

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



PROTON DEĞİŞİMLİ BİR YAKIT HÜCRE SİSTEMİNİN
HESAPLAMALI AKIŞKANLAR DİNAMİĞİ ESASLI
MODELLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ABDULLAH M. MUTLUEL

BOLU, AĞUSTOS - 2017

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



PROTON DEĞİŞİMLİ BİR YAKIT HÜCRE SİSTEMİNİN
HESAPLAMALI AKIŞKANLAR DİNAMİĞİ ESASLI
MODELLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ABDULLAH MEVLÜT MUTLUEL

BOLU, AĞUSTOS - 2017

ONAY VE KABUL SAYFASI

Abdullah Mevlüt MUTLUEL tarafından hazırlanan “**PROTON DEĞİŞİMLİ BİR YAKIT HÜCRE SİSTEMİNİN HESAPLAMALI AKIŞKANLAR DİNAMİĞİ ESASLI MODELLENMESİ**” adlı tez çalışması 08.08.2017 tarihinde Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman

Prof. Dr. Ali Naci Çelik

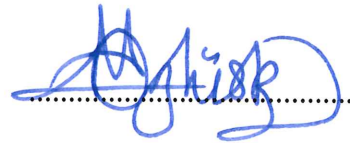
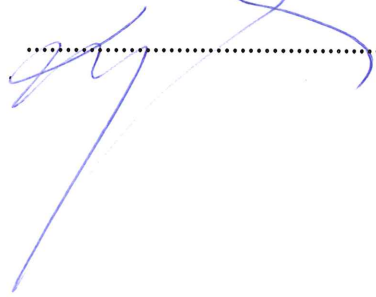
Üye

Doç. Dr. Gürcan YILDIRIM

Üye

Yrd. Doç. Dr. Ömer Kadir MORGÜL

İmza



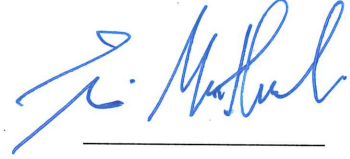
Prof. Dr. Duran KARAKAŞ 

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

1. Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 2. Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 3. Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 4. Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 5. Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.



Abdullah M. MUTLUEL

ÖZET

PROTON DEĞİŞİMLİ BİR YAKIT HÜCRE SİSTEMİNİN HESAPLAMALI AKIŞKANLAR DİNAMİĞİ ESASLI MODELLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ABDULLAH M. MUTLUEL

ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ALİ NACİ ÇELİK)

BOLU, AĞUSTOS - 2017

Bu tezde, Proton Değişimli Membran tipi (PEMFC) bir yakıt hücre yığınının çoklu fiziksel modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Birbirinin aynı 42 tabakadan oluşan yığının her bir tabakasının yüzey alanı 26.25 cm^2 'dir. Çoklu fiziksel modelleme, söz konusu tabakalardan birisi esas alınmak suretiyle, bu tabaka üzerinde 0.72 cm^2 'lik bir birim hücre üzerinden gerçekleştirilmiştir. Comsol Multiphysics yazılımı kullanılarak 3 boyutlu olarak oluşturulan çoklu fiziksel model $0.4-0.9 \text{ V}$ aralığında çözümlenmiştir. Çalışma koşulları olarak tek fazlı akış, sabit sıcaklık ve kararlı koşullar seçilmiş, yer çekimi etkisi göz ardı edilmiştir. Tanımlanan hücrenin fiziksel bileşenleri olan akış kanalı, gaz difüzyon tabakası, elektrot ve zar oluşturulan çoklu fiziksel modelde ayrı ayrı tanımlanmıştır. Model oluşturulurken ihtiyaç duyulan karakteristik fiziksel veriler katalog bilgisi olarak sağlandığı durumlarda üretici tarafından sunulan bilgilerden, bunun aksi durumunda ise literatürden elde edilmiştir. Üç boyutlu geometrik model ve diğer fiziksel karakteristikler ile birlikte, yakıt hücre sistemi içerisinde gerçekleşen fiziksel süreçler uygun matematiksel denklemler vasıtasıyla tanımlanmıştır. Anotta hidrojen ve su konsantrasyonu, katotta oksijen ve su konsantrasyonu ve polarizasyon eğrisi ile anot katalizör akım yoğunluğu, katot aşırı-potansiyeli, anot akım yoğunluğu, katot elektrik potansiyeli, anot aşırı-potansiyeli ve anot elektrik potansiyeli gibi temel değişkenler hesaplanmıştır. Modelleme ile elde edilen polarizasyon eğrisi doğrulama amacı ile ürün kataloğu ile karşılaştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: PEMFC, Hidrojen enerjisi, 3D çoklu fiziksel modelleme, Yakıt hücresi

ABSTRACT

COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS BASED MODELLING OF A PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL SYSTEM

MSC THESIS

ABDULLAH M. MUTLUEL

**ABANT IZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF
NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING
(SUPERVISOR: PROF. DR. ALİ NACİ ÇELİK)**

BOLU, AUGUST 2017

In this thesis, multiphysics modelling of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) stack was performed. The stack is made up of 42 identical layers, and each individual layer has a surface area of 26.25 cm^2 . Multiphysics modelling has been done based on one of the individual layers, by further defining a unit cell of 0.72 cm^2 . The multiphysics model of the unit cell described, constructed in 3-D by using Comsol Multiphysics software, has been solved in the range of 0.4 - 0.9V. Single phase flow, constant temperature and steady state were chosen as modelling conditions and gravity effect was ignored. Bipolar plate, gas diffusion layer, electrodes and membrane, which are the physical components of the unit cell described, have been separately defined within the multiphysics model. The characteristic physical data required in the modelling process has been derived from the data provided by the manufacturer when available or otherwise by the related literature. Together with the 3-D geometric model and the physical characteristics, the physical processes taking place within the cell have been described by the appropriate mathematical equations. The main variables- such as the concentration of oxygen and water at the cathode, the concentration of hydrogen and water at the anode and current density, electric potential and overpotential, have been acquired from the solutions of the equations in the model. The polarisation curve also obtained from the model has been compared to the curve provided by the manufacturer.

KEYWORDS: 3D Modeling, PEM, Comsol, Schunk FC-42, Energy

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xii
TEŞEKKÜR	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Dünya Enerji Görünümü	2
1.2 Ülkeler Bazında Birincil Enerji Tüketimi	3
1.3 Türkiye Elektrik Enerjisi Üretimi.....	4
2. YAKIT PİLLERİ	5
2.1 Yakıt Pillerinin Tarihi	5
2.2 PEM Yakıt Hücresinin Tarihi.....	8
2.3 Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi	11
2.4 PEM Yakıt Pili Bileşenleri	13
2.4.1 Proton Değişimli Zar (Polimer Elektrolit Zar)	13
2.4.2 Katalizör Tabakası	14
2.4.3 Gaz Difüzyon Tabakası (GDL).....	15
2.4.4 Bipolar Plakalar	16
2.5 PEM Yakıt Pili Kimyası ve Termodinamiği	18
2.5.1 Termodinamik ve Temel Tepkimeler	18
2.5.2 Sıcaklığın PEM Yakıt Piline Etkisi	20
2.5.3 Yakıt Pili Tersinir Verimliliği	21
2.5.4 Basıncın PEM Yakıt Piline Etkisi.....	22
2.5.5 Yakıt Pili Elektrokimyasal Denge.....	23
2.5.6 PEM Yakıt Pili Reaksiyon Kinetiği	25
2.5.6.1 Gerilim Kayıpları	25
2.5.6.2 Aktivasyon Kaybı	25
2.5.6.3 Direnç (Ohmik) Kayıpları	27
2.5.6.4 Konsantrasyon Kaybı	28
2.5.6.5 İç Akım ve Kesişme Kayıpları	29
2.5.6.6 Gerçek Yakıt Pili Modeli ve Verimliliği.....	29
2.6 Yakıt Hücrelerinin Modellenmesi - Literatür Araştırması	31
2.6.1 Literatürde Kullanılan Modelleme Genellemeleri	32
2.6.2 Bir Boyutlu Modeller	32
2.6.3 İki Boyutlu Modeller	35
2.6.4 Üç Boyutlu Modeller	38
2.7 Literatür Araştırması Yorumu	41

2.8	Ticari Yazılımlar	43
3.	PEM YAKIT HÜCRESİNİN MODELLENMESİ.....	44
3.1	Tanım.....	44
3.2	Schunk FC-42 Sistem Tanımı	45
3.3	Yöntem ve Amaç	45
3.4	Kabuller ve Varsayımlar	46
3.5	Model Geometrisi.....	46
3.6	Yük Dengesi	49
3.7	Momentum Dengesi	52
3.8	Maxwell-Stefan Kütle Transferi.....	54
4.	MODEL ANALİZİ.....	56
4.1	Modüller ve Sınır Koşulları.....	58
4.1.1	“Secondary Current Distribution (siec)” Modülü	58
4.1.1.1	Elektrotlar.....	58
4.1.1.2	Zar	59
4.1.2	“Brinkman Equations (br)” Modülü	59
4.1.3	“Transport of Concentrated Species (tcs)” Modülü.....	60
4.2	Ağ Tarama (Meshing)	60
4.3	Comsol Multiphysics Çözüm Prosedürü	61
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	62
5.1	Polarizasyon Eğrisi.....	62
5.2	Anot Su Konsantrasyonu	64
5.3	Anot Hidrojen Konsantrasyonu	65
5.4	Katot Oksijen Konsantrasyonu.....	65
5.5	Katot Su Konsantrasyonu	66
5.6	Anot Katalizör Akım Yoğunluğu	67
5.7	Katot Aşırı-potansiyeli	67
5.8	Anot Akım Yoğunluğu	68
5.9	Katot Elektrik Potansiyeli	69
5.10	Anot Aşırı-potansiyeli	69
5.11	Anot Elektrik Potansiyeli	70
5.12	Öneriler.....	71
6.	KAYNAKLAR.....	72
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	78

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması.....	1
Şekil 1.2. Nüfus, GSYİH Büyüme Oranı ve Birincil Enerji Talebi Grafikleri...	2
Şekil 1.3. Bazı Ülkelerin Birincil Enerji Tüketimleri	3
Şekil 1.4. Kaynak Bazında Türkiye Elektrik Üretimi.....	4
Şekil 2.1. Grove'nin yaptığı ilk yakıt pili şematığı.....	5
Şekil 2.2. William W. Jacques'ın karbon pili düzeneği	6
Şekil 2.3. Thomas Grubb(sağda) ve Leonard Niedrach'ın geliştirdikleri PEM yakıt pili ile görseli.....	8
Şekil 2.4. Araç içerisinde Yakıt Hücresi Sistemi Gösterimi.....	10
Şekil 2.5. PEM tipi Yakıt Hücresi Entegre Edilmiş Otobüs Görseli	10
Şekil 2.6. Yakıt Hücresi Şematik Gösterimi.....	11
Şekil 2.7. Yakıt Hücresi Yığını Genel Görseli.....	12
Şekil 2.8. Bir PEM Yakıt Hücresinin Bileşenleri	13
Şekil 2.9. Farklı tipteki bipolar plakalar (a) serpantin tip, (b) Paralel tip, (c) Spiral tip.....	17
Şekil 2.10. Polarizasyon eğrisi üzerinde kayıpların gösterimi.....	30
Şekil 2.11. Model Yapısı ve Bölümleri	33
Şekil 2.12. Mesafe boyunca yerel akım yoğunluğu ve su akısı	35
Şekil 2.13. a) Geleneksel Akış Kanal Profili b) Yeni Akış Kanal Profili.....	36
Şekil 2.14. Model Genel Görünüm	37
Şekil 2.15. Çözümleme süreci akış diyagramı.....	39
Şekil 2.16. İçer zorlanmış, Paralel Kanallı 3B Model ve 2B Model Polarizasyon Eğrisi.....	40
Şekil 2.17. PEM modellemesinde kullanılan yazılımlar.....	43
Şekil 3.1. Schunk FC-42 Deney Seti	44
Şekil 3.2. Nemlendiricili Schunk FC-42 Sistem Parçaları.....	45
Şekil 3.3. Anot kanal iki boyutlu çizim görseli	46
Şekil 3.4. Schunk FC-42 yakıt hücresi anot kanal görseli	47
Şekil 3.5. Katot Akış Kanalı İki Boyutlu Çizim Görseli	47
Şekil 3.6. Modelin üç boyutlu görünüşü ve bileşenleri	48
Şekil 3.7. Model üzerindeki sınır koşulları gösterimi.....	48
Şekil 3.8. Navier-Stokes ve Brinkman sınır koşulları görseli.....	53
Şekil 4.1. Model Mesh Yapısı Görüntüsü.....	61
Şekil 5.1. Polarizasyon Eğrisi	63
Şekil 5.2. Model ile Schunk FC-42 Polarizasyon eğrisi doğrulama görseli	64
Şekil 5.3. 0.6 V ve 65°C'deki Anot Su konsantrasyonu.....	64
Şekil 5.4. 0.6 V ve 65°C'deki Anot Hidrojen Konsantrasyonu	65
Şekil 5.5. 0.6 V ve 65°C'deki Katot Oksijen Konsantrasyonu Görseli	66
Şekil 5.6. 0.6 V ve 65°C'deki Katot Su Konsantrasyonu	66
Şekil 5.7. 0.6 V ve 65°C'deki z Yönündeki Anot Katalizör Akım Yoğunluğu	67
Şekil 5.8. 0.6 V ve 65°C'de oluşan Hücre Boyunca Katot Aşırı-potansiyeli ...	68
Şekil 5.9. 0.6 V ve 65°C'deki Hücre Boyu Anot Akım Yoğunluğu.....	68
Şekil 5.10. 0.6 V ve 65°C'deki Hücre Boyu Katot Elektrik Potansiyeli	69
Şekil 5.11. 0.6 V ve 65°C'deki Hücre Boyu Anot Aşırı-potansiyel.....	70

Şekil 5.12. 0.6 V ve 65°C’deki Hücre Boyu Anot Elektrik Potansiyeli 70



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Hidrojenin yükseltgenme reaksiyonu için 25°C'deki Entalpi, Entropi ve Gibbs serbest enerjisi değeri.....	20
Çizelge 2.2. Farklı sıcaklıklarda E_{rev} , ΔG , ΔS ve ΔH değerleri	20
Çizelge 3.1. Birim Hücrenin Geometrik Yapısı	49
Çizelge 4.1. Kullanılan Parametreler	56
Çizelge 4.2. Elektrotlar için sınır koşulları	58
Çizelge 4.3. Zar sınır koşulları.....	59
Çizelge 4.4. Brinkman Eşitliği modülü hız tanımlama.....	59
Çizelge 4.5. Anot Kısmı Modül Sınır Koşulları	60
Çizelge 4.6. Katot Kısmı Modül Sınır Koşulları	60

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

A	: Amper
ABD	: Amerika Birleşik Devleti
ATM	: Atmosferik Basınç Değeri
c_B	: Elektrot iç bölgeleri konsantrasyonu
CFD	: Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği
c_s	: Elektrot iç bölgeleri konsantrasyonu
DİD	: Düşük Isı Değeri
e^-	: Bir elektronun yükü
E^0	: Standart teorik gerilim farkı
E_{eq}	: Denge gerilimi
E^0_{rev}	: Teorik (tersinir) gerilim farkı
F	: Faraday sabiti, 96485 [C/mol]
G	: Gibbs serbest enerjisi [kJ]
G^0	: Standart Gibbs serbest enerjisi [kJ]
GDL	: Gaz Difüzyon Katmanı
GE	: General Elektrik Şirketi
GSYİH	: Gayri safi Yurtiçi Hasıla
GWh	: Gigawatt saat
H	: Entalpi
h_f^0	: Oluşum ısısı
i	: Akım yoğunluğu [A/m ²]
i_0	: Değişim akım yoğunluğu [A/m ²]
$i_{0,a}$	: Anottaki değişim akım yoğunluğu
$i_{0,c}$	: Katottaki değişim akım yoğunluğu
$i_{0,a}^{ref}$	: Anot için referans değişim akım yoğunluğu
$i_{0,c}^{ref}$	: Katot için referans değişim akım yoğunluğu
i_L	: Sınır Akım Yoğunluğu
K	: Henry sabiti (Pa.m ³ /mol) ya da Kelvin
M	: Mol kütlesi (kg/kmol)
MEA	: Zar Elektrot Birleşimi
MEM	: Zar Elektrot Montajı

mgPt/cm²	: MiligramPlatinyum / santimetrekare
N	: Avogadro sayısı
n	: Mol başına elektron sayısı
NASA	: Amerika Uzay Araştırma Ajansı
OECD	: Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
P	: Basınç (Pa)
P₀	: Çevre Basıncı (Pa)
PEM	: Proton Değişimli Zar
PEMFC	: Proton Değişimli Zar Tipi Yakıt Hücresi
PFSA	: Perflurosilfonik Asit
PTFE	: Politetrafluoroethylene
R	: İdeal gaz sabiti (8.3145 J/mol.K)
R_{in}	: Hücredeki toplam direnç
R_{in,contact}	: Temas Direnci
R_{in,elec}	: Elektriksel Direnç
R_{in,ion}	: İyonik Direnç
S	: Entropi
S/m	: Siemens / metre
T	: Sıcaklık
TEP	: Ton Eşdeğer Petrol
V	: Hücre voltajı
V_{act}	: Aktivasyon Kaybı
V_{conc}	: Konsantrasyon Kaybı
V_{ohm}	: Ohmik Kayıp
ω	: Kütle kesri
W	: Elektrik işi
x	: Mol kesri
YID	: Yüksek Isı Değeri
z	: Yük Miktarı
α	: Elektron transfer katsayısı ya da faz
α_a	: Anot elektron transfer katsayısı
α_c	: Katot elektron transfer katsayısı
β	: Faz
φ	: Elektriksel potansiyel

δ	: Mesafe (m)
ε	: Gözeneklilik
η	: Verimlilik
$\eta_{akım}$	: Akım Verimliliği
η_{pot}	: Potansiyel Verimlilik



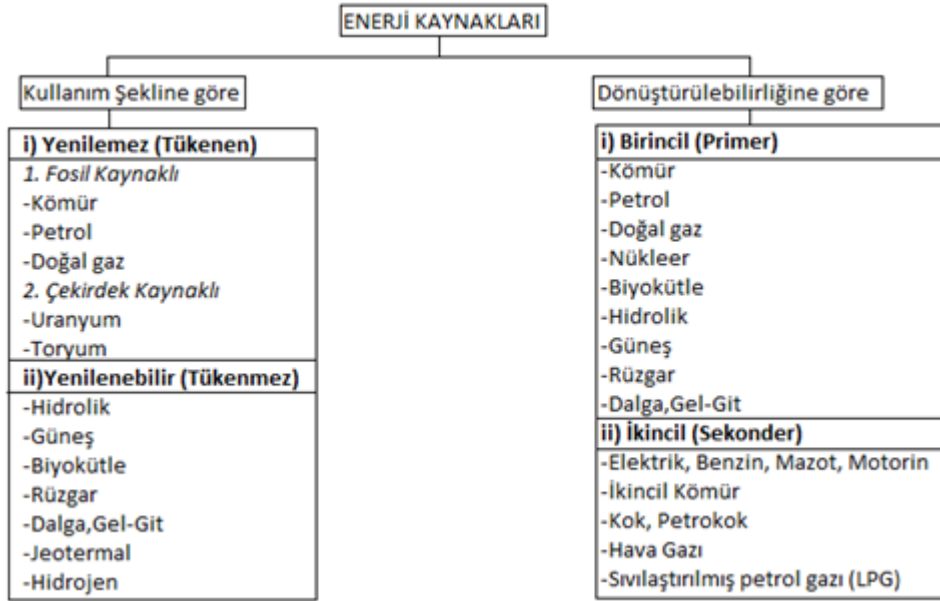
TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ali Naci Çelik'e, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Sevgili Ailem'e, ayrıca insanın kendini nasıl ve ne şekilde geliştirebileceğini öğreten Prof. Dr. T. Kim'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.



1. GİRİŞ

Global enerji ihtiyacı gün geçtikçe nüfus artışı, teknolojik yenilikler ve otomasyona yönelim gibi sebeplerden dolayı devamlı olarak artmaktadır. Dünya rezerv bakımından kısıtlı enerji kaynakları sunmaktadır. İnsanoğlu enerji ihtiyacını Dünya üzerinde bulabildiği kaynaklardan elde etmeye çalışmaktadır. Enerji ihtiyacını ulaşabildiği; kimyasal, mekanik (kinetik ve potansiyel olarak), termal (ısı), güneş, rüzgar, elektrik enerjisi, jeotermal gibi direk ya da dönüşüm ile kullanılabilen enerji kaynaklarından sağlamakta ve kullanılan enerji kaynakları bir çok kategoride sınıflandırılmaktadır (Doğanay, 1998).



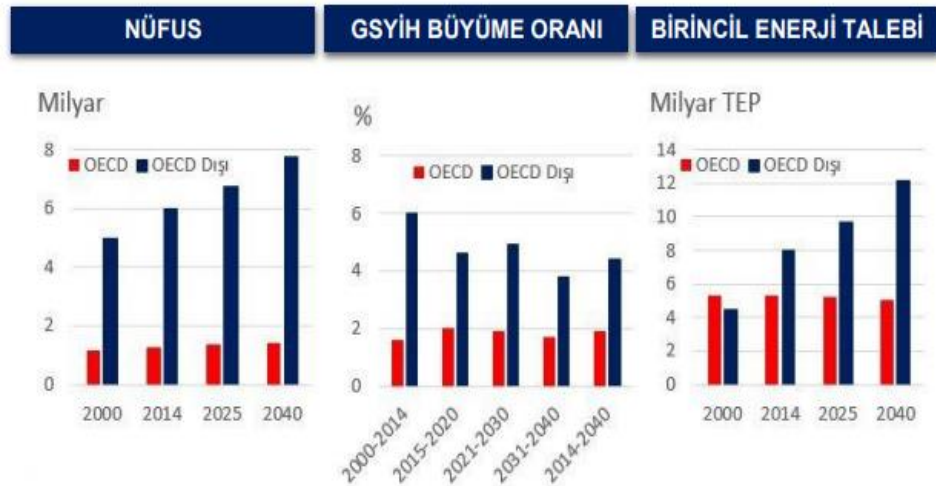
Şekil 1.1. Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması (Doğanay, 1998)

Kullanım şekline göre enerji kaynakları, yenilenemez ve yenilenebilir olarak; dönüştürülebilirliğine göre enerji kaynakları da birincil ve ikincil olarak ikiye ayrılır (Şekil 1.1). Yenilenemez kaynaklar, yakın bir gelecekte tükeneceği düşünülen enerji kaynaklarıdır ve fosil kaynaklı ve çekirdek kaynaklı olarak ikiye ayrılmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları ise gerekli bakım ve tamiratın yapılmasıyla on yıllarca kullanılabilecek enerji kaynakları olarak tanımlanabilir (Doğanay, 1998).

Enerjinin dönüşüme ya da değişikliğe uğramamış yani saf olarak kullanılabilen haline birincil (primer) enerji kaynağı denir. Örnek olarak petrol, kömür, doğal gaz, güneş, hidrojen vb. verilebilir. Birincil (primer) enerji kaynaklarının dönüşümü ile kullanılabilen enerji kaynaklarına da ikincil (sekonder) enerji kaynağı denir. Motorin, benzin, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) vb. ikincil enerji kaynaklarına örnek olarak verilebilir (Doğanay, 1998).

1.1 Dünya Enerji Görünümü

Dünya birincil enerji kaynakları talebini en temelde nüfus ve gelir artışı oluşturmaktadır. OECD ve OECD dışı ülkelerinin gösterildiği nüfus, GSYİH büyüme oranı ve dünya birincil enerji talebi grafikleri Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Nüfus, GSYİH Büyüme Oranı ve Birincil Enerji Talebi Grafikleri
(Enerji ve Tabii Kaynakları Bakanlığı, 2017)

Şekil 1.2’de nüfusun kademeli olarak OECD dışı ülkelerde artacağı görülmektedir. Ayrıca OECD ülkelerinde GSYİH büyüme oranları belirli düzeyde kalırken OECD dışı ülkelerde nüfus artışından dolayı azalacağı tahmin edilebilir. Nüfus ve GSYİH artışları birlikte baz alındığında 2000 yılındaki yaklaşık 10 Milyar TEP’lik enerji ihtiyacının 2040 yılında yaklaşık 17 Milyar TEP’e çıkacağı, ve OECD ülkelerinin birincil enerji talebi sabit kalırken OECD dışı ülkeleri talebi oluşturacağı görülebilmektedir (OECD Factbook 2015-2016).

Geliştirilen senaryolarda, 2040 yılına kadar olan dönemde fosil yakıtların kullanımının azalmasına rağmen yine de ana enerji kaynağı olarak kullanılacağı düşünülmektedir. Nükleer enerjinin birincil enerji kaynakları içerisindeki payının artacağı öngörülmekte olup, yenilebilir enerji kaynaklarının payının 2040'da %16,1 olacağı tahmin edilmektedir. Mevcut politikalar doğrultusunda elektrik ihtiyacının her yıl ortalama %2,3 artış ile 2040 yılına kadar %80 oranında artması beklenmektedir (OECD Factbook 2015-2016).

1.2 Ülkeler Bazında Birincil Enerji Tüketimi

2013 – 2015 arası Dünya ülkeleri birincil enerji tüketimleri ve Dünya toplamındaki payları milyon TEP olarak Şekil 1.3'de gösterilmiştir.

ÜLKE	2013	2014	2015	Dünya Toplamındaki Payı (%)	Sıra
Çin	2.903,9	2.970,3	3.014,0	22,9%	1
ABD	2.271,7	2.300,5	2.280,6	17,3%	2
Hindistan	626,0	666,2	700,5	5,3%	3
Rusya	688,0	689,8	666,8	5,1%	4
Japonya	465,8	453,9	448,5	3,4%	5
Kanada	335,0	335,5	329,9	2,5%	6
Almanya	325,8	311,9	320,6	2,4%	7
Brezilya	290,0	297,6	292,8	2,2%	8
Güney Kore	270,9	273,1	276,9	2,1%	9
İran	247,6	260,8	267,2	2,0%	10
Suudi Arabistan	237,4	252,4	264,0	2,0%	11
Fransa	247,4	237,5	239,0	1,8%	12
Endonezya	175,0	188,3	195,6	1,5%	13
Birleşik Krallık	201,4	188,9	191,2	1,5%	14
Meksika	188,9	190,0	185,0	1,4%	15
İtalya	155,7	146,8	151,7	1,2%	16
İspanya	134,2	132,1	134,4	1,0%	17
Avustralya	130,7	129,9	131,4	1,0%	18
Türkiye	120,3	123,9	126,9	1,0%	19
Tayland	120,3	123,4	124,9	0,9%	20
Güney Afrika	124,6	128,0	124,2	0,9%	21
Tayvan	109,9	111,4	110,7	0,8%	22
BAE	97,2	99,0	103,9	0,8%	23
Polonya	96,0	92,4	95,0	0,7%	24
Ukrayna	114,7	101,0	85,1	0,6%	25
TOPLAM	12.873,1	13.020,6	13.147,3	100,0%	

* (1 Ocak 2017 itibarıyla en güncel verilerdir.)

Şekil 1.3. Bazı Ülkelerin Birincil Enerji Tüketimleri (OECD Factbook, 2015-2016)

Çin ve Amerika Birleşik Devletleri'nin %40,2'sini oluşturduğu birincil enerji tüketimi görselinde Türkiye %1,0'lık bir payla 19. sıradadır. Türkiye'nin enerji tüketimi 2013 – 2014 arasında %2,9 artış, 2014 – 2015 arasında da %2,4'lük bir artış göstermiştir.

1.3 Türkiye Elektrik Enerjisi Üretimi

Türkiye, 2016 yılı sonu itibarıyla toplam 273,387 GWh olan elektrik tüketiminin 184,899 GWh'sini termik santrallerden, 67,268 GWh'lik kısmını hidroelektrik santrallerinden ve 21,230 GWh'lik kısmını da diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından elde etmiştir. 2008 yılından itibaren yenilenebilir enerji kaynakları kullanımında ciddi bir artış gözlemlenmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından rüzgar ve jeotermal bazlı üretimi, 2002 yılındaki 153 GWh seviyelerinden 2016 yılı sonu itibarıyla güneş enerjisinin de dahil edilmesiyle 21.230 GWh düzeyine ulaşmıştır. Tüm bu verilerin olduğu görsel Şekil 1.4'te gösterilmiştir (Dünya ve Türkiye Enerji Görünümü, 2017).

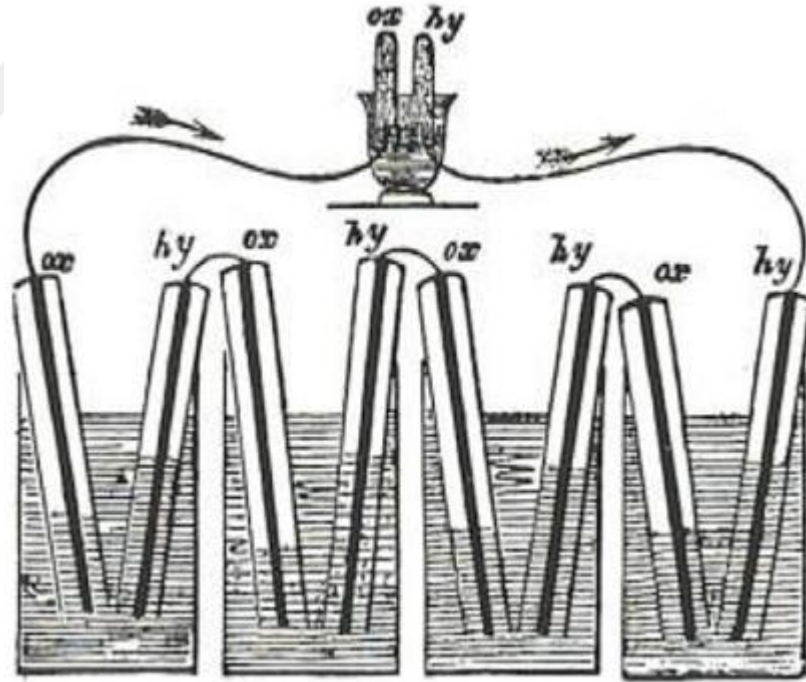
YIL	TERMİK	HİDROLİK	RÜZGÂR + GÜNEŞ + JEOTERMAL	TOPLAM	ARTIŞ (%)
2002	95.563	33.684	153	129.400	5,4%
2003	105.101	35.330	150	140.581	8,6%
2004	104.464	46.084	151	150.698	7,2%
2005	122.242	39.561	153	161.956	7,5%
2006	131.835	44.244	221	176.300	8,9%
2007	155.196	35.851	511	191.558	8,7%
2008	164.139	33.270	1.009	198.418	3,6%
2009	156.923	35.958	1.931	194.813	-1,8%
2010	155.828	51.796	3.585	211.208	8,4%
2011	171.638	52.339	5.418	229.395	8,6%
2012	174.872	57.865	6.760	239.497	4,4%
2013	171.812	59.420	8.921	240.154	0,3%
2014	200.417	40.645	10.901	251.963	4,9%
2015	179.366	67.146	15.271	261.783	3,9%
2016	184.889	67.268	21.230	273.387	4,4%

Şekil 1.4. Kaynak Bazında Türkiye Elektrik Üretimi (Türkiye ve Dünya Enerji Görünümü, 2017)

2. YAKIT PİLLERİ

2.1 Yakıt Pillerinin Tarihi

Yakıt hücrelerini kullanarak yakıt pili elde etme fikri yüzyıllardır çeşitli bilim adamları tarafından denenmiştir. Bu fikrin temeli William Nicholson ve Antony Carlisle'nin elektrolizi kullanmasına dayandırılabilir (Spiegel, 2007) Bu iki bilim adamının 1800 yılında elektrik enerjisiyle suyu hidrojen ve oksijene ayrıştırması, William Robert Grove'nin elektrotların seri bağlanmasıyla suyu tekrar oluşturup elektrik üretebileceği fikrini vermiştir. 1839 yılında bu fikrini hayata geçiren Galli bilim adamı ilk yakıt pilini yapmıştır (Şekil 2.1).

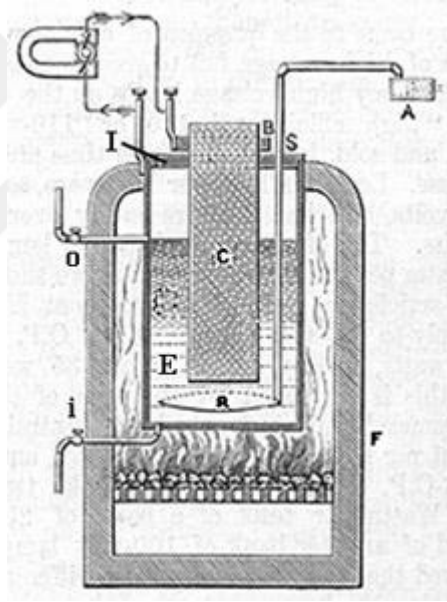


Şekil 2.1. Grove'nin yaptığı ilk yakıt pili şematığı (Hoogers, 2002)

Bu çalışmasında Grove, cam tüplerinin içine ayrı ayrı yerleştirdiği sekiz ayrı platin elektrotu seyreltilmiş sülfürik asit çözeltisine daldırıp, ikili tüplerdeki sıvı seviyesi değişimi ve elektrik akımı elde etmiştir (Grove, 1838).

Grove'nin çalışmalarından sonraki en önemli gelişmeyi Friedrich Wilhelm Ostwald 18. yüzyıl ortalarında yakıt pilinin nasıl çalıştığı ile ilgili teorik bilgileri fiziksel kimyaya dökerek yakıt pilinin anlaşılması yönünde gerçekleştirmiştir. Kimya ile uğraşan Ludwig Mond ve asistanı Carl Langer 1889 yılında 0.73 V gerilim altında 930 cm²'lik bir alandan 6 amper akım elde etmiştir (Mond ve Langer, 1889).

Yine aynı zamanlarda, Charles Romley, Alder Wright ve C. Thomson benzer bir pil geliştirmişler, ancak gaz beslemelerinde oluşan bir gaz kaçığı nedeniyle yüksek voltaj ve amper değerlerine çıkamamışlardır (Wright ve Thompson, 1889). 1896 yılında, William W. Jacques karbon elektrotu hava enjeksiyonlu alkali elektrolit içine batırarak yakıt pili tarihinde önemli bir gelişme kaydetmiş ve bu yakıt pili, karbon pili olarak adlandırılmıştır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. William W. Jacques'ın karbon pili düzeneği (Editor, 1896)

İsviçre'li Emil Baur, Zürih ve Braunschweig'dan birkaç öğrencisi ile birlikte, 20. yüzyılın ilk yarısı boyunca farklı yakıt pilleri çeşitlerini araştırmışlardır. Baur'un çalışmasında, elektrolit olarak ergimiş gümüş kullanılmış, yüksek sıcaklık aygıtları ve kil ile metal oksitlerin karıştırılmasıyla oluşmuş katı bir elektrolit ünitesince incelenmiştir (Baur ve Preis, 1937). 1940'lı yıllarda Sovyetler Birliği'nden O. K. Davtyan, Baur'un elektrotuna monazit kumu, soydum karbonat, volfram trioksit ve soda camı karışımını, iletkenliği ve mekanik dayanıklılığı arttırmak için eklemiştir. Bu çalışmalar sırasında dizaynların bir kısmında, istenmeyen kimyasal reaksiyonlar, kısa

ömürlü oranlar ve hayal kırıklığına uğratan güç çıkışı gibi olumsuz davranışlar gözlemlenmiştir (American Gas Journal, 1961). Fakat yine de Baur, Davtyan ve diğerlerinin yüksek sıcaklık aygıtları üzerindeki çalışmaları, bugünkü ergimiş karbonat ve solit oksit yakıt pilleri için yol gösterici niteliğindedir.

Yakıt hücreleri üzerinde gerçekleştirilen araştırmalar, çoğu Avrupa Ülkeleri'nin 2. Dünya Savaşı'na katılması nedeniyle bir süreliğine kesintiye uğramış ve Britanya'dan Francis Thomas Bacon'un gayretleriyle bu alandaki araştırmalar yeniden başlamıştır. Bacon 1930'ların sonunda alkali elektrolit yakıt hücreleri konusunda araştırmalara başladı. 1939'da, nikelden imal edilmiş tül elektrotlar kullanan ve 3000 psi gibi yüksek basınçta çalışan bir hücre geliştirdi (Zhang, 2008). Savaş sırasında Kraliyet Donanma gemilerinde iyi bir enerji sağlayıcı olarak kullanılabileceğini düşündü ve destek alarak King's Kolej'de çalışmalara başladı. Bir süre sonra sualtı ses tespiti çalışmalarına atandı ve yakıt hücresi araştırması askıya alındı. Bacon savaştan sonra Cambridge'e gitti ve akabindeki 20 yıl boyunca alkali yakıt hücreleri ile ilgili pek çok sunumlar yaptı. Britanya Ulusal Araştırma ve Geliştirme Kurumu için 1958'de 10 inç çapında elektrot yığını kullanan bir alkali yakıt hücresi geliştirdi. Grove'nin zamanından beri bilinen asit elektrot kullanımının yerine potasyum hidroksit tabanlı alkali elektrolitler üzerine çalıştı. Potasyum hidroksit bir asit gibi performans sergilemiş ve asitin olumsuz özelliği olan elektrotların korozyona uğramasından kaynaklanan sorunları göstermemiştir (Bacon ve Fry, 1973).

Savaş sırasında yakıt hücrelerinin kullanılmamasına rağmen Bacon ve diğerlerinin araştırmaları, sonraki çalışmalara ilgi duyulmasını sağladı. Bununla birlikte savaş zamanı malzeme bilimindeki gelişmelerin savaş sonrası yakıt hücresi araştırmalarına karşı ilgiyi arttırdığı düşünülmektedir. Farklı elektrolitlere dayalı tasarımlar 1950'li ve 1960'lı yıllardaki potansiyel uygulamaların kapsamını genişletmiştir. Bu noktadan sonra yakıt pilleri tarihi daha da karmaşık bir sürece girmiştir. Çeşitli yakıt pilleri tipleri bilinen yöntemlerin aksine farklı yolları takip etmeye başlamıştır. Genel yakıt hücresi kavramına olan ilgi arttığı için bazı uygulamaların diğerlerine nazaran daha uygun olduğu görüldü. Öyle ki, Bacon gibi araştırmacılar tek bir tip yakıt hücresi yerine farklı yakıt pilleri üzerinde çalışmalar gerçekleştirmiştir.

2.2 PEM Yakıt Hücresinin Tarihi

Proton Değişimli Zar (PEM) yakıt hücresi General Electrics (GE) tarafından 1960'ların başlarında Thomas Grubb ve Leonard Niedrach'ın çalışmalarıyla icat edildi (Şekil 2.3). GE 1960'ların ortalarında ABD ordusu ve ABD Deniz Kuvvetleri Gemi Bürosu Elektronik Bölümü için küçük bir yakıt hücresi geliştirmedeki ilk başarısını bildirdi (Zhang, 2008). Ünite, su ve lityum hidrür karıştırılarak üretilen hidrojeni yakıt olarak kullanmaktaydı. Bu yakıt karışımı tek kullanımlık bidonlarda alandaki personele kolayca verilebilecek şekilde sunulabiliyordu. Yakıt hücresi taşınabilir ve kompakt şekilde olmasına rağmen içerisindeki platinyum katalizörler dolayısıyla maliyeti yüksekti.



Şekil 2.3. Thomas Grubb(sağda) ve Leonard Niedrach'ın geliştirdikleri PEM yakıt pili ile görseli (SIA Acc. 90-105, 1963)

PEM yakıt hücresi teknolojisi ABD Pilotlu Uzay Programı'nın ilk günlerinde NASA'nın Gemini Programı'nın bir parçası olarak projeye dahil edildi (Zhang, 2008). Önceki Merkür Projesi görevinde uzay aracı için güç kaynağı olarak kullanılan aküler, Apollo Projesi'nde öngörülen ay uçuşları için yetersiz kalmaktaydı. Gemini Projesi'nin temel amacı, Apollo Projesi için ekipman ve prosedürleri ayrıca yakıt hücrelerinin 14 güne kadar sürebilen operasyonel testlerini de içeren görevlerini test etmektir. Süreç sonunda GE'nin PEM yakıt pili seçildi fakat söz konusu hücre modeli,

hücre içi zehirlenme ve membrandan oksijen kaçağı gibi tekrarlanan teknik sorunlarla karşılaştı (Hacker ve Grimwood, 1977).

GE, PEM yakıt hücresi üzerinde çalışmalarını devam ettirdi ve 1970'li yılların ortalarında, denizaltı yaşam desteği için PEM su elektrolizini geliştirdi. Ayrıca ABD Deniz Kuvvetleri Oksijen Üretim Tesisi'nin kurulmasına öncülük etti. 1980ler'in başlarında Britanya Kraliyet Donanması bu teknolojiyi kendi denizaltı filosuna uyguladı. Başka kişi ve kurumlar da PEM yakıt hücresi üzerine çalışma başlattılar. 1980'li yılların sonu ve 1990'lı yılların başında Los Alamos Ulusal Lab. ve Texas A&M Üniversitesi PEM yakıt hücreleri için gerekli platinyum miktarını azaltmanın yolunu buldu (Warshay ve Prokopius, 1989).

2000'li yıllarda yakıt pillerini standartlaştırma çalışmaları başlatılmıştır. 2007 yılında, yakıt pillerinin belirli bir kodlama, barkodlama işlemlerinin yapılmasıyla ve servis ile garanti koşullarının standartlaştırılmasıyla ticarileştirilmesine başlanmıştır. Birçok sektör talebi oluşmuştur. Taşıma ve ulaşım sektöründen taşınabilir eğitim kitleri üretimine kadar geniş bir yelpazede geliştirmeler üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Zhang, 2008).

Kim vd. (2011) PEM yakıt hücresinden açığa çıkan su üzerine çalışma yapmışlardır. Üretilen suyun içilebilir olduğunu ve uzay çalışmalarında astronotların günlük su ihtiyaçlarının bir kısmını karşılayabileceğini öngörmüşlerdir.

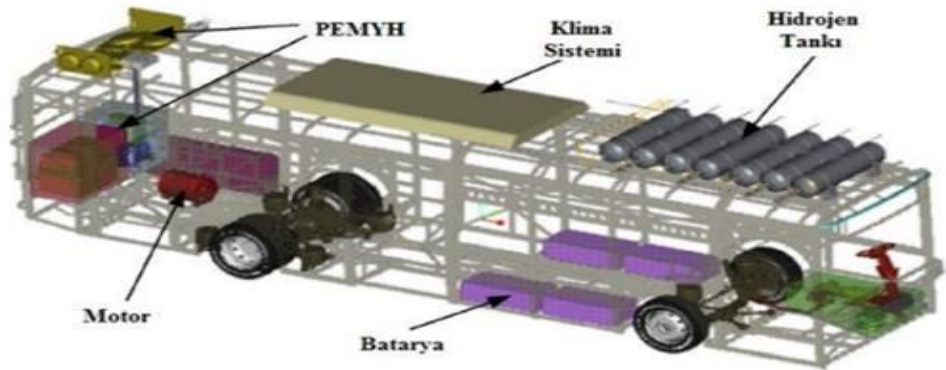
Otomotiv sektöründe PEM yakıt hücresinin kullanımına Mercedes firması NECAR 5 adlı projeleriyle başlamıştır. Standart otomobillerde aranılan özelliklere bakıldığında; hızlı yanma, yakıt ekonomisi, düşük oranda egzoz gazı miktarı ve istenilen gücü sağlamalıdır. Yakıt hücrelerinin bugünkü araç karakteristiklerine göre elde edilen ortalama güç 80–90 kW'tır. Yakıt hücresi yığını ile çalışan bir araca 160 litre saf hidrojen depolandığında ortalama 400–430 km yol almakta ve çıkabileceği maksimum hız ise 160 km/saat'tir (Töpler ve Lehmann, 2016).



Şekil 2.4. Araç içerisinde Yakıt Hücresi Sistemi Gösterimi (NECAR5,2002)

Şekil 2.4'te NECAR5 sistemine ait görsel verilmiştir. Yakıt, yüksek basınçlı tanklarda tutulmaktadır. Bu tanklar da aracın arka koltuğu altında, batarya ve güç dağıtım ünitesi arasına yerleştirilmiştir. Hidrojen, yüksek basınçlı tanklardan kılcal borular vasıtasıyla yakıt hücresi yığına girmekte ve elde edilen elektrik enerjisi, güç dağıtım ünitesine geçmektedir. Güç dağıtım ünitesi gerekli elektrik enerjisini direkt olarak yakıt hücresi yığınınından ya da batarya-yakıt hücresi yığını birleşimini kullanarak elektronik sistem vasıtasıyla elektrik motoruna aktarmaktadır.

Yakıt hücreleri uygulama alanı olarak büyük araçlarda da kullanılmaktadır. Şekil 2.5'te PEM tipi yakıt hücresi entegre edilmiş otobüs görseli yer almaktadır.



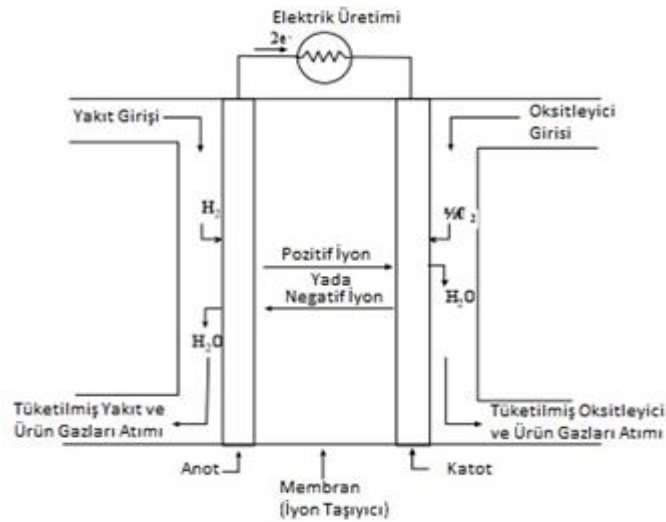
Şekil 2.5. PEM tipi Yakıt Hücresi Entegre Edilmiş Otobüs Görseli (Cheng vd., 2015)

Tanklarda depolanmış hidrojen, borular vasıtasıyla PEM yakıt hücresine iletilir. PEM tipi yakıt hücresi bataryaları şarj ederken üretilen elektrik enerjisi ise aracın hareketi için elektrik motoruna, klima sistemine veya bataryalara yönlendirilmektedir (Cheng vd., 2015).

Günümüzde PEM tipi yakıt hücrelerinin diğer kullanım alanlarına yönelik çalışmalar devam etmektedir. En önemli sorunlardan biri olan maliyet problemleri aşıldıkça günlük kullanımda daha sık görüleceği düşünülmektedir.

2.3 Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi

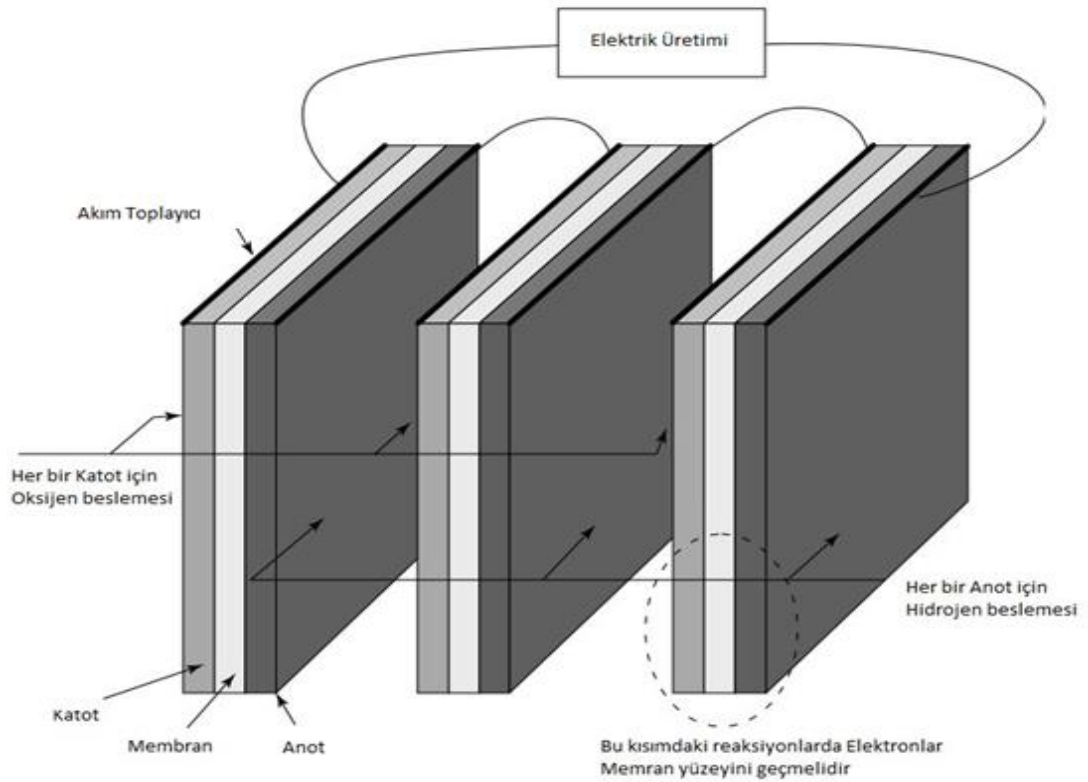
Yakıt hücreleri kataliz prensibine göre çalışmaktadırlar. Anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda, yakıt anot kısmında elektron ve protonlarına ayrılır. Elektrolit işlevi gören membran elektriksel olarak yalıtkan, iyonik olarak iletken bir yapıya sahiptir. Bu yüzden protonlar membran içerisinde bir tabakadan diğerine taşınırken, elektronlar bir elektrik devresi üzerinden akmaya zorlanır. Böylece katot ve anot arasında gerilim farkı oluşur. Sistemden akım çekilmesiyle de bu gerilim farkı elektrik enerjisine dönüşmüş olur. Dış devre üzerinden akan elektronlar toplanarak katotta oksitleyici ile birleşerek su, karbondioksit ve ısı gibi son ürünleri oluşturur (Töpler ve Lehmann, 2016). Şekil 2.6’da bir yakıt hücresi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Yakıt Hücresi Şematik Gösterimi (EG&G Technical Services, 2002)

Anot ve katot kısımlarına akım toplanarak elektrik iletkenliği yüksek tabakalar yerleştirilir. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılır. Diğer yakıtlar arasında hidrokarbonlar ve alkoller sayılabilir. Bu yakıtlar, yakıt hücresindeki anot kısmına beslenirken, katot kısmına hava ya da saf oksijen gibi bu yakıtı oksitleyici gazlar beslenir. Oksitleyici olarak hava, klor ve klor dioksit kullanılabilir (Meibuhr, 1966).

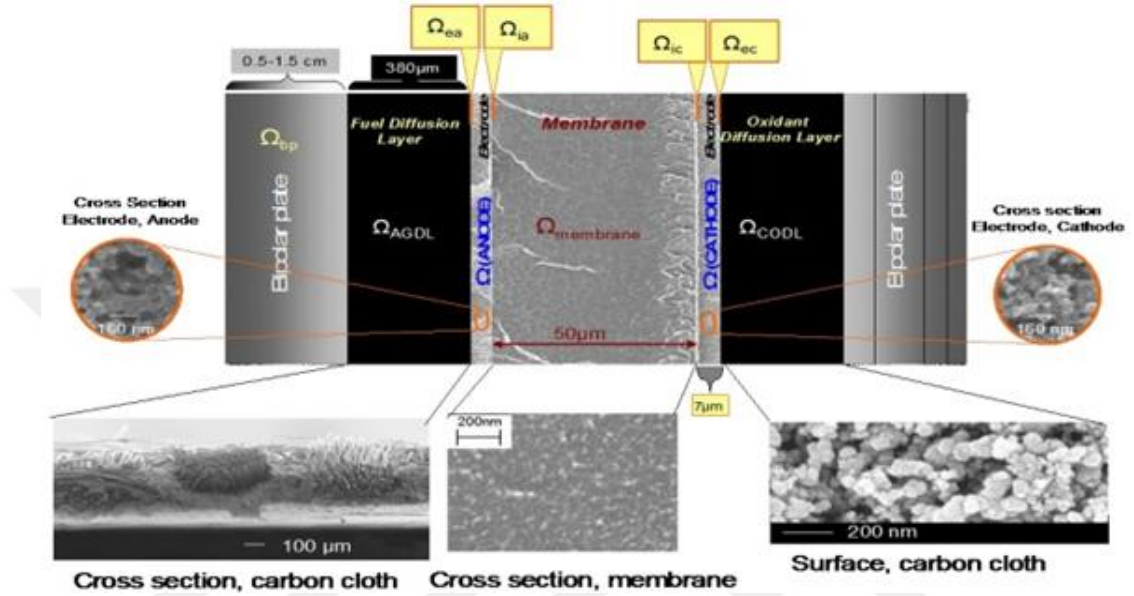
Genellikle anot ve katot kısımlarındaki gaz beslemeleri, gaz akış kanalları vasıtasıyla gerçekleştirilir. Yakıt hücresi yığını, bir yakıt hücresinin diğer bir yakıt hücresine arka arkaya seri bağlanmasıyla, yani bir hücrenin anot kısmı, diğer hücrenin katot kısmına gelecek şekilde bağlanmasıyla meydana gelir (Spiegel, 2008). En son kısımlardaki anot ve katot tabakaları birbirine bağlanarak sistem kapalı elektrik devresine dönüştürülmüş olur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Yakıt Hücresi Yığını Genel Göreseli (Larminie ve Dicks , 2003)

2.4 PEM Yakıt Pilinin Bileşenleri

Bir PEM yakıt hücresi proton değişimli zar, katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası ve bipolar tabaka olarak dört kısımda incelenebilir. PEM yakıt hücresi sisteminin iç yapısı Şekil 2.8’da gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Bir PEM Yakıt Hücresinin Bileşenleri (Sankır, 2005)

2.4.1 Proton Değişimli Zar (Polimer Elektrolit Zar)

PEM tipi yakıt hücresinin en önemli bileşenidir. Zarın yüksek seviyede elektrik yalıtkanlığının olması istenir ve zar için kritik seviyede önemli olan beklentiler ısı dayanımı ve kimyasal kararlılıktır. PEM tipi yakıt hücrelerinde zar (membran)’ın asıl görevi, tepkimeler sonucu oluşan protonları efektif bir şekilde anottan katoda iletmektir. Diğer görevleri arasında elektronları kendi içinden değil de dış devreden geçişini sağlamak sayılabilir.

En çok kullanılan membran çeşiti Nafion®’dır. Özellikleri şu şekilde özetlenebilir (Larminie ve Dicks 2003; EG&G Technical Services 2002); Nafionda kullanılan zar malzemesi perflurosülfonik asit (PFSA)’tır. PFSA kullanmanın iki önemli avantajı vardır. Birincisi, politetrafluoroethylene (PTFE) tabanlı bir yapı

üzerine kurulmasından dolayı, yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri yeterli seviyede dayanıklı ve kararlıdır. İkincisi ise, nemlendirmesi iyi derecede yapılmış PFSA zarın iletkenliği 80°C’de, 0.1 S/m olduğunda, 50 µ kalınlığındaki zarın direnç değeri yaklaşık 0.05 Ω/cm^2 olur ki bu da santimetrekareye düşen 1 amper için 50 mV’luk bir gerilim kaybına sebep olur. Bu tip zarların en önemli dezavantajları pahalı olmalarıdır (25\$/kW). PFSA zarın nemlendirmesi için maliyeti arttıran nemlendirme sistemi gereklidir. Yüksek sıcaklıkta çalışılması durumunda (80°C üzeri) zarın yapısı morfolojik değişikliklerden dolayı değişecek ve hidrojen moleküllerinin geçişi artacaktır. Bu yüzden 80°C üzerinde çalışmak zarın ömrünü azaltacaktır (Mehta ve Cooper, 2003).

Zar, yeterli su beslemesi yapılmaması durumunda kurur. Fazla su beslemesi yapıldığında ise aşırı su oluşumu gözlenir. Her iki durumda da hücre performansı düşer ve hatta çalışmaz hale gelebilir. Bundan dolayı, yakıt hücresi içindeki su yönetimi PEM yakıt hücresi operasyonu için en önemli noktadır (Wu, 2009).

2.4.2 Katalizör Tabakası

Elektrotun kendi kinetik yapısı, reaksiyon hızını sınırlar. Reaksiyon hızını arttırmak için yaygın olarak iki yöntem uygulanır:

- Çalışma sıcaklığını arttırmak,
- Katalizör kullanmak (zarın katalizör madde ile kaplanması).

Katalizör olarak genellikle platin kullanılır ancak son zamanlarda karbon destekli platin de kullanılmaktadır (Warshay ve Prokopius, 1989). Katalizör tabakasının etkinliğini ve verimliliğini arttırmak için iç yüzey alanının artırılması gerekir. Bu yöntem ticari katalizör katmanlarında sıklıkla uygulanmaktadır (Larminie ve Dicks 2003).

Zarın her iki yüzeyi katalizör madde ile kaplandığı için, katalizör tabakası zar ile gaz difüzyon katmanı (GDL) arasında konumlandırılır. Hidrojen yakıt kaynağı olarak alkol veya hidrokarbon yakıt kullanımı anot-elektrota arta kalan karbon monoksit (CO)’den dolayı platin zehirlenmesine yol açabilir. Karbon monoksit

zehirlenmesine karşı dirençli zar kullanımı ya da yakıt olarak saf hidrojen kullanmak bu sorunun üstesinden gelir. Mehta ve Cooper (2003) çalışmalarında PEM tipi yakıt hücresi anot kısmı için farklı katalizör katman tasarımları denemiştir.

Yakıt hücresinin katot kısmındaki katalizör tabakası; platin, karbon parçacıklarının ya da başka parçacıkların üzerine yayılarak oksijen indirgenmesi için üstün performans sağlar. Düşük sıcaklıklarda çalışmak oksijen indirgenme oranını azaltır ve telafisi için katalizör yüklemesi arttırılmalıdır. Katalizör yüklemesini arttırmak ise maliyet ile doğru orantılıdır (Carrette vd., 2001).

PEM yakıt hücresi katalizörlerinde kullanılan $2 - 4 \text{ mgPt/cm}^2$ platin değeri azaltılarak hiçbir performans kaybı yaşanmadan $0.05 - 0.4 \text{ mgPt/cm}^2$ değerine çekilebileceği görülmüştür (Gasteiger vd., 2004). Günümüzde ise ticari kaygılardan dolayı platin kullanımının yerine geçebilecek malzemeler üzerine çalışılmaktadır (Serov ve Kwak, 2009).

2.4.3 Gaz Difüzyon Tabakası (GDL)

Gaz difüzyon tabakası tipik olarak geçirgen karbon örtü veya karbon elyafı bir tabakadır. Model üzerinde zarın (merkez olarak görüldüğü taktirde) sağ ve sol tarafında bipolar tabaka ile katalizör tabakasının aralarında konumlandırılır. Geçirgen transfer katmanı olan gaz difüzyon tabakasının görevleri;

- Bipolar plaka ile katalizör tabaka arasında yapısal destek vermek,
- Tepkimeye giren gazların katalizör tabakasına geçişini sağlamak,
- Ara yüz sağlayarak iyonlaşmayı oluşturmak,
- İhtiyaç halinde reaksiyon tarafındaki zardan ısıyı çekerek sıcaklığı kontrol etmek,
- Anodu aşırı nemlenmeden korumak,
- Katalizör tabakadan bipolar tabakaya karşılıklı olarak elektron akışını sağlamak.

Gaz difüzyon tabakası genelde su tutmayan bir malzeme olan politetrafluoroetilen (PTFE) ile kaplanmıştır. Kaplanan PTFE ek olarak yüksek

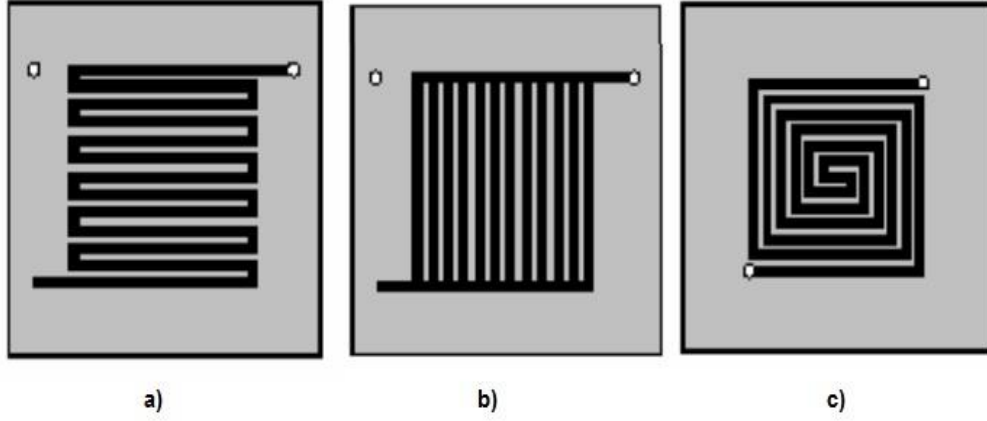
kimyasal direnç sağlamaktadır (Barbir 2005; EG&G Technical Service 2002; Hoogers 2003).

Song vd. (2014) çalışmalarında GDL içinde, hidrofobik malzeme olarak kullanılan politetrafluoroethylene (PTFE) tabakadaki dağılımının, PEM yakıt pilinde su yönetimi üzerinde etkisini incelemişlerdir. Yapı içerisinde hidrofilik ve hidrofobik gözenek oranı araştırılmıştır. Gaz difüzyon tabakası boyunca oluşturulan homojen hidrofobik gözeneklerin su taşmasını önlediği görülmüştür.

2.4.4 Bipolar Plakalar

Bipolar plakalar PEM yakıt hücresi için en önemli parçalardan biridir. Şekil 2.9'de gösterildiği gibi farklı geometrilerde dizayn edilebilir. Tsuchiya ve Kobayashi (2004) çalışmalarında 50 kW'lık bir yakıt pili sistemindeki bipolar plakaların, tüm sistem ağırlığının %80'ini ve maliyetinin %45'ini oluşturduğunu açıklamışlardır. Beş milyon adet seri üretimle üretilmiş olsa dahi bipolar plakaların toplam maliyetin %37'sine tekabül ettiği hesaplanmıştır. Bipolar plakların tasarımı pazarda önemli bir paya sahip olmak ve toplam maliyet ve ağırlığı azaltmak için özenle yapılmalıdır. Bipolar plakların görevleri aşağıdaki gibidir:

- Tepkimeye girecek gazların kanal üzerinden dağılımını sağlamak,
- Komşu katmanların birbirinden ayrılmasını sağlamak,
- Katot ile anot arasında iletici yol sağlanması,
- Hücrenin ısınısını kontrol altında tutmak,
- Zar elektrot montajı (MEM) için yapısal destek olmak.



Şekil 2.9. Farklı tipteki bipolar plakalar (a) serpantin tip, (b) Paralel tip, (c) Spiral tip (Lanz, 2001)

İstenen görevlerin yerine getirilebilmesi için Mehta ve Cooper (2003) aşağıdaki maddeleri önermişlerdir:

- Elektriksel İletkenlik için plaka direncinin $0.01 \Omega/\text{cm}^2$ 'den küçük olması,
- Isıl iletkenlik için değerinin mümkün olduğu kadar yüksek olması,
- Hidrojen – gaz geçirgenlik değerinin $10^{-4} \text{cm}^3/\text{cm}^2$ 'den küçük olması,
- Korozyon direnci için korozyon oranının $0.016 \text{mA}/\text{cm}^2$ 'den küçük olması,
- Sıkıştırılma gerilmesi için değerin $10 \text{kg}/\text{cm}^2$ 'den büyük olması,
- Yoğunluk için ise $5 \text{g}/\text{cm}^3$ 'den küçük olmasıdır.

Bu nedenlerden dolayı bipolar plaka malzemesi seçimi dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Şimdiye kadar, farklı bipolar plaka malzemeleri üzerinde yukarıda ifade edilen özelliklerin geliştirilmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Çalışma yapılan malzemeler genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilir (Hermann vd., 2005):

- Ametal malzemeler,
- Metal malzemeler,
- Kaplanmış veya kaplanmamış kompozit malzemeler,
- Polimer-karbon malzemeler,
- Polimer-metal malzemeler.

Bipolar plaka üretimi için yapılan ilk çalışmalarda metal malzemeler tercih edilmiştir. Tawfik vd. (2007), Wind vd. (2002) ve Davies vd. (2000) metalik bipolar plakaları ele almışlar ve yayınlarında bu plakaların avantajları ve dezavantajları hakkında bilgi vermişlerdir. Busick vd. (1999) çalışmalarında düşük maliyetli kompozit malzeme

geliştirmişlerdir. Yine Hentall vd. (1999) bipolar plaka ve yakıt pili maliyetini azaltmaya yönelik birkaç malzeme geliştirilmesi adına çalışmalarda bulunmuşlardır. Literatürde, bipolar tabaka ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Korozyonu önlemek için çeşitli malzeme ve alaşımlar kullanılmaktadır.

Kumagai vd. (2008) 310 ve 304 paslanmaz çelikleri üzerinde asidik elektrolit ortamda, PEM koşullarına bağlı olarak çalışmışlardır. 304 paslanmaz çeliği korozyona uğradığı gözlemlenmiş, 310 paslanmaz çeliğinin yüksek korozyon direnci gösterdiği belirtilmiştir.

Wang ve Northwood (2008) yaptığı çalışmada polipirol kararlılığını arttırmak için ara tabaka olarak nano kaplama halindeki altını, taban metal ile polimer arasına yerleştirmişlerdir. Çalışmalarında, korozyon akım yoğunluğunu $5.46\mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$ olarak elde etmişlerdir.

2.5 PEM Yakıt Pili Kimyası ve Termodinamiği

2.5.1 Termodinamik ve Temel Tepkimeler

Yakıt pilinin hem anot hem de katot kısmında yarı-hücre reaksiyonları olarak adlandırılan elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Proton değişimli zarlarda temel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

Anot yükseltgenme reaksiyonu;



Katot indirgenme reaksiyonu;



Toplam reaksiyon ise;



Bu reaksiyonlar sadece proton değişimli zarlı yakıt hücreleri için geçerlidir. Diğer tipteki yakıt hücreleri için daha farklı reaksiyonlar meydana gelir. Hidrojenin yanma reaksiyonu ile Denklem 2.3 aynıdır. Yanma, ekzotermik bir reaksiyon olduğundan, tepkime süresince ısı üretilir.



Ürünler ile tepkimeye girenlerin oluşum ısısı farkından kimyasal bir tepkimenin ısısı hesaplanabilir. Denklem 2.4'teki ısı miktarı aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\Delta H^0 = h_{f,H_2O}^0 - h_{f,H_2}^0 - 1/2 h_{f,O_2}^0 \quad (2.5)$$

h_{f,H_2O}^0 : Suyun ısı miktarı,

h_{f,H_2}^0 : Hidrojenin ısı miktarı,

h_{f,O_2}^0 : Oksijenin ısı miktarıdır.

Fakat reaksiyon ısısının tamamı, termodinamiğin ikinci yasasına göre, sistemdeki yararlı iş olan elektrik enerjisine çevrilemez. Kimyasal olaylar için reaksiyon ısısının elektrik enerjisine dönüşebilecek kısmı Gibbs serbest enerjisi olarak tanımlanır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.6)$$

Mekanik olaylar için ise kullanışlı iş olarak tanımlanıp aşağıdaki gibi elde edilir:

$$W = -\Delta H + T\Delta S \quad (2.7)$$

W, iş miktarıdır. Bununla birlikte, enerji dönüşürken entropiden dolayı bir miktar tersinmez kayıp meydana gelir.

Denklem 2.6 içerisindeki standart ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Ek olarak tepkimenin entalpisi ve üretilen elektrik miktarı bu çizelgeden hesaplanabilir.

Çizelge 2.1. Hidrojenin yükseltgenme reaksiyonu için 25°C’deki Entalpi, Entropi ve Gibbs serbest enerjisi değeri

	ΔH^0 (kJ/kmol)	ΔS^0 (kJ/kmol.K)	ΔG^0 (kJ/kmol)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O_{sıvı}$	-286.02	-0.1633	-237.34
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O_{gaz}$	-241.98	-0.0444	-228.74

Yakıt pilinin tersinir (teorik) gerilim farkı (potansiyeli) aşağıdaki gibidir:

$$E_{rev}^0 = -\Delta G^0 / n.F \quad (2.8)$$

n , H₂ elektron sayısını (2 kmol.e⁻/kmol H₂), F simgesi ise Faraday sabitini (96485 C/mol) göstermektedir.

Denklem 2.8’i kullanarak tersinir gerilim ya da potansiyel fark aşağıda verilmiştir.

$$E_{rev}^0 = 1.23 V \quad (2.9)$$

2.5.2 Sıcaklığın PEM Yakıt Piline Etkisi

Bir önceki bölümde denklemler sabit 25°C sıcaklık için ifade edilmiştir. Sıcaklıktaki değişim tüm parametreleri değiştirecektir. ΔH ve ΔS sıcaklığa bağlı olduğu için ΔG de sıcaklığa bağlıdır. Dolayısıyla tersinir hücre voltajı (gerilimi) sıcaklığa bağlıdır. Proton değişimli zarlı yakıt hücrelerinde, hidrojen yükseltgenme reaksiyonu için E_{rev} , ΔG , ΔS ve ΔH ’nin değişik sıcaklıklardaki değerleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Farklı sıcaklıklarda E_{rev} , ΔG , ΔS ve ΔH değerleri

T (K)	ΔH (kJ/kmol)	ΔS (kJ/kmol)	ΔG (kJ/kmol)	E_{rev} (V)
298.15	-286.02	-237.34	-0.1633	1.230
333.15	-284.85	-231.63	-0.1598	1.200
353.15	-284.18	-228.42	-0.1579	1.184
373.15	-283.52	-225.24	-0.1562	1.167

Çizelge 2.2’de görüldüğü üzere, sıcaklığın 25°C’den 100°C’ye yükseltilmesiyle teorik hücre voltajı 1.23 V’dan 1.167 V’ye düşmekte ve gerilim ile sıcaklık arasında ters orantı olduğu gözlemlenmektedir.

2.5.3 Yakıt Pili Tersinir Verimliliği

Tüm enerji sistemlerinde verimlilik çıkan yararlı enerjinin giren enerjiye oranı olarak hesaplanır ve aynı zamanda enerjinin dönüşüm verimliliği olarak da tanımlanmıştır. PEM yakıt pilleri için verimlilik hesabı üretilen elektrik ve hidrojenin yükseltgenme tepkimesi sonucu açığa çıkan ısı ile yapılır. Elektrokimyasal olarak oluşan tersinir enerji çevriminde üretilen elektrik Gibbs serbest enerjisi olarak hesaplanabilir. Buna göre;

$$\eta_{verim} = \Delta G / \Delta H \quad (2.10)$$

Ayrıca teorik verimlilik suyun hallerine göre değişir. Yüksek ısı değeri (YID) sıvı haldeki su için seçilebilir. Isı değeri 1 mol hidrojenin tamamen yanması durumunda oluşan ya da oluşacak olan ısıdır.

$$YID = -\Delta H^0 = 286.02 \text{ kJ / kmol (25°C’de)} \quad (2.11)$$

Düşük ısı değeri (DID) gaz/buhar halinde su üretiliyorsa kullanılır.

$$DID = -\Delta H^0 = 241.98 \text{ kJ / kmol (25°C’de)} \quad (2.12)$$

DID ile YID arasında su moleküllerinin buharlaşması için gerekli ısı değeri olan 45 kJ/mol’lük bir fark vardır. Dolayısıyla yakıt pili için 25°C’de sıvı haldeki suyun üretildiği tersinir (teorik) olarak en yüksek verim:

$$\eta_{ters} = \Delta G / \Delta H = 237.34 / 286.32 = 0.8289 \cong \%83 \quad (2.13)$$

Günümüzde sıkça kullanılan içten yanmalı motorlar için verimlilik, enerji çevirimi verimliliği kullanılan yakıtın DID’si ile hesaplanır. Bir yakıt pilinin verimliliğine kıyasla içten yanmalı bir motorun verimliliği hidrojenin düşük ısı değeri ile açıklanabilir.

$$\eta_{ters} = \Delta G / \Delta H = 228.74 / 241.98 = 0.9452 \cong \%94.5 \quad (2.14)$$

Yakıt pillerinin enerji çevirim verimlilikleri suyun sıvı ya da gaz hallerine bağlı olarak YID ya da DID'ye göre hesaplanabilir. Verimlilik her iki durumda da içten yanmalı motor verimliliğine göre yüksektir. Fakat bu yöntem verimlilik hesaplamalarında doğru bir yöntem değildir. Bölüm 2.7.2'de yakıt pili verimliliği hesaplamaları verilmiştir.

2.5.4 Basıncın PEM Yakıt Piline Etkisi

Tipik yakıt pilleri 1 bar'dan 6-7 bar basınca kadar olan basınç aralığında çalışır. Tersinir hücre voltajını daha iyi anlamak için sıcaklığın yanında basıncın etkisini de göz önüne almak gerekir. İzotermal koşul için:

$$dG = v dP \quad (2.15)$$

Burada v , türlerin molar hacimleridir ve 1 mol ideal gaz için denklem:

$$PV = RT \quad (2.16)$$

Denklem 2.15 ve 2.16 birleştirildiğinde:

$$dG = RT \frac{dP}{P} \quad (2.17)$$

İntegrali alındıktan sonra:

$$\Delta G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.18)$$

Denklem 2.18 oksijen ve hidrojen reaksiyonları için uygulanırsa, aşağıdaki Nernst Denklemi elde edilir:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}} \right) \quad (2.19)$$

Denklem 2.8, denklem 2.19'a uygulandığında:

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \quad (2.20)$$

Buradaki P , tepkimeye girenlerin ve ürünlerin atmosfere göre kısmi basınçlarıdır. Dolayısıyla tepkimeye girenlerin yüksek basınçla tepkimeye girmesi, yüksek hücre potansiyeli demektir. Tam tersi düşünüldüğünde yani tepkimeye girenler seyreltilir ise, hücre potansiyeli azalmaktadır.

2.5.5 Yakıt Piliinde Elektrokimyasal Denge

Bilindiği gibi yakıt pilleri elektrokimyasal cihazlardır. Dolayısıyla yakıt pillerinin elektrokimyasal özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bu bölümde elektrokimyasal denge prosesinden Nernst denklemine ulaşılabacaktır (Alpaut, 1980; Çengel ve Boles, 2012; Sandler, 2016).

İki fazlı bir bileşenin iki fazlı dengede olması demek, bu iki fazın kimyasal potansiyellerinin eşit olması anlamına gelmektedir. Elektrik alanının var olmadığı durumda, iki fazlı bir tür için (α, β) iç enerji şu şekilde tanımlanır:

$$dU = TdS - PdV + \mu_{\alpha}dn_{\alpha} + \mu_{\beta}dn_{\beta} \quad (2.21)$$

Elektriksel potansiyel ise aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\frac{dU}{dq} = \phi \quad (2.22)$$

Elektrik alanının olduğu durumda, iç enerji Denklem 2.21 ve Denklem 2.22'nin birleştirilmesiyle iki fazlı tür için (α, β) şu şekilde tanımlanır:

$$dU = TdS - PdV + \mu_{\alpha}dn_{\alpha} + \mu_{\beta}dn_{\beta} + \phi_{\alpha}dq_{\alpha} + \phi_{\beta}dq_{\beta} \quad (2.23)$$

Denklem 2.23'e elektriksel iş de eklenirse, Gibbs Serbest Enerji değeri aşağıdaki gibi olur:

$$G = U + PV - TS \quad (2.24)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_{\alpha}dn_{\alpha} + \mu_{\beta}dn_{\beta} + \phi_{\alpha}dq_{\alpha} + \phi_{\beta}dq_{\beta} \quad (2.25)$$

Bir faz n mol içeriyor ve her bir iyon z pozitif yüküne sahipse, toplam yük:

$$q = zFn \quad (2.26)$$

$$dq = zFdn \quad (2.27)$$

$$dG = -SdT + VdP + (\mu_{\alpha} + zF\phi_{\alpha})dn_{\alpha} + (\mu_{\beta} + zF\phi_{\beta})dn_{\beta} \quad (2.28)$$

Denklem 2.28'e kadar olan proses dinamik denge prosesidir. İyonlar sürekli olarak iki faz arasında değişmektedir:

$$dn_{\alpha} = dn_{\beta} \quad (2.29)$$

$$dG = 0 \quad (2.30)$$

Bundan dolayı, sabit basınç ve sıcaklıkta elektrokimyasal denge şartı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\mu_{\alpha} + zF\phi_{\alpha} = \mu_{\beta} + zF\phi_{\beta} \quad (2.31)$$

Elektrokimyasal potansiyel denklemi, Denklem 2.32'deki gibi tanımlanabilir.

$$\bar{\mu} = \mu + zF\phi \quad (2.32)$$

Aşağıdaki gibi bir yükseltgenme tepkimesi olduğu düşünülürse:



Denklem 2.32'ye göre, $O^{z(O)}$ 'nin elektrokimyasal potansiyeli aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\bar{\mu}(R) = \mu^0(R) + RT \ln a(R) + z(e)F\phi_{sol} \quad (2.34)$$

Yine bunun benzeri olarak, bir metal içerisindeki elektronun kimyasal potansiyeli:

$$\bar{\mu}(e) = \mu^0(e) - F\phi_{metal} \quad (2.35)$$

Bir çözelti içerisine batırılmış, katot ve anot gibi davranan metal çubuklar arasındaki potansiyel fark ise aşağıdaki denklemden hesaplanabilir:

$$\phi_{anot} - \phi_{sol} = \left[\frac{\mu^0(O) - \mu^0(R) + n\mu^0(e)}{nF} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(O)}{a(R)} \quad (2.36)$$

$$\phi_{sol} - \phi_{katot} = \left[\frac{\mu^0(R') - \mu^0(O') + n\mu^0(e)}{nF} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(R')}{a(O')} \quad (2.37)$$

Denklem 2.36 ile 2.37'den:

$$\phi_{kat} - \phi_{an} = - \frac{[\mu^0(R') + \mu^0(O) - \mu^0(O') + \mu^0(R)]}{nF} + RT \ln Q_a \quad (2.38)$$

Q_a , herhangi bir andaki tepkime katsayısıdır ve aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$Q_a = \frac{a(R') a(O)}{a(R) a(O')} \quad (2.39)$$

İki elektrot arasındaki potansiyel fark elektromotor kuvveti (emk) olarak tanımlanır. Sembolü E 'dir.

$$E = \phi_{kat} - \phi_{an} \quad (2.40)$$

Tüm türlerin aktiviteleri 1 olduğunda E değeri standart elektromotor kuvveti (emk) olarak tanımlanır. ($Q_a = 1$)

$$E^0 = - \frac{[\mu^0(R') + \mu^0(O) - \mu^0(O') + \mu^0(R)]}{nF} \quad (2.41)$$

Denklem 2.38, 2.40 ve 2.41 birleştirilip çözüldüğünde ise, Nernst denklemi elde edilir:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_a \quad (2.42)$$

2.5.6 PEM Yakıt Pilinde Reaksiyon Kinetiği

Yakıt hücresinin gerçek potansiyeli ve verimliliği, bazı kayıplar nedeniyle teorik değerlerden düşüktür.

$$V = E_{rev} - \sum \Delta V_{losses} \quad (2.43)$$

2.5.6.1 Gerilim Kayıpları

Gerçek bir yakıt pilinde açık devre için gerilim kayıpları sıfırdan büyüktür. Akım yoğunluğu arttıkça gerilim kayıpları da artar. Gerçek bir hücre gerilimini etkileyen dört farklı kayıp vardır.

2.5.6.2 Aktivasyon Kaybı

Yakıt pillerinde aktivasyon bariyeri vardır ve bariyer reaksiyona giren ürünler tarafından aşılmalıdır. Ayrıca bu bariyer anotta ve katotta, kimyasal bağların koparılması, yeni bağ oluşumu ya da elektronların hareket gerekliliği gibi sebeplerden meydana gelmektedir. Hidrojen yükseltgenmesi (anotta) hızlı gerçekleşebiliyorken,

oksijen indirgenmesi (katotta) yavaş gerçekleşmektedir. Bu sebeple, her bir yarı tepkime için anot ve katottaki gerilim eğimi ayrı ayrı ele alınmalıdır. Aktivasyon kaybı ile akım yoğunluğu arasındaki bağlantı, Butler-Volmer eşitliği ile sağlanır (Bockris ve Srinivasan, 1969; Bard ve Faulkner, 1980).

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{-a_a F (E - E_{rev})}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-a_c F (E - E_{rev})}{RT} \right] \right\} \quad (2.44)$$

Bard ve Faulkner (1980) çalışmalarında, açık devre gerilimi (E_{rev})'nin atmosferik basınç ve 25°C'de, anotta 0 V ve katotta 1.23 V olduğunu açıklamışlardır. Üstteki denklemde, açık devre voltajını iki önemli faktör olan α , transfer katsayısı ve i_0 , akım yoğunluğu birlikte belirler. Kullanılan transfer katsayısı – α , deneysel parametrelerdendir (a , c anot ve katot) ve aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Spiegel, 2007):

$$(\alpha_a + \alpha_c) = \frac{n}{v} \quad (2.45)$$

Elektrokimyasal reaksiyonlardaki değişken akım yoğunluğu (i_0) ile kimyasal reaksiyonlardaki oran sabiti benzerlik gösterirler. Değişken akım yoğunluğunu katalizör, elektrot katalizör yükleme, sıcaklık ve konsantrasyon türü gibi bazı parametreler belirler. Referans sıcaklık (T_{ref}) ve referans basınçta (p_r^{ref}) elde edilen referans değişken akım yoğunluğu aşağıdaki gibidir:

$$i_0 = i_0^{ref} \alpha_c L_c \left(\frac{p_r}{p_r^{ref}} \right)^\gamma \exp \left\{ -\frac{E_c}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right\} \quad (2.46)$$

i_0 : Değişim akım yoğunluğu (A.cm⁻²)

i_0^{ref} : Katalizör yüzey alanındaki referans değişim akım yoğunluğu (A.cm⁻².Pt)

α_c : Katalizör özgül alanı (cm².mg⁻¹)

L_c : Katalizör kaplaması (mg.Pt.cm⁻²)

p_r : Reaktant kısmi basıncı (kPa)

p_r^{ref} : Referans basıncı (kPa)

γ : Basınç katsayısı (0,5-1,0)

E_c : Aktivasyon enerjisi (oksijen indirgenme reaksiyonu için 66 J.mol⁻¹)

T_{ref} : Referans sıcaklığı (K)

T : Sıcaklık (K)

Değişken akım yoğunluğu ne kadar yüksekse elektrotun yüzeyi o kadar aktiftir. PEM yakıt pillerinde anottaki değişken akım yoğunluğu katottaki değişken akım yoğunluğuna göre daha yüksektir. Dolayısıyla gerilimin sabit olması durumunda, değişken akım yoğunluğundaki artış aktivasyon gerilim kayıplarını düşürür. Bu kayıplar katotta daha fazla oluşmaktadır. Nedeni ise, katottaki oksijen indirgenmesi, anottaki hidrojen yükseltgenmesine göre daha yavaş gerçekleşmektedir.

Aktivasyon kayıpları, katotta olduğu gibi denge gerilim değerinden daha düşükse, Butler – Volmer denkleminin ilk ifadesi geçerlidir:

$$\Delta V_{act,c} = E_{rev,c} - E_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad (2.47)$$

Yine benzer şekilde anotta Denklem 2.47 daha baskındır. Anottaki durum aşağıdaki gibidir:

$$\Delta V_{act,a} = E_{rev,a} - E_a = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad (2.48)$$

Bir yakıt pilindeki kayıplar sadece aktivasyon kaybından oluşuyor ise Denklem 2.47 ve 2.48'nin birleştirilmesinden hücre potansiyeli aşağıdaki gibi elde edilir:

$$V = E_{rev} - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad (2.49)$$

2.5.6.3 Direnç (Ohmik) Kayıpları

Direnç kayıplarının sebepleri arasında elektrotlardaki elektriksel direnç ($R_{in,elec}$), iyonik direnç ($R_{in,ion}$) ve ara yüzdeki temas ($R_{in,contact}$) direnci sayılabilir.

İyonik direnç, elektrolitteki iyon akışından dolayı oluşur. Direnç kayıpları Ohm Kanunu ile hesaplanır:

$$\Delta V_{ohm} = iR_{in} \quad (2.50)$$

$$R_{in} = R_{in,ion} + R_{in,elec} + R_{in,contact} \quad (2.51)$$

R_{in} , toplam direnç (Ω/cm^2)'tir. Bipolar plakalar için grafit ya da grafit-polimer kompozit malzeme kullanılırsa elektriksel dirençler, genelde ihmal edilirler. İyonik ve temas dirençleri hesaba katılır ve ayrıca bu iki direncin büyüklükleri neredeyse aynıdır (Gasteiger vd., 2003).

2.5.6.4 Konsantrasyon Kaybı

Yakıt pili hem anottan hem de katottan ayrı ayrı olarak oksijen ve hidrojen ile beslenir. Bu gazların konsantrasyonundaki azalmalardan dolayı küçük bir basınç kaybı oluşur. Elektrokimyasal reaksiyonun gerilimi tepkimeye giren maddelerin kısmi basıncına göre değişir ve Nernst Denklemini ile ilişkilendirilir.

$$V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_B}{c_S} \right) \quad (2.52)$$

Fick Kanunu'na göre tepkimeye girenlerin akışı:

$$N = \frac{D(c_B - c_S)}{\delta} A \quad (2.53)$$

D , boyutsuz ampirik bir değerdir. c_B , katalizör içi toplu reaktant konsantrasyonu ve c_S , katalizör yüzeyindeki reaktant konsantrasyonudur. Faraday Kanunu'na göre kararlı halde tepkimeye girenlerin tüketilen kısmı difüzyon akışına eşittir.

$$N = \frac{i}{nF} \quad (2.54)$$

Denklem 2.53 ve Denklem 2.54 kombine edilirse:

$$i = \frac{nFD(c_B - c_S)}{\delta} \quad (2.55)$$

δ , mesafe (m)'dir. Akım, tepkimeye girenlerin katalizör yüzeyinde kullanılabilir olmasıyla elde edilir. Akım yoğunluğunun artması, tepkimeye girenlerin konsantrasyonunun düşmesine sebep olur. Tüketim oranı difüzyon oranını geçtiğinde, yüzey konsantrasyonu (c_s) sıfır olur. Sınır akım yoğunluğu (i_L), bu sınır koşulundaki akım yoğunluğudur:

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (2.56)$$

Denklem 2.52, Denklem 2.55 ve Denklem 2.56 kombine edilmesiyle konsantrasyon polarizasyonuna bağlı gerilim kaybı elde edilmiş olur:

$$\Delta V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (2.57)$$

Literatürde daha farklı yaklaşımlar mevcuttur. Bu yaklaşımlardan biri teorik değil tümüyle ampiriktir. Aşağıdaki ampirik denklem deneysel sonuçlar ile uyumaktadır (Kim vd., 1995):

$$\Delta V_{conc} = c \exp \left(\frac{i}{d} \right) \quad (2.58)$$

c ve d ampirik değerler olup hücre dizaynı ve çalışma koşullarına bağlı olmalarına rağmen bu değerlerin 3.10^{-5} V ve 0.125 A/cm² olması tavsiye edilmektedir.

2.5.6.5 İç Akım ve Kesişme Kayıpları

İdeal koşulda polimer elektrolit membrane gazları geçirmez ve elektriksel olarak iletken değildir. Hidrojen molekülleri oksijen ile birleşmek için anottan katoda geçerken, iki elektron oluşur ve bu elektronlar dış devreden geçerler. Fakat gerçekte oluşan durum, hidrojen kütlesinin bir kısmı ve elektronlar membranın içinden geçmektedir. Bu da kayba neden olur. Oluşan bu kayıp yüksek akım yoğunluğunda göz ardı edilebilirken, açık devre çalışma koşullarında dahil edilirler.

2.5.6.6 Gerçek Yakıt Pili Modeli ve Verimliliği

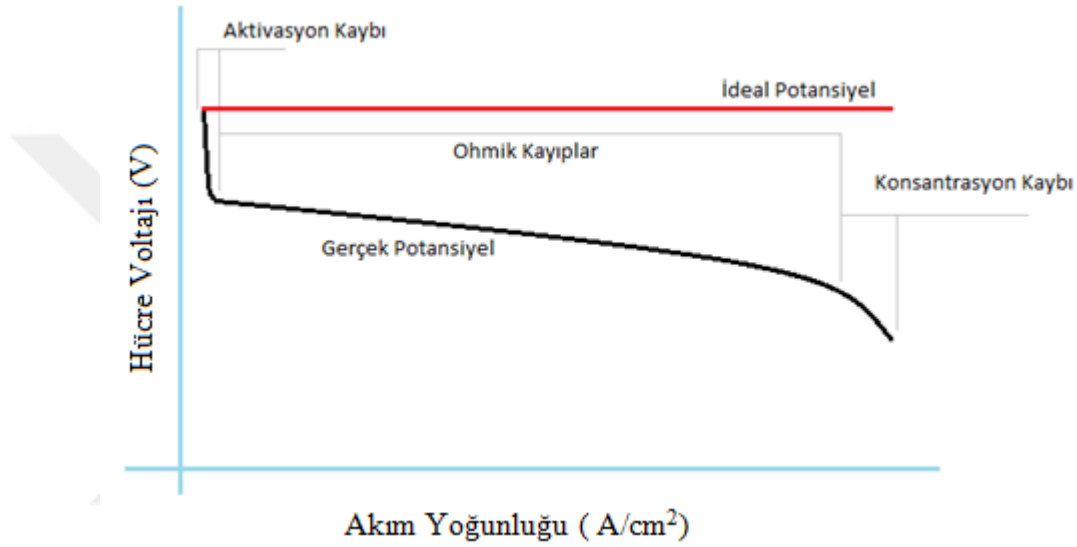
Sonuç olarak, üç önemli kaybı dikkate alındığımızda toplam kayıp:

$$V = E_{rev} - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_a - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_c - \Delta V_{ohm} \quad (2.59)$$

Denklem 2.49, 2.50 ve son olarak Denklem 2.57, Denklem 2.49'de yerlerine konursa:

$$V = E_{rev,T,P} - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,a}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{L,c}}{i_{L,c} - i} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{L,a}}{i_{L,a} - i} \right) - iR_{in} \quad (2.60)$$

PEM yakıt pillerinde oluşan voltaj kayıpları Şekil 2.10'de gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Polarizasyon eğrisi üzerinde kayıpların gösterimi

Yakıt pili verimi üç farklı verim üzerinden hesaplanabilir. Birinci verim hesaplaması olarak potansiyel verimlilik kullanılabilir. Potansiyel verim, hücre çalışma potansiyelinin elde edilebilecek en yüksek potansiyel verime oranıdır. 0.9 V ile çalışan bir sistemin potansiyel verimi aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$\eta_{pot} = \frac{E}{E_r} = \frac{0.9 V}{1.229 V} = 0.73 \quad (2.61)$$

İkinci verim hesaplaması akım verimliliği üzerinden olabilir. Akım verimliliği formülü Denklem 2.62'de verilmiştir. Akım verimliliği denklemi çözüldüğünde 1'e yakın bir değer olduğu görülmüştür. Bu değer üzerinden akım verimliliğinin %100'e yakın olduğu anlaşılmaktadır.

$$\eta_{akım} = \frac{1}{nF \left(\frac{dN_F}{dt} \right)} \quad (2.62)$$

Üçüncü olarak ise, verimlilik tersinir enerji verimliliği üzerinden hesaplanabilir. Tersinir enerji verimliliği, tersinir hücre potansiyelinin termo-nötral potansiyele oranıdır. YID ve DID’de olmak üzere iki farklı şekilde hesaplanabilir.

$$\eta_{tersinir,YID} = \frac{E_{tersinir}}{E_{tn}} = \frac{1.229}{1.48} = 0.83 \quad (2.63)$$

$$\eta_{tersinir,DID} = \frac{E_{tersinir}}{E_{tn}} = \frac{1.229}{1.25} = 0.98 \quad (2.64)$$

E_{tn} , termo-nötral potansiyel (V)’dir. Üç farklı verimin birleştirilmesiyle yakıt hücresinin gerçek verimi hesaplanabilir. 0.9 V’de çalışan bir yakıt hücresi için gerçek verim:

$$\eta_{YH} = \eta_{tersinir} \cdot \eta_{akim} \cdot \eta_{pot} = \frac{E_{tersinir}}{E_{tn}} \cdot 1 \cdot \frac{E}{E_{tersinir}} = \frac{E}{E_{tn}} \quad (2.65)$$

$$\eta_{YH,DID} = \frac{0.9}{1.25} = 0.72 \quad (2.66)$$

$$\eta_{YH,YID} = \frac{0.9}{1.48} = 0.60 \quad (2.67)$$

2.6 Yakıt Hücrelerinin Modellenmesi - Literatür Araştırması

1990’lı yıllardan günümüze kadar proton değişimli zarların performansını etkileyen faktörleri anlamak için birçok modelleme yapılmıştır. Modellemeler tek boyutlu basit modellerden üç boyutlu karmaşık modellere kadar çeşitlilik arz etmektedir. Farklı boyutlarda modeller olduğu gibi farklı fazlarda da modeller mevcuttur (Töpler ve Lehmann, 2016).

Yakıt pilleri basit bir tasarıma sahip olmalarına rağmen modelleme söz konusu olduğunda birçok disiplini içinde barındırır. Bu disiplinlere örnek olarak malzeme bilimi, elektrokimya, ısı transferi, akışkanlar mekaniği ve termodinamik verilebilir. Bu disiplinlerin yanında sonuç odaklı çalışma yapabilmek için çalışma koşullarının da iyi seçilmesi gerekir. Yapılan ya da yapılacak deneylerde en iyi performansı elde etmek için yapılır. Tek bir faktör üzerine inceleme, çoklu disiplin ile yüzleşme ve disiplinlerin birbirine bağlı olması nedeniyle zordur (Töpler ve Lehmann, 2016).

Yakıt pilinin testi için bir düzenek kurmak maliyetli ve zaman alıcı olduğu için yapılmış çalışmaların birçoğu modelleme üzerine yoğunlaşmıştır. Modellemenin avantajları arasına çalışma koşullarında esneklik sağlamak da eklenebilir (Töpler ve Lehmann, 2016).

Literatürde modelleme için farklı yaklaşımlar mevcuttur ve yapılmış araştırmaları sistemsel ve boyutsal olarak ikiye ayırmak mümkündür. Sistemsel araştırmalar daha çok reaksiyonları ve etkileşimlerini daha iyi anlamak için yakıt pillerinin genel prensipleri üzerine yoğunlaşmıştır. Boyutsal araştırmalar ise, sistemi tek parçalar halinde bölerek, bu tek parçaları geliştirmek üzerine yoğunlaşmıştır (Töpler ve Lehmann, 2016). Bu çalışmada, Schunk FC-42, Heliocentris PEM yakıt hücresi standart verilere göre boyutsal olarak modellenmiştir.

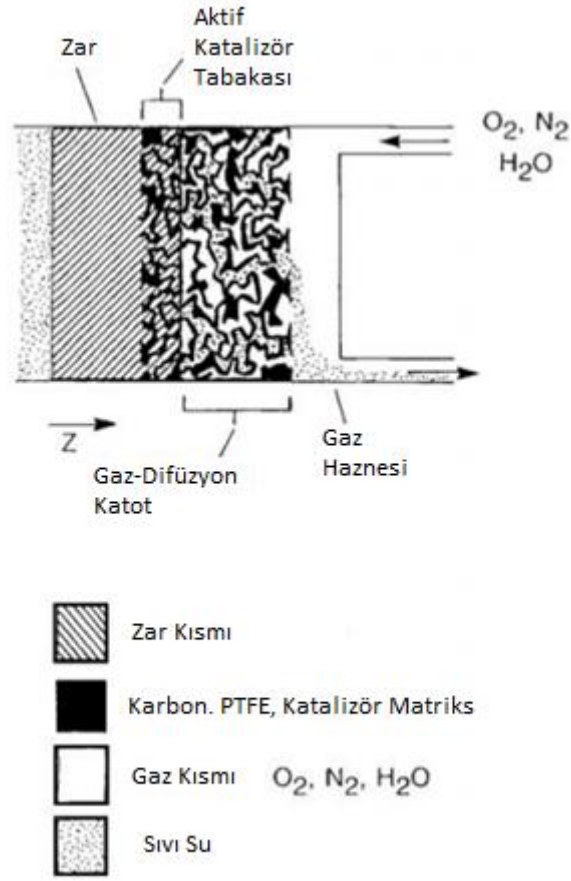
2.6.1 Literatürde Kullanılan Modelleme Genellemeleri

Modelin çözümleme adımları basitleştirilerek uygulanır. Bir, iki ve üç boyutlu modeller için kullanılan modelleme genellemelerini bu bölümde şöyle sıralayabiliriz:

- Gaz türleri, ideal ve sıkıştırılabilir,dir,
- Kanallar, elektrotlar ve zar izotropik malzemeden imal edilmiştir,
- Bütün hallerin (gaz-sıvı-katı), bölgesel olarak ısı transferi dirençleri sıfır kabul edilmiştir ve gaz-sıvı-katı arasındaki sıcaklık her zaman aynıdır,
- İndirgenme reaksiyonunda oluşan su bazı modellerde gaz halinde, bazılarında da sıvı ve gaz olarak iki halde kabul edilmiştir,
- Sıvı su ile su buharı dengededir, çoğu literatürde toplamı 1 olarak alınmıştır.

2.6.2 Bir Boyutlu Modeller

Bernardi ve Verbrugge (1991) bir boyutlu, izotermal ve kararlı haldeki modelleme üzerinde çalışmışlardır. Modeli dört parça olarak tasarlamışlardır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Model Yapısı ve Bölümleri (Bernardi ve Verbrugge 1991)

Zar ile gaz difüzyon katmanı arasında aktif katalist tabakası vardır. Başlıca kabuller:

- Zarın tamamen ıslatılmış olması,
- Gaz difüzyon tabakasına uygulanan basınç sabittir,
- Gaz difüzörleri içindeki ve gaz boşluklarındaki sıvı su dengededir,
- Aktif katalist tabakasındaki gaz boşlukları sıvı su içermez,
- Gaz boşluklarının hacim oranı tüm aktif katalist tabakada aynı kabul edilmiştir.

Bu kabuller ışığında düşük akım yoğunluklarında reaksiyon oranının düzgün olduğu gözlemlenmiştir. Fakat, yüksek akım yoğunluklarında reaksiyon miktarının istenilen doğrusallıkta olmadığı ve oksijen miktarının fazla olduğu bölgelerde yoğunlaştığı sonucu ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla, katalist tabakasında konsantrasyonu düzenlemek, maliyeti düşürmek için yardımcı bir etken olacağı öngörülmüştür.

Springer vd. (1991) bir boyutlu, izotermal ve kararlı halde başka bir model üzerinde çalışmışlardır. Tasarlanan model, katot gaz kanalı ve gaz difüzyon tabakası, zar, gaz difüzyon tabakası ve anot gaz kanalından oluşan ve zar olarak Nafion R117'nin kullanıldığı ilk model çalışmasıdır. Deneysel değerlerin de kullanımıyla farklı nemlendirme değerlerinin, bağıl nemin bir fonksiyonu olan Nafion R117 aktivasyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Anodik gerilim kayıpları göz ardı edilmiş ve kütle transferindeki sınırlamaların olmaması nedeniyle bu model yalnızca katotik ve anotik voltaj kayıplarının incelenmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca zardaki su transferi elektro-osmotik sürüklenme kuvveti ve difüzyon kaynaklı olarak tanımlanmış olmasına rağmen basınç etkisiyle gerçekleşen su transferi ihmal edilmiştir. Springer vd. (1991) bu modeli, hem zardaki suyun taşınımını hem de stokiometrinin ve sıcaklığın hücre performansına etkisini incelemek için oluşturmuştur.

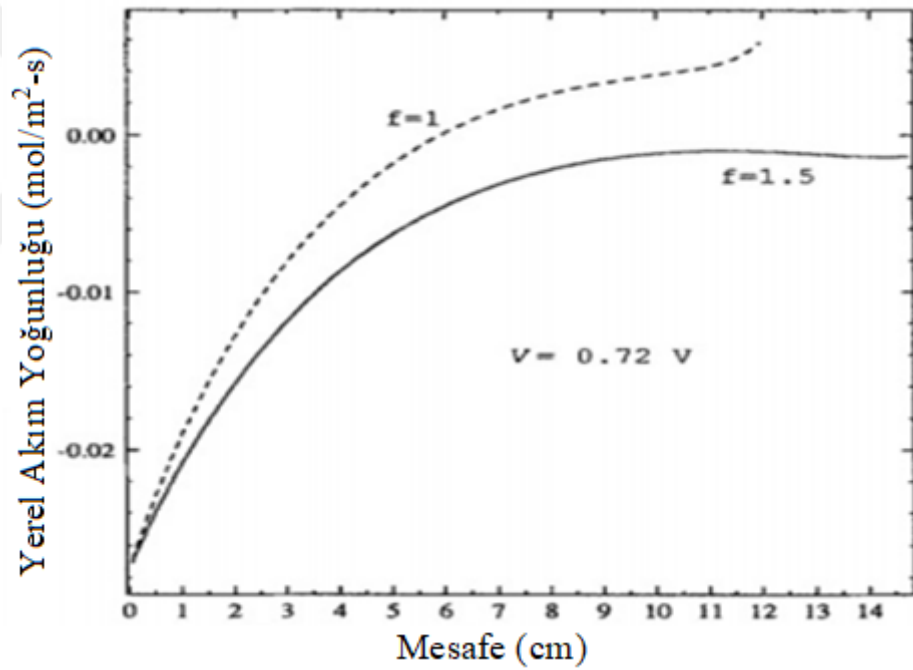
Bernardi ve Verbrugge (1992), bir önceki modelde eksik olan anot ve katot bölümlerini de ekleyerek tekrar yayınlamışlardır. Direnç ve aktivasyon polarizasyonu kayıpları, zar kuruması ve transfer limitleri performansı sınırlayan faktörler olarak incelenmişlerdir. İlk modellerinde olduğu gibi bu modelde de modelin geçerliliğini deney sonuçları ile karşılaştırılmış ve farklı zar özelliklerinin hücre performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Springer vd. (1993), ilk makalesindeki çalışmaya katot tarafındaki gaz transfer limitlerini hesaba katarak yeniden yayımladılar. Kullandıkları modelde iyi nemlendirilmiş saf hidrojen gazı için anot kayıplarını ihmal etmişlerdir. Modelin doğruluğu için doğrulama faktörü kullanmışlardır.

Ferreira vd. (2017) bir boyutlu ve üç boyutlu serpantin PEM model üzerinde çalışmışlardır. Elektrokimyasal reaksiyonlar ve zardaki su dengesi ile katot gaz kanalı içindeki iki fazlı akış The volume of fluid (VOF) yöntemi ile incelenmiştir. Model, deneysel bir polarizasyon eğrisine karşı doğrulanmıştır. Yakıt hücresi içerisinde sıvı su dağılımının görselleştirilmesi gerçekleştirilmiş ve modelin deneysel olarak gözlemlenen serpantin kanalının dirseklerinde su birikimi, su oluşumu ve ayrıca yan duvarlarda oluşan uzun su filmleri gösterilmiştir.

2.6.3 İki Boyutlu Modeller

Fuller ve Newman (1993) modellerini iki boyutlu, izotermal olmayan kararlı halde bulunan MEA üzerine kurmuşlardır. Model, ilk iki boyutlu olarak çözülmekte ve reaksiyonlar kanal boyunca sürmektedir. Gaz difüzyon tabakası dışındaki gazın aynı halde kaldığı kabulünü yapmışlardır. Modeli üç aşamalı olarak tasarlamışlardır. Birinci aşamada, birim hücre boyunca belirli bir kesitte sabit sıcaklık olduğunu kabul etmişlerdir. İkinci aşamada, hava ve yakıtın akış çizgilerini incelemişlerdir. Hava ve yakıtın aynı anda ilerlerken harcandıkları ve suyun oluştuğu belirtilmiştir. Sabit hücre voltajında yerel akım yoğunluğu ve mesafe boyunca su akışındaki değişim Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Üçüncü aşamada ise model boyunca sıcaklık değişimi ihmal edilerek kanal boyunca ısı transferi olmadığı kabul edilmiştir.

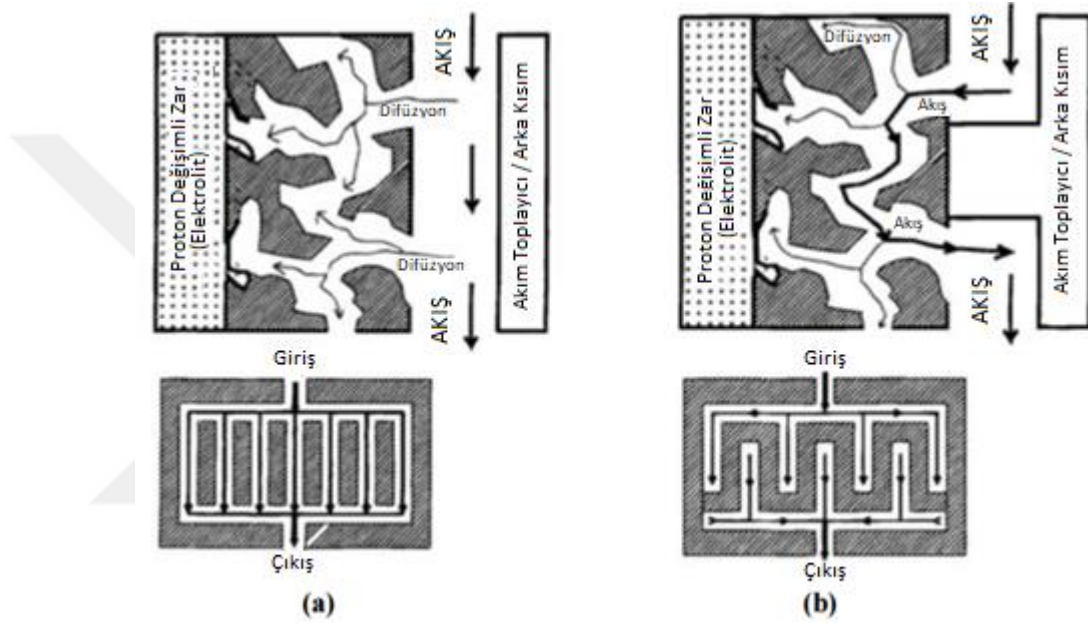


Şekil 2.12. Mesafe boyunca yerel akım yoğunluğu ve su akışı (Fuller ve Newman,1993)

Nguyen ve White (1993) iki boyutlu, izotermal olmayan ve kararlı haldeki model çalışmalarında zar boyunca basınç ile oluşan konvektif basınç taşınımı, doğal konveksiyon ile oluşan ısı artışı, düz ve ters akış için ısı değiştirici parametreleri üzerinde durmuşlardır. Sıvı haldeki suyun iyonik iletkenlik ve entalpi üzerindeki etkisi de dikkate alınmıştır. Gaz fazdaki iletim ile ısı taşınımını ihmal etmişlerdir. Sonuç olarak, farklı nemlendirme tasarımları için kanal boyunca su konsantrasyonu, sıcaklık,

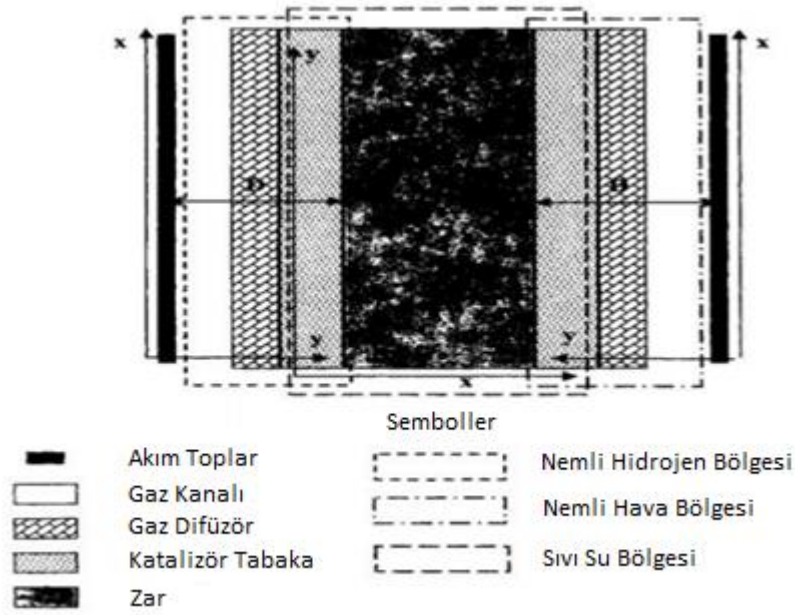
basınç ve akım yoğunluğu profilleri sunmuşlardır. Bununla birlikte oksijen reaksiyonu yüzünden yaşanan gerilim kaybı da irdelenmiştir.

Nguyen (1996) çalışmasında kanal dizaynını değiştirmiş ve önceki geleneksel akış kanallarıyla karşılaştırma yapmıştır. Geleneksel akış kanalının önünü kesmiş ve gazların difüzyon tabakasına doğru ilerlemesine olanak sağlamıştır (Şekil 2.13). Çalışmasının sonunda, maksimum güç yoğunluğu değerinde olduğu gibi polarizasyon eğrisindeki kütle transferini sınırlayıcı bölge genişlemiştir.



Şekil 2.13. a) Geleneksel Akış Kanal Profili b) Yeni Akış Kanal Profili (Nguyen, 1996)

Gurau vd. (1998) bilgisayar destekli, akışkanlar dinamiği teknikleriyle yapılmış PEM yakıt hücresi modeli üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında kullandıkları model aynı şekilde iki boyutlu, izotermal olmayan ve kararlı haldeki bir modeldir. Modelde gaz kanalları, gaz difüzyon tabakaları ve katalist tabakayı birleşik alan olarak tanımlanmışlardır. Böylelikle temas yüzeylerinde sınır koşulları tanımlamalarına gerek duyulmamıştır. Bu özellik nedeniyle çalıştıkları model oldukça önemlidir. Çünkü kanallar ve yakıt hücresi arasındaki etkileşimi incelemişlerdir.



Şekil 2.14. Model Genel Görünüm (Gurau vd., 1998)

Kullandıkları önemli kabuller aşağıda sıralanmıştır:

- Gaz kanallarındaki akış laminardır,
- Katalist tabakası ihmal edilebilecek kadar incedir,
- Sıvı su ile su buharı arasında bir dönüşüm yoktur,
- Tüm malzemeler homojendir,
- Viskoz yayılım parametreleri ihmal edilmiştir.

Çözümleme sistemini, nemlendirilmiş hidrojen, nemlendirilmiş hava ve sıvı su olmak üzere üçe ayırmışlardır (Şekil 2.14). Ayrıca, model üzerinde oksijen mol oranlarında kanal boyunca lineer olmayan değişim gözlemlenmiş ve sıcaklık, gözeneklilik, akışkan hızı gibi farklı parametrelerin yakıt hücresi üzerindeki performans etkileri incelenmiştir. İlave olarak, modelin doğruluğu için ölçü (doğrulama) faktörü kullanılmış ve polarizasyon eğrisi deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Um vd. (2000), Gurau vd. (1998) tarafından oluşturulmuş modelin benzeri olan zamana bağlı PEM yakıt hücresi CFD modeli geliştirmişlerdir. Çalışmalarının can alıcı özelliği ise, hücre potansiyelinin değişimi ile zamana bağlı PEM yakıt hücresinin davranışı incelenmiştir. Akım yoğunluğundaki tepki süresini birkaç saniye olarak tespit etmişlerdir. Gaz ve sıvı oksijen konsantrasyonundaki farkı Henry Kanunu ile

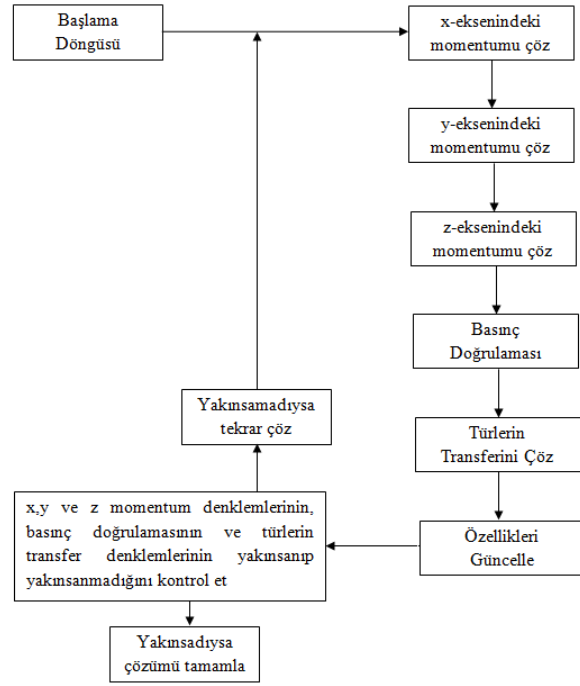
ortaya koymuşlardır. Ayrıca, hidrojenin saflık oranı azaldığında hücre geriliminin düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Hermann vd. (2005) yaptıkları çalışmada, çift kutuplu plakaların PEM yakıt hücresi için önemini ortaya koymuşlardır. Çalışmalarında, bipolar plakaların yakıtı ve havayı eşit miktarda dağıttıkları, elektrik akımının hücreden hücreye iletimini sağladıkları, oluşan ısıyı aktif alandan uzaklaştırdıkları, gazların ve soğutucunun muhafaza edilmesinde önemli bir rol üstlendikleri gibi avantajlarından bahsetmişler ve bipolar plaka imalatı için kullanılan malzemelere değinmişlerdir.

Robin vd. (2015) bir ve iki boyutlu PEM tipi yakıt hücresi üzerinde çalışmışlardır. Oluşturdukları GDL yapısı sayesinde kuru koşullardaki akım yoğunluğu homojenliğinin iyileşimi gösterilmiştir. MEA'nın üçte birlik kısmında gözeneklilik değeriinin düşürölmesi, kuru hava girişinin daha iyi performans sergilemesinin yanı sıra, akım yoğunluğunun homojenliğini de pozitif yönde etkilemiştir.

2.6.4 Üç Boyutlu Modeller

Dutta vd. (1999) üç boyutlu, izotermal ve kararlı haldeki model üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Elektrokimyasal reaksiyon sürecine ilave olarak modifikasyon kaynağı eklemişlerdir. Modeli Fluent yazılımını kullanarak çözümlemişlerdir. Üç boyutlu modelin çözümleri Şekil 2.15'te olduğu gibi uygulanmışlardır.



Şekil 2.15. Çözümleme süreci akış diyagramı (Dutta vd., 1999)

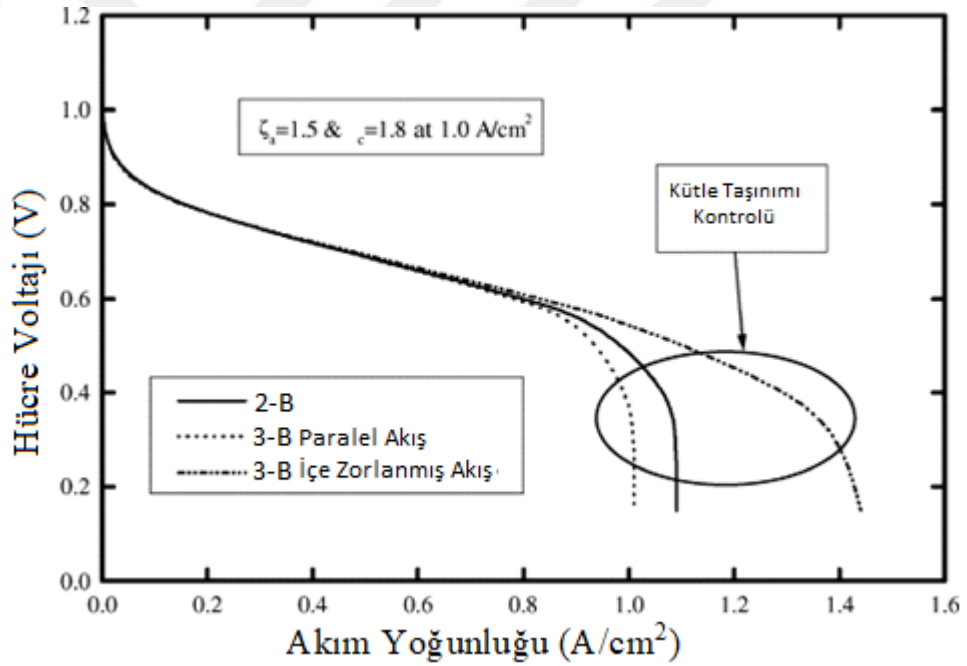
Çalışmalarının sonunda, gaz difüzyon tabakalarının konvektif akışa karşı bir direnç olarak görülmelerine karşılık olarak, daha geniş reaksiyon alanı sağlanmasında yardımcı olduklarını belirtmişlerdir. Bu nedenle, gaz difüzyon tabakalarının daha yüksek akım yoğunluğu sağladığı sonucuna varılmıştır.

Berning vd. (2002) çalışmalarında üç boyutlu, izotermal olmayan PEM yakıt hücresi oluşturmuşlardır. Oluşturulan model, Dutta vd. (1999)'nın çalıştıkları modele benzer olarak, anot, katot, zar ve temas yüzeylerinin oluşturduğu katalist tabakasından meydana gelmiştir. Tek fazlı bir model kullanılmasına rağmen, tüm önemli taşınım olayları dikkate alınmıştır. Yayınladıkları makalede model gaz sıcaklık dağılımı ve suyun net akısını (zar boyunca) üç boyutlu olarak göstermişlerdir. Ayrıca yazarlar, heterojen olan bir katalist tabakanın düzgün dağılımlı olmayan akım yoğunluğu için çözülmesi gerektiğini vurgulamışlardır.

Natarajan ve Van Nguyen (2003) kanal boyunca cereyan eden temel ilkeleri daha iyi anlayabilmek adına, daha önceden oluşturdukları iki boyutlu modeli üç boyutlu modele dönüştürdüler. Gaz kanallarında sadece iletimi ve taşınımı dikkate almışlardır. Gaz difüzyon tabakasındaki difüzyonu, taşınım için geçerli tek mekanizma olarak kabul etmişlerdir. Kanalların içindeki oksijen-kütle oranının reaksiyon ve suyun buharlaşması sonucu değiştiğini belirtmişlerdir. Oksijen-kütle oranındaki bu

değişimin kanal içi boyunca gerçekleşen akım yoğunluğu değişimi ile bağlantılı olduğunu izah etmişlerdir. Bu nedenledir ki, pilin çalışma sıcaklığının artırılması ve gazların giriş nemliliğinin azaltılması pilin performansında artışa sebep olmuştur.

Um ve Wang (2004) diğer bir çalışmada, bir önceki iki boyutlu modeli geliştirmişlerdir. Çalışmalarında klasik paralel akış kanallı model ile içe zorlanmış akış kanallı model geometrisini karşılaştırmışlardır. Kanal geometrisinin yakıt pili performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Modelin doğruluğunu Penn State Elektrokimyasal Motor Merkezi'nden alınan deneysel polarizasyon eğrileri ile karşılaştırmışlardır. Sonuç kısmında, içe zorlanmış akış alanı dizaynının, oksijen taşınımını arttırdığı, artan oksijen taşınımının yakıt pili performansını arttırdığı ve kütle taşınım limitini yükselttiği belirtilmiştir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. İçe zorlanmış, Paralel Kanallı 3B Model ve 2B Model Polarizasyon Eğrisi (Um ve Wang, 2004)

Güvelioğlu ve Stenger (2005) makalelerinde kanal geometrisi ve hidrojenin nemlendirilmesinin yakıt pili performansı üzerindeki etkileri incelemişlerdir. Çalışmalarında bipolar plakaların akış kanalları çıkışına farklı basınç değerleri uygulamışlardır. Çalışmalarının sonucunda, küçültülmüş akış kanalı boyu ve yakıt hücresi geometrisinden daha yüksek akım yoğunluğu elde edildiğini belirtmişlerdir.

Lobato vd. (2010) üç boyutlu 50 m²'lik aktif alana sahip bir yakıt pili hücresi modellemişlerdir. Model, hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) yöntemi ile yapılmıştır. Model üzerinde yaptıkları analizlerin sonucunda, yakıt hücresini düşük oksijen debileri ile beslediklerinde kütle transferi sorunlarının ve buna bağlı olarak konsantrasyon kayıplarının arttığı, ayrıca düşük akım yoğunluğu elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Bunun yanında, gazların giriş hızının kademeli olarak yükseltilmesinin, performansı belli bir değere kadar arttırdığı, fakat belirli bir noktadan sonra performansın kayda değer oranda artmadığı görülmüştür.

Ramesh vd. (2011) üç boyutlu PEM yakıt hücresini Comsol Multiphysics yazılımıyla modellemişlerdir. Çalışmalarında, akış kanalı ve akış kanal sırtı genişliğinin yakıt hücresi performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Modelin doğruluğunu, elde ettikleri polarizasyon eğrisi ile deneysel verilerin ışığında oluşmuş polarizasyon eğrisini karşılaştırarak göstermişlerdir. Kanal genişliği 0.5 mm'den, 2 mm'ye çıktığında yakıt pili performansının azaldığını gözlemlemişlerdir. Buna paralel olarak, akış kanalı sırtını genişletmek de yakıt hücresi performansını olumsuz etkilemektedir.

2.7 Literatür Araştırması Yorumu

Son yıllardaki fosil yakıtların enerji ihtiyacını karşılayabilecek miktarda olup olmadığı ve fiyattaki artışlar, yakıt hücreleri üzerindeki araştırmaları arttırmıştır (Wang, 2004). PEM yakıt hücresinin modellenmesinde ki beklenti, tüm PEM modelini, geometrik olarak hesaplamalarını kapsayan yeni bir model ortaya koymaktır (Bıyıkoglu, 2005).

Hücre modelleri temelde üç kategoriye ayrılır. Bunlar: mekanik model, yarı deneysel model ve analitik modeldir (Cheddie ve Munroe, 2005).

Bununla birlikte analitik model üzerine yapılmış en önemli ve kapsamlı çalışmalardan birisi Standeart vd. (1996) tarafından yayınlanmış olan “Yakıt Hücresi modelleme – Analytical fuel cell modeling” başlıklı makaledir. Makale içerisinde birçok analitik model örnekleri mevcuttur. Analitik model ile ilgili ilk çalışmalar Berger (1968)'in el kitabından çıkmıştır (Balkin, 2002).

Analitik modeller, yakıt hücresi modellemede kullanılan yaklaşım hesaplarıdır. Hücre içerisinde gerçekleşen olayları tam manasıyla yansıtmazlar (Cheddie ve Munroe, 2005). Basit sistemler için dahi uzun ve karmaşık hesaplamalar gerektirdiğinden dolayı yakıt hücresinin tamamının modellenmesi söz konusu olduğunda yetersiz kalmaktadır.

Yarı deneysel modeller, teorik olarak hesaplanmış cebir ve diferansiyel denklemleri deneysel eşitliklerle birleştirirler (Cheddie ve Munroe, 2005). Yarı deneysel modellemenin kullanım amacı, fiziksel model üzerinde geliştirilen analitik yöntemin sistem içerisindeki olayları açıklayamadığında tam bir sistem modeli oluşturmak için deneysel ilişkiler kurmaktır. Analitik modelden farkı ise, hücre yığımını da kapsayan tüm sistemi modellemede hesaba katmasıdır. Fakat analitik modeller tüm çalışma koşullarında etkili iken yarı deneysel model etkili değildir.

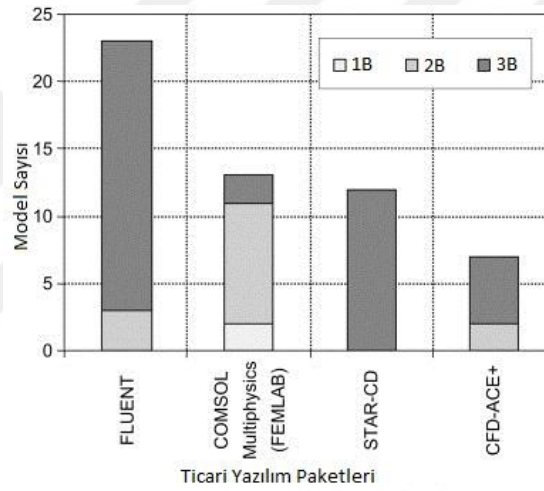
Mekanik model yöntemleri, literatürde en çok karşılaşılan modelleme çeşididir. Mekanik modeller, modeller için olan denklemler ve eşitlikler, sistemin çalışma koşullarından elde edilerek oluşturulur. Oluşturulmuş denklem ve eşitliklerin çözümü için hesaplama yöntemleri ve deneysel data birlikte kullanılırlar (Cheddie ve Munroe, 2005). Mekanik model yöntemleri için Bernardi ve Verbrugge (1991)'nin çalışmaları temel niteliğindedir (Wang, 2004). Bernardi ve Verbrugge (1991) çalışmalarında, kararlı halde izotermal PEM yakıt hücresindeki sıvı taşınımı modellemek için bir boyutlu mekanik model geliştirmişlerdir (Wang, 2004). Mekanik modeller herhangi bir yakıt hücresi sistemini bütün olarak ele alıp farklı çalışma koşullarında modellemek için de kullanılırlar (Cheddie ve Munroe, 2005).

Macedo – Valencia vd. (2016) üç boyutlu, tek fazlı, beş yakıt hücresinden oluşan bir PEM tipi yakıt hücresi yığını üzerinde çalışmışlardır. Model Fluent programında simüle edilmiştir. Akışkan akışı, ısı transferi, elektrokimyasal reaksiyonlar ve türlerin taşınımı tüm yakıt hücresi yığını için tanımlanmıştır. Yığın içindeki hücrelerin ısı kaynağını, sıcaklık dağılımlarını ve ayrıca oksijen ve hidrojen kütle transferi grafikleri deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

2.8 Ticari Yazılımlar

PEM yakıt hücresi modellemede ticari yazılımların etkisi görmezden gelinemez. Ticari yazılım firmaları da gün geçtikçe ürünlerini geliştirmekte ve modellemede daha gerçekçi sonuç çıktıklarına yaklaşılmaktadır.

Spiegel (2008) çalışmasında PEM yakıt hücresi modellemesinde kullanılan ticari yazılımları karşılaştırmıştır (Şekil 2.17). Üç boyutlu modellemede STAR-CD ve FLUENT programlarının kullanılma oranları dikkat çekmektedir. Ayrıca bir ve iki boyutlu modellerde Comsol Multiphysics yazılımının daha çok tercih edildiği görülmektedir.



Şekil 2.17. PEM modellemesinde kullanılan yazılımlar (Spiegel, 2008)

3. PEM YAKIT HÜCRESİNİN MODELLENMESİ

3.1 Tanım

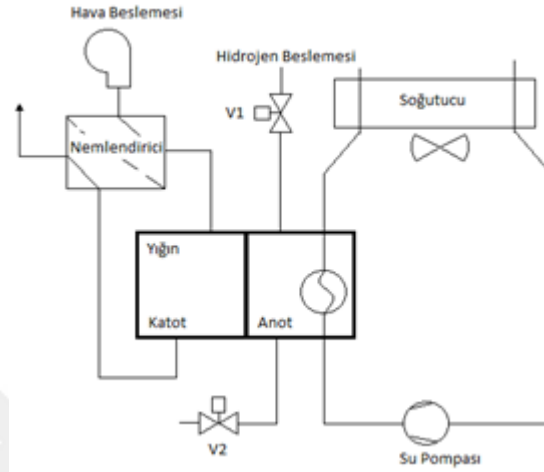
Modelleme Makine Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Almanya menşeli Schunk FC-42 bir tür yakıt hücresi yığını esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Hücre yığınının bir bütün olarak modellenmesinin mümkün olmaması nedeniyle birim hücre tanımlanarak bu birim hücre üzerinden modelleme gerçekleştirilmiştir. Modelin doğrulanması, yakıt hücresi üreticisinin sunduğu veriler ışığında yapılmıştır. Modellemeye dair detaylar ileriki kısımlarda verilecektir. Şekil 3.1'de Schunk FC-42 deney seti görseli yer almaktadır.



Şekil 3.1. Schunk FC-42 Deney Seti

3.2 Schunk FC-42 Sistem Tanımı

Bu çalışmada, Schunk FC-42 nemlendiricili versiyonu kullanılmıştır. Nemlendiricili versiyonu oluşturan parçalar şematik olarak Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Nemlendiricili Schunk FC-42 Sistem Parçaları (Schunk, 2017)

Nemlendiricili versiyonda katot tarafına giren havanın nemlendirilmesi işlemi gerçekleşmektedir. Ayrıca anotta ise soğutucu akışkan vasıtasıyla soğutma işlemi gerçekleştirilmektedir.

3.3 Yöntem ve Amaç

Bu tezin amacı, Schunk FC-42 yakıt hücresi yığınının gerçekçi bir yaklaşımla modellenmesidir. Mevcut yığından birim hücreye indirgeme ve birim hücre performansının tüm yığına uyarlanmasıyla elde edilen değerlerin üretici bilgileri ile karşılaştırılması esasına dayanır.

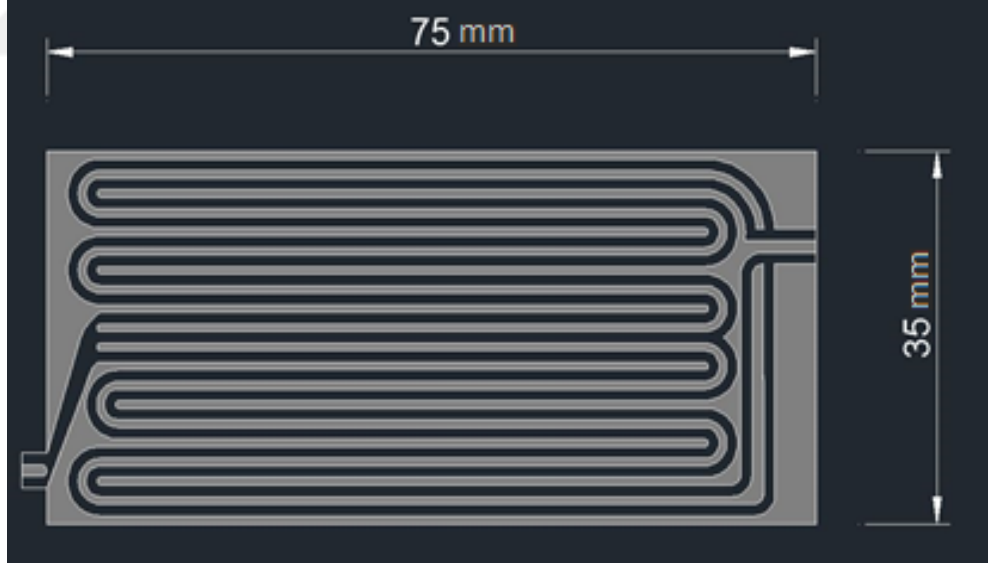
Geometrik olarak oluşturulmuş modelin çözümü için Comsol Multiphysics yazılımı kullanılmıştır. Comsol Multiphysics yazılımı, modelin çözülmesinde sonlu eleman yöntemini kullanmaktadır. Sonlu eleman yöntemi nesnenin ya da modelin noktalar halinde bölünmesi esasına dayanan bir hesaplama yöntemidir. Yani Comsol Multiphysics programı, modeli noktalar haline getirip, hesaplama işlemlerini yapmaktadır.

3.4 Kabuller ve Varsayımlar

- Hücre üç boyutlu olarak modellenmiştir,
- Sistemin kararlı koşullar altında çalıştığı kabul edilmektedir,
- Yakıt olarak hidrojen (H_2), oksitleyici olarak hava kullanılmıştır,
- Tüm akışkanlar ideal gaz olarak kabul edilmiştir,
- Hücre boyunca sabit sıcaklık kabulü yapılmıştır (338.15 K),
- Sıkıştırılmaz akış kabulü yapılmıştır,
- Model üzerindeki yer çekimi etkisi ihmal edilmiştir.

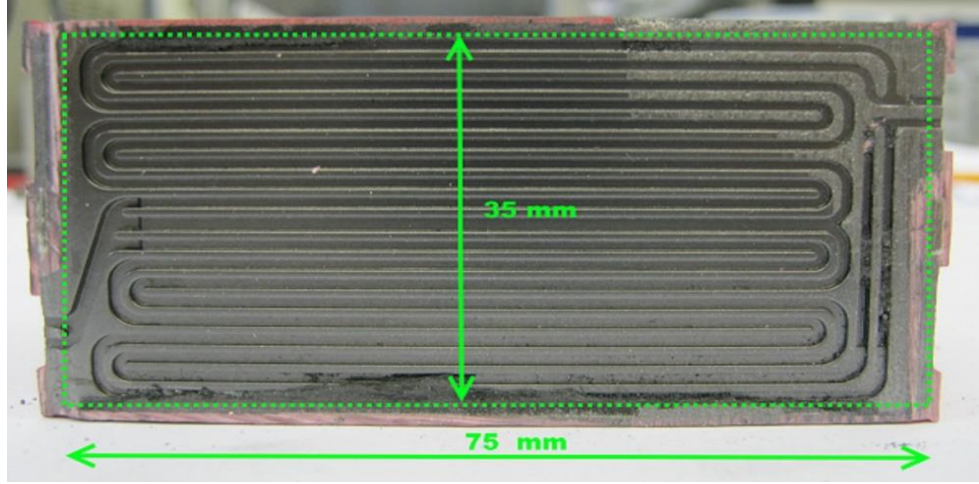
3.5 Model Geometrisi

Birbirini tekrarlayan toplam 42 tabakadan oluşan yığından elde edilen bir bipolar tabaka, temel geometrik yapı olarak esas alınmış ve bunun üzerinden birim hücre tanımlanmış ve hesaplamalar için temel teşkil etmektedir.



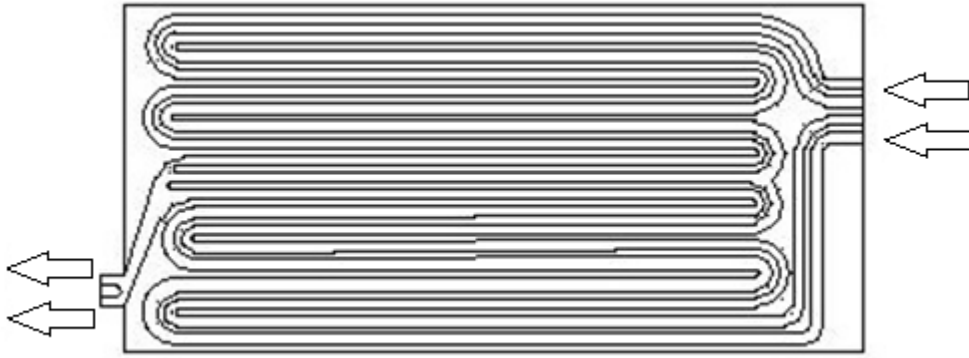
Şekil 3.3. Anot kanal iki boyutlu çizim görseli

Hücre yığını, anod kısmı bipolar tabakası (Şekil 3.3) ile katot kısmı bipolar tabakası giriş kısımları ters akışlı (counter-flow) olacak şekilde ve aralarında MEA (GDL-katalizör-zar) tabakası bulunacak şekilde üretilmiştir. Ölçüler her iki kısımda da aynı ve 75 mm x 35 mm'dir (Şekil 3.4).



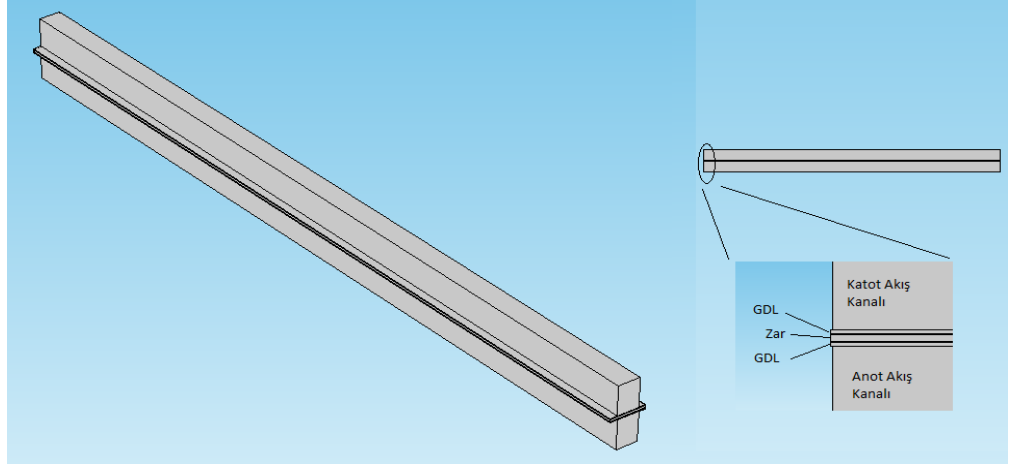
Şekil 3.4. Schunk FC-42 yakıt hücresi anot kanal görseli

Şekil 3.4’te Schunk FC-42 yakıt hücresi yığınının bir hücreye ait anot kanal görseli eklenmiştir. Hidrojen, iki ana kanal deliğinden girerek dört ayrı kanala ayrılır. Dört kanal ise ikiyeşer olarak plakanın üst ve alt kısımlarından başlamak üzere ortada birleşirler. Orta birleşme kısmında dört kanal üç kanala inerek hidrojenin tahliyesi yine iki kanaldan yapılır.



Şekil 3.5. Katot Akış Kanalı İki Boyutlu Çizim Görseli

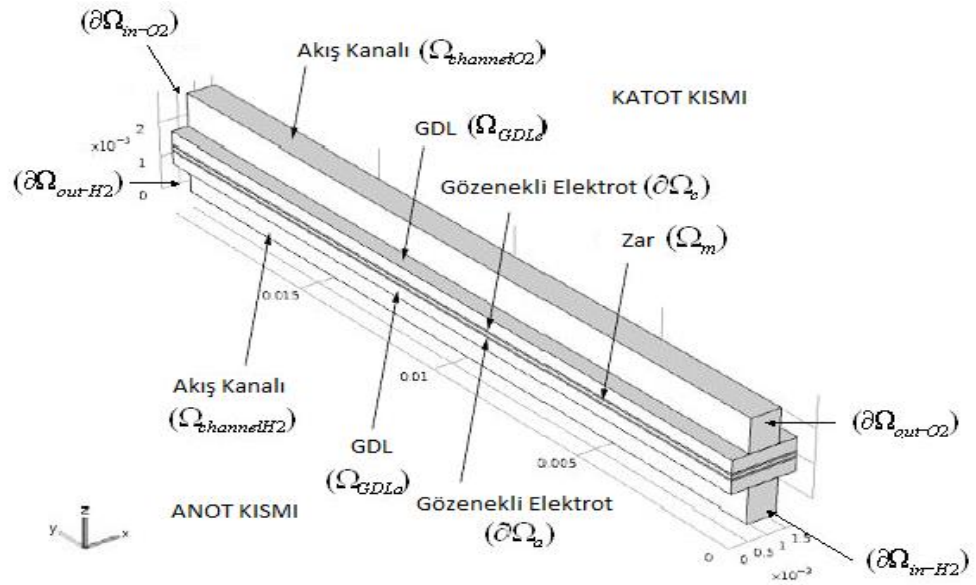
Şekil 3.5’te de gösterildiği gibi, katot akış kanalına hava dört ayrı kanaldan giriş yapmaktadır. İkiyeşer olarak sağa ve sola dağılmakta olup, toplamda dört kanal orta kısımda birleşerek üç kanal olarak çıkışa yönelmektedir. Hava, kanaldan dört çıkış olarak tahliye edilmektedir.



Şekil 3.6. Modelin üç boyutlu görünüşü ve bileşenleri

Ayrıca modelin üç boyutlu görüntüsü ve temel bileşenleri Şekil 3.6’da belirtilmiştir. Bileşen olarak katot akış kanalı, GDL ve zar gösterilmiştir.

Model, Şekil 3.7’te verildiği üzere 4 mm boyunda ve 1.8 mm genişliğinde birim hücre olarak tanımlanan geometri üzerinde kurularak, temel denklemler birim hücre için tanımlanmış, çözümlenmiş ve sonuçlar yığının bütünü için genelleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Model üzerindeki sınır koşulları gösterimi

Tanımlanan birim hücreye dair geometrik değerler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Birim Hücresinin Geometrik Yapısı

Boyutlar	Değer
Kanal Genişliği	1.1 cm
Kanal Yüksekliği	1.5 cm
Kanal Uzunluğu	4 cm
Zar Genişliği	1.8 cm
Zar Kalınlığı	0.01 cm
Zar Uzunluğu	4 cm
GDL Genişliği	1.8 cm
GDL Kalınlığı	0.00473 cm
GDL Uzunluğu	4 cm

3.6 Yük Dengesi

Model için Comsol Multiphysics yazılımında da kayıtlı olan yük dengesi eşitlikleri (Ohm kanunu) Denklem 3.1 ve 3.2’de gösterilmiştir.

$$\nabla \cdot (-\sigma_s \nabla \phi_s) = 0 \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot (-\sigma_l \nabla \phi_l) = 0 \quad (3.2)$$

σ_s : Katı faz elektrik iletkenliği (S/m)

σ_l : Zar iyonik iletim katsayısı (S/m)

ϕ_s : Elektrotlar arası potansiyel fark (V)

ϕ_l : Zar içi potansiyeli (V)

Denklem 3.1 katot ve anot GDL tabakları için uygulanmıştır. Denklem 3.2 ise zar için Comsol Multiphysics programında girilmiştir.

Butler-Volmer eşitliği (Denklem 2.44) elektrotta voltaj ve akım arasındaki ilişkiye binaen kullanılmıştır. Zar için anot ve katot tarafındaki sınır koşullarındaki iyonik akım yoğunluğu;

$$i_i = L_{act}(1 - \epsilon_{mac})j_{agg,i} \quad (3.3)$$

i indisi anot için “a”, katot için “c”dir.

L_{act} : Aktif katman kalınlığı (m)

ϵ_{mac} : Makroskopik gözeneklilik

$j_{agg,i}$: Agglomerat model için verilen akım yoğunluğu

İyonik iletim malzemeleri ve katalizör kaplı elektrik iletim parçaları bulunmasından agglomerat modelde aktif katalizör tabaka akım yoğunluğu bölgesel olarak tanımlanabilir. Bölgesel akım yoğunluğu Butler-Volmer eşitliği ve difüzyon denklemleri ile gösterilebilir.

$$i_{agg,i} = -6n_i \frac{D_{agg}}{R_{agg}^2} (1 - \lambda_i \coth \lambda_i) \beta_i \quad (3.4)$$

Denklem 3.4’te λ ve β , anot ve katot için bilinmelidir. Bu modelde aşağıdaki denklemlerden bulunabilir.

$$\lambda_a = \sqrt{\frac{i_{o,a} S R_{agg}^2}{2 F c_{H_2,ref} D_{agg}}} \quad (3.5)$$

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{i_{o,c} S R_{agg}^2}{2 F c_{O_2,ref} D_{agg}}} \exp\left(-\frac{F}{2RT} \eta_c\right) \quad (3.6)$$

$$\beta_a = \left[c_{H_2,ref} - c_{H_2,ref} \exp\left(\frac{-2F}{RT} \eta_a\right) \right] \quad (3.7)$$

$$\beta_c = c_{O_2,agg} \quad (3.8)$$

D_{agg} : Agglomerat gaz difüzyonu (m²/s)

R_{agg} : Agglomerat yarıçap (m)

n_i : Elektron transfer sayısı (Hidrojen için 1, Oksijen için 2)

S : Aktif yüzey alanı (1/m)

F : Faraday sabiti (C/mol)

$c_{i,ref}$: Türler için referans konsantrasyonu (mol/m³)

$i_{0,a}$, $i_{0,c}$: Anot ve katot için değişken akım yoğunluğu (A/m²)

R : İdeal gaz sabiti (J/mol.K)

Ayrıca anot ve katottaki voltaj denklemleri;

$$\eta_a = \phi_s - \phi_l - E_{eq,a} \quad \eta_c = \phi_s - \phi_l - E_{eq,c} \quad (3.9)$$

$E_{eq,a}$ ve $E_{eq,c}$: Eşitlik voltajı (V)

Katalizör tabakada agglomerat yüzeyindeki oksijen ve hidrojen reaksiyon başlangıcında harcanmaya başlayırken absorbe edilmiş oksijen ve hidrojen konsantrasyonları gaz fazında türlerin molar kesirlerine bağlıdır ve konsantrasyonlar Henry kanunu ile çözülür.

$$c_{agg,H_2} = \frac{p_{H_2} x_{H_2}}{K_{H_2}} \quad c_{agg,O_2} = \frac{p_{O_2} x_{O_2}}{K_{O_2}} \quad (3.10)$$

c_{agg,H_2} , c_{agg,O_2} : Agglomerat oksijen – hidrojen konsantrasyonu (mol/m³)

p_{O_2} , p_{H_2} : Oksijen – hidrojen basıncı (Pa)

K_{H_2} , K_{O_2} : Oksijen – hidrojen Henry sabiti değeri (Pa.m³/mol)

Elektrotlardaki elektrik potansiyeli için elektrolit yüzeyleri (anot ve katot elektrolitleri) hariç tüm yüzeyler izole kabul edilmiştir. Anot ve katot akım topar plakalar arasındaki potansiyel farkı toplam hücre potansiyelini verir. Anot elektrolitteki voltaj sıfır olarak kabul edilmiştir. Katot elektrolitinde ise voltaj “V_{cell}” olarak girilmiştir.

$$\phi_s = 0 \quad (\Omega_a) \quad , \quad \phi_s = V_{cell} \quad (\Omega_c) \quad (3.11)$$

3.7 Momentum Dengesi

Bu modelde, Darcy kanunu eşitliklerinin bir kısmı özellikle dikey yöndeki gözenekli yapı momentumu için kullanılmıştır. Akışkandaki kesme geriliminin sebep olduğu taşınım momentumuna etkisi göz ardı edilmiştir. Sebebi olarak, gözenek duvarları (çeperleri) akışkana momentum taşınımına engel teşkil etmektedir. Gözeneklerdeki akışkanlığın varlığı, devamlı ve süreklilik arz etmesi göz önüne alındığında basıncın önemli bir rol oynadığı görülür. Kanunda yer alan hız-basınç ilişkisi, giriş değeri olarak hız seçildiği için bu modelde kullanılmamıştır. Ana eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (3.12)$$

$$\rho_{mix} = \frac{p}{RT} \sum_i M_i x_i \quad (3.13)$$

ρ : Gaz karışımının yoğunluğu (kg/m^3)

u : Gaz hızı (m/s)

x : Mol kesri

i : Girdi türlerini gösterir ($\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_a, \text{H}_2\text{O}_c, \text{N}_2$).

Her iki elektrolitteki (Ω_a, Ω_c) sınır koşullarında gaz hızı toplam kütle akışından hesaplanabilir:

$$-n \cdot u|_{anot} = \frac{i_{anot}}{\rho F} \left(\frac{M_{H_2}}{2} + \lambda_{H_2O} M_{H_2O} \right) \quad (3.14)$$

$$-n \cdot u|_{katot} = \frac{i_{katot}}{\rho F} \left(\frac{M_{O_2}}{4} + \left(\frac{1}{2} + \lambda_{H_2O} \right) M_{H_2O} \right) \quad (3.15)$$

λ_{H_2O} : Su sürüklenme katsayısı ($\lambda_{H_2O}=3$)

Gözenekli yapı momentumunu tanımlamada Brinkman eşitlikleri kullanılmıştır. Model yaklaşımındaki farklılığı kavramak Comsol Multiphysics'nin uygulama kısmında yer alan Brinkman denklemlerini daha iyi anlayabilmekten geçmektedir.

ρ_{mix} : Akışkan karışımının yoğunluğu (kg/m³)

p : Basınç (Pa)

Gözenekli yapıda Brinkman denklemleri akışı:

$$\nabla \cdot (\rho_{mix} u) = 0 \quad (3.18)$$

$$\nabla \cdot \left[-\frac{\mu}{\epsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T) + pI \right] = -\frac{\mu}{k_p} u \quad (3.19)$$

ϵ_p : Gözeneklilik

k_p : Gözenek geçirgenliliği (m²)

olarak tanımlanabilir.

3.8 Maxwell-Stefan Kütle Transferi

Kütle transferinde sıkça kullanılan Fick kanunu, bir çözelti içerisinde çözünen türlerin yalnızca çözelti ile etkileşime girdiği varsayımına dayanır. Difüzyon faktörlerinin hesabı konsantrasyon değerlerine bağlı değildir. Fakat, belirli konsantrasyon sayılarının aynı büyüklükte olduğu çözelti ya da gaz karışımlarında tüm türler birbirleriyle etkileşim içerisinde ve bu yüzden ki difüzyon faktörleri sıcaklık ve basıncın etkisindeki konsantrasyon değerlerine bağlıdır (Carrette vd., 2001; Babir, 2005).

Modelde anotta H₂ ve H₂O olmak üzere iki tür, katotta ise O₂, H₂O ve N₂ olmak üzere üç tür bulunmaktadır. Maxwell-Stefan kütle transferi teorisine göre, Maxwell-Stefan çok bileşenli difüzyonu aşağıdaki denklem ile çözülebilir:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \omega_i + \nabla \cdot \left(-\rho \omega_i \sum_{j=1}^N D_{ij} \left\{ \frac{M}{M_j} \left(\nabla \omega_j + \omega_j \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j - w_j) \frac{\nabla p}{p} \right\} + \omega_i \rho u + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right) = R_i \quad (3.20)$$

Denklemden ω_i kütle oranıdır. Sıcaklığın difüzyona etkisi göz ardı edilirse R_i terimi sıfıra gider. Ayrıca modelin stabil durum kabulü dikkate alınırsa Denklem 3.20'deki çoğu terim sıfıra gidecektir. Katot tarafındaki türler incelenirse (Oksijen, 1 su, 2 ve azot, 3 alınmıştır.);

$$\nabla \cdot \left\{ -\rho \omega_1 \sum_j \left[D_{1j} \left(\nabla x_j + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right) \right] \right\} = -(\rho u \cdot \nabla \omega_1) \quad (3.21)$$

$$\nabla \cdot \left\{ -\rho \omega_2 \sum_j \left[D_{2j} \left(\nabla x_j + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right) \right] \right\} = -(\rho u \cdot \nabla \omega_2) \quad (3.22)$$

$$\omega_3 = 1 - \omega_1 - \omega_2 \quad (3.23)$$

Aynı denklem anot içinde uygulanabilir (Hidrojen, 1 ve su, 2 alınmıştır.).

$$\nabla \cdot \left\{ -\rho \omega_1 \sum_j \left[D_{1j} \left(\nabla x_j + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right) \right] \right\} = -(\rho u \cdot \nabla \omega_1) \quad (3.24)$$

$$\omega_2 = 1 - \omega_1 \quad (3.25)$$

D_{ij} (m^2/s), matematiksel modelde kullanılan Maxwell-Stefan difüzyon matrisidir. Giriş değeri olarak kütle kesri girilmiştir. Çıkış ise konvektif sınır koşuluna bağlıdır. Yani, ilerleme işlemi taşınımına bağlı olarak devam etmektedir. Anottaki hidrojen akışını ve katottaki oksijen ve su akışını takiben elektrokimyasal denklemler kullanılmıştır. Kütle taşınımını modelleme adına elektrot ve zar arası sınır koşulu oluşturulmuştur.

$$-n \cdot N_{H_2}|_{anot} = \frac{i_{anot}}{2F} M_{H_2} \quad (3.26)$$

$$-n \cdot N_{O_2}|_{katot} = \frac{i_{katot}}{4F} M_{O_2} \quad (3.27)$$

$$-n \cdot N_{H_2O}|_{katot} = \frac{i_{katot}}{F} \left(\frac{1}{2} + \lambda_{H_2O} \right) M_{H_2O} \quad (3.28)$$

4. MODEL ANALİZİ

Bir önceki bölümde matematiksel modelleme için genel denklemler tanımlanmıştır. Bu kısımda Comsol Multiphysics yazılımında modellemenin nasıl yapıldığı anlatılacaktır. Her bir modül için girdiler, sınır ve bölge (domain) koşulları incelenecektir.

Çizelge 4.1’de verilen değerler (kullanılan parametreler) ve hücre potansiyeli girdi olarak sisteme işlenmekte ve sonuç olarak akım yoğunluğu elde edilmektedir. Değerler arasında tüm türler için kütle kesri verilmiştir. Katotta oksijen hacmi kuru havanın %21’i olarak tanımlanmıştır.

Anot ve katottaki gaz karışımı yoğunluğu aşağıda verilmiştir:

$$\rho_{mix} = \frac{p}{RT} (\omega_{H_2} M_{H_2} - \omega_{H_2O} M_{H_2O}) \quad (\text{Anot}) \quad (4.1)$$

$$\rho_{mix} = \frac{p}{RT} (\omega_{O_2} M_{O_2} + \omega_{H_2O} M_{H_2O} + \omega_{N_2} M_{N_2}) \quad (\text{Katot}) \quad (4.2)$$

Çizelge 4.1. Kullanılan Parametreler

İsim	Değer/Tanım	Açıklama	Kaynak
eps_gdl	0,4	Elektrotların kuru gözenekliliği	Bernardi ve Verbrugge (1992)
kappa_gdl	1.18e-11 [m ²]	Elektrot geçirgenliği	Kabul
sigma_gdl	1000 [S/m]	Elektrotların elektronik iletkenliği	Grujić ve Chittajallu (2004)
wH2_in	0.274	Anot girişi hidrojen kütle oranı	Maggio vd. (2001)
wH2O_in	0.083	Katot girişi su kütle oranı	Maggio vd. (2001)
wO2_in	0.214	Katot girişi oksijen kütle oranı	Maggio vd. (2001)
U_in_anode	0.2[m/s]	Anot giriş hızı	Kabul
U_in_cathode	0.5[m/s]	Katot giriş hızı	Kabul
mu_anode	1.19e-5[Pa*s]	Anot viskozitesi	Kabul
mu_cathode	2.46e-5[Pa*s]	Katot viskozitesi	Kabul
MH2	0.002[kg/mol]	Hidrojen mol kütlesi	Sabit
MN2	0.028[kg/mol]	Azot mol kütlesi	Sabit
MH2O	0.018[kg/mol]	Su mol kütlesi	Sabit
MO2	0.032[kg/mol]	Oksijen mol kütlesi	Sabit

Çizelge 4.1 (devam)

D_H2_H2O	$9.15e-5 \cdot (T/307.1[K])^{1.5}$ [m ² /s]	H2-H2O efektif ikili yayılım	Cussler (2009)
D_N2_H2O	$2.56e-5 \cdot (T/307.5[K])^{1.5}$ [m ² /s]	N2-H2O efektif ikili yayılım	Cussler (2009)
D_O2_N2	$2.2e-5 \cdot (T/293.2[K])^{1.5}$ [m ² /s]	O2-N2 efektif ikili yayılım	Cussler (2009)
D_O2_H2O	$2.82e-5 \cdot (T/308.1[K])^{1.5}$ [m ² /s]	O2-H2O efektif ikili yayılım	Cussler (2009)
T	338.15[K]	Hücre sıcaklığı	Katalog
p_ref	1 [atm]	Referans basınç	Katalog
V_cell	0.9 [V]	Hücre voltajı	Katalog
cO2_ref	$xO2_in \cdot p_ref / KO2$ [mol/m ³]	Katalizör tabakasındaki referans oksijen konsantrasyonu	Cussler (2009)
cH2_ref	$xH2_in \cdot p_ref / KH2$ [mol/m ³]	Katalizör tabakasındaki referans hidrojen konsantrasyonu	Cussler (2009)
eps_l	0,3	Elektrolit faz hacimsel oranı	Zhang vd. (2015)
eps_cl	0,3	Elektrotlardaki gaz difüzyon açık hacim oranı	Zhang vd. (2015)
kappa_cl	1e-13[m ²]	Elektrot gözenekliliği	Kabul
sigma_m	9 [S/m]	Zar iletkenliği	Ionescu V (2014)
xH2_in	0,6	Anot girişindeki hidrojen mol oranı	Grujicic ve Chittajallu (2004)
xO2_in	0,21	Katot girişindeki oksijen mol oranı	Grujicic ve Chittajallu (2004)
KH2	3.9e4[Pa*m ³ /mol]	Hidrojen için Henry sabiti	Grujicic ve Chittajallu (2004)
KO2	3.2e4 [Pa*m ³ /mol]	Oksijen için Henry sabiti	Grujicic ve Chittajallu (2004)
i0_a	1e5 [A/m ²]	Anot akım değişim yoğunluğu	Grujicic ve Chittajallu (2004)
alfa_a	0,5	Anodik transfer sabiti	Berning vd. (2002)
alfa_c	1	Katodik transfer sabiti	Ticianelli vd. (1988)
i0_c	1 [A/m ²]	Katot akım değişim yoğunluğu	Grujicic ve Chittajallu (2004)
S	4.85e4 [m ² /m ³]	Aktif yüzey alanı	Kabul
pH2_in	300 [mbar]	Hidrojen giriş basıncı	Katalog
pO2_in	300 [mbar]	Oksijen giriş basıncı	Katalog
R	8.134 [J/mol.K]	İdeal gaz sabiti	Sabit
F	96445 [C/mol]	Faraday sabiti	Sabit
A_c	95 [mV]	Katodik Tafel sabiti	Grujicic ve Chittajallu (2004)

4.1 Modüller ve Sınır Koşulları

Modelde üç farklı modül kullanılmıştır. Yakıt hücresindeki yük dengesinin ve elektrik potansiyeli ile akım yoğunluğu ilişkisinin modellenmesi için Secondary Current Distribution (siec) modülü kullanılmıştır. Kanal içi serbest akış, gözenekli yapı akışı için Brinkman Eşitliği (br) modülü ve kütle transferi için Maxwell-Stefan denklemlerini içeren Reacting Flow in Porous Media (rfcs) modülü anot ve katot tarafı için ayrı ayrı olmak üzere iki tane kullanılmıştır.

4.1.1 Elektrik Yük Korunum Modülü

Bu modül, Bölge 1,2,3,4 ve 5 için “Secondary Current Distribution (siec)” ile tanımlanmıştır. Elektrotlar ve zar olarak iki farklı başlıkta incelenecektir.

4.1.1.1 Elektrotlar

Elektrotlar için girilen koşullar zardan bağımsız olarak uygulanmıştır. Sigma_gdl (σ_{gdl}) sabit değeri iletim için sisteme girilmiştir. Çizelge 4.2’de koşullar verilmiştir.

Çizelge 4.2. Elektrotlar için sınır koşulları

Sınırlar	1,2,4,5,10,11,13,14,17,18 20,21,25,28,36,37,39,40	3,33	Bölge, 1	Bölge, 5	16,35
Girdi	Elektrik İzolasyon	Elektrik Potansiyeli	İç- Akım Akışı	İç- Akım Akışı	Elektrik Potansiyeli
Değer		0	-i _a	-i _c	V _{cell}

4.1.1.2 Zar

Sigma_m (σ_m) değeri iletim için sisteme girilmiştir. Sadece zar bölgesi seçilmiştir ve elektrotlar deaktif edilmiştir. Sınır koşulları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Zar sınır koşulları

Sınırlar	Bölge, 2	7,8,19,38	Bölge, 4
Girdi	İç-Akım Akışı	Elektrik İzolasyonu	İç-Akım Akışı
Değer	i_a		i_c

Diğer tüm kısımlar simetri ve izole kabul edilmiştir.

4.1.2 Momentum Korunum Modülü

Bu modül, “Brinkman Equations (br)” ile tanımlanmış olup anot kısmı için Bölge 1,2,6'ya ve katot kısmı için Bölge 4,5,7'ye uygulanmıştır. Anot ve katot kısımları için uygulanan koşullar Çizelge 4.4'te birleşik olarak verilmiştir. Modül, giriş hız ve basınç tanımlamasına olanak vermektedir. Basınç farkından kaynaklanan hız verisi direk anot ve katot giriş hızı olarak sisteme girilmiştir.

Çizelge 4.4. Brinkman Eşitliği modülü hız tanımlama

Sınırlar	23,31	30,27
Girdi	Giriş Hızı	Çıkış/Basınç Koşulu
Değer	u_a, u_c	$\hat{p}_0 \leq (p_0 = 0)$

Akış kanalı içerisinde hareket eden akışkan çıkış şartı olarak normal akış ve daha düşük geri basınç şartı atanmıştır. Ayrıca modelin giriş hızları aşağıdaki denklemlerden çıkarılabilir:

$$u_a = i_a \left(\frac{M_{H_2}}{2} + \lambda_{H_2O} M_{H_2O} \right) / (F \rho_{mix}) \quad (4.3)$$

$$u_c = i_c \left(\frac{M_{O_2}}{4} - (0.5 + \lambda_{H_2O}) M_{H_2O} \right) / (F \rho_{mix}) \quad (4.4)$$

4.1.3 Kütle Korunum Modülü

Bu modül, “Transport of Concentrated Species (tcs)” ile tanımlanmış olup, anot kısmı (Bölge 1,2,6)’na ve katot kısmı (Bölge 4,5,7)’na uygulanmıştır. Anot kısmındaki sınır koşulları Çizelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Anot Kısmı Modül Sınır Koşulları

Sınırlar	23	1-5,9,17,18,22 24,32,33,36,37	Bölge 2
Girdi	Kütle Taşınımı	Taşınım yok	Akı
ω_{H_2}	$\omega_{H_2,in}$		
η_0			$-i_a M_{H_2}/(2F)$

Geri kalan kısımlar modülde otomatik olarak simetri ve yalıtımlı olarak işaretlenmiştir. Katot kısmı uygulanan sınır koşulları ise Çizelge 4.6’da verilmiştir.

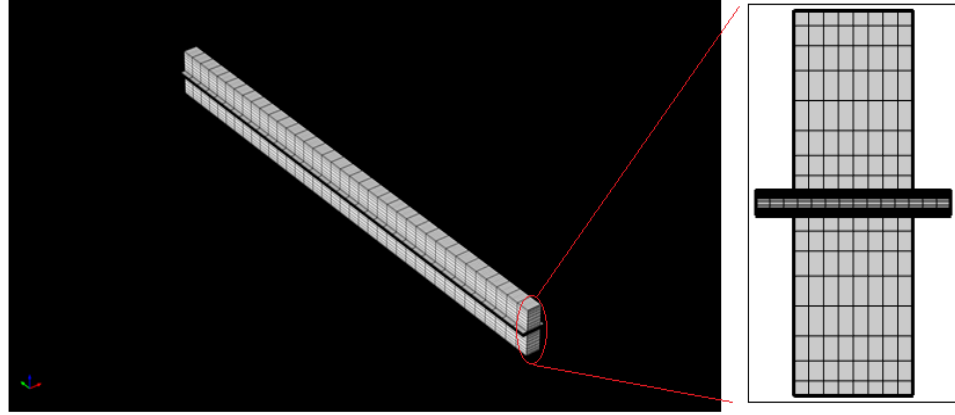
Çizelge 4.6. Katot Kısmı Modül Sınır Koşulları

Sınırlar	31	10-14,16,20,21,26 29,34,35,39,40	Bölge 4
Girdi	Kütle Taşınımı	Taşınım yok	Akı
ω_{O_2}	$\omega_{O_2,in}$		
$\omega_{H_2O_c}$	$\omega_{H_2O,in}$		
$\eta_0(\omega_{O_2})$			$-i_c M_{O_2}/(4F)$
$\eta_0(\omega_{H_2O_c})$			$-i_c M_{H_2O}(0.5 + \lambda_{H_2O})/F$

4.2 Ağ Tarama (Meshing)

Modelin her bir kısmı için ayrı ayrı ağ yapısı oluşturulmuştur. Maksimum element ölçüsü, 0.002 m, minimum element ölçüsü 3.6×10^{-4} ’dür. Toplam serbest bölge ise 200482 (168608+31874)’dür.

Modele uygun mesh yapıları incelenmiş olup, model sistemine en uygun mesh yapısı seçilmiştir. Mesh yapısının görseli Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Model Mesh Yapısı Görüntüsü

4.3 Comsol Multiphysics Çözüm Prosedürü

Comsol Multiphysics yazılımı çözümü işlemini en fazla 25 iterasyon ve 10^{-4} toleransla gerçekleştirmiştir. Değer girdileri ve mesh yapısı tamamlanmış model Comsol Multiphysics yazılımı üzerinde çözüm için çalıştırılmıştır. Fiziksel hafıza olarak 2.87 Gb yer tutan model, sanal hafıza olarak ise 3.28 Gb’lık çözüm süreciyle beraber toplam 1831 saniyede tamamlamıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

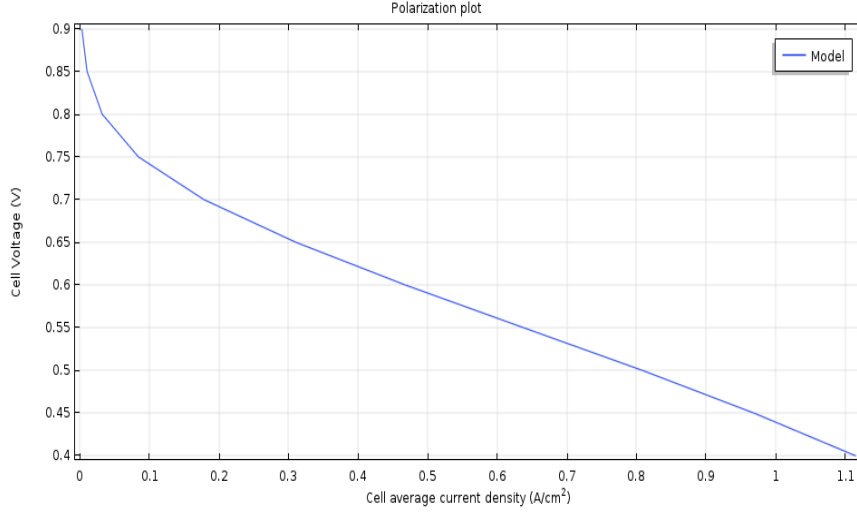
Bu çalışmanın verileri Schunk FC-42 ürün kataloğu ve literatürden alınmıştır. Zar, gaz difüzyon katmanı ve akış kanalından oluşan PEM tipi yakıt hücresinin üç boyutlu simülasyonu Comsol Multiphysics yazılımı ile yapılmıştır.

PEM tipi yakıt hücresi vasıtasıyla elektrik üretimi oksijen, hidrojen, su ve iyonların konveksiyon ve difüzyonu ile sağlanmaktadır. Taşınım, anot ve katotta boş kanallar ile başlar ve gözenekli yapı tarafına doğru devam eder. Elektronların taşınımı ise elektriksel iletkenlik ile sağlanmaktadır. Tüm bu sürecin matematiksel ifadesi ve nümerik metot çözümlemesi oldukça zordur. Bu zorluk karşısında sürekli modelleme yöntemleri geliştirilmekte ve simülasyon programları da sürekli güncellenerek çözüm sağlanmaya çalışılmaktadır.

Akış kanallarının giriş sınır koşulu için hız ve çıkış sınır koşulu için ise basınç kullanılmıştır. Gözenekli yapının gözenekliliği ve geçirgenliği sabit kabulü yapılmış ve potansiyel fark hesaplaması ve akım yoğunluğu çözümü yaptırılmıştır. Akışkan türlerinin giriş-çıkış yapmadığı tüm sınırlar adyabatik ve duvar olarak modellenmiştir.

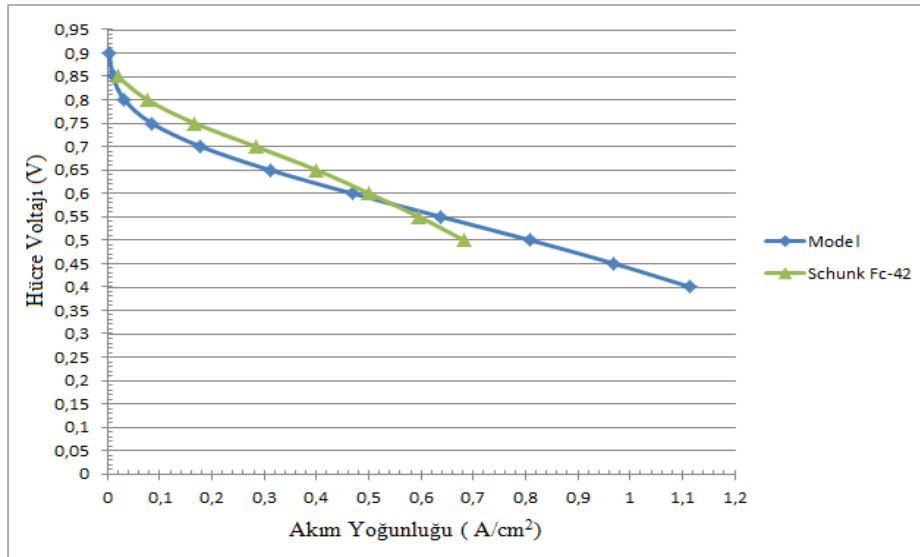
5.1 Polarizasyon Eğrisi

PEM tipi yakıt hücresi modeli çalışma potansiyeli olarak 0.4 – 0.9 V arası çalıştırılmıştır. Sıcaklık, basınç ve iyon konsantrasyonu hücre potansiyelini etkilemektedir (Spiegel, 2007). Her 0.05 V'luk potansiyel fark için çözüm çıktısı alınmıştır. Polarizasyon eğrisi elde edilen potansiyel fark (V) – Akım yoğunluğu (A/cm^2) değerleri ile oluşturulmuştur (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Polarizasyon Eğrisi

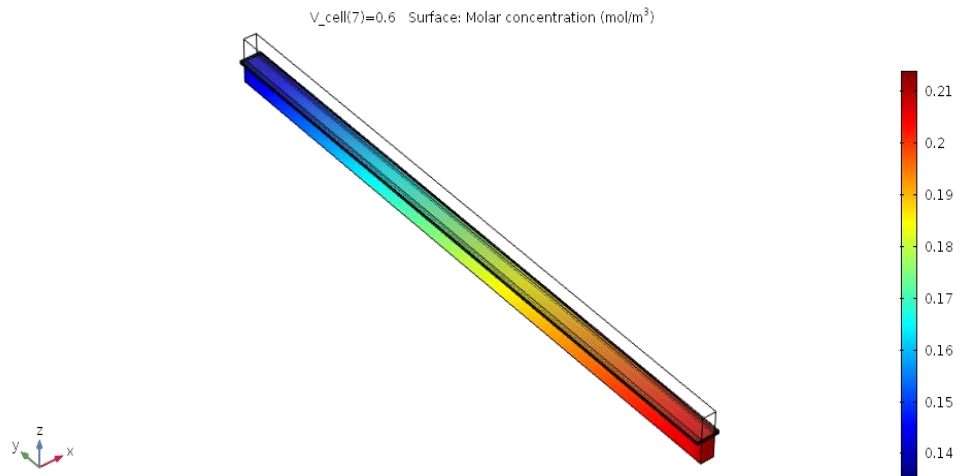
Comsol Multiphysics programından alınan polarizasyon eğrisi çıktısı ile ürün kataloğundaki verilerin karşılaştırılması Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Modellemede yerçekimi etkisi göz ardı edilmiştir. Ayrıca birbirini tekrarlayan 42 tane katmandan oluşan yığından biri seçilmiş ve ideal bir kesit simüle edilmiştir. Üretici kataloğunda bulunamayan parametreler literatür araştırmasından temin edilmeye çalışılmıştır. Polarizasyon eğrisinde ohmik kayıplar arasında kabul edilebilir farklılık gözlemlenmektedir. Bu farklılık, yapılan kabullerin yanı sıra gerçek gözeneklilik değeri, aktif yüzey alanının ve transfer katsayılarının tam olarak bilinmemesinden kaynaklanmaktadır. Zar ve tüm katmanların gözeneklilik yapısı literatürden seçilmiş sabit bir değer girilerek Butler – Volmer denklemleri ile çözüldürülmüştür. Diğer taraftan önceki bölümlerde detaylı olarak ifade edildiği üzere yapılan bir dizi kabul de modelleme sonuçları ile ölçülen değerler arasında ortaya çıkan farklılığı açıklamakta göz önüne alınabilir.



Şekil 5.2. Model ile Schunk FC-42 Polarizasyon eğrisi doğrulama görseli

5.2 Anot Su Konsantrasyonu

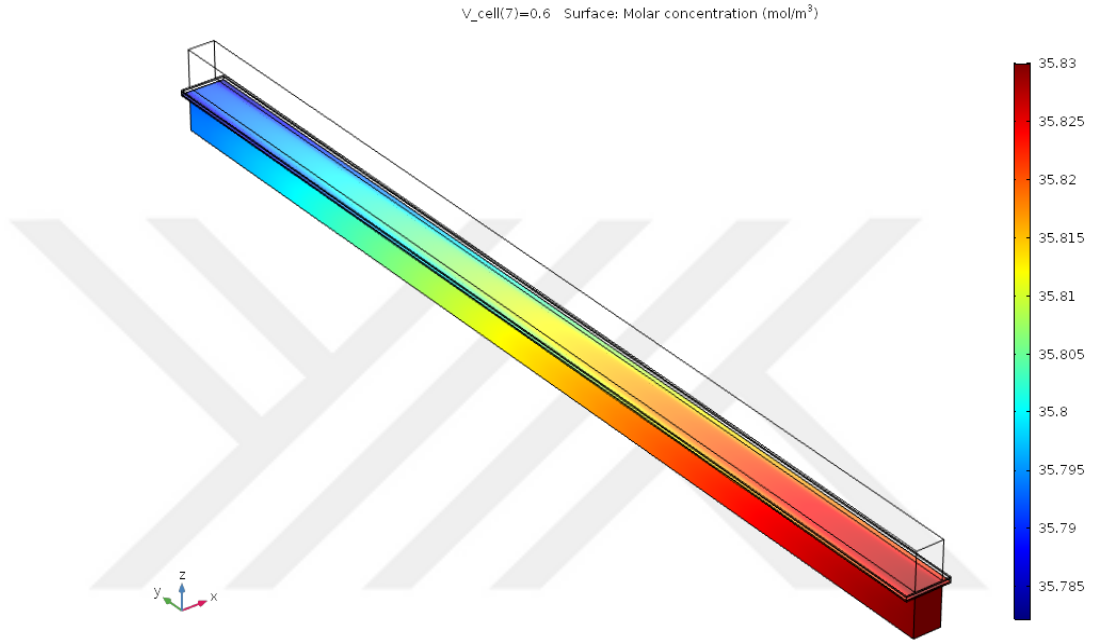
Comsol Multiphysics programından 0.6 V ve 65°C'deki üç boyutlu molar su konsantrasyonu elde edilmiştir (Şekil 5.3). Şekil üzerinde giriş kısmında kırmızı yoğun bölgeler çıkış kısmına doğru yoğunluğun azaldığı mavi renge dönüşmektedir. Giriş kısmındaki 0.21 mol.m⁻³'lük molar su konsantrasyonu hücre uzunluğu boyunca 0.14 mol.m⁻³ değerinin altına düşmektedir.



Şekil 5.3. 0.6 V ve 65°C'deki Anot Su konsantrasyonu

5.3 Anot Hidrojen Konsantrasyonu

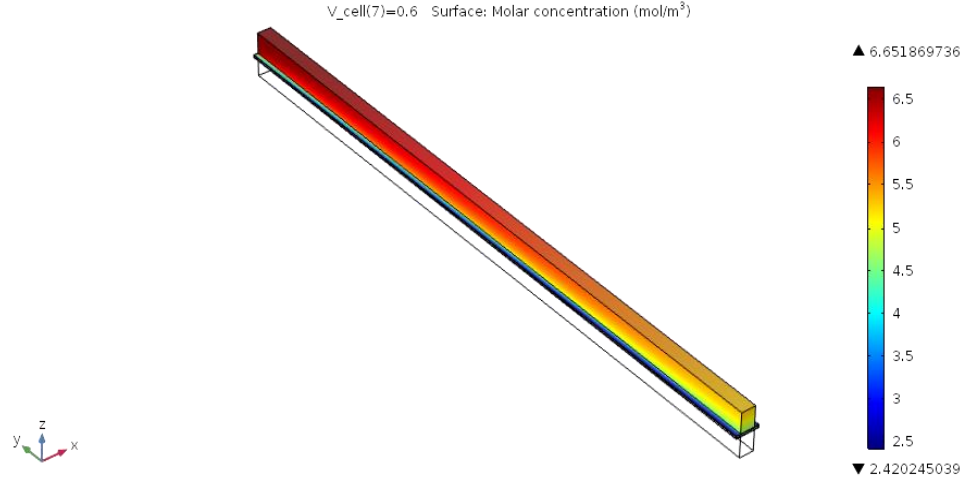
Anotta hidrojen saf olarak girmesine karşın zarın deformasyonu sonucu oksijen iyonlarının da geçebilmesiyle anot kısmında da su oluşumu görülebilmektedir. Modelin giriş kısmında 35.83 mol/m^3 olan hidrojen konsantrasyonunun çıkış kısmına doğru gidildikçe 35.78 mol/m^3 değerine kadar düştüğü görülmektedir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. 0.6 V ve 65°C’deki Anot Hidrojen Konsantrasyonu

5.4 Katot Oksijen Konsantrasyonu

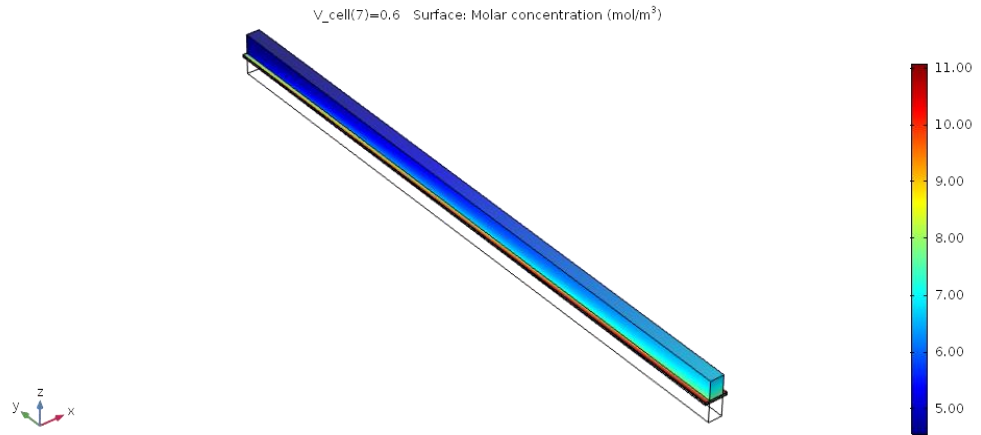
0.6 V ve 65°C’deki katot oksijen konsantrasyonu Şekil 5.5’te gösterilmiştir. Şekilde kanal boyu oksijen konsantrasyonunun giderek azaldığı görülmektedir. Giriş kısmında 6.65 mol/m^3 iken çıkış kısmına doğru 2.42 mol/m^3 ’e kadar düşmektedir.



Şekil 5.5. 0.6 V ve 65°C’deki Katot Oksijen Konsantrasyonu Görseli

5.5 Katot Su Konsantrasyonu

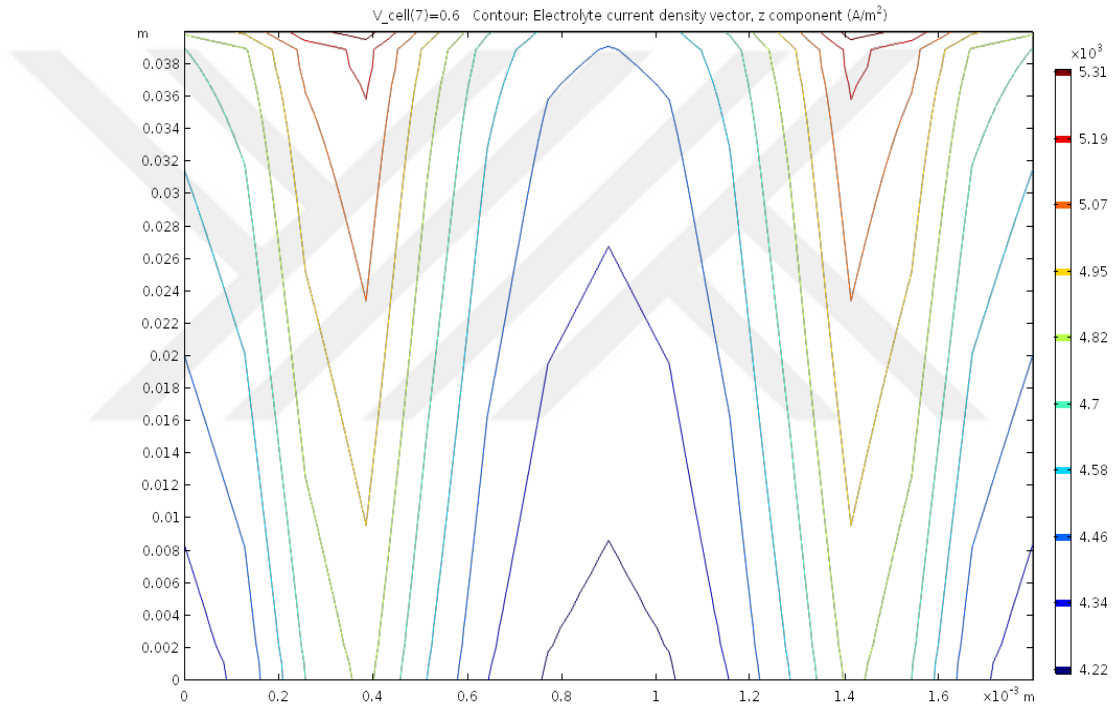
Zarın ıslaklığı büyük ölçüde katotta oluşan su ile sağlanmaktadır. 0.6 V ve 65°C’deki katot su konsantrasyonu Şekil 5.6’da gösterilmiştir. Kanal içinde su oluşum değerinin ilk bakışta küçük olmasının sebebi, oksijenin kanal boyunca katot GDL’ye difüze olması ve katalizör tabakasında zardan gelen proton ve dış devreden gelen elektronlarla reaksiyona girerek suyu oluşturmasıdır. Katalizör tabakasında kanal boyunca su konsantrasyonu ortalama 7 mol/m³’den 11 mol/m³’a çıkarken kanal içi su konsantrasyonu 5 mol/m³’den 7 mol/m³’e çıkmaktadır.



Şekil 5.6. 0.6 V ve 65°C’deki Katot Su Konsantrasyonu

5.6 Anot Katalizör Akım Yoğunluğu

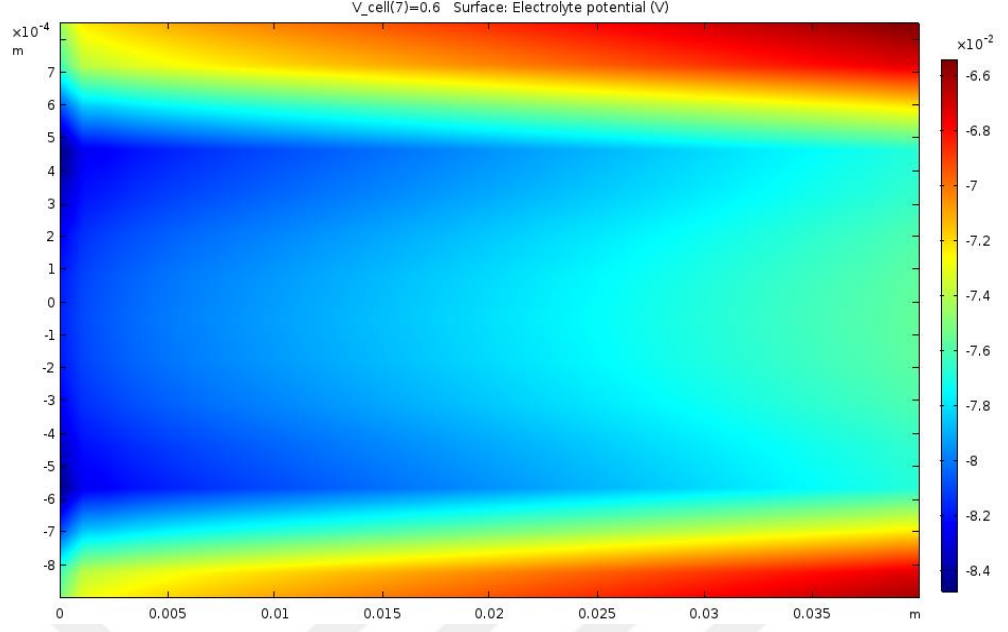
0.6 V ve 65°C'deki anot katalizör akım yoğunluğunun z yönündeki dağılımı Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Anot girişi kısmında 0.531 A/cm²'lik akım yoğunluğu oluşurken, çıkış tarafında ve orta kesimde 0.434 A/cm²'lik akım yoğunluğuna kadar düşmektedir. Ayrıca dış sınırlarda (çerçeve kısmı) en düşük akım yoğunluğu olan 0.422 A/cm² değeri elde edilmiştir. Oksijenin giriş kısmında kanal – GDL birleşim yerlerinde rahatça difüze olarak reaksiyona girmeye başladığı ve bu bölgede reaksiyonun azalarak devam ettiği görülmektedir.



Şekil 5.7. 0.6 V ve 65°C'deki z Yönündeki Anot Katalizör Akım Yoğunluğu

5.7 Katot Aşırı-potansiyeli

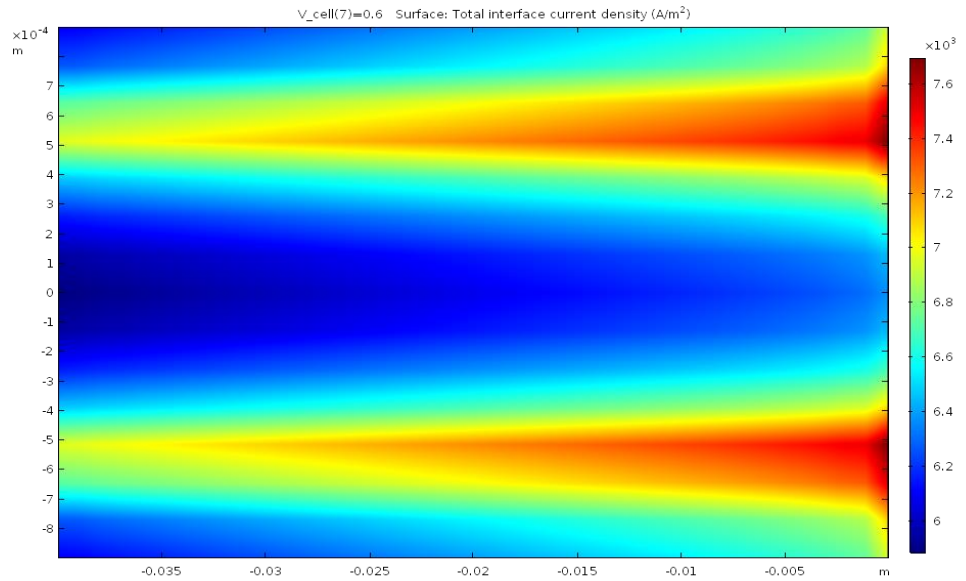
Katot katalizöründe meydana gelen aşırı-potansiyel görseli Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Katot hava girişi kısmı (0.04 m) ile GDL arasındaki simetrik bölgelerde -0.066 V olan gerilim azalarak devam ettiği görülmektedir. Referans çizgisine (0 m) yaklaştıkça kanal altı bölgede gerilim -0.084 V'ye kadar düşmektedir.



Şekil 5.8. 0.6 V ve 65°C’de Hücre Boyunca oluşan Katot Aşırı-potansiyeli

5.8 Anot Akım Yoğunluğu

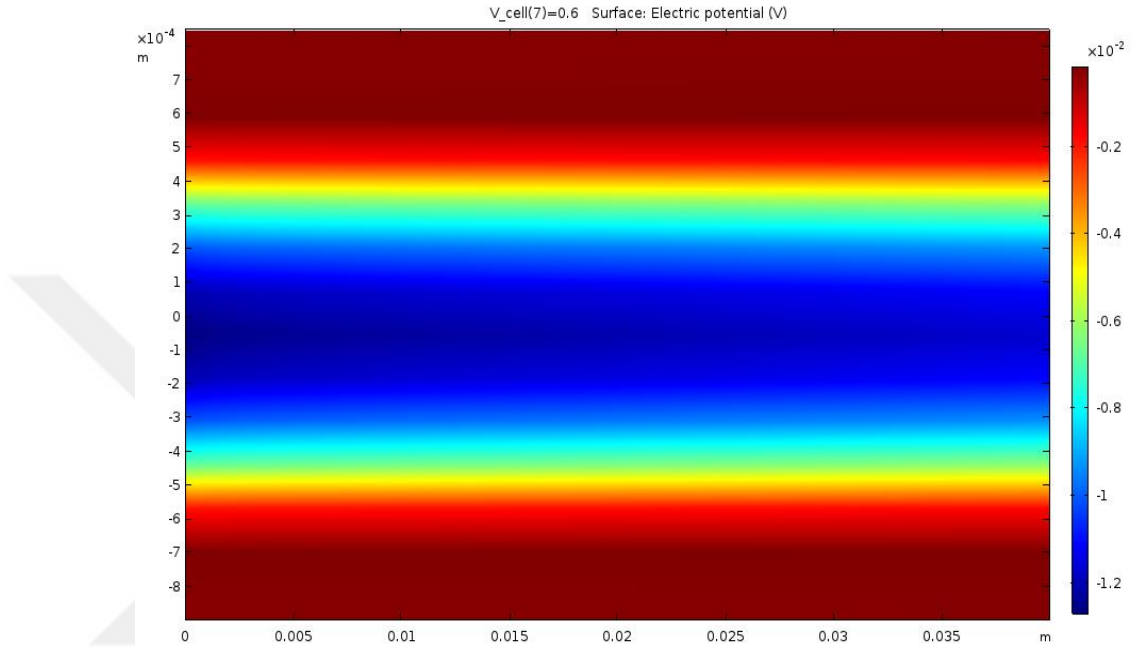
Anot akım yoğunluğu görseli Şekil 5.9’da gösterilmiştir. Kanal kısmında zar tarafına gidildikçe akım yoğunluğu artmaktadır. 0.76 A/cm²’den başlayarak 0.6 A/cm²’den daha az bir değere kadar düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.9. 0.6 V ve 65°C’deki Hücre Boyu Anot Akım Yoğunluğu

5.9 Katot Elektrik Potansiyeli

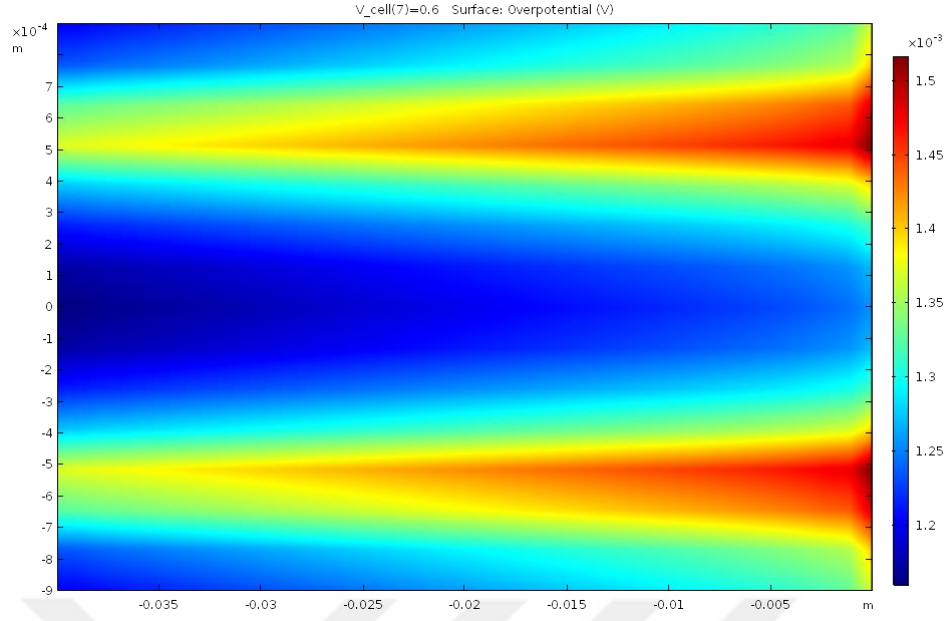
Katotta oluşan elektrik potansiyelinin kanal boyunca oluştuğu şekil 5.10’de görülmektedir. Kanalın ortalarında -0.012 V değerini geçerken kanal dışındaki bölgelerde 0 V’ye kadar düşmektedir.



şekil 5.10. 0.6 V ve 65°C’deki Hücre Boyu Katot Elektrik Potansiyeli

5.10 Anot Aşırı-potansiyeli

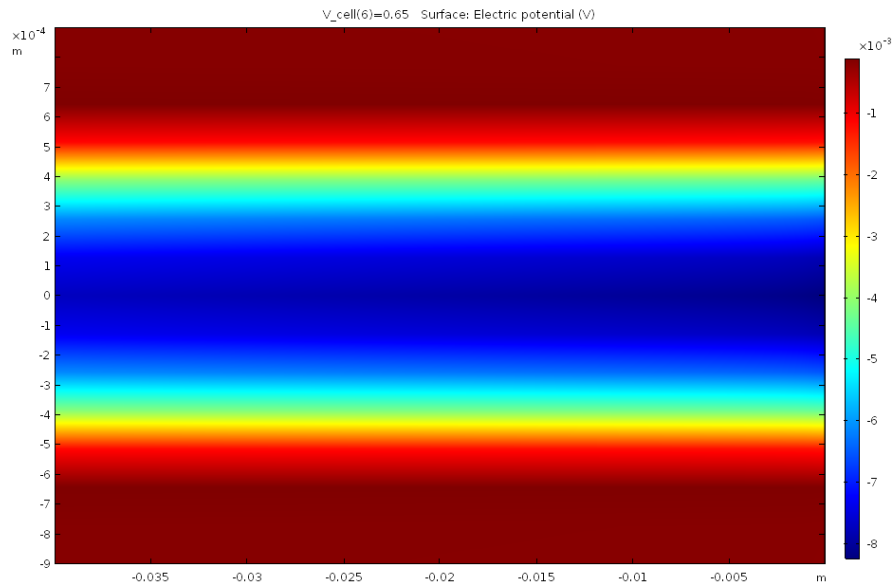
Anot kısmında oluşan aşırı-potansiyeli şekil 5.11’de gösterilmiştir. Zar tarafına doğru aşırı-potansiyel artışı gözlemlenmektedir. 0.0012 V altından başlayan anot aşırı potansiyeli 0.0015 V’ye kadar çıkmaktadır.



Şekil 5.11. 0.6 V ve 65°C'deki Hücre Boyu Anot Aşırı-potansiyel

5.11 Anot Elektrik Potansiyeli

Anotta oluşan elektrik potansiyeli Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Kanal geometrisi boyunca elektrik potansiyel değeri -0.008 V değerinin altına düşmektedir. Ayrıca kanal dışı bölgelerde potansiyel -0.001 V değerinin üstüne çıkmaktadır.



Şekil 5.12. 0.6 V ve 65°C'deki Hücre Boyu Anot Elektrik Potansiyeli

5.12 Öneriler

Bu çalışmada Shunk FC-42 hücre yığını üzerinden birim hücre tanımlanmış ve 3 boyutlu olarak modelleme yapılmıştır. Modellemede sıcaklık sabit kabul edilmiştir. Sonuçlar ürün kataloğuna göre gerçeklik sağlanmıştır. Hücrenin ısı ürettiği bilinmektedir. Comsol Multiphysics programının ısı, sıcaklık modüllerinin eklenerek tekrar çözülmesi gerçek değerlere ulaşmada yardımcı olacaktır.

Deney düzeneğinin hazırlanmasıyla deney sonuçları ile simülasyon sonuçlarının karşılaştırılması bu aşamada mümkün değildir. Gerekli teçhizatın sağlanmasıyla bir sonraki aşama olarak, deney sonuçlarıyla doğrulama sağlanabilecektir. Dahası Schunk FC-42 bütün olarak ele alınarak sistemin oluşturacağı ısı varyasyonları da hesaba katılmalıdır.

Gerçekçi bir polarizasyon eğrisi için hücre diliminin parametrik yapısı incelenmeli ve mesh yapısının nano düzeyde tekrar oluşturulması gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Alpaut O (1980) Kimyasal Termodinamik, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- American Gas Journal (1961) “Guide to Fuel Cell Technology.”, P.29
- Andujar JM ve Segura F (2009) “Fuel cells: History and updating.A walk along two centuries”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2309-2322.
- Bacon FT ve Fry TM (1973) “Review Lecture: The Development and Practical Application of Fuel Cells”, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, 334:1599-431.
- Balkin AR (2002) “Modelling a 500 W Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”, Capstone Project A02-080, University of Technology Sydney.
- Barbir F (2005) PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier Academic Press.
- Bard AJ ve Faulkner LR (1980) Electrochemical Methods, Wiley, New York.
- Baur E ve Preis H (1937) “Zeitschrift für Elektrochemie”, 43:727.
- Bernardi DM ve Verbrugge MW (1991) “Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte”, AIChE Journal, 37(8), 1151–1163.
- Bernardi DM ve Verbrugge MW (1992) “A Mathematical Model of the Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell”, Journal of the Electrochemical Society, 139:2477.
- Berning T, Lu DM ve Djilali N (2002) “Three-Dimensional Computational Analysis of Transport Phenomena in a PEM Fuel Cell”, Journal of Power Sources, 106:284-294.
- Bıyıkoglu A (2005) “Review of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Models ”, International Journal of Hydrogen Energy, 30(11):1181-1212.
- Bockris JOM ve Srinivasan S (1969) Fuel Cells: Their Electrochemistry, Mc GrawHill, New York.
- Busick D ve Wilson M (1999) “Low-Cost Composite Materials for PEMFC Bipolar Plates”, FuelCells Bulletin, 5, 6–8.
- Carrette L, Friedrich KA ve Stimming U (2001) Fuel Cells – Fundamentals and Applications, Fuel Cells, 1, 5–39.
- Cheddie D ve Munroe N (2005) “Review and Comparison of Approaches to Proton Exchange Membrane Fuel Cell Modeling ”, Journal of Power Sources, 147(1-2): 72-84.
- Cheng S, Fang C, Xu L, Li J ve Ouyang M (2015) “Model-based temperature regulation of a PEM fuel cell system on a city bus”. International Journal of Hydrogen energy, 40, 13566 – 13575.

- Comsol Multiphysics (2009) Proton exchange membrane fuel cell in Batteries and Fuel cells Module Model Library, p. 661.
- Cussler EL (2009) Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 3rd Edition, Cambridge University Press, London.
- Çengel YA ve Boles MA (2012) Termodinamik Mühendis Yaklaşımıyla, ISBN: 9789756240267, İzmir Güven Kitabevi, p.946.
- Çengel YA ve Boles MA (2011) Akışkanlar Mekaniği Temelleri ve Uygulamaları, ISBN: 9789756240182, İzmir Güven Kitabevi, p.937.
- Davies D, Adcock P, Turpin M ve Rowen S (2000) “Bipolar Plate Materials for Solid Polymer Fuel Cells”, Journal of Applied Electrochemistry, 30, 101–105.
- Doğanay H (1998) Ekonomik Coğrafya 2: Enerji Kaynakları, Şafak Yayınevi, Erzurum, p.576.
- Dutta S, Shimpalee S ve Vanzee WJ (1999) “Three-dimensional Numerical Simulation of Straight Channel PEM Fuel Cells”, J. Applied Electrochemistry, 30, 135–146.
- Dünya ve Türkiye Enerji Görünümü (2017), Strateji Geliştirme Bakanlığı, 15.
- Editor (1896) "The Jacques Carbon Generator." The Electrical Review, 38:970, 826.
- EG&G Technical Services (2002) Fuel Cell Handbook. (7th ed), Solid State Energy Conversion Alliance, ABD.
- Ferreira R, Falcão DS, Oliveira VB ve Pinto AMFR (2017) “1D + 3D two-phase flow numerical model of a proton exchange membrane fuel cell”, Applied Energy, 203, 474 – 495.
- Fogler HS (2010) Temel Kimyasal Tepkime Mühendisliği, Çevirmen: Prof. Dr. Satılmış Basan, Gazi Kitabevi, p.1080.
- Fuller TF ve Newman J (1993) “Water and Thermal Management in Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society, 140, 1218–1225.
- Gasteiger HA, Panels JE ve Yan SG (2004) “Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading”, Journal of Power Sources, 127, 162–171.
- Gasteiger HA, Gu W, Makharia R ve Mathias MF (2003) “Tutorial: catalyst utilization and mass transfer limitations in the polymer electrolyte fuel cell”, Electrochemical Society Meeting.
- Gevorkian P (2007) Sustainable energy systems engineering, Mc Graw Hill, ABD.
- Grove WR (1838) “On a new Voltaic Combination”, Philosophical Magazine ve Journal of Science, 13:430.
- Grujicic M ve Chittajallu KM (2004) “Design and optimization of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells”, Applied Surface Science, 227,56–72.
- Gurau V, Liu H ve Kakac S (1998) “Two-dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, AIChE Journal, 44(11), 2410–2422.

- Güvelioğlu GH ve Stenger HG (2005) “Computational Fluid Dynamics Modeling of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 147, 95–106.
- Hacker BC ve Grimwood JM (1977) “On the Shoulders of Titans: a history of Project Gemini”, NASA: Washington,DC.
- Hentall P, Lakeman J ve Mepsted G (1999) “New Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Current Collectors”, *Journal of Power Sources*, 80, 235–241.
- Hermann A, Chaudhuri T ve Spagnol P (2005) “Bipolar Plates for PEM Fuel Cells: A Review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1297–1302.
- Hoogers G (2003) *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Pres, Florida.
- Ionescu V (2014) “Finite Element Method Modeling of a High Temperature PEM Fuel Cell”, *Romanian Journal of Physics*, 59:3-4, 285-294.
- Kim J, Lee SM, Srinivasan S ve Chamberlain CE (1995) Modeling of Proton Exchange Fuel Cell Performance with and Empirical Equation, *Journal of Electrochemical Society*, 142(8), 2670–2674.
- Kim T, Lee S ve Park H (2011) “The potential of PEM fuel cell for a new drinking water source”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3676- 3689.
- Kumagai M, Myung ST, Kuwata S, Asaishi R ve Yashiro H (2008) “Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Electrochim Acta*, 53(12):4205–12.
- Lanz A (2001) *Hydrogen Fuel Cell Engines*, College of Desert, Palm Desert.
- Larminie J ve Dicks A (2003) *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Edition, ISBN: 978-0-470-84857-9, New york.
- Li H, Tang Y, Wang Z, Shi Z, Wu S, Songa D, Zhang J, Fatih K, Zhang J, Wang H, Liu Z, Abouatallah R ve Mazzab A (2008) “A review of water flooding issues in proton Exchange membrane fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 178, 103-117.
- Lobato J, Canizares P, Rodrigo MA, Pinar JF, Mena E ve Ubeda D (2010) “Three-dimensional Model of a 50 cm² High Temperature PEM Fuel Cell, Study of the Flow Channel Geometry Influence”, *International Journal of Hydrogen Energy*, xxx, i-ii.
- Macedo-Valencia J, Sierra JM, Figueroa-Ramírez SJ, Díaz SE ve Meza M (2016) “3D CFD modeling of a PEM fuel cell stack”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41:48, 23425 – 23433.
- Maggio G, Recupero V ve Pino L (2001) “Modeling polymer electrolyte fuel cells: An innovative approach”, *J. Power Sources*, vol. 101, no. 2, pp. 275–286.

- Mehta V ve Cooper J (2003) “Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing”, Journal of Power Sources, 114, 32–53.
- Meibuhr SG (1966) "Review of United States fuel-cell patents issued during 1860 to 1947", Journal of Electrochimica Acta, 11, 1301-1308.
- NECAR5 (2002), <http://www.carsdesignonline.com/resources/mercedes-necar-hydrogen-fuel-cell-car/>, 01.07.2017 tarihinde erişildi.
- Mikkola SM ve Koski PA (2009) “Modeling the Internal Pressure Distribution of a Fuel Cell”, the Proceedings of the Comsol Conference, 14-16 Ekim 2009, Milano
- Mond L ve Langer C (1889), Proceeding of the Royal Society, 46:296.
- Natarajan D ve Van Nguyen T (2003) “Three-dimensional Effects of Liquid Water Flooding in the Cathode of a PEM Fuel Cell”, Journal of Power Sources, 115, 66–80.
- Nguyen TV ve White RE (1993) “A Water and Heat Management Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society, 140, 2178.
- Nguyen TV (1996) “A Gas Distributor Design for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, Journal of the Electrochemical Society, 143(5), 103–105.
- OECD Factbook 2015-2016, Economic, Environmental and Social Statistics, ISBN:9789264251113, p.228.
- Ramesh P, Dimble SS ve Duttagupta SP (2011) “Study of the Effect of Channel Width and Rib Width on Micro Fuel Cell Performance using 3D Modelling”, International Journal on Electronics&Communication Technology, 2, 51-54.
- Robin C, Gerard M, d’Arbigny J, Schotta P, Jabboura L ve Bultel Y (2015) “Development and experimental validation of a PEM fuel cell 2D-model to study heterogeneities effects along large-area cell surface”, International Journal of Hydrogen Energy, 40:32, 10211 – 10230.
- Schunk (2017) Manual for Schunk FC-42 Fuel Cell Stacks, Schunk Group.
- Sandler SI (2016) Kimya, Biyokimya ve Mühendislik Termodinamiği, Çevirmen: Sinan Yapıcı, İzmir Güven Kitabevi, p. 950.
- Sankır M (2005) Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems Based On Aromatic Hydrocarbon And Partially Fluorinated Disulfonated Poly(Arylene Ether) Copolymers, Doktora Tezi, Virginia Tech, USA.
- Serov A ve Kwak C (2009) “Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application”, Applied Catalysis B: Environmental, 90:313-320.
- SIA Acc. 90-105 [SIA2008-2145], www.americanhistory.si.edu, 13.03.2017.
- Song W, Yu H, Shao Z, Yi B, Lin J ve Liu N (2014) Effect of polytetrafluoroethylene distribution in the gas diffusion layer on water flooding in proton exchange membrane fuel cells. Chinese Journal of Catalysis, 35, 468- 473.

- Spiegel C (2007) Designing and Building Fuel Cells, Mc Graw Hill, ABD.
- Spiegel C (2008) “Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells”, *Energy*, 33, 1331-1352.
- Springer TE, Wilson MS ve Gottesfeld S (1993) “Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, 140, 3513.
- Springer TE, Zawodzinski TA ve Gottesfeld S (1991) “Polymer Electrolyte Fuel Cell Model”, *Journal of the Electrochemical Society*, 138, 2334.
- Tawfik H, Hung Y ve Mahajan D (2007) Metal Bipolar Plates for PEM Fuel Cell—A Review, *Journal of Power Sources*, 163, 775–767.
- Ticianelli EA, Derouin CR, Redondo A ve Srinivasan S (1988) “Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, 135:9, 2209-2214.
- Töpler J ve Lehmann J (2016) *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives*, Springer.
- Tsuchiya H ve Kobayashi O (2004) “Mass Production Cost of PEM Fuel Cell by Learning Curve”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 985–990.
- Um S, Wang C ve Chen K (2000) “Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, 147(12), 4485–4493.
- Um S ve Wang C (2004) “Three-dimensional Analysis of Transport Electrochemical Reactions in Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 125, 40–51.
- Wang CY (2004) “Fundamental Models for Fuel Cell Engineering”, *American Chemical Society*, 104(10):4727-4766.
- Wang Y ve Northwood DO (2008) “An investigation into the effects of a nano-thick gold interlayer on polypyrrole coatings on 316L stainless steel for the bipolar plates of PEM fuel cells”, *J. Power Sources*, 175(1):40–8.
- Warshay M ve Prokopius PR (1989) “The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow”, NASA-TM-102366 E-5084 NAS 1.15:102366.
- Wind J, Spah R, Kaiser W ve Böhm G (2002) “Metallic Bipolar Plates for PEM Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 105, 256–260.
- Wright CRA ve Thompson C (1889) “Note on the Development of Voltaic Electricity by Atmospheric Oxidation of Combustible Gases and other Substances”, *Proceedings of the Royal Society of London*, V 46.
- Wu H (2009) *Mathematical Modeling of Transient Transport Phenomena in PEM Fuel Cells*, Doktora tezi.
- Zhang J (2008) *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer.

Zhang Z, Chen J, Yue D, Yang G, Ye S, He C, Wang W, Yuan J ve Huang N (2015)
“Three-dimensional CFD modeling of transport phenomena in multi-channel
anode-supported planar SOFCs”, International Journal of Heat and Mass
Transfer, 84, 942–954.



7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Abdullah Mevlüt MUTLUEL

Doğum Yeri ve Tarihi : Denizli – 01.02.1987

Lisans Üniversite : Cumhuriyet Üniversitesi–Makine Mühendisliği

Elektronik posta : a.mutluel[at]gmail.com

İletişim Adresi : İzzet Baysal Mah. Gazi Mustafa Kemal Bul.
Yüksel Apt. No:12/3 Merkez-BOLU

Yayın Listesi :

Ödüller :