

**T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PEM (PROTON GEÇİRGEN MEMBRAN) TİPİ YAKIT HÜCRELERİNDE
KULLANILAN KATALİZÖR TABAKASININ SİMÜLASYON
ÇALIŞMALARI**

MEHMET MUSTAFA ÖZDAŞCI

FİZİK ANABİLİM DALI

ADİYAMAN, 2022

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PEM (PROTON GEÇİRGEN MEMBRAN) TİPİ YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN KATALİZÖR TABAKASININ SİMÜLASYON ÇALIŞMALARI

Mehmet Mustafa ÖZDAŞCI

Adıyaman Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Danışman : Prof. Dr. Salim ÇERÇİ
Yıl : 2022, Sayfa sayısı: 44
Jüri : Prof. Dr. Salim ÇERÇİ
Doç. Dr. Hüseyin TOPAKLI
Dr. Öğr. Üyesi Özge ERKEN

Yakıt olarak yüksek basınçta depolanan hidrojenin kullanıldığı yakıt hücreleri PEM tipi yakıt hücresidir. Yüksek güç yoğunluğu ve ağırlığının az olması PEM yakıt pilini diğer yakıt pillerinden ayıran en önemli özellikleridir. Bu tez çalışmasında PEM tipi yakıt hücresinde kullanılan katalizör tabakasının MATLAB@Simulink programı kullanılarak modellenmesi yapılmıştır. Katalizör tabakasında meydana gelen reaksiyonlardan kaynaklı voltaj kaybı, sıcaklığın ve akımın bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PEM, Hidrojen Yakıt Hücresi, Katalizör Katmanı, Simülasyon.

ABSTRACT

MSc Thesis

SIMULATION STUDIES OF THE CATALYST LAYER USED IN PEM (PROTON EXCHANGE MEMBRANE) TYPE FUEL CELLS

Mehmet Mustafa ÖZDAŞCI

Adiyaman University
Graduate Education Institute
Department of Physics

Supervisor : Prof. Dr. Salim ÇERÇİ
Year : 2022, Number of pages: 44

Jury : Prof. Dr. Salim ÇERÇİ
Assoc. Prof. Dr. Hüseyin TOPAKLI
Asst. Prof. Dr. Özge ERKEN

Fuel cells that use hydrogen stored at high pressure as fuel are PEM type fuel cells. High power density and low weight are the most important features that distinguish the PEM fuel cell from other fuel cells. In this thesis, the catalyst layer used in the PEM type fuel cell was modeled using the MATLAB@Simulink program. The voltage loss due to the reactions occurring in the catalyst layer was obtained as a function of temperature and current.

Key Words: PEM, Hydrogen Fuel Cells, Catalyst Layers, Simulation.

BEYAN

“PEM (Proton Geçirgen Membran) Tipi Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katalizör Tabakasının Simülasyon alışmaları” başlıklı tezimde çalışmaların tamamen akademik kurallara ve etik değerlere sadık kalınarak yürütüldüğünü ve yazımda yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ayrıca alıntılardan bilimsel etiğe uygun atıf yaparak yararlanmış olduğumu beyan ederim.

Mehmet Mustafa ZDAřI

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, araştırma çalışmamın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, araştırma çalışmamın son bölümündeki simülasyon çalışmalarına hem matematiksel hemde MATLAB@Simulink programı ve C# yazılım kodları ile bilgi ve deneyimlerini esirgemeyerek çalışmalarına değerli katkılar sağlayan, zamanını benim için harcayan, aynı titizlikle en ufak detaya kadar beni yönlendiren, teşvik eden değerli danışman hocam Prof. Dr. Salim ÇERÇİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü desteği hiçbir zaman esirgemeyen ve tez çalışmam sırasında değerli zamanını benim için haracayan, çalışmamın incelenmesinde, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyerek çalışmama değerli katkılar sağlayan Prof. Dr. Deniz Sunar ÇERÇİ hocama teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmamı son aşamada okuyup yorumlayarak tamamlanmasına katkıda bulunan jürideki değerli hocalarım Doç. Dr. Hüseyin TOPAKLI ve Dr. Öğr. Üyesi Özge ERKEN hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, karşılaştığım tüm zorluklarda, beni yalnız bırakmayan, kıymetli eşim Esmâ ÖZDAŞÇI'ya ve çalışmama katkı sağlayan herkese teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
BEYAN.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	IX
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	7
3.1. PEM Yakıt Pili	7
3.1.1. Yapı ve Reaksiyonlar	7
3.1.2. Hücre Bileşenleri.....	7
3.1.3. Membran (Zar).....	8
3.1.4. Elektrotlar.....	9
3.1.5. Gaz Difüzyon Katmanı	9
3.1.6. Bipolar Plakalar.....	10
3.2. Termodinamik.....	10
3.2.1. Gibbs serbest enerjisi	10
3.2.2. Teorik Yakıt Hücresi Potansiyeli	12
3.2.3. Nernst Denklemi	13
3.2.4. Teorik Yakıt Hücresi Verimliliği	14
3.3. Kütle Transferi	14
3.4. Yakıt Hücrelerinde Akım	15
3.4.1. Akım Yoğunluğu.....	15
3.4.2. Değişim Akım Yoğunluğu	15
3.4.3. Potansiyel Denklemi	16
3.4.5. Tafel Denklemi	17
3.4.6. Değiştirilmiş Ohm Yasası	17
3.4.7. Konsantrasyon Polarizasyonu	18
3.4.8. İç Akımlar	18
3.4.9. Gerçek Hücre Voltajı	18
3.4.10. Gerçek Yakıt Hücresi Verimliliği	19
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	20
4.1. Katalizör Katmanları	20
4.2. Katalizör Katmanlarının Fiziksel Tanımı.....	21
4.3. Genel Denklemler	22
4.4. Model Türleri	24
4.4.1 Arayüz Modelleri	25
4.4.2. Mikroskobik ve Tek Gözenekli Modeller	27
4.4.3. Gözenekli Elektrot Modelleri.....	28
4.4.4. Aglomerat Modelleri.....	29

4.5. MATLAB	31
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	33
KAYNAKLAR	40
KİŞİSEL BİLGİLER	44



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Hidrojen ve bazı yakıtların ısıtma değerleri [10].....	14
Çizelge 4.1 Katalizör katmanını modellemek için kullanılan denklemler.....	21
Çizelge 4.2 Katalizör tabakası model türleri ve tanımı.....	25
Çizelge 5.1 Bu tez çalışmasında kullanılan simülasyon parametreleri ve değerleri ..	34



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Katalizör katmanının etkili gözenekliliğinin yakıt hücresi performansı üzerindeki etkisi	3
Şekil 2.2 PEMYH Katalizör Katmanı için etkili mikro yapıların gösterimi	4
Şekil 2.3 Aktivasyon kaybının akım yoğunluğuna (A/cm^2) ve sıcaklığa (K) göre değişimi	5
Şekil 3.1 PEM yakıt hücresinin temel çalışma prensibinin şematik gösterimi	8
Şekil 4.1 Katalizör taşıma olayları	21
Şekil 5.1 Yakıt hücresi için genelleştirilmiş polarizasyon eğrisi	33
Şekil 5.2 H_2 için etkinlik faktörünün sıcaklığın (T, °C), akımın (I, A/cm^2) ve voltajın (V, Volt) bir fonksiyonu bir olarak elde edilmesi	36
Şekil 5.3 H_2O için etkinlik faktörünün sıcaklığın (T, °C), akımın (I, A/cm^2) ve voltajın (V, Volt) bir fonksiyonu olarak elde edilmesi	37
Şekil 5.4 H_2O için reaksiyon oranının sıcaklığın (T, °C), akımın (I, A/cm^2) ve voltajın (V, Volt) bir fonksiyonu olarak elde edilmesi	38
Şekil 5.5 Aktivasyon kayıplarının akım (I, A/cm^2) ve voltajın (V, volt) bir fonksiyonu olarak elde edilmesi	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

I	: Akım (A)
J	: Akım yoğunluğu (A/m^2)
P	: Güç (W)
p	: Basınç (atm)
R	: Direnç (Ω)
Q	: Yük (C)
T	: Sıcaklık (K)
t	: Zaman (s)
V	: Gerilim, voltaj veya potansiyel (V)

Kısaltmalar

BPP	: Bipolar Plaka
GDL	: Gaz Difüzyon Tabakası
KW	: Kilo Watt; 1000 Watt
MW	: Mega Watt; 1000000 Watt
MEA	: Membran Elektrot Düzenegi
MP	: Tek Kutuplu Plakalar
PEM	: Polimer Değişimli Zar veya Polimer Elektrolit Membran
PEMYH	: Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi

1. GİRİŞ

Ülkelerin kalkınma, refah ve gelişmelerini sağlamada en önemli etkenlerden biri olan enerji, son dönemde ülkeler arasında en stratejik araçlardan biri haline gelmiştir. Enerji kaynaklarına sahip olmak, enerjiyi üretebilmek ve elde edilen enerjiyi pazara ulaştırabilecek taşıma yollarını kontrol altında tutmak, günümüzde devletlerin politikalarında ağırlık verdiği konulardır. Enerji tüketiminde en büyük paya sahip olan kaynaklar fosil yakıtlardır. Dünya üzerinde tüketilen enerjiye bakıldığında, tüketimin 2/3'ten fazlasının fosil yakıtlardan elde edildiği görülmektedir. Geri kalan enerji ise nükleer enerji ve yenilenebilir enerji kaynaklardan üretilmektedir. Son yıllarda özellikle fosil yakıtların tükenme ihtimali, egzoz emisyon sıkıntısı, ülkelerin enerji ihtiyacı vb. durumlar yeni yakıt alternatifi üretme zorunluluğunu getirmiştir.

Yenilenebilir enerji günümüzde en popüler enerji olarak gösterilebilir. Yenilenebilir enerji, sürekli yenilenen doğal süreçlerden elde edilir. Bu enerjiye güneş, rüzgar, hidroelektrik, biokütle, jeotermal kaynaklardan ve yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen hidrojen (hidrojen yakıt hücresi) üretilen elektrik ve ısıyı dahil edebiliriz. Sınırlı sayıda ülkede yoğunlaşan diğer enerji kaynaklarının aksine, yenilenebilir enerji kaynakları geniş coğrafi alanlarda mevcuttur. Yenilenebilir enerjinin hızlı bir şekilde konuşlandırılması ve enerji kaynaklarının teknolojik çeşitliliği ekonomik faydalar sağlayacaktır.

Yakıt olarak yüksek basınçta depolanan hidrojenin kullanıldığı yakıt hücreleri içerisinde en popülerleri PEM (Proton Exchange Membran, proton geçirgen membran) tipi yakıt hücresidir. Yüksek güç yoğunluğu ve ağırlığının az olması PEM yakıt pilini diğer yakıt pillerinden daha popüler yapmaktadır. Hidrojenin proton geçirgen membran kullanarak elektriğe dönüştürüldüğü sistemdir. Genel olarak yakıt pili kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe dönüştüren elemanlardır. PEM yakıt pilleri anot ve katot olmak üzere iki adet elektrot içerir. Bu elektrotlar birbirlerinden polimer membran elektrolit ile ayrılmışlardır. Her iki elektrot bir kenarlarından ince platin katalizör tabakası ile örtülmüştür. Yakıt olarak hidrojen, yakıt hücresinin anot kenarından beslenir. Anotta platin katalizör varlığında, serbest elektronlar ve protonlara ayrışır. Serbest elektronlar dış çevrimde kullanılır ve elektrik akımını

oluştururlar. Protonlar, polimer membran elektroliti geçerek katoda doğru hareket ederler. Katotta, havadaki oksijen dış çevrimden gelen elektronlar saf su ve ısı oluşturmak üzere birleşmektedirler.

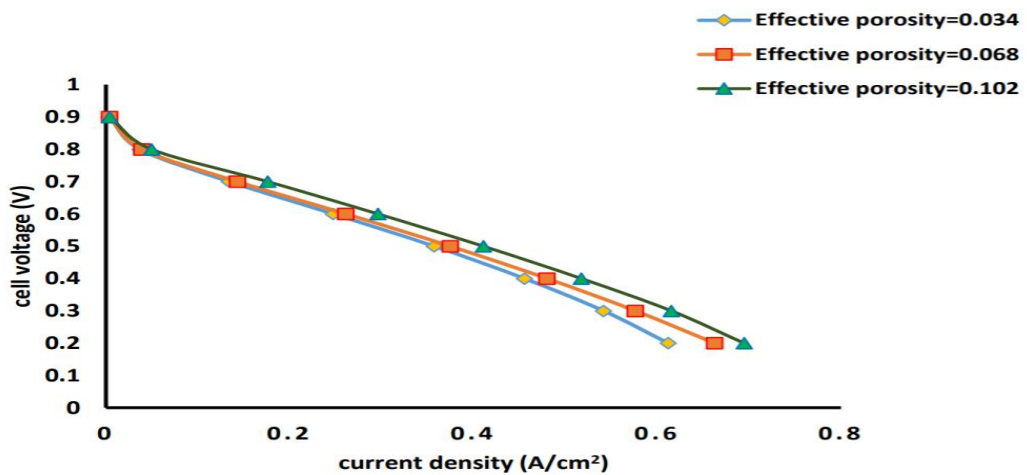
Bu tez çalışmasında PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan katalizör tabakasının simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

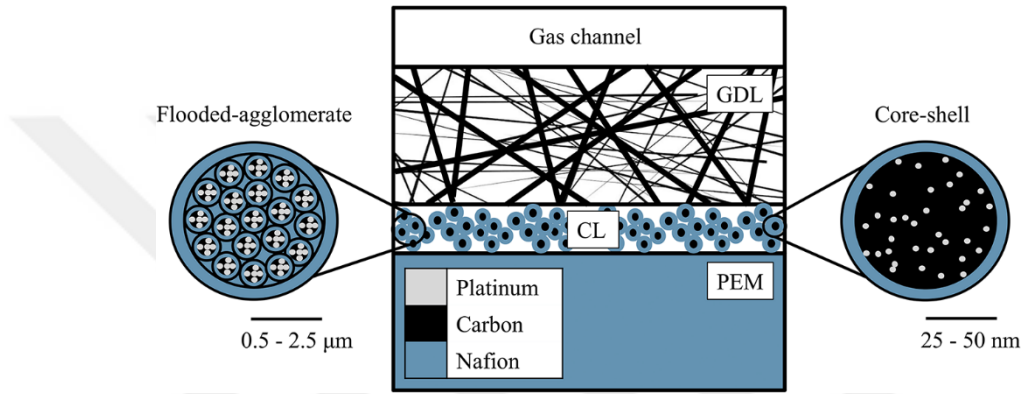
Hesaplamalı modelleme, proton değişimli membran yakıt hücrelerinin (PEMYH) performansı ve dayanıklılığını geliştirmede anahtar bir rol oynamıştır. Son yıllarda, maliyet ve dayanıklılık üzerindeki belirleyici etkileri nedeniyle PEMYH katalizör katmanlarına önemli odaklanma olmuştur. Daha iyi performans, daha ucuz ve daha dayanıklı katalizör katmanlarının tasarımının da daha fazla ilerleme, PEMYH'lerin büyük ölçekli dağıtımının önünü açmak için gereklidir. Katalizör katmanı, modelleme açısından birçok zorluk çıkarır: karakterize edilmesi zor, karmaşık, çok fazlı, nano yapıli gözenekli bir yapıdan oluşur; elektrokimyasal reaksiyonlarla meydana gelen gaz akışı, sıvı su, ısı ve yük dahil olmak üzere bir dizi bağlantı taşıma fenomenini barındırır [1].

Jaralla yaptığı çalışmada [2] katalizör tabakasının gözenekliliğinin etkisi incelenmiştir. Katalizör tabakasının gözenekliliği, oksijen taşınması nedeniyle yakıt hücresi performansını etkileyebilir, direnç buna bağlıdır. Böylece katalizör tabakasının daha yüksek etkili gözenekleri ile daha fazla oksijen, daha az direnç ve daha eksiksiz bir elektrokimyasal reaksiyona ulaşılır. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi yüksek akım yoğunluğu üretilir.



Şekil 0.1 Katalizör katmanının etkili gözenekliliğinin yakıt hücresi performansı üzerindeki etkisi [2]

Randall ve DeCaluwe'un [3] yaptığı çalışmada katalizör katmanı içinde iki farklı yapı temsili alanlar olarak kabul edilir: çekirdek kabuk ve su basmış aglomerat. Bir PEMYH katalizör katmanının gerçek mikro yapısı heterojen olduğundan ve çok küçük uzunluk ölçeklerinde tekdüze olmadığından, bu yapılar her bir ayrıklaştırılmış hacim içindeki ortalama davranışı yakalamaya çalışır. Şekil 2.2'de Katalizör katmanı bölümü yakınlaştırılmış her alanı göstermektedir.

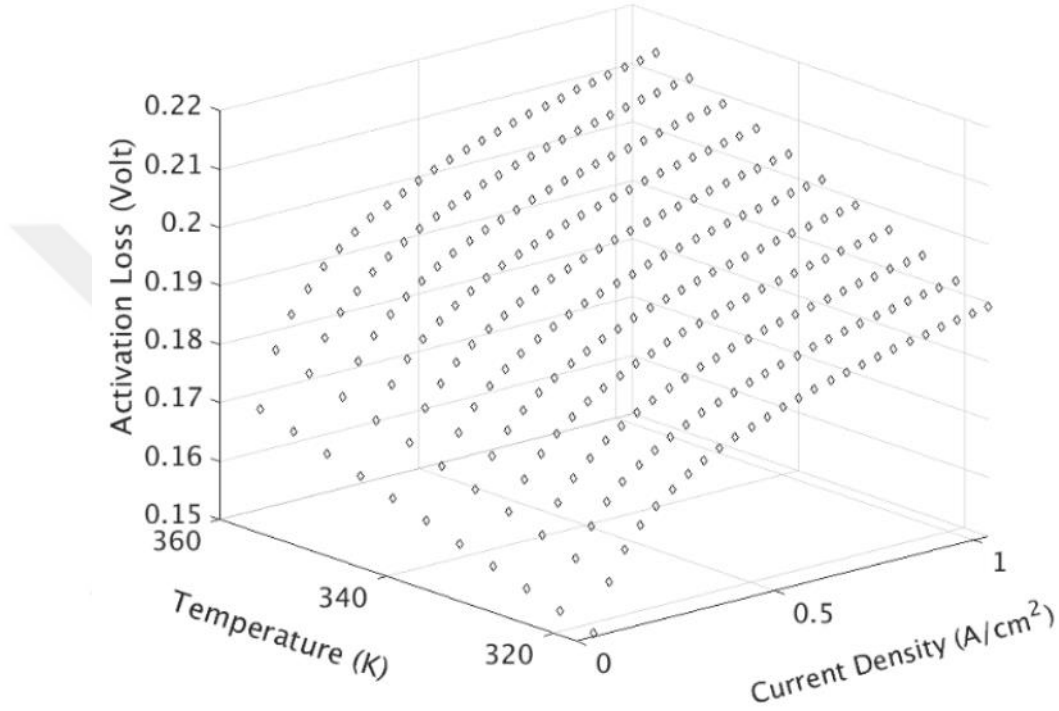


Şekil 0.2 PEMYH Katalizör Katmanı için etkili mikro yapıların gösterimi [3]

Gaz difüzyon katmanı (GDL), katalizör katmanı ve proton değişim membranı arasındaki uzunluk ölçeklerinin eşitsizliği nedeni ile etkili, katalizör katmanı mikro yapıları, hücre ve yığın düzeyinde hesaplamalı olarak izlenebilir bir şekilde sınırlayıcı katalizör katmanını temsil etmeye yardımcı olur.

PEM yakıt pilinin voltaj kayıplarının üç boyutlu dinamik özellikleri için simülasyon tez çalışması Baytar [4] tarafından yapılmıştır. Yapılan bu tez çalışmasına göre PEM yakıt pilinin geniş kullanım aralığı ve yüksek verim gibi önemli özelliklere sahip olmasına rağmen dayanıklılık ve maliyet açısından dezavantajı vardır. Günümüzde diğer güç sistemleri ile rekabet edebilmek için birçok çalışma, PEM yakıt hücresi maliyetlerini düşürmeye ve daha iyi dayanıklılık sağlamaya odaklanmaktadır. Bu teknolojik gelişmeleri uygulamadan önce modelleme ve simülasyon yapmak önemlidir. Yapılan bu çalışmada, sıcaklık ve akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak anot ve katottaki aktivasyon kayıplarını Matlab®Simulink programı kullanılarak simüle edilmiştir.

Aktivasyondan kaynaklanan kayıp sıcaklıkla lineer olarak artarken, akım yoğunluğu ile Şekil 2.3'teki gibi fonksiyonel bir değişim gözlenmektedir. Artan sıcaklık, aktivasyon polarizasyon bölgesinde bir voltaj düşüşüne neden olmaktadır.



Şekil 0.3 Aktivasyon kaybının akım yoğunluğuna (A/cm^2) ve sıcaklığa (K) göre değişimi [4]

Radmanesh [5], “Yakıt Hücresi Dinamiğinin Modellenmesi ve Simülasyonu Herkül Uçaklarının Elektrik Enerjisi Kullanımı” ile ilgili yaptığı çalışmada PEMYH sistemini modelleyerek analiz etmiştir. Herkül uçaklarının bir kısmında elektrik üretmek için hidrojen depolama sistemli PEMYH yakıt pilinin oluşturduğu elektrik enerjisi kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada simülasyon sonuçları, yakıt pilinin doğru bir şekilde çalıştığını göstermiş olup uçağın çalışması için yakıt pilinin de kullanımı önerilmektedir.

Olgun’un [6] PEM yakıt pili sisteminin simülasyonunu gerçekleştirdiği çalışmasında, buhar dönüştürücü kullanarak hidrojen gazı oluşturup, yığın yakıt pilinin performansını değerlendirmiştir. Bu çalışmada “Aspen-HYSYS 3.1” simülasyon

paketi kullanılmıştır. Hidrojen açısından zengin, benzin tipi bir hidrokarbon yakıt kullanılarak çalışmış, ısı verimleri tüm değerler için hesaplamıştır. Yakıt hücresi yığınının hücre sayılarının 500, 750, 1000 ve 1250 olması durumunda verimlilik hesaplanmıştır. Elde edilen net elektriksel verimlilik seviyeleri %34 ile %41 arasında ölçülmüştür. Yapılan simülasyon çalışması sonucunda PEM yakıt hücresi yığın voltajı hücre sayısı arttıkça verimliliğin de arttığını göstermiştir. Bu değerler karşılaştırılabilir veya geleneksel benzinli motor sistemleri ile elde edilenlerden daha yüksektir.

Liu [7] yaptığı çalışmada kararlı haldeki izotermal PEM yakıt hücresi için çok bileşenli hesaplama modelini geliştirdi. Modelde akış kanalları, gaz difüzyon katmanı, membran ve katalizör katmanlarını üç boyutlu (3D) olarak hesaplamıştır. Sistem içindeki katalizör tabakası, fiziksel bir hacme sahip olduğundan, kapsamlı 3D süreklilik seti denklemi, momentum denklemleri ve tür koruma denklemleri, birleştirmiş gaz kanalları ve elektrotlarda gaz karışımın taşınmasını tanımlamak için formüle etmiştir. Liu aktivasyon aşırı potansiyeli, potansiyel denklemleri ile katalizör tabakasında tahmin edilip, model tahmininin deneysel verilerle karşılaştırıp, sonuçları oksijen konsantrasyonunun, yerel akım yoğunluğunun ve katot aktivasyonunun, ayrıntılı dağılım özelliklerini gösterdiğini çalışmasında belirtmiştir. Farklı akım yoğunluklarında aşırı potansiyel incelenmiş, düşük akımlarda nispeten tekdüze ve ciddi şekilde düzensiz olduğu görülmüştür.

Djilali [8] yayınladığı makalesinde PEM yakıt pilinin katalizör katmanlarının, son teknolojinin çeşitli yönlerini incelemiştir. Hesaplamalı modelleme PEM yakıt pilinin performansını ve dayanıklılığını geliştirmede önemli rol aldığını belirtmiştir. Son yıllarda PEMYH'lerde, belirleyici özellikleri nedeniyle katalizör katmanlarına önemli bir odaklanma olduğunu söylemiştir. Djilali'ye göre daha iyi performans, daha ucuz ve daha dayanıklı katalizör katmanının tasarımı ilerleme PEMYH'leri önünü açacaktır. Katalizör tabakası karakterize edilmesi zor olan karmaşık, çok fazlı ve nano yapılı gözenekli bir malzemeden oluşur. İçinde meydana gelen gaz akışı, sıvı su, ısı ve yüklü bir dizi taşıma olgusuna evsahipliği yapar ve elektrokimyasal reaksiyonlarla bağlantılı olduğu için, PEMYH'lerde katalizör katmanlarının simülasyonu oldukça önemlidir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. PEM Yakıt Pili

PEM yakıt pili, düşük sıcaklıkta çalışan bir yakıt hücresidir. Polimer elektrolit membran içerir, nemlendirilmesi gerekir, bundan dolayı atmosferdeki çalışma sıcaklığı genellikle 60 °C ile 80°C arasında olmalıdır. PEM hücreleri karbon monoksit (CO) gibi yanıcı maddelere karşı çok hassastır ve genellikle saf hidrojenle çalışır.

3.1.1. Yapı ve Reaksiyonlar

PEM yakıt pilinde meydana gelen reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir:

Anot ve katot tarafındaki reaksiyonlar



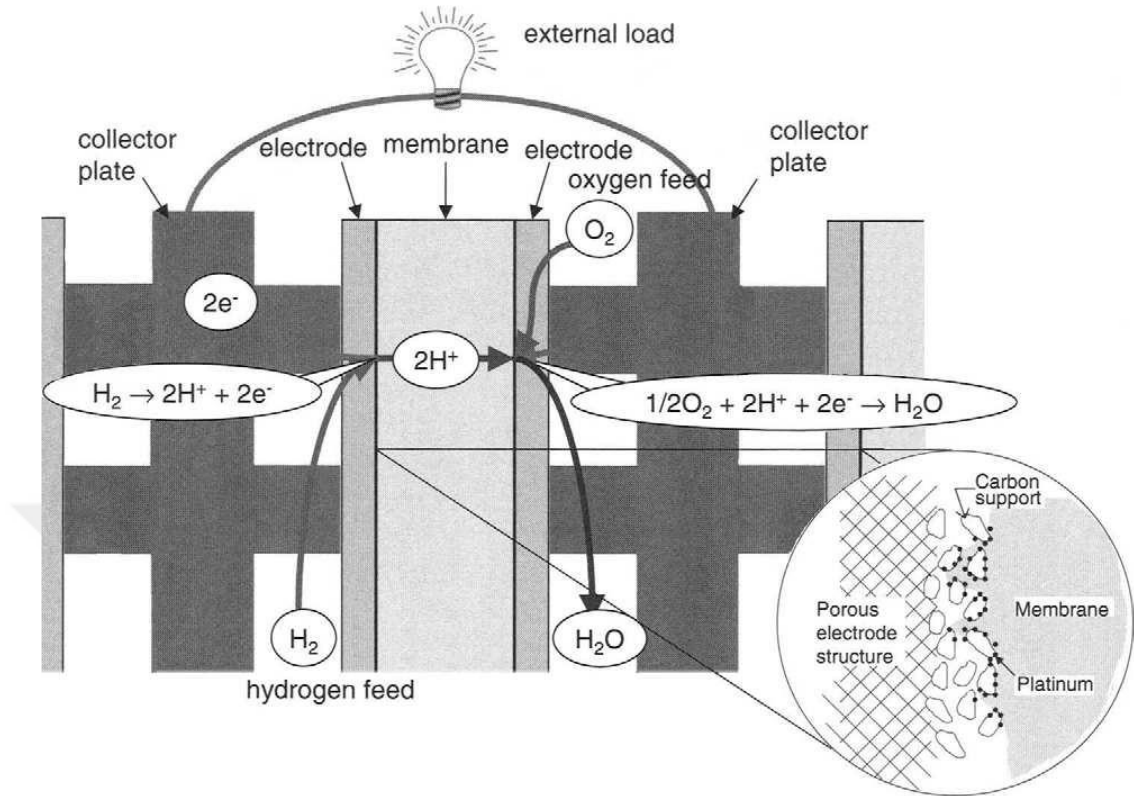
Böylece genel tepkime



halini alır.

3.1.2. Hücre Bileşenleri

Hücre bileşenleri Şekil 3.1’de gösterilmektedir. PEM yakıt hücresinin en iç kısmı zardır. Elektrot düzeneği (MEA) yaygın olarak doğrudan membran yüzeyi üzerinde bulunur. Bipolar plakalar ve MEA arasında gaz difüzyon tabakası (GDL) bulunur. Bir yakıt hücresinin düşük voltajı nedeniyle, genellikle çeşitli seri halinde hücreler, *yığın* adı verilen bir yapı oluşturur.



Şekil 3.1 PEM yakıt hücresinin temel çalışma prensibinin şematik gösterimi [9]

3.1.3. Membran (Zar)

Yüksek proton iletkenliği zarın en büyük özelliğidir, ancak kullanışlı olması için başka özellikler de gerekir. Membran yakıtın karışmasını engellemelidir, reaktan gazlara, kimyasal ve mekanik olarak dayanıklı olmalıdır. Ticari uygulamalar için membranın düşük fiyatlı olması da önemlidir.

PEMYH'lerde proton iletkenliği, membranın yapısına ve su içeriğine büyük ölçüde bağlıdır. PEMYH membranları genellikle perflorosülfonik asitten (PFSA) yapılıdır. Bilinen en iyi membran malzemesi DUPONT tarafından yapılan Nafion™'dir [10]. Nafion™, vinil eter zincirlerinin her birinin ayrıldığı Teflon benzeri bir PTFE omurgasına sahiptir. Son tarafında bir sülfonik asit grubu, SO₃H içerir. Protonlar bir şekilde sülfonik asit grubundan diğerine, membranın katot yan yüzeyine ulaşana kadar dışarı çıkar. Bu taşıma mekanizmasına Grotthus mekanizması

denir. Yeterli su olması durumunda vinil eter zincirlerine bağlı olmayan su oluşturmak için mevcut olan protonlar ve H_3O^+ iyonlarda zar içinde yayılabilir.

3.1.4. Elektrotlar

Elektrotlar, membran ve gözenekli GDL arasına sıkıştırılan ince katalizör tabakalarıdır. Birlikte aralarında bir zar ile MEA'yı oluştururlar. Bir yakıttaki elektrokimyasal reaksiyonlar hücre elektrotlarda olur. Düşük sıcaklık ve asit ortamındaki reaksiyonlar oldukça yavaştır, katalizör ve kapsamlı aktif yüzey gerektirir. En iyi bilinen katalizör PEMYH'deki indirgeme reaksiyonları platindedir. Platin fiyatları son yıllarda önemli düzeyde arttığı için platin katalizöre alternatif çalışmalar yapılmaktadır [11-13].

Elektrotlar çok gözenekli bir yapıya sahiptir. Bir iyonomer ve üzerinde kömür atomları bulunan katalizör karışımıdır. Reaksiyon yüzeyinin adı üç türede ihtiyaç olduğu için, reaksiyonların meydana geldiği katalizör sınır yüzeyine üç faz denir. Gazlar, elektronlar ve protonlar sadece bu yüzeyde mevcuttur.

3.1.5. Gaz Difüzyon Katmanı

Gaz difüzyon katmanı (GDL) birçok isimle anılabilir: gaz difüzyon desteği (GDB), gözenekli taşıma katmanı (PTL) ve gözenekli destek katmanı (PBL). Bu tez çalışmasında isim olarak gaz difüzyon katmanı kullanılmaktadır. GDL gözenekli katmandan yapılmalıdır, böylece gazların akışı kolayca nüfuz eder. GDL elektrokimyasal reaksiyonlara doğrudan katılmaz, GDL'nin yalnızca reaktanlar için yol olmaktan başka görevleri vardır. Bir akım toplayıcıdır ve bu nedenle iyi bir elektrik iletkenliğe sahip malzemeden yapılmalıdır. GDL ayrıca ısıyı uzaklaştırır ve MEA'nın mekanik desteği olarak işlev görür.

PEMYH'ler için GDL çoğunlukla karbon bezi veya karbon kağıdı olarak kullanılır. Bunlar gözenekli, iletken ve kimyasal olarak dayanıklı malzemelerdir. GDL'lerin kalınlığı genellikle 0.017 ile 0,04 cm arasında, yoğunluk 0.21 ile 0.73 g/cm³ arasında ve gözeneklilik %70 ile %80 arasında değişir [14].

3.1.6. Bipolar Plakalar

PEMYH'ler içinde, akış kanalı plakalarına bipolar palaka denir ve yakıt hücrelerinin her iki tarafında bulunur. Bipolar plakalar grafit, grafit polimer kompozitler veya metallerden üretilebilir. Grafitler hafiftir, kimyasal olarak dayanıklıdır ve işlenmesi kolaydır. Ancak, gözeneklidirler bu nedenle koruma gerektirirler. Seri üretim için uygun değildirler. Grafit-polimer kompozitler ucuzdur ancak iyi iletken değildir. Bilindiği gibi metaller iyi iletkenlik, mekanik dayanım ve gaz geçirimsizliğe sahiptir, ancak PEM yığınlarının nem koşulları, ortamı aşındırır ve kaplamaların iletkenlikleri düşer.

PEMYH'deki diğer bileşenler, uç plakalar, soğutucu kanal plakaları, cıvatalar, contalar ve konektörler gibi küçük montaj bileşenleridir.

3.2. Termodinamik**3.2.1. Gibbs serbest enerjisi**

Gibbs serbest enerjisi [15], mevcut durumu ölçen termodinamik potansiyeldir. İzotermal ve izobar termodinamik süreç

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.4)$$

ile ifade edilir. ΔH , bir entalpi değişimi veya ısıdır. Kimyasal bir reaksiyonun arasındaki fark ürün ve reaktanların oluşumudur. ΔH ayrıca toplam enerji, $T\Delta S$ aynı şekilde entropi değişiminden kaynaklanan kullanılmayan enerjidir.

Sıcaklık T ve basınç P 'deki özgül entalpi (h_i^o) ve entropi (s_i^o) deklemleri

$$h_i(T,p) = h_i^o + \int_{T_o}^T c_p(T,p_o) dT - \int_{p_o}^p [v(T,p) - T \frac{\partial v}{\partial T}(T,p)] dp \quad (3.5)$$

$$s_i(T,p) = s_i^o + \int_{T_o}^T \frac{c_p(T,p_o)}{T} dT - \int_{p_o}^p \frac{\partial v}{\partial T}(T,p) dp \quad (3.6)$$

ile verilir. Standart durumda $p_o = 0.1$ bar ve sıcaklık $T_o = 298.15$ K'dir. Denklemi göre $h_i^o = \Delta H_f^o(T_o, p_o)$, oluşum entalpisi standart durumda bileşik i ve sıcaklık T_o , ve s_i^o

bileşiğin mutlak entropisidir. 0 K sıcaklığında mutlak entropi tanımına göre $s_i^\circ(T = 0 \text{ K}) = 0$. Özgül entalpi ve özgül entropi, entalpi ve entropi ile ilgili olup

$$H = hn \quad (3.7)$$

$$S = sn. \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada n molar madde miktarıdır. Basıncın sabit tutulması durumunda denklem (3.5) ve denklem (3.6)

$$h_i(T) = h_i^\circ + \int_{T_0}^T c_p dT \quad (3.9)$$

$$s_i(T) = s_i^\circ + \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (3.10)$$

halini alır. Ayrıca ideal gaz durumunda, entalpi için denklem (3.9) kullanılabilir. İdeal bir gazın sadece sıcaklık fonksiyonu, $h_{idealgaz}(T, p) = h(T)$ ideal gaz için

$$v = \frac{RT}{Mp} \quad (3.11)$$

İdeal gaz için entropi ise şöyle hesaplanabilir:

$$s_i(T, p) = s_i^\circ + \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT - \frac{R}{M} \ln \frac{p}{p_0} \quad (3.12)$$

Isı kapasitesi olarak, c_p , sıcaklığın bir fonksiyonudur, değeri standart tablolardan doğrudan alınabilir veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak polinom şeklinde

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \dots \quad (3.13)$$

hesaplanabilir. a , b , c ve d sabitlerinin değerleri tablolarda mevcuttur.

Bir kimyasal reaksiyondaki Gibbs serbest enerjisi

$$\Delta G = G_{\text{ürünler}} - G_{\text{reaktanlar}} \quad (3.14)$$

ile ifade edilir. Bu denklem, kimyasal potansiyel $\mu_i \equiv \frac{G}{n_i}$ olmak üzere

Denklem (3.3)'te verilen hidrojen oksidasyon reaksiyonu için;

$$\Delta G^\circ = \mu^\circ_{H_2O} - \mu^\circ_{H_2} - \frac{1}{2}\mu^\circ_{O_2} \quad (3.15)$$

halini alır.

3.2.2. Teorik Yakıt Hücresi Potansiyeli

Standart bir basınç altında ideal yakıt hücresi potansiyeli, elektromotor kuvvet olarak da adlandırılır. Sabit sıcaklık ve basınca sahip yakıt hücresindeki maksimum elektriksel iş W_{el} , Gibbs serbest enerjisindeki değişime eşittir:

$$W_{el} = -\Delta G. \quad (3.16)$$

yakıt hücresi tersinir ve potansiyel ise açık devre gerilimine (OCV) eşitse maksimum ulaşılabilir iş

$$W = zFE \quad (3.17)$$

olarak hesaplanır. Burada z elektron sayısı, E hücrenin ideal potansiyeli ve F Faraday sabitidir. Tek bir elektronun yüküyle ilgili olan Faraday sabiti F

$$F = N_A e \approx 96584 \quad (3.18)$$

ile ifade edilir. N_A ; Avagadro sayısı olup $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ değerine sahiptir. Bir elektron yükü e ise 1.602×10^{-19} 'dir. Böylece ideal yakıt hücresi potansiyeli formülü

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} \quad (3.19)$$

halini alır. Gibbs serbest enerjisi sıcaklığın bir fonksiyonu olduğundan sıcaklığın yükseltilmesi $-\Delta G^\circ$ 'nin azalmasına neden olur. Bu yüzden, sıcaklığın yükseltilmesi teorik yakıt hücresi potansiyeli E° 'yi de azaltır. 25 °C'de teorik yakıt hücresi potansiyelinin değeri:

$$E^\circ = \frac{237340 \text{ Jmol}^{-1}}{2 \times 96485 \text{ Asmol}^{-1}} = 1.23 \text{ V} \quad (3.20)$$

olur.

3.2.3. Nernst Denklemi

Önceki bölümde söz edilen ideal potansiyel E° standart durum $p_0 = 1$ bar değerinde geçerliydi. Yakıt hücreleri genellikle farklı basınçlarda çalışır ve basıncın etkisi hali hazırda Gibbs enerjisinin hesaplanması, potansiyelin hesaplanması ile dikkate alınabilir. Bu durumda Nernst denklemi

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_A^a f_B^b}{f_C^c f_D^d} \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilir. Burada f fugasite olup ideal gazlar için verilen serbest entalpi ve serbest entalpi değişimini veren termodinamik eşitliklerin gerçek gazlar için de geçerli olabilmesi için basınç yerine alınması gereken yeni hal değişkeni olarak tanımlanır. $f(p)$ basıncın bir fonksiyonudur ve gerçek gazlar durumunda kullanılır. İdeal gazlar göz önüne alındığında fugasite yerine aktivite kullanılabilir ve denklem (3.21) şu şekilde:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d} \quad (3.22)$$

kullanılabilir. p_i gazın kısmi basıncı ve p_0 standart basıncı olmak üzere a etkinliği ise

$$a = \frac{p_i}{p_0} \quad (3.23)$$

olarak alınır. Sıvı haldeyken $a_{H_2O} = 1$ ve hidrojen oksidasyon denklemi için Nernst denklemi

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2}}{p_0} \frac{p_{O_2}^{0.5}}{p_0} \right) \quad (3.24)$$

halini alır. Kısmi su buharı basıncı olduğunda, denklem (3.22)'den potansiyel E 'nin azaldığı görülebilir. p_{H_2O} , bu reaksiyona giren gazların kısmi basıncını düşürdükçe artar. p_{H_2} ve p_{O_2} gerçekte hücre potansiyelidir, yukarıdaki denklemde hesaplandığında esasen daha küçüktür.

3.2.4. Teorik Yakıt Hücresi Verimliliği

Genelde herhangi bir enerji dönüştürme cihazının verimliliği, alınan faydalı enerjinin verilen enerjiye oranı ile hesaplanır;

$$\eta = \frac{\text{faydalı enerji çıkışı}}{\text{enerji girişi}} \quad (3.25)$$

Gibbs serbest enerjisinin tanımının elektrik enerjisine dönüştürebileceğini varsayarsak, verimlilik bir yakıt hücresinin

$$\eta_{\text{teor}} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H} \quad (3.26)$$

ΔG° ve ΔH sıcaklığa bağlıdır, sıcaklık artışı ile ideal verimlilik azalır. Yakıtlar için kullanılan iki farklı ısıtma değeri vardır, küçük ısıtma değeri (LHV) yüksek ısıtma değeri (HHV) dır. ΔH ise bu iki değer arasındaki farktır. Çizelge 3.1’de hidrojenin ve diğer birkaç yakıtın ısıtma değerleri listelenmiştir.

Çizelge 3.1 Hidrojen ve bazı yakıtların ısıtma değerleri [10]

	Gazlı yakıtlar		Sıvı yakıtlar			
	Hidrojen kJ/g	Metan kJ/g	Benzin kJ/g	Dizel kJ/g	Metanol kJ/g	Propan kJ/g
LHV	119.93	50.02	44.5	42.5	18.05	45.6
HHV	141.86	55.53	47.5	44.8	19.96	50.36

3.3. Kütle Transferi

Fick yasası [16], bir maddenin akışının ($\text{mol/m}^2\text{s}$) konsantrasyon gradyanı ile orantılıdır. Tek boyutlu formu

$$j_A = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad (3.27)$$

D_{AB} bileşenler arasındaki difüzyon katsayısıdır. A ve B , c_A 'nın bir konsantrasyonu ve z ise difüzyon mesafesidir (zar kalınlığı arttıkça difüzyon hızı azalır). Gözenekli bir malzemede Fick'in fonksiyonu,

$$j_A = -D_{AB} \frac{\Phi}{\tau a} \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad (3.28)$$

$$\Phi = \frac{V^*}{V} = 1 - \frac{\rho_{meas}}{\rho_{bulk}} \quad (3.29)$$

Burada ρ_{meas} gözenekli malzemenin ölçülen yoğunluğu, ρ_{bulk} katının yoğunluğudur. Gözeneklilik bastırılmışsa malzeme ve τ eğriliktir.

$$\tau = \frac{s}{x} \quad (3.30)$$

Burada s parçacıkların hareket ettiği gerçek yol, x ise malzeme boyunca doğrudan mesafedir. Fick yasası yalnızca iki bileşenli bir yayılma için geçerlidir ve çok bileşenli durumlarda diğer daha karmaşık formüller kullanılmalıdır.

3.4. Yakıt Hücrelerinde Akım

3.4.1. Akım Yoğunluğu

Genel olarak yakıt hücrelerinde akım I yerine akım yoğunluğu i kullanılır ve birim alan bazında farklı yüzeylerdeki karşılaştırma akım yoğunluğu (A/cm^2), A elektrot aktif alanı olmak üzere

$$i = \frac{I}{A} \quad (3.31)$$

olarak tanımlanmaktadır.

3.4.2. Değişim Akım Yoğunluğu

Elektrokimyasal reaksiyonlarda değişim akımını i_0 , yoğunluk hız sabitine benzerdir, kimyasal reaksiyonlar ancak hız sabitinden farklı olarak değişim akım

yoğunluğu konsantrasyonuna bağlıdır. i_0 oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarının termodinamik dengede ilerleme hızıdır. İleri ve geri akım yoğunlukları dengelenmelidir ve bu nedenle net akım sıfıra eşittir.

$$i_0 = A_{Red} \exp\left(-\frac{\Delta G^0_{Red}}{RT}\right) c_{A,ref} = -A_{Ox} \exp\left(-\frac{\Delta G^0_{Ox}}{RT}\right) c_{B,ref}, \quad (3.32)$$

A_{Red} ve A_{Ox} indirgeme ve oksidasyon reaksiyonları için Arrhenius [17] denkleminin sabitleridir.

3.4.3. Potansiyel Denklemi

Akım yoğunluğu, aşırı potansiyel ve konsantrasyon arasındaki ilişki, aynı zamanda Butler-Volmer denkleminde olduğu gibidir. **Butler-Volmer denklemi;**

$$i = i_0 \left[\frac{c_A}{c_{A,ref}} \exp\left(-\frac{\alpha_{Red} z F \eta}{RT}\right) - \frac{c_B}{c_{B,ref}} \exp\left(\frac{\alpha_{Ox} z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (3.33)$$

α_{Red} ve α_{Ox} sırasıyla indirgeme ve oksidasyon reaksiyonları için deneysel transfer katsayılarıdır. Transfer katsayısı yerine bazen simetri faktörleri kullanılır. Simetri faktörleri yalnızca bir elektron içeren ($Z = 1$) tek aşamalı bir reaksiyon için kullanılabilir. i_0 değişim akım yoğunluğu, bu reaksiyonların dengede ilerledikleri hızıdır. Akım potansiyel denklemi hem anot hem de katot reaksiyonları için geçerlidir. Yakıt hücresinde anot, aşırı potansiyelin düşük olduğu yerlerde, doğrusal bir yaklaşım yardımıyla hesaplanabilir. Taylor serisi:

$$i_a = i_{a,0} \frac{z F \eta}{RT} \quad (3.34)$$

ile ifade edilir. Denkleminde kütle transferinin hızlı olduğu varsayılır. Bu nedenle operasyonu sınırlamaz. Katot tarafı için Tafel denklemi uygundur.

3.4.5. Tafel Denklemi

Katot tarafında $\eta \ll 0$ olduğu düşünülürse, bu nedenle denklem (3.32)'deki ikinci terim sıfıra yaklaşır. Daha fazla kütle transferi işlemi sınırlandırmıyorsa, aşağıdaki **Tafel denklemi** olarak adlandırılan

$$i_c = i_{c,0} \frac{c_A}{c_{A,ref}} \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (3.35)$$

kullanılabilir. Genellikle aktivasyon aşırı potansiyeli

$$\Delta V_{act} = a + b \ln i \quad (3.36)$$

ile ifade edilir. a ve b sabitleri ise

$$a = -\frac{RT}{AzF} \ln i_0 \quad (3.37)$$

$$b = -\frac{RT}{AzF} \quad (3.38)$$

olarak tanımlanır. Deneysel olarak hesaplanan Tafel grafiklerinden aşırı potansiyele karşı $\log i$, a , b ve i_0 parametrelerinin okunması kolaydır.

3.4.6. Değiştirilmiş Ohm Yasası

Elektriksel akım ile potansiyel arasındaki bağıntı olarak tanımlanan Ohm yasası aşağıdaki denklemle verilebilir:

$$V = RI \quad (3.39)$$

Burada R toplam direnç, I ise hücre içindeki akımdır. Formülün diğer voltaj kayıplarıyla uyumlu hale getirilmesi için, genellikle ohmik kayıplar şu şekilde sunulur:

$$\Delta V_{ohm} = i \cdot r \quad (3.40)$$

Burada r alana özgü direnç (ASR) olarak adlandırılır ve birimi Ω/cm^2 'dir. Hücrenin toplam iç direnci iyonik, elektronik ve kontak dirençlerinin toplamıdır [12].

3.4.7. Konsantrasyon Polarizasyonu

Konsantrasyon kayıpları

$$\Delta V_{cons} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_s}{c_b} \right) \quad (3.41)$$

denklem ile belirlenir. Burada c_s yüzeydeki konsantrasyon c_b ise yığın konsantrasyonudur. Fick denklemi ile denklem (3.28) ve (3.41)'i kullanarak eşitlik şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta V_{cons} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (3.42)$$

Akım i_L , denklemlerden hesaplanabilen sınırlayıcı akım yoğunluğudur. Denklem (3.28) ve Faraday yasasında $c_s = 0$ kullanılarak

$$i_L = \frac{zDFc_b}{x} \quad (3.43)$$

elde edilir. Bununla birlikte, bu denklemlerin konsantrasyon kayıplarını açıklamada başarılı olduğu ve deneysel denklemlerle geliştirildiği unutulmamalıdır.

3.4.8. İç Akımlar

Yakıt hücresi açık devre potansiyelinde olduğunda veya çok küçük akım yoğunluklarında çalıştığında, iç akımlar ve çapraz kayıplar, hücre potansiyeli üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir.

3.4.9. Gerçek Hücre Voltajı

Yakıt hücresinin gerçek hücre voltajı formülü:

$$V_{cell} = E - \Delta V_{act} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{cons} \quad (3.44)$$

ile verilir. E , teorik Gibbs enerjisidir. Diğer bütün voltajlar ise aktivasyondan, dirençten ve konsantrasyondan kaynaklı voltaj kayıplarıdır. Anot kayıpları ise ihmal edilebilir [7]. Böylece yakıt hücresine ait voltaj denklemi

$$V_{cell} = E - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) - ir. \quad (3.45)$$

halini alır. Literatürde daha doğru ancak genellikle yarı deneysel formüller de bulunabilir.

3.4.10. Gerçek Yakıt Hücresi Verimliliği

Yakıt hücresi verimliliği denklem 3.26'daki teorik verim η_{teor} 'nin bir ürünüdür ve voltaj verimliliği η_V

$$\eta_V = \frac{E_{cell}}{E^\circ} \quad (3.46)$$

ile ifade edilir. E_{cell} gerçek hücre voltajıdır ve E° ise denklem (3.20)'de tanımlanan teorik voltajdır. Voltaj verimliliği η_V , polarizasyonları hesaba katar. Dolayısıyla gerçek yakıt hücresinin formülü η_{fc} olur.

$$\eta_{fc} = \frac{V_{cell}}{-\Delta H/zF} \quad (3.47)$$

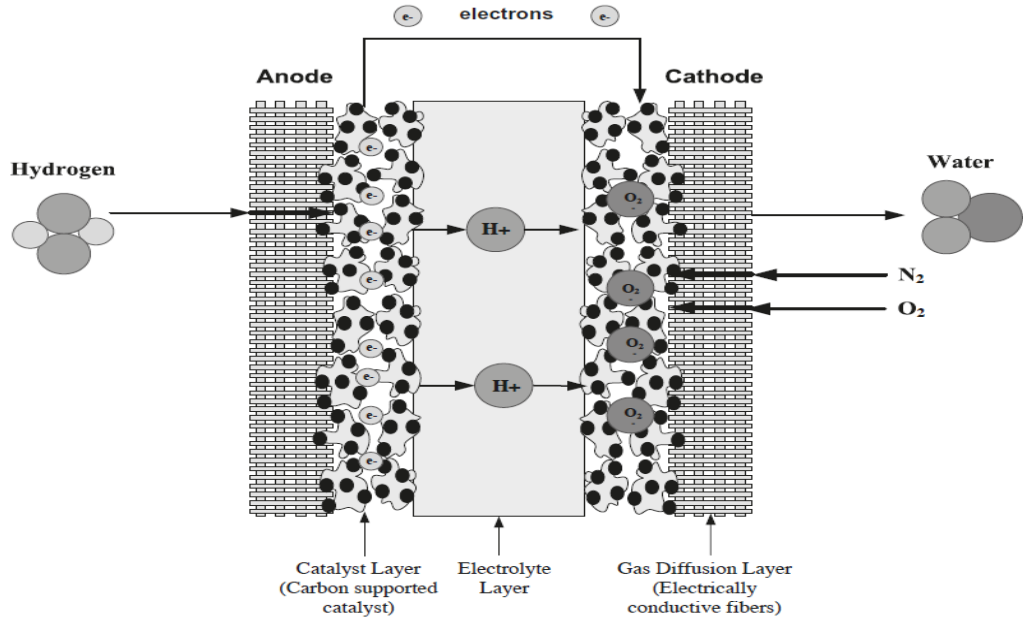
Hidrojenin daha yüksek ısıtma değeri olan HHV kullanıldığında, $-\Delta H/zF$ *termonötral potansiyel* olarak adlandırılır. $T = 25^\circ\text{C}$ sıcaklıkta termonötral potansiyeli 1.482 V potansiyeline sahiptir [15].

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Katalizör Katmanları

Yakıt pili elektrot katmanları, elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği yerlerdir [18]. Elektrot katmanı, katalizör ve bir gaz difüzyon katmanından oluşur. Akış kanallarındaki hidrojen elektrot tabakasıyla karşılaştığında, önceki bölümde bahsedildiği gibi gaz difüzyon katmanına geçer. Anotta, hidrojen protonlara ve elektronlara ayrılır. Elektronlar karbon kumaş, akış plaka ile temas eder ve daha sonra yük Protonlar polimer değişim membranından katoda geçer. Katot katalizör tabakasında oksijen protonlarla su oluşturmak için birleşir.

Katalizör tabakası moleküllerin protonlara ve elektronlara bozunmasında çok etkili olmalı, yüksek yüzey alanına sahip ve tercihen düşük maliyetli seçilmelidir. Katalizör tabakaları genellikle yakıt hücresindeki en ince tabakalardır (5 ila 30 mikron [μm]), ancak genellikle birden fazla olayın (gözeneklilik ve elektrokimyasal reaksiyonlar) oluşmasından dolayı en karmaşık olanlardır [19]. Hidrojeni protonlara ve elektronlara ayırmada düşük maliyetli katalizör bulmak ise biraz zordur. Şekil 4.1, yakıt hücresi katalizör katmanlarının şemasını göstermektedir. Elektrokatalizör ile interfaz arasında kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Elektrolit deneysel kanıtlar aglomerat tipi bir yapıyı destekler, burada elektrokatalist bir karbon aglomeratı üzerinde desteklenir ve ince bir membran tabakası ile kaplanır. Aglomera birleştirilmiş kimyasal-fiziksel süreci tanımlamak için kullanılır. Genellikle, bir sıvı tabakasının da membran tabakasının üstünde olduğu katalizörün modellenmesinde birçok yaklaşım benimsenmiştir. Bu yaklaşımlarda kullanılan denklemler Çizelge 4.1’de gösterildiği gibidir. Katalizör tabakası için hem mikroskopik hem de makroskopik modeller vardır. Mikroskopik modeller gözenek seviyesini içerir, kuantum modelleri ise ayrıntılı reaksiyonla ilgilenir (mekanizmalar, temel transfer reaksiyonları ve geçiş durumları).



Şekil 4.1 Katalizör taşıma olayları [1]

Çizelge 4.1 Katalizör katmanını modellemek için kullanılan denklemler

Model Özelliği	Açıklama / denklemler
Boyut sayısı	1, 2 veya 3
Çalışma şekli	Dinamik veya sabit durum
Aşamaları	Gaz sıvı veya gaz, sıvı kombinasyonu
Kinetik	Tafel tipi ifadeler, Butler-Volmer denklemleri veya karmaşık kinetik denklemler
Toplu taşıma	Nernst-Planck + Schlogl, Nernst-Planck + sürüklenme katsayısı veya Stefan-Maxwell denklemi
İyon taşıma	Ohm yasası
Membran şişmesi	Ampirik veya termodinamik
Enerji dengesi	İzotermal veya tam enerji dengesi

4.2. Katalizör Katmanlarının Fiziksel Tanımı

Yakıt hücresi elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonların olduğu ince, katalizör bir tabakadır. Elektrotlar genellikle gözenekli bir karışımdan yapılır (karbon destekli platin ve izonomer). Reaksiyonları katalize etmek için, katalizör parçacıklarının hem protonik hem de elektronik iletkenlerle temas etmesi gerekir. Reaktanların temas noktası, katalizör ve elektrolit geleneksel olarak üç faz olarak adlandırılır. Reaksiyon

hızlarına ulaşmak için arayüz kabul edilebilir, aktif katalizör bölgeleri ise geometrik alandan birkaç kat daha yüksek olmalıdır (elektrot). Bu nedenle, elektrotlar üç boyutu oluşturmak için gözenekli hale getirilir (üç fazlı arayüzün bulunduğu ağ). Bir katalizör, elektrolit ve gaz difüzyon katmanının gösterimi Şekil 4.1'deki gibidir. Katalizör yüzey alanı ve katalizör tabakasının küçük platin partüküllerine (4 nm veya daha küçük) sahip olması önemlidir. Katalizör yüzeyinde ince bir şekilde dağılmış geniş bir yüzey alanına sahip tipik olarak yüksek mezo gözenekli karbon tozları olan ($> 75 \text{ m}^2/\text{g}$) destek malzemesi Vulcan XC72R, Black Pearl BP 2000, Ketjen Black International veya Chevron Shawinigan'dır [13]. Parçacık boyutu dağılımını belirlemek amacıyla, platin parçacık yüzey alanı (A_s), birim kütle bazında platinin tamamının varsayılması ile hesaplanabilir, parçacıklar küreseldir:

$$A_s = \frac{\int f(D)\pi D^2 dD}{\int f(D)\rho_{Pt}\left(\frac{\pi D^3}{6}\right)dD} = \frac{6}{\rho_{Pt}D_{32}} \quad (4.1)$$

burada ρ_{Pt} ; platin (Pt) yoğunluğunu ve D_{32} ; yüzey alanındaki tüm parçacıkların ortalama çapıdır. Aktif alan başına birim kütle, ortalama D_{32} 'den tahmin edilebilir ve tipik bir değer $28 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Katalizör tabakası, hücre potansiyel kayıplarını en aza indirmeye yardımcı olmak için incedir. Elektrokatalizör tabakası içinde proton taşınması ve reaktan gaz geçirgenliği için metal aktif yüzey alanı maksimize edilmelidir. Bu nedenle, daha yüksek Pt / C oranları (ağırlıkça $> \% 40$) seçilmelidir.

4.3. Genel Denklemler

Katalizör tabakası; sıvı, gaz, farklı katılar ve membran gibi birçok faz içerir. Çeşitli modellerin farklı denklemleri olmasına rağmen, bunlar aynı yönetim denklemlerinden türetilir [20-25]. Saf hidrojenden başka yakıt kullananlar hariç anot reaksiyonu için Butler-Volmer tipi ifade kullanılabilir. Katot için Tafel tipi bir ifade genellikle dört elektronlu transfer reaksiyonunun yavaş kinetiği nedeniyle kullanılır.

Membran ve difüzyon modelleme denklemleri aynı katalizör tabakasında aynı fazdaki değişkenler (buharlaşma hızı veya yoğuşma) gaz ve sıvı fazlardaki su konsantrasyonu ile ilgilidir. Su içeriği ve zardaki kimyasal potansiyel için

kullanılabilecek birçok yaklaşım vardır. Sıvı veya su varsa, aşırı doymuş izoterm kullanılır veya sıvı basıncının sürekli olduğu varsayılabilir aynı zaman da bir kütle aktarım katsayısı yoluyla ilişkilendirilebilir. Bu ilişki için fazlardaki reaktif ve ürün konsantrasyonları, potansiyelleri ve akımları, katalizör tabakasında, kinetik ifadeler sıfır değerlerle kullanılabilir. Toplam akım, kinetik ifadeler transfer akımları ile sonuçlanır, bu ifade elektrot ve elektrolit fazlarındaki potansiyel ve akımları ilişkilendirirken aynı zamanda reaktan ve ürünlerin üretimini de yönetir. Basitleştirmek için ve elektriksel olarak iletken bir faz için, aşağıdaki denklem kullanılabilir:

$$\nabla \cdot \dot{I}_2 = -\nabla \dot{I}_1 = a_{1,2} \dot{I}_{h,1-2} \quad (4.2)$$

Burada $-\nabla \dot{I}_1$, elektrokimyasal reaksiyonların birim elektrot hacmi başına toplam anodik oranını temsil eder. $a_{1,2}$ elektrik arasındaki arayüzey alanı, $\dot{I}_{h,1-2}$ ise bir h reaksiyonu için membran ve elektronik iletken katı arasındaki transfer akımını ifade eder. İşlemleri basitleştirmek bu denklem kütle denkleminin korunumu ile birlikte kullanılır. Elektronötrallite olduğunda kararlı durum yükü sıfır olur ve böylece:

$$\sum_k \nabla \cdot \dot{I}_k = 0 \quad (4.3)$$

halini alır. Her aşamadaki her tür için bir kütle dengesi ilk olarak yazılabilir. Aşama k 'daki i türleri için diferansiyel form, şu şekilde yazılmalıdır [14]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_k C_{i,k}}{\partial t} = & -\nabla \cdot N_{i,k} - \sum a_{1,k} s_{i,k,h} \frac{i_{h,1-k}}{n_h F} \\ & + \sum_1 s_{i,k,l} \sum_{p \neq k} a_{k,p} r_{1,k-p} + \sum_g s_{i,k,k} \varepsilon_k R_{g,k} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Burada eşitliğin sol tarafındaki terim biriktirilen toplam tür miktarıdır. Belirli bir kontrol hacminde, $\nabla \cdot N_{i,k}$ toplu taşıma ile kontrol hacmi ve son üç terim ise kimyasal reaksiyonlar sonucu kazanılan veya kaybolan malzemedir. Eşitliğin sağındaki ikinci terim meydana gelen elektron transfer reaksiyonlarını açıklar.

Katottaki tek reaksiyon oksijenin indirgenmesi ise, aşağıdaki kütle dengesi sonuçları:

$$\nabla \cdot N_{O_2,g} = -\frac{1}{4F} a_{1,2} i_{0Orr} \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{ref}} \right) \exp \left(-\frac{a_c F}{RT} \eta_{ORR,1-2} \right) = -\frac{1}{4F} \nabla i_1 \quad (4.5)$$

Burada i_{0Orr} reaksiyon için değişim akımı yoğunluğu, p_{O_2} O_2 için kısmi basınç, $p_{O_2}^{ref}$ O_2 için referans kısmi basınçtır. a_c katodik transfer katsayısı olarak ifade edilir ve $\eta_{ORR,1-2}$ katot aşırı potansiyelidir. Birçok model geometrik alan başına gram cinsinden katalizör miktarı olarak tanımlanan katalizör yüklemesini kullanır. Elektrokatalizör arasındaki spesifik ara yüzey alanını hesaplamak için kullanılan ifade ise:

$$a_{1,2} = \frac{m_{pt} A_{pt}}{L} \quad (4.6)$$

şeklinde verilir. L katalizör tabakasının kalınlığıdır. Başka bir önemli parametre ise katalizör yüklemesi ile ilgili olarak elektrotun verimidir. Bu reaksiyon elektrotun ne kadarının elektrokimyasal olarak kullanıldığını söyler. Bir başka yararlı parametre de etkililik faktörü E' 'dir. Ohm ve kütle transferi etkilerinin incelenmesine yardımcı olur.

4.4. Model Türleri

Katalizör tabakası modelleri literatürde sıfır ila üç boyut arasında değişmektedir. Sıfır boyutlu modeller katalizörün gerçek yapısını dikkate almaz. Tek boyutlu modeller, genel değişiklikler katmanla ilgilenir [26-30]. Ayrıca iki ve üç boyutlu modeller; katalizör tabakası ve aglomerat vb. vardır. Aglomerat modelleri nasıl hesaplandıklarına bağlı olarak makro veya mikro modeller olarak ikiye ayrılır. Literatürdeki anot modellerinden çok daha fazla katot vardır. Bunun nedeni su üretimi ve kütlesi nedeniyle katotun daha yavaş reaksiyon hızı aktarım etkileridir. Anot neredeyse her zaman basitleştirilmiş olarak modellenenir. Katot modeli hidrojenin saf olmadığı durumlar ve elektrokatalizörün zehirlenmesi dahildir. Katalizör tabakası için genel model türleri olan arayüz, mikroskobik ve tek gözenekli elektrot ile aglomerat modellerine ait özellikler Çizelge 4.2'de sunulmaktadır.

Çizelge 4.2 Katalizör tabakası model türleri ve tanımı

Model Tanımı	Tanım
Arayüz modelleri	Arayüz modelleri, katalizör katmanlarının var olduğunu varsayar. GDL/membran ara yüzünde katalizör arayüz katmanı, oksijen ve hidrojen tüketilir ve su üretilir.
Mikroskobik ve tek gözenekli modeller	Mikroskobik ve tek gözenekli modeller, tanımlanmış yarıçaplı silindirik gaz gözenekleri içerir. Katalizatör katman gaz difüzyonu için Teflon kaplı gözenekler içerir ve elektrotun geri kalanı sıvı ve elektrolittir.
Gözenekli elektrot modelleri	Gözenekli elektrot modelleri genel olarak katalizör tabakasında reaksiyon dağılımı. Aglomeratların hepsi eşit bir konsantrasyona ve potansiyele sahiptir.
Aglomera modelleri	Aglomera modelleri düzgün bir reaksiyon hızı varsayar. Katalizör tabakalarının gerçek yapısını daha hassas bir şekilde temsil eder.

4.4.1 Arayüz Modelleri

Katalizör tabakası GDL/membran arayüzünde bulunur. Katalizör tabakalarının çok ince olduğundan onu modellemek için birkaç yol vardır. Bu yöntem katalizör tabakasını hidrojen ve oksijenin olduğu bir yer olarak işletir. Suyu odaklanan modeller yöntem olarak bu şekilde kurulur ve kitle için Faraday yasasını kullanır. Membran ve difüzyon ortamı arasındaki denge, Faraday'ın yasası hidrojen ve oksijenin tüketilme ve suyun üretilme oranı

$$N_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad (4.7)$$

$$N_{O_2} = \frac{I}{4F} \quad (4.8)$$

$$N_{H_2O} = \frac{I}{2F} \quad (4.9)$$

(4.7)–(4.9) denklemlerinde gösterildiği gibidir. Burada N tüketim oranı (mol/s), I akım (A) ve F ise Faraday sabitidir (C/mol). Polarizasyon eğrisi denklemi kullanılarak belirli bir akım yoğunluğunda hücre için bir potansiyel

$$E = E_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i + i_{loss}}{i_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) - iR_i \quad (4.10)$$

ile ifade edilir. Nernst denklemi teorik olarak reaksiyonun elektriksel potansiyelini

$$E_r = \frac{\Delta G}{2F} RT \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (4.11)$$

gösterir. Nernst denklemi (4.11), yarım reaksiyonları kullanarak yerel potansiyeli ve aktif yerlerdeki potansiyeli bulmak için kullanılır. Gerçek yakıt hücresi potansiyelini elde etmek için voltaj kayıplarını iyi belirlemek gerekmektedir.

Aktivasyondan kaynaklanan voltaj kayıpları, türlerin tüketim ve üretim hızına bağlı olarak elektrokimyasal olarak belirlenir. Reaksiyon hızı akım yoğunluğuna bağlıdır. Kütle akış hızları ise Faraday yasası ve elektrik akımı ile ilgilidir:

$$m_{H_2} = \frac{1}{2F} M_{H_2} \quad (4.12)$$

$$m_{O_2} = \frac{1}{4F} M_{O_2} \quad (4.13)$$

$$m_{H_2O} = \frac{1}{2F} M_{H_2O} \quad (4.14)$$

Burada M_{H_2} , M_{O_2} ve M_{H_2O} hidrojen, oksijen ve su molekülerinin ağırlıklarıdır.

Katalizör katmanlarını modellemek için yaygın olarak kullanılan bir diğer yaklaşım Butler-Volmer denklemidir. Anot için mevcut yoğunluk ve aktivasyon kayıpları:

$$i_a = i_{0,a} \exp \left(-\alpha_a \frac{Fv_{act,a}}{RT} \right) - \exp \left((1 - \alpha_a) \frac{Fv_{act,a}}{RT} \right) \quad (4.15)$$

ile verilir. i_a transfer akımı yoğunluğu (A/m³), v_{act} aktivasyon elektrodu, i_0 değişim akım yoğunluğu ve α_a anodik yük transferi katsayısıdır. Katot için ise

$$i_c = i_{0,c} \exp\left(-\alpha_c \frac{Fv_{act,c}}{RT}\right) - \exp\left((1 - \alpha_c) \frac{Fv_{act,c}}{RT}\right) \quad (4.16)$$

ile ifade edilir. Anot ve katot için değişim akım yoğunluğu:

$$i_{0,c} = i_{0,c}^0 \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0}\right)^{\gamma} \exp\left[\frac{-E_{A,c}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)\right] \quad (4.17)$$

$$i_{0,a} = i_{0,a}^0 \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0}\right)^{\gamma_1} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0}\right)^{\gamma_2} \exp\left[\frac{-E_{A,a}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)\right] \quad (4.18)$$

şeklindedir. $i_{0,c}^0$ ve $i_{0,a}^0$ referans değişim akımı yoğunluğu, γ_1 ve γ_2 reaksiyon sırası, T^0 referans sıcaklığı (303 K) ve E_A ise aktivasyon enerjisidir.

Gerçek reaksiyon, güçlü bir fonksiyon olan aktif bölgelerde meydana gelir. Gerçek parçacıkların, şekillerinin ve hacminin, bu mikroyapısal parametrelerin kontrolü zordur ve işleme teknikleri ve koşullarına bağlı olarak büyük ölçüde değişebilir. Bu nedenle, iki elektrotta çok farklı sayıda aktif bölge bulunabilir. Ortalama akım yoğunluğu üretilen toplam akımdır ve yakıt hücresinin geometrik alana bölünmesiyle elde edilir.

$$i_{avg} = \frac{1}{A} \int_{V_a} j_a dV = \frac{1}{A} \int_{V_c} j_c dV \quad (4.19)$$

Katalizör tabakasını modellemek için kullanılan başka bir yöntem ise arayüzlerdeki kinetik denklemlerdir. Bu denklemler, akım yoğunluğu veya potansiyelin değiştiği çok boyutlu durumlarda, modellerin hesap yapmasına olanak verir. Ayrıca, potansiyel hücrede sabit olduğundan, düzgün olmayan akım yoğunluğu dağılımlarına da izin verir. Arayüz modelleri yeterince tahmin etmesine rağmen katalizör tabakası performansı, katalizör tabakalarının daha ayrıntılı modellenmesi alakalı etkileşimlerin hesaba katılmasını sağlar, bu da daha doğru sonuçlar verir.

4.4.2. Mikroskobik ve Tek Gözenekli Modeller

Yakıt hücresi katalizör katmanlarının birçok mikroskobik modeli vardır. Bu modeller konu hakkında biraz daha ayrıntı sağlar. Mikroskobik modeller, katalizör katmanlarının daha çok mikro yapısı ile ilgelenir. Tek gözenekli modellerin ise iki ana

türü bulunur. Bunlar: gaz gözenekli ve yığılmış aglomera modelleridir. Gaz gözenek modelinde, gözeneklerin düz, silindirik olduğu varsayılır. Katalizörün uzunluğunu arttırmalar, katman ve yüzeyde reaksiyonlar oluşur. İkinci tip modelde gaz gözenekleri kullanılır, ancak gözenekler elektrolit ve katalizörle doldurulur. Bu gözeneklerin içinde reaksiyon, difüzyon ve göç meydana gelir. Su basmış aglomera modellerinde, difüzyon ile birlikte kullanımı elektrolitte çözünmüş gaz konsantrasyonu için denge sağlanır. Su basmış aglomerat modeli, deneysel deneyimlerle daha iyi uyum gösterir. Tek gözenekli modellerden daha fazla veri alınır. Tek gözenekli modellerin bir dezavantajı katalizörün gerçek yapısını dikkate almamasıdır. Oysaki katalizör katmanı kıvrımlı ve birden fazla gözeneğe sahiptir. Ancak, tek gözenekli modeller daha karmaşık ve daha gerçekçi simülasyon sonuçları sağlayan modellerdir.

Literatürdeki diğer mikroskobik modeller küreseldir [15]. Bu modellerde aglomeratların üç boyutlu olarak ve altıgen diziler şeklinde olduğu varsayılmaktadır. Topaklar arasında gaz vardır veya gözenekler elektrolitler ile doludur. Bu modeller, aglomera yerleşimi arasındaki etkileşimleri inceler. Çözülen denklemler Ohm yasası ve kinetik ifadelerle Fick yasasıdır. Bu modellerin sonuçları, bir elektrokatalizör partükülünün etrafındaki konsantrasyonu gösterir ve bu partüküllerin yerleştirilmesi, katalizör tabakasının verimliliğini artırmaya veya azaltmaya yardımcı olur.

4.4.3. Gözenekli Elektrot Modelleri

Gözenekli elektrot modelleri, kesin geometri ayrıntılarını dahil etmeden katalizör katmanındaki genel reaksiyon dağılımını hesaplar. Gözenekli elektrot modelleri, aglomerat yapısını dikkate alır, ancak katman tek tip bir konsantrasyona ve potansiyele sahiptir. Bu teori, katalizör tabakasındaki genel reaksiyon dağılımı ile ilgilidir. Bu nedenle, ana etkiler aglomeralarda meydana gelmez ve aglomeralar tek tip bir konsantrasyona ve potansiyele sahiptir. Konsantrasyonun etkisi, kinetik ifadelerden alınan ve muhtemelen doğrusal olmayan yük transfer direncinin hesaplanmasında hesaba katılır. Yük transfer dirençleri, çift katmanlı yükü temsil eden bir kapasitör ile paralel olmalıdır. Bu, yakıt hücrelerinin kararlı durumda çalışması için ihmal edilebilir ve eğer geçici akımlar veya empedans incelenirse tanıtılabilir.

Bu modellerin bazıları, gaz fazı reaktan konsantrasyonunun katalizör katmanlarında, çoğu difüzyonun gazda olmasına izin verir. Son gözenekli elektrot modelleri, ince film modellerine benzer. Katalizör tabakasında gaz difüzyonu yerine, reaktan gaz içinde çözünür ve elektrolittir, difüzyon ve reaksiyon ile hareket eder [18]. Geçerli denklemler aynı, ancak kısmi basınç yerine konsantrasyon görünür, kinetik ifadelerde ve kütle taşınımı için geçerli denklemlerde zar veya sudaki difüzyondan biri haline gelir. Bu modeller basittir, çünkü sadece katalizör tabakasının uzunluk ölçeğini dikkate alıp, ilgili gaz fazı kısmi basınçları ile diğer türlerin konsantrasyonlarının dengede olduğunu varsayıyorlar.

Bu modellerden bazıları, gaz fazı reaktan konsantrasyonunun katalizör katmanlarında tek tip olduğunu varsaymaktadır; çoğu ise difüzyonun gaz fazında gerçekleşmesine izin verir. Nihai gözenekli elektrot modelleri, ince film modellerine benzer. Katalizör tabakasında gaz difüzyonu yerine, reaktan gaz elektrolit içinde çözünür ve difüzyon ve reaksiyonla hareket eder. Ana denklemler aynıdır, ancak kinetik ifadelerde kısmi basınç yerine bir konsantrasyon görünür ve kütle taşınımı için ana denklemler zar veya sudaki difüzyon denklemlerinden biri haline gelir. Bu modeller basittir çünkü yalnızca katalizör tabakasının uzunluk ölçeğini dikkate alırlar.

4.4.4. Aglomerat Modelleri

Aglomerat modelleri [31-35], sadece aglomerat üzerinde meydana gelen etkileri dikkate alır. Düzgün bir reaksiyon hız dağılımı varsaymaktadır. Bu modeller katalizör tabakalarının yapısını daha doğru bir şekilde temsil eden basit gözenekli elektrot modelleridir. Geometrik düzenlemenin ortalaması alınması ve her fazın her kontrol hacminde bulunması dışında, bunlar mikroskobik modellere benzerdir. Aglomeratın karakteristik uzunluk ölçeğinin aynı boyut ve şekilde olduğu varsayılır. Modelde, reaktan veya ürün, partükülü çevreleyen elektrolit film boyunca yayılır ve yayıldığı ve reaksiyona girdiği yerde toplanır.

Gözenekli katalizörlerin denklemi literatürde kullanılmıştır ve deneysel sonuçlarla eşleştiği bilinmektedir. Gözenekli katalizör denklemleri hem anot hem de

katot için kullanılabilir, ancak bu bölüm katot reaksiyonu için denklem (4.2), gerçek reaksiyon hızına izin veren bir etkinlik faktörünün eklenmesi şu şekilde yazılabilir:

$$\nabla \cdot i_2 = a_{1,2} i_{h,1-2} E \quad (4.20)$$

Katot reaksiyonu, Tafel kinetiğini izleyen birinci dereceden bir reaksiyon olduğundan, küresel aglomerada kütle korunumu denkleminin çözümü, etkinlik faktörü için analitik bir ifade verir:

$$E = \frac{1}{3\phi^2} (3\phi \coth(3\phi) - 1) \quad (4.21)$$

burada ϕ sistem için Thiele modülüdür ve

$$\phi = \zeta \sqrt{\frac{k'}{D_{O_2,agg}^{eff}}} \quad (4.22)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada ζ , aglomeratın karakteristik uzunluğu yani yüzey alanı başına düşen hacimdir. Küreler için $R_{agg}/3$, silindirler için $R_{agg}/2$, ve levhalar için δ_{agg} 'dir. k' ise

$$k' = \frac{a_{1,2} i_{0,orr}}{4F c_{O_2}^{ref}} \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} (\eta_{ORR,1-2})\right) \quad (4.23)$$

ile verilen bir oran sabitidir. Burada referans konsantrasyonu aglomerat içindeki referans basıncı ile dengede olan konsantrasyondur:

$$c_{O_2}^{ref} = p_{O_2}^{ref} H_{O_2,agg} \quad (4.24)$$

ile verilir. $H_{O_2,agg}$ aglomeradaki oksijen için Henry sabitidir. Dış kütle transferi sınırlamaları ihmal edilebilirse, yüzey konsantrasyonu, basit aglomerat modellerinde katalizör tabakası boyunca tek biçimli olduğu varsayılan yığın konsantrasyonuna eşit olarak ayarlanabilir. Aksi takdirde, yüzey konsantrasyonu bilinmez ve hesaplanması gerekir. Aglomera yüzeyine oksijen difüzyonu için:

$$W_{O_2}^{diff} = A_{agg} D_{O_2,fil} \frac{c_{O_2}^{bulk} - c_{O_2}^{surf}}{\delta_{fil}} \quad (4.25)$$

şeklinde bir ifade yazılabilir. $W_{O_2}^{diff}$ oksijenin aglomeraya molar akış hızıdır, A_{agg} aglomeranın spesifik dış yüzey alanıdır. Film zar ya da su olabilir. Bu ifade, oksijenin düşük çözünürlüğü, kararlı durum koşulları ve filmin inceliği nedeniyle geçerli olması gereken Fick yasasını ve doğrusal bir gradyanı kullanır. Kararlı durumda, yukarıdaki akı, aglomeradaki reaksiyon ve difüzyondan kaynaklanan akıya eşittir; bu nedenle, bilinmeyen konsantrasyonlar değiştirilebilir. Sonuç ifadesini korunum denkleminde kullandığımızda elde edilen denklem aşağıdaki:

$$\nabla \cdot i_1 = 4F c_{O_2}^{bulk} \left(\frac{1}{\frac{\delta_{film}}{A_{agg} D_{O_2, film}} + \frac{1}{k'E}} \right) \quad (4.26)$$

gibidir. Denklem (4.26), katot katalizör tabakası için ve dış kütle transfer sınırlamaları olmaksızın aglomera modelleri için ana denklemdir.

4.5. MATLAB

Bu tez çalışmasında yapılan simülasyonlar MATLAB programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MATLAB adı, MATrix LABoratory'nin kısaltması olup orijinal olarak LINPACK (doğrusal sistem paketi) ve EISPACK (Eigen sistem paketi) projeleri tarafından geliştirilen matris yazılımına kolay erişim sağlamak için yazılmıştır. MATLAB [36], teknik hesaplama için yüksek performanslı bir dil olup hesaplama, görselleştirme ve programlama ortamını bütünleştirir. Ayrıca MATLAB modern bir programlama dili ortamıdır. Karmaşık veri yapılarına sahiptir, yerleşik düzenleme ve hata ayıklama araçları içerir ve nesne yönelimli programlamayı destekler. Bu faktörler, MATLAB'ı öğretim ve araştırma için mükemmel bir araç haline getirir.

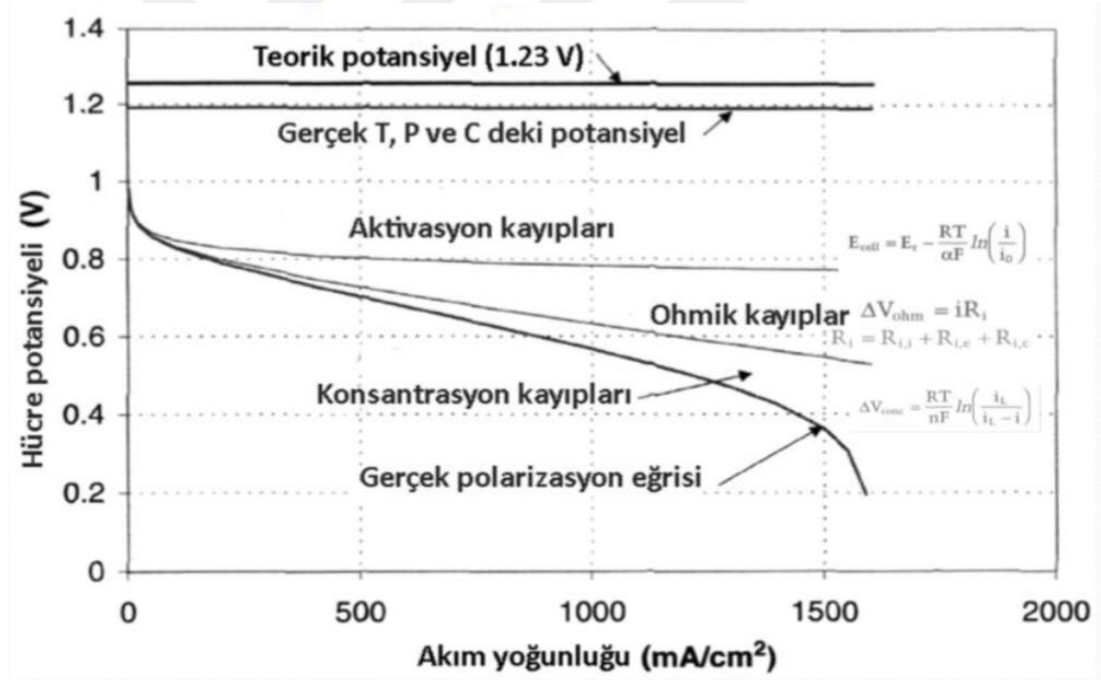
MATLAB, teknik problemlerin çözümünde geleneksel bilgisayar dillerine (örneğin, C, FORTRAN) kıyasla birçok avantaja sahiptir. MATLAB, temel veri ögesi boyutlandırma gerektirmeyen bir dizi olan etkileşimli bir sistemdir. Yazılım paketi 1984'ten beri ticari olarak mevcuttur ve şu anda dünya çapında çoğu üniversite ve endüstride standart bir araç olarak kabul edilmektedir. Çok çeşitli hesaplamaları

mümkün kılan güçlü yerleşik rutinlere sahiptir. Ayrıca sonuçların görselleştirilmesini hemen kullanılabilir hale getiren kullanımı kolay grafik komutlarına sahiptir. Özel uygulamalar, araç kutusu olarak adlandırılan paketlerde toplanır. Sinyal işleme, sembolik hesaplama, kontrol teorisi, simülasyon, optimizasyon ve uygulamalı bilim ve mühendisliğin diğer birçok alanı için araç kutuları vardır.



5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

PEM yakıt hücrelerinde uygulanan yük ve yakıt/oksidan akış hızları, sıcaklık, basınç vb. gibi çalışma koşullarına bağlı olarak voltaj sağlar. Yakıt hücresinde görülen tipik voltaj kayıpları Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Bu eğri yakıt hücresi sistemleri için standart performans ölçütü olup polarizasyon eğrisi olarak isimlendirilir. Bir yakıt hücresinin gerçek gerilimi, bir elektrottan elektrolit ve iç akımlar yoluyla geçen partüküllerden dolayı teorik modelden daha düşüktür. Bu tez çalışmasında katalizör katmanında meydana gelen ve Şekil 5.1’de gösterilen aktivasyon kayıplarından kaynaklanan voltaj düşüşü olarak ifade edilen voltaj kayıplarının parametrelerini Matlab@Simulink programı kullanılarak tespit etmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.1 Yakıt hücresi için genelleştirilmiş polarizasyon eğrisi [1]

Katalizör katmanının modellenmesi çok karmaşıktır. Çünkü diğer tüm yakıt hücresi katmanlarının özelliklerine sahiptir. Katalizör tabakası modeline dahil edilmesi gereken bazı önemli parametreler arasında kütle, enerji ve yük dengeleri ile gözenekli GDL ve polimer membran tabakası arasındaki teması açıklayan bir ilişki

bulunması gerekir. Fakat, katalizör aglomeralarının GDL boyunca nasıl dağıldığını bilmek de bir zorluktur. Kinetik denklemler, katalizör tabakası modellenirken kullanılması gereken en önemli denklemlerdir. Yaygın olarak kullanılan denklemler Tafel ve Butler-Volmer denklemleridir.

Bu tez çalışmasında daha önceki bölümlerde katalizörler katmanı için kullanılan denklemleri kullanarak PEM yakıt hücresi anot ve katot katalizör tabakasının simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Anot ve katot aktivasyon kayıpları, sıvı su reaksiyon hızı ve hidrojen reaksiyon hızı için ifadeler tanımlanarak akım yoğunluğuna ve yakıt hücresinin çalışma sıcaklığına göre aktivasyon kayıpları hesaplanmıştır. Simülasyonda hesaplanan etkinlik faktörü ve hidrojen akı yoğunluğu gibi parametrelerin değişim grafikleri elde edilmiştir. Bu simülasyon çalışması için kullanılan parametreler Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Bu tez çalışmasında kullanılan simülasyon parametreleri ve değerleri

Parametre	Kullanılan Değer
Hava sıcaklığı	340 K
Agglomerada O ₂ geçirgenliği	$1.5e^{-11}$
Agglomerada H ₂ geçirgenliği	$2e^{-11}$
Anot ve katotta aglomera yarıçapı	$110e^5$
Toplam gaz basıncı	1 atm
Hidrojen basıncı	1 atm
Hava basıncı	1 atm
Doyma	$0.5e^{-12}$
Anot transfer katsayısı	0.8
Katot transfer katsayısı	0.95
Sabit omik direnç	0.025 ohm-cm^3
Akım yoğunluğunu sınırlama	1.4 A/cm^2
Kütle taşıma sabiti	1.2
Amplifikasyon sabiti	0.085
Sıvı halde Gibbs işlevi	-228.17 J/mol
Elektrota özgü arayüzey alanı	11,000
Akım yoğunluğu	$1-1.2 \text{ A/cm}^3$

Simülasyonda hidrojenin ve oksijenin kısmi basıncı

$$p_{H_2} = (P_{H_2}/\exp(1.653) * i/(T_K^{1.334}))) - P_{H_2O} \quad (5.1)$$

$$P_{O_2} = (P_{air}/\exp(4.192) * i/(T_K^{1.334}))) - P_{H_2O} \quad (5.2)$$

denklemleri ile hesaplanır.

Anot ve katot katalizör tabakasında meydana gelen aktivasyon kayıpları ise Butler-Volmer denklemi kullanılarak tahmin edilir.

$$\nabla \cdot i_2 = a_{1,2}(1 - S)i_{anode} \quad (5.3)$$

$$i_{anode} = \left[\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^{ref}} \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}(\phi_1 - \phi_2)\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT}(\phi_1 - \phi_2)\right) \right] \quad (5.4)$$

$$\nabla \cdot i_2 = a_{1,2}(1 - S)i_{cathode} \quad (5.5)$$

$$i_{cathode} = \left[\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{ref}} \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT}(\phi_1 - \phi_2 - E_r)\right) \right] \quad (5.6)$$

Anottaki hidrojen oksidasyon reaksiyon hızı;

$$\nabla \cdot i_2 = a_{1,2}i_{h,1-2}E \quad (5.7)$$

$$\nabla \cdot N_{H_2,G} = -\frac{1}{2F}a_{1,2}(1 - S)i_{anode}E \quad (5.8)$$

$$i_{anode} = \left[\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^{ref}} \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}(\phi_1 - \phi_2)\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT}(\phi_1 - \phi_2)\right) \right] \quad (5.9)$$

ile hesaplanır.

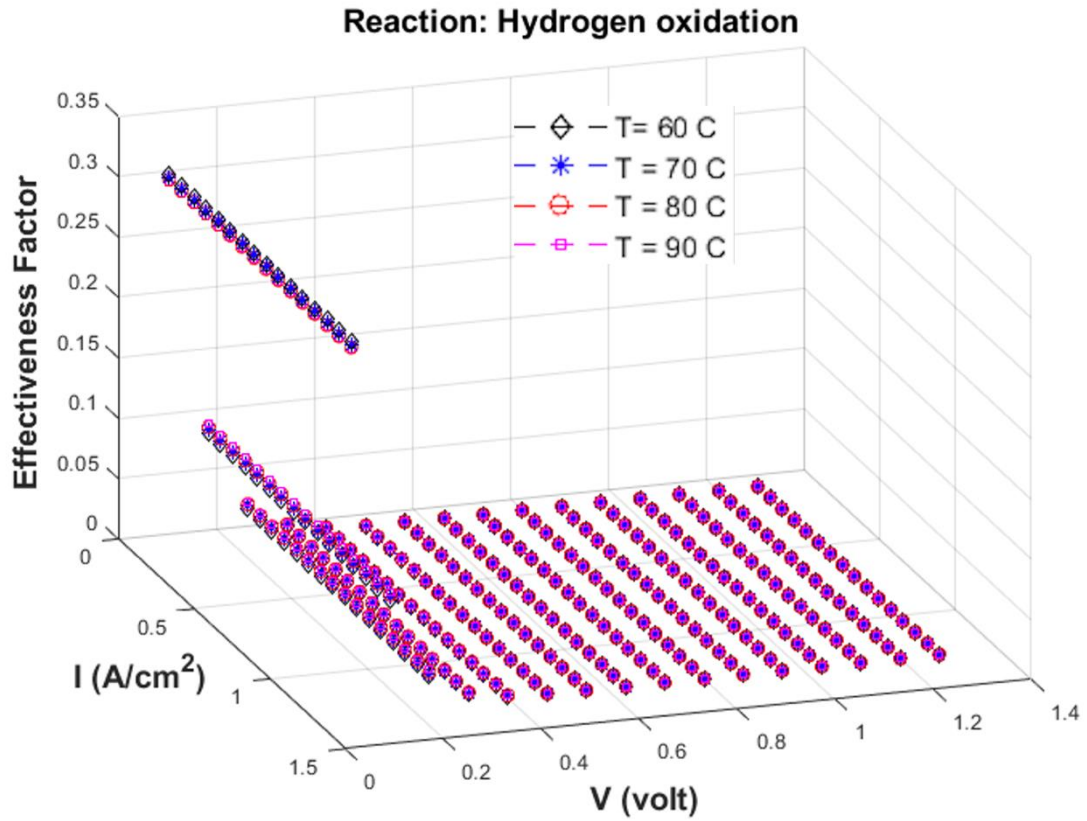
Sıvı su katot katalizör reaksiyonu hızı;

$$\nabla \cdot N_{H_2O,L} = -\frac{1}{4F}a_{1,2}(1 - S)i_{cathode}E \quad (5.10)$$

$$i_{cathode} = \left[\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{ref}} \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT}(\phi_1 - \phi_2 - E_r)\right) \right] \quad (5.11)$$

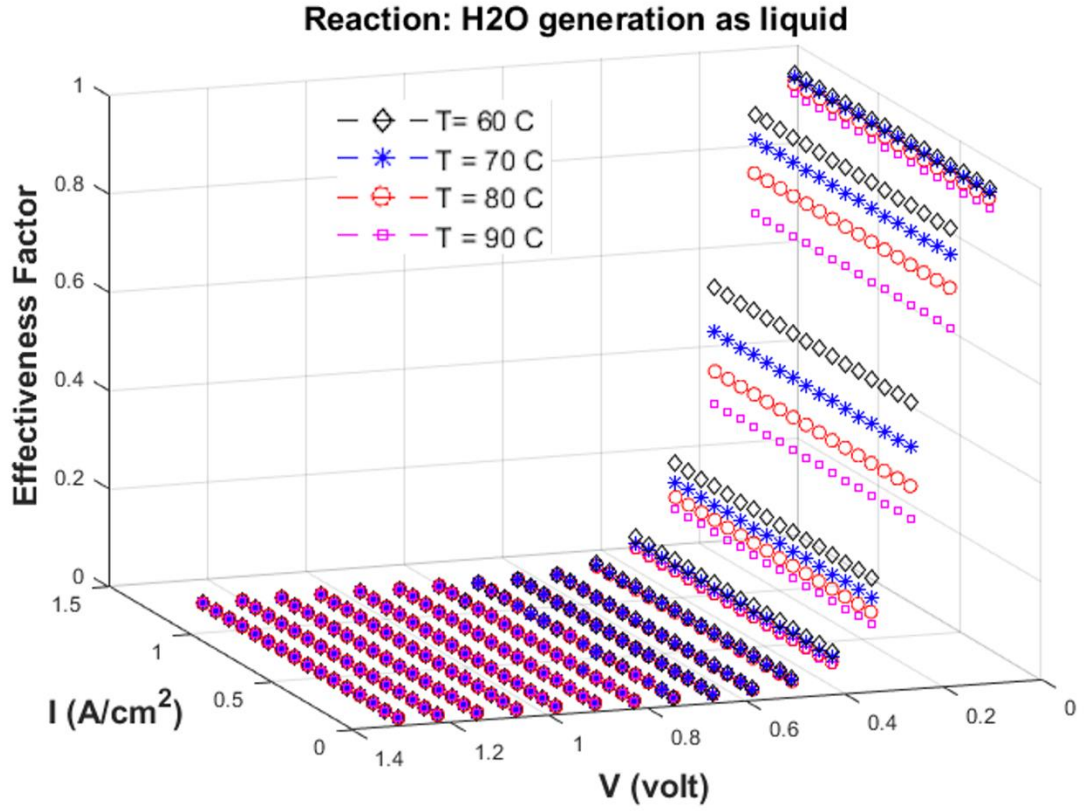
denklemleri ile ifade edilir. Buradaki E etkililik faktörü 4. Bölümde türetilmiştir.

Şekil 5.2 hidrojen oksidasyonu reaksiyonu için etkinlik faktörünün sıcaklığın (T , °C), akımın (I , A/cm²) ve voltajın (V , volt) bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir. 0 ile 0.4 Volt arasında etkinlik faktörünün çok duyarlı olduğu görülmüştür. Ayrıca, hidrojen oksidasyonu reaksiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçların ise birbiri ile çok az bir farkla benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır.



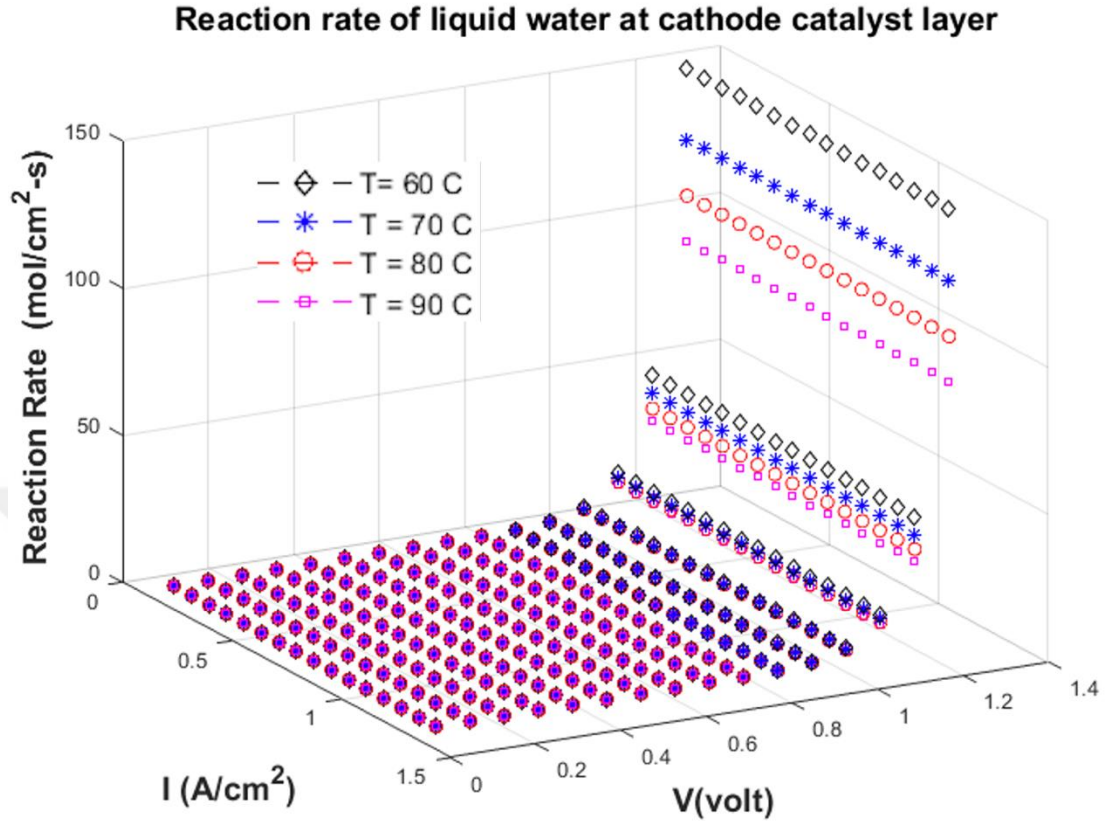
Şekil 5.2 H₂ için etkinlik faktörünün sıcaklığın (T , °C), akımın (I , A/cm²) ve voltajın (V , Volt) bir fonksiyonu bir olarak elde edilmesi

Şekil 5.3'te sıvı olarak suyun üretilme reaksiyonu için etkinlik faktörünün sıcaklığın (T , °C), akımın (I , A/cm²) ve voltajın (V , Volt) bir fonksiyonu bir olarak elde edilmiş hali gösterilmektedir. 0 ile 0.6 Volt arasında etkinlik faktörünün çok duyarlı olduğu görülmüştür. Ayrıca, bu reaksiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçların ise 0 ile 0.6 Volt arasında kayda değer bir farklılık gösterdiği anlaşılmıştır.



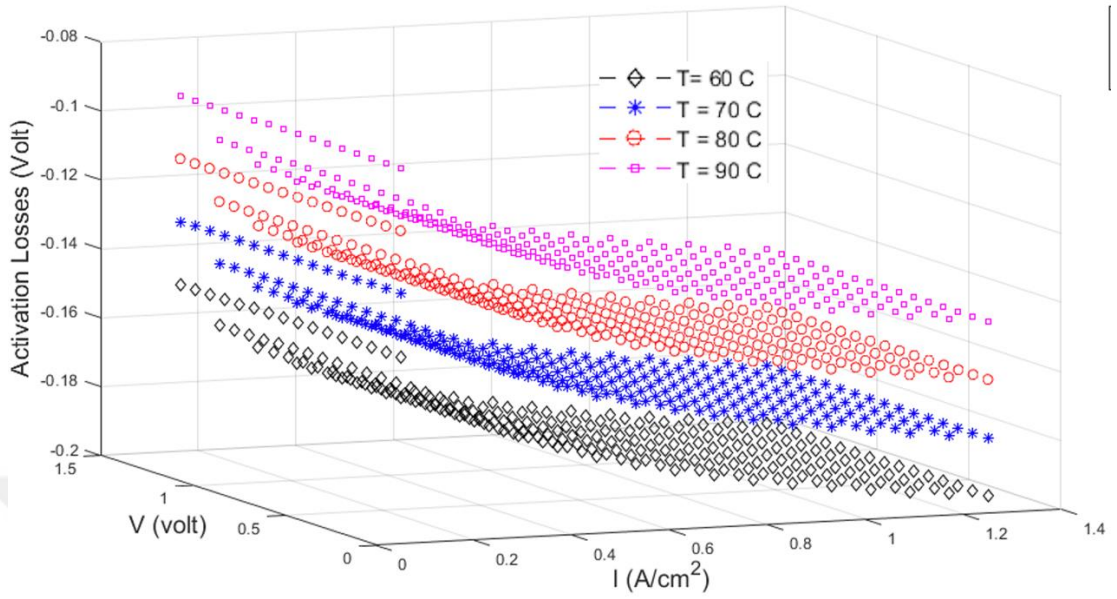
Şekil 5.3 H₂O için etkinlik faktörünün sıcaklığın (T, °C), akımın (I, A/cm²) ve voltajın (V, Volt) bir fonksiyonu olarak elde edilmesi

PEM yakıt hücrelerinde, iki önemli akış veya malzeme dengesi vardır. Bunlar proton ve su akışıdır. Hidrojeni iyonik olarak iletmek için zarın hidratlı kalması gerekir; bu nedenle elektrolitte su profili hesaplanmalıdır. Şekil 5.4'te katalizör katmanında sıvı su reaksiyon oranı sıcaklığın (T, °C), akımın (I, A/cm²) ve voltajın (V, Volt) bir fonksiyonu bir olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.4 H₂O için reaksiyon oranının sıcaklığın (T, °C), akımın (I, A/cm²) ve voltajın (V, Volt) bir fonksiyonu olarak elde edilmesi

Gerçek yakıt pili çalışmasında, kaçınılmaz olarak birkaç tersinmezlik ve potansiyel meydana gelir. Bu durumda çalışan hücre potansiyeli önemli ölçüde azalır. Akım yoğunluğunun artırılması ile hücre voltajındaki katalizör tabakasında meydana gelen reaksiyonlardan kaynaklı voltaj kayıplarının (aktivasyon kaybı) miktarı akımın (I, A/cm²) ve voltajın (V, Volt) bir fonksiyonu olarak Şekil 5.5'te gösterilmektedir. Akım arttıkça, voltaj kaybı miktarının arttığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça kaybın azalması da diğer hesaplanan parametrelerden biridir.



Şekil 5.5 Aktivasyon kayıplarının akım (I , A/cm^2) ve voltajın (V , volt) bir fonksiyonu olarak elde edilmesi

Genel olarak, oksijen moleküllerinin indirgenmesini gerektiren katodik elektrokimyasal reaksiyon, voltajdaki en yüksek kayıpla ilişkilidir. Bu, elektrokimyasal oksijen indirgeme reaksiyonunun (ORR) nispeten daha yavaş hızına bağlanabilir. Hücreden daha yüksek bir akım çekildiğinde, gereken daha yüksek elektron akışını karşılamak için hücre içinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların sayısı da aynı anda artar. Ancak, kütle transferindeki engeller gibi hız sınırlayıcı faktörler nedeniyle, gerçek hücre çalışma voltajı azalır. Bu nedenle, yakıt hücresi teknolojilerindeki mevcut zorluklardan biri, yavaş ORR reaksiyon hızlarının üstesinden gelmektir.

Katalizör tabakasının simülasyon çalışmalarında ihtiyaç duyduğu en önemli parametreler; referans değişim akımı yoğunluğu, transfer katsayıları ve reaksiyon sırasıdır. Reaksiyon sırası lüiteratürde çok kapsamlı bir şekilde çalışılmamıştır ve deneysel kinetik veriler hala eksiktir. Ayrıca, farklı yakıtların aynı anda nasıl oksitlendiğinin tam olarak belirlenmesine ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- [1] C. Spiegel, *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB*. United States of America: Academic Press Imprint of Elsevier, 2008.
- [2] R. Jaralla, “Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Parametric Study Via Mathematical Modeling And Numerical Simulation”, Doktora tezi, Ryerson Üniversitesi, Toronto, 2009.
- [3] C.R. Randall ve S.C. DeCaluwe, “Physically based modeling of PEMFC cathode catalyst layers”, *Journal of Electrochemical Energy Conversion Storage*, vol. 17, No. 4, pp. 1-10, 2020.
- [4] A. Baytar, D. Sunar Çerçi ve S. Çerçi, “Simulation study for 3D dynamic characteristics of voltage losses in PEM fuel cell” ,*Cumhuriyet Science Journal*, vol. 42, no. 2, pp. 358-363, 2021.
- [5] H. Radmanesh, S.S.H. Yazdi, G.B. Gharehpetian ve S.H. Fathi, “Modelling and Simulation of Fuel Cell Dynamics for Electrical Energy Usage of Hercules”, *The Scientific World Journal*, vol. 2014, no. 593121, pp. 1-10, 2014.
- [6] H. Olgun, A. Ersoz, D. Kaya, M. Tiris, F. Akgun ve S. Ozdogan, “Simulation Study of a PEM Fuel Cell System with Steam Reforming”, *International Journal of Green Energy*, vol. 1, no. 3, pp. 1-15, 2004.
- [7] X. Liu, W. Tao, Z. Li ve Y. He, “Three-dimensional transport model of PEM fuel cell with straight flow channels”, *Journal of Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 25-35, 2006.
- [8] C. Sui, X. Zhu ve N. Djilali, “Modeling of PEM Fuel Cell Catalyst Layers: Status and Outlook”, *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 2, no. 1, pp. 428-466, 2019.
- [9] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Burlington, MA: Elsevier Academic Press, 2005.
- [10] S. Çelik, “Investigation Of Flow Channel Design Effects On PEM Fuel Cell Performance”, *Omer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*, vol. 7, no. 1, pp. 407-416, 2018.
- [11] E. Antoli, “Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, pp. 563–576, 2004.

- [12] G. Girishkumar, K. Vinodgopal ve P.V. Kamat, “Carbon nanostructures in portable fuel cells: Single-walled carbon nanotube electrodes for methanol oxidation and oxygen reduction”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 52, pp. 19960–19966, 2004.
- [13] G. Hinds, Preparation and characterization of PEM fuel cell electrocatalysts: A Review. *National Physical Laboratory: NPL Report DEPC MPE 019*, 2005.
- [14] EG&G Technical Services Inc. *Fuel Cell Handbook*. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, National Technology Laboratory, 7th edition, 2004.
- [15] M.M. Mench, C.Y. Wang ve S.T. Thynell, “An Introduction to Fuel Cells and Related Transport Phenomena”, *International Journal of Transport Phenomena*, vol. 3, no. 01, pp. 1-58, 2001.
- [16] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand ve P. Ozil, “Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC: Particle size and spatial discrete distribution effects”, *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3681–3691, 1998.
- [17] Z. Weber ve J. Newman, “Modeling transport in polymer electrolyte fuel cells”, *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4679-4726, 2004.
- [18] K. Chan, Y.J. Kim, Y.A. Kim, T. Yanagisawa, K.C. Park ve M. Endo, “High performance of cup-stacked type carbon nanotubes as a Pt-Ru catalyst support for fuel cell applications”, *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 10, pp. 5903-5906, 2004.
- [19] C. Coutanceau, L. Demarconnay, C. Lamy ve J.M. Leger, “Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC)”, *Jornal of Power Sources*, vol. 156, no. 1, pp. 14–19, 2006.
- [20] E.J.F. Dickinson ve G. Hinds, “The Butler-Volmer Equation for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Electrode Kinetics: A Critical Discussion”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 4, pp. 221-231, 2019.
- [21] A.J. Bard ve L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, 2001.
- [22] J. Newman ve K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, 2004.

- [23] T. Jahnke, G. Futter, A. Latz, T. Malkow ve Ark, “Performance and degradation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: State of the art in modeling from atomistic to system scale”, *Journal of Power Sources*, vol. 304, no. 0378, pp. 207-233, 2016.
- [24] A. Kucernak ve C. Zalitis, “General Models for the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Hydrogen Evolution Reactions: Theoretical Derivation and Experimental Results under Near Mass-Transport Free Conditions”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 20, pp. 10721–10745, 2016.
- [25] V.V. Kharton, F.M.B. Marques ve A. Atkinson, “Transport properties of solid electrolyte ceramics: A brief review”, *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1-4, pp. 135–149, 2004.
- [26] J. Larminie ve A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained. 2nd ed. West Sussex. England: John Wiley & Sons*, 2003.
- [27] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qui, Z. Zhou, G. Sun ve Q. Xin, “Preparation and Characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 26, pp. 6292–6299, 2003.
- [28] X. Li, *Principles of Fuel Cells*. New York: Taylor & Francis Group, 2006.
- [29] B. Lin, “Conceptual design and modeling of a fuel cell scooter for urban Asia”, Yüksek lisans tezi, Princeton Üniversitesi, 1999.
- [30] J.G. Liu, T.S. Zhao, Z.X. Liang ve R. Chen. ”Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells”, *Journal of Power Sources*, vol. 153, no. 1, pp. 61–67, 2006.
- [31] C. Wang, M. Waje, X. Wang, J.M. Trang, R.C. Haddon ve Y. Yan, “Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube-based electrodes”, *Nano Letters*, vol. 4, no. 2, pp. 345–348, 2004.
- [32] C.W. Wong, T.S. Zhao, Q. Ye ve J.G. Liu, “Experimental investigations of the anode flow field of a micro direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, vol. 55, no. 2, pp. 291–296, 2006.

- [33] W. Xin, X. Wang, Z. Chen, M. Waje ve Y. Yan, “Carbon nanotube film by filtration as cathode catalyst support for proton exchange membrane fuel cell”, *Langmuir*, vol. 21, no. 21, pp. 9386–9389, 2005.
- [34] M. Yamada ve I. Honma, “Biomembranes for fuel cell electrodes employing Anhydrous proton conducting uracil composites”, *Biosensors Bioelectronics*, vol. 21, no. 11, pp. 2064–2069, 2006.
- [35] L. You ve H. Liu, “A two-phase flow and transport model for PEM fuel cells” *Journal of Power Sources*, vol. 155, no. 2, pp. 219–230, 2006.
- [36] “MathWorks-MATLAB”, [mathworks.com, https://www.mathworks.com/products/matlab.html](https://www.mathworks.com/products/matlab.html). [Erişim tarihi: 15.11.2021]