



**Bu bir MMO
yayıdır**

MMO bu yayındaki ifadelerden, fikirlerden, toplantıda çıkan sonuçlardan, teknik bilgi ve basım hatalarından sorumlu değildir.

AKAN ELEKTROLİTLİ-DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLİNİN ÜÇ BOYUTLU MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ

**ÖMER FARUK ATACAN
UĞUR GENÇALP
CAN ÖZGÜR ÇOLPAN
DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**

AKAN ELEKTROLİTLİ-DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLİNİN ÜÇ BOYUTLU MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Ömer Faruk ATACAN
Uğur GENÇALP
Can Özgür ÇOLPAN

ÖZET

Doğrudan Metanollü Yakıt Pili (DMYP) gelecekte düşük güç gerektiren taşınabilir uygulamalarda kullanılabilecek olan en uygun yakıt pildir. Ancak bunun önündeki en önemli engel anottan katoda gerçekleşen metanol geçişidir. Bu geçiş hem yakıt israfına hem de reaksiyonun gerçekleştiği aktif alanı azaltarak pil performansını azaltmaktadır. Bu geçişi engellemek için yeni bir tasarım olan Akan Elektrolitli-Doğrudan Metanollü Yakıt Pili (AE-DMYP) önerilmektedir.

Bu çalışmada, üç boyutlu tek fazlı AE-DMYP ticari bir yazılım olan Comsol Multiphysics 5 ile modellenerek çeşitli parametrelerin pil performansına etkisi incelenecektir. Modelleme yapılırken süreklilik, momentum, metanol, su ve oksijen türlerinin taşınımı gibi ana denklemler ve yardımcı denklemler birleştirilecektir. Yapılan modelleme Carleton Üniversitesi'nde bulunan test istasyonunda yapılan deneysel çalışmalarla doğrulanacaktır. Metanol konsantrasyonu, metanol ve oksijen akış hızları ve sıcaklığın, yakıt pilinin polarizasyon eğrisine ve güç yoğunluğuna etkisi incelenecektir.

Anahtar Kelimeler: Metanol, akan elektrolit, doğrudan metanollü yakıt pili, modelleme, polarizasyon

ABSTRACT

Direct methanol fuel cells (DMFCs) are a promising technology to produce power for small-scale applications. One of the shortcomings of DMFCs is the unwanted crossover of methanol from the anode to cathode during operation. This methanol crossover leads to a reduction in the power density and the electrical efficiency of the cell. In order to circumvent the issue of the methanol crossover proposed a novel DMFC concept by introducing a flowing electrolyte (e.g., diluted sulfuric acid, $H_2SO_4 + H_2O$), reducing the methanol crossover from the electrolyte compartment by means of convection mechanisms.

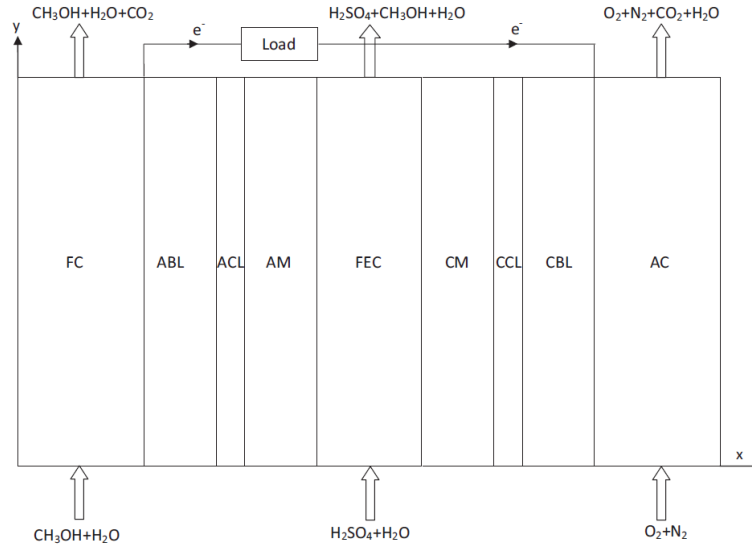
In this study, the performance characteristics of a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell (FE-DMFC) and a direct methanol fuel cell (DMFC) are evaluated by computer simulations by COMSOL MULTIPHYSICS 5; and results are compared to experimental data found in the literature. When modeling, couple the equations describing the transport phenomena in the fuel cell. These equations are charge (proton and electron) balance, continuity, momentum, conservation of chemical species (methanol, water, and oxygen) and other auxiliary equations (e.g. Butler-Volmer equation). The model developed is first validated with some experimental data found in Carleton University test station. Study the effect of several key input parameters such as thickness of flowing electrolyte channel, flowing electrolyte channel flow rate. As a result of these parametric studies, the polarization curve, power density, and the distributions of the species concentrations are evaluated for these parameters.

Keywords: Methanol, direct methanol fuel cell, flowing electrolyte, modelling, polarization

1.GİRİŞ

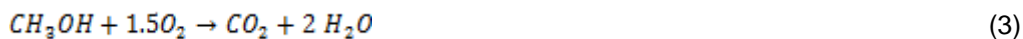
Doğrudan metanollü yakıt pilleri elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik enerjisi üreten cihazlardır. [1] Sıvı metanol kullanılması ile birlikte basitliği, sağlamlığı ve yüksek enerji yoğunluğu ile gelecekte taşınabilir güç uygulamalarında kullanılabilecek teknolojilerden birisidir.[2] Dezavantajları olarak parçalarının pahalı olması, düşük güç yoğunluğu ve düşük elektrik verimi söylenebilir. Düşük güç yoğunluğunun en önemli sebepleri yavaş gerçekleşen anot reaksiyonları ve anot tarafından katot tarafına gerçekleşen metanol geçiştir. Bu metanol geçişini engellemek için yapılan uygulamalardan en önemlisi Kordesch ve arkadaşları tarafından geliştirilen Akan-elektrolitli doğrudan metanollü yakıt pildir. [3,4,5]

Akan-elektrolitli doğrudan metanollü yakıt pili şekil 1. de şematik olarak gösterilmektedir. Yakıt pili anot ve katot destek tabakaları, anot ve katot katalist tabakaları (ACL ve CCL), anot ve katot membranları (AM ve CM), akan elektrolit, yakıt ve oksijen kanalından oluşmaktadır (FC ve AC) [6]. Anot ve katot membranlar akan elektrolit ile katalist tabakaları birbirinden ayırmaktadır. Yapısından ötürü membranlar metanol geçişine izin vermektedir. Bu geçiş akan elektrolit tabakası (FEC) ile engellenebilmektedir. Bu geçişin engellenmesi ile ohmik polarizasyon artmaktadır. [7] Ayrıca geçiş olması durumunda metanol katot tarafında O₂ ile reaksiyona girmekte ve CO₂ kabarcıkları oluşturarak aktif alanda azalmaya ve buna bağlı olarak voltaj düşümüne neden olmaktadır.



Şekil 1. Akan-elektrolitli doğrudan metanollü yakıt pilinin şematik gösterimi [2]

DMFC çalışma prensibi: seyreltilmiş metanol çözeltisi, yakıt kanalı girişindeki DMFC girer ve ACL (örn. Pt-Ru / C), ABL (örneğin, karbon kumaşı veya karbon kağıdı) boyunca yayılır. Bu katmanda, Denklem gösterilen elektrokimyasal reaksiyon (1) meydana gelir. Oluşan iyonlar birbirlerine ters yönde hareket ederler. Protonlar membran (örneğin Nafion®) aracılığıyla CCL'a iletilir, elektronlar ise sırasıyla ABL ve CBL (örneğin, karbon kumaşı veya karbon kağıdı) üzerinden CCL tabakasına ulaşır. (2) numaralı denklemde görülebileceği gibi transfer olan iyonlar CCL tabakasında hava kanalından ve CBL üzerinden yayılan oksijen ile reaksiyona girer. Bu reaksiyona ek olarak, zar üzerinden geçen metanol aynı zamanda oksijen ile reaksiyona denklem (3)'teki gibi girer. Böylece denklem (2)'de gösterilen reaksiyon için etkin alanını azalmış olur ve bu istenmeyen geçiş ek bir gerilim kaybına neden olur. [10]



Yakıt pillerinde performansa birçok parametrenin etkisi bulunmaktadır. Bu parametrelerin etkisi modelleme yapılarak incelenebilir. Literatürde bu konu ile çalışmalar yapılmıştır. Çolpan [8] 1 boyutlu modelleme üzerinde metanol konsantrasyonu ve akan elektrolit debisi üzerinde çalışmıştır. 1 molar metanol konsantrasyonu ve 10 ml/dk değerlerinde en iyi sonuçları elde etmiştir. Çolpan [7] 2 boyutlu modelleme ile farklı yakıt ve hava giriş hızları, farklı akan elektrolit hacimsel debileri için modellemeler yapmıştır. Hızlardaki ve hacimsel debi değerlerindeki belirli ölçülerdeki artışın yakıt pili performansını yükselttiği görülmüştür. Ayrıca David [1] 1 boyutlu model üzerinde metanol konsantrasyonu, akan elektrolit kanalı akışkan debisi, akan elektrolit kanalı genişliğinin performansa etkileri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan modelleme sonucunda 0.6 mm akış kanalı genişliğinin 4 mm akış kanalı genişliğine göre oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Literatürde Akan-elektrolitli doğrudan metanollü yakıt pilleri üzerinde 1 ve 2 boyutlu çalışmalar olmasına karşın 3 boyutlu çalışma yeteri kadar bulunmamaktadır. Yakıt pili transfer olaylarının detaylı olarak incelenmesinde 3 boyutlu modelleme önemlidir. Bu projede Comsol Multiphysics 5 yazılımı kullanılarak 3 boyutlu tek fazlı modelleme yapılacak, tasarım ve çalışma parametrelerinin performansa etkisi incelenecektir.

2. DENEYSEL YAKLAŞIM

Akan-elektrolitli doğrudan metanollü yakıt pili doğrudan metanollü yakıt pilinden daha farklı bir yapıya sahiptir. Akan elektrolit kısmı anot ve katot membranlar arasına yerleştirilmektedir. Bu çalışmadaki deneysel yaklaşım olarak Carleton Üniversitesi'nde yapılan deneysel çalışma verileri alınmıştır. Yapılan deneysel modelde destek tabakaları olarak karbon kumaşları(Toray TGP-H-090) kullanılmıştır. Membran olarak Nafion 117 (Dupont Canada), katalist tabakalarda 2.7 mg/cm² Pt ve 1.2 mg/cm² Ru anot kısmı için ve 2 mg/cm² Pt katot kısmı için kullanılmıştır. Membran elektrot birleşimi sıcak pres kullanılarak üretilmiştir. Bu değerler için deneyler yapılarak elde edilen polarizasyon eğrileri Comsol Multiphysics yazılımı ile elde edilecek olan eğrilerin doğrulanmasında kullanılacaktır.

Sızıntıları önlemek için akış kanalı ile membran arasına teflon levhalar koyulmuştur. Viton sızdırmazlık elemanı anot ve katot membranlar ile akan elektrolit kanalı arasına yerleştirilerek bu kısımda da sızdırmazlık sağlanmıştır. Yakıt pili 6 adet paslanmaz çelik cıvata ile 6.78 Nm'lik bir tork ile bağlanmıştır. Anot ve katot akış kanalları paralel serpantin olarak tasarlanmıştır. Deney boyunca metanol solüsyon debisi 5 ml/dk ve hava debisi 600 ml/dk olarak korunmuştur.

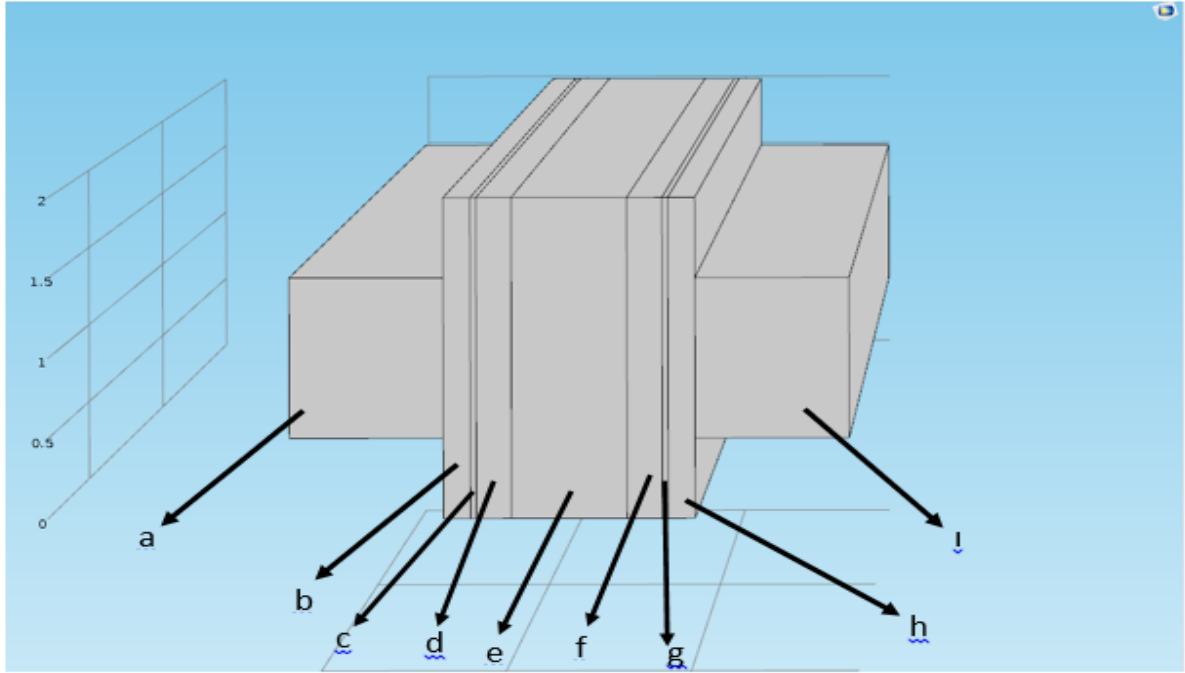
3. MODELLEME

3 boyutlu bu modelleme çalışmasında, ticari bir yazılım olan COMSOL Multiphysics programı Şekil 2. de görülen yakıt pilinin simülasyonunda kullanılmıştır. Modelleme yapılırken proton ve elektron taşınımı, süreklilik, momentum ve metanol su ve oksijen türlerinin korunumu denklemleri, yardımcı denklemlerle birleştirilerek 3 boyutlu AE-DMYP ' nin modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu modelleme ilgili detaylar alt kısımlarda sunulmuştur.

Bu modellemenin gerçekleşmesi için kabul edilen temel varsayımlar aşağıdaki gibidir:

- Bir tabakadaki protonik ve elektronik iletkenliklerdeki değişiklikler ihmal edilmiştir.
- CO₂ kabarcıkları ve su buharı oluşumu ihmal edilmiştir (tek fazlı modelleme yapılmıştır).
- Membranlar tamamen sulu haldedir.
- Metanol katot membranı ve katot katalizör tabakası kesişiminde tamamen harcanmıştır.
- Kanal eğriliğinin etkileri hesaba katılmamıştır.
- Elektrolit kanalındaki akım tamamen oluşmuş laminer akımdır.
- Yakıt pili izotermaldir.
- Yakıt pili kararlı hâl durumunda işlemektedir

Şekil 2 'de çizilen AE-DMYP temel bileşenleri şu şekildedir; yakıt kanalı (YK), anot destek tabakası (ADT), anot membran (AM), akan elektrolit kanalı (AEK), katot membran (KM), katot katalist tabakası (KKT), katot destek tabakası (KDT) ve hava kanalı (HK) . Yakıt pilinin yakıt kanalından beslenen metanol su solüsyonu karbon kumaşından oluşan anot destek tabakasının içine doğru difüz etmektedir ve buradan Pt ile Ru'dan oluşan anot katalizör tabakasına (AKT) ulaşmaktadır. Bu tabakada proton ve elektronlar oluşmaktadır. Denklem (1)'de AKT'da gerçekleşen reaksiyon gösterilmiştir.



Şekil 2. Akan-elektrolitli doğrudan metanollü yakıt pili
(a. YK, b. ADT, c. AKT, d. AM, e. AEK, f. KM, g. KKT, h. KDT, i.HK)

AKT'de oluşan protonlar, Nafion®'dan yapılmış anot ve katot membranlarından (AM ve KM) ve seyreltik sülfürik asit solüsyonunun bulunduğu akan elektrolit kanalından (AEK) geçtikten sonra Pt'den oluşan katot, katalizör tabakasına (KKT) ulaşmaktadır. AKT'de oluşan elektronlar ise ADT'nin içinden difüz etmektedirler ve harici yük aracılığıyla katot destek tabakasından (KDT) geçip KKT'ye ulaşmaktadır. Protonlar ve elektronlar KKT'ye ulaştıklarında, hava kanalı aracılığıyla yakıt piline beslenen ve KDT'den geçen havanın içinde bulunan oksijenle reaksiyona girmektedirler. KKT'de gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon Denklem (2)'de gösterilmiştir.

Membranlar ve AEK'den geçen metanol de KKT'ye ulaşmaktadır. Burada Denklem (3)'de gösterildiği gibi metanol oksijenle reaksiyona girmektedir.

Modelleme yapılırken pildeki ortalama akım yoğunluğu eşitlik (4)'teki gibi bulunur.

$$i_{cell} = \frac{\iiint_{ACL} j_a dx dy dz}{w_{cell} \cdot A_{cell}} \quad (4)$$

Pildeki ortalama güç yoğunluğu eşitlik (5)'teki gibi bulunur.

$$W'_{cell} = i_{cell} V_{cell} \quad (5)$$

Pildeki elektriksel verimi eşitlik (6)'teki gibi bulunur.



$$\eta_{el} = \frac{W_{cell}^*}{\dot{N}_{MeOH}^{*fc,in} LHV} \quad (6)$$

Ana model eşitlikleri, Tablo 1 'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Ana model eşitlikleri

Korunum Denklemleri	İfadeler
Süreklilik	$\rho \nabla u = S_{gen}$ $S_{gen} = \begin{cases} 0 \\ \sum_k S_{gen,k} MW_k \end{cases}$ <p>YK, ADT, KDT, HK AKT, KKT</p>
Momentum	$\frac{\rho}{\varepsilon^2} (u \nabla) u = -\nabla P + \nabla \tau + S_u$ $S_u = \begin{cases} -\frac{\mu u}{K} \\ 0 \end{cases}$ <p>ADT, AKT, KKT, KKT YK, AM, AEK, KM, HK</p> $u = 0$
Türlerin Taşınımı	$\nabla(-D_{eff,k} \nabla C) + u \nabla C_k = S_{gen,k}$ $S_{gen,MeOH} = \begin{cases} 0 \\ -\frac{j_a}{6F} (1 + 6n_d^{MeOH}) \end{cases}$ <p>YK, ADT, AM, KM AKT</p> $S_{gen,H_2O} = \begin{cases} 0 \\ -\frac{j_a}{6F} (1 + 6n_d^{H_2O}) \end{cases}$ <p>YK, ADT, AM, KM AKT</p> $S_{gen,O_2} = \begin{cases} 0 \\ -\frac{1}{4F} (j_c + j_{xover}) \end{cases}$ <p>HK, KDT KKT</p>
Proton ve Elektron Taşınım	$\nabla(-\sigma_p \nabla \phi_p) = S_{c,p}$ $j_a = \frac{a i_{o,a}^{ref} C_{MeOH} \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_a\right)}{C_{MeOH} + K_c \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_a\right)}$ $j_c + j_{xover} = a i_{oc}^{ref} \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta_c\right)$ $\eta_a = \phi_s - \phi_l - E_a^{Eq}$ $\eta_c = \phi_s - \phi_l - E_c^{Eq}$ $j_{xover} = \frac{6F}{t_{ccl}} \dot{N}_{MeOH}^{*CM CCL}$ $S_{c,s} = \begin{cases} 0 & \text{ADT,KT} \\ j_a & \text{AKT} \\ -j_c & \text{KKT} \end{cases}$ $S_{c,l} = \begin{cases} j_a & \text{AKT} \\ 0 & \text{AM,AEK,M} \\ -j_c & \text{KKT} \end{cases}$

Tablo 2. Giriş Parametreleri

Giriş Parametresi	Değer
Yakıt pili uzunluğu	5 cm
Yakıt pili genişliği	2×10^3 m
Anot ve katot destek tabakalarının kalınlığı	0.014 cm
Anot ve katot katalizör tabakalarının kalınlığı	0.003 cm
Anot ve katot membranlarının kalınlığı	183 um
Akan elektrolit kanalının kalınlığı	0.06 cm
Tek bir yakıt pilinde bulunan tekrar elemanlarının sayısı	32
Yakıt kanalı girişindeki metanolün konsantrasyonu	4 mol/litre
Hava kanalı girişindeki oksijenin molar oranı	100%
Tek bir yakıt pilindeki akan elektrolitin hacimsel akış hızı	$Q_{fec}/nrepeat/W_{cell}/t_{fec}$
Yakıt pilinin sıcaklığı	80 degC
Anot ve katot çıkışlarındaki basınç	1 atm
Anot ve katot destek tabakalarının gözenekliliği	0.6
Anot ve katot katalizör tabakalarının gözenekliliği	0.4
Anot ve katot membranlarının gözenekliliği	0.28
Akan elektrolit kanalındaki ara parçanın gözenekliliği	0.6
Anot ve katot destek tabakalarının geçirgenliği	2×10^{-12} m ²
Anot ve katot katalizör tabakalarının geçirgenliği	10^{-13} m ²
Akan elektrolit kanalının geçirgenliği	2×10^{-12} m ²
Metanolün destek tabakasındaki difüzyonunun katsayısı	$2.8 * 10^{-9} * e^{[2436 * (\frac{1}{353} - \frac{1}{T})]}$ m ² s ⁻¹ [11]
Metanolün Nafiondaki difüzyonunun katsayısı	$4.9 * 10^{-10} * e^{[2436 * (\frac{1}{353} - \frac{1}{T})]}$ m ² s ⁻¹ [11]
Oksijenin destek tabakasındaki difüzyonunun katsayısı	$(\frac{T^{1.75} * 5.8 * 10^{-10}}{27.772 * P_c})$ m ² s ⁻¹ [12]
Suyun elektro-ozmotik çekim katsayısı	$1.6767 + 0.0155 * T + 8.9074 * 10^{-5} * T^2$ (°C)
Membranın protonik iletkenliği	10 S/m
Sülfürik asit solusyonunun protonik iletkenliği	145 S/m
Referans oksijen konsantrasyonu	0.472 mol/m ³
Destek tabakasının elektronik iletkenliği	300 S/m
Anottaki referans akım yoğunluğu değişimi ile spesifik alan çarpımı	10^5 A/m ³ [1]
Katottaki referans akım yoğunluğu değişimi ile spesifik alan çarpımı	125 A/m ³ [1]
Oksijen giriş konsantrasyonu	7.2467 mol/m ³
Anodik transfer katsayısı	0.5
Katodik transfer katsayısı	0.5

4-SAYISAL ÇÖZÜM

Üçüncü kısımda verilen denklemlerin çözümleri ticari bir yazılım olan Comsol Multiphysics 5 kullanılarak yapılmıştır.

Bu 3 boyutlu modelleme tekniği ,yakıt pilinin geometrisi, Şekil 1'de gösterilen her tabaka için önceden tanımlanmış denklemlerin ve sınır koşullarının bulunduğu ikincil akım dağılımı çözmek için (proton ve elektron taşınımı denklemleri çözmek için) Darcy Yasası (süreklilik denklemlerini çözmek için) ve seyreltik türlerin transportu (türlerin taşınımı denklemlerini çözmek için) isimli modül kullanılarak ve çıkış parametreleri (Denklem (4) ve (5)) değişken olarak tanımlanarak, yakıt pilinin ikinci kısımda gösterilen denklemleri yazılıma girilmiştir. Bu yazılımda bir modülde kullanılan bir değişkeni, başka bir modülde kullanarak, farklı transport denklemleri birbiriyle birleştirilmektedir. Bu şekilde bir yakıt pili çoklu-fizik modeli oluşturulmuştur. Seçilen geometrinin ağ yapısı için reaksiyonun olduğu yerlere daha sık ağ yapısı olmasına özen gösterilmiştir. Parametrik çalışmaların sonuçları da bu yazılımı kullanarak elde edilmiştir.

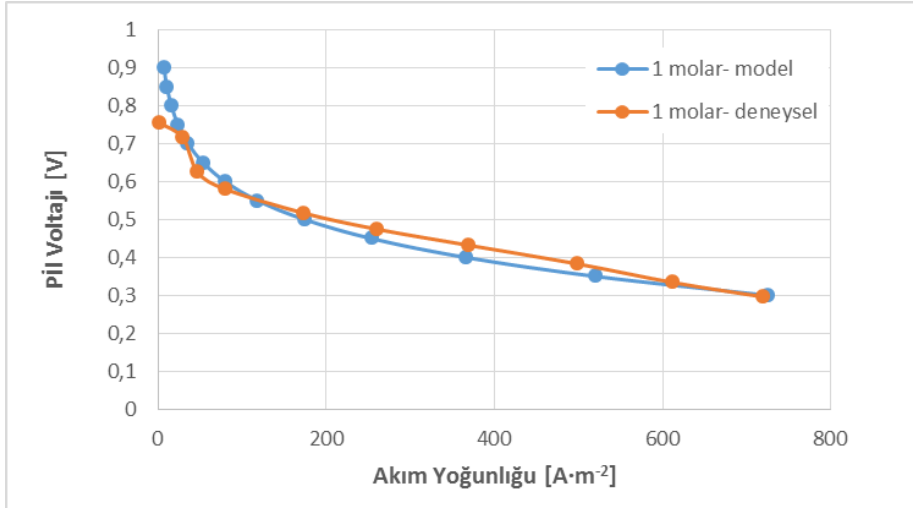
5-SONUÇLAR VE KARŞILAŞTIRMA

Bu kısımda, modelin deneysel verilerle doğrulanması ve AEK'nın kalınlığının ve giriş debisinin performansa etkisi incelenmiş ve sonuçları tartışılmıştır. Simülasyonlarda kullanılan ana giriş verileri Tablo 1'de gösterilmiştir.

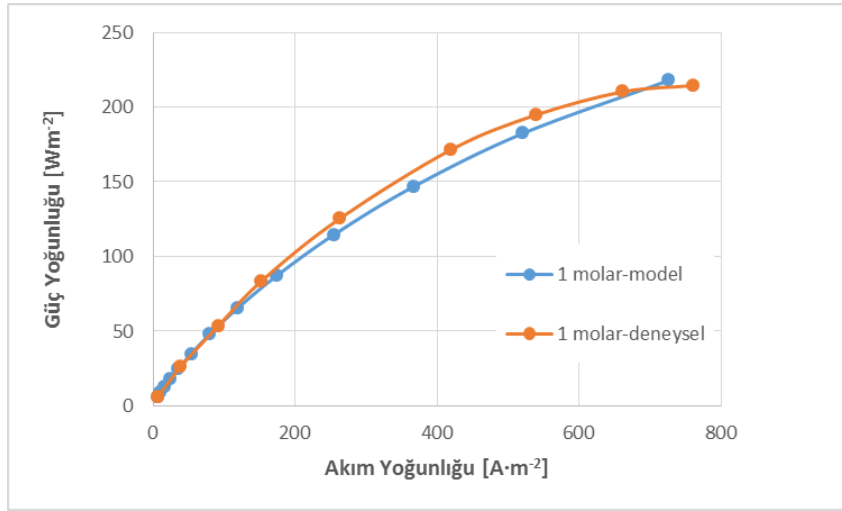
5.1 Modelin Doğrulanması

İkinci kısımda anlatılan deneysel çalışma sonuçları ile modelleme sonuçları üç farklı metanol konsantrasyonu (1M, 2M, 4M) için karşılaştırıldığında elde edilen polarizasyon eğrileri gösterilmiştir. Bu eğriler elde edilirken pilin çalışma koşulları şu şekildedir; hücre sıcaklığı 80°C, AEK kalınlığı 0.6 mm, AEK akışkan debisi 10 mL/min. Kalan çalışma parametreleri Tablo 2.' de verilmiştir. Malzeme özellikleri literatürden alınmıştır.

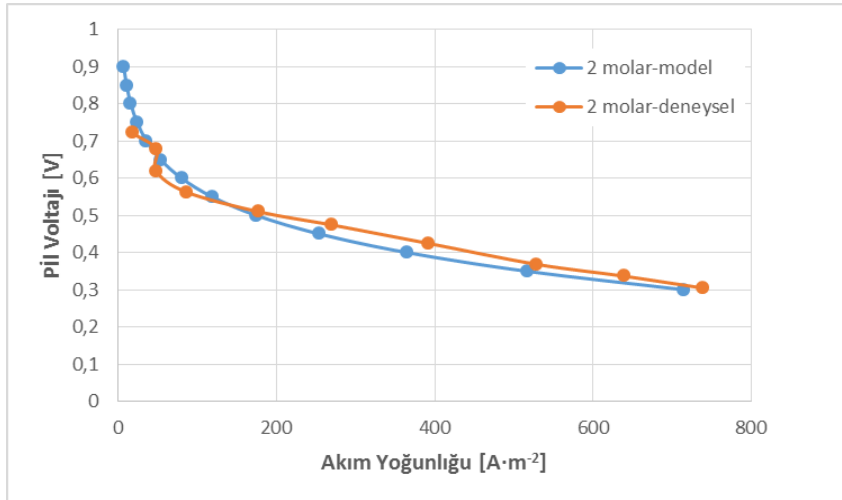
Deneysel verilerle modelin simülasyon sonuçlarının karşılaştırılması 0.3 V ve 0.9 V pil voltajları arasında yapılmıştır ve sonuçlar gösterilmiştir. Bu şekilde görüldüğü üzere, deneysel ve modelleme verileri arasında iyi bir uyum vardır. Düşük akım yoğunluklarındaki küçük farklılık, hacimsel akım yoğunluğu denkleminde gösterilen basitleştirilmiş elektrokimyasal denklemlere bağlanabilir. Ayrıca, Modelleme belirtildiği üzere, bu çalışmada tek fazlı bir modelleme yapılarak, CO2 kabarcıkları ve su buharı oluşumu ihmal edilmiştir. Çolpan vd. [2]'da belirtildiği üzere, bu gazların oluşumu özellikle sınır akımı yoğunluğunu etkiler. Dolayısıyla yüksek akım yoğunluğu veya düşük pil voltajı çalışma şartlarında iki fazlı modelleme tekniği daha önem kazanmaktadır. Şekillerde görüldüğü gibi, 0.3 V'tan daha düşük bir pil voltajı için akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu arasında farklıların daha da artması beklenmektedir. Buda iki fazlı modelleme çalışmasının önemini göstermektedir. Fakat çalışılan pil voltajı aralığı için tek fazlı modelin sonuçlarının, deneysel verilerle arasındaki farkın kabul edilebilir olduğu görülmektedir.



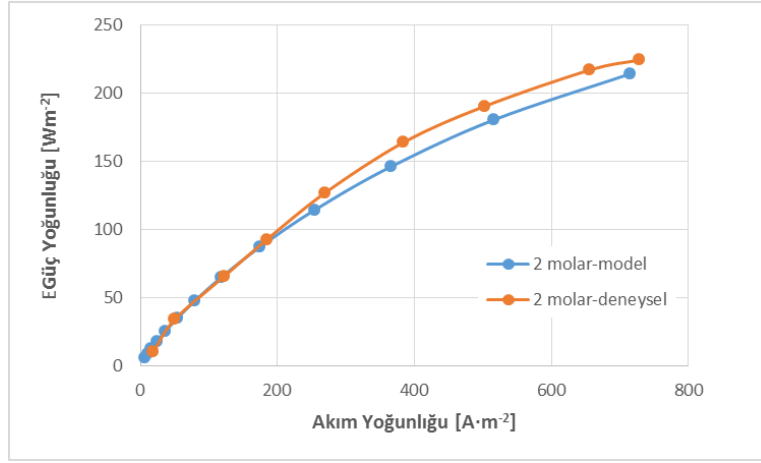
Şekil 3. Modelin karşılaştırılması (1 Molar konsantrasyonun voltaja etkisi)



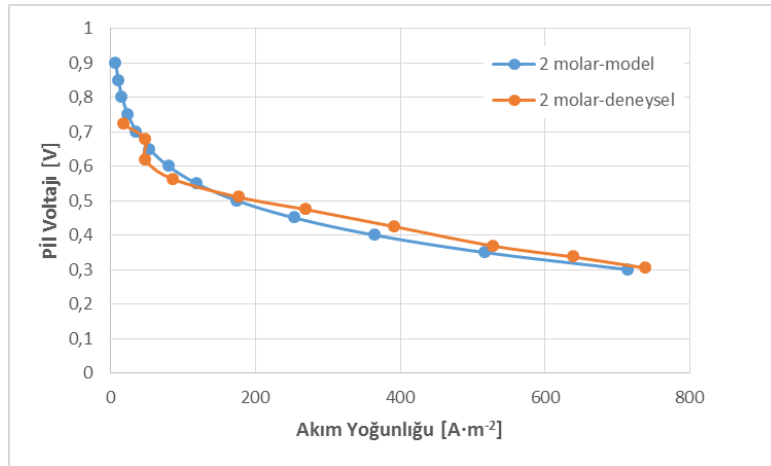
Şekil 4. Modelin karşılaştırılması (1 Molar konsantrasyonun güç yoğunluğuna etkisi)



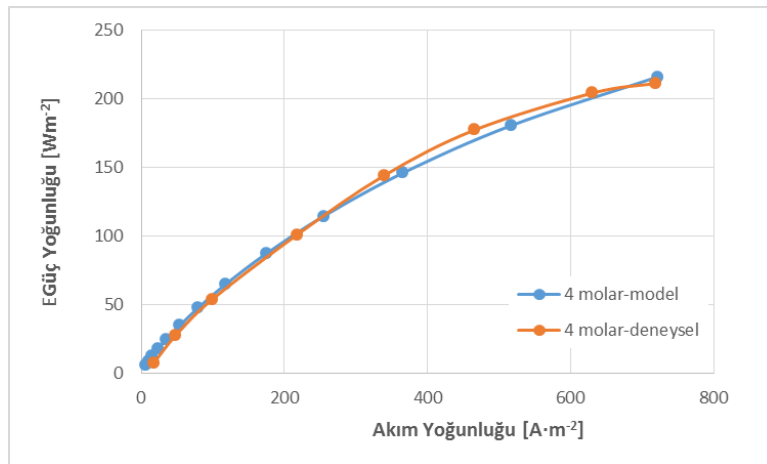
Şekil 5. Modelin karşılaştırılması (2 Molar konsantrasyonun voltaja etkisi)



Şekil 6. Modelin karşılaştırılması (2 Molar konsantrasyonun güç yoğunluğuna etkisi)



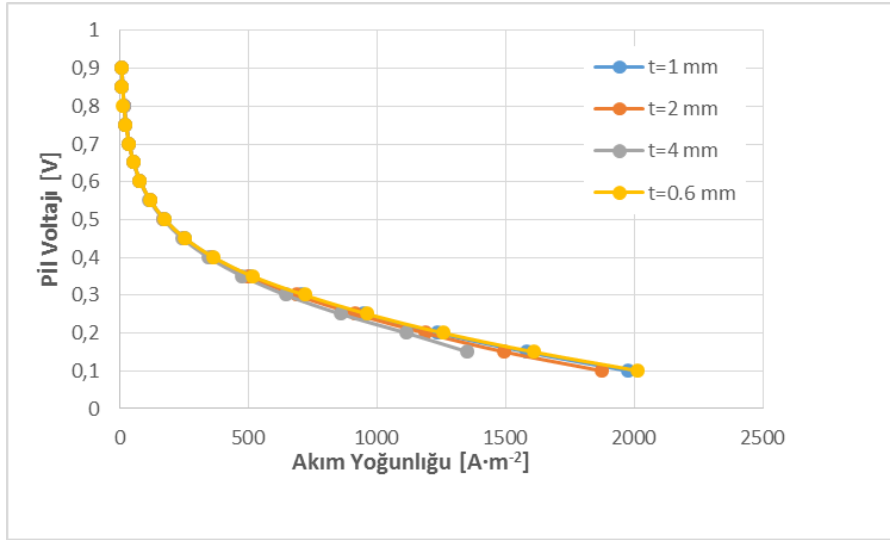
Şekil 7. Modelin karşılaştırılması (2 Molar konsantrasyonun voltaja etkisi)



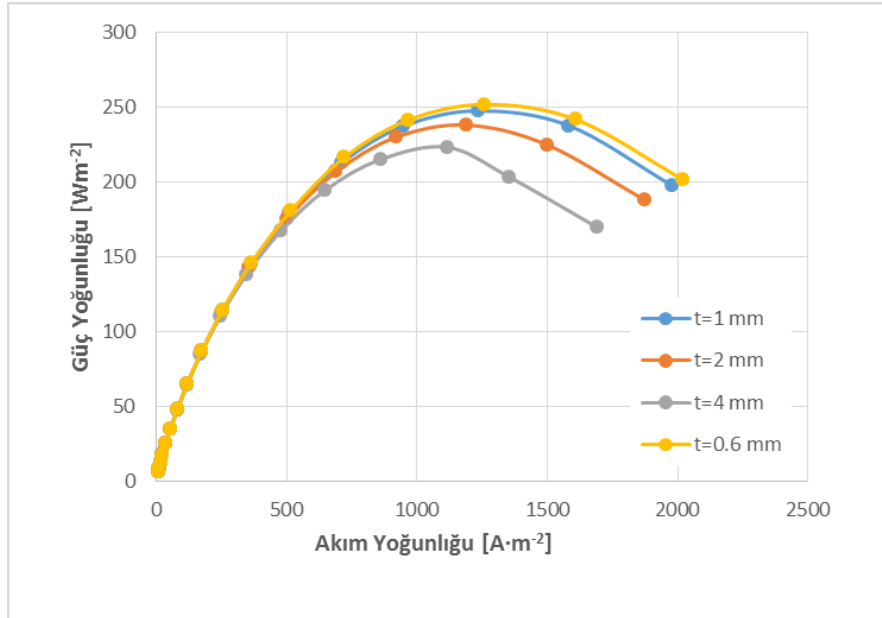
Şekil 8. Modelin karşılaştırılması (4 Molar konsantrasyonun güç yoğunluğuna etkisi)

5.2 Akan Elektrolit Kanalı Kalınlığının Etkisi

AEK kalınlığı pil performansını etkileyen diğer önemli parametredir. Kalınlığı ince bir AEK' ında fazla miktarda metanol KKT'sına ulaşacağından kayıp artacaktır, kalın bir AEK kullanmak da ohmik kayıplarını artıracaktır. Bundan dolayı AEK kalınlığının optimizasyonun iyi bir şekilde yapılması gerekmektedir. Bunu modellemek için sülfirik asitin iyonik iletkenliği Darling'in [9] deneysel çalışmasından (22.36 Sm^{-1}) edilmiştir. Kalan diğer çalışma koşulları Tabloda 2 verilmiştir. Dört farklı kalınlığının (0.6, 1.0, 2.0 and 4.0 mm) performansa etkisi Şekil 9. ve Şekil 10. da karşılaştırılmıştır.



Şekil 9. Akan elektrolit kanal kalınlığının pil voltajına etkisi



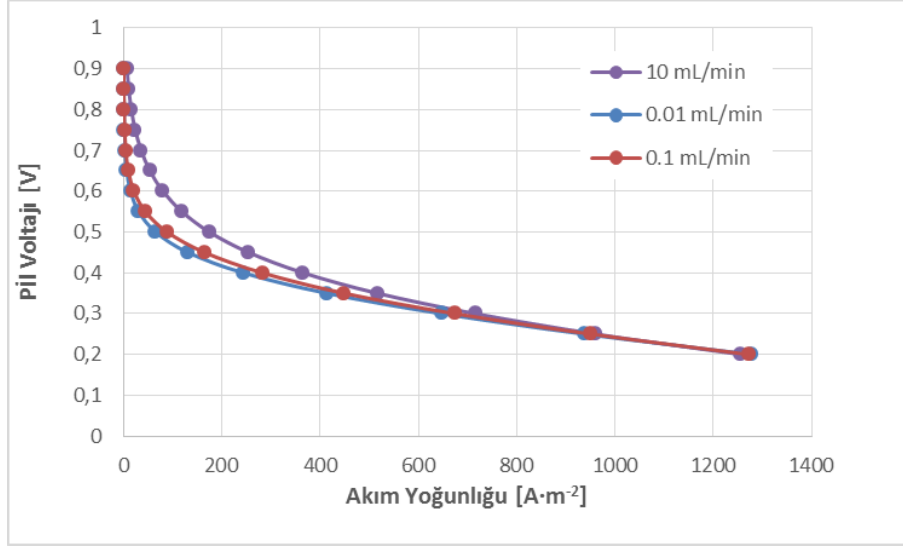
Şekil 10. Akan elektrolit kanal kalınlığının güç yoğunluğuna etkisi

Şekilde görüldüğü gibi düşük akım yoğunluğunda 200 A m^{-2} altında aktivasyon kaybının etkin olduğu yerde ohmik kayıplar ihmal edilir. Ama daha büyük akım yoğunluklarında ohmik kayıpların etkin olduğu bölgelerde performansta fark edilebilir değişiklik vardır. Dört farklı kalınlık içinde maksimum güç yoğunluğu 260 W m^{-2} ile 0.6 mm kalınlık içindir. Görüldüğü üzere kalınlık artıkça ohmik kayıp

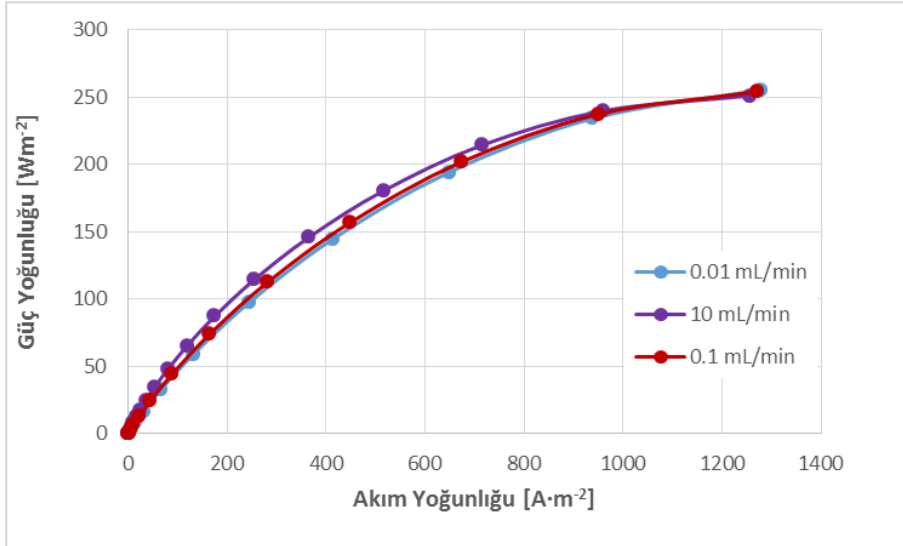
artacağından performans düşecektir. Ancak bununda fiziksel limiti vardır. AEK kalınlığının ne kadar düşürülebileceğinin hesaplanması gerekir.

5.3 Akan Elektrolit Kanalı Akışkan Giriş Debisinin Etkisi

AEK akışkan giriş debisi katot tarafına olan metanol geçişini etkilediğinden dolayı önemli bir parametredir. Şekil 11. ve Şekil 12. de gösterildiği gibi üç farklı debi değerinde (0.01 mL/min, 0.1 mL/min 10mL/min,) performansa etkisi incelenmiştir. Üç durum içinde AEK'ında ki hız dağılımı uniform kabul edilmiştir.



Şekil 11. Akan elektrolit akışkan debisinin pil voltajına etkisi



Şekil 12. Akan elektrolit akışkan debisinin güç yoğunluğuna etkisi

Şekil 11. ve Şekil 12. de görüldüğü gibi AEK' na giren akışkan debisi arttıkça metanol geçişi azaldığından pilin performansı da artmıştır.

6-SONUÇLAR

Üç boyutlu AE-DMYP'nin performansının çeşitli giriş parametrelerine göre değişimini incelemek için bir çoklu fizik modeli geliştirilmiştir. Bu parametreler akan elektrolit kanalı akışkanı debisi ve akan elektrolit kanalının kalınlıklarıdır. Bu modeli kullanarak, yakıt pilinin voltajı ve güç yoğunluğu hesaplanmıştır. Bu çalışmanın ana bulguları aşağıda listelenmiştir.

- Modelin sonuçları ve deneysel veriler arasında iyi bir uyum olduğu bulunmuştur.
- Akan elektrolit debisi sırasıyla 0.01 mL/min, 0.1 mL/min, 10 mL/min alındığında en iyi performansı 10 mL/min 'de vermiştir.
- Akan elektrolit kanalı kalınlığı mümkün olduğunca düşük alınmalıdır. En iyi performansı $t=0.6$ mm'de vermiştir.

Bu çalışmada, AE-DMYP'nin performansını arttırmak için bazı giriş parametreleri önerilmiştir. Yapılan simülasyonlarının sonuçlarının ve ana bulgularının, taşınabilir uygulamalarda kullanılacak AE-DMYP'nin geliştirilmesine yardımcı olacağı beklenmektedir. İleride yapılacak bir çalışmada, çoklu-boyut ve çoklu-faz etkileri göz önüne alınarak daha iyi bir model geliştirilecektir.

SEMBOLLER

l	Uzunluk [m]
t	Kalınlık [m]
x	Uzaklık [m]
w	Genişlik [m]
P	Basınç [N/m^2]
T	Sıcaklık [K]
C	Konsantrasyon [mol/m^3]
u	Akışkanın hızı [m/s]
\dot{V}	Akım hızı [m^3/s]
ai_o	Akım yoğunluğu değişimi ile spesifik alan çarpımı [A/m^3]
E^{Eq}	Denge Voltajı [V]
i	Akım yoğunluğu [A/m^2]
j	Hacimsel akım yoğunluğu [A/m^3]
j_{xover}	Geçiş akım yoğunluğu [A/m^3]
V_{pil}	Yakıt pili voltajı [V]
\dot{W}_{pil}	Yakıt pilinin güç yoğunluğu [W/m^2]
D	Difüzyon katsayısı [m^2/s]
K_c	Metanol oksitlenme reaksiyon sabiti [mol/m^3]
n_d	Elektro-ozmotik çekim katsayısı
n_{repeat}	Tekrar elemanlarının sayısı
\dot{N}''	Kesit başına düşen molar akım hızı [mol/m^2s]
S_c	Türlerin korunumu denklemindeki kaynak terimi [m^3/s]
S_u	Süreklilik denklemindeki kaynak terimi [N/m^3]
F	Faraday sabiti [sA/mol]
MW	Moleküler ağırlık [g/mol]
R	Evrensel gaz sabiti [J/molK]

Yunan Harfleri

α	Transfer katsayısı
ε	Gözeneklilik
ρ	Yoğunluk [g/m^3]
σ	İletkenlik [S/m]
κ	Geçirgenlik [m^2]
μ	Dinamik viskozite [$\text{N/m}^2\text{s}$]
η	Polarizasyon [V]
ϕ	Potansiyel [V]

Alt Simgeler

<i>a</i>	Anot
<i>ac</i>	Hava kanalı
<i>c</i>	Katot
<i>eff</i>	Efektif
<i>fc</i>	Yakıt kanalı
<i>fec</i>	Akışkan elektrolit kanalı
<i>in</i>	Giriş
<i>l</i>	Elektrolit fazı
<i>MeOH</i>	Metanol

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın oluşmasında sağladığı maddi destekten ötürü, TÜBİTAK'a (213M257 numaralı proje ile) teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA

- [1] OUELLETTE, D., ÇOLPAN, C. Ö., CRUICKSHANK, C. A., MATIDA, E., HAMDULLAHPUR, F., “A comprehensive 1D model of a flowing electrolyte direct methanol fuel cell with experimental validation”, International Journal of Eenergy Research, 2014.
- [2] ÇOLPAN, C., Ö., “Akan Elektrolitli Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin Modellemesi”, Mühendis ve Makina cilt 54, sayı 642, s. 30-40, 2013.
- [3] KORDESCH, K., CIFRAIN, M., HEJZE, T., HACKER, V., BACHHIESL, “Fuel Cells with Circulating Electrolytes”, Proceedings of the Fuel Cell Seminar, p. 432-435, 2000.
- [4] KORDESCH, K., HACKER, V., “Fuel Cells with Circulating Electrolyte and Their Advantages for DMFCs”, Proceedings of the 17th International Electric Vehicle Symposium & Exhibition, 2000.
- [5] KORDESCH, K., HACKER, V., “Direct Methanol- air Fuel Cells with Membranes plus Circulating Electrolyte”, Journal of Power Sources, vol. 96, p. 200-203, 2000.
- [6] CASALEGNO, A., MARCHESI, R., “DMFC performance and methanol cross-over: Experimental analysis and model validation”, Journal of Power Sources 185, 318–330, 2008.
- [7] ÇOLPAN, C. Ö., FUNG, A., HAMDULLAHPUR, F., “2D modeling of a flowing-electrolyte direct methanol fuel cell”, Journal of Power Sources 209, 301– 311, 2012.



- [8] ÇOLPAN, C. Ö., CRUICKSHANK, C. A., MATIDA, E., HAMDULLAHPUR, F., "1D modeling of a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources 196, 3572–3582, 2011.
- [9] DARLING HE., "Conductivity of sulfuric acid solutions", Journal of Chemical and Engineering Data, p:421–426, 1964.
- [10] EREY, E., ÇOLPAN, C., Ö., "Three-Dimensional modeling of a Direct Methanol Fuel Cell", [International Conference on Clean Energy, 2014](#).
- [11] SCOTT, K., TAAMA, W., Cruickshank, . "Performance and Modelling of a Direct Methanol Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell", Journal of Power Sources, vol. 65, p. 159-171, 1997.
- [12] OLIVEIRA, V.B., FALCAO, D.S., RANGEL, C.M., PINTO, "Heat and Mass Transfer Effects in a Direct Methanol Fuel Cell: A 1D model", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 33, p. 3818-3828, 2008.
- [13] MEYERS, J.P., NEWMAN, "Simulation of the Direct Methanol Fuel Cell II. Modeling and Data Analysis of Transport and Kinetic Phenomena", Journal of the Electrochemical Society, vol. 149, no. 6, p. A718-A728, 2002.

ÖZGEÇMİŞ

Ömer Faruk ATACAN

1990 yılı Afyonkarahisar doğumludur. 2014 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümünü bitirmiştir. Aynı Üniversitede 2014 yılında Makine Mühendisliği Termodinamik Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başlamıştır. Yakıt pilleri konusunda Tübitak Projesinde çalışmaktadır.

Uğur GENÇALP

1990 yılı Ankara doğumludur. 2014 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümünü bitirmiştir. Aynı Üniversitede 2014 yılında Makine Mühendisliği Termodinamik Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başlamıştır. Yakıt pilleri konusunda Tübitak Projesinde çalışmaktadır.

Can Özgür ÇOLPAN

Doç.Dr. Can Özgür Çolpan, Dokuz Eylül Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü'nde öğretim üyesi olarak çalışmaktadır. Lisans ve yüksek lisans eğitimini Orta Doğu Teknik Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü'nde, sırasıyla 2003 ve 2005 yıllarında tamamlamıştır. Doktora eğitimini Kanada'nın Ottawa şehrindeki Carleton Üniversitesi'nde 2009 yılında tamamladıktan sonra, aynı bölümde 1 yıl daha doktora ötesi araştırmacı olarak kalmıştır. 2010-2012 yılları arasında Kanada'daki Ryerson Üniversitesi'nde doktora ötesi araştırmalar yaptıktan sonra, 2012 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi'nde çalışmaya başlamıştır. İlgili alanları arasında, yakıt pilleri, jeotermal elektrik santrelleri, ve enerji sistemlerinin termodinamik ve çoklu-fizik modellemesi gelir.