliği çoğu zaman anodik performansı sınırlayıcı etki oluşturmaktadır. Bunun yanında akım toplayıcı olarak kullanılmış metal malzemelerin yüksek elektriksel iletkenliği sebebiyle yüksek hücre performansı sağlamıştır. Uzun vadeli testlerde kesintisiz hücre performansı için DT'in yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmasının yanında, hücre içerisinde kütle transferin de önem arz ettiği (gerekli reaktifin temini ve reaksiyon ürünlerinin dışarı için) görülmüştür.

Mallick ve Thombre [44], pasif DMYP için genişletilmiş metal örgü ağın akım toplayıcı olarak kullanılabilirliğini değerlendirmiştir. Gerçekleştirilen testlerin sonuçları, genişletilmiş metal ağ akım toplayıcıya sahip pasif DMFC'nin, dairesel delikli akım toplayıcıya sahip geleneksel pasif DMFC'ye kıyasla daha iyi performans verdiğini ve genişletilmiş metal ağ akım toplayıcının ayrıca anot katalizör tabakasında yakıt yayılmasını kolaylaştırdığını ve çalışma sıcaklığını arttırdığını ortaya koymuştur. Ayrıca, genişletilmiş metal ağ akım toplayıcının ağ tipi ve geometrisinin hücre performansını etkilediği (kütle transfer direncine ve ohmik dirence etkisi nedeni ile) ve kaba ağ, daha geniş iplik genişliği ve daha kalın genişletilmiş metal ağ akım toplayıcı ile pasif DMFC'nin daha iyi hücre performansı ürettiği görülmüştür. Gerçekleştirilen hücre testlerinde elde edilen en yüksek güç yoğunluğunun 2,25 mW/cm<sup>2</sup> olmuştur.

Wang ve arkadaşları [45], DMYP için metal ağ akış alanı kullanmış ve ağ yapının yapısal etkilerini araştırmıştır. Üç farklı iplik genişliklerine sahip metal ağ akış alanı, çeşitli montaj şekillerinde ve çeşitli yakıt besleme konsantrasyonlarında test edilmiştir. İnce tel yapılı metal ağ DT'e sahip 0,1 molaritede yakıt kullanılan hücrede yaklaşık 11,5 mW/cm<sup>2</sup> güç çıktısı elde edilirken, kalın tel metal ağı DT'e sahip hücrede yaklaşık 9 mW/cm<sup>2</sup> güç çıktısı elde edilmiştir. İnce tel metal ağ yapılı DT'e



sahip 2 molaritede yakıt kullanılan hücrede yaklaşık 13,70 mW/cm<sup>2</sup> güç çıktısı elde edilirken, kalın tel metal ağı DT'e sahip hücrede yaklaşık 15,50 mW/cm<sup>2</sup> güç çıktısı elde edilmiştir. Sonuçlar, İnce tel metal ağ yapılı DT'e sahip hücrenin düşük metanol konsantrasyonlarında, kalın tel metal ağ yapılı DT'e yüksek metanol konsantrasyonlarında beslenen yakıt hücrelerinde tercih edilmesinin daha yüksek hücre performansı sağladığını göstermiştir. Ayrıca sonuçlar, metal ağ akış alanının düşük metanol konsantrasyonlarında beslenen yakıt hücrelerinin, delikli tip akış dağıtıcıya sahip olana göre daha iyi performans verdiği deneysel olarak tespit edilmiştir.

Yuan ve arkadaşları [46] hava ile beslenen DMYP de su yönetiminin çözülmesi gereken kritik bir konu olduğunu düşünerek bu çalışmada mevcut problemin önüne geçebilmek için genişletilmiş metal ağ kullanılmasını önermiştir. Hücre içerisinde su baskını meydana geldiğinde hücre performansında keskin azalmalar meydana gelmektedir. Katotta akış alanı olarak kullanılan genişletilmiş ağ, geleneksel delikli akış alanlarına kıyasla, su almada mükemmel bir performans sergilemiştir. Bu çalışma, metal ağ akış alanı kullanımının su taşma problemini çözebilecek bir yaklaşım olduğunu vurgulamıştır.

Yukarıda belirtilen metal ağ DT çalışmalarında ortak kanı, metal ağ DT'nin karbon kağıt DT'ye nazaran daha üstün hücre performansı sağlayacağıdır. Bunun başlıca nedeni olarak metalin üstün termo-fiziksel özellikleri ve ağ yapısının hücre içerisindeki akışa olumlu etkileri gösterilmiştir. Arisetty ve arkadaşlar [33], yakıt hücrelerinde metal köpük ve metal ağ DT kullanılmasına dair geniş kapsamlı bir çalışma yapmıştır. Bu çalışma metal köpük ve ağ DT'nin kıyaslanmasına yardımcı bilgilerde içermektedir. Çalışmada metal köpük akış alanlı karbon kumaş, paslanmaz çelik ağ ve Ni köpük GDT'li DMYP'lerin hücre performans çıktıları karşılaştırılmıştır. En iyi performansı nikel köpük DT'nin sağladığı, sonrasında sırası ile paslanmaz çelik ve karbon kumaş DT'lerin geldiği belirlenmiştir. Karbon kumaş DT ile elde edilen 5 mW/cm<sup>2</sup> güç çıktısı, paslanmaz çelik DT ile 13 mW/cm<sup>2</sup> güç çıktısına, Ni köpük DT ile 23 mW/cm<sup>2</sup> güç çıktısına yükselmiştir.

DBHYP'de metal ağ DT çalışması bulunmamasına karşın, metal köpük kullanımına dair bir çalışma olduğu saptanmıştır. Diğer yakıt pilli çalışmaları metal köpük DT ve metal köpük DE kullanımına dair çalışmaların metal ağ DT ve DE'den daha iyi performans sağladığı belirtilmiştir [47–57]. Bu bilgiler ışığında metal köpük DT ve DE kullanılan DBHYP'lerin bizlere önemli referanslar olacağı düşünülmektedir. Bu

doğrultuda DBHYP'de metal köpük elektrot kullanılan tek çalışma olan Cao ve arkadaşlarının [58] çalışması bizler için son derece önemlidir. Anot ve katot Au/Ni köpük elektrot kullanılan alkali direkt  $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  yakıt hücresinin yakıt konsantrasyonuna ve çalışma sıcaklığına bağlı hücre performans çıktıları incelenmiştir. 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,3 M derişimli  $\text{NaBH}_4$  debili yakıt ile beslenen hücrelerden 0,2 ve 0,3 M derişimli yakıtla beslenen hücrenin eşit hücre performansı sağlamış ve diğerlerinden daha yüksektir. 40 °C'de gerçekleştirilen testlerde 0,2 M derişimli yakıt ile beslenen hücre 75  $\text{mW/cm}^2$ 'lik maksimum güç yoğunluğuna kadar çıkmıştır. Bunlardan optimum yakıt besleme derişiminin 0,2 M olduğu belirtilmiştir. 0,2 M'de yakıt ile beslenen hücrenin sıcaklığa bağlı hücre performansının ise artan sıcaklık ile artış gösterdiği görülmüştür. 25 °C'de gerçekleştirilen testlerde 35  $\text{mW/cm}^2$ 'lik maksimum güç yoğunluğu verirken sıcaklığın 60 °C'ye çıkarılması ile maksimum güç çıktısı muazzam bir şekilde artış göstererek 100  $\text{mW/cm}^2$ 'lara kadar yükseldiği görülmüştür.

## 1.2. Yakıt Pili Bileşenleri

YP bileşenleri conta, bağlantı elemanları ve diğer yardımcı bileşenler hariç, temel yakıt pili bileşenleri olan iyon iletiminden sorumlu elektrolitik membran, reaktif ve reaksiyon ürününün hücre içerisinde taşınmasını sağlayan difüzyon tabakası ve akış dağıtıcı alanın birleşimi akış alanı, elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği katalizör tabakası alt başlıklarda detaylı olarak anlatılmıştır.

### 1.2.1. Difüzyon tabakası (DT)

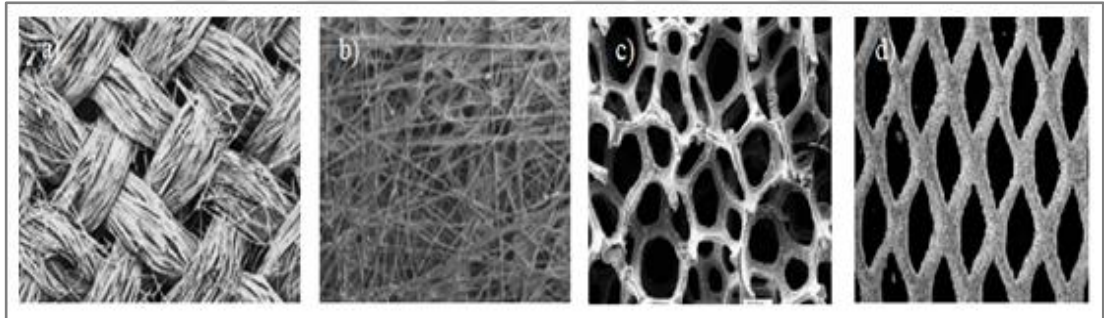
Tek bir hücre içerisinde anot ve katot DT olmak üzere iki adet DT bulunmaktadır. DT hücre içerisindeki elektrokimyasal reaksiyonda doğrudan katılmayan, akış dağıtıcı plakadan aldığı reaktifleri, reaksiyonun gerçekleştiği katalizör ile elektrolit ara yüzeyine taşıyarak reaksiyonun gerçekleşmesini dolaylı yoldan sağlayan, reaksiyon ürünlerini akış dağıtıcı plakaya taşıyan hücre elemanıdır. DT'nin yerine getirmesi gereken özellikler aşağıdaki gibi özetlenmektedir;

1. Katalizör bölgesine kesintisiz reaktif taşınmasını sağlayacak, hücre performansının reaktif geçirgenliğinden bağımsız, reaksiyon kinetiğine bağlı gerçekleşmesine olanak tanıyacak geçirgenliğe sahip olmalıdır.
2. Reaksiyon ürününün hücre içerisinden uzaklaştırılmaması katalizör bölgesinde tıkanıklıklar oluşturduğundan hücre performansında kademeli bir azalma

meydana getirmektedir. Hücre içerisinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu oluşan reaksiyon ürünlerinin hücre içerisinde uzaklaştırılmalıdır.

3. Katalizör bölgesinde reaksiyonlar sonucu oluşan elektronların akım toplayıcı ve akış dağıtıcıya minimum kayıpla iletilmesi için yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır.
4. Hücre içerisinde gerçekleşen ekzotermik reaksiyon sonucu oluşan atık ısıyı katalizör bölgesinden akış dağıtıcı yönünde ileterek hücre dışarısına atılmasını sağlayarak, hücrenin sabit çalışma sıcaklığında çalışabilmesini sağlamalıdır.
5. Yakıtın korozyon etkilerine dayanabilecek malzeme yapısına sahip olmalıdır.
6. Katalizör katmana ve elektrolite mekanik destek sağlayarak, akış dağıtıcı tarafından zarar görmelerini önlemelidir [30, 59–67].

Karbon kağıt ve karbon kumaş malzemeler bu özelliklerin büyük bir çoğunluğunu taşıması nedeni ile yaygın bir şekilde tercih edilen DT malzemeleridir. Bunun dışında metal mesh ve metal köpük malzemelerin alternatif DT malzemesi olarak kullanılmaktadır [31, 32, 58, 68, 69].

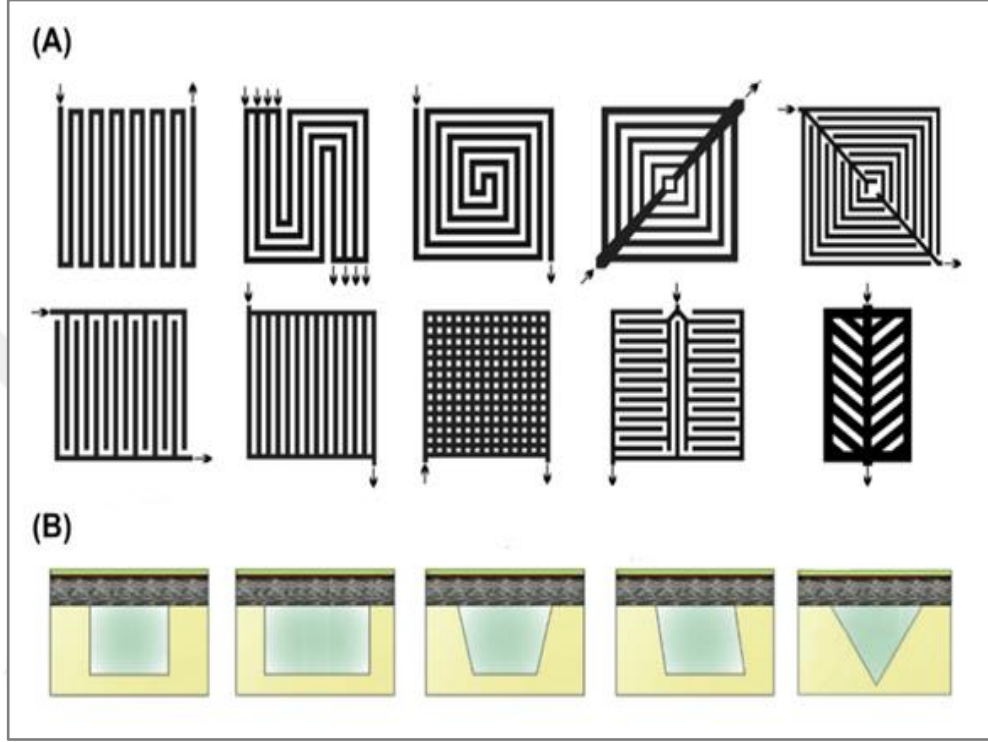


Şekil 1.6. GDT malzemeleri a) karbon kumaş [32], b) karbon kağıt [32], c) metal köpük [70], d) metal ağı [71]

DT tipik olarak tek katmanlı veya iki katmanlı olarak kullanılmaktadır. İki katmanlı DT de akış dağıtıcı tarafında makro gözenekli tabaka, katalizör tarafında mikro gözenekli tabaka olacak şekilde kullanılmaktadır. İki katmanlı DT’de mikro gözenekli tabaka spesifik DT özelliklerini yerine getirirken, makro gözenekli tabakanın işlevi tam olarak bilinmemekle birlikte hücre içerisinde sıvı ve gaz transferini artırıcı etki sağlamaktadır [30].

### 1.2.2. Akış dağıtıcı plaka

Akış dağıtıcı plaka, temel olarak reaktiflerin ve reaksiyon ürünlerinin akışını yönlendiren elemandır. Akış dağıtıcı hücre yığınlarındaki hücreleri fiziksel olarak birbirinden ayıran, elektriksel olarak birbirine bağlayan elemandır.



Şekil 1.7. A) Çeşitli kanal tasarımlarının şematik gösterimi B) Çeşitli kanal geometrilerinin gösterimi [74]

Akış dağıtıcıda aranan özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Reaktiflerin katalizör bölgesine homojen bir şekilde dağılmasını sağlayacak akış kanalı tasarımına sahip olmalıdır.
- Akış kanalı tasarımı, reaktif akışında meydana gelecek basınç düşüşünü minimum mertebede tutacak şekilde olmalıdır.
- Hücre içerisinde ekzotermik reaksiyon sonucu oluşan ısıyı hücreden uzaklaştırarak, hücrenin sabit çalışma sıcaklığında çalışmasını sağlayacak yüksek termal iletkenliğe sahip olmalıdır.
- Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır.
- Hücre yığına iyi bir mekanik destek sağlayacak, yüksek mekanik dayanım ve kararlılığa sahip olmalıdır.
- Yakıtın korozif etkilerine dayanacak malzeme yapısına sahip olmalıdır.

- Portatif uygulamalarda da yakıt pilinin tercih edilebilmesi için düşük ağırlık ve hacme sahip olmalıdır.

Yukarıda belirten özelliklerin büyük bir kısmını karşılması nedeni ile grafit akış dağıtıcı plaka yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Son yıllarda malzeme bilimindeki gelişmeler ile metal plaka, metal köpük ve kompozit akış dağıtıcılarda tercih edilmeye başlamıştır [11, 72, 73].

### 1.2.3. Elektrolit

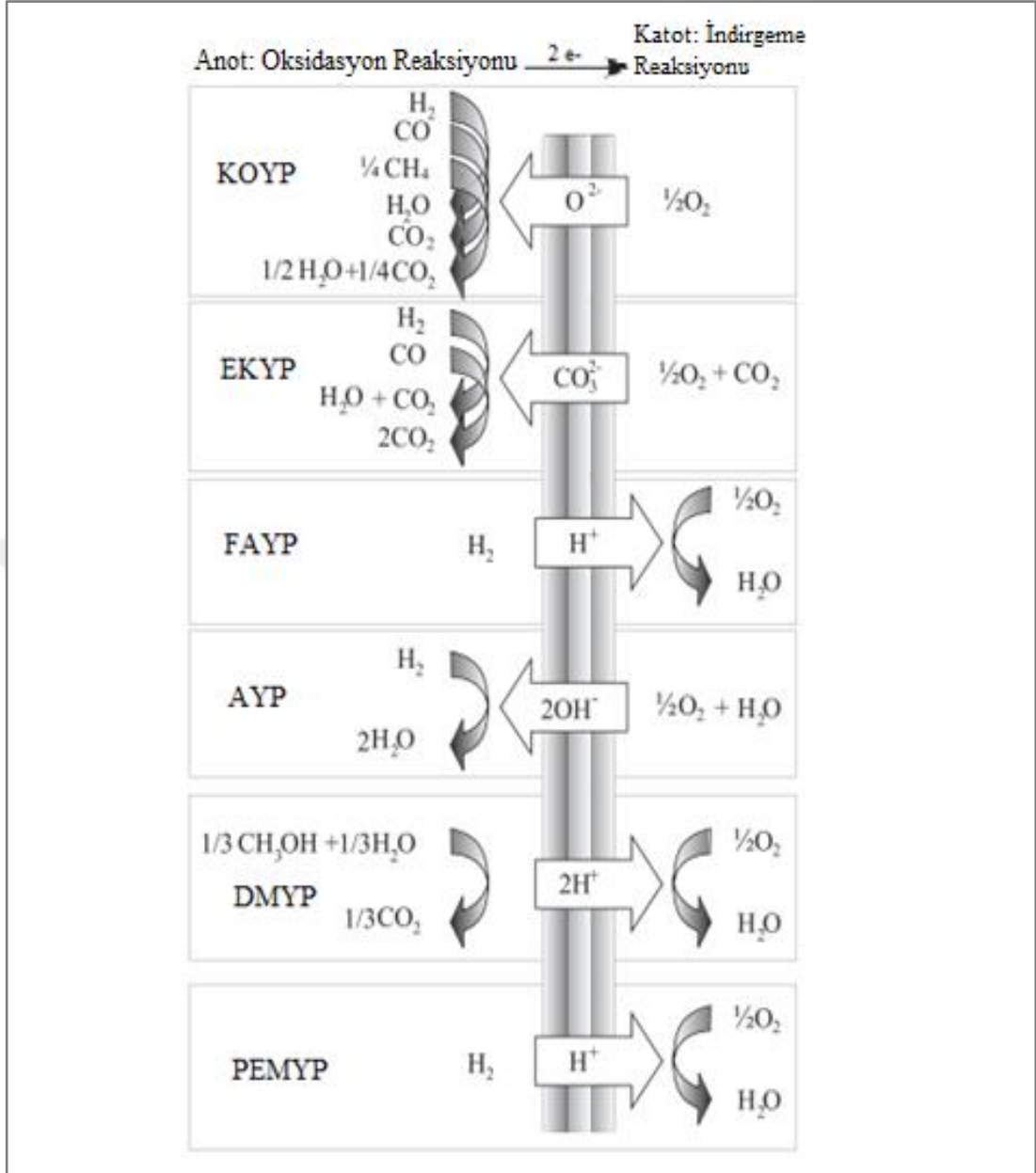
Yakıt hücresinin anodik ve katodik bölümlerini fiziksel olarak birbirinden ayıran, iyonik olarak bağlayan yapısal elemandır. Anot ve katot reaktiflerinin birbirine karışmasını önleyen, kimyasal reaksiyon sonucu oluşan iyonların iletiminin sağlayan iyonik iletkenliğe sahip malzeme yapısına sahiptir [4, 5, 75, 76].

### 1.3. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pillerini üç farklı kısıta bağlı sınıflandırmak mümkündür. Bunlar;

1. Yakıt ve oksidan türü: indirgeyici yakıt (hidrojen, metanol, etanol, etilen glikol vb.) ve yükseltgeyici oksidan (saf oksijen, hava, hidrojen peroksit) türüne bağlı sınıflandırılabilir.
2. Elektrolit tipi: iyonik olarak iletken asitlerin, bazların ve tuzların sulu çözeltilerinden oluşan sıvı elektrolitler, polimer ve iyonik oksitlerden oluşan katı elektrolitler olmak üzere iki ana başlıkta sınıflandırılabilir.
3. Çalışma sıcaklığı: çalışma sıcaklığı aralığına bağlı düşük (25-100 °C), orta (100-500 °C) ve yüksek (500 °C ve üzeri) çalışma sıcaklıklı yakıt pilleri olarak sınıflandırılabilir [10, 77, 78].

Literatürde bu sınıflandırma çeşitlerinden en yaygın şekilde tercih edileni, kullanılan elektrot türüne bağlı sınıflandırmadır. Kullanılan elektrot türüne bağlı beş çeşit yakıt pili vardır. Bunlar; polimer elektrolitik membranlı yakıt pili (PEMYP), katı oksit yakıt pili (KOYP), fosforik asit yakıt pili (FAYP), alkali yakıt pili (AYP), Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP). Elektrolit türüne bağlı yakıt pillerinin çalışma mekanizması Şekil 1.9.'de şematik bir şekilde özetlenmiştir. Tablo 1.2.'de de yakıt pili türlerinin karşılaştırmalı özeti verilmiştir.



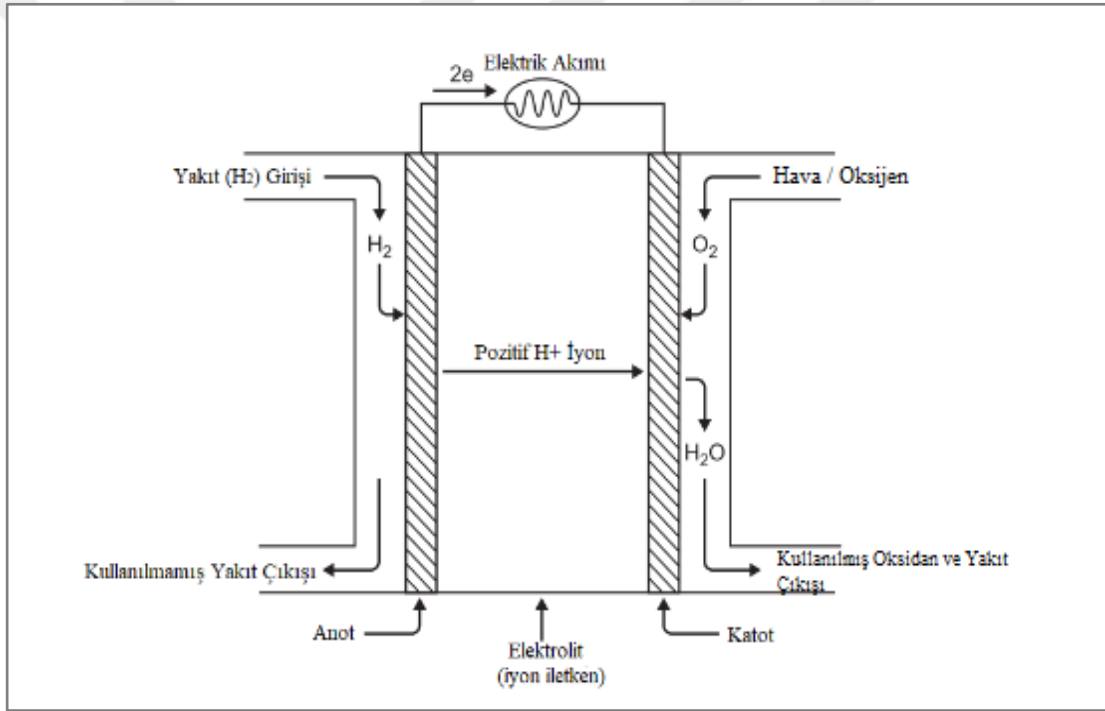
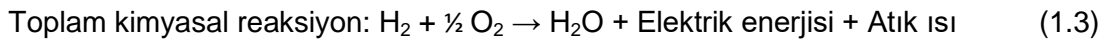
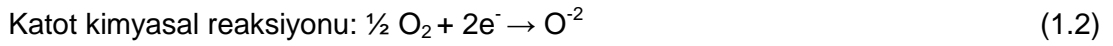
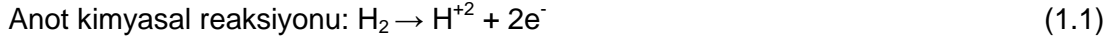
Şekil 1.8. Elektrolit türüne bağlı yakıt pillerinde, yakıt çeşidine bağlı gerçekleşen kimyasal reaksiyonların şematik gösterimi [79]

### 1.3.1. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP)

Literatürde proton değişim membranlı yakıt pili olarak da bilinmektedir. Sanayi ve araştırmacılar tarafından en çok ilgi gören, ticarileşmeye en yakın olan yakıt pildir. Ortalama 80 °C sıcaklıkla düşük çalışma sıcaklıklı ve yaklaşık %50-70'lerde yüksek hücre verimine sahip yakıt pildir [2, 24].

Şekil 1.10'da çalışma mekanizması şematik olarak gösterilen PEMYP'nin, temel elektrokimyasal reaksiyonları (1.1), (1.2) ve (1.3) numaralı denklemlerde verilmiştir.

Yakıt hücresinin anot tarafından hücre içerisine gönderilen hidrojen, katalizör elektrolit ara yüzeyinde protonlarına (hidrojen iyonu,  $H^+$ ) ve elektronlarına ayrışır. Elektronlar, kullanılabilir elektrik akımı sağlamak için harici bir devreden akar. Protonlar, PEMYP'nin adını da aldığı yüksek iyonik iletkenliğe sahip katı polimer elektrolit vasıtası ile katoda iletilir. Katotta oksijen ile birleşik oluşturulan hidrojen iyonları su ve atık ısı oluşturmaktadır [10, 24, 26, 74, 80].



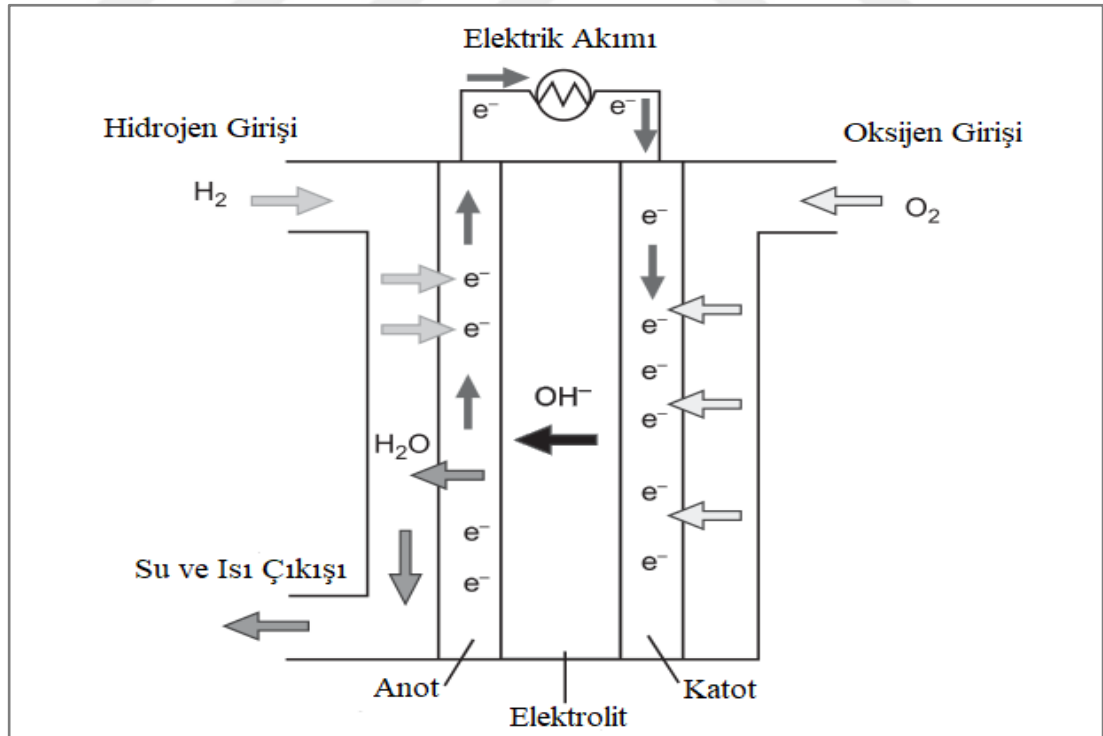
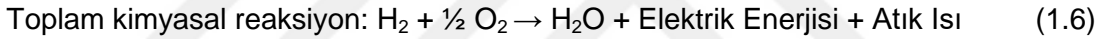
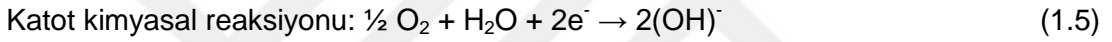
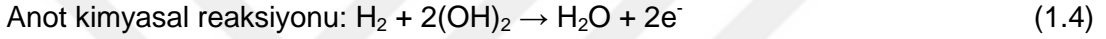
Şekil 1.9. PEMYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi [2]

PEMYP ne dair öncü çalışmaların büyük bir çoğunluğu ABD ve Kanada'da yapılmıştır. ABD Enerji bakanlığı gelecekte PEMYP'lerinin içten yanmalı motorların yerini almaya önemli bir aday olduğunu belirtmiştir. Son yıllara Japon şirketlerinde PEMYP ile aktif bir şekilde ilgilenmektedir. PEMYP de katalizör malzemesi olarak, alternatif katalizör malzemeleri de olmasına rağmen, en iyi performansı sağlayan pahalı platin tercih edilmektedir. Bu doğrultuda, küresel araştırmaların ana hedefinde PEMYP için katalizör olarak kullanılan platin miktarının azaltılma yollarının bulunması vardır [10, 24, 26, 74, 80].

### 1.3.2. Alkali yakıt pili (AYP)

AYP gözenekli matris içerisinde bulunan, sürekli sirkülasyonu sağlanan alkali sıvı potasyum veya sodyum hidroksilden oluşan elektrolite sahiptir.

Şekil 1.11'da çalışma mekanizması şematik olarak gösterilen AYP'nin çalışması şu şekildedir: Katoda beslenen oksijen, harici devreden iletilen elektronlarla ve elektrolit içerisindeki su ile reaksiyona girerek oluşturduğu hidroksil iyonları ( $\text{OH}^-$ ), alkali sıvı elektrolit vasıtası ile anoda iletilir. Anoda iletilen  $\text{OH}^-$  iyonları su ve elektron üretmek için hidrojenle reaksiyona girer. Anot reaksiyonu sonucu oluşan elektronlar, oksijen ve suyla reaksiyona girerek hidroksil üretmek için harici bir devreden geçirilerek katoda gönderilir. Hücre çalışması sırasında gerçekleşen temel elektrokimyasal reaksiyonlar (1.4), (1.5) ve (1.6) numaralı denklemlerde verilmiştir.



Şekil 1.10. AYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi [2]

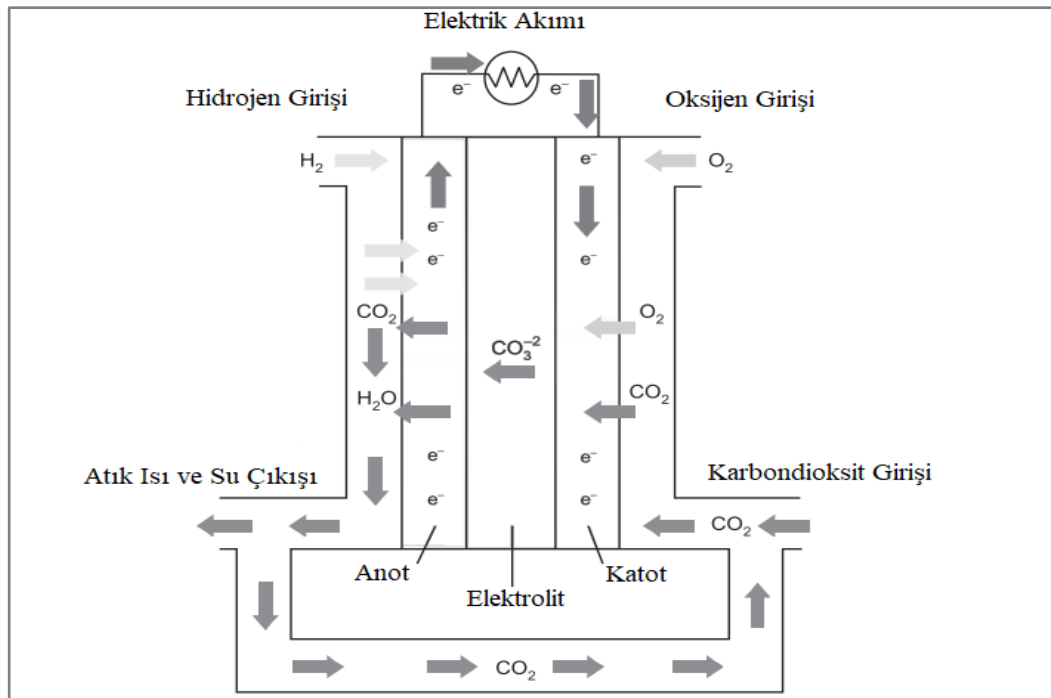


Alkali elektrolit çözeltisi, AYP'nin katodundaki oksijen reaksiyonunun asidik elektrolite göre daha hızlı gerçekleşmesini teşvik etmektedir. Bu durum benzer hücre koşullarında daha yüksek hücre performansı ve daha az maliyetli katalizör (örneğin nikel) kullanılabilirliğine olanak tanır. Ancak hücrenin CO<sub>2</sub> toleransı sıfırdır, yüksek saflıkta gazlarla beslenmesi gerekmektedir.

İlk modern yakıt pillerinden biri olan AYP ilk kez Apollo uzay gemisinde kullanılmıştır. AYP güvenliğin ve verimliliğin maliyetten daha önemli olduğu alanlarda kullanılmaktadır. Uygulama alanları uzay uygulamaları, forklift ve golf arabası gibi bir dizi uygulama ile sınırlıdır. Maliyetlerinin çok yüksek olması ve kullanım ömrünün otomobil uygulamaları için az olduğu için otomotiv endüstrisinde şimdilik bir potansiyel bulamamıştır [2, 19, 23, 24, 74, 79, 81].

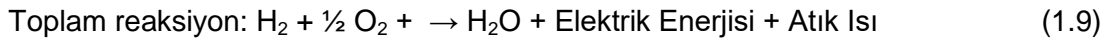
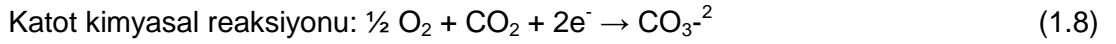
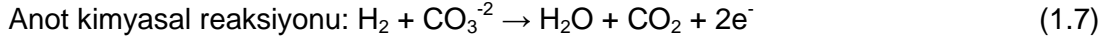
### 1.3.3. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)

Bu yakıt pillerinde alüminyum oksitten yapılmış katı matrisi içerisinde tutulan lityum karbonat/potasyum karbonat ve lityum karbonat/sodyum karbonat gibi alkali metallerin yüksek elektriksel iyonik iletkenliğe sahip erimiş tuzlarından oluşan elektrolit kullanılmaktadır. Ortalama 650 °C'de çalışan bu pil türünde, yüksek çalışma sıcaklığının reaksiyon kinetiği ve hızını artırması nedeni ile pahalı katalizörler kullanılmama zorunluluğu yoktur.



Şekil 1.11. EKYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi [2]

Şekil 1.12'den de görüldüğü gibi hücre reaksiyonları temel olarak hidrojen ve oksijen reaksiyonu olmasına karşın katottan anoda iletilen karbonat iyonları anotta hidrojenle birleşerek su, karbondioksit ve elektron oluşturur. Oluşturulan elektronlar harici bir devreden katoda geri gönderilerek DC elektrik elde edilir. Bu hücre çalışması sırasında gerçekleşen temel elektrokimyasal reaksiyonlar (1.7), (1.8) ve (1.9) numaralı denklemlerde verilmiştir.



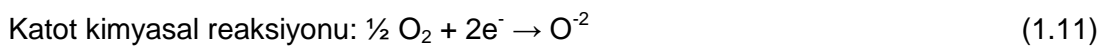
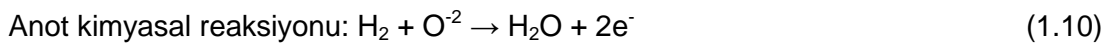
Teorik hücre verimi yaklaşık %50'lerde olan EKYP'nin hücre verimi, hücre çalışması sırasında üretilen yüksek sıcaklıktaki atık ısının kojenerasyonla geri kazanılması ile %75-80'lere çıkarılabilmektedir [1, 24, 26, 74, 81].

#### 1.3.4. Katı oksit yakıt pili (KOYP)

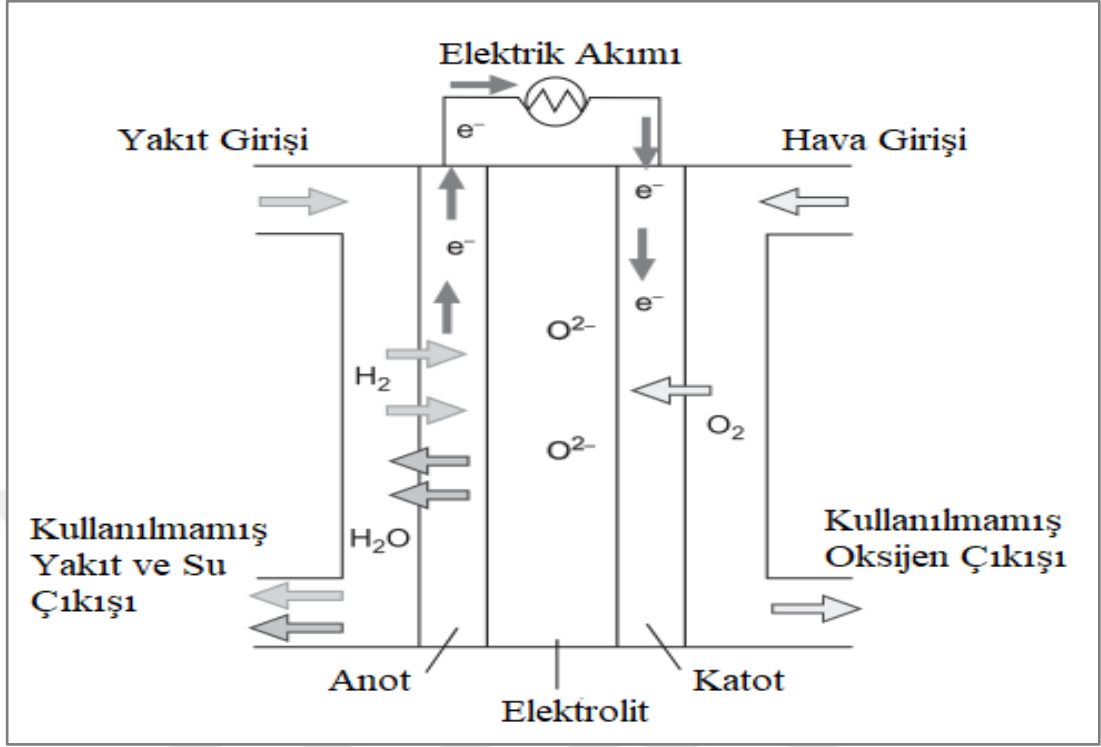
600-1000 °C'lik çalışma sıcaklığı ile en yüksek çalışma sıcaklığına sahip yakıt pili türüdür. Yakıt olarak hidrojen, hidrokarbonlar, doğal gaz ve kömüt gibi fosil yakıtlar kullanılmaktadır. KOYP'lerde, lityum oksit ile stabilize edilmiş, zirkonyum oksit katı seramik elektrolit kullanılmaktadır.

Şekil 1.13'de de şematize edildiği gibi hücre çalışma mekanizması temel olarak: Katoda verilen oksijen, oksijen iyonu haline gelerek katı elektrolit ile anoda taşınır. Burada hidrojen ve karbon monoksit karışımı yakıt ile reaksiyona girerek su, karbondioksit ve elektron oluşturur. Anotta üretilen elektrotlar harici bir devre ile katoda gönderilerek çevrim tamamlanır. Bu hücre çalışması sırasında gerçekleşen temel elektrokimyasal reaksiyonlar (1.10), (1.11) ve (1.12) numaralı denklemlerde verilmiştir.

Diğer yüksek çalışma sıcaklıklı YP'lerde olduğu gibi, KOYP'de de yan ürün olarak üretilen yüksek sıcaklıklı ısının kojenerasyon ile geri kazanımı sağlanarak hücre verimi artırılabilir (%80'lere kadar) [1, 2, 10, 24–26, 79, 81, 82].



Toplam kimyasal reaksiyon:  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + \text{Elektrik enerji} + \text{Atık ısı}$  (1.12)



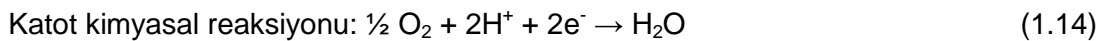
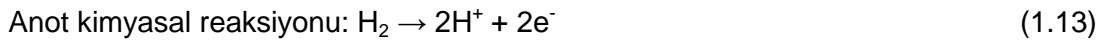
Şekil 1.12. KOYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi [2]

### 1.3.5. Formik asit yakıt pili (FAYP)

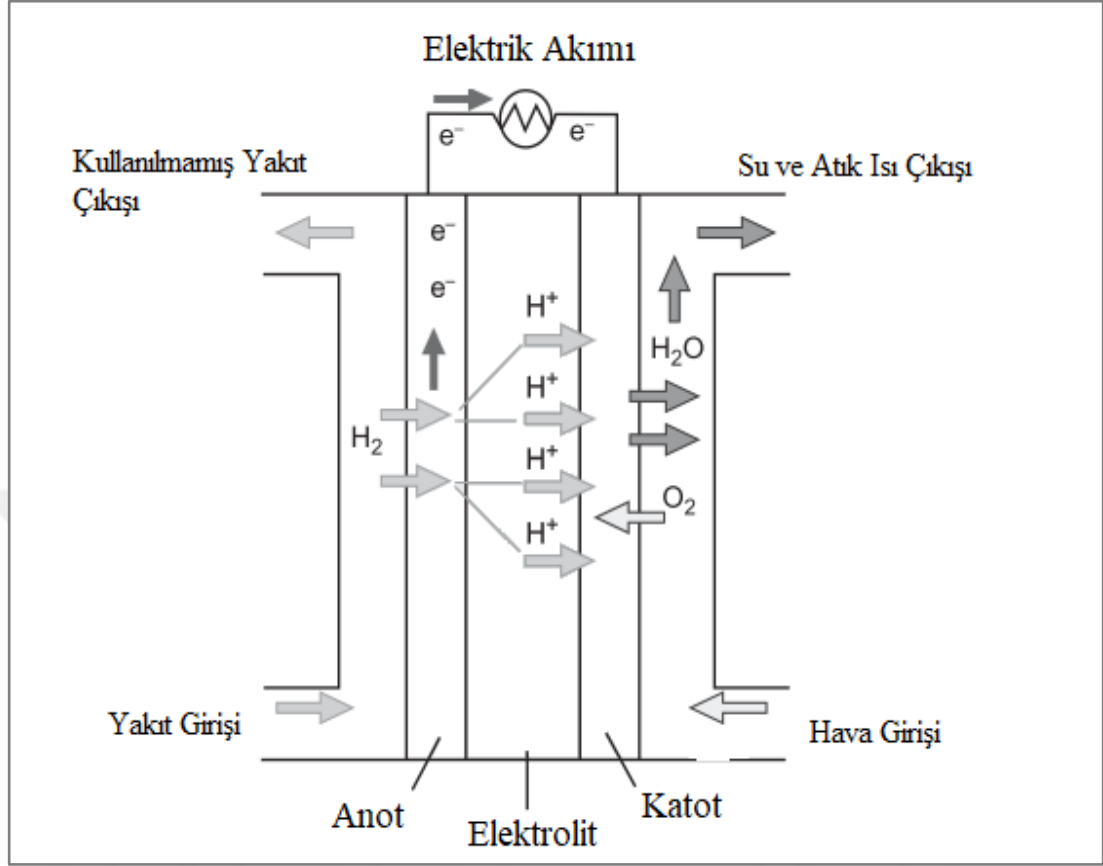
FAYP'lerinde, proton ileten elektrolit olarak silisyum karbür matris içerisinde dağılmış fosforik asit kullanılır. 150-200 °C sıcaklıklarda çalışan, nispeten düşük verimliliğe (yaklaşık %50) sahip bu sistemlerde, atık ısının geri kazanılması ile sistem verimi çarpıcı bir şekilde artarak %80'lere çıkarılabilmektedir.

Modern yakıt pillerinin ilk örneği olan FAYP ticarileştirilmiş ilk yakıt pili türüdür. Bir süredir hastanelerde, otellerde, evlerde, ofis bloklarında hava alanlarında, okullarda, ve bazı elektrik santrallerinde güç ve ısı sağlamak için kullanılmaktadır. Kullanılan en büyük yakıt hücresi Japonya'da bir elektrik şirketine aittir ve 11 MW güç çıkışı vermektedir.

Hücre çalışması sırasında gerçekleşen temel elektrokimyasal reaksiyonlar (1.13), (1.14) ve (1.15) numaralı denklemlerde verilmiştir.



Toplam kimyasal reaksiyon:  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + \text{Elektrik enerjisi} + \text{Atık ısı}$  (1.15)



Şekil 1.13. FAYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi [2]

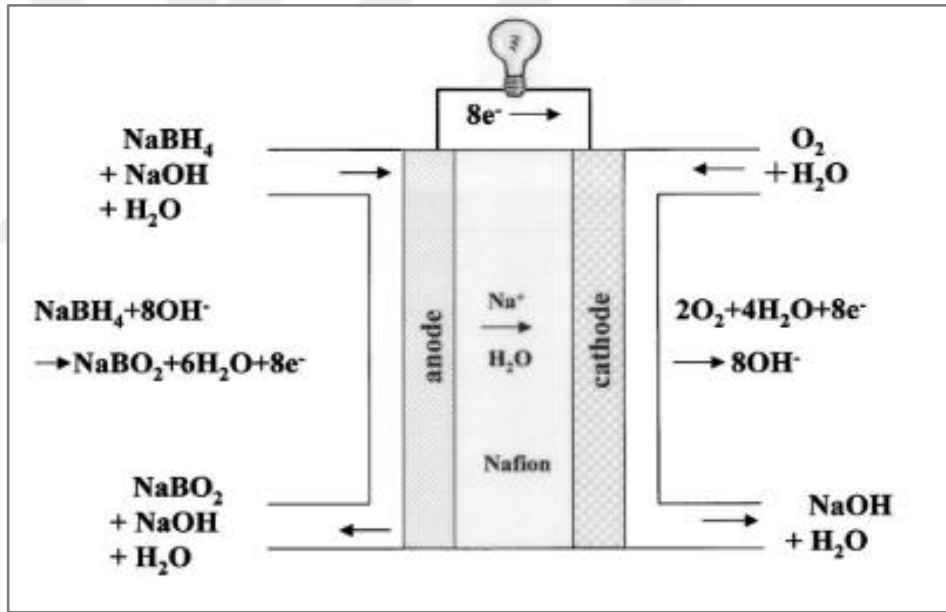
Tablo 1.2. Elektrolit türüne göre yakıt pillerinin geniş çaplı özeti [11], [24]

| Tür          | Elektrolit             | İyon                                | Güç çıkışı (kW) | Çalışma sıcaklığı (°C) | Stack verimi (%) | Avantaj   | Dezavantaj   |
|--------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------|------------------------|------------------|---|--|
| <b>PEMYP</b> | Polimer membran        | H <sup>+</sup>                      | 0,001-500       | 50-100                 | 50-70            | Katı elektrolit<br>Yüksek güç çıktısı<br>Korozyon problemi yok<br>Düşük sıcaklık-hızlı başlangıç zamanına<br>Taşınabilir uygulamalara uygundur. | Katalizör maliyetleri çok yüksektir.<br>CO zehirlenmesine karşı hassastır.<br>Isıl ve su yönetimine ihtiyaç duyar.<br>Yüksek sıcaklıklı yakıt pilleri gibi kojenerasyona uygun değildir. |
| <b>AYP</b>   | Sulu alkali çözelti    | OH <sup>-</sup>                     | 10-200          | <80                    | 60-75            | Düşük çalışma sıcaklığı ve hız başlangıç zamanı<br>Asil olmayan katalizörlerle çalışabilme<br>Taşıtlı uygulamalarına uygundur.                  | PEMYP'den daha düşük güç çıktısı verir.<br>Saf H <sub>2</sub> ve O <sub>2</sub> ile beslenmelidir.<br>Elektrolit devir daimi sistemi karmaşıktır.  |
| <b>FAYP</b>  | Erimiş forforik asit   | H <sup>+</sup>                      | <10000          | 150-200                | 55               | Safsızlıklara toleransı yüksektir.<br>Basit yapılıdır.  | Diğer yakıt hücrelerine göre düşük verimlidir.<br>Uzun başlama süresine sahiptir.  |
| <b>EKYP</b>  | Erimiş karbon          | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>       | <100000         | 600-650                | 55               | CO zehirlenmesi problemi yoktur.<br>Ucuz katalizörler kullanılabilir.<br>Kojenerasyon için uygundur.  | Uzun başlama süresine sahiptir.<br>CO devir daimi sistemi karmaşıktır.<br>Taşıtlı uygulamaları için uygun değildir.<br>Ev gibi iç mekanlara elektrik üretimi için güvenlidir.            |
| <b>KOYP</b>  | Seramik iyonik iletken | H <sup>+</sup> veya O <sup>-2</sup> | <100000         | 500-1100               | 60-75            | CO sorun değil.<br>Katı elektrolit nispeten basit bir tasarım sağlar.<br>Kojenerasyon için uygundur.  | Yavaş başlangıç zamanı   |

## 2. DOĞRUDAN BOR HİDRÜR YAKIT PİLİ

Bor hidrür ( $BH_4$ ), doğada Potasyum (K) ve Sodyum ile bağlı olarak ( $KBH_4$ ,  $NaBH_4$ ) bulunan bir bileşiktir. Ağırlıkça yaklaşık % 10,6 gibi yüksek bir hidrojen yüzdelerine sahip olan bor hidrür bileşikleri yakıt pili sistemleri için doğrudan veya dolaylı yollarla ( $BH_4$  hidrolizi ile üretilen hidrojenin yakıt olarak kullanılması) yakıt olarak kullanılmaktadır.

DBHYP'de yakıt olarak, sodyum hidroksit ( $NaOH$ ) sulu çözeltisi ile seyreltilmiş alkali bor hidrür çözeltisi kullanılmaktadır. DBHYP'de saatte 9,3 W'a kadar yüksek güç çıktıkları elde edilmektedir [4, 5, 8, 76, 83, 84].



Şekil 2.1. DBHYP çalışma mekanizmasının şematik gösterimi

DBHYP'nin diğer yakıt pillerine göre başlıca üstünlükleri;

- Bor hidrür çözeltisinin yanıcı ve patlayıcı özelliklerinin olmayışı, yakıt olarak hidrojen kullanılan sistemlerdeki gibi yakıt depolama problemlerinin görülmemesini sağlamaktadır.
- Bor hidrür bileşiklerinin yüksek hidrojen kapasitesi nedeni ile, DBHYP yüksek güç yoğunluğu ve teorik voltaj vaat etmektedir.

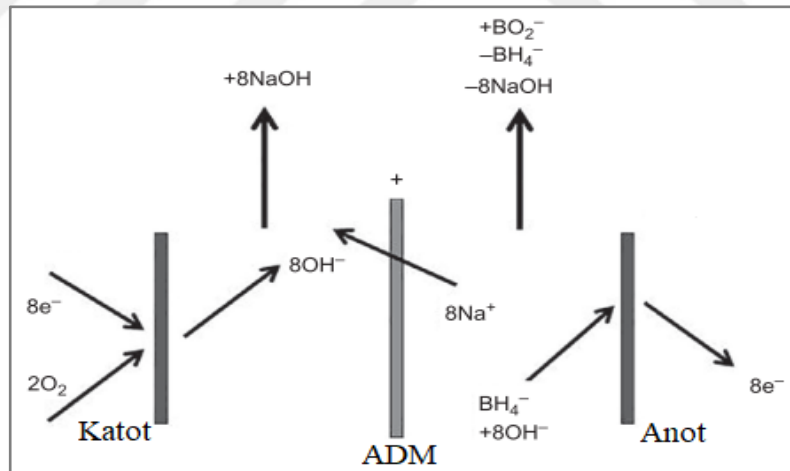
- DBHYP'de, yakıtın elektrolit yüzeyinden katoda çapraz geçişi problemi diğer yakıt pilli türlerine göre daha az meydana gelmektedir.

Hücre içerisindeki alkali ortam oksidasyon ve indirgeme reaksiyonu kinetiğini arttırdığından, pahalı olmayan geçiş metalleri katalizör olarak kullanılabilir [83].

Elektrolit türüne bağlı anyon değişim membranlı doğrudan bor hidrür yakıt pili (ADM-DBHYP) ve katyon değişim membranlı doğrudan bor hidrür yakıt pili (KDM-DBHYP) olmak üzere iki çeşit DBHYP bulunmaktadır. Elektrolit iyon iletimine bağlı farklılık gösteren bu iki yakıt pilleri alt başlıklarda detaylı olarak anlatılmıştır.

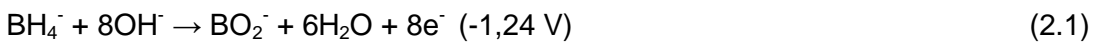
### 2.1. Katyon Değişim Membranlı Doğrudan Bor Hidrür Yakıt Pili

KDM anottan katoda iyon transferine izin veren, katottan anoda iyon transferine izin vermeyen elektrolit türüdür. Şekil 2.2'de de gösterildiği gibi KDM-DBHYP'de  $\text{Na}^+$  iyonlarının anottan katoda transferi gerçekleşmektedir. Denklem (2.1), (2.2) ve (2.3) den de görüldüğü üzere KDM-DBHYP kimyasal reaksiyonları sonucu atık olarak, anotta borat, katotta sodyum hidroksit oluşmaktadır.



Şekil 2.2. KDM-DBHYP reaksiyon mekanizması şematik gösterimi [5]

Anot kimyasal reaksiyonu:



Katot kimyasal reaksiyonu:



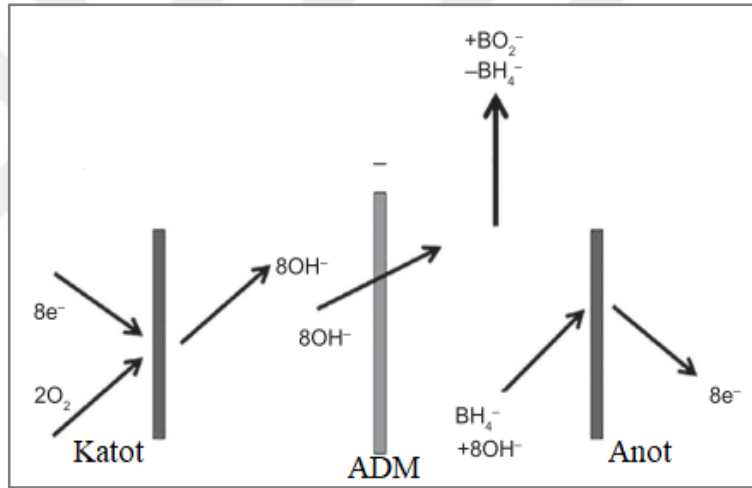
Toplam kimyasal reaksiyon:



KDM-DBHYP'de yaygın bir şekilde, ticari olarak kolaylıkla temin edilebilen, yüksek iyonik iletkenliğe, mekanik ve kimyasal dayanıma sahip Nafion elektrolit kullanılmaktadır [4, 9, 84, 85].

## 2.2. Anyon Değişim Membranlı Doğrudan Bor Hidrür Yakıt Pili

ADM, katottan anoda iyon transferine izin veren, anottan katoda iyon transferine izin vermeyen elektrolit türüdür. Şekil 2.3'de de gösterildiği gibi ADM-DBHYP'de katotta üretilen hidroksil (OH<sup>-</sup>) iyonları ADM ile, anottan katoda transfer edilmektedir [8, 83, 86].



Şekil 2.3. ADM-DBHYP reaksiyon mekanizması şematik gösterimi [5]

## 2.3. DBHYP Anot ve Katot Katalizör Malzemeleri

Alkali bor hidrür çözeltisinin yüksek reaktivitesi, soy metaller (Pt, Pb, Ag, Au) dışında değerli olmayan geçiş metallerinin (Ni, Cu) de anot katalizörü olarak kullanılabilirliğine olanak tanımaktadır. Anot katalizörleri arasında en yüksek performans göstereni Au'dur.

Pt, Pt/C, Pd/C, Au/C, Ag/C DBHYP katot katalizör malzemeleridir. Bunlar arasından yüksek elektriksel iletkenliğe ve kimyasal kararlığa sahip Pt en yüksek performans sağlayanıdır [4, 83].

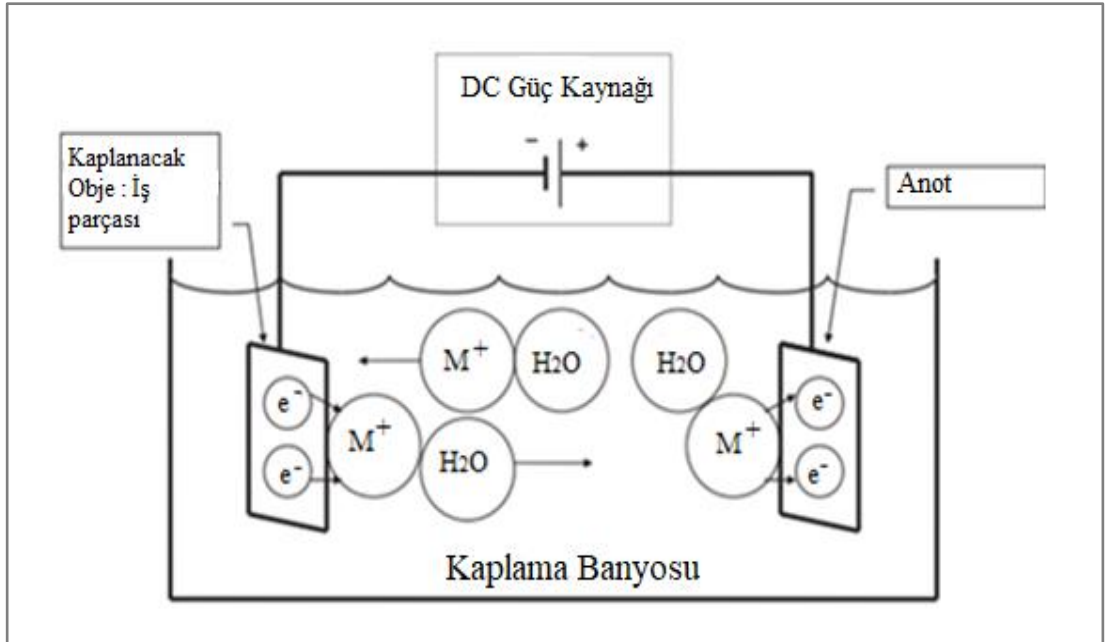


### 3. ELEKTRODEPOZİSYON KAPLAMA METODU

İlk uygulaması 1843 yılında R. Boettper tarafından yapılan, 1849 yılında ticarileşen ve günümüzde elde edilen kaplama yüzeylerine diğer kaplama metotları ile ulaşılabilmesi nedeniyle vazgeçilemeyen bu yöntem olmuştur. Kaplama metalinin iyonlarını içeren sulu banyo çözelti içerisindeki, metal iyonların elektroliz yöntemi ile iş parçası yüzeyine yapışarak ince metal kaplama yüzeyi oluşturması işlemidir. Bu metot metal ve metal olmayan yüzeylere estetik görünüm kazandırmak, aşınma dayanımı kazandırmak, korozyon dayanımı kazandırmak için tercih edilen elektrokimyasal bir kaplama yöntemidir [87–91].

#### 3.1. Kaplama Prensipleri

Kaliteli bir kaplama gerçekleştirmek için kaplama öncesinde kaplama yüzeyinin kaplama işlemine hazır hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun içinde kaplama öncesinde, kaplama yüzeyinin yağ giderme ve dağlama işlemlerinden geçirilerek yağ, cila ve yüzey oksit tabakalarından arındırılır. Sonrasında, katot görevi gören kaplanacak metal ve anot elektrotu, kaplama metalinin iyonlarını içeren iletken elektrolitik kaplama sıvı içerisinde yerleştirilir ve elektrotlara DC güç kaynağından güç



Şekil 3.1. Elektrodpozisyon kaplama mekanizmasının şematik gösterimi [89, 92]

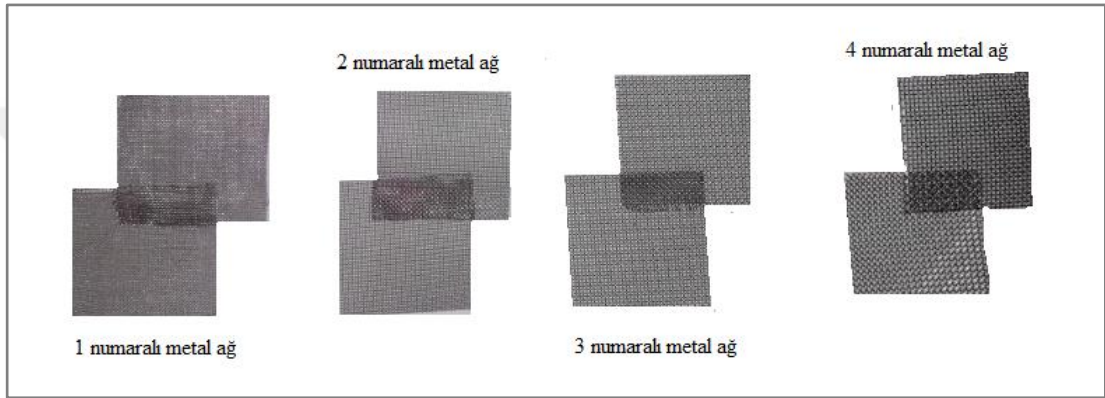
verilir. Sisteme DC akım verilmesi ile elektrolitik sıvı ve anot elektrotundan çözünen metal iyonlarının katot yüzeyine yönünde difüzyonu gerçekleşir. Metal iyonlarının katot (kaplanacak yüzey) yüzeyinde çökmesi ile kaplama işlemi gerçekleşir [89, 91–96]. Kaplama işleminin gerçekleşmesi Şekil 3.1.'de şematik olarak gösterilmiştir.

Elektrokimyasal bir kaplama metodu olan bu yöntemin kaplam kalitesi birçok dış faktöre bağlı değişmektedir. Bunlar;

- Kaplama banyosunun kimyasal bileşeni ve kullanılan saf suyun kalitesi kaplama kalitesini etkilemektedir.
- Kaplanacak yüzeydeki oksit ve yağ tabakasından arındırılmaması kaplama kalitesini düşmesine neden olur.
- Kaplama akım yoğunluğunun eşik değere kadar artırılması kaplama kalitesinin artmasına ve homojen kaplam elde edilmesine neden olurken, eşik değer üzerindeki akım yoğunlukları kaplama kalitesini düşürerek homojen olmayan kaplama yüzeyi elde edilmesine neden olmaktadır.
- Kaplama sıcaklığının artırılması kristal oluşum hızını artırıcı etki oluşturmaktadır, eşik değer üzerindeki kaplama sıcaklığı kristallerin aşırı büyümesine neden olduğundan süngerimsi bir yüzey elde edilmesine neden olmaktadır.
- Aynı şekilde kaplama banyosunun pH değerinin de referans aralıklar içerisinde olmaması kaplama kalitesine olumsuz etkiler doğurmaktadır [87, 91, 94].

#### 4. DENEYSEL YÖNTEM VE BULGULAR

Bu çalışmada, değişik açıklık oranı ve tel çapına sahip paslanmaz çelik metal ağ difüzyon tabakalarının, paladyum katalizör malzemesi ile kaplanarak geliştirilmesi ile oluşturulan geliştirilmiş difüzyon elektrotlarının hücre güç çıkışına etkileri, detaylı bir şekilde irdelenmiştir.



Şekil 4.1. Paslanmaz çelik metal ağ

##### 4.1. Kullanılan Malzemeler ve Yöntem

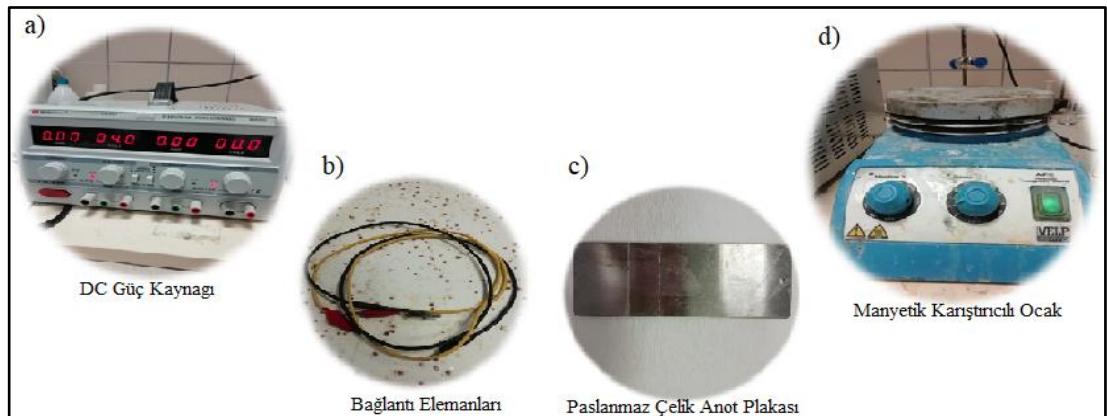
Deneysel yöntemlerde kullanılmak üzere temin edilmiş değişik tel çapı ve açıklık oranına sahip Şekil 4.1. görselde gösterilen metal ağların karakteristik özellikleri, Tablo 4.1'de verilmiştir. Bu metal ağ yapılar 2x2 cm<sup>2</sup>'lik aktif alana sahip hücrede kullanılmak üzere uygun boyutlarda kesilir. Akabinde kesilen parçacıklar, elektrodpozisyon kaplama için yüzeyleri hazırlamak maksatlı, yüzey temizleme ön

Tablo 4.1. Katalizör atlık malzemesi olarak kullanılan difüzyon tabakalarının karakteristik özellikleri

|                      | <b>Tel Çapı<br/>(cm)</b> | <b>Delik adedi<br/>(1 cm' deki)</b> | <b>Açıklık oranı<br/>(%)</b> |
|----------------------|--------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| <b>1 numaralı ağ</b> | 0,011                    | 37                                  | 39,135                       |
| <b>2 numaralı ağ</b> | 0,0135                   | 26                                  | 45,12                        |
| <b>3 numaralı ağ</b> | 0,021                    | 19                                  | 43,21                        |
| <b>4 numaralı ağ</b> | 0,023                    | 15                                  | 46,165                       |

işlemlerinden geçirilir. Kaplama öncesinde yüzey temizleme işleminin yapılmasının nedeni; kaplama öncesinde kaplanacak yüzeylerin yağ, parlaticı ve diğer yabancı maddelerden arındırılmaması, kaplanacak yüzeyin aktive edilmesini engelleyerek, metal iyonlarının metal yüzeyine çökmesine engel olması ve homojen bir kaplama yüzeyi elde edilmesini engellemesidir. Bu sebeple iyi bir kaplama elde etmek için, kaplama öncesi yüzey temizleme işlemleri kaplama kalitesini etkileyen önemli bir adımdır. Çalışmamızda metal ağ DT iki aşamalı yüzey temizleme işleminden geçirilerek kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir. Birinci aşama, metal ağın yağ giderme işlemine tabi tutularak yüzey yağlar vb. kalıntılardan arındırılmasıdır. İkinci aşama ise, metal ağın dağlama işlemine tabi tutularak yüzey oksit tabakasından ve yağ giderme sonrası kalan diğer yabancı maddelerden arındırılmasıdır.

Yağ giderme işlemi için ilk olarak, Tablo 4.2.' de verilen reçeteye uygun hazırlanmış 250 ml'lik yağ giderme elektrolitik çözelti (250 ml deiyonize suda 20 gr yağ giderme elektroliti manyetik karıştırıcı ocak yardımı ile çözdürülerek oluşturulur.) hazırlanır. Akabinde, paslanmaz çelik anot plakası DC (doğru akım) güç kaynağının (+) çıkışına, kaplanacak paslanmaz çelik metal ağlar güç kaynağının katot (-) çıkışına bağlanarak banyo çözeltisi içerisinde askıda kalacak şekilde sabitlenir. Yukarıda bahsedilen şekilde gerekli bağlantıları yapılmış ve voltajı 4'e ayarlanmış güç kaynağından sisteme, 30 saniye boyunca güç sağlanarak yağ giderme işlemi gerçekleştirilir. Yağ giderme işlemi sonrası metal ağ deiyonize su ile yıkanarak yağ giderme banyosundan arındırılır.



Şekil 4.2. Kaplama işlemi yardımcı elemanları

Yağ giderme işlemi akabinde Tablo 4.3.'de verilen nitrik asit dağlama reçetesine uygun hazırlanmış dağlama banyosuna 30 saniye boyunca daldırılarak yüzey, oksit tabaka ve diğer kalıntılardan temizlenmiş olur. Dağlama işlemi sonrasında deiyonize

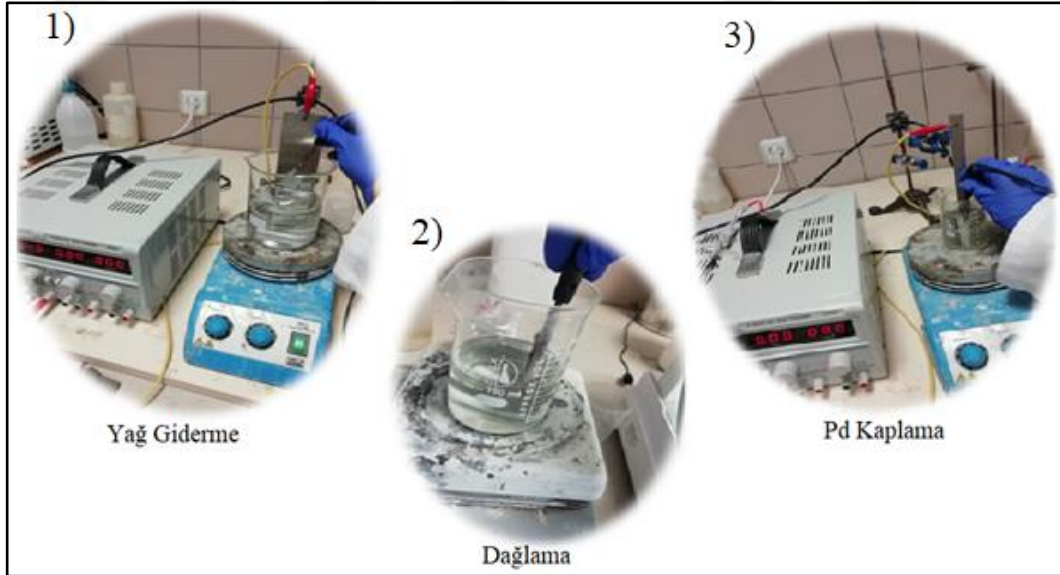
su ile yıkanarak yüzey dağlama banyosundan arındırılarak kaplama işlemi için hazır hale getirilir.

Tablo 4.2. Yağ giderme reçetesi

|                 |   |
|-----------------|---|
| Yağ giderme     | 80 gr/L   |
| Anot            | Paslanmaz çelik levha (güç kaynağının (+) kutbuna bağlanır) |
| Voltaj          | 4 V   |
| Banyo sıcaklığı | 20-25 °C (oda sıcaklığı)                                    |
| İşlem süresi    | 30 s  |

Tablo 4.3. Nitrik asit dağlama banyo çözelti reçetesi

|                  |                          |
|------------------|--------------------------|
| Nitrik asit      | 500 ml/L                 |
| Amonyum biflorür | 32 ml/L                  |
| Süre             | 30 s                     |
| Sıcaklık         | 20-25 °C (oda sıcaklığı) |

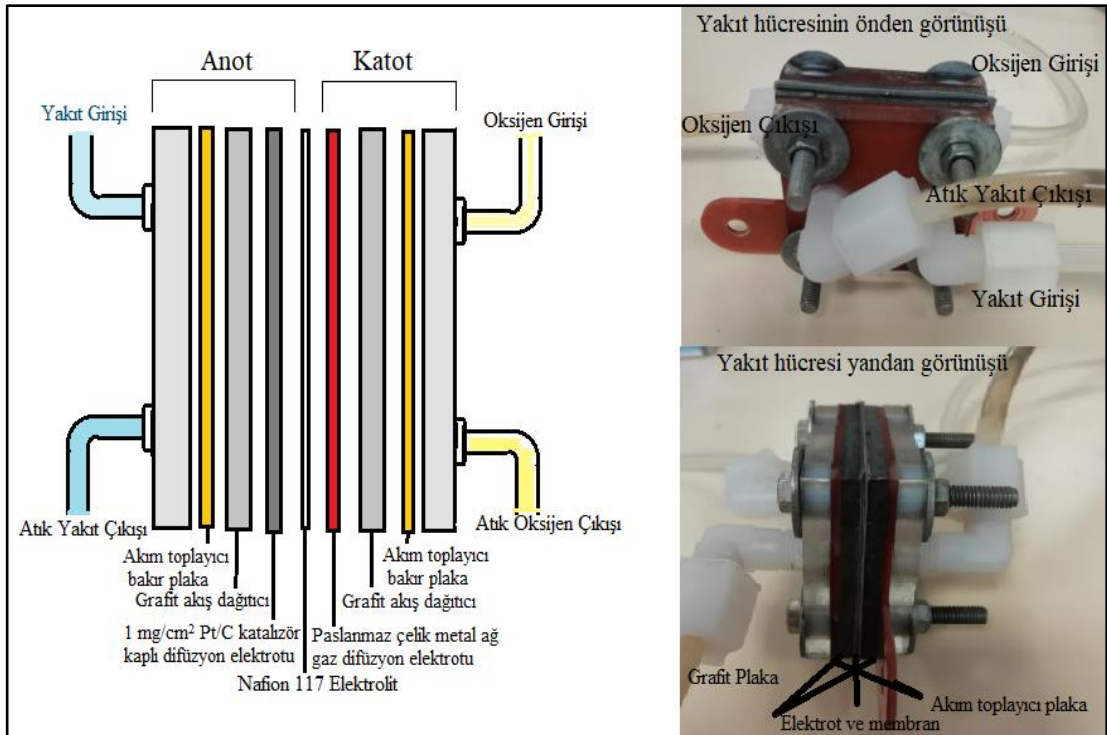


Şekil 4.3. Sırasıyla kaplama öncesi yüzey temizleme işlemleri ile kaplama aşamaları

Yüzey temizleme aşamaları ile kaplama işlemine hazır hale getirilen paslanmaz çelik ağların Pd kaplanması için, ticari elektrolitik Pd kaplama banyosu temin edilmiştir. Pd kaplama anodu olarak, metal ağ yapının özelliklerine bağlı kullanılmak

üzere titanyum ağ ve platin tel anot malzemeleri temin edilmiştir. Yağ giderme banyosunda olduğu gibi gerekli bağlantıları yapılan kaplanacak paslanmaz çelik ağ ve anot metali (güç kaynağının (+) çıkışı anot malzemesine, (-) çıkışı kaplanacak paslanmaz çelik ağa bağlanır.), manyetik karıştırıcılı ocak yardımı ile kaplama sıcaklığına (50 °C) getirilen kaplama elektrolitik çözeltisine daldırılarak askıda kalacak şekilde sabitlenir. Gerekli bağlantıları yapılan ve voltajı 4'e ayarlanan güç kaynağının gerekli kaplama süresi boyunca sisteme güç sağlaması ile kaplama işlemi gerçekleştirilir.

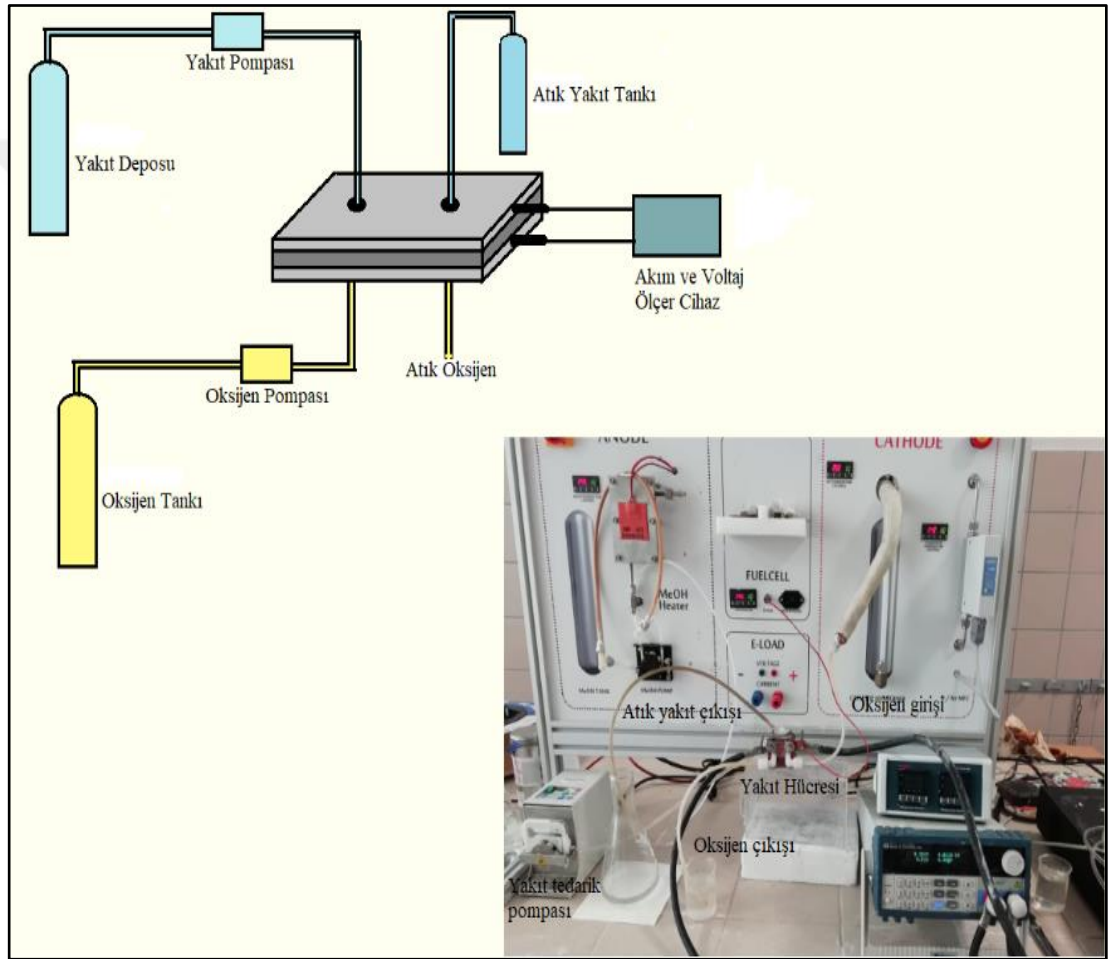
1,2 ve 3 numaralı paslanmaz çelik metal ağların farklı kaplama sürelerinde Pd kaplamasına dair deneysel veriler Tablo 4.4.'te verilmiştir. Deneysel verilerde 1 numaralı paslanmaz çelik ağların kaplanmasında anot olarak platin tel, 2 ve 3 numaralı paslanmaz çelik ağların kaplanmasında anot olarak titanyum ağ kullanılmıştır. Bunun nedeni anot malzemesine bağlı kaplanacak metal ağın çektiği akım değerinin farklılık göstermesi ve akım yoğunluklarında kaplama kalitesinde gözle görülür bir azalma meydana gelmesi olmuştur. 1 numaralı paslanmaz çelik ağda titanyum ağ anot kullanılması, kaplanacak yüzeyin çok fazla akım çekmesi sebebiyle, kaplama metalinin yüzeye iyi bir şekilde yapışmamasına neden olmuştur. Bu nedenle bir numaralı paslanmaz çelik ağ da anot olarak platin tel tercih edilmiştir.



Şekil 4.4. Yakıt pili test hücresi ve şematik görünümü



Kaplama işlemlerinin gerçekleştirilmesi ile hazır hale gelen gaz difüzyon elektrotlarının performansları, tek hücre testleri ile test edilir. Tek hücre testlerinde kullanılan yakıt hücresinin bileşenleri; laboratuvar ortamında üretilen 2x2 cm<sup>2</sup>'lik Pd-paslanmaz çelik ağ ve 1 mg/cm<sup>2</sup> Pt/C katalizör kaplı difüzyon elektrotları, Nafyon 117 membranı, akış kanalı açılmış grafit plaka kullanılmıştır. Yakıt hücresi, yakıt pili test cihazına bağlandıktan sonra değişken debilerde %4 NaBH<sub>4</sub> + %12 NaOH yakıtı ve 0,3 L/dak debi ile oksijen oksidantı ile beslenerek, belirli bir süre koşullandırıldıktan sonra tek hücre testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5. Yakıt hücresi test sistemi ve şematik gösterimi

Tablo 4.4. Kaplama deney verileri

| Numune | İlk Ağırlık (mg) | Son Ağırlık (mg) | Ağırlık Farkı (mg) | Yüzey Alan (cm <sup>2</sup> ) | Birim Pd Yükleme Miktarı (mg/cm <sup>2</sup> ) | Kaplama süresi (dk) | Gerilim (V) | Akım (mA) | Akım Yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> ) | Kaplama Sıcaklığı (° C) |
|--------|------------------|------------------|--------------------|-------------------------------|--|---------------------|-------------|-----------|--------------------------------------|-------------------------|
| 1      | 1,750            | 1,985            | 0,235              | 4                             | 0,059  | 3                   | 4           | 0,550     | 0,138                                | 50-55                   |
| 1      | 1,828            | 2,269            | 0,441              | 4                             | 0,110  | 5                   | 4           | 0,550     | 0,138                                | 50-55                   |
| 1      | 1,181            | 2,229            | 1,048              | 4                             | 0,262  | 7                   | 4           | 0,550     | 0,138                                | 50-55                   |
| 1      | 1,085            | 2,361            | 1,276              | 4                             | 0,319  | 9                   | 4           | 0,550     | 0,138                                | 50-55                   |
| 2      | 2,216            | 2,856            | 0,640              | 4                             | 0,160  | 3                   | 4           | 1,600     | 0,400                                | 50-55                   |
| 2      | 2,234            | 3,327            | 1,093              | 4                             | 0,273  | 5                   | 4           | 1,600     | 0,400                                | 50-55                   |
| 2      | 2,222            | 3,678            | 1,456              | 4                             | 0,364  | 7                   | 4           | 1,600     | 0,400                                | 50-55                   |
| 2      | 2,229            | 3,507            | 1,278              | 4                             | 0,320  | 9                   | 4           | 1,600     | 0,400                                | 50-55                   |
| 3      | 4,306            | 4,642            | 0,336              | 4                             | 0,084  | 3                   | 4           | 1,180     | 0,295                                | 50-55                   |
| 3      | 4,336            | 5,050            | 0,714              | 4                             | 0,179  | 5                   | 4           | 1,180     | 0,295                                | 50-55                   |
| 3      | 4,303            | 5,185            | 0,882              | 4                             | 0,221  | 7                   | 4           | 1,180     | 0,295                                | 50-55                   |
| 3      | 4,218            | 5129             | 0,911              | 4                             | 0,228  | 9                   | 4           | 1,180     | 0,295                                | 50-55                   |

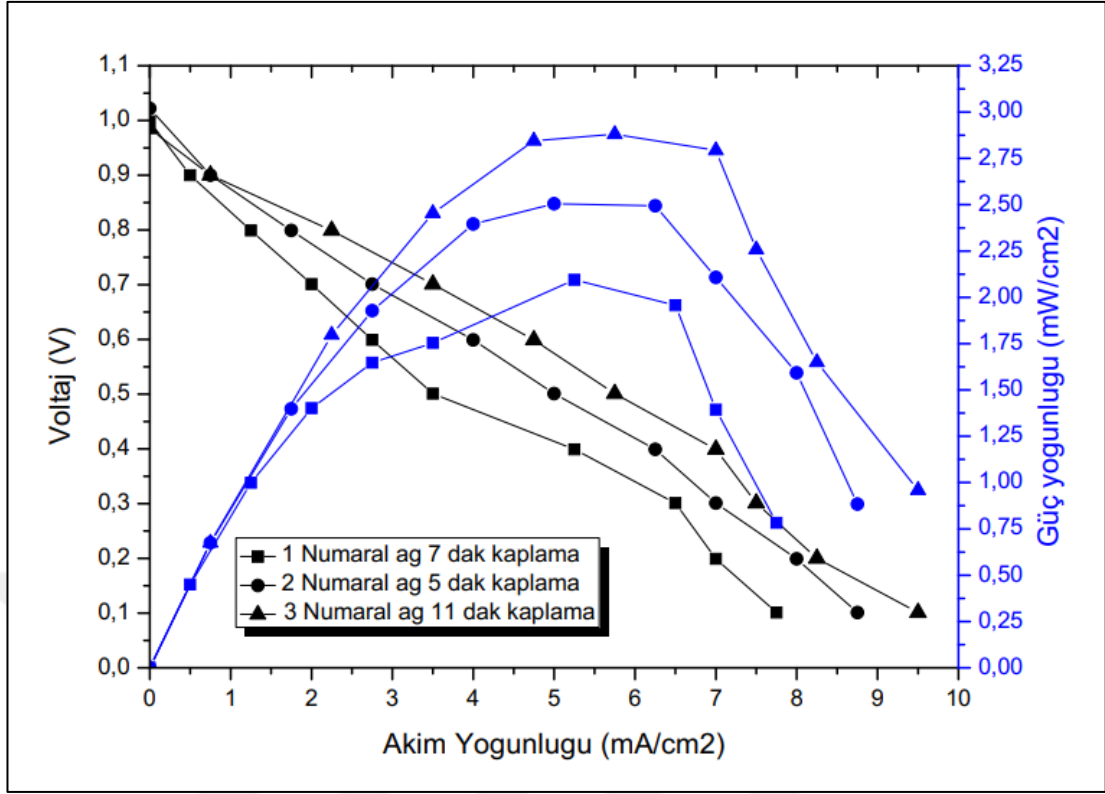


## 4.2. Bulgular ve Tartışma

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5.'de gösterilen yakıt pili test hücresi ve yakıt pil test düzeneği gösterilmiştir. Hücre testleri ısıtıcı ped bulunmayan yakıt hücresi ile gerçekleştirildiğinden, bütün testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. tek bir metal ağdan oluşan ve mikro poroz ve makro porozlu iki katmanlı DT'lere benzer şekilde oluşturulmuş iki katmanlı metal ağ elektrotların hücre test sonuçları aşağıda detaylı bir şekilde irdelenmektedir. Çalışmada, tek katmanlı difüzyon elektrotunun metal ağ yapısına, katalizör yüklemesine, yakıt besleme debisine bağlı hücre performanslarının ve katmanlı difüzyon elektrotunun hücre performansına etkileri incelenmiştir.

Metal ağ gaz difüzyon elektrotunun ağ yapısının, hücre performansına etkilerini mukayese etmek maksatlı, eşit Pd yüklemelerine sahip 1, 2 ve 3 numaralı paslanmaz çelik metal ağlarda oluşturulan difüzyon elektrotlarının (1 numaralı paslanmaz çelik ağın 7 dakika, 2 numaralı paslanmaz çelik ağın 5 dakika ve 3 numaralı paslanmaz çelik ağın 11 dakika Pd kaplama işlemine tabi tutulması ile üretilen  $0,3 \text{ mg/cm}^2$ 'lik Pd yükleme oranına sahip gaz difüzyon elektrotlarının) tek hücre performanslarını gösteren polarizasyon eğrileri Şekil 4.6.'da verilmiştir. Verilen polarizasyon eğrilerini incelendiğinde bu üç farklı ağ yapısından en yüksek hücre performansını, en kalın tel yapısına sahip 3 numaralı paslanmaz çelik metal ağ sağlamıştır. Devamında da aynı şekilde tel kalınlığı 1 numaralı metal ağa göre daha yüksek olan 2 numaralı metal ağ en iyi performansı sağlamıştır. Özetle polarizasyon eğrisine bakıldığında metal ağ tel kalınlığının artırılmasının hücre performansını arttırdığı açıkça ortadadır. Ayrıca metal ağ tel kalınlığı arttıkça yakıt hücresinin ulaşabileceği maksimum akım yoğunluğunun da artış gösterdiği görülmüştür.

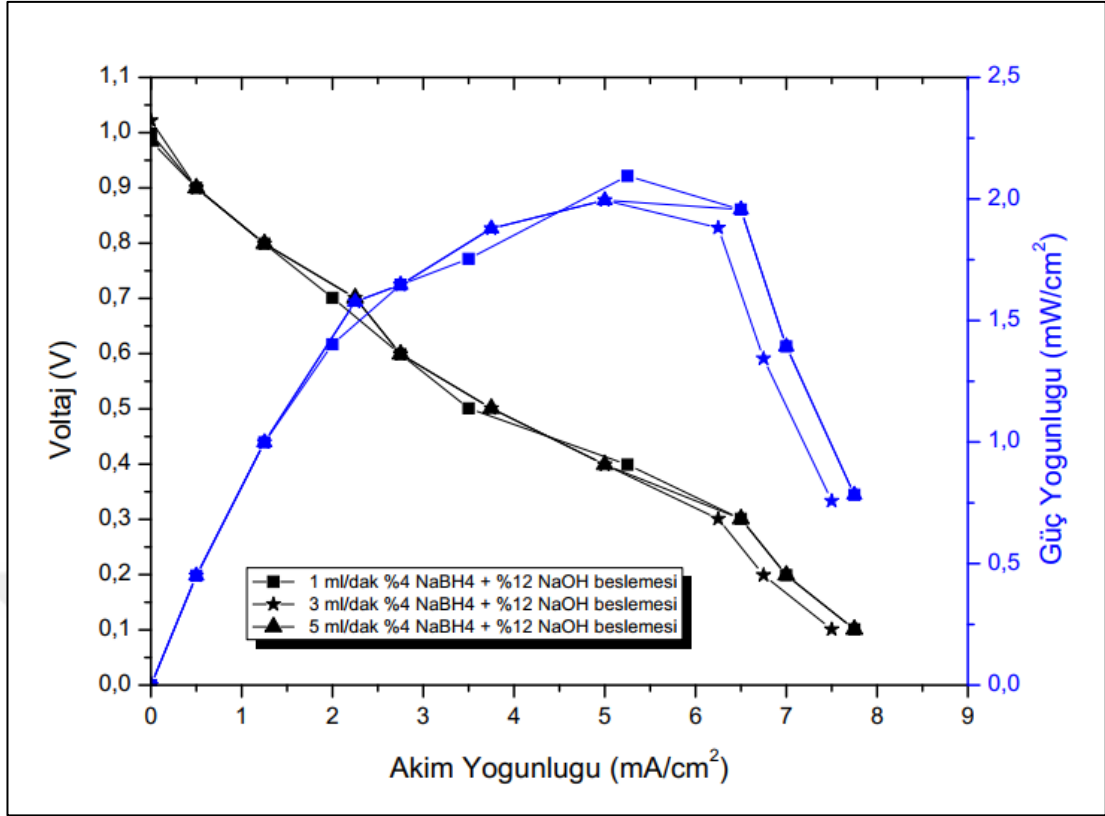
Hücre güç çıktılarına ait grafikleri Şekil 4.6.'de verilen 1, 2 ve 3 numaralı ağ elektrotların OCV (açık devre voltajı) değerleri sırası ile 0,889, 0,971 ve 0,977 V'tur. OCV değerinin elektrokimyasal reaksiyon bölgesindeki reaktif konsantrasyonu ile ilgili olduğu düşünüldüğünde eşit katalizör yüklemesine sahip elektrotların farklı güç çıktısı vermesinin bir nedeni de; ağ yapıların oksijen geçirgenliklerinin farklı olması ve daha yüksek oksijen geçirgenliğe sahip metal ağda elektrokimyasal aktif bölgede daha yüksek oksijen konsantrasyonu oluşturması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.6. 0,3 mg/cm<sup>2</sup>'lik Pd yüklemesine sahip metal ağ gaz difüzyon elektrotlarının hücre performans çıktıları (Anot: 1 mg/cm<sup>2</sup>, Yakıt: %4 NaBH<sub>4</sub> + %12 NaOH (%ağ) yakıt çözeltisi bileşiminde 1 ml/dak yakıt, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117)

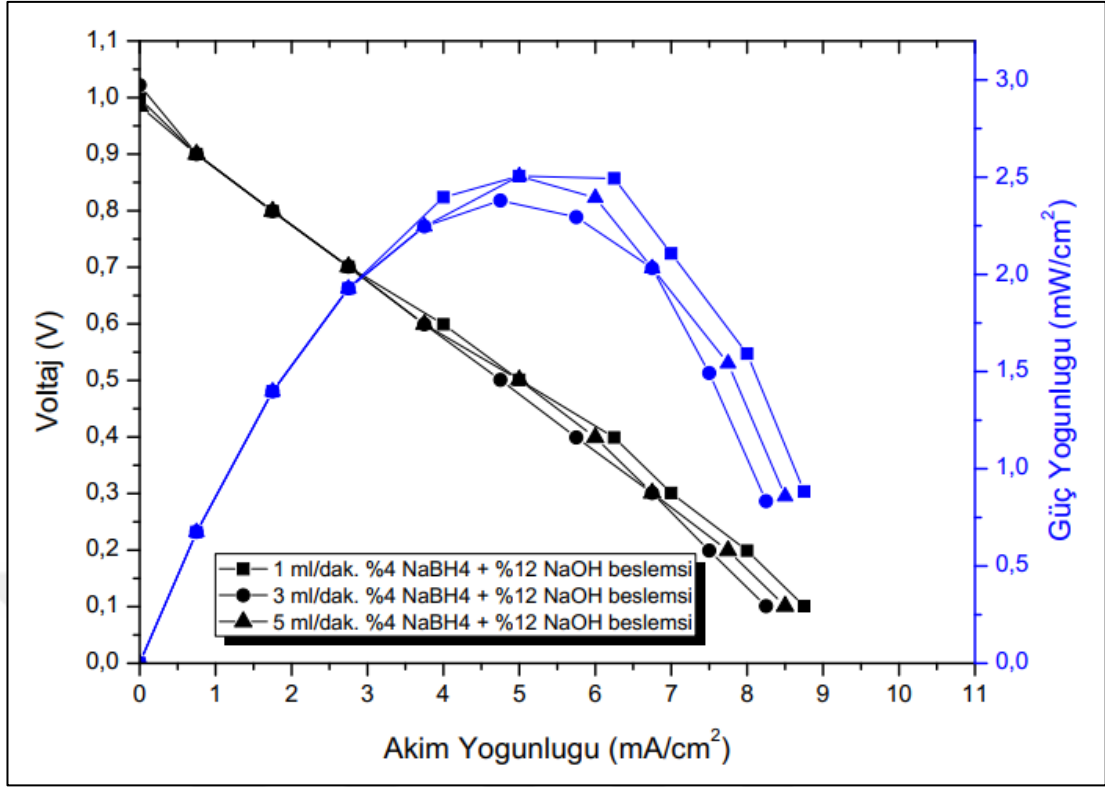
Yukarıda, metal ağ karakteristiğinin hücre performansına etkilerini detaylı bir şekilde irdelenmiştir. Bu paslanmaz çelik metal ağ elektrotların 1, 3 ve 5 ml/dak. değişken yakıt besleme debilerine bağlı performans çıktıları Şekil 4.7, Şekil 4.8. ve Şekil 4.9. da verilmiştir. Bu görseller sayesinde optimum yakıt besleme debisinin ve bunun metal ağ karakteristiğine bağlı değişimi tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Şekil 4.7.'de, 0,3 mg/cm<sup>2</sup>'lik Pd yüklemesine sahip (7 dak. Pd kaplaması yapılmış ağ) 1 numaralı paslanmaz çelik ağ elektrotun değişken yakıt besleme debilerinde sağladığı tek hücre testi aktivasyon ve polarizasyon eğrileri verilmiştir. Görselde de görüldüğü üzere 0,7 V'a kadar üç yakıt besleme debisinde de aktivasyon eğrileri aynıdır ve aynı güç çıktısı elde edilmektedir. İncelenen test sonuçlarında en iyi performans çıktısının 1 ml/dak besleme debisi ile 2,09 mW/cm<sup>2</sup> olduğu görülmüştür. Dolayısı ile Şekil 4.7.'den de açıkça görüldüğü gibi bu katalizör yüklemesine sahip 1 numaralı metal ağdan oluşturulmuş elektrota sahip yakıt hücresi için optimum yakıt besleme debisi 1 ml/dak.'dır.



Şekil 4.7. 0,3 mg/cm<sup>2</sup>'lik Pd yükleme oranına sahip 1 numaralı metal ağ gaz difüzyon elektrotunun hücre performans çıktıları (Anot: 1 mg/cm<sup>2</sup>, Yakıt: %4 NaBH<sub>4</sub> + %12 NaOH (%ağ) yakıt çözeltisi bileşiminde 1 ml/dak yakıt, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117)

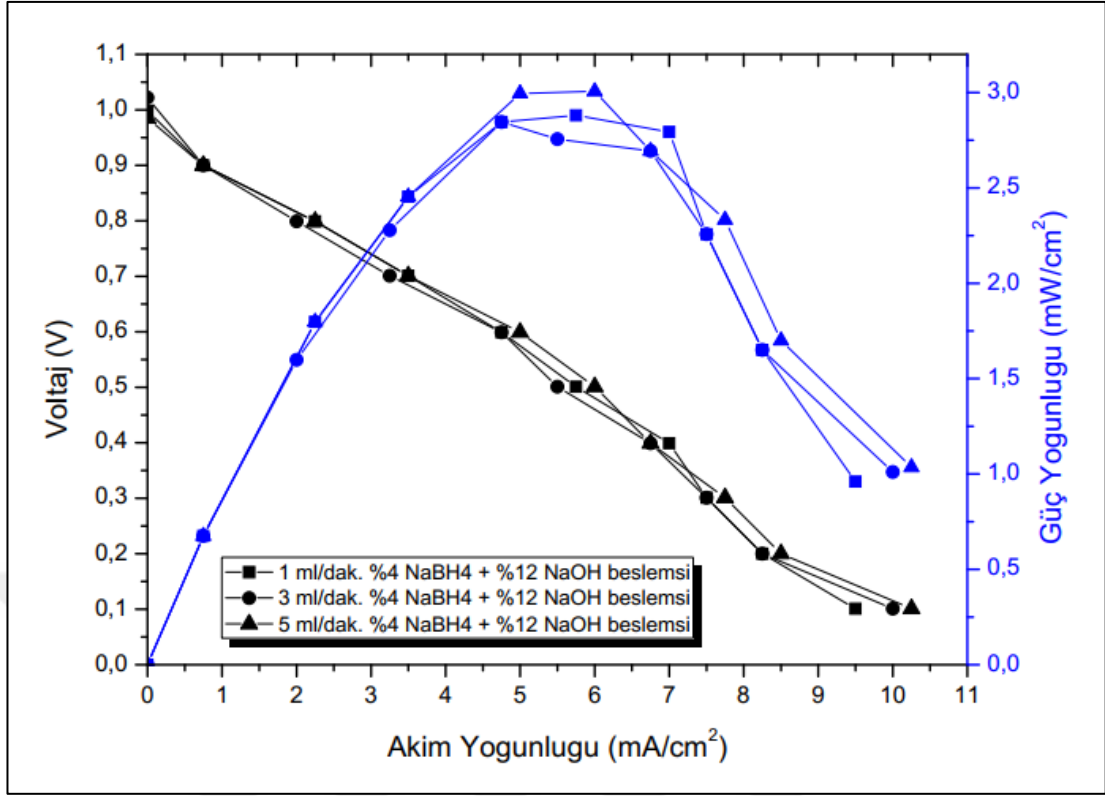
Şekil 4.8. 0,3 ml/cm<sup>2</sup> Pd yüklemesine sahip 1, 3 ve 5 ml/dak yakıt debisi ile beslenen 2 numaralı paslanmaz çelik ağın tek hücre testinin aktivasyon ve polarizasyon eğrileri verilmiştir. Eğriden de görüldüğü üzere yaklaşık 0,8 V'a kadar aktivasyon eğrisi aynı ilerlemiştir ve aynı güç çıktısı sağlanmıştır. Bu elektrota sahip yakıt hücresi de düşük akım yoğunluklarında bu üç yakıt besleme debisinde de aynı güç çıktısını sağlamıştır, yüksek akım yoğunluklarında ise 1 ml/dak. yakıt besleme debisi daha yüksek performans sağlamıştır. Bu metal ağ elektrot gerçekleştirilen deneylerde en yüksek güç çıktısı 1 ml/dak. yakıt besleme debisinde 2,505 mW/cm<sup>2</sup> olarak göstermiştir.



Şekil 4.8. 0,3 mg/cm<sup>2</sup>'lik Pd yükleme oranına sahip 2 numaralı metal ağ gaz difüzyon elektrotunun hücre performans çıktıları (Anot: 1 mg/cm<sup>2</sup>, Yakıt: %4 NaBH<sub>4</sub> + %12 NaOH (%ağ) yakıt çözeltisi bileşiminde 1 ml/dak yakıt, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117)

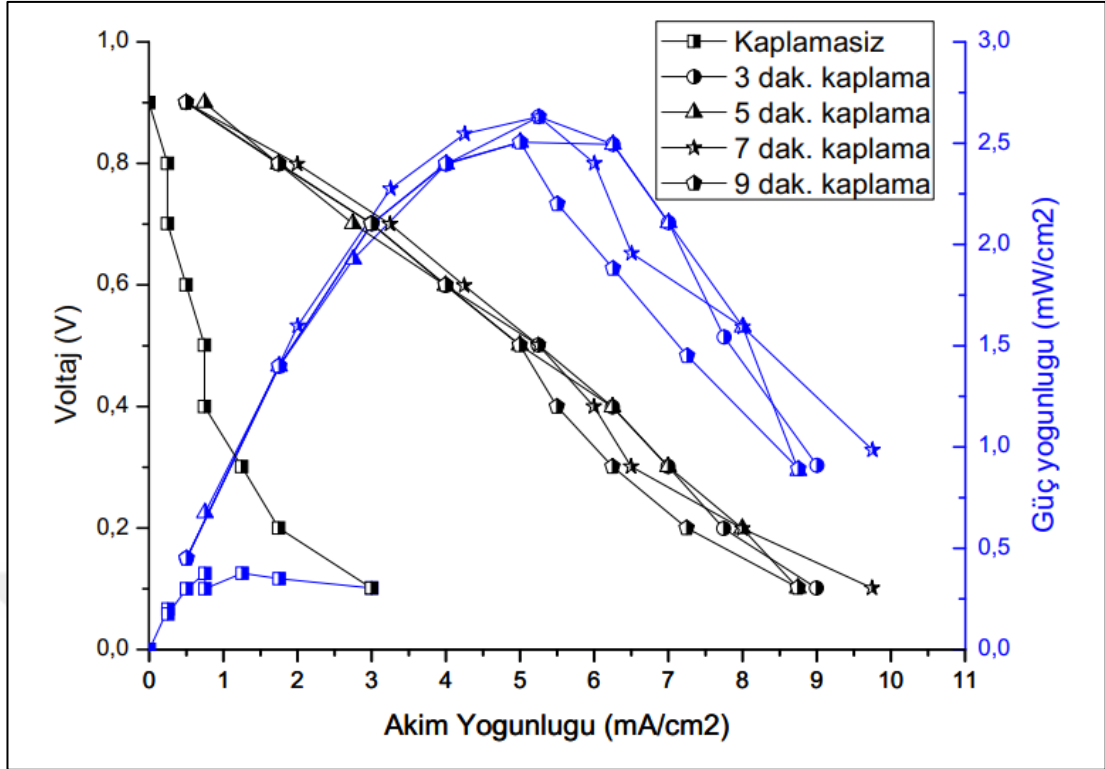
Şekil 4.9. 0,3 ml/cm<sup>2</sup> Pd yüklemesine sahip 1, 3 ve 5 ml/dak yakıt debisi ile beslenen 3 numaralı paslanmaz çelik ağın tek hücre testinin aktivasyon ve polarizasyon eğrileri verilmiştir. Eğriden de görüldüğü üzere 0,6 V'a kadar aktivasyon eğrisi aynı ilerlemiştir ve aynı güç çıktısı sağlanmıştır. Bu elektrota sahip yakıt hücresi de düşük akım yoğunluklarında üç yakıt besleme debisinde de aynı güç çıktısını sağlamıştır. Gerçekleştirilen testlerde bu elektrota sahip yakıt hücresi en yüksek performansı 5 ml/dak yakıt besleme debisinde 3,006 mW/cm<sup>2</sup>'dir. Yakıt besleme debisine bağlı hücre performansında büyük farklar görülmediğinden, 1 ml/dak.'lık yakıt besleme debisinin seçilmesinin bu hücre için optimum ve yeterli olacağı düşünülmektedir.

İncelenen test sonuçları ile bu üç elektrot yapısında da yakıt besleme debisinin hücre güç çıktısında radikal farklar sağlamadığı görülmüştür. Büyük farklar görülmese de iyi hücre güç çıktısını 1 ml/dak. yakıt besleme debisinin sağladığı görülmüştür. Gerçekleştirilen testlerin sonuçlarında, radikal farklar görülmemesinin nedeninin yakıt hücresinin aktif alanının küçüklüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.9. 0,3 mg/cm<sup>2</sup>'lik Pd yükleme oranına sahip 3 numaralı metal ağ gaz difüzyon elektrotunun hücre performans çıktıları (Anot: 1 mg/cm<sup>2</sup>, Yakıt: %4 NaBH<sub>4</sub> + %12 NaOH (%ağ) yakıt çözeltisi bileşiminde 1 ml/dak yakıt, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117)

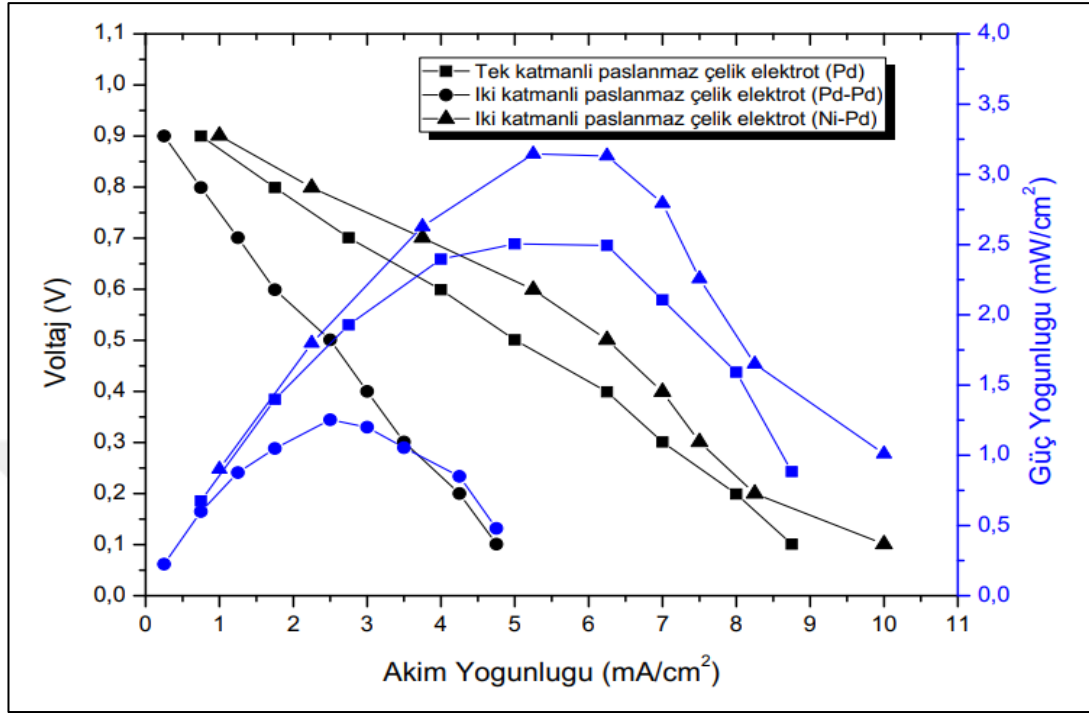
Şekil 4.10.'de değişik kaplama sürelerinde Pd yüklemesi yapılan 2 numaralı paslanmaz çelik elektrotların tek hücre test sonuçları görülmektedir. Pd katalizör yüklemesi hücre performansında yaklaşık 6 katı kadar artış görülmesine neden olmuştur. Kaplama süresine bağlı hücre performans çıktısı irdelenecek olursa; yakıt hücresinin küçük boyutlarda olması sebebiyle katalizör yüklemesinin etkileri bariz bir şekilde gözlemlenemese de 3 ve 5 dakika kaplama süresinin benzer sonuçlar gösterdiği bu iki elektrotun hücre güç çıktıları benzer olduğundan 3 dak. kaplamalı elektrotu tercih etmenin daha doğru olacağı, kaplama süresinin 7 dak.'ya çıkarılmasının hücre performansının artmasına neden olduğu görülmüştür. Kaplama süresinin 9 dak.'ya çıkarılması kaplama kalitesinin azalmasına neden olduğundan dolayı hücre performansında da azalma meydana gelmiştir. İlgili metal ağlar değişik yakıt besleme debilerindeki sağladığı en yüksek hücre performansı 2,76 mW/cm<sup>2</sup>'dir.



Şekil 4.10. Değişik Pd kaplama yüzdesinde kaplanan 2 numaralı metal ağ katot elektrotların sergilediği tek hücre performansları (Anot: 1 mg/cm<sup>2</sup>, Yakıt: %4 NaBH<sub>4</sub> + %12 NaOH yakıt çözeltisi bileşiminde (%ağ) 1 ml/dak yakıt besleme debisi, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117)

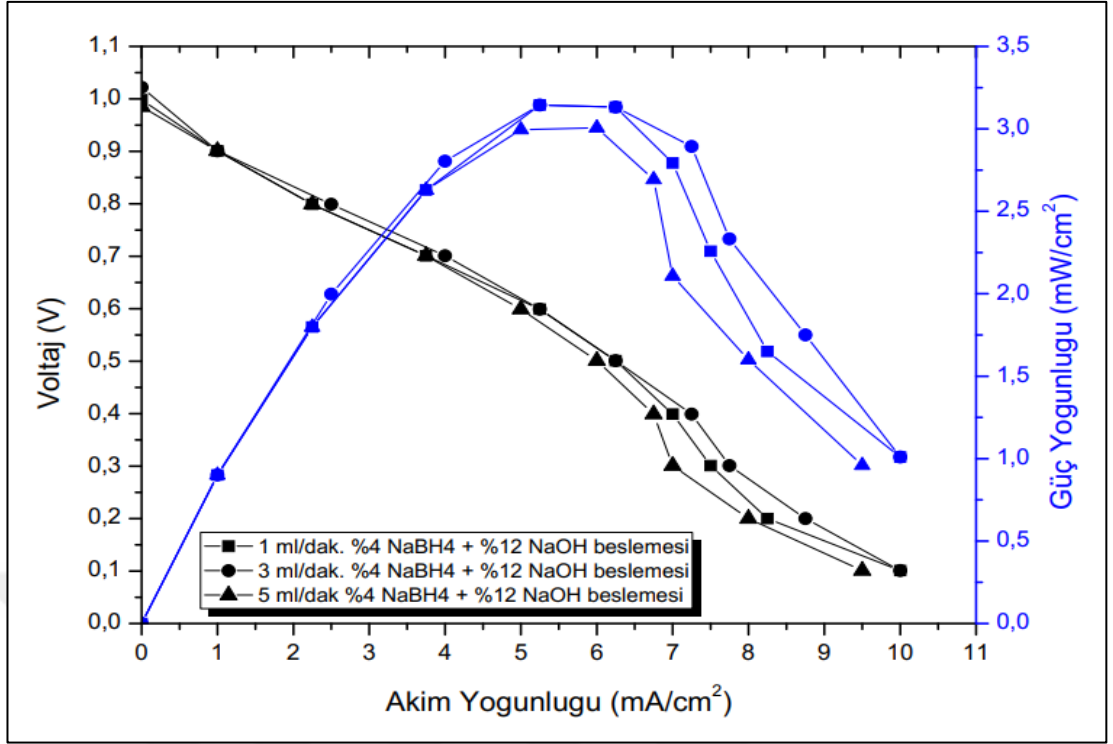
Şekil 4.11.'de 5 dakika Pd yüklenmiş 2 numaralı paslanmaz çelik metal ağ elektrot ve 5 dakika Ni yüklemesi yapılmış 4 numaralı metal ağ elektrotların tek ve iki katmanlı konfigürasyonlarına sahip, 1 ml/dak yakıt besleme debisi ile beslenen tek hücre güç çıktıları verilmiştir. İki katman elektrot yapısında hücre içerisindeki gaz birikmesi nedeni ile aşınmalar kaplamada kalkmalar gerçekleşeceği tahmin ediliyordu. Düşünüldüğü gibi, Pd kaplı elektrotun tek ve iki katmanlı kullanılmasında iki katmanlı elektrot koşullandırma sırasında ilk başlarda yüksek güç sağlasa da hücre çalışması sırasında hücre içerisinde gaz basıncının yükselmesi ile kaplamada kopmalar meydana getirerek koşullandırma sonuna kadar tek katmanlı elektrottan daha düşük güç çıkışı sağlar hale gelmiştir. Hücre testlerinde tek katmanlı 5 dakika Pd kaplanmış metal ağ elektrotlu hücrede 0,971 V OCV değeri elde edilmişken, iki katmanlı Pd kaplanmış metal ağ elektrotta OCV değeri 0,950 V elde edilmiştir. Elektrolit tarafında 5 dakika Pd kaplanmış 2 numaralı metal ağ, akış dağıtıcı grafit plaka tarafında 5 dakika Ni kaplanmış 4 numaralı metal ağ kullanılan yakıt hücresinin gerçekleştirilen tek hücre testlerinde 3,14 mW/cm<sup>2</sup> 'lik en yüksek güç çıktısını sağladığı görülmüştür. Bu üç elektrot yapısı içinden en yüksek güç çıktısını veren Pd-Ni paslanmaz çelik ağ elektrotun OCV değeri tek katmanlı elektrotla eşit

çıkmıştır. Yüksek güç çıktısı elektrotun iletkenliği ve aktif alanın yüksekliği sebebiyle meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.11. Tek ve iki katmanlı katot elektrotların sağladığı tek hücre performansları (Anot: 1 mg/cm<sup>2</sup>, Yakıt çözeltisi bileşimi (%ağ): %4 NaBH<sub>4</sub> + %12 NaOH, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117)

Şekil 4.12.'de yukarıda en yüksek hücre güç çıktısını sağladığı tespit edilen Ni-Pd paslanmaz çelik elektrotunun, değişken debilerde (1, 3, 5 ml/dak.) performansı incelenmiştir. 0,9 V' a kadar aktivasyon eğrilerinin debi ile değişmediği ve eşit güç çıktısı verdiği gözlemlenmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında ise yakıt besleme debisi arttıkça güç yoğunluğu azalmaktadır. Bunun nedeninin, yakıt hücresi içerisinde gerçekleşen tepkimenin yakıt beslenmesine bağlı değil de kimyasal aktiviteye bağlı gerçekleşmesinden olduğu düşünülmektedir. Debinin yükselmesi ile yüksek akım yoğunluğunda daha düşük güç çıktısının elde edilmesinin nedeni yakıt hücresi içerisindeki kimyasal tepkime atıklarının iyi bir şekilde tahliye edilememesinin olabileceği düşünülmektedir. Diğer debinin performansa etkisini mukayese ettiğimiz çalışmalardaki gibi görece olarak en iyi performansı 1 ml/dak'da yakıt beslemede elde edilmiştir.



Şekil 4.12. İki katmanlı Ni-Pd paslanmaz çelik ağ katot elektrotun yakıt besleme debisine bağlı tek hücre performansları (Anot: 1 mg/cm<sup>2</sup>, Yakıt çözeltisi bileşimi (%ağ): %4 NaBH<sub>4</sub> + %12 NaOH, Oksidant: 0,3 L/dak debide kuru oksijen, Membran: Nafyon 117)

Aynı proje kapsamında (TÜBİTAK 215M255 numaralı proje)beraber çalıştığım Çağlayan [97] ve Saraç [98] 'in çalışmaları ile tez kapsamında elde ettiğim deneysel veriler karşılaştırılacak olursa, metal köpük kullanılan bu çalışmalara göre elde edilen verilerin görece olarak daha düşük olduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda hücre çalışma sıcaklıklarının daha yüksek olması, difüzyon elektrotunun daha yüksek aktif yüzey alana sahip olması ve katalizör yükleme materyalinin de katalizör olduğu hesaba katılınca sonuçların tahmin edilen sonuçlarla benzer seyrettiği görülmektedir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yaptığımız bu çalışma ile, PEMYP, DBHYP ve diğer DSYP'nin literatüründeki metal ağ elektrot çalışmaları göz önünde bulundurularak, metal ağ elektrot kullanımı ile ilgili çalışmalara katkı sağlamak ve literatürdeki boşlukların doldurulmasına az da olsa katkı sağlamak amaçlanmıştır. Yapılan literatür araştırmasında metal ağ elektrot üzerine çok fazla çalışma yürütülmediği tespit edilmiştir. Metal elektrot çalışmalarının büyük bir çoğunluğu metal ağdan ziyade metal köpük üzerine yapıldığı saptanması üzerine, bu tez kapsamında metal elektrot kullanımındaki literatür boşluğunun bir nebze de olsa doldurulması amacı ile, DBHYP'de metal ağ elektrot kullanılabilirliği deneysel olarak incelenmiştir.

Literatürdeki bilgilere dayanarak paslanmaz çelik ağ, DBHYP'nin katot tarafındaki çift fazlı akış olumsuzluklarının önüne geçmek geçebileceği düşüncesi ile katot elektrotu olarak kullanılmıştır. Temin edilen 1, 2 ve 3 sayıları ile numaralandırılmış metal ağlar, sabit banyo sıcaklığı, banyo karıştırma hızı, gerilimlerde, 1, 3, 5, 7 ve 9 dakika gibi değişken kaplama sürelerinde Pd kaplanarak, metal ağ elektrotlar üretilmiştir. İki bölümden oluşan deneysel çalışmamızın çalışmanın ilk kısmında, elektrot katalizör yükleme oranına ve yakıt besleme debisine bağlı hücre güç çıktılarının değişimi incelenmiştir. Deneysel bölümün ikinci kısmında 5 dakika Pd yüklemesine tabi tutulmuş tek ve paralel yerleştirilmiş iki katmanlı metal ağ elektrot, ile 5 dakika Pd kaplamasına tabi tutulmuş 2 numaralı metal ağ ile 5 dakika kaplamaya tabi tutulmuş 4 numaralı metal ağın paralel yerleştirilmesi ile oluşturulmuş iki katmanlı metal elektrotlar performans açısından mukayese edilmiştir. Değerlendirmeler sonucunda tek katmanlı elektrotta sabit Pd yüklemesine sahip elektrotlar arasında metal ağ tel kalınlığının artması hücre performansını artırıcı etki oluşturmuştur. Yakıt besleme debisinin 1, 3 ve 5 ml/dak arasındaki değişimin hücre performansında önemli değişimler oluşturmadığı ve optimum performans için 1 ml/dak yakıt besleme debisinin daha makul olacağı görülmüştür. Deneysel çalışmanın ikinci bölümünde ise en yüksek performansı Ni-Pd iki katmanlı paslanmaz çelik elektrotun sağladığı görülmüştür. Deneysel çalışmamız geniş kapsamlı bir şekilde incelendiğinde, 3,14 mW/cm<sup>2</sup> olaran en yüksek hücre güç çıktısının 1 ml/dak yakıt beslemesi ile beslenen Ni-Pd iki katmanlı elektrot kullanılan hücrede elde edildiği belirlenmiştir.

Çalışmamın, DBHY’de metal ağ elektrot kullanılmasına dair literatürdeki ilk çalışma olması nedeni ile önemli bir girişim olduğunu düşünmekteyim. Kullanılan katalizör yükleme metodunun pek dayanıklı bir kaplama sağlamadığı ve kaplama metodunun değiştirilmesi ile hücre güç çıktısının yükseltilebileceği kanısına varıldı. Gelecek çalışmalarımız için, farklı bir kaplama metodu ile katalizör yüklenmiş metal köpük elektrot kullanılmasının, günümüz yüksek enerji ihtiyaçlarını karşılayan yakıt hücresi oluşturulması için olumlu bir girişim olacağı düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] Abdi H., Nezhad M., Salehimaleh R. R., Chapter 5 - Fuel Cells, Editörler: Gharehpetian G.B., Agah S. M. M., *Distributed Generation Systems: Design, Operation and Grid Integration*, 1. baskı, Elsevier: Butterworth-Heinemann, Birleşik Krallık, 221–301, 2017.
- [2] Breeze P., Chapter 7 - Fuel Cells, Editörler: Breeze P., *Power Generation Technologies*, 3. baskı, Elsevier: Newnes, Boston, 145–171, 2019.
- [3] Gauthier E., Benziger J. B., Gas Management And Multiphase Flow İn Direct Alcohol Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, 2014, **128**, 238–247.
- [4] Ma J., Choudhury N. A., Sahai Y., A Comprehensive Review Of Direct Borohydride Fuel Cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**(1), 183–199.
- [5] Pinto A. M. F. R., Oliveira V. B., Falcão D. S., 5 Other Fuels For Direct Fuel Cells (DFCs), Editörler: Pinto A. M. F. R., Oliveira V. B., Falcão D. S., *Direct Alcohol Fuel Cells for Portable Applications: Fundamentals, Engineering and Advances*, Elsevier: Academic Press, Cambridge, 157-207, 2018.
- [6] Wang W. L., He S. M., Lan C. H., Protective Graphite Coating On Metallic Bipolar Plates For PEMFC Applications”, *Electrochimica Acta*, 2012, **62**, 30–35.
- [7] Wang Z. H., Wang C. Y., Mathematical Modeling Of Liquid-Feed Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**(4), 508-519.
- [8] Arges C. G., Prabhakaran V., Wang L., Ramani V., Bipolar Polymer Electrolyte Interfaces For Hydrogen-Oxygen And Direct Borohydride Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(26), 14312–1432.
- [9] ÇELİK C., Doğrudan Sodyum Borhidrüllü Yakıt Piliinde Proses Parametrelerinin Verim Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2006, 197911.
- [10] O. Okur, Doğrudan Sodyum Borhidrüllü Yakıt Pili Anot ve Katot Elektrokatalizörünün Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2012, 321350.
- [11] C. O. Colpan, Y. Nalbant, ve M. Ercelik, 4.28 Fundamentals Of Fuel Cell Technologies, Editor: Dinçer İ., *Comprehensive Energy Systems*, 1107–1130, 2018.
- [12] Kamarudin S. K., Achmad F., Daud W. R. W., Overview On The Application Of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) For Portable Electronic Devices, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(16), 6902–6916.

- [13] Ling C. Y., Ee S. L., Birgersson E., Three-Dimensional Approximate Analytical Solutions For direct Liquid Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, 2013, **109**, 305–315.
- [14] Ong B. C., Kamarudin S. K., Basri S., Direct Liquid Fuel Cells: A Review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(15), 10142–10157.
- [15] A. Schenk, B. Cermenek, ve V. Hacker, Chapter 5: Other Polymer Electrolyte Fuel Cells, Editörler: Hacker V., Mitsushima S., *Fuel Cells and Hydrogen: From Fundamentals to Applied Research*, 1. baskı, Elsevier Inc., Hollanda: Amsterdam, 91-115, 2018.
- [16] Tan W. C., Saw L. H., Thiam H. S., Xuan J., Cai Z., Yew M. C., Overview Of Porous Media/Metal Foam Application In Fuel Cells And Solar Power Systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **96**(July), 181–197.
- [17] Bagotsky V. S., *Fuel Cells: Problems And Solutions*, 2. baskı. The Electrochemical Society Series, New Jersey, 2012.
- [18] Harper G. D. J., *Fuel Cell Projects For The Evil Genius*, 1. baskı, The McGraw-Hill, -, 2008.
- [19] Gülzow E., Schulze M., 3 Alkaline fuel cells, Editör: Gasik Michael, *Materials For Fuel Cells: A volume In Woodhead Publishing Series In Electronic And Optical Materials*, 1. baskı. Woodhead Publishing, -, 64-100, 2008.
- [20] Ausilio B. D. T., Chen E., Hart D., Hinsberger M., Hongarth M., Stone R., Thompsett D., *Fuel Cell Technology Handbook*, 1. baskı, CRC PRESS, New York, 2002.
- [21] EG&G Technical Services Inc., *Fuel Cell Handbook*, 7. baskı, US Dep. Energy, -, 2004.
- [22] Cermenek B., Ranninger J., Hacker V., Chapter 15: Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell, Editörler: Basile A., Lulianelli A., Dalena F., Veziroğlu T. N., *Ethanol: Science and Engineering*, 1. baskı, Elsevier Inc., -, 383-405, 2018.
- [23] P. Breeze, Chapter 3: The Alkaline Fuel Cell, Editörler: -, *Fuel Cells*, 1. baskı, Elsevier: Academic Press, -, 23–32, 2017.
- [24] Weaver, 5 Fuel Cell Technology Review, Editörler: -, *World Fuel Cells: An Industry Profile with Market Prospects to 2010*, 1. baskı. Elsevier Science, -, 81–96, 2002.
- [25] Sørensen B., Spazzafumo G., 3 Fuel cells. Editörler: -, *Hydrogen And Fuel Cells: Emerging Technologies And Applications*, 3. baskı, Elsevier: Academic Press, -, 107-220, 2018.
- [26] P. Dündar, Katı Oksit Yakıt Pili Uygulamalarında Kullanılmak Üzere Kompozit Elektrolit Sentezi Üzerine Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2018, 506581.

- [27] Yıldızbilir F., Yakıt Pili ile Elektrik Enerjisi Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2006, 185463.
- [28] Blanco M., Wilkinson D. P., Wang H., Perforated Metal Sheets As Gas Diffusion Layers For Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *ECS - The Electrochemical Society Advancing Solid State & Electrochemical Science & Technology*, 2011, **15**(3), 21-24.
- [29] Kannana M. A., Veedu V. P., Munukutla L., Ghasemi-Nejhadb M. N., Nanostructured Gas Diffusion And Catalyst Layers For Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *ECS - The Electrochemical Society Advancing Solid State & Electrochemical Science & Technology*, 2007, **10**(3), 47-50.
- [30] Hussain N., Steen E. Van, Tanaka S., Levecque P., Metal Based Gas Diffusion Layers For Enhanced Fuel Cell Performance At High Current Densities”, *Journal of Power Sources*, 2017, **337**, 18–24.
- [31] Yu E. H., Scott K., Direct Methanol Alkaline Fuel Cell With Catalysed Metal Mesh Anodes, *Electrochemistry Communications*, 2004, **6**(4), 361–365..
- [32] Shao Z. G., Lin W. F., Christensen P. A., Zhang H., Ti Mesh Anodes Prepared By Electrochemical Deposition For The Direct Methanol Fuel Cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, **31**(13), 1914–1919.
- [33] Arisetty S., Prasad A. K., Advani S. G., Metal Foams As Flow Field And Gas Diffusion Layer In Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 2007, **165**(1), 49–57.
- [34] Faghri A., Guo Z., An Innovative Passive DMFC Technology, *Applied Thermal Engineering*, 2008, **28**(13), 1614–1622.
- [35] P. Liu, G.-P. Yin, ve Q.-Z. Lai, “Gold-Plated Ni Mesh As The Gas Diffusion Medium For Air-Breathing Direct Methanol Fuel Cell”, *International Journal of Energy Research*, 2009, **33**(1), 1–7.
- [36] Zhang F., Cheng S., Pant D., Bogaert G. Van, Logan B. E., Power Generation Using An Activated Carbon And Metal Mesh Cathode In A Microbial Fuel Cell, *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(11), 2177–2179.
- [37] Feng C., Wan Q., Lv Z., Yue X., Chen Y., Wei C., One-Step Fabrication Of Membraneless Microbial Fuel Cell Cathode By Electropolymerization Of Polypyrrole Onto Stainless Steel Mesh, *Biosensor & Bioelectronics*, 2011, **26**(9), 3953–395.
- [38] Zhang F., Merrill M. D., Tokash J. C., Saito T., Cheng S., Hickner M. A., Logan B. E., Mesh Optimization For Microbial Fuel Cell Cathodes Constructed Around Stainless Steel Mesh Current Collectors, *Journal Power Sources*, 2011, **196**(3), 1097–1102.
- [39] Gong X. B., You S. J., Wang X. H., Zhang J. N., Gan Y., N. Ren, Q. A Novel Stainless Steel Mesh/Cobalt Oxide Hybrid Electrode For Efficient Catalysis Of Oxygen Reduction In A Microbial Fuel Cell, *Biosensor & Bioelectronics*, 2014, **55**, 237–241.

- [40] Shrivastava N. K., Thombre S. B., Motghare R. V., Wire Mesh Current Collectors For Passive Direct Methanol Fuel Cells, *Journal Power Sources*, 2014, **272**, 629–638.
- [41] Zheng S., Yang F., Chen S., Liu L., Xiong Q., Yu T., Zhao F., Schröder U., Hou H., Binder-Free Carbon Black/Stainless Steel Mesh Composite Electrode For High-Performance Anode In Microbial Fuel Cells, *Journal Power Sources*, 2015, **284**, 252–257.
- [42] Tanaka S., Bradfield W. W., Legrand C., Malan A. G., Numerical And Experimental Study Of The Effects Of The Electrical Resistance And Diffusivity Under Clamping Pressure On The Performance Of A Metallic Gas-Diffusion Layer In Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal Power Sources*, 2016, **330**, 273–284.
- [43] Jung S. P., Kim E., Koo B., Effects Of Wire-Type And Mesh-Type Anode Current Collectors On Performance And Electrochemistry Of Microbial Fuel Cells, *Chemosphere*, 2018, **209**, 542–550.
- [44] Mallick R. K., Thombre S. B., Performance Of Passive DMFC With Expanded Metal Mesh Current Collectors, *Electrochimica Acta*, 2017, **243**, 299–309.
- [45] Wang A., Yuan W., Huang S., Tang Y., Chen Y., Structural Effects Of Expanded Metal Mesh Used As A Flow Field For A Passive Direct Methanol Fuel Cell, *Applied Energy*, 2017, **208**(July), 184–194.
- [46] Yuan W., Su X., Zhuang Z., Huang S., Wang A., Wang Y., Forced Under-Rib Water Removal By Using Expanded Metal Mesh As Flow Fields For Air-Breathing Direct Methanol Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**(42), 19711–19720.
- [47] Arisetty S., Advani S. G., Prasad A. K., Methanol Diffusion Rates Through The Anode Diffusion Layer In Direct Methanol Fuel Cells From Limiting Current Measurements, *Heat Mass And Transfer*, 2008, **44**(10), 1199–1206.
- [48] Skowroński J. Wazny M., A., Nickel Foam-Based Composite Electrodes For Electrooxidation of Methanol, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2005, **9**(12), 890–899.
- [49] J. Chen, H. Zheng, J. Kang, F. Yang, Y. Cao, ve M. Xiang, “An Alkaline Direct Oxidation Glucose Fuel Cell Using Three-Dimensional Structural Au/Ni-Foam As Catalytic Electrodes”, *RSC Advances*, 2017, **7**(5), 3035–3042.
- [50] Niu X., Zhao H., Lan M., Palladium Deposits Spontaneously Grown On Nickel Foam For Electro-Catalyzing Methanol Oxidation: Effect Of Precursors, *Journal Power Sources*, 2016, **306**, 361–368.
- [51] Settari A., Abboudi S., Lebaal N., Effect Of Inert Metal Foam Matrices On Hydrogen Production Intensification Of Methane Steam Reforming Process In Wall-Coated Reformer, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**(27), 12386–12397.

- [52] M. S. Arshad *et al.*, "Nickel Foam Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells With Composite Electrolytes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(34), 22288–22293.
- [53] Chen R., Zhao T. S., Porous Current Collectors For Passive Direct Methanol Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**(13), 4317–4324.
- [54] Wang Y. L., Zhao Y. O., Xu C. L., Zhao D. D., Xu M. W., Su Z. X., Li H. L., Improved Performance of Pd Electrocatalyst Supported On Three-Dimensional Nickel Foam For Direct Ethanol Fuel Cells, *Journal Power Sources*, 2010, **195**(19), 6496–6499.
- [55] Li Y. S., Zhao T. S., A High-Performance Integrated Electrode For Anion-Exchange Membrane Direct Ethanol Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(13), 7707–7713.
- [56] Yi F., Gao Y., Li H., Yi L., Chen D., Lu S., Nitrogen- And Oxygen-Codoped Porous Carbonaceous Foam Templated From High Internal Emulsion As PtRu Catalyst Support For Direct Methanol Fuel Cell, *Electrochimica Acta*, 2016, **211**, 768–776.
- [57] Chen J., Zhao C. X., Zhi M. M., Wang K., Deng L., Xu G., Alkaline Direct Oxidation Glucose Fuel Cell System Using Silver/Nickel Foams As Electrodes, *Electrochimica Acta*, 2012, **66**, 133–138.
- [58] Cao D., Gao Y., Wang G., Miao R., Liu Y., A Direct NaBH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fuel Cell Using Ni Foam Supported Au Nanoparticles As Electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(2), 807–813.
- [59] Atiyeh H. K., Karan K., Peppley B., Phoenix A., Halliop E., Pharoah J., Experimental Investigation Of The Role Of A Microporous Layer On The Water Transport And Performance Of A PEM Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2007, **170**(1), 111–121.
- [60] Cindrella L., Kanan A. M., Lin J. F., Saminathan K., Ho Y., Lin C. W., Wertz J., Gas Diffusion Layer For Proton Exchange Membrane Fuel Cells-A Review, *Journal of Power Sources*, 2009, **194**(1), 146–160.
- [61] Fadzillah D. M., Rosli M. I., Talib M. Z. M., Kamarudin S. K., Daud W. R. W., Review On Microstructure Modelling Of A Gas Diffusion Layer For Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **77**(November), 1001–1009.
- [62] Kandlikar S. G., See E. J., Koz M., Gopalan P., Banerjee R., Two-Phase Flow In GDL And Reactant Channels Of A Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *International Journal Hydrogen Energy*, 2014, **39**(12), 6620–6636.
- [63] Majlan E. H., Rohendi D., Daud W. R. W., Husaini T., Haque M. A., Electrode For Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **89**(June 2018), 117–134.
- [64] Oliveira V. B., Pereira J. P., Pinto A. M. F. R., Effect Of Anode Diffusion Layer (GDL) On The Performance Of A Passive Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)", *International Journal Hydrogen Energy*, 2016, **41**(42), 19455–19462.

- [65] Omrani R., Shabani B., Review Of Gas Diffusion Layer For Proton Exchange Membrane-Based Technologies With A Focus On Unitised Regenerative Fuel Cells, *International Journal Hydrogen Energy*, 2019, **44**(7), 3834–3860.
- [66] Qi Z., Kaufman A., Improvement Of Water Management By A Microporous Sublayer For PEM Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 2002, **109**(1), 38–46.
- [67] Hartnig C., Jörissen L., Lehnert W., Scholta J., 5 Direct Methanol Fuel Cells, Editörler: Gasik M., *Materials For Fuel Cells: A Volume In Woodhead Publishing Series In Electronic And Optical Materials*, 1. baskı, Woodhead Publishing, Cambridge, 343–357, 2017.
- [68] Bidault F., Brett D. J. L., Middleton P. H., Abson N., Brandon N. P., A New Application For Nickel Foam In Alkaline Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(16), 6799–6808.
- [69] Yi P., Peng L., Lai X., Li M., Ni J., Investigation Of Sintered Stainless Steel Fiber Felt As Gas Diffusion Layer In Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(15), 11334–11344.
- [70] Yang W., Yang S., Sun W., Sun G., Xin Q., Nanostructured Palladium-Silver Coated Nickel Foam Cathode For Magnesium-Hydrogen Peroxide Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, 2006, **52**(1), 9–14.
- [71] Shao Z. G., Lin W. Zhu F., F., Christensen P. A., Zhang H., Yi B., A Tubular Direct Methanol Fuel Cell With Ti Mesh Anode, *Journal of Power Sources*, 2006, **160**(2), 1003–1008.
- [72] Kim J., Cunningham N., Development Of Porous Carbon Foam Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(8), 2291–2300.
- [73] Park J. E., Lim J., Kim S., Choi I. Ahn C. Y., Hwang W., Lim M. S., Cho Y. H., Sung Y. E., Enhancement Of Mass Transport In Fuel Cells Using Three-Dimensional Graphene Foam As Flow Field, *Electrochimica Acta*, 2018, **265**, 488–496.
- [74] Coralli A., Sarruf B. J. M., Miranda P. E. V., Osmieri L., Specchia S., Minh N. Q., Chapter 2 Fuel Cells, Editörler: Miranda P. E. V., *Science And Engineering Of Hydrogen-Based Energy Technologies: Hydrogen Production And Practical Applications In Energy Generation*, 1. baskı, Elsevier: Academic Press, California, 39–122, 2019.
- [75] Sørensen B., Spazzafumo G., 4 - Fuel Cell System, Editörler: Sørensen B., Spazzafumo G., *Hydrogen And Fuel Cells Emerging Technologies And Applications*, 3. baskı, Elsevier: Academic Press, Cambridge, 221-272. 2018.
- [76] Ma J., Sahai Y., Buchheit R. G., Direct Borohydride Fuel Cell Using Ni-Based Composite Anodes, *Journal Power Sources*, 2010, **195**(15), 4709–4713.



- [77] Avcı Ç., Formik Asit Yakıt Pili Sisteminde Kullanılan CoAuPd Katalizörlerin Elektrobiriktirme Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2018, 517506.
- [78] Yalaz E., Gadolinyum Katkılı ZrO<sub>2</sub> Katı Elektrolitlerin Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Yakıt Pili Uygulaması, Doktora Tezi, Mersin Üniveritesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2018, 507156.
- [79] Winterbone D. E., Turan A., Chapter 21: Fuel Cells, Editörler: Winterbone D. E., Turan A., *Advanced Thermodynamics For Engineers*, 2. baskı, Elsevier: Butterworth-Heinemann, Oxford, 497–527, 2015.
- [80] Yılmaz C., Bipolar Plaka Gaz Akış Kanalı Desen Tasarımının PEM Yakıt Pili Performansına Etkisi , Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2018, 510071.
- [81] M. C. Williams, Chapter 2 Fuel Cells, Editörler: Shekhawat D., Spivey J. J., Berry D. B., *Fuel Cells: Technologies For Fuel Processing*, 1. baskı, Elsevier Science, Amsterdam, 11–27, 2011.
- [82] Topcu A., Katı Oksit Yakıt Pili İnterkonnektörlerinin Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretimi ve Performanslarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2017, 467947.
- [83] Karadağ Ç. İ., Direct Borohydride Fuel Cell, Editörler: Jianliang W., Xianyou W., *Reference Module In Materials Science And Materials Engineering*, 1. baskı, China Academic Journals Electronic , Research Gate, 1427–1432, 2008.
- [84] Li Z. P., Liu B. H., Arai K., Suda S., A Fuel Cell Development For Using Borohydrides As The Fuel, *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**(7), 868-872.
- [85] Liu B. H., Li Z. P., Suda S., Electrocatalysts For The Anodic Oxidation Of Borohydrides, *Electrochimica Acta*, 2004, **49**(19), 3097–3105.
- [86] Li Z. P., Liu Z. X., Qin H. Y., Zhu K. N., Liu B. H., Performance Degradation Of A Direct Borohydride Fuel Cell, *Journal Power Sources*, 2013, **236**, 17–24.
- [87] Asthana R., Kumar, A., Dahotre N. B., 5 Coatings And Surface Engineering, Editörler: Asthana R., Kumar, A., Dahotre N. B., *Materials Processing and Manufacturing Science*, 1. baskı, Elsevier: Butterworth-Heinemann, Oxford, 313–395, 2006.
- [88] Sasi A., Mondal M., Dayal S., Kumar S., Electro Deposition Of Nickel-Alumina Composite Coating, *Materials Today: Proceedings*, 2015, **2**(4–5), 3042–3048.
- [89] Rao C. R. K., Trivedi D. C., Chemical And Electrochemical Depositions Of Platinum Group Metals And Their Applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, **249**(5–6), 613–631.

- [90] Prof. Dr. Alp, A., Elektrolitik Metal Kaplama, DOCPLAYER, <https://docplayer.biz.tr/18034369-Elektrolitik-metal-kaplama.html>, (Ziyaret tarihi: 05.Aralık.2019).
- [91] V. Berk, Yüzey İşlemler Teknolojileri I, [www.teknokaplama.com](http://www.teknokaplama.com), <http://www.teknokaplama.com/teknikbilgi/yuzeyislemsteknolojileri.pdf>, (Ziyaret tarihi: 04.Aralık.2019).
- [92] Hurley S. A., 17 - Coatings, Editörler: Newman J., Choo B. S., *Advanced Concrete Technology*, 1. baskı, Elsevier: Butterworth-Heinemann., Oxford, 382-437, 2003.
- [93] Devivier C., Tagliaferri V., Trovalusci F., Ucciardello N., Mechanical Characterization Of Open Cell Aluminium Foams Reinforced By Nickel Electro-Deposition, *Materials & Design*, 2015, **86**, 272–278.
- [94] Kanani N., Electrolytes For The Deposition Of Metal Coatings, Editör: -, *Electroplating- Basic Principles, Processes And Practice*, 1. baskı, Elsevier Science, Amsterdam, 55–84, 2004.
- [95] Shipway P. H., 3 The Range Of Surface Coating Methods, Editör: Mellor B. G., *Surface Coatings For Protection Against Wear*, 1. baskı, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 79-100, 2006.
- [96] Yli-Pentti A., 4.11 Electroplating and Electroless Plating, Editörler: Hashmi S., Bayraktar E., Batalha G., Brabazon D., Buggy M., Choudhury I. A., Diamond D., Haseeb A. S. M. A., Mridha S., Olabi A., Pomeroy M., Silva M. P., Sulaiman S., Yilbas B., Zavaglia C., *The Curated Reference Collection In Materials Science And Materials Engineering*, 4. baskı. Reference Module In Materials Science And Materials Engineering, ABD, 277-306 , 2019.
- [97] Çağlayan İ., Pd-Zn Kaplı Bakır Köpük Kullanımının Doğrudan Borhidrür Yakıt Pili Performansına Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2019, 598571.
- [98] Saraç B., Paladyum Kaplı Nikel Köpüğün Doğrudan Borhidrür Yakıt Pili Performansa Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2019, 598700.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Aydın S.**, Çağlayan I., Saraç B., Saraç H. İ., Çelik C., Sıvı Yakıt Hücreleri İçin Metal Köpüğe Genel Bakış Açısı, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 23-25 2018.



## **ÖZGEÇMİŞ**

1995 yılında İstanbul'da doğdu. 2012 yılında Nesrin Uçmaklıoğlu Lisesinden mezun oldu ve aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi Makine Mühendisliği Lisans eğitimine başladı. 2017 yılında, makine mühendisliği lisans eğitiminden 2017 Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölüm Üçüncülüđü derecesi ile mezun oldu. 2017 yılında başlamış olduğu Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

