

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

PEM YAKIT PİLİNİN İKİ BOYUTLU MODELLEMESİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mak. Müh. Murat AYDIN**

Programı: Enerji Bilim ve Teknoloji

OCAK 2007

PEM YAKIT PİLİNİN İKİ BOYUTLU MODELLEMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mak. Müh. Murat AYDIN
(301031036)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Ocak 2007

TEZ DANIŞMANI : Doç.Dr. Altuğ ŞİŞMAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Figen KADIRGAN (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Murat AYDIN (İ.T.Ü.)

OCAK 2007

ÖNSÖZ

Yapılan bu çalışmanın ülkemizin en büyük problemlerinden birini oluşturan enerji konusunda çok az da olsa bir katkı sağlamasını ve bu konu üzerinde çalışmak isteyenlere yardımcı bir kaynak olmasını umut ederim.

Bu tez çalışmasının oluşmasını sağlayan, yaptığı müdahalelerle teze şeklini veren herşeyden önemlisi değerli zamanını, enerjisini, sabrını esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç. Dr. Altuğ Şişman'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması sırasında özellikle kaynak sağlama konusunda yaptığı yardımlar, değerli öneriler ve verdiğim rahatsızlıklara hoşgörülerini sebebiyle Coşkun Fırat ve Fatih Öztürk'e, yaptığı yardımlar ve destek ile tezin kolaylaşmasını sağlayan dönem arkadaşım Tolga Çimen'e ve her zaman maddi, manevi desteklerini yanımda hissettiğim aileme teşekkür ederim.

Aralık 2006

Murat Aydın

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	xi
SUMMARY	xii

GİRİŞ	1
1.1. Yenilenebilir Enerji ve Yakıt Pilleri	1
1.2. Kaynak Taraması	3
1.3. Tezin İçeriği ve Elde Edilen Temel Sonuçlar	4

2. HİDROJEN ENERJİSİ	6
2.1. Hidrojen Üretimi	7
2.1.1. Buhar Islahı	7
2.1.2. Atık Gaz Kullanımı	7
2.1.3. Elektroliz	8
2.1.4. Fotoişlem	8
2.1.5. Termokimyasal İşlem	8
2.1.6. Radyoliz	8
2.1.7. Hidrokarbonların Kısmi Oksidasyonu	8
2.2. Hidrojenin Depolanması	8
2.2.1. Genel Kullanımda Hidrojen Depolama	8
2.2.2. Son kullanımda Hidrojen Depolama	9
2.3. Hidrojen Uygulamaları	10
2.3.1. Mobil Uygulamalar	11
2.3.1.1. Yakıt Pili Sistemleri	11
2.3.1.2. İçten Yanmalı Motorlar	11
2.3.2. Durağan Uygulamalar	11
2.3.2.1. Yakıt Pilleri	12
2.3.2.2. Turbomakinalar	12
2.3.2.3. Katalitik Yakıcılar	12
2.3.3. Taşınabilir Cihaz Uygulamaları	12

3. YAKIT PİLLERİ	13
3.1. Çalışma Sistemi	13
3.2. Yakıt Pili Karakteristikleri	14
3.3. Yakıt Pilleri Tipleri	15

3.3.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri (PEMYP)	16
3.3.2. Direkt Metanollü Yakıt Pilleri (DMYP)	17
3.3.3. Alkali Yakıt Pilleri (AYP)	17
3.3.4. Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP)	18
3.3.5. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP)	19
3.3.6. Katı Oksitli Yakıt Pilleri (KOYP)	20
3.4. Temel Yakıt Pili Hesaplamaları	22
3.4.1. Yakıt Pili Verimi	23
3.4.2. Yakıt Pillerinde Kayıplar	24
3.4.2.1. Aktivasyon Kayıpları	24
3.4.2.2. Direnç Kayıpları	25
3.4.2.3. Konsantrasyon Kayıpları	25
3.4.2.4. Toplam Kayıplar	26
3.5. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri (PEMYP)	27
3.5.1. PEMYP Bileşenleri	29
3.5.1.1. Polimer Elektrolit Membran	29
3.5.1.2. Gaz Difüzyon Katmanı	30
3.5.1.3. Elektrotlar	31
3.5.1.4. Akış Alanı Plakaları	32
3.5.2. PEMYP Avantajları	34
3.5.3. PEM Yakıt Pili'nin Kullanım Alanları	35
3.5.3.1. Elektrik Üretimi	35
3.5.3.2. Araç İtiş Gücü	36
3.5.3.3. Uzay ve Kapalı Çevre Uygulamaları	37
3.5.3.4. İkincil Güç Sistemleri	37
3.5.3.5. Taşınabilir Cihaz Uygulamaları	37
4. MODELLEME ÇALIŞMASI	39
4.1. Modellemenin Amacı	39
4.2. Model Varsayımları	39
4.3. Kullanılan Sabitler	40
4.4. Model Geometrisi	41
4.5. Modellemede Kullanılan Denklemler ve Sınır Şartları	43
4.5.1. Elektrokimyasal Bağıntılar	43
4.5.2. Anot: Gözenekli Gaz Difüzyon Ortamı	45
4.5.3. Polimer Elektrolit Membran	46
4.5.4. Katot : Gözenekli Gaz Difüzyon Ortamı	46
4.5.5. Sınır Şartları	47
4.6. Modellemede Kullanılan Yöntem	49
5. MODELİN SONUÇLARI VE YORUMLAR	53
5.1. Model Doğrulama	53

5.2. Model İrdeleme ve Tezde Kullanılan Model	55
5.2.1. Ağ Yapısı	55
5.2.2. Farklı Difüzyon Katsayılarının Sonuçlar Üzerindeki Etkileri	57
5.2.3. Farklı Difüzyon Denklemlerinin Sonuçlarının Karşılaştırılması	58
5.2.4. Elektrot Gözenekliliğinin Etkisi	60
5.3. Tezde Oluşturulan Modelin Sonuçları	63
5.4. Geliştirilen Modelle Parametrik İnceleme	68
5.4.1. Geometrik Parametreler	68
5.4.1.1. Elektrot Uzunluğunun Etkisi	68
5.4.1.2. Elektrot Kalınlığının Etkisi	69
5.4.1.3. Membran Kalınlığının Etkisi	70
5.4.1.4. Gaz Akış Kanallarının Etkisi	71
5.4.2. Malzeme Parametreleri	71
5.4.2.1. Membran İletkenliğinin Etkisi	71
5.4.3. Çalışma Parametreleri	72
5.4.3.1. Sıcaklık	72
5.4.3.2. Basınç	73
5.4.3.3. Akış Dizaynının Etkisi	73
SONUÇLAR	76
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	82

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar.....	16
Tablo 3.2. Yakıt pilleri arasındaki farklar.....	21
Tablo 3.3. Sıcaklığın fonksiyonu olarak ideal potansiyelin değişimi.....	23
Tablo 4.1. Modellemede kullanılan sabitler.....	40
Tablo 5.1. İkili difüzyon katsayıları ve referans sıcaklıklar.....	57

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 : Dünya genelinde 2003 yılı enerji arzı dağılımı [2].....	2
Şekil 2.1 : Hidrojenin üretildiği kaynakların dağılımı [13].....	7
Şekil 2.2 : Basınçlı tanklarda gaz sıkıştırma.....	9
Şekil 2.3 : Hidrojenin düşük sıcaklıkta sıvı olarak depolanması.....	10
Şekil 3.1 : Yakıt pili [15].....	13
Şekil 3.2 : PEM yakıt pili.....	17
Şekil 3.3 : Alkali yakıt pili.....	18
Şekil 3.4 : Fosforik asit yakıt pili.....	19
Şekil 3.5 : Erimiş karbonat yakıt pili.....	19
Şekil 3.6 : Katı oksitli yakıt pili.....	20
Şekil 3.7 : Yakıt pilinde ideal ve gerçek voltaj akım karakteristiği [15].....	24
Şekil 3.8 : PEM yakıt pili ve gerçekleşen reaksiyonlar [17].....	27
Şekil 3.9 : PEM yakıt pili ve bileşenleri [18].....	29
Şekil 3.10 : Gaz difüzyon katmanının yapısı.....	30
Şekil 3.11 : Tipik bir elektrotun iç yapısı [20].....	32
Şekil 3.12 : Akış alanı konfigürasyonları.....	33
Şekil 3.13 : PEMYP sisteminin diğer motor tipleri ile karşılaştırılması [22]..	35
Şekil 3.14 : NEC firmasının ürettiği PEMYP ile çalışan dizüstü bilgisayar..	38
Şekil 4.1 : Parçalı tip dağıtıcılı PEM yakıt pili.....	42
Şekil 4.2 : Parçalı tip dağıtıcılı PEM yakıt pili kesiti.....	42
Şekil 4.3 : Model geometrisi şematik gösterim.....	43
Şekil 4.4 : Model anotu.....	45
Şekil 4.5 : Model membranı.....	46
Şekil 4.6 : Model katotu.....	46
Şekil 4.7 : Modellemede kullanılan denklemler ve sınır şartları.....	48
Şekil 4.8 : Model döngüsü.....	50
Şekil 4.9 : Model akış diyagramı.....	51
Şekil 4.10 : Çözümlemede kullanılan ağ yapısı.....	52
Şekil 5.1 : Akım yoğunluğunun katot katalizör katmanı boyunca değişimi.....	54
Şekil 5.2 : O ₂ molar yüzdesinin dağılımları.....	54
Şekil 5.3 : Model ve Grujic et al. polarizasyon eğrilerinin karşılaştırması..	55
Şekil 5.4 : Ağ yapısının değişiminin V-I eğrisine etkisi.....	56
Şekil 5.5 : Ağ yapısının değişiminin katot katalizöründe akım yoğunluğuna etkisi.....	56
Şekil 5.6 : Farklı difüzyon katsayılarının modele etkisi.....	58
Şekil 5.7 : Maxwell- Stefan ve Fick yasası kullanılmasının O ₂ dağılımına etkisi.....	59
Şekil 5.8 : Katot katalizör katmanında O ₂ molar yüzdesi dağılımları.....	59

Şekil 5.9 : Fick yasası ve Maxwell-Stefan kullanılması durumunda polarizasyon eğrisi.....	60
Şekil 5.10 : ε ile çarpılmadan önce ε değişiminin polarizasyon eğrisine etkisi	61
Şekil 5.11 : Literatürde yapılan ε incelemesi [4].....	61
Şekil 5.12 : Literatürde yapılan ε incelemesi [5].....	62
Şekil 5.13 : ε ile çarpıldıktan sonra ε değişiminin polarizasyon eğrisine etkisi	62
Şekil 5.14 : ε' un polarizasyon eğrisine etkisi.....	63
Şekil 5.15 : Polarizasyon ve güç – akım eğrisi.....	64
Şekil 5.16 : Elektrotlarda elektriksel akım yoğunluğu dağılımı ve membranda elektriksel potansiyel dağılımı.....	64
Şekil 5.17 : Elektrotlarda basınç dağılımı.....	65
Şekil 5.18 : 0.3 V'ta H_2 ve O_2 için sırasıyla konvektif, difüzyif ve toplam akılar....	66
Şekil 5.19 : 0.7 V'ta H_2 ve O_2 için sırasıyla konvektif, difüzyif ve toplam akılar....	66
Şekil 5.20 : Anot katalizör katmanında farklı voltaj değerleri için H_2 molar yüzdesi dağılımı.....	67
Şekil 5.21 : Katot katalizör katmanında farklı voltaj değerleri için O_2 molar yüzdesi dağılımı.....	67
Şekil 5.22 : Elektrot uzunluğunun polarizasyon eğrisine etkisi.....	68
Şekil 5.23 : Elektrot kalınlıklarının değişiminin polarizasyon eğrisine etkisi	69
Şekil 5.24 : 0.7 V da elektrot kalınlığına göre performansın değişimi.....	69
Şekil 5.25 : Membran kalınlığının polarizasyon eğrisine etkisi.....	70
Şekil 5.26 : Gaz giriş-çıkış kanalı/elektrot boyu oranının polarizasyon eğrisine etkisi.....	71
Şekil 5.27 : Membran iletkenliğinin polarizasyon eğrisine etkisi.....	72
Şekil 5.28 : Sıcaklık değişiminin polarizasyon eğrisine etkisi.....	72
Şekil 5.29 : Basınç değişiminin polarizasyon eğrisine etkisi.....	73
Şekil 5.30 : a) Paralel Akış; b) Karşıt Akış.....	74
Şekil 5.31 : Karşıt akış ve paralel akış durumunda katot katalizöründe O_2 dağılımı.....	74
Şekil 5.32 : Karşıt akış ve paralel akış durumunda polarizasyon eğrisi.....	75

SEMBOL LİSTESİ

c_a^g	: Anottaki gaz fazının toplam molar konsantrasyonu, mol/m ³
c_k^g	: Katottaki gaz fazının toplam molar konsantrasyonu, mol/m ³
$c_{H_2}^{agg}$	: Aglomera yüzeyindeki hidrojen konsantrasyonu, mol/m ³
$c_{O_2}^{agg}$	: Aglomera yüzeyindeki oksijen konsantrasyonu, mol/m ³
$c_{O_2}^{ref}$	: Katalizör katmanında referans oksijen konsantrasyonu, mol/m ³
$c_{H_2}^{ref}$	: Katalizör katmanında referans hidrojen konsantrasyonu, mol/m ³
D^{agg}	: Aglomera içerisinde gaz difüzyon katsayısı, m ² /s
$D_{H_2}^{agg}$	: Aglomera içerisinde hidrojen difüzyon katsayısı, m ² /s
$D_{O_2}^{agg}$	: Aglomera içerisinde oksijen difüzyon katsayısı, m ² /s
$D_{H_2}^{eff}, D_{O_2}^{eff}$	: Elektrot gözeneklerinde gaz difüzyon katsayıları, m ² /s
F	: Faraday sabiti, As/mol
G	: Gibbs serbest enerjisi, kcal/mol
h_e	: Elektrot yüksekliği, m
$h_{e,anot}$	: Anot tarafı plaka duvarı yüksekliği, m
$h_{e,katot}$	: Katot tarafı plaka duvarı yüksekliği, m
h_m	: Membran yüksekliği, m
H	: Entalpi, kcal/mol
H_{H_2}	: Hidrojen için Henry konsantrasyon sabiti, Pa m ³ /mol
H_{O_2}	: Oksijen için Henry konsantrasyon sabiti, Pa m ³ /mol
i_0	: Değişim akım yoğunluğu, A/m ²
$i_{0,a}$	: Anodik değişim akım yoğunluğu, A/m ²
$i_{0,k}$	: Katotik değişim akım yoğunluğu, A/m ²
i_a	: Anot katalizör katmanındaki akım yoğunluğu, A/m ²
i_k	: Katot katalizör katmanındaki akım yoğunluğu, A/m ²
i_L	: Limit Akım, A/m ²
I_{ort}	: Ortalama akım yoğunluğu, A/m ²
J_{H_2}	: Hidrojen akısı, mol/(m ² s)
J_{O_2}	: Oksijen akısı, mol/(m ² s)
k_e^{eff}	: Elektrotların elektronik iletkenliği, S/m
k_G	: Elektrotların geçirgenliği, m ²
k_m	: Membran iletkenliği, S/m
n	: Mol sayısı
p	: Basınç, Pa
p_0	: Atmosferik Basınç, Pa
$p_{a,çıkış}$	: Anot çıkışındaki gaz basıncı, Pa
$p_{a,giriş}$	: Anot girişindeki gaz basıncı, Pa
$p_{k,çıkış}$	: Katot çıkışındaki gaz basıncı, Pa

$p_{k,giriş}$	: Katot girişindeki gaz basıncı, Pa
R	: Genel gaz sabiti, J/(mol °K)
R^{agg}	: Aglomera parçacık çapı, m
R_{pil}	: Toplam pil rezistansı, ohm
s	: Elektrotların özgül yüzey alanı, m ² /m ³
S	: Entropi, kcal/(mol °K)
t_{anot}	: Anot kalınlığı, m
t_{katot}	: Katot kalınlığı, m
t_m	: Membran kalınlığı, m
T	: Sıcaklık, °K
u	: Gaz hızı, m/s
$u_{a,m}$	: Anottan membrana olan gaz akış hızı, m/s
$u_{k,m}$	: Katottan membrana olan gaz akış hızı, m/s
V	: Pil gerilimi, V
V_{pil}	: Katot akım kollektöründeki potansiyel, V
W_{el}	: Elektrik işi, kcal/mol
w_i	: Kütle yüzdesi
y_{H_2}	: Hidrojenin mol yüzdesi
y_{O_2}	: Oksijenin mol yüzdesi
$y_{H_2,giriş}$	: Anot girişindeki Hidrojen molar yüzdesi
$y_{H_2,çıkış}$	: Anot çıkışındaki Hidrojen molar yüzdesi
$y_{O_2,çıkış}$	: Katot girişindeki Oksijen molar yüzdesi
$y_{O_2,çıkış}$	: Katot çıkışındaki Oksijen molar yüzdesi

Yunanca Semboller

δ_l	: Katalizör katmanı kalınlığı, m
ε	: Elektrotların kuru gözenekliliği
ε_m	: Polimerin hacim yüzdesi
η	: Elektrot gözeneklerinde gaz viskozitesi, kg/m/s
ρ	: Yoğunluk, kg/m ³
Φ_m	: Membranda elektrolitik potansiyel, V
Φ_e	: Elektrotlarda elektronik potansiyel, V
Φ_a^{ak}	: Anot akım kollektöründeki potansiyel, V
$\Delta\Phi_{de,a}$	: Anot/membran denge potansiyel farkı, V
$\Delta\Phi_{de,k}$	: Katot/membran denge potansiyel farkı, V

PEM YAKIT PİLİNİN İKİ BOYUTLU MODELLEMESİ

ÖZET

Son yıllarda fosil enerji kaynaklarının yol açtığı problemler nedeniyle dünyada yenilenebilir enerji konusu üzerine gittikçe artan bir ilgi vardır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş, rüzgar gibi sürekliliği olmayan alternatif enerji kaynaklarının kullanımında enerjinin depolanması ihtiyacı hidrojen enerjisinin kullanımını gündeme getirmiştir. Hidrojen enerjisi, yeryüzünde varolan bir enerji kaynağı olmamakla birlikte mevcut birçok enerji kaynağından yararlanarak üretilip depolanabilen ve tekrar enerjiye dönüştürülmesi sürecinde atık olarak su üreten ve böylece çevre kirliliği açısından neredeyse rakipsiz olan bir ara enerji formudur.

Hidrojen enerjisi konusundaki araştırmaların en ağırlıklı kısmını yakıt pilleri oluşturmaktadır. Yakıt pilleri yüksek verim, yan ürün olarak su çıkarması ve sessiz çalışması gibi avantajlara sahiptir. Yakıt pilleri; güç santralleri, otomobiller, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları gibi farklı ölçekte güç gerektiren yerlerde kullanılabilir. Yakıt pilleri içerisinde düşük sıcaklıklarda çalışmaları ve yüksek verimleri sebebiyle en çok ilgiyi çekenlerden biri PEM yakıt pilleridir.

Yapılan bu çalışmada sonlu eleman metodu kullanılarak 2 boyutlu, kararlı halde çalışan bir PEM yakıt pilinin sayısal modeli kurulmuştur. Model kurulduktan sonra literatürdeki sonuçlarla modelin doğrulaması yapıp, model üzerinde farklı difüzyon modelleri, daha gerçekçi sınır şartları, gözeneklilik katsayısı ve sıcaklık ve basınç bağımlı difüzyon katsayıları gözönüne alınarak irdelemeler yapılmıştır.

Tez çalışmasında geliştirilen yakıt pili modeli yardımıyla farklı çalışma gerilimleri için gaz konsantrasyonu dağılımları, difüzyon ve konvektif akılar, voltaj-akım ve voltaj-güç değişimleri belirlenmiştir. Ayrıca polarizasyon eğrileri esas alınarak dizayn ve işletme parametreleri incelenmiştir. Elektrot kalınlığı ve uzunluğunun azaltılması sonucu daha iyi performans elde edildiği ve böylece küçük boyutlardaki PEM yakıt pillerinden daha iyi performansla sahip olabilecekleri görülmüştür. Yakıt pilinde en büyük kayıplardan birini oluşturan membran kaybının azaltılmasında membran kalınlığının azaltılması ve membran iletkenliğini artırmanın önemi anlaşılmıştır. Sıcaklık, basınç gibi çalışma parametrelerinin yakıt pili performansı üzerinde önemli etkileri olduğu görülmüştür. Parçalı tip kanalda paralel ve karşıt akış tipleri arasında performans bakımından anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür. Ayrıca gaz giriş ve çıkış kesitlerinin artması durumunda daha iyi performans eğrileri elde edilmiştir.

Bilgisayar ortamında gerçekleştirilen sayısal model yardımıyla sanal bir deney ortamı oluşturularak parametrik incelemelerin yapıldığı bu çalışmayla, gelecekte 3 boyutta daha detaylı malzeme, reaksiyon ve denge analizleri yapılabilecek gelişmiş bir model için temel bir model geliştirilmiştir.

2D MODELLING OF A PEM FUEL CELL

SUMMARY

In recent years, there is an increasing interest in topic of renewable energies because of the problems caused by usage of fossil energy resources. Energy storage becomes a necessity when the discontinuous renewable energy resources, like solar and wind energy, are used. At this point, hydrogen serves as an energy store. Although the hydrogen source does not exist in the earth, it can be produced from different energy resources and it can be stored and used again to produce electricity with a side product of water. Therefore it is almost a perfect energy form from the environmental point of view.

The subject of fuel cells is one of the main research topics in hydrogen energy. Fuel cells have some advantages like high efficiency, water production as a waste, and noiseless operation. Fuel cells have different applications for different magnitude of powers like automobiles, laptops and cell phones. One of the most popular fuel cells is polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells because of their high efficiency and running at low temperatures.

In this study, 2D steady state mathematical model is developed for a PEM fuel cell by using finite element method. After a basic model is verified by comparing its results with the results in literature, some improvements are made on the model. In this model, more realistic boundary conditions, temperature and pressure dependent diffusivity coefficients are used and the porosity coefficient is considered.

By use of this developed model, distributions of hydrogen, oxygen and water vapor concentrations, diffusive and convective mass fluxes, voltage-current and voltage-power density quantities are determined for different operating voltages. Some design and working parameters are examined by considering the voltage-current relations. A good performance is obtained when the electrode heights and thicknesses are decreased. Therefore, it is seen that a better performance can be obtained in small size PEM fuel cells. To decrease the membrane loss, which is one of the main losses in a fuel cell, it is understood that decreasing the membrane thickness and increasing the conductivity are very important. The strong effects of running parameters like temperature and pressure on the performance of a fuel cell are predicted. In an interdigitated channel, it is shown that there is no big difference between parallel and counter flow designs and a better performance can be obtained when increasing inlet and outlet cross-section.

In this study, a numerical model is developed for a PEM fuel cell which can be used as a virtual fuel cell in a computer environment for experimental studies. This model may constitute a fundamental model for the further 3D and transient models to make more specific materials studies and balance analyses in future.

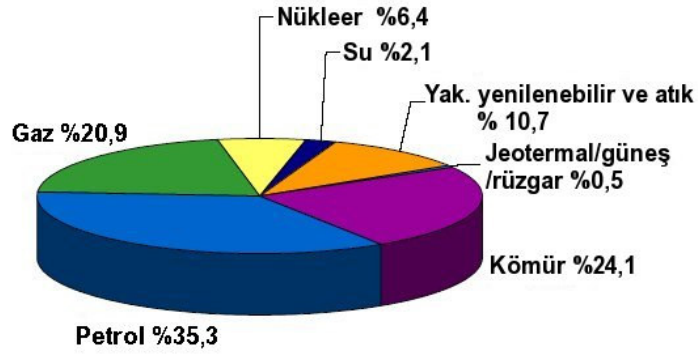
GİRİŞ

1.1. Yenilenebilir Enerji ve Yakıt Pilleri

Sanayinin gelişimi ile birlikte insanlığın enerji ihtiyacı da artmaya devam etmiştir. Geçtiğimiz yüzyılın başlarında kullanılmaya başlayan fosil kaynaklı ürünler bugün hala sanayinin ana motoru durumundadır. Birçok jeolog, petrol ve gaz üretiminin önümüzdeki 20 yıl içerisinde tepe noktasına ulaşacağını ve daha sonra arzda düşmenin başlayacağını öngörmektedir. Dünya üzerinde kullanımının çok olması ve tükenebilir olmasından dolayı, günümüzde de örnekleri görülebilen savaşların büyük bir kısmı fosil enerji kaynakları ile bağlantılı anlaşmazlıklardan çıkmıştır. Ayrıca günümüzde etkileri oldukça belirgin bir şekilde hissedilen küresel ısınmanın nedeninin baş sorumlusu fosil yakıtların kullanılması sonucu ortaya çıkan zehirli gazlardır. Fosil yakıtların aynı şekilde, önlem alınmadan kullanılmaya devam edilmesi halinde enerji kaynakları ve çevre ile ilgili sıkıntılar önümüzdeki yıllarda daha büyük sorunlar meydana getirebilecek durumdadır. Bu sebeple ülkeler ve büyük enerji kuruluşları fosil yakıtların kullanımının azaltılması için anlaşmalar yapmaya ve özellikle alternatif enerji kaynaklarına yönelmeye başlamıştır.

Alternatif enerji kaynakları arasındaki en büyük adaylardan biri yenilenebilir enerjidir. Yenilenebilir enerji, "doğanın kendi çevrimi içinde, bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı" olarak tanımlanır [1]. Yenilenebilir enerjiler, tüm ülkeler için yerli bir enerji türüdür. Ayrıca çevre üzerinde olumsuz etkileri bulunmamaktadır. Fakat Şekil 1.1'de görülebileceği gibi kullanımı oldukça azdır.

Dünya üzerinde yenilenebilir enerjinin insan hayatına girmesi bir bakış açısıyla %100 dür. İnsanlar tarafından görülen yenilenebilir enerji sistemi sera etkisiyle çevresel ısının sağlanmasıdır. Sera etkisinde güneş enerjisi yakalanır ve toprak örtüsünün üst tabakasında ve atmosferde tutulur. Dünya üzerine ulaşan enerjinin yalnız %0,02 si insanlık tarafından yönetilir. Bu değer yenilenebilir enerjiler olarak enerji arzı içinde %25 lik bir yer tutar [1].



Şekil 1.1 : Dünya genelinde 2003 yılı enerji arzı dağılımı [2].

Yenilenebilir enerjinin büyük bir bölümü biokütle olarak kullanılmaktadır. Bu kategori içerisinde yiyecek ürünleri, endüstriyel amaçlar için yapılan ormancılık ve yakma için kullanılan odun girmektedir. Diğer kullanılan yenilenebilir enerji kaynakları su, rüzgar ve güneştir. Su gücü önemli bir kaynaktır fakat kullanımı birçok bölgede potansiyel su kaynaklarının çevresel sınırlamalarından dolayı büyümemektedir. Jeotermal enerji, şu an gelişme aşamasında olan gelgit, dalga ve deniz akıntı enerjileri diğer yenilenebilir enerji kaynaklarıdır.

Doğada serbest bulunmamasına rağmen yenilenebilir enerjiler arasında ileride kullanımının artacağı düşünülen ve üzerinde en çok çalışma yapılan aday hidrojen enerjisidir. Hidrojen enerjisi doğrudan yakılabilir olmasına rağmen elektrik enerjisine dönüşümündeki en verimli yöntem yakıt pili kullanılarak enerji dönüşümünün sağlanmasıdır.

Yakıt pili, hidrojen ve hidrojen zengin yakıtların kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Bu dönüştürme sonucunda yanma ürünü olarak sadece su ve ısı ortaya çıkmaktadır. Yakıt pilleri çevreci olması, sessiz olması, hareketli parçanın az oluşu ve bakım maliyeti gerektirmemesi gibi avantajlara sahiptir. Yakıt pilleri arasında en çok dikkat çeken, düşük sıcaklıklarda çalışma, yüksek verim ve katı bir elektrolit gibi özelliklere sahip olan Polimer Elektrolit Membranlı (PEM) yakıt pilleridir. PEM yakıt pilleri bu özellikleri sebebiyle bugünkü otomobillerde, dizüstü bilgisayarlarda ve yeni nesil cep telefonlarında kullanılması düşünülmektedir. Bugün bazı kuruluşlar tarafından bir çok prototip geliştirilmiştir ve PEM yakıt pili kullanan cihazlar az da olsa pazara girmiş bulunmaktadır. PEM yakıt pili içerisinde değerli olarak Platin kullanılmaktadır ve birbirine bağımlı birçok

fiziksel, kimyasal ve elektronik işlem birlikte çalışmaktadır. Bunların optimizasyonun sağlanması, yeni tasarımların oluşturulması ve farklı malzemelerin performansa etkilerinin incelenmesi için modelleme çalışmaları yapılmaktadır.

Yakıt pilleri genel olarak sıcaklık, basınç ve gaz bileşimi gibi birçok değişkenden etkilenir. Bir model kullanarak bu değişkenlerin yakıt pilleri üzerinde oluşturduğu etkiler rahatlıkla görülebilir.

Son yıllarda yakıt pilleri üzerine yapılan çalışmaların çoğu modelleme şeklinde gerçekleşmektedir. Bu modellemelerde yakıt pili alt bölümlere ayrılır ve bu bölümlerde geçerli diferansiyel denklemler ve sınır şartları verilir. Bu model üzerinde, değişkenlerin ne gibi etkileri olduğu görülebilir. Pil içerisinde gerçekleşen olaylar gerçeğe yakın bir şekilde izlenebilir.

Detaylı bu izleme ve örnekleme ile yakıt pili için gerekli en iyi çalışma performansı tespit edilebilir. Pil üzerindeki kayıplar ve bu kayıplara neden olan olaylar rahatlıkla görülebilir. Farklı çalışma koşulları ve malzemeler model üzerinde denenebilir.

1.2. Kaynak Taraması

Literatürde PEM yakıt pillerinin modellenmesine ilişkin 1 boyuttan 3 boyuta, tek fazdan çift faza ve farklı kanal geometrilerine sahip çok sayıda çalışma yer almaktadır. Bu tez çalışmasında yapılan kaynak araştırmasında incelenen makaleler ve makalelerin temel sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

2 boyutlu modellerden Grujicic ve Chittajallu [3] tarafından yapılan çalışmada kurulan model üzerinde bir program yardımı ile en iyi tasarım şekli bulunmaya çalışılmıştır. Elektrot boyu, elektrot kalınlığı, gaz giriş basıncı ve elektrot plaka desteği boyunun elektrot yüksekliğine oranı değişkenlerinin belirlenen aralıkta değişimi sonucu elde edilen akım yoğunluğu değerleri karşılaştırılarak en yüksek akım yoğunluğunu veren değişken değerleri tespit edilmiştir. Singh ve diğ. [4] tarafından yapılan çalışmada katalizör katmanlarında ve membran üzerinde gerçekleşen olaylar incelenmiş, 1 boyutlu modelden 2 boyutlu modele geçilmesinde ne tür değişikliklerin olduğu gösterilmiş ve düz akış kanalları geometrisinin daha kötü sonuçlar verdiği bulunmuştur. Gurau ve diğ. [5] tarafından yapılan çalışmada, gözeneklilik, sıcaklık gibi parametrelerin yakıt pili üzerindeki etkileri, elektrotlarda gaz dağılımları ve akım yoğunluğu dağılımları ve akım yoğunluğundaki değişimlerin

membranda su dengesine olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmadan daha önceki çalışmalarda lineer varsayılan akım yoğunluğu ve katalizör yüzeyindeki gaz dağılımlarının lineer olmadığı gösterilmiş, gerçek yakıt pillerine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Um ve diğ. [6] kurdukları geçici halde çalışan modelinde hidrojenin nemlendirilmesini incelemiş ve belli bir değer üzerinde nemlendirmenin hidrojenin, reaksiyon alanına difüzyon taşınımını sınırladığı ve daha düşük akım yoğunluğuna neden olduğunu göstermiştir. Güvelioğlu ve Stenger [7] yaptıkları çalışmada kanal geometrisinin ve hidrojen nemlendirmesinin yakıt pili performansı üzerine etkilerini incelemiş ve sonuçta daha yüksek akım yoğunluğu için daha küçük kanal boyutları ve pil geometrisinin gerekli olduğunu ve anot bağıl neminin performans üzerinde çok fazla etkili olduğunu göstermiştir. İki fazlı inceleme yapan He ve diğ. [8] parçalı tip kanal geometrisi kullanarak oluşturduğu modelde basınç farkı, elektrot kalınlığı, kanal sayısının değişimi, kanal/plaka oranının değişiminin performansa etkilerini incelemiştir.

3 boyutlu modellerden Sivertsen ve Djilali [9] tarafından oluşturulan modelde gerçek koşullara yakın polarizasyon eğrisi ve gaz dağılımları elde edilmiştir. Akım yoğunluklarının temas bölgelerinde yüksek olduğu gösterilmiş ve iletkenliği değiştirmenin akım yoğunluğu dağılımını radikal olarak değiştirdiği gösterilmiştir. Paşaoğulları ve Wang [10] su ve gaz fazlarını içeren iki fazlı bir model oluşturmuştur. Yapılan iki fazlı inceleme sonucunda elektrotlarda nemlendirmenin, katot katalizör katmanında oluşan su damlacıklarının etkileri gözlemlenmiş ve tek fazlı incelemelere göre daha düşük güç ve akım yoğunlukları elde edilmiştir. Um ve Wang [11] tarafından oluşturulan modelde düz ve parçalı kanal geometrisinde gaz transportu ve elektrokimyasal olaylar incelenmiş, parçalı tip kanala sahip modelden daha iyi sonuçlar alındığı gösterilmiştir. Meng ve Wang [12] yaptıkları çalışmada sabit voltaj girilerek yapılan modelleme çalışmalarının sabit akım girilerek yapılan çalışmalara oranla daha iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir.

1.3. Tezin İçeriği ve Elde Edilen Temel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında Bölüm 2’de PEM yakıt pilinde yakıt olarak kullanılan hidrojen enerjisinin tanımı, özellikleri, üretim yöntemleri, depolanması ve hidrojen uygulamaları incelenmiştir. Bölüm 3’te yakıt pillerinin çalışma prensibi, tipleri ve temel hesaplamaları verilmiş ve özel olarak PEM yakıt pilinin avantaj/dezavantajları,

bileşenleri ve genel kullanım alanları anlatılmıştır. Bölüm 4'te ise modelleme çalışmasında kullanılan geometri, sabitler, varsayımlar, denklemler ve sınır şartları anlatılmış, modellemede kullanılan yöntem açıklanmıştır. Bölüm 5'te, oluşturulan modelin referans alınan model ile doğrulaması yapıp, model üzerinde bazı iyileştirmeler yapıldıktan sonra yakıt pilinin geometrik, malzeme ve çalışma parametrelerine ne gibi cevaplar verdiği incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında, modelin doğru çalıştığını görebilmek amacıyla Grujicic ve Chittajallu [3] tarafından yapılan çalışmada elde edilen iyileştirilmiş modelin sonuçları referans alınmıştır. Tez çerçevesinde geliştirilen model, 2 boyutlu ve parçalı kanal geometrisine sahip olup kararlı çalışma rejiminde ve tek fazlı inceleme yapmaya uygundur. Model geometrisi anot, polimer elektrolit membran ve katot kısımlarından oluşmaktadır. Giriş değişkeni olarak çalışma gerilimi kullanılmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda:

- Oluşturulan model için difüzyon modeli, difüzyon katsayısı ve gözenekliliğin model üzerindeki etkileri incelenmiş,
- Farklı voltajlarda gaz konsantrasyon dağılımları, akım yoğunluğu dağılımları hesaplanmış,
- Elektrot uzunluğu, kalınlığı ve membran kalınlığının azaltılması durumunda daha iyi akım yoğunlukları elde edildiği gösterilmiş,
- Gaz giriş kesitinin artması durumunda daha iyi akım yoğunluğu elde edilmiş,
- Membran iletkenliğini artırmanın performans için ne kadar gerekli olduğu görülmüş,
- Sıcaklık ve basınç parametrelerinin performansa etkileri incelenerek büyük etkileri olduğu görülmüş,
- Paralel ve karşıt akış koşullarının performansa etkilerinin ihmal edilebilir olduğu anlaşılmıştır,
- Bilgisayar ortamında sanal bir deney ortamı oluşturularak gelecekte 3 boyuta çıkarılabilecek ve daha detaylı malzeme, reaksiyon ve denge analizleri yapılabilecek bir temel model elde edilmiştir.

2. HİDROJEN ENERJİSİ

Hidrojen evrende en bol bulunan element olmasına rağmen atmosferde milyonda birden daha az oranlarda bulunmaktadır. Dünyada bulunan hidrojenin çoğu kimyasal bağ yapmış halde bulunmaktadır. Hidrojenin geniş olarak kullanımı için su, kömür, doğalgaz veya bitkisel ürün gibi bir kaynaktan çıkarılmalıdır. Hidrojen elde etme işleminde önemli miktarda bir enerji harcadığından hidrojen bir enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcı olarak düşünülür.

Hidrojen kullanmanın avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Sürekliliği olmayan güneş, rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin bir ara enerji formu olarak depolanmasını ve böylece arzın güvenilirliğini sağlar.
- Yüksek kütleli enerji yoğunluğu nedeniyle taşınabilir veya hareketli sistemler için avantajlı bir enerji deposu görevi görür.
- Yanma sonucunda çevreye zararlı emisyonlar salmadığından üretiminde yenilenebilir ve nükleer enerji gibi kaynaklar kullanıldığında küresel ısınma ve çevre kirliliğinin azaltılmasına yardımcı olur.
- Yakıt pillerinde kullanımında Carnot verimi ile sınırlı olmayan dönüşüm verimi ile elektrik üretimindeki verimi artırır.

Bugünkü dezavantajlarını ise şöyle sıralayabiliriz:

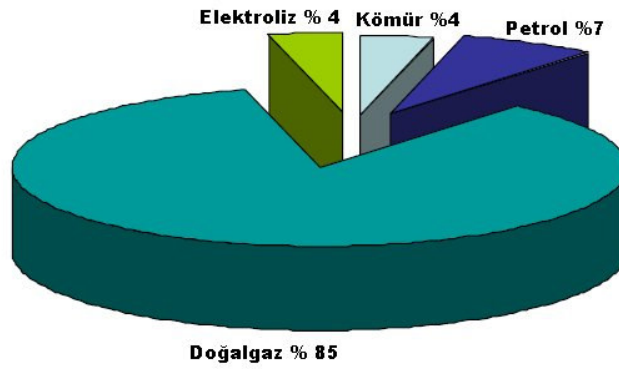
- Üretim metotları ve sonraki depolama ve dönüşüm işlemleri verimde büyük bir düşüm ve fiyat engelleri ortaya çıkartır.
- Düşük verim. Elektroliz verimi: Şu anda % 70, gelecekte % 85.
Yakıt pili verimi: Şu anda % 50, gelecekte % 65.
Toplam verim: Şu anda % 35, gelecekte % 55.
- Enerjinin % 65'i üretim-dönüşüm sırasında kaybolmaktadır.
- Ar-Ge çalışmaları halen diğer teknolojilerle rekabet edebilecek seviyede değildir.

- Rekabet eden fosil yakıtların yakın gelecekte de daha ekonomik olacağı vurgulanmaktadır.

Hidrojen kullanılması düşünülen bir sistemde hidrojenin kullanımı kadar nasıl üretileceği ve depolanacağı da gözönüne alınmalıdır.

2.1. Hidrojen Üretimi

Hidrojen üretimi için gerekli kaynak, genel olarak fosil yakıtlardan, yenilenebilir kaynaklardan veya nükleer kaynaklardan elde edilebilir. Şekil 2.1’de en çok kullanılan kaynakların dağılımı görülmektedir.



Şekil 2.1 : Hidrojenin üretildiği kaynakların dağılımı [13].

Üretim teknolojileri ise aşağıdaki gibi sıralanabilir.

2.1.1. Buhar Islahı

Su ve hidrokarbon karışımından (genelde fosil yakıtlardan) kimyasal olarak hidrojen elde etme işlemidir. En çok kullanılan hammadde önemli miktarda metan içeren doğalgazdır. Buhar ve metan yüksek sıcaklıkta birleştirildiğinde kimyasal reaksiyon sonucunda hidrojen ve CO₂ açığa çıkar ve buradan hidrojen tutulur. Net dönüşüm verimi % 65 civarındadır ve şu andaki en ekonomik uygulamadır [14].

2.1.2. Atık Gaz Kullanımı

Buhar ıslahından sonra en çok kullanılan bu yöntemde içerisinde anlamlı miktarda hidrojen bulunan endüstriyel atık gazlardan hidrojen ayrıştırılır. Petrol rafinerileri, büyük kazanlar ve kimyasal tesisler gibi birçok endüstriyel tesiste yüksek miktarda hidrojen konsantrasyonu dışarı atılır. Bu gazların toplanması ve saflaştırılması çok ucuza mal olur.

2.1.3. Elektroliz

Su içerisinden akım geçirilerek su moleküllerinin hidrojen ve oksijen bileşenlerine ayrışmasına denir. Genelde % 65 verim, iyi elektrolizerlerle % 80–85 verim alınabilir [14].

2.1.4. Fotoişlem

Bu işlemdede ışığın enerjisi ve diğere özellikleri kullanılarak su veya biyokütleden hidrojen üretilir. Bu yöntem 3 ana kategoriye ayrılır. Fotobiyolojik teknik, bitkilerin kullandığı fotosentetik çevrim üzerine kurulmuştur. Fotokimyasal işlemlerde, sentetik moleküller kullanılarak doğal fotosentez taklit edilir. Fotoelektrokimyasal teknikler de ise su ile ayrılmış yarı iletken materyaller kullanılır. Işıkla karşılaştığında yarıiletken materyal elektrik gerilimi üretir, bu gerilim suyu hidrojen ve oksijene ayırır. Bu işlem elektroliz ve PV teknolojisini tek işleme indirger.

2.1.5. Termokimyasal İşlem

Bu işlem ısıyı kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayırır. Yüksek sıcaklıklar gerektirmesi sebebiyle direkt termal dönüşüm laboratuvar dışında pek pratik değildir.

2.1.6. Radyoliz

Bir nükleer reaktörde üretilen yüksek enerji partikülleriyle su moleküllerinin  arpıştırılmasıyla suyun moleküllerine ayrıştırılması sağlanmış olur. Verim % 1 dir.

2.1.7. Hidrokarbonların Kısmi Oksidasyonu

Bu yöntemde atık yağlarda olduğu gibi hidrokarbonların katalitik olmayan oksidasyonundan hidrojen elde edilir. Sıkıştırılabilir veya pompalanabilir her türlü hidrokarbon bu yöntemde kullanılabilir. Toplam verim % 50 dir.

2.2. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen depolamayı genel kullanımda hidrojen depolama ve son kullanımda hidrojen depolama adıyla iki gruba ayırabiliriz.

2.2.1. Genel Kullanımda Hidrojen Depolama

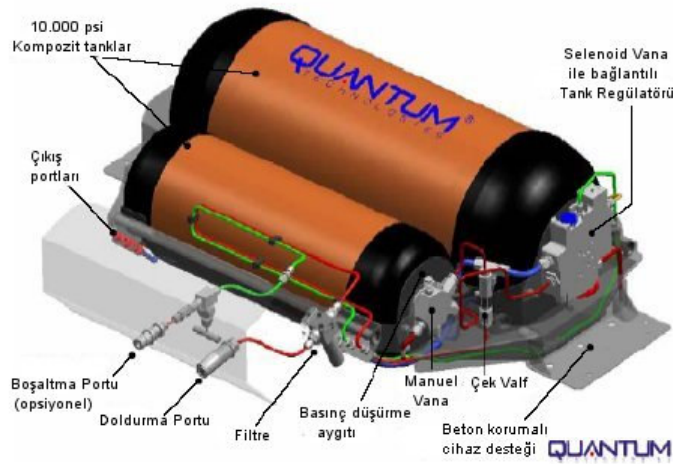
Genel kullanımda, üretim tesisleri ve talepteki dalgalanma arasında bir tampon oluşturmak için her hidrojen dağıtım sisteminin depolama problemini de  zmesi

gereklidir. Buradaki ana amaç düşük maliyette verimli depolama yapmaktır. Hidrojen gaz veya sıvı olarak depo edilebilir. Hidrojen gazını depolamak için üzerinde en fazla çalışılan seçenek yeraltı mağaraları ve tükenmiş yeraltı doğalgaz oluşumlarıdır. Hidrojen diğer çoğu gazdan sızmaya daha eğimli olmasına rağmen bu tekniklerde sızıntı problemi görülmez. Yüksek basınçlı yeraltı depolama tankları diğer bir seçenektir.

2.2.2. Son Kullanımda Hidrojen Depolama

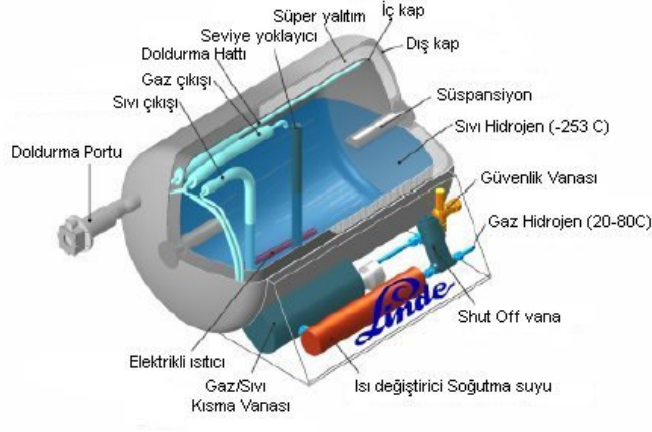
Araçları hidrojenle çalıştırmada en büyük problem hidrojenin depolanma sorunudur. Çünkü oda sıcaklığında ve basıncında hidrojen aynı enerji miktarına sahip benzinden 3000 kat fazla yer kaplar. Depolama sorununun çözümü için dört ana aday vardır. Bunlar belirli bir basınç altında gazı sıkıştırma, düşük sıcaklıklarda sıvı olarak depolama, metal hidrid ve karbon adsorbsiyon teknikleridir. Bu yöntemlerden ilk ikisi kısa dönemde başarılı olabilecek görünmektedir. Metal hidridin rekabet edebilir olması için daha fazla Ar-Ge gerektirmektedir. Karbon Adsorbsiyonu ise daha tam olgunlaşmamış bir teknolojidir. Cam mikro kürecikler ve kısmi oksidasyon reaktörleri şu an geliştirme aşamasındadır [14].

Gaz sıkıştırma teknolojisinde gaz, oda sıcaklığında basınca dayanıklı bir tankta tutulur (Şekil 2.2). Kullanılan tankın tipine bağlı olarak tank ve gazın toplam ağırlığının % 1-7 si hidrojen gazıdır. Yeraltında geniş istasyon depoları, merkezden bağımsız basınçlı tanklar ve mobil basınçlı tanklar gibi uygulamaları mevcuttur.



Şekil 2.2 : Basınçlı tanklarda gaz sıkıştırma.

Düşük sıcaklıkta depolamada hidrojen iyi yalıtılmış bir tankta 20 °K sıcaklığında atmosferik basınç altında sıvı olarak tutulur (Şekil 2.3). Sıvı olarak hidrojen, aynı ağırlıktaki benzinden 3 kat fazla enerji depolar fakat 2,7 kat daha fazla alan gerektirir. Tank ve yalıtımı içeren toplam ağırlığın %16 sı ölçüsünde hidrojen tutulabilir. Aynı zamanda doldurma istasyonunda sıvılaştırma için yakıttaki enerjinin % 40 ı kadar bir enerji gerekir [14].



Şekil 2.3 : Hidrojenin düşük sıcaklıkta sıvı olarak depolanması.

Metal hidrid sistemlerinde, taneli bir metalin atom boşlukları arasında hidrojen depolanır. Çeşitli metaller kullanılabilir. Hidrojen ısıtma ile serbest bırakılır. Metal hidrid sistemleri güvenilir ve az yer kaplar fakat ağır ve pahalı olabilir. Geliştirme aşamasında olan modelleri toplam ağırlığın % 7'si kadar hidrojen depolar.

Karbon adsorbsiyon tekniği hidrojeni çok iyi gözenekli, süper aktivite edilmiş grafitin yüzeyinde basınç altında depolar. Bazı çeşitleri soğutulmuş, bazıları oda sıcaklığında çalışır. Şu an kullanılan sistemler ağırlık olarak % 4 hidrojen tutarlar.

Cam mikrokürecikler 25 ile 500µm arasında değişen çaplara ve 1µm duvar kalınlığına sahip cam mikrobalonlardır. 200 – 400 °C arasındaki sıcaklıklarda küreler gaz geçirgen hale gelir sonra gaz kürelere dolar. Cam mikrokürecikler oda sıcaklığına soğutulduğunda, hidrojen kürecikler içerisine hapsedilmiş olur.

2.3. Hidrojen Uygulamaları

Hidrojen uygun olarak depolandığında sıvı veya gaz yakıt olarak kullanılabilir. Endüstriyel, ulaşım ve evsel kullanımlar gibi birçok sektörde kullanım alanına

sahiptir. Şu anda hidrojen petrol rafinerisinde ve endüstride metanol ve amonyak üretiminde bolca kullanılır. Uzay uygulamalarında roketlerde yakıt olarak kullanılır. Genel olarak kullanım alanlarını üç kategoriye ayırabiliriz: Mobil uygulamalar, durağan uygulamalar ve taşınabilir uygulamalar.

2.3.1. Mobil Uygulamalar

Hidrojen kullanımının mobil uygulamalar alanında yakıt pili sistemleri ve içten yanmalı motorları sayabiliriz.

2.3.1.1. Yakıt Pili Sistemleri

Yakıt pili sistemleri hidrojeni kullanarak elektrik enerjisi üretir. Bu sistemler yüksek verimle çalışan ve zehirli emisyonu olmayan elektrik üreten sistemlerdir. Bu sistemlerde işlem sonunda atık hava, su buharı ve ısı ortaya çıkar. Yakıt pili sistemlerinin içten yanmalı motorlarla karşılaştırıldığında en büyük avantajı kısmi yüklerde yüksek enerji dönüşümü verimi sağlamasıdır. Bu yüksek verim araçta daha az yakıt tüketimini sonuç verir. Yakıt pili ile çalışan araçlar içten yanmalı motorlara kıyasla daha iyi tork değerleri ve hızlanma değerleri verir. Araçta elektrik motoru bulunduğundan çok safhalı transmisyon gerekmez ve sessiz olmasıyla iyi bir sürüş keyfi sağlar.

Ayrıca yolcu uçaklarında ana motorun haricindeki elektronik sistemlerin çalıştırılmasında yakıt pili kullanılması düşünülmektedir. Bu uçağın verimini artırır ve işletme maliyetlerini azaltır.

2.3.1.2. İçten Yanmalı Motorlar

İçten yanmalı motorlarda, dıştan karbüratörlü olarak hidrojenin kullanılmasında bugünkü benzinli motorların seviyesinde elektrik üretilir. Düşük ve orta yüklerdeki verim bugünün dizel motorlarının üzerindedir. İç karbüratörlü sistemde, hidrojenin düşük özgül yoğunluğu olması sebebiyle silindirdeki hava yer değiştirmesi aracılığıyla hidrojen gazı sıkıştırma fazı süresince doğrudan yanma odasına gönderilir.

2.3.2. Durağan Uygulamalar

Durağan uygulamalar alanında yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri, turbomakinalar ve katalitik yakıcıları sayabiliriz.

2.3.2.1. Yakıt Pilleri

Merkezden yalıtılmış bölgelerde, bazı büyük binalarda yedek elektrik sağlayıcı olarak ve bazı tesislerin elektrik ihtiyacını karşılamak gibi kullanım alanlarına sahiptir.

2.3.2.2. Turbomakinalar

Bugün elektrik üretiminde senkronize jeneratörlerle kullanılırlar. Saf hidrojen için türbinlerin servis süresi ve güvenilirlik faktörü sebebiyle bu tip türbinlerin geleneksel türbinlerin yerini alabileceği öngörülmektedir.

2.3.2.3. Katalitik Yakıcılar

Yakıt pili sistemleri genellikle yakıtı tam olarak kullanmaz. Karbon içeren enerji taşıyıcılarının kullanılması durumunda, kullanım sonucu ortaya çıkan artık gazlar hidrojen ve metan içerir. Bu gazlar katalitik olarak yakılarak ortaya çıkan ısı sistem içerisinde kullanılabilir.

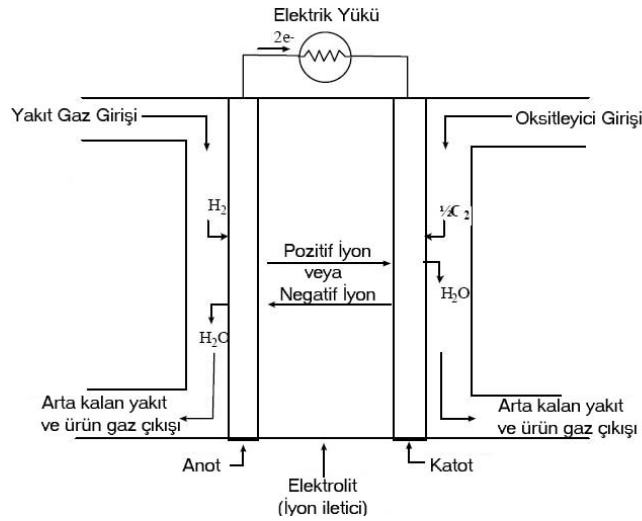
2.3.3. Taşınabilir Cihaz Uygulamaları

Taşınabilir cihaz uygulamaları iki gruba ayrılabilir. Birincisi 50 W'a kadar olan elektronik cihazların pillerinin yerini alan yakıt pilleri diğeri ise 5 kW'a kadar şebekeden bağımsız elektrik üretimi (acil durumda güç sağlayıcı, kamplarda güç sağlayıcı) sistemleridir. Bu sistemlerde hidrojen kullanan Polimer Elektrolit Yakıt Pili (PEM) tipi veya metanol kullanan Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP) kullanılabilir.

3. YAKIT PİLLERİ

3.1. Çalışma Sistemi

Yakıt pilleri yakıt ve oksitleyicinin reaksiyonundan oluşan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal bir cihazdır. Yakıt pillerinin çalışma prensibi suyun elektroliz mekanizmasının tam tersidir. Yakıt pilinin yapısı, Şekil 3.1’de görüldüğü gibi ortada bir elektrolit ve elektrolit ile temas halinde gözenekli anot ve katottan oluşmaktadır.



Şekil 3.1 : Yakıt pili [15].

Bir yakıt pilinde gaz yakıtlar (genelde hidrojen) anot tarafından oksitleyici gazlar (genelde oksijen) ise katot tarafından verilir. Anotta yükseltgenme(elektron bırakma) reaksiyonları katotta ise indirgenme(elektron alma) reaksiyonları gerçekleşir. Toplam reaksiyon sonucunda ürün olarak su ve ısı ortaya çıkar. Çıkan suyun kimyasal potansiyeli hidrojen ve oksijenin kimyasal potansiyellerinin toplamından düşük olduğundan dolayı toplam kimyasal potansiyel farkı hidrojen ve oksijende su oluşması (reaksiyonun gerçekleşmesi) yönünde itici bir güç oluşturmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrotlarda meydana gelir ve bir elektrik akımı ortaya çıkar.

Gözenekli elektrotun olduğu bölgede tepkenler (reactants), elektrolit ve katalizör arasında üç fazlı bir arayüz kurulur. Bu arayüzler bir yakıt pilinin performansında önemli rol oynar. Özellikle sıvı elektrolitli yakıt pillerinde bu arayüz daha önemlidir. Bu arayüzde gözenekli elektrot, katalizör ve sıvı elektrolit temas halindedir. Eğer gözenekli elektrot fazla miktarda elektrolit içeriyorsa elektrot yüzebilir ve elektrot tarafındaki gazların reaksiyon bölgesine geçmesini engeller. Bu durum elektrotun performansını düşürür. Az miktarda elektrolit içermesi durumunda elektrot kuru kalır ve reaksiyon oranı azalır. Bu sebeple gözenekli elektrot yapısının gaz fazında elektrot ve elektrolit arasında hassas bir ayarın bulunması gereklidir.

Elektrolit sadece çözünmüş tepkenleri elektrotta iletmez aynı zamanda elektrotlar arasında iyonik şarjı sağlayarak pil elektrik çevrimini tamamlar. Aynı zamanda yakıt ve oksitleyici gaz akımlarının doğrudan birbirlerine karışmaması için arada bir duvar oluşturur.

Yakıt pilindeki gözenekli elektrotun görevleri ise:

- 1- Gaz ve su iyonizasyon ve deiyonisasyon reaksiyonlarının oluşabileceği bir yüzey alanı sağlar.
- 2- Elektronlar oluştuğunda elektronları arayüzden dışa veya arayüze doğru iletir. Bu sebeple elektrot elektrik iletkenliği iyi olan bir maddeden yapılmalıdır.
- 3- Hacimli gaz ve elektroliti ayırarak bir fiziksel duvar oluşturur.

Madde 1'in sonucu olarak reaksiyon hızını arttırmak için elektrot materyali iletken olduğu kadar katalitikte olmalı ve katıdan ziyade gözenekli ve geçirgen olmalıdır.

Elektrotların katalitik fonksiyonu düşük sıcaklıklarda çok önemli, yüksek sıcaklıklarda daha az önemlidir. Çünkü iyonizasyon reaksiyon oranları sıcaklıkla beraber artar. Ayrıca gazlar elektrolit ve gözenekli elektrotlara nüfuz edebilir olmalıdır.

3.2. Yakıt Pili Karakteristikleri

Yakıt pilleri kendilerini uygun bir enerji dönüşüm cihazı yapan birçok karakteristiğe sahiptir. Yakıt pilleri temiz ve yüksek verimli olduğundan çevresel problemlerin çözülmesi ve enerji güvenliğinin sağlanmasında bir çözüm sunabilir. Başlıca avantajları;

- Sabit bir sıcaklıkta çalışırlar ve yüksek sıcaklıkta çalışanları kojenerasyon uygulamaları için uygundur,
- Boyuttan bağımsız olduğundan dolayı küçük yakıt pili santralleri büyükleri ile aynı verimlerde çalışırlar,
- Hareketli parçanın az olması sebebiyle servis süresi azdır sürekli bir gözetleme gerekmez,
- Sessiz çalışır,
- Her türlü sıcak ve soğuk ortamda kullanılabilir,
- Yakıt esnekliğine sahiptir,
- Diğer sistemlere göre yüksek verime sahiptir,
- Fosil yakıtlarla kullanıldığında dahi çok düşük emisyon özellikleri verir,
- Doğrudan enerji dönüşümü sağlar,
- Kısmi yüklemelerde yüksek verim sağlar,
- Yerleştirme kolaylığı vardır,
- Hızlı çalışma avantajına sahiptir.

Başlıca dezavantajları ise;

- Enerji endüstrisi için tanınmayan bir teknolojidir,
- Yeni bir teknoloji olması sebebiyle maliyetler yüksektir,
- Altyapı eksik durumdadır.

3.3. Yakıt Pilleri Tipleri

Yakıt pillerinin sınıflandırması çeşitli kategoriler kullanılarak yapılır. Yakıt ve oksitleyici kombinasyonuna bağlı olarak, yakıtın içte veya dışta işlenmesi, kullanılan elektrolitin tipi, pilin çalışma sıcaklığı, tepkenlerin iç veya dış manifoldla verilmesi gibi özelliklere göre sınıflandırılabilir. En çok kullanılan sınıflandırma şekli kullanılan elektrolite göre yapılan sınıflandırmadır. Çalışma sıcaklığına göre ise iki gruba ayrılabilir. Düşük sıcaklık yakıt pilleri 60 – 250°C arasında, yüksek sıcaklık yakıt pilleri 600 - 1000°C arasında çalışır.

Düşük sıcaklık yakıt pilleri hızlı çalışması, az yer kaplayan dizaynı, yüksek sıcaklık yakıt pillerine göre daha hafif olması gibi özellikleri sebebiyle ulaşım sektöründe kullanılabilir. Bunların başlıcaları, polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri (PEMYP), doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP), alkali yakıt pilleri (AYP), fosforik asit yakıt pilleridir (FAYP).

Yüksek sıcaklık yakıt pilleri ise elektrik enerjisi üretiminde düşük sıcaklık yakıt pillerine göre daha verimlidir. Yüksek sıcaklıkta atık olarak ısı ortaya çıkarılır bu da kojenerasyon uygulamaları için uygundur. Başlıcaları, erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP), katı oksitli yakıt pilleridir (KOYP). Tablo 3.1’de yakıt pili tipine göre gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları verilmiştir.

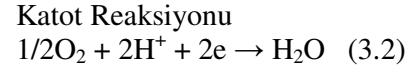
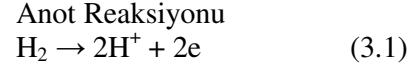
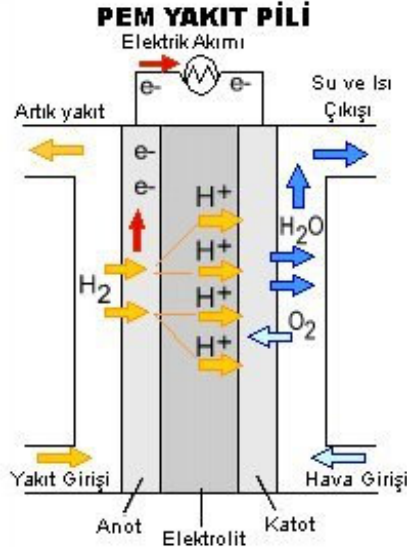
Tablo 3.1 : Yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar.

Yakıt Pili	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu
PEMYP	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
DMYP	$C_2H_5OH \rightarrow 5H^+ + CO_2 + 2e$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
AYP	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e$	$1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2(OH)^-$
FAYP	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
EKYP	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e \rightarrow CO_3^{2-}$
KOYP	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e$	$1/2O_2 + 2e \rightarrow O^{2-}$

Bu sınıflandırmaya göre başlıca yakıt pilleri;

3.3.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri (PEMYP)

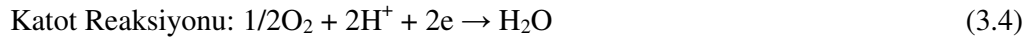
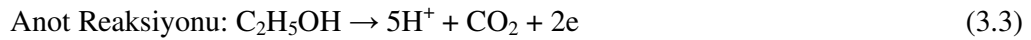
Bu tip yakıt pillerinde elektrolit iyon değişim membranıdır (florlanmış sulfonik asit polimer veya diğer benzer bir polimer). Bu membran su ile ıslatıldığında çok iyi bir proton iletici haline gelir. Düşük sıcaklıklarda çalışır (yaklaşık 90°C), yüksek güç yoğunluğuna sahiptir ve otomobiller gibi hızlı ilk çalışma gerektiren yerlerde kullanılabilir. Membran, anot ve katotta kimyasal reaksiyonlar için katalizörlerle irtibatlıdır. Düşük sıcaklıkta çalışması sebebiyle pahalı katalizörler (genelde Platin) gereklidir. CO, katalizörü zehirleyebilir ve kalıcı bir zarar verebilir olmasından dolayı kullanılacak hidrojen CO içermemelidir. Hidrojen anot kısmına verilir ve burada katalizörün yardımıyla hidrojen iyonlarına (protonlara) ayrılır ve elektronlar serbest bırakılır. Elektronlar dış çevrim vasıtasıyla katot tarafına geçerken elektrik enerjisi olarak kullanılabilir. Daha sonra protonlar membran üzerinden katot tarafına geçerler, burada hidrojen atomları ile birleşerek su oluşur ve çevrim tamamlanır (Şekil 3.2). Membranın sulandırılması gerektiğinden buharlaşma ile kaybolan suyun üretilen sudan fazla olmayacağı bir sıcaklıkta çalıştırılmalıdır.



Şekil 3.2: PEM yakıt pili.

3.3.2. Direkt Metanollü Yakıt Pilleri (DMYP)

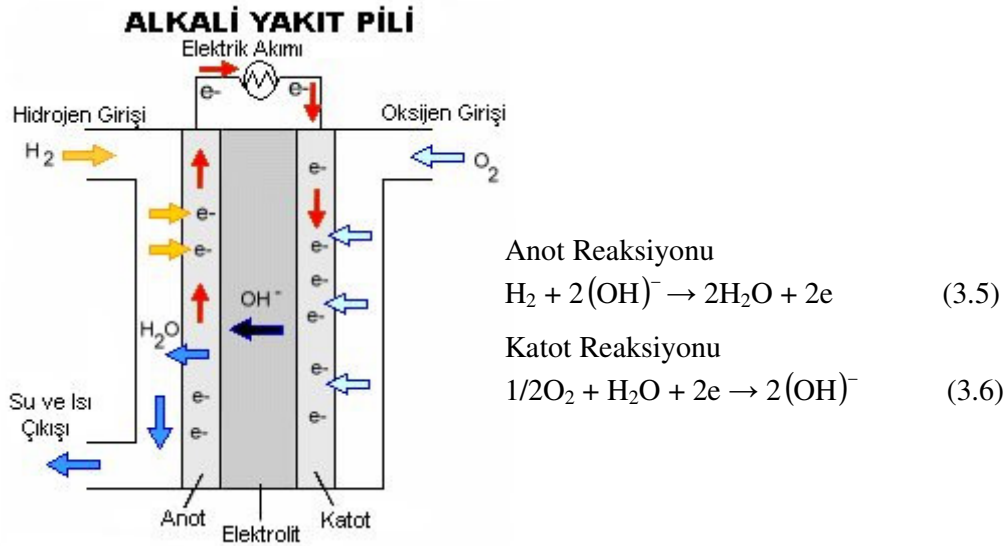
Son yıllarda büyük bir geliştirme gösteren bu tip yakıt pillerinde elektrolit olarak PEMYP’de olduğu gibi polimer membran kullanılır. Yakıt pili sisteminde fazla yardımcı elemana ihtiyaç duyulmaz ve PEMYP’ye göre daha basit bir yapıdadır. Anota metanol ve su bileşimi verilir. Anot katalizörü, hidrojeni bu eriyikten direkt olarak alır. Bir yakıt ıslah ediciye gerek duyulmaz. Yüksek çözünürlüklü yakıtın düşük basınç altında tutulabilmesi sebebiyle hidrojen depolamada karşılaşılan problemler yoktur. 50 – 90°C aralığında çalışır. % 40'lara ulaşan verimlere sahiptir. Anottan katota elektrik üretmeden yakıtın geçmesi ve metanolün zehirli, korozyif bir yapıda olması bu tip yakıt pillerindeki en büyük problemlerdir. Metanol yerine diğer alkoller de yakıt olarak kullanılabilir.



3.3.3. Alkali Yakıt Pilleri (AYP)

En eski ve en basit yakıt pilidir. NASA tarafından uzay uygulamalarında kullanılmıştır. % 70'e varan verimlere ulaşabilirler. Bu tip yakıt pilinde elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılır. İçerdiği KOH miktarına göre çalışma sıcaklığı değişir. % 85 KOH içerenleri yüksek sıcaklıklarda (~250°C), % 35–50 KOH içerenleri ise daha düşük (<120°C) sıcaklıklarda çalışır. Elektrolit bir kalıp

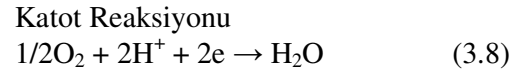
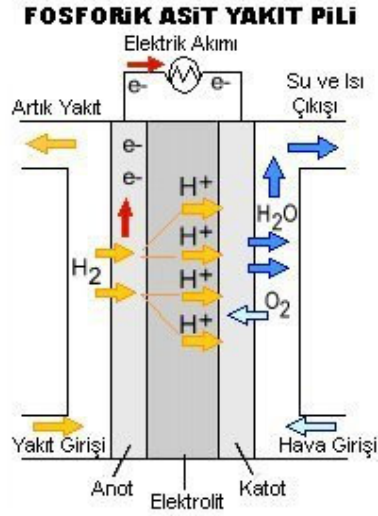
(genelde amiyant) içerisinde tutulur. Anotta hidrojen hidroksit iyonları ile birleşerek su buharı oluşturur. Bu reaksiyon elektron üretir. Katotta, oksijen, su ve elektronlar hidroksit iyonları üreterek bu iyonlar tekrar anoda gönderilir (Şekil 3.3). Geniş ölçekte materyal katalizör olarak kullanılabilir. Çok az miktarda bile olsa CO₂ elektrolit için çok zararlıdır. CO₂, KOH ile reaksiyona girerek K₂CO₃ oluşturur ve elektrolitin yapısını değiştirir.



Şekil 3.3: Alkali yakıt pili.

3.3.4. Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP)

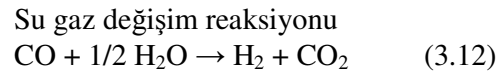
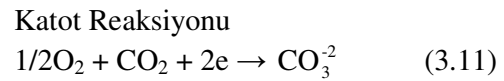
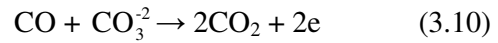
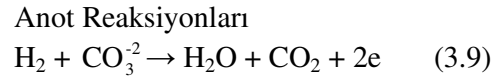
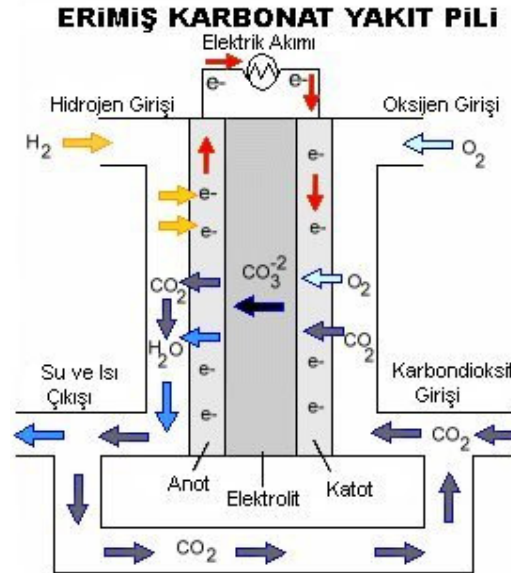
Elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanılır. 150 – 220 °C gibi orta düzeydeki sıcaklıklarda çalışır. Şu anda % 41 verimle elektrik üretimi için çalışan sistemleri mevcuttur. Anotta hidrojen gazı, hidrojen iyonları ve elektronları üretmek için iyonize olur. Elektronlar anottan katoda bir dış çevrim vasıtasıyla iletilir. Hidrojen iyonları katoda elektrolit ile iletilir. Katotta ise oksijen, hidrojen iyonları ve elektron ile reaksiyona girerek su oluşturur (Şekil 3.4). Düşük sıcaklıklara inildikçe fosforik asitin iyon ileticiliği azalır. Fakat dayanıklılığı diğer asitlere göre yüksektir. Anotta ve katotta katalizör olarak platin (Pt) kullanılır. Kullanılan yakıtın CO içermesi performansı kötü etkiler. FAYP fazla ağır olduğundan araçlar için uygun değildir.



Şekil 3.4 : Fosforik asit yakıt pili.

3.3.5. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP)

Bu tip yakıt pilinde elektrolit, lityum alüminyum oksit (LiAlO_2) ve seramik kalıp içerisinde tutulan erimiş alkali karbonatlardan oluşur. 600 – 700 °C sıcaklıkları arasında çalışır.



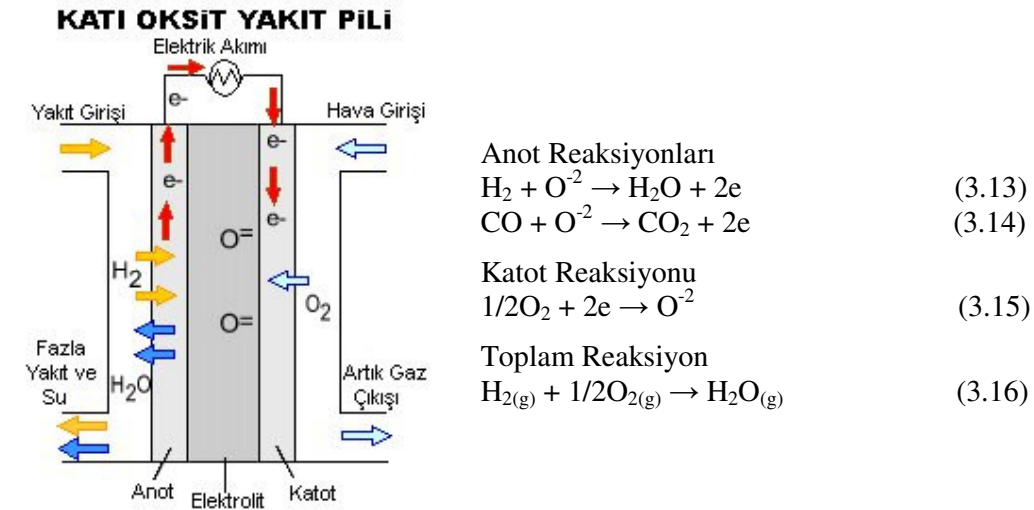
Şekil 3.5 : Erimiş karbonat yakıt pili.

Bu sıcaklıklarda alkali karbonatlar yüksek derecede iletken erimiş tuzlara dönüşür. Yüksek sıcaklıklarda çalıştığından dolayı katalizör olarak pahalı materyallere gerek yoktur. Anotta nikel ve katotta Nikel oksit kullanılır. Ayrıca bir dış yakıt ıslah

ediciye gerek yoktur. Metan ve buhar, yakıt pili yığını içerisinde hidrojen zengin bir gaza dönüştürülerek kullanılabilir. Katotta CO₂ kullanılır. CO₂, O₂ ile karbonat (CO₃²⁻) iyonlarını oluşturur. Elektrolit üzerinden anoda geçen karbonat iyonları burada hidrojen iyonları ile birleşerek su ve CO₂ oluşturur ve iki elektron serbest bırakılır (Şekil 3.5). EKYP'ler % 50'lere varan verimlere ulaşabilirler.

3.3.6. Katı Oksitli Yakıt Pilleri (KOYP)

Bu tip yakıt pilinde elektrolit, katı, gözeneksiz ve Y₂O₃ içeren zirkonya'dan oluşmaktadır. Saf zirkonya yalıtkan olduğu halde Y₂O₃ ilavesi ile iletkenlik özelliği gösterir. Atmosfer basıncında yaklaşık 1000 °C sıcaklıklarda çalışır. İnce zar teknolojisine sahip daha düşük sıcaklıklarda çalışan modelleri de mevcuttur. Atık gazların yüksek sıcaklıklarda olması sebebiyle kojenerasyon uygulamaları için uygundur. Yüksek sıcaklık sebebiyle pahalı katalizörlerin kullanılması gerekmez ve yakıt, pil yığını içerisinde ıslah edilebilir. O²⁻ iyonları katı bir elektrolit üzerinden katottan anota aktarılır. Bu iyonlar anotta CO ve H₂ içeren yakıt ile birleşerek elektron oluştururlar (Şekil 3.6). Anotta CO kullanılması sebebiyle doğalgaz, benzin, dizel ve kömür gazı gibi birçok yakıt kullanılabilir. Sıvı bir elektrolit bulunmaması sebebiyle bir karıştırıcıya gerek duyulmaz ve elektrotların yüzmesi, elektrolitin buharlaşması ve katalizörlerin ıslanması gibi problemler yoktur. Elektrik verimleri %50 ye kadar çıkabilir.



Şekil 3.6 : Katı oksitli yakıt pili.

Burada anlatılanlara göre yakıt pillerinin karşılaştırılması Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 : Yakıt pilleri arasındaki farklar.

	PEMYP	DMYP	AYP	FAYP	EKYP	KOYP
Elektrolit	Katı Polimer Membran	Katı Polimer veya sıvı alkalın	KOH	Sıvı Fosforik Asit	Sıvı Erimiş Karbonatlar	Y ₂ O ₃ içeren zirkonya
Çalışma Sıcaklığı	80°C	50°C – 90°C	65°C – 220°C	150 °C -220°C	650°C	600°C – 1000°C
Katalizör	Platinyum	Pt veya Pt/Ru	Platinyum	Platinyum	Nikel	Perovskites
Transfer edilen iyon	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻²	O ⁻²
Yakıt Islahı	Pil Dışı	Gerekmez	Pil Dışı	Pil Dışı	Pil içi	Pil içi
Anot Gazı	Hidrojen	Su içinde metanol	Hidrojen	Hidrojen	Hidrojen, Metan	Hidrojen, Metan
Katot Gazı	Saf oksijen veya hava	Havadan Oksijen	Saf Oksijen	Havadan Oksijen	Havadan Oksijen	Havadan Oksijen
Isı Yönetimi	Soğutucu	Soğutucu	Soğutucu – Koj.	Kojenerasyon	Kojenerasyon	Kojenerasyon
Verim	%35-60	%35-40	%50-70	%35-50	%40-55	%45-60
Diğer Özellikler	Elektrolitin katı olmasının getirdiği avantajlara sahiptir. Düşük sıcaklıkta çalışması diğer bir avantajıdır.	PEMYP'nin avantajları yanında yakıtın elektrik üretmeden anottan katota geçiş problemi vardır.	Hidrojen ve oksijenle iyi performans gösterir. Uzay araştırmaları gibi kapalı uygulamalar için uygundur.	Performans AYP den düşüktür.	Elektrolit korozif ve hareket edebilir. Pil yapısı için paslanmaz çelik gerekir. Pahalı metaller gerekmez.	Materyaller arasında ısıl genleşme orantısızlıkları oluşabilir.

3.4. Temel Yakıt Pili Hesaplamaları

Sabit sıcaklık ve basınçta çalışan bir yakıt pilinden elde edilebilecek maksimum elektrik işi elektrokimyasal reaksiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim ile belirlenir:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (3.17)$$

Gibbs ifadesi ise;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.18)$$

Bir pil tarafından yapılan iş, pilde olan akı miktarı ile bu akıya sebep olan potansiyel farkın (E) çarpımından elde edilir. Pilde olan akı ise reaksiyon için gereken elektronun mol sayısı ile her mol elektrondaki kulomb sayısının çarpımı ile elde edilir.

$$W_{el} = -\Delta G = nFE \quad (3.19)$$

Standart durumdaki Gibbs serbest enerji bağıntısı G° ise;

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (3.20)$$

şeklinde gösterilir.

Genel bir $\alpha A + \beta B \rightarrow cC + \delta D$ reaksiyonu için Gibbs serbest enerji değişimi:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (3.21)$$

$[x]$ – x bileşenin aktivasyon enerjisi

G , ΔG° yerine denklem 3.19 ve 3.20'deki ifadeleri kullanırsak:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^\beta}{[C]^c [D]^\delta} \quad (3.22)$$

elde ederiz. Bu denklem Nernst potansiyel denklemidir. Buradaki E^o ideal standart potansiyeli göstermektedir. Bu denklemin sonucu olarak tepkenlerin aktivasyon enerjisi arttığında potansiyel artmakta, ürünlerin aktivasyon enerjisi arttığında potansiyel azalmaktadır diyebiliriz. Standart koşullardaki ideal potansiyel bilinirse bu denklemler kullanılarak diğer sıcaklık ve basınçlardaki ideal potansiyel de hesaplanabilir.

H₂ / O₂ yakıt pilinin ideal standart potansiyeli çıkışta su sıvı halinde ise 1,229 V, çıkışta su buhar halindeyse 1,18V dur. İdeal standart potansiyel çalışma sıcaklığına göre değişiklik göstermektedir. Tablo 3.3'de çalışma sıcaklıklarına göre ideal standart potansiyelin değişimi görülmektedir.

Tablo 3.3 : Sıcaklığın fonksiyonu olarak ideal potansiyelin değişimi.

Sıcaklık	25°C	80°C	80°C	100°C	205°C	650°C	1100°C
Yakıt Pili Tipi		PEMYP	DMYP	AYP	FAYP	EKYP	KOYP
İdeal Voltaj	1.18	1.17			1.14	1.03	0.91

3.4.1. Yakıt Pili Verimi

Enerji dönüştürücüdeki ısı verim yararlı enerjinin reaksiyon sonucu ortaya çıkan kimyasal enerjiye oranı ile belirlenir.

$$\eta = \frac{\text{Yararlı Enerji}}{\Delta H} \quad (3.23)$$

Bir elektrokimyasal dönüştürücünün ideal durumunda, reaksiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim kullanılabilir elektrik enerjisidir.

Tersinir olarak çalışan bir yakıt pilinin ideal verimi:

$$\eta_i = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFV}{\Delta H} \quad (3.24)$$

Yakıt pilinin çalışma esnasında ideal voltajı, yakıt pili içerisindeki kayıplar nedeniyle V_g değerine düşer. Bu durumda gerçek verim;

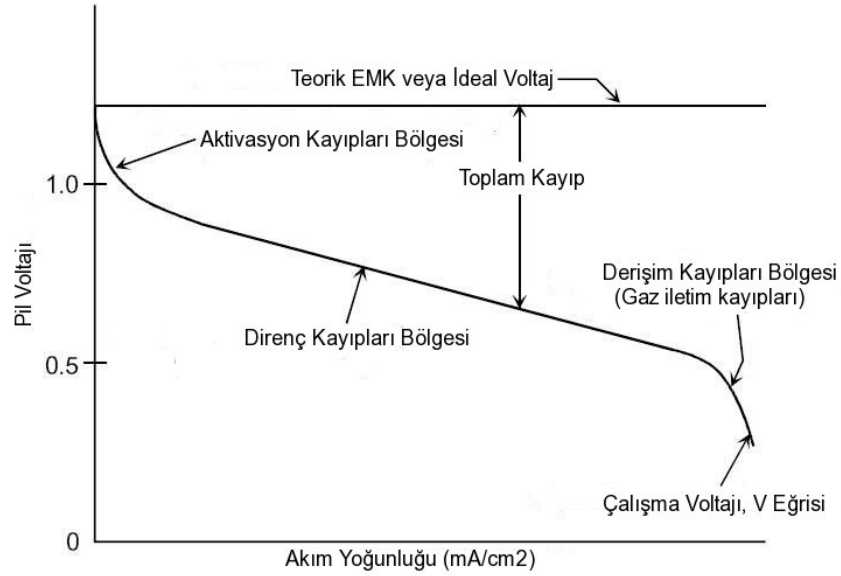
$$\eta_g = \frac{-nFV_g}{\Delta H} \quad (3.25)$$

olur. Çalışma voltajının ideal voltaja oranı bize ideal voltaja göre verim ifadesini verir;

$$\eta_v = \frac{V_g}{V} \quad (3.26)$$

3.4.2. Yakıt Pillerinde Kayıplar

Yakıt pillerinde katalizör katmanında aktivasyon kayıpları, çiftkutuplu plakalarda ve elektrotta elektron kaybı, proton değişim membranında proton kaybı, direnç kayıpları ve konsantrasyon kayıpları gibi kayıplar sebebiyle gerçek performans, Şekil 3.7’de görüldüğü gibi ideal performanstan farklı bir eğri çizer.



Şekil 3.7 : Yakıt pilinde ideal ve gerçek voltaj akım karakteristiği [15].

3.4.2.1. Aktivasyon Kayıpları

Elektrot üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarda iyonların nasıl oluştuğu ve oluşma hızları ile alakalı bir büyüklüktür. Reaksiyonlarda elektronların alınması veya verilmesi durumunda gaz ile katalizör yüzeyindeki atomlar karşılaşır. İyonların oluşması için gaz içerisindeki bağların kırılması, bir ürün oluşturmak için yeni bağlar oluşması gerekir. Yani reaksiyonların oluşması için aktivasyon enerjisi harcanmalıdır. Bu işlemler için gereken enerjiler ve elektron / proton kayıpları

aktivasyon kayıplarını oluşturur. Aktivasyon kayıpları yarı deneysel Tafel denklemi ile belirtilir:

$$\eta_{akt} = \frac{R.T}{\alpha.n.F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (3.27)$$

Reaksiyonlar, katotta anottakine göre daha yavaş ilerlediği için katotta aktivasyon kayıpları daha fazladır. Düşük sıcaklıklarda çalışan yakıt pillerinde aktivasyon kayıpları yüksektir.

Aktivasyon kayıpları gaz-elektrot-elektrolit arayüzeyinin çok iyi ayarlanması ile azaltılabilir. Ayrıca daha gelişmiş katalizör kullanılması, elektrot yüzeyinde pürüzlülüğün artırılması, tepkenlerin konsantrasyonun artırılması, sıcaklığın ve basıncın artırılması aktivasyon kayıplarını azaltır [16].

3.4.2.2. Direnç Kayıpları

Elektrolitteki iyonların akışına karşı olan direnç ve elektrot materyallerinde elektron akışına karşı oluşan dirençler direnç kayıplarını oluşturur. Yakıt pili voltaj akım karakteristiğinde aktivasyon kaybından sonra konsantrasyon kayıpları belirgin olana kadar lineer olarak devam eder. Aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$\eta_{ohm} = iR_{pil} \quad (3.28)$$

Elektrolitteki kayıplar daha fazladır. Bu kayıplar elektrolitin iyon iletkenliğini arttırarak ve elektrotlar arasındaki mesafeyi kısaltarak azaltılabilir.

3.4.2.3. Konsantrasyon Kayıpları

Yakıt pilinde akım başladıktan sonra çevreleyen materyalin akışkanın ilk konsantrasyon değerini koruyamaması sebebiyle bir potansiyel kaybı oluşur. Ayrıca gazların elektrot gözeneklerinde yavaş yayılması, tepkenlerin/ürünlerin erimesi veya bozunması, tepkenlerin/ürünlerin elektrolit üzerinden elektrokimyasal reaksiyon bölgesinin içine veya dışına kaçması konsantrasyon kayıplarını arttırır.

Konsantrasyon kayıpları aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$\eta_{\text{kons}} = \frac{R.T}{n.F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (3.29)$$

Konsantrasyon kayıpları, saf hidrojen ve oksijen kullanılması, elektrolitin karıştırılması veya sıcaklığın arttırılması ile iyonik difüzyon arttırılarak azaltılabilir.

Ayrıca yakıt pilinin çalışması sırasında hidrojenin bir kısmı anottan ayrılıp membran üzerinden katot tarafına geçerek doğrudan oksijenle reaksiyona geçer. Bu durumda su üretilir fakat akım çıkışı olmaz. Aynı miktarda hidrojenden daha az güç üretilmiş olur. Bu olaya “yakıt karşıt geçişi” veya “iç akımlar” denir.

3.4.2.4. Toplam Kayıplar

Yakıt pillerinde anot ve katot elektrotlarında aktivasyon ve konsantrasyon kayıpları oluşur. Toplam kayıp:

$$\eta_{\text{anot}} = \eta_{\text{akt, a}} + \eta_{\text{kons, a}} \quad (3.30)$$

$$\eta_{\text{katot}} = \eta_{\text{akt, k}} + \eta_{\text{kons, k}} \quad (3.31)$$

Kayıplar elektrot potansiyelinin değerini değiştirir.

$$V_{\text{elektrot}} = E_{\text{elektrot}} \pm |\eta_{\text{elektrot}}| \quad (3.32)$$

Anot için,

$$V_{\text{anot}} = E_{\text{anot}} + |\eta_{\text{anot}}| \quad (3.33)$$

Katot için,

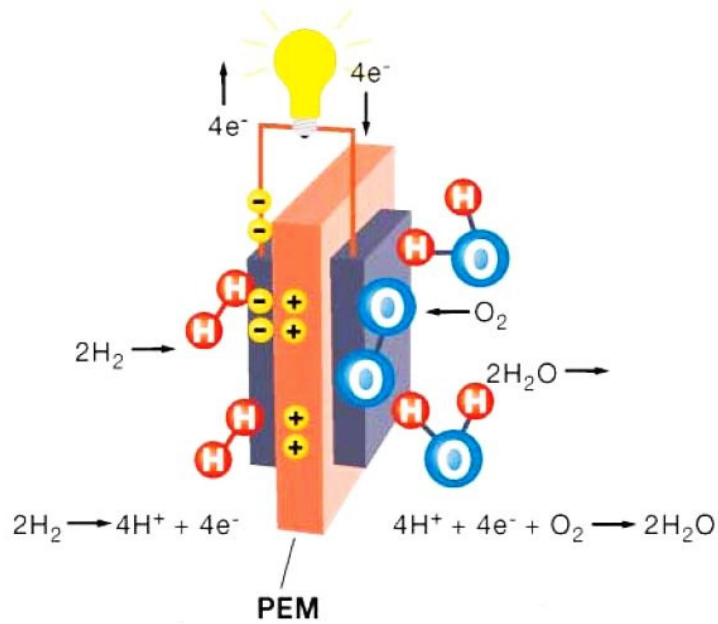
$$V_{\text{katot}} = E_{\text{katot}} - |\eta_{\text{katot}}| \quad (3.34)$$

şeklinde ifade edilir.

3.5. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri (PEMYP)

PEMYP ilk olarak 1960'ların ilk yıllarında General Electric (GE) tarafından keşfedilmiştir. 1960'lı yılların ortalarında ilk başarılı uygulamaları gerçekleştirilen PEM yakıt pilleri NASA tarafından 1965 Gemini programında kullanılmıştır. Bu programda 1kW lık PEM yakıt pili iki hafta süresince mürettebat için elektrik ve su sağlamıştır. PEMYP, o günden bu güne büyük bir gelişme göstererek 2002 yılında US Environmental Protection Agency (EPA) ve CARB (California Air Resources Board) tarafından ilk ticari yakıt pilli araba kabul edilen Honda FCX teknolojisine ulaşmıştır.

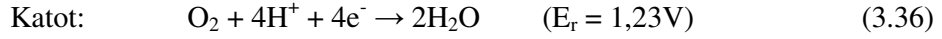
PEMYP'de polimer elektrolit, yan zinciri sulfonik asitli perfluorinated polimer bir tabaka içerir. Bu tabaka sulandırıldığında çok iyi proton iletici haline gelir. Membran, katalizör ve iki elektrot ile sandviç şeklinde bir yapı oluşturur. Bu sandviç şeklindeki yapı hidrojen ve oksijeni dağıtmak için akış kanalları ile çift kutuplu plakaların arasında bulunmaktadır.



Şekil 3.8 : PEM yakıt pili ve gerçekleşen reaksiyonlar [17].

PEMYP'de hidrojen anot gaz kanalında nemlendirilerek gaz difüzörüne, difüzörden de katalizör katmanına gönderilir. Burada karbon üzerine platin tutturulmuş katalizör yardımıyla hidrojenin yükseltgenmesi yapılır. Ortaya proton iyonları H^+ ve

elektronlar çıkar. Protonlar PEM üzerinden, elektronlar ise dış çevrim ile katot tarafına gönderilir. Katotta oksijenin indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. PEM üzerinden gelen protonlar havadan alınan oksijen ve dış çevrim vasıtasıyla gelen elektronlar reaksiyona girerek su ve ısı oluşturulur (Şekil 3.8). Anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ise aşağıdaki şekildedir:



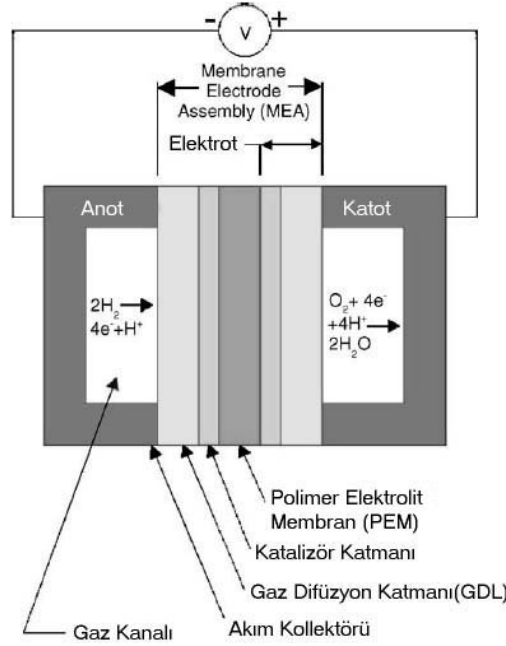
Her bir elektrotun potansiyel değeri farklı olacağından elektrotlar arasında bir potansiyel farkı oluşur. Bu potansiyel fark oluşan kayıplar sonucu 1V altında çıkar. Daha geniş bir sistem oluşturmak için pilin alanı arttırılmalı veya yakıt pilleri peş peşe dizilerek bir yığın oluşturacak şekilde bağlanmalıdır.

Yakıt pili içerisinde elektrokimyasal reaksiyonların yanında sıvı / gaz akışı, ısı ve kütle taşınım işlemleri de gerçekleşir. Bu işlemlerin gerçekleşmesi ile iki önemli problem ortaya çıkar i)ısı ve su yönetimi, ii)kütle iletim sınırlamaları. Su yönetiminde PEM'in iyonik iletkenliğini devam ettirmesi için sulandırılması gerekir. Membranın su içeriği, su üretimi ve üç tip su taşınım işlemi arasındaki denge ile belirlenir. Bu üç tip taşınım işlemi; anottan katota membran üzerinden proton göçmesiyle bağlantılı olarak suyun sürüklenmesi, katotta geri difüzyon ve suyun oksitleyici/yakıt gaz akımlarına veya akımlarından ters tarafa difüzyonudur. İyi bir yönetim olmadığı durumda akım oranları arasında bir dengesizlik oluşur. Sonuçta membranın kurumması veya elektrotların su içinde yüzmesi meydana gelebilir.

Isı yönetimi ise membranın çatlamasına/kırılmasına sebep olabilecek fazla ısı gerilmelerin önlenmesi için elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan ısının atılmasıyla ilgilenir. Ayrıca yakıt pili yığını ve çevreleyen materyaller arasında küçük sıcaklık farklılıkları ısı yönetimini PEMYP'nde önemli bir problem haline getirir.

3.5.1. PEMYP Bileşenleri

Tipik olarak bir PEM yakıt pili, bir polimer elektrolit membran, elektrik iletken gözenekli gaz difüzyon katmanı, membran ve difüzyon katmanı arasında sandviç şeklinde bulunan katalizör, akış kanalları vasıtası ile yakıt ve oksitleyiciyi reaksiyon bölgesine ulaştıran grafit yapılı akış alanı plakalarından oluşmaktadır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 : PEM yakıt pili ve bileşenleri [18].

3.5.1.1. Polimer Elektrolit Membran

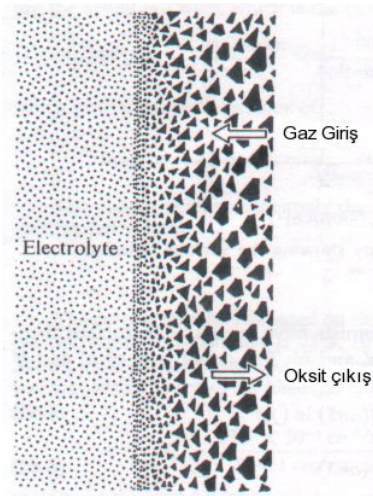
Membran, proton iletimine izin vererek çevrimin tamamlanmasını ve elektron iletimini engelleyerek elektronların dış çevrim vasıtasıyla iletilmesini sağlar. Bu sebeple membran proton iletimine karşı iyi iletken, elektriğe karşı yalıtkandır. Ayrıca yakıt pilinde hidrojen ve oksijenin doğrudan bir birine karışmasını engeller. Membran, bir polimer kalıp içerisinde negatif iyonların tutulduğu bir asidik elektrolit olarak karakterize edilebilir. En geniş kullanılan membran materyali DuPont üretimi olan Nafion® dur. Bu materyalin polimer yapısı poli(tetrafluoroetilen) bir omurga içerir. Bu omurga, uçları sülfonik asit gruplarla biten yan zincirlere sahiptir. Kalınlıkları 51µm - 254 µm arasında değişir [15].

Polimer elektrolitli membran proton iletken olmak için sulandırılmalıdır. Bu sebeple yakıt pilinin çalışma sıcaklığı suyun kaynama noktasının altında olmalıdır. Membranın tutabileceği su miktarı membranın önemli özelliklerini (iletkenlik, gaz

geçirgenliği ve mekanik özellikler) belirler. Membranın en büyük dezavantajı sonlu bir iyon iletim oranına sahip olmasıdır. Ayrıca membran direnci direnç kayıpları içerisindeki en büyük dirençtir. Bu direnç sıcaklığa ve sulama oranına göre değişiklik gösterebilir. Membranın diğer bir dezavantajı da yakıt ve oksitleyici gazların karşıt geçişleridir. Bu durumda hidrojen ve oksijen bir dış akım üretmeden reaksiyona girer ve performans düşer.

3.5.1.2. Gaz Difüzyon Katmanı

Bir yakıt pilinde polimer membran - katalizör ile bunlarla iki taraftan temas halinde bulunan gözenekli gaz difüzyon katmanları sandviç görünümünde bir yapı oluşturur. Gaz difüzyon katmanlarının görevleri, tepkimeye girecek gazların, suyun iletiminin sağlanması ve elektrotlar-akış alanı plakaları arasında elektronik ve ısıl temasın sağlanmasından oluşmaktadır. Ayrıca pil için mekanik destek sağlar. Bir gaz difüzyon katmanından istenilen özellikler ise, yüksek elektrik ve ısıl iletkenlik, yüksek gözeneklilik, iyi kimyasal, mekanik uyum ve düşük maliyettir. Gaz difüzyon katmanında materyal olarak karbon esaslı kağıtlar, keçeler ve kumaşlar kullanılabilir. Makro gözenekten mikro gözeneğe doğru değişen bir kombinasyon iyi performans sağlar (Şekil 3.10) [19].



Şekil 3.10 : Gaz difüzyon katmanının yapısı.

Bu katman, politetrafluoroetilen gibi su sevmez (hydrophobic) bir materyal içerir. Bu materyalin görevi gaz difüzyon katmanının gözenekleri arasında su birikintilerinin oluşmasını önlemektir. Böylece gazlar, katalizör alanları ile serbestçe temas kurabilirler. Genelde kalınlıkları 300–400µm arasında değişmektedir.

Gaz difüzyon katmanına katalizör tutturularak gaz difüzyon elektrotu diye bilinen yapıyı oluştururlar. Bu uygulama, değerli materyallerin efektif olmayan kullanımı ve elektrot ile membran arasında zayıf temas oluşturması sebebiyle yerini seri üretime daha uygun olan ince film elektrotlarına bırakmıştır.

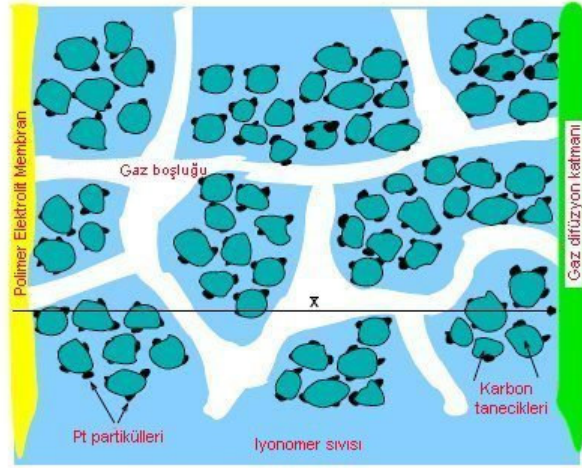
Geleneksel karbon esaslı gaz difüzyon katmanlarına ek olarak sinter veya ağ tipi metalik materyaller de kullanılabilir. Metalik materyal kullanılması durumunda karbon kağıtlarda olduğu gibi destek konulması gerekmez. Ayrıca gaz difüzyon katmanları basınç altında olduğundan materyaller kolayca deforme olabilirler. Bu deformasyon düşük gözeneklilik ve daha zayıf kütle transferine neden olur. Metalik materyal kullanılması durumunda yüksek basınçlarda performansta düşme olmadan çalışır. Fakat metalik materyallerin de iletkenliklerinin az olması ve ucuz metallerde korozyon oluşması gibi problemleri vardır.

3.5.1.3. Elektrotlar

Gaz difüzyon katmanı, katalizör katmanı ve bağlayıcı ile beraber elektrotları oluştururlar. Elektrokimyasal reaksiyonlar anot ve katottaki katalizör yüzeyleri üzerinde gerçekleşir. Katalizör ve bağlayıcı yapısı membrana veya difüzyon katmanına tutturulabilir. Her iki durumda da membran ve katalizör partiküllerinin temas derecesi uygun proton hareketi için önemlidir.

PEMYP düşük sıcaklıklarda çalıştığı için yeterli reaksiyon derecesine ulaşmak ve aktivasyon kayıplarını azaltmak için elektrotlar değerli materyaller içerir. Saf hidrojen kullanılması durumunda platinyum çok iyi performans gösterir. Farklı gazlar içermesi durumunda bu gazlara karşı toleransın artması için diğer değerli materyallerin kullanılması gerekir. Bunlar arasında en çok kullanılanı Rutenyum dur.

Elektrotların değerli materyal içermeleri sebebiyle elektrot tasarımında ana amaç düşük metal içeriğine ulaşmaktır. Bu sebeple ince film elektrotları iyi bir çözüm sunar. İnce film elektrotu Nafion bağlı olarak çok iyi proton iletici olduğu için iyi performans gösterir.



Şekil 3.11 : Tipik bir elektrotun iç yapısı [20].

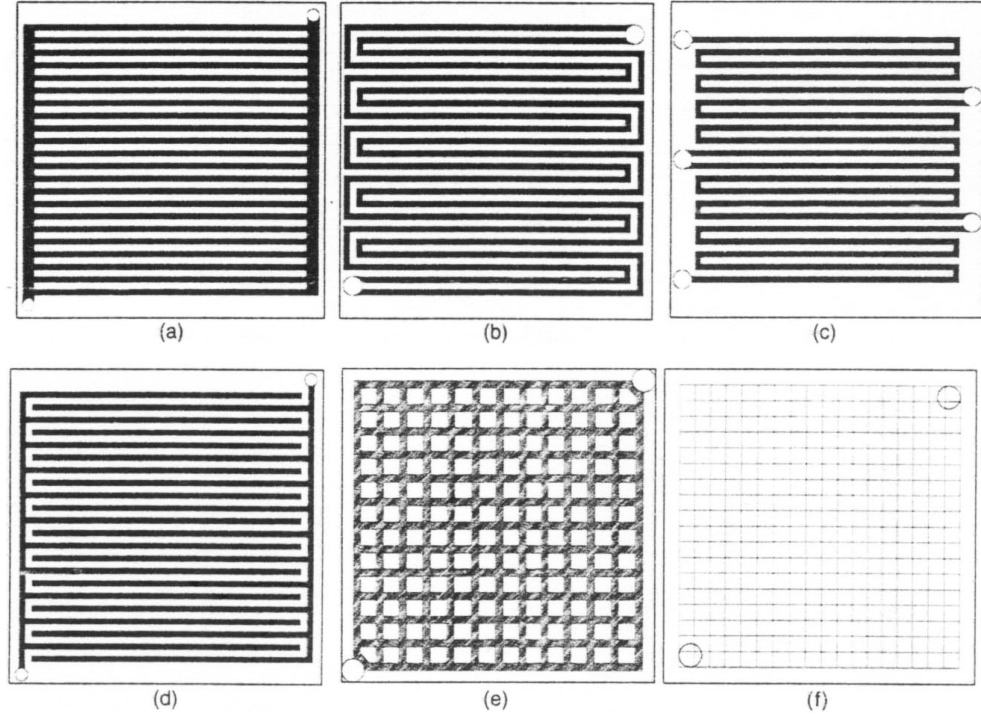
İnce film elektrotu, Şekil 3.11’de görüldüğü gibi büyük karbon tanecikleri üzerine tutturulmuş küçük platinyum partiküllerinin oluşturduğu yüzey alanı ve proton iletimi için bir gözenekli katmandan oluşmaktadır. Tipik elektrot kalınlıkları mikrometreler seviyesindedir. Platinyum içerikleri ise $0,1\text{--}0,4\text{ mg/cm}^2$ arasında değişmektedir. Elektrot, membran yüzeyine spreyleyarak, çıkartma yaparak (decalling) veya diğer uygun üretim metotları ile yerleştirilir.

Membran ve elektrotları içeren yapı membran – elektrot assembly (MEA) şeklinde isimlendirilir. MEA’nın yapısı kullanılan membran tipine bağlı olarak birkaç on mikrometreden yüzlerce mikrometreye kadar değişir.

3.5.1.4. Akış Alanı Plakaları

MEA’lar ve gaz difüzyon katmanları akış alanı plakaları arasına yerleştirilir. Tepkenlerin elektrotlara dağıtımını ve üretilen suyun pil dışına atılmasını sağlar, elektriksel olarak pilleri birbirine bağlar ve pil için mekanik bir destek sağlar. Ayrıca bitişik hücrelerin tepken gazlarını ayırır. İki ayrı yüzeye sahip olduğu için çift kutuplu plakalar olarak da isimlendirilir.

Akış alanı plakaların gaz difüzyon bölgelerine bakan kısımlarında akış kanalları bulunur. Bunların kanal geometrisi kütle transferi için oldukça önemlidir.



Şekil 3.12 : Akış alanı konfigürasyonları.

Şekil 3.12’de genel kanal konfigürasyonları verilmiştir: a)Paralel gaz kanalları, b)Serpantin tipi akış kanalı, c)Mirrored akış alanı, d)Parçalı akış alanı, e)Akış kanalsız gaz difüzyon katmanı, f)Metal ağ akış alanı [15].

Paralel akış alanı dizaynında en çok karşılaşılan problem bitişik kanallar ve gaz blokajları arasında basınç eşitsizliklerinin ortaya çıkmasıdır.

Serpantin tipi akış kanalları ise Ballard Power Systems tarafından patenti alınan bir akış alanı konfigürasyonudur. Serpantin tipi akış kanalı başlangıçtan sona kadar süreklidir. Serpantin plakanın bir avantajı, yol üzerinde su zerresi gibi bir engelin akışı engellememesidir. Tıkanık bir serpantin kanalında tepken gazlar, akım toplayıcı plakaların altındaki akışla kanalı geçmeye zorlanır ve gözenekli alana doğru geçer ve yan kanal ile birleşir. Bu yan geçiş ile gazlar tıkanıklığın olduğu bölgeye doğru difüze olabilir. Bu tıkanıklığın net etkisi ile artan bir basınç düşümü olacak fakat aktif alan kaybı olmayacaktır. Serpantin akış kanalının aksine paralel akış kanalı durumunda bir kanaldaki engel, tıkanıklığın alt bölgesinde bir ölü bölge oluşturacaktır. Bu ölü bölge içerisinde tepken bulunmayacak ve aktif olmayacaktır.

Mirrored tipin patenti General Motors tarafından alınmıştır. Paralel tip kanallar ve tek serpantin akış kanalının iyi bir uyumu ile ortaya çıkmıştır.

Parçalı tipi Ledjef [1993] ve Wilson [1995] tarafından geliştirilmiştir. Parçalı dizayn tipinde kanalların uçları kapalıdır. Akış gözenekli alan üzerinden akım toplama plakaları altından yan kanal içerisine gönderilir [21].

Metal ağ tipi akış kanalında gaz ağ yapısı doğrultusunda metal tellerin üstünden ve altından geçer.

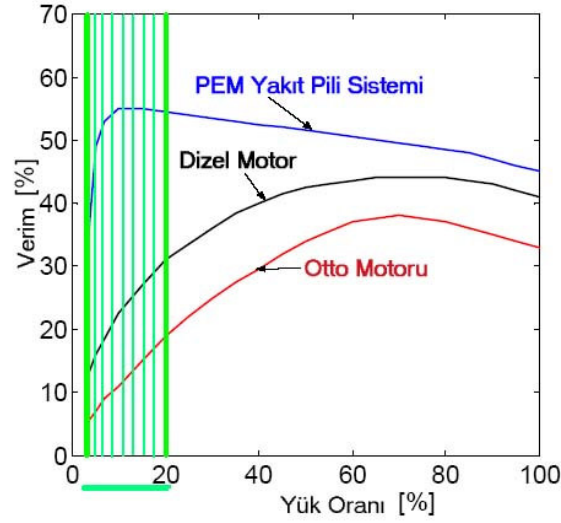
Bir yakıt pilinde aynı pilin farklı taraflarında farklı akış alanı dizaynı kullanılabilir.

3.5.2. PEMYP Avantajları

PEM yakıt pilleri katı bir elektrolite sahip olduğu için sıvı elektrolitlerde görülen problemler görülmez. Membran, ayırıcı bir polimer film olduğundan dolayı damgalama, bir arada tutma ve el teması kaynaklı problemler diğer tiplere göre daha azdır. Düşük sıcaklıklarda çalışması sebebiyle hızlı ilk çalışma ve yük değişimlerine kolay uyma avantajına sahiptir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda çalışan pillerde görülen ve sıvı elektrolite sahip pillerde görülen materyal problemleri ortaya çıkmaz. Düşük emisyon değerlerine sahiptir. Dönüşümde ortaya çıkan gürültü ve titreşimler oldukça azdır.

Taşımacılık sektöründe kullanılması durumunda diğer geleneksel sistemlere göre yüksek verime sahiptir. Yakıt tankından tekerleklerle verim %60 seviyelerindedir. Geleneksel motorlar ise bu verim yaklaşık olarak %40 (dizeller) ve %30 (benzinli) civarındadır. Hibrid tiplerinde ise hibrid konfigürasyonuna bağlı olarak %40–60 arasında değişir. Ayrıca Şekil 3.13’de de görülebileceği gibi kısmi yüklerde yüksek performans gösterirler.

Şehir içinde motor gücünün %10–20 si kullanılması sebebiyle yakıt pilli araçların kullanımı daha ekonomiktir. Yakıt pili sisteminde saf hidrojenin yerine geleneksel yakıtlar kullanılması durumunda bir yakıt dönüştürücüye (reformer) ihtiyaç vardır. Bu durumda bile araç alacağı mesafeyi daha az yakıtla alır ve sonuç olarak daha az emisyon değerine sahip olur.



Şekil 3.13 : PEMYP sisteminin diğer motor tipleri ile karşılaştırılması [22].

Boyutlandırma avantajının olması, yakıt esnekliğine sahip olması sebebiyle evsel ve diğer durağan uygulamalar için kullanılabilir. Mikro seviyeye indirme çalışmaları ile cep telefonu ve dizüstü bilgisayar üreticilerinin dikkatini çekmektedir.

3.5.3. PEM Yakıt Pilinin Kullanım Alanları

PEM yakıt pilinin başlıca kullanım alanları:

- Elektrik üretimi,
- Araç itiş gücü,
- Uzay ve kapalı çevre uygulamaları,
- İkincil güç sistemleri,
- Taşınabilir cihaz uygulamalarıdır.

3.5.3.1. Elektrik Üretimi

Yakıt pili sistemlerinin verimlerinin boyuta bağımlı olmaması sebebiyle küçük ve yüksek verimli elektrik üretim santralleri kurulabilir. Kullanıcının ihtiyacına göre birkaç yüz kW'tan birkaç MW'a kadar güç üreten santraller bu alan içerisinde değerlendirilir. Yakıt olarak genelde doğalgaz kullanılır ve verimleri %34 – 36 seviyesindedir. Yakıt olarak verilecek hidrojenin saf olması gerekir. Bu sebeple bir dönüştürücü (reformer) kullanılır.

Şu anda, Amerikan şirketleri Idatech ve Avista Labs konutsal elektrik ihtiyacı için yakıt pili sistemleri geliştirmeye başlamıştır. Bu cihazlar, PEM tipi teknoloji

kullanarak, elektrik ve 60°C ısı (ısıtma ve sıcak su amaçlı) sağlamaktadır. Bunlar geleneksel yakıtlarla desteklenmektedir. Bir dönüştürücü ile hidrokarbon yakıtı (genelde doğal gaz), hidrojene dönüştürmektedir.

Ayrıca Ballard Power Systems'in bir alt firması olan Ballard Generation Systems doğalgazla çalışan, 250 kW gücünde ve %40 verimli bir model üretimi yapmaktadır.

Berlin / Almanya'da Bewag AG'nin Treptow ısıtma santralinde çalışan 250 kW gücünde Ballard Generation Systems'in geliştirdiği bir sistem mevcuttur [15].

3.5.3.2. Araç İtiş Gücü

Yüksek verimleri, düşük emisyonlara sahip olmaları, hızlı ilk çalışmaları ve yük değişimlerine çabuk yanıt vermeleri sebebiyle yeni nesil araçların en büyük adayı PEM yakıt pili sistemi ile çalışan araçlardır. Bugüne kadar çok fazla sayıda prototip üretilmiştir.

2002 Temmuzda EPA (U.S. Environmental Protection Agency) ve CARB (California Air Resources Board) tarafından ilk ticari yakıt pilli araç olarak Honda FCX kabul edilmiştir. Bu araç aynı zamanda sıfır emisyonlu araç olarak onaylanmıştır. Honda, Honda FCX'in 2005 modelinde eski araca göre ekonomik olarak %20 ve maksimum güçte de % 33 geliştirme yapmıştır. Şu anda aracın teknik değerleri:

Yakıt Pili Yığımı	: Honda PEMYP
Maksimum Hız	: 150 km
Maks. Motor Gücü	: 80 kW (107 hp)
Yakıt Tipi	: Sıkıştırılmış hidrojen gazı
Yakıt Depolama	: Yüksek basınçlı hidrojen tankı (5000 psi)
Araç menzili (EPA)	: 304 km [23].

Daimler Chrysler ve Mercedes Benz ortaklığı sonucunda F600 Hygenius aracı üretilmiştir. Bu araç maksimum 85 kW/115hp güç üretmektedir. 100 kilometrede 2,9 litre yakıt tüketmekte ve 400 km menzile sahiptir. Ayrıca şu anda ABD ve Avrupa'nın birçok şehrinde deneme sürüşleri yapan PEM yakıt pili kullanan otobüsler mevcuttur.

3.5.3.3. Uzak ve Kapalı Çevre Uygulamaları

Bu tip uygulamalarda saf hidrojen kullanıldığı için çok iyi performans elde edilmiştir. İlk olarak NASA'nın Gemini programında 1 kW PEM yakıt pili kullanılmıştır. Bu sistemlerde saf tepken gazlar kullanılmıştır. NASA şu anda da PEM yakıt pillerinin uzak araçlarında kullanılması üzerine çalışmalar yapmaktadır. Ballard Power Systems denizaltılar için 80 kW gücünde PEM yakıt pilleri geliştirmiştir [15].

2005 yılı ekim ayında Alman ordusu resmi olarak iki adet PEM yakıt pili ile çalışan denizaltı kullanmaya başlamıştır. Yakıt pili %60 verime sahip ve Siemens KWU tarafından üretilmiştir. Ayrıca denizaltı içerisinde çeşitli amaçlar için dizel motor da bulunmaktadır.

3.5.3.4. İkincil Güç Sistemleri

İkincil güç üniteleri itici güç dışında gerekli güçlerin bir kısmını veya tamamını karşılayabilir. Gemilerde, yatlarda, uçaklarda ve ağır yüklerde çalışan araçlarda ana motorun haricinde gerekli olan elektriği sağlamak için kullanılır. Başlıca kullanım alanları; kapalı ortamların iklimlendirilmesi, soğutma ihtiyacının karşılanması, aydınlatma, iletişim araçları ve tv, radyo gibi eğlence araçları için gerekli elektrik ihtiyacını karşılanmasından oluşmaktadır. İkincil güç sistemi olarak yakıt pili kullanılması durumunda ana motor çalışmadığı için, ana motorun ömrü artar, park halinde emisyonlar ve gürültü azalır ve güç üretim verimi artar. BMW otomobillerinin 7 serisinde araç içerisinde elektriği karşılamak için net 5 kW güç verebilen PEM yakıt pili sistemi deneme amacıyla kullanılmaktadır.

Ballard ve Daimler Chrysler tarafından Class 8 Freightliner heavy-duty Century Class S/T kamyonunda PEM yakıt pili kullanarak 8000 BTU/h'lık iklimlendirme ihtiyacı karşılanmaktadır [15].

3.5.3.5. Taşınabilir Cihaz Uygulamaları

Bu kategori temel olarak cep telefonlarını (enerji tüketimi ortalama 400 mW olan, bekleme halinde 50 mW ve görüşme sırasında 1 mW) ve dizüstü bilgisayarları (ortalama 10 W) içermektedir. Bu cihazların şu andaki en büyük handikapları pil ömürlerinin kısa olmasıdır. En çok kullanılan Li-ion bataryaların yaklaşık 160 Wh/kg'lık bir enerjisi vardır. Bu enerji bir telefonun birkaç günlük, dizüstü

bilgisayarın ise 3 saatlik enerjisini karşılayabilir. Günümüzde, tüketiciler bunun 3-5 kat daha fazlasını istemektedir. Ancak elektrokimyasal piller zaten şu anda ulaşabilecekleri tüm limitleri zorlamış durumdadırlar. Şu anda ayrıntılı bir şekilde üzerinde çalışılan ve üretilemeye çalışılan çözüm, daha iyi enerji sağlayan, yakıt pili destekli şarj edilebilir, küçük boyutlu pillerdir. Bu durumda pilin ömrü sadece taşınan hidrojen tankının büyüklüğüyle sınırlıdır. Kullanıcı cihazını sanki çakmağını ya da dolma kalemini doldurmuş gibi birkaç saniyede doldurabilir ve her dolum günümüz pillerinden 3–5 kat daha fazla enerji sağlayabilir. Fakat en önemlisi her ikisinin de aynı oranda yer kaplamasıdır [24].

Olympus firmasının finansörlüğüyle İngiliz kökenli QinetiQ firması yakıt pili ile çalışan cep telefonları, kameralar ve PDA' ler üzerinde çalışmaktadır. Bu firma 2008 yılında çalışan ilk prototiplerini üretmeyi planlamaktadır [25]. Nec firması hidrojen ile çalışan dizüstü bilgisayar prototiplerini piyasaya sürmüş durumdadır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 : NEC firmasının ürettiği PEMYP ile çalışan dizüstü bilgisayar.

4. MODELLEME ÇALIŞMASI

4.1. Modellemenin Amacı

Modelin amacı, iki boyutlu kararlı halde çalışan sayısal bir yakıt pili modeli kurarak sanal ortamda deneysel incelemeler yapmak, geometrik, malzeme ve çalışma parametrelerinin yakıt pili performansı üzerindeki etkilerini incelemekten oluşmaktadır.

Bu tezde yapılan modellemede literatürde yapılmış bir çalışma referans alınarak öncelikle doğrulama amacıyla aynı sonuçlar elde edilmeye çalışılmış, daha sonra model üzerinde iyileştirmeler yapılarak yakıt pilinin parametrik incelemesi yapılmıştır.

4.2. Model Varsayımları

- Sistem kararlı halde çalışmaktadır.
- İki boyutlu inceleme yapılmıştır.
- Membrandaki su oranı, dolayısıyla iletkenlik sabit kabul edilmiştir.
- Model üç bölgeden oluşmaktadır: Gözenekli anot, polimer elektrolit membran ve gözenekli katot.
- Anot-membran ve katot-membran arayüzeyleri sıfır kalınlığa sahip kabul edilmiştir.
- Çift kutuplu plakaların temas ettiği anot elektrotunun sol sınırı ve katot elektrotunun sağ sınırı akım toplama yüzeyleri olarak kabul edilmiştir. Temas direnci sıfırdır.
- Sabit konsantrasyonda ve basınçta nemlendirilmiş Hidrojen anot girişine, sabit konsantrasyon ve basınçta kuru hava katot girişine verilmiştir.
- Katot katalizör katmanında üretilen su damlacıkları ihmal edilebilir boyutlarda kabul edilmiştir. Yani tek faz da inceleme yapılmıştır.
- H_2 , H_2O gaz karışımı ve O_2 , N_2 gaz karışımı ideal gaz olarak kabul edilmiştir.

- Elektrotlar, gözenekliliğin ve geçirgenliğin homojen olarak dağıldığı bölgeler olarak kabul edilmiştir.
- Elektrot gözeneklerinde gaz akışı için Darcy yasası kullanılmıştır.

4.3. Kullanılan Sabitler

Modelleme çalışmasında kullanılan genel, elektrot, membran ve katalizör katmanları sabitleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

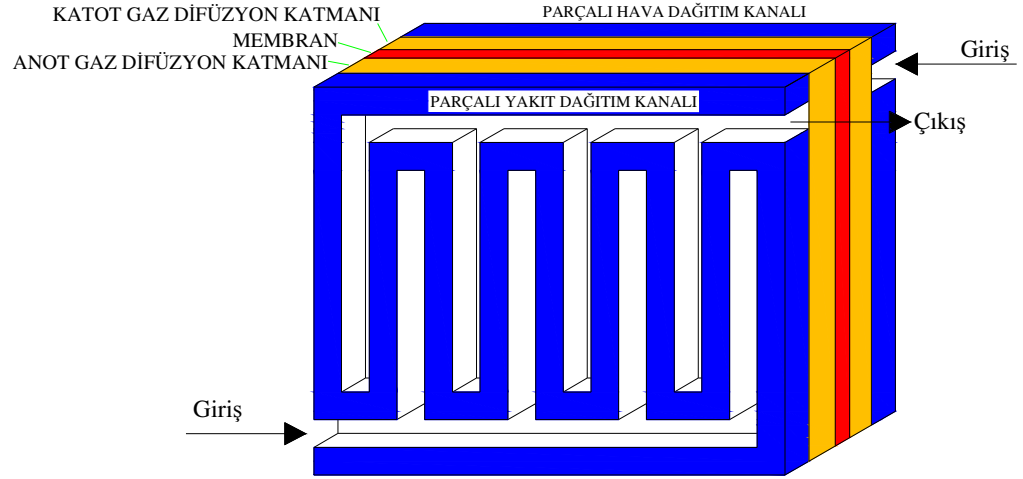
Tablo 4.1 : Modellemede kullanılan sabitler.

Parametre	Sembol	Birim	Değer
Genel Sabitler			
Faraday Sabiti	F	As/mol	96487
Genel Gaz Sabiti	R	J/mol K	8.314
Sıcaklık	T	K	353
Atmosferik Basınç	p_0	Pa	1.013×10^5
Elektrot Parametreleri			
Anot akım kollektöründeki potansiyel	Φ_a^{ak}	V	0
Katot akım kollektöründeki potansiyel	V_{pil}	V	0.7
Elektrotların kuru gözenekliliği	ε	-	0.4
Elektrotların elektronik iletkenliği	k_e^{eff}	S/m	1000
Elektrotların özgül yüzey alanı	s	m^2/m^3	1.0×10^7
Elektrotların geçirgenliği	k_G	m^2	1.0×10^{-13}
Elektrot gözeneklerinde gaz viskozitesi	η	kg/m/s	2.1×10^{-5}
Anot girişindeki Hidrojen molar yüzdesi	$y_{H_2, giriş}$	-	0.6
Anot çıkışındaki Hidrojen molar yüzdesi	$y_{H_2, çıkış}$	-	0.5
Katot girişindeki Oksijen molar yüzdesi	$y_{O_2, giriş}$	-	0.21
Katot çıkışındaki Oksijen molar yüzdesi	$y_{O_2, çıkış}$	-	0.17
Hidrojen için Henry konsantrasyon sabiti	H_{H_2}	Pa m ³ /mol	3.9×10^4
Oksijen için Henry konsantrasyon sabiti	H_{O_2}	Pa m ³ /mol	3.2×10^4
Anot girişindeki gaz basıncı	$p_{a, giriş}$	Pa	$p_0 \times 1.03$
Katot girişindeki gaz basıncı	$p_{k, giriş}$	Pa	$p_0 \times 1.03$
Anot çıkışındaki gaz basıncı	$p_{a, çıkış}$	Pa	p_0
Katot çıkışındaki gaz basıncı	$p_{k, çıkış}$	Pa	p_0
Elektrot gözeneklerinde gaz difüzyon katsayısı	$D_{H_2}^{eff}, D_{O_2}^{eff}$	m ² /s	$1.0 \times 10^{-5} \times (\varepsilon)^{1.5}$
Anot kalınlığı	t_{anot}	m	0.00025
Katot kalınlığı	t_{katot}	m	0.0002
Elektrot yüksekliği	h_e	m	0.002

Anot tarafı plaka duvarı yüksekliği	$h_{e,anot}$	m	0.001
Katot tarafı plaka duvarı yüksekliği	$h_{e,katot}$	m	0.0014
Membran parametreleri			
Membran iletkenliği	k_m	S/m	9
Kalınlık	t_m	m	0.0001
Yükseklik	h_m	m	0.002
Katalizör Katmanı Parametreleri			
Anodik değişim akım yoğunluğu	$i_{0,a}$	A/m ²	1.0×10^5
Katodik değişim akım yoğunluğu	$i_{0,k}$	A/m ²	1.0
Katalizör katmanında referans oksijen konsantrasyonu	$C_{O_2}^{ref}$	mol/m ³	$y_{O_2,giriş} \times p_0 / H_{O_2}$
Katalizör katmanında referans hidrojen konsantrasyonu	$C_{H_2}^{ref}$	mol/m ³	$y_{H_2,giriş} \times p_0 / H_{H_2}$
Anot/membran denge potansiyel farkı	$\Delta\Phi_{de,a}$	V	0
Katot/membran denge potansiyel farkı	$\Delta\Phi_{de,k}$	V	1
Polimerin hacim yüzdesi	ϵ_m	-	0.2
Aglomera parçacık çapı	R^{agg}	m	1.0×10^{-7}
Katalizör katmanı kalınlığı	δ_l	m	1.0×10^{-5}
Aglomera içerisinde gaz difüzyon katsayısı	D^{agg}	m ² /s	$1.2 \times 10^{-10} \times ((1-\epsilon). \epsilon_m)^{1.5}$

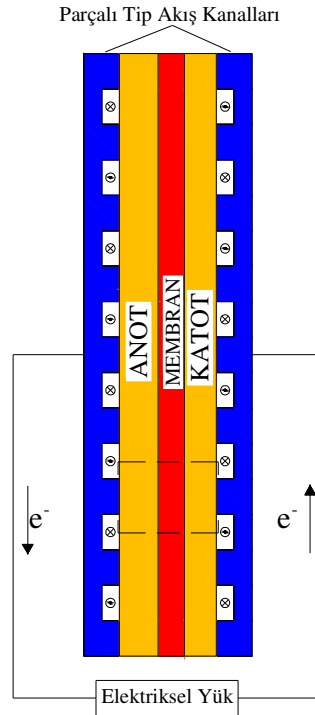
4.4. Model Geometrisi

Modellemede parçalı tip dağıtıcılara sahip PEM yakıt pili kullanılmıştır. Basit bir parçalı tip yakıt pili Şekil 4.1’de görülmektedir. Renklendirilmemiş kısımlarda gaz akmaktadır. Parçalı tip dağıtıcılarda kanalların uç kısımları kapalı durumda olduğundan verilen yakıt veya hava difüzyon katmanına geçmeye zorlanmaktadır. Bu sebeple diğer tiplere göre daha iyi performans elde edilir.

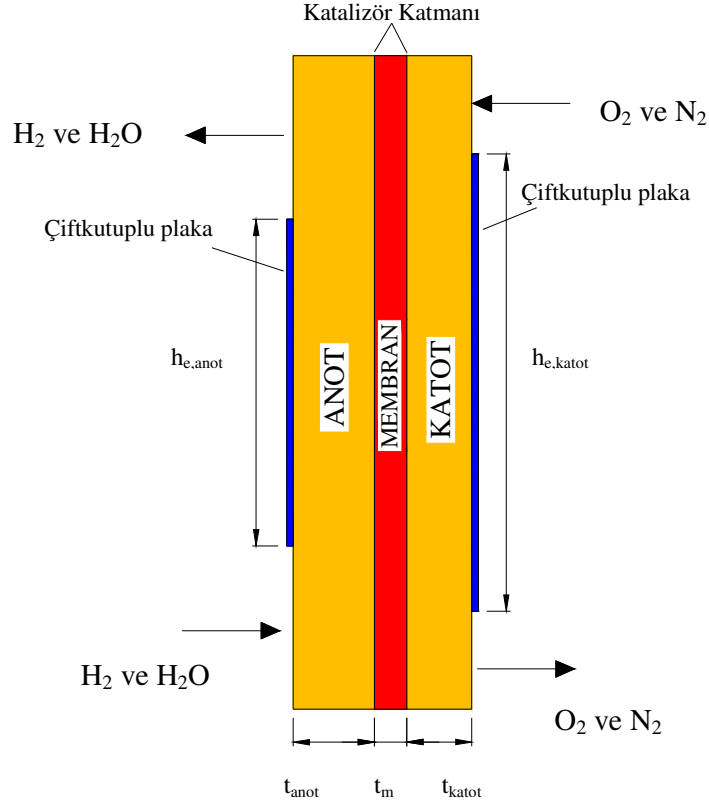


Şekil 4.1: Parçalı tip dağıtıcılı PEM yakıt pili.

Şekil 4.1’de gösterilen yakıt pilinin dikey olarak orta kısmından bir kesit alınarak Şekil 4.2’deki geometri elde edilir.



Şekil 4.2 : Parçalı tip dağıtıcılı PEM yakıt pili kesiti .



Şekil 4.3 : Model geometrisi şematik gösterim.

Şekil 4.2’deki kesitten kesikli çizgilerle gösterilen kısmını alırsak Şekil 4.3’teki geometriyi elde ederiz. Bu şekilde anot ve katot tarafı için gaz giriş ve çıkış kısımları görülebilir. Anotun sol tarafında ve katotun sağ tarafında bulunan çiftkutuplu plaka bölgeleri, gaz kanallarının elektriksel olarak iletken duvarlarıdır.

4.5. Modellemede Kullanılan Denklemler ve Sınır Şartları

4.5.1. Elektrokimyasal Bağıntılar

Katalizörlerde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların hesaplamalarında, gözenekli küresel bir parçacıkta difüzyon – reaksiyon probleminin analitik çözümüne dayanan aglomera (yığılma) model kullanılmıştır [3]. Aglomeralar, üzerine nano Platin partikülleri tutturulmuş karbon partiküllerinden ve polimer elektrolitin ince filminden oluşmaktadır.

Bu modele göre anot katalizör katmanında akım yoğunluğu:

$$i_a = -K_1 \left(c_{H_2}^{agg} - c_{H_2}^{ref} \exp(-K_2 (\Phi_e - \Phi_m - \Delta\Phi_{de,a})) \right) (1 - K_3 \coth K_3) \quad (4.1)$$

$$K_1 = \frac{6\delta_1(1-\varepsilon)FD_{H_2}^{agg}}{(R^{agg})^2} \quad (4.2)$$

$$K_2 = \frac{2F}{RT} \quad (4.3)$$

$$K_3 = \sqrt{\frac{i_{0,a}s}{2Fc_{H_2}^{ref}D_{H_2}^{agg}}} R^{agg} \quad (4.4)$$

Katot tarafı katalizör katmanındaki akım yoğunluğu:

$$i_k = K_4 c_{O_2}^{agg} \left(1 - \sqrt{K_5 \exp(-K_6 (\Phi_e - \Phi_m - \Delta\Phi_{de,k}))} \right) \times \coth \sqrt{K_5 \exp(-K_6 (\Phi_e - \Phi_m - \Delta\Phi_{de,k}))} \quad (4.5)$$

$$K_4 = \frac{12\delta_1(1-\varepsilon)FD_{O_2}^{agg}}{(R^{agg})^2} \quad (4.6)$$

$$K_5 = \frac{i_{0,k}s(R^{agg})^2}{4Fc_{O_2}^{ref}D_{O_2}^{agg}} \quad (4.7)$$

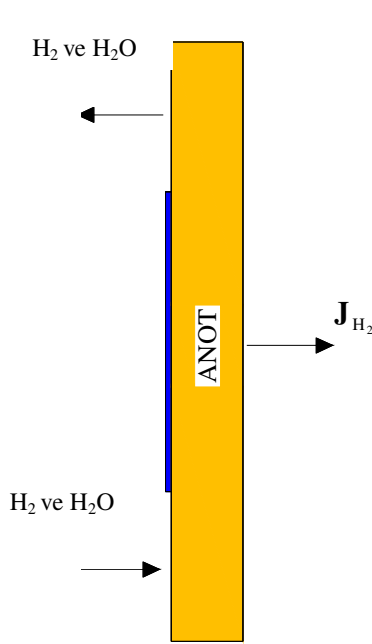
$$K_6 = \frac{0.5F}{RT} \quad (4.8)$$

Aglomera modelde çözünen hidrojen ve oksijen partiküllerinin konsantrasyonu ise aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$c_{H_2}^{agg} = \frac{py_{H_2}}{H_{H_2}} \quad (4.9)$$

$$c_{O_2}^{agg} = \frac{py_{O_2}}{H_{O_2}} \quad (4.10)$$

4.5.2. Anot: Gözenekli Gaz Difüzyon Ortamı



Gaz için kütle korunumu;

$$\nabla \cdot (c_a^g \mathbf{u}) = 0 \quad (4.11)$$

Darcy Yasası;

$$\mathbf{u} = -\frac{k_p}{\mu} \nabla p \quad (4.12)$$

Anottan membrana olan akış (Şekil 4.4);

$$\mathbf{u}_{a-m} c_a^g = \mathbf{J}_{H_2} \quad (4.13)$$

Burada membrana olan hidrojen akış terimi ise;

$$\mathbf{J}_{H_2} = -\frac{\mathbf{I}}{2F} \quad (4.14)$$

Şekil 4.4 : Model anotu.

Gaz konsantrasyonu ise;

$$c_a^g = \frac{p}{RT} \quad (4.15)$$

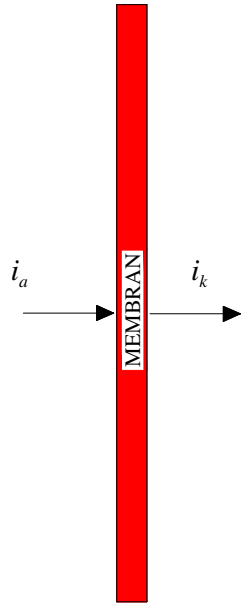
şeklinde kullanılmıştır. H_2 için difüzyif ve konvektif kütle korunumu hesaplanarak elektrotlar içerisindeki gaz konsantrasyon dağılımları bulunur;

$$\nabla \cdot (c_a^g y_{H_2} \mathbf{u} - c_a^g D_{H_2}^{eff} \nabla y_{H_2}) = 0 \quad (4.16)$$

Anot elektrotunda elektrik alanın dağılımı için aşağıdaki denklem kullanılır:

$$\nabla \cdot (-k_e^{eff} \nabla \Phi_e) = 0 \quad (4.17)$$

4.5.3. Polimer Elektrolit Membran



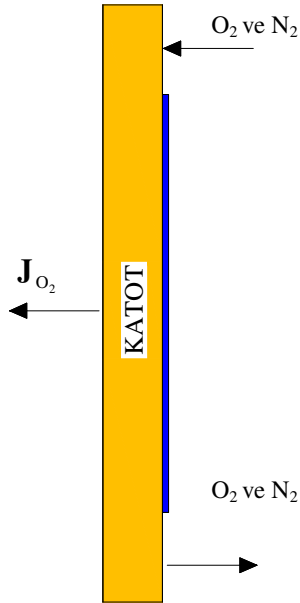
Membran bölgesinde sadece elektrik alan denklemi çözdürülür (Şekil 4.5). Bu denkleme göre membran içerisindeki elektrik alan için:

$$\nabla \cdot (-k_m \nabla \Phi_m) = 0 \quad (4.18)$$

geçerlidir. Buradaki k_m ifadesi membranın proton iletkenliğini göstermekte olup membran içerisindeki su miktarına bağlıdır. Bu modelde membran su konsantrasyonu ve dolayısıyla membran proton iletkenliği literatürdeki çeşitli modellerde olduğu gibi sabit alınmıştır [3,26-28].

Şekil 4.5 : Model membranı.

4.5.4. Katot : Gözenekli Gaz Difüzyon Ortamı



Katod difüzyon ortamında anotta olduğu gibi gaz kütle korunumu ve Darcy yasası kullanılır. Buradaki katottan membrana olan akış (Şekil 4.6):

$$\mathbf{u}_{k,m} c_k^g = \mathbf{J}_{O_2} \quad (4.19)$$

Buradaki oksijen akışı ise aşağıdaki gibidir.

$$\mathbf{J}_{O_2} = \frac{\mathbf{I}}{4F} \quad (4.20)$$

Anot tarafında olduğu gibi difüzyon ve konveksiyon kütle korunumunu yazarsak:

$$\nabla \cdot (c_a^g y_{O_2} \mathbf{u} - c_a^g D_{O_2}^{eff} \nabla y_{O_2}) = 0 \quad (4.21)$$

Şekil 4.6 : Model katodu.

Katod tarafındaki elektrik alan dağılımı da denklem 4.17 kullanılarak çözülür:

4.5.5. Sınır Şartları

Modellemede kullanılan tüm sınır şartları Şekil 4.7’de verilmiştir. Anot tarafından membrana doğru hidrojen akışı, katot tarafından membrana doğru oksijen akışı olmaktadır. Akım yönü ise anottan katota doğrudur. Buna göre sınır şartları şöyledir: Darcy yasası için anot ve katot katalizör katmanında sınır denklemleri;

$$(c_a^g \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n} = \frac{i_a}{2F} \quad (4.22)$$

$$(c_k^g \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n} = \frac{i_k}{4F} \quad (4.23)$$

şeklindedir. Gaz giriş ve çıkışlarında sabit basınç değerleri kullanılmıştır.

Difüzyon ve konveksiyon denkleminde anot ve katot katalizöründe sınır denklemleri;

$$(c_a^g y_{H_2} \mathbf{u} - c_a^g D_H^{\text{eff}} \nabla y_{H_2}) \cdot \mathbf{n} = \frac{i_a}{2F} \quad (4.24)$$

$$(c_k^g y_{O_2} \mathbf{u} - c_k^g D_{O_2}^{\text{eff}} \nabla y_{O_2}) \cdot \mathbf{n} = \frac{i_k}{4F} \quad (4.25)$$

şeklindedir. Anot ve katot gaz girişlerinde sabit konsantrasyon değerleri kullanılmıştır. Çıkışlarda ise referans çalışma değeri 0.7 V ‘da sabit konsantrasyonlar kullanılmış, diğer hallerde konvektif akış terimleri kullanılmıştır

Elektrik alan için anot ve katot katalizör sınır denklemi;

$$(-k_e^{\text{eff}} \nabla \Phi_{e,a}) \cdot \mathbf{n} = i_a \quad (4.26)$$

$$(-k_e^{\text{eff}} \nabla \Phi_{e,k}) \cdot \mathbf{n} = -i_k \quad (4.27)$$

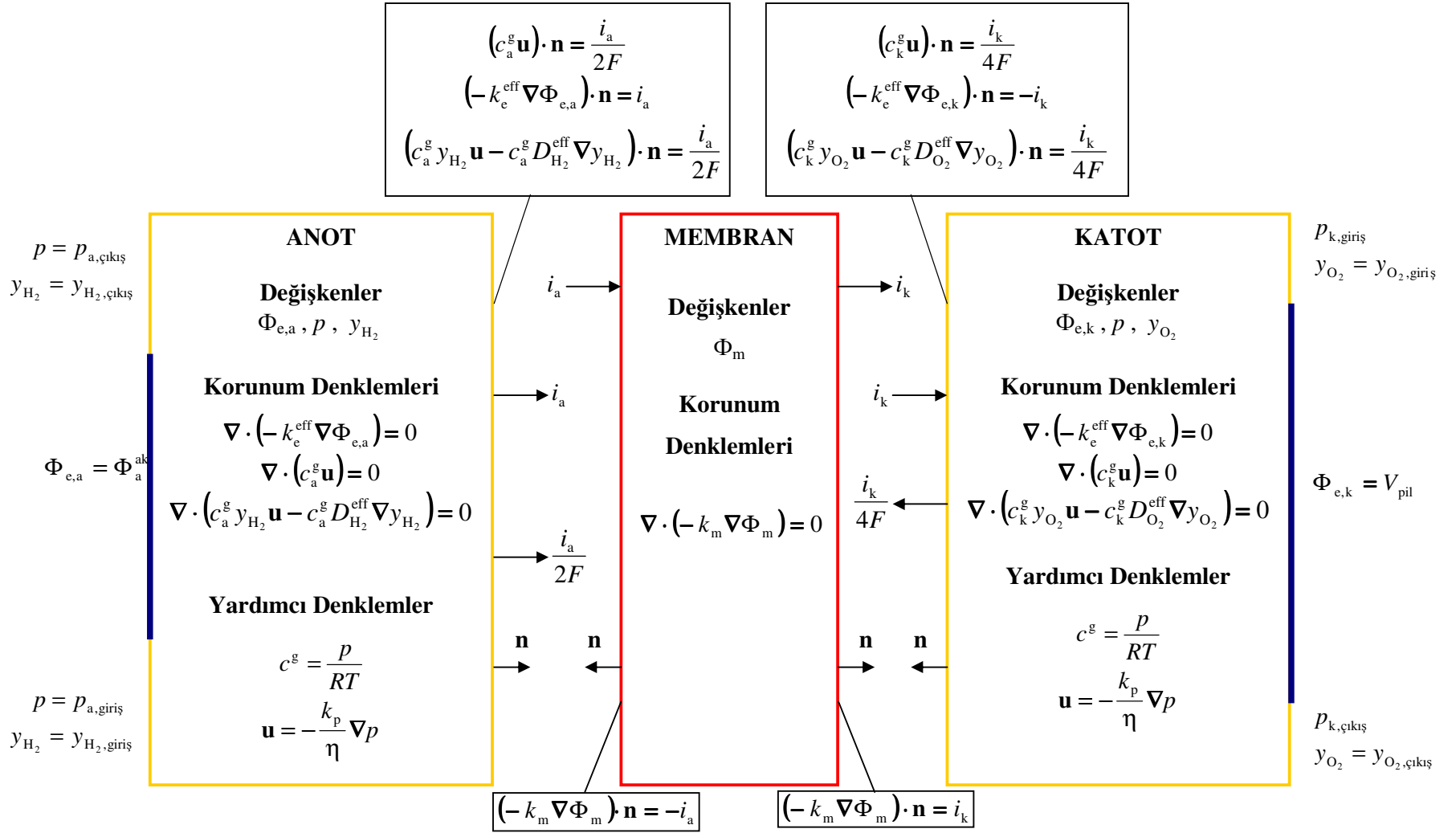
şeklindedir. Çiftkutuplu plakaların temas ettiği sınırlarda sabit voltaj değerleri girilmiştir.

Membran elektrik alan denklemindeki sınır denklemleri anot ve katot tarafı için;

$$(-k_m \nabla \Phi_m) \cdot \mathbf{n} = -i_a \quad (4.28)$$

$$(-k_m \nabla \Phi_m) \cdot \mathbf{n} = i_k \quad (4.29)$$

şeklindedir. Diğer tüm sınır şartları ise yalıtım (veya simetri) seçilmiştir.



Şekil 4.7 : Modellemede kullanılan denklemler ve sınır şartları.

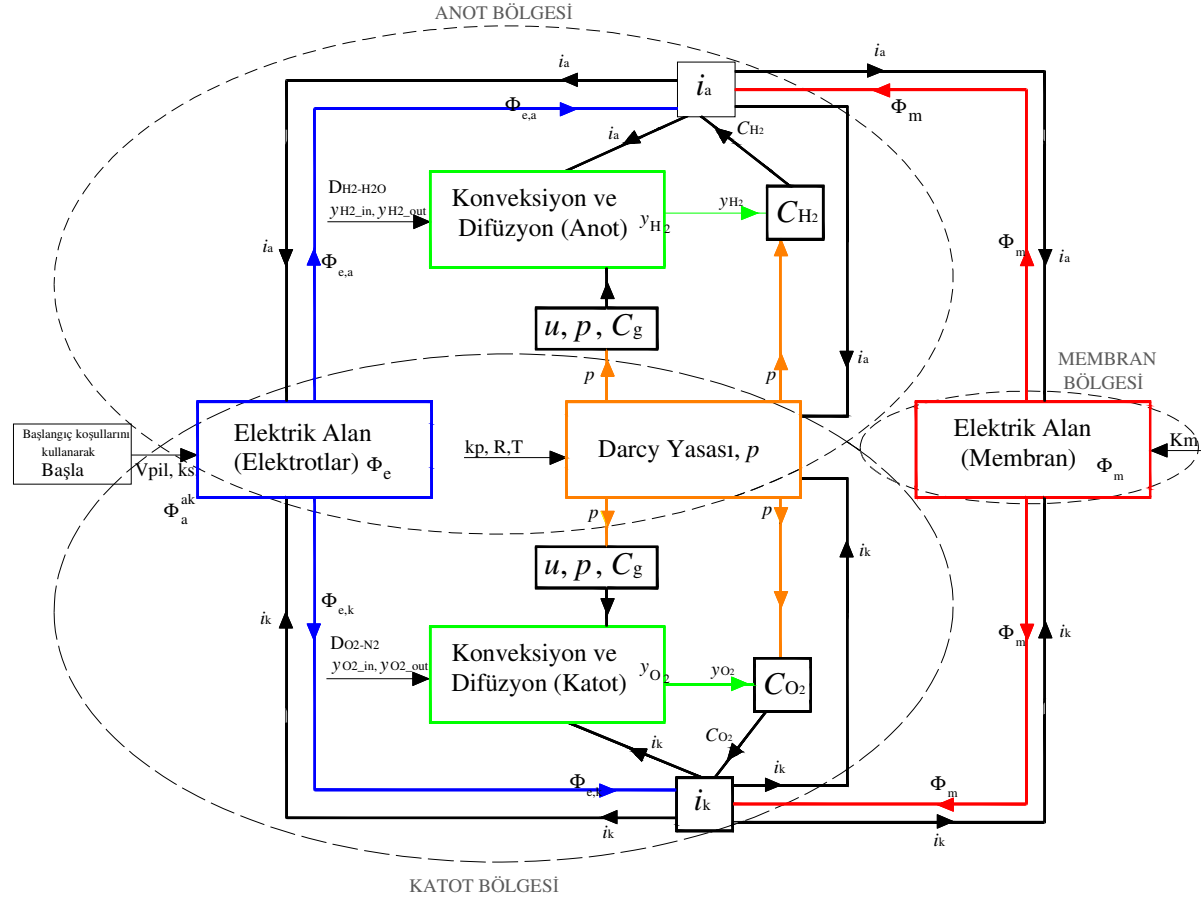
4.6. Modellemede Kullanılan Yöntem

Bölüm 4.5’de açıklanan denklemler ve sınır şartları MATLAB [29] yazılımı algoritması kullanılarak modelleme sonuçları elde edilmiştir. Bu yazılım içinde aşağıdaki denklemler kullanılarak çözüm yapılmıştır:

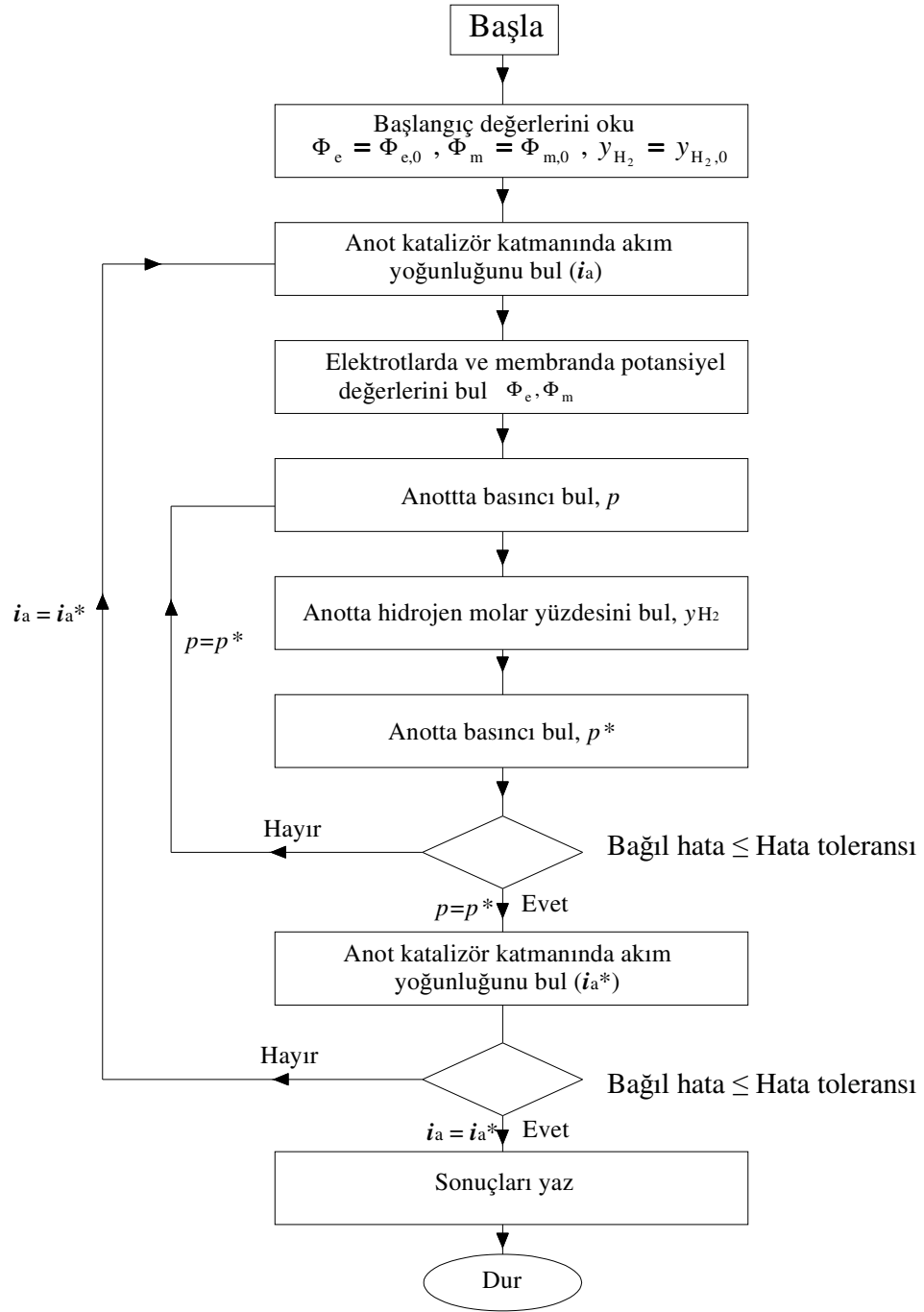
- Darcy Kuralı (p), gözenekli alanda gaz basıncı hesaplamalarında,
- Convection and Diffusion Mass Balance (y_{H_2} ve y_{O_2}), anot ve katotta gaz konsantrasyonu dağılımları hesaplamalarında,
- Conductive Media DC (Φ_e ve Φ_m) ise gerilim dağılımı hesaplamalarında kullanılmıştır.

Modellemede akım yoğunluğunun elde edilmesinde Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da gösterilen yöntem kullanılmıştır. Tüm değişkenler ve dağılımlar hesaplandıktan sonra akım yoğunluğu elde edilmektedir. Katalizör katmanında akım yoğunluğu hesaplanırken denklem 4.30’da gösterildiği gibi akım yoğunluğu değerinin integral ortalaması alınarak tek bir akım yoğunluğu değeri elde edilmiştir.

$$I_{ort} = \frac{1}{h_e} \int_0^{h_e} I(y) dy \quad (4.30)$$



Şekil 4.8: Model döngüsü.



Şekil 4.9: Anot akım yoğunluğu için akış diyagramı.

İlk olarak 1617 elemanlı ağ yapısı seçilmiştir (Şekil 4.10). Daha sonraki eleman sayısı arttırmalarında sonuçların çok fazla etkilenmediği görülmüş seçilen eleman sayısı yeterli kabul edilmiştir. Polarizasyon eğrisi incelemelerinde voltaj değerinin değişim aralığı ve adım büyüklüğü program içerisinde belirtilerek değişen voltaj değerleri için tek seferde çözüm yapılması sağlanmıştır. Referans voltaj değerinde ise voltaj değeri sabit olarak girilmiştir.

P4 1.73 GHz Intel Centrino M işlemci ve 512 MB Ram özelliklerine sahip bir bilgisayarda 1617 eleman sayısı için her bir çözüm 30-40 sn aralığında gerçekleşmiştir.

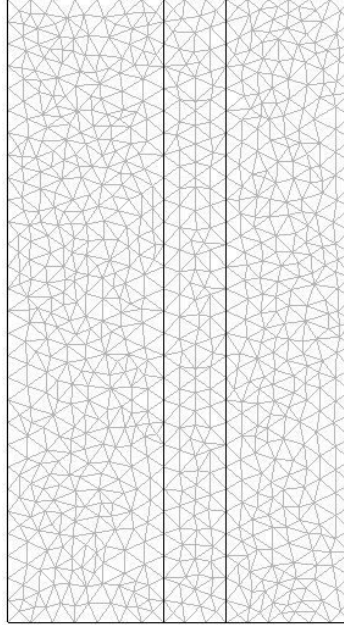
Çözümlemede kullanılan diğer önemli seçimler ise aşağıdaki şekildedir:

- Bağlı hata toleransı 10^{-5} olarak seçilmiş,

$$\text{Bağlı hata} = \left(\frac{1}{N} \sum_i (|E_i| / U_i)^2 \right)^{1/2} \quad (4.31)$$

Burada N serbestlik derecelerinin sayısı, U_i çözüm vektörü ve E_i ise çözüm vektörünün hatasıdır.

- Yakınsama için maksimum iterasyon sayısı 25 olarak seçilmiştir. Bu değere kadar yakınsama sağlanamamışsa program çalışmayı durdurur.



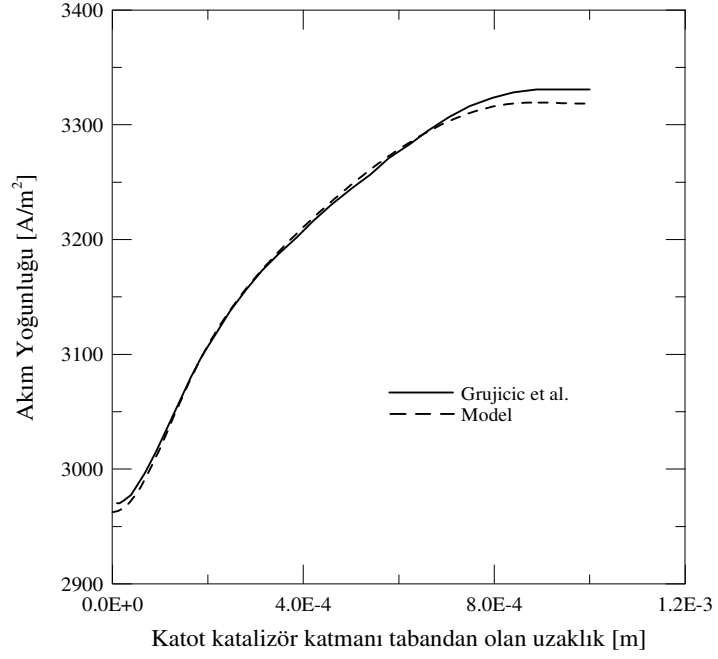
Şekil 4.10 : Çözümlemede kullanılan ağ yapısı.

5. MODELİN SONUÇLARI VE YORUMLAR

Bu bölüm, dört alt bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, oluşturulan modelden elde edilen sonuçların, değerleri referans olarak alınan Grujicic et al. makalesindeki sonuçlara göre doğrulaması yapılmıştır. İkinci bölümde, farklı ağ elemanı sayılarının model sonuçlarına etkisi, Fick yasası yerine Maxwell – Stefan denkleminin kullanılmasının model sonuçlarına etkisi ve Grujicic et al. makalesinde kullanılan difüzyon sabiti ile Cussler'ın önerdiği difüzyon sabitinin sonuçlara etkileri incelenmiş, uygun olanları seçilerek model iyileştirme yapılmıştır. Üçüncü bölümde yapılan incelemelerle elde edilen model sonuçları verilmiş ve son bölümde ise geometri, malzeme ve çalışma parametrelerinin incelendiği parametrik çalışma yapılmıştır.

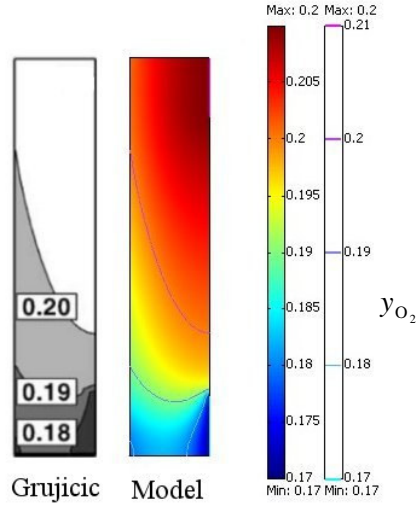
5.1. Model Doğrulama

Bu tez çalışmasında geliştirilen modele temel teşkil eden modelin sonuçlarının literatürle uyumlu sonuçlar verdiğini gösterebilmek ve böylece kullanılacak temel modelin doğrulamasını yapabilmek amacıyla Grujicic et al.'ın optimize edilmiş modelinin sonuçlarıyla bu tez çalışmasında kullanılan temel modelin sonuçları karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır. Bu amaçla, 0.7 V çalışma geriliminde, gaz çıkış konsantrasyonları referans modele göre sabit alınarak yapılan çözümde katot-membran arası akım yoğunluğunun dağılımı Şekil 5.1'de görülmektedir. Görüldüğü gibi her iki modelin sonuçları arasındaki bağıl hata oldukça küçük olup birbirleri ile yeterli bir uyum içersindedirler. Sonuçlar arasında özellikle uç kısımlarda görülen küçük sapmaların önemli ölçüde çözüm sırasında kullanılan ağ yapısındaki farklılıklardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.1 : Akım yoğunluğunun katot katalizör katmanı boyunca değişimi.

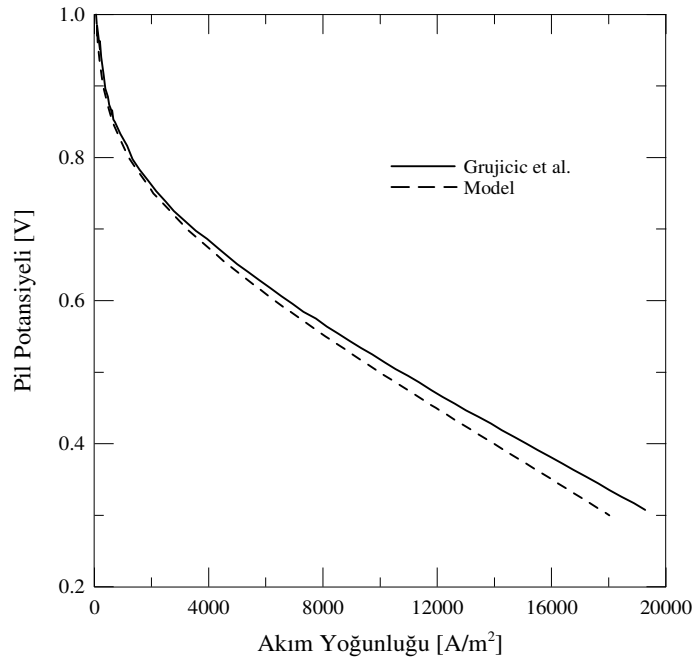
Şekil 5.2’de 0.7 V değerinde aynı çözümde O_2 konsantrasyonlarının karşılaştırması görülmektedir. Konsantrasyon dağılımlarının ve çevre çizgilerinin birbirleri ile tutarlı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2 : O_2 molar yüzdesinin dağılımları.

Şekil 5.3’de, oluşturulan modelden gaz çıkışlarında konvektif akış girilerek yapılan çözüm sonucu elde edilen ve [3] çalışmasında elde edilen polarizasyon eğrilerinin

karşılaştırması verilmiştir. İki eğri arasında özellikle yüksek akım yoğunluklarında bir farkın olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni [3] makalesinde sınır koşulu olarak hidrojen ve oksijenin çıkış gaz konsantrasyonları sabit kabul edilirken bu tezde önerilen modelde gaz çıkış kanalları için daha gerçekçi olan konvektif akış sınır koşullarının kullanılmış olmasıdır. Referans makalede sadece 0.7V değeri için hidrojen ve oksijenin çıkış gaz konsantrasyonu değerleri verilmiş olduğundan aynı sınır koşullarını deneme imkanı olamamaktadır.



Şekil 5.3 : Model ve Grujicic et al. polarizasyon eğrilerinin karşılaştırması.

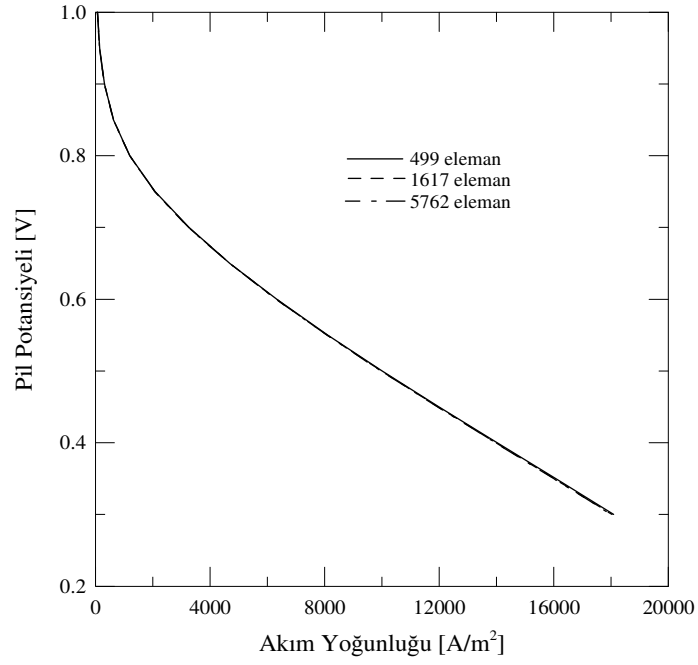
5.2. Model İrdeleme ve Tezde Kullanılan Model

Bu bölümde; doğrulaması önceki bölümde tamamlanan temel model üzerinde çeşitli irdellemeler ve gerekli iyileştirmeler hedeflenmiştir. Model üzerinde yapılan iyileştirmelerin modelin sonuçları üzerindeki etkilerini net olarak ortaya koyabilmek amacıyla temel modelde her seferinde aşağıda başlıklar halinde sunulan incelemelerden sadece biri yapılarak modelin diğer kısımları değişmeden bırakılmış, böylelikle sadece ele alınan tür değişikliğin etkileri gözlenebilmiştir.

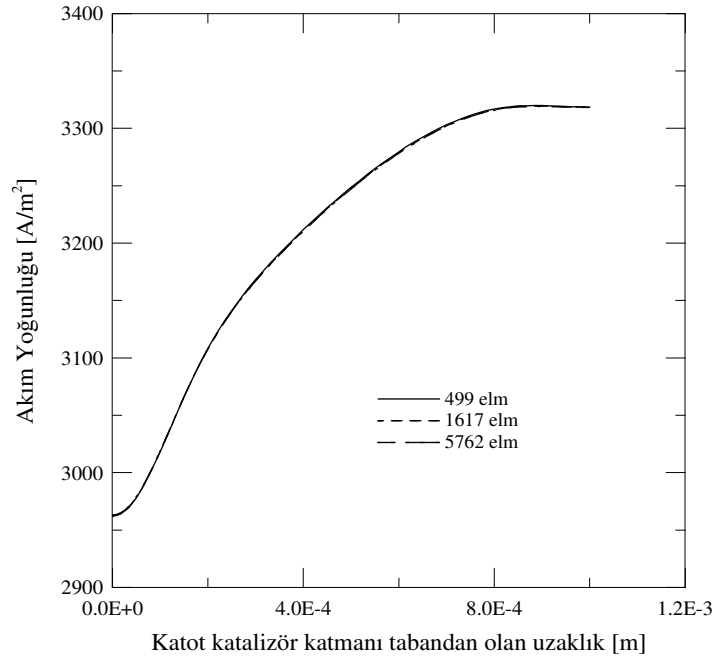
5.2.1. Ağ Yapısı

Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te ağ yapısında eleman sayısına göre değişikliğin sonuçlar üzerindeki etkileri görülmektedir. 499 elemanlı bir ağ yapısı ile 5762 elemanlı bir ağ

yapısı arasında çok küçük farklar görülmektedir. Eleman sayısının artması çözüm süresini geciktirmesi sebebiyle 1617 eleman sayılı ağ yapısının kullanımı tercih edilmiştir.



Şekil 5.4 : Ağ yapısının değişiminin V-I eğrisine etkisi.



Şekil 5.5 : Ağ yapısının değişiminin katot katalizöründe akım yoğunluğuna etkisi.

5.2.2. Farklı Difüzyon Katsayılarının Sonuçlar Üzerindeki Etkileri

Literatürde yapılan çalışmalarda farklı difüzyon denklemleri kullanılmıştır. Bu bölümde, literatürde en çok görülen ve E.L.Cussler [30] tarafından kullanılan difüzyon katsayısının, Grujicic et al. difüzyon katsayısı ile karşılaştırılması incelenmiştir. Basınç ve sıcaklık düzeltmesi ile Cussler difüzyon denklemi aşağıda görüldüğü şekildedir.

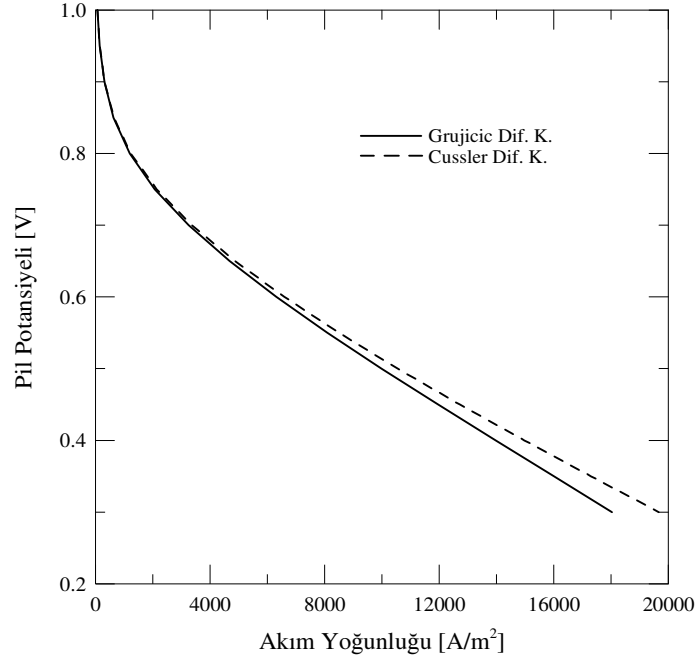
$$D_{ij} = D_{ij}^0(T_0, p_0) \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \quad (5.1)$$

Bu denklemde kullanılan deneysel ikili difüzyon katsayılarının (D_{ij}^0), p_{atm} basınç ve referans sıcaklıktaki (T_0) değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1 : İkili difüzyon katsayıları ve referans sıcaklıklar.

Gaz Çifti	Referans Sıcaklık, T_0 [K]	İkili difüzyon katsayıları $D_{ij}(T_0, p_0)$ [m^2/s]
$D_{H_2-H_2O}^0$	307.1	9.15×10^{-5}
$D_{O_2-N_2}^0$	293.2	2.2×10^{-5}

Şekil 5.6’da iki farklı difüzyon katsayısının sonuçlara etkileri görülmektedir. Cussler difüzyon katsayısının basınç ve sıcaklık değişimlerine karşı daha duyarlı olması sebebiyle daha doğru sonuçlar verdiği düşünüldüğünden Cussler difüzyon katsayılarının kullanımı uygun görülmüştür.



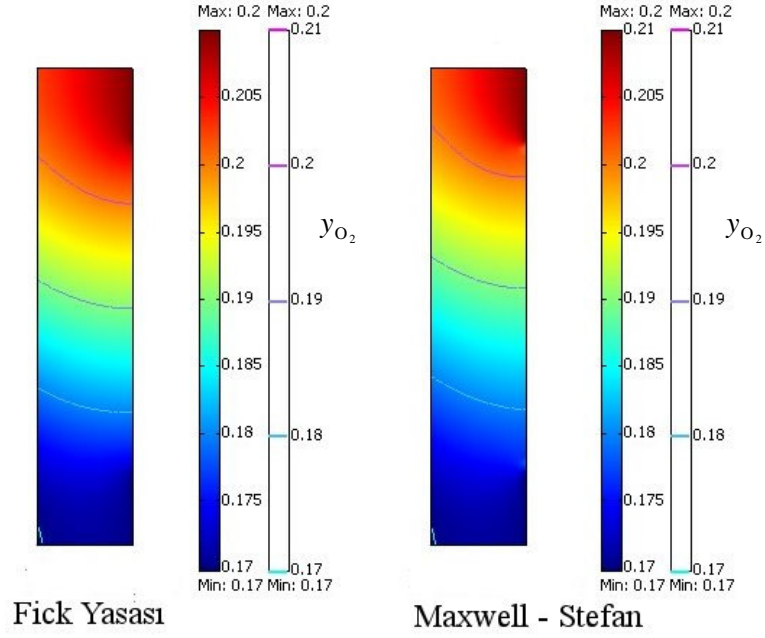
Şekil 5.6 : Farklı difüzyon katsayılarının modele etkisi.

5.2.3. Farklı Difüzyon Denklemlerinin Sonuçlarının Karşılaştırılması

Referans modelde kullanılan Fick yasası sadece konsantrasyon farkına bağlı olarak gerçekleşen difüzyonu incelerken Maxwell–Stefan denklemi konsantrasyon farkına ilave olarak basınç ve sıcaklık farkına bağlı difüzyonu da incelemektedir. Bu iki denklemin kullanılması durumunda ortaya çıkan O_2 dağılımları Şekil 5.7’de görülmektedir. Maxwell-Stefan denklemi ile yapılan çözümlerde, Grujicic difüzyon katsayısı kullanımında problem yaşandığı için bu çözümde Cussler’ın difüzyon katsayıları kullanılmıştır. Oluşturulan modelde eşsıl (izotermal) inceleme yapılmış olmasından dolayı Maxwell-Stefan denklemi ile yapılan çözümde sadece konsantrasyon ve basınç farkı ile oluşan difüzyon etkin olmuştur. Maxwell-Stefan kullanımında basıncın etkisi ile O_2 konsantrasyonunun çıkış kısmına doğru seyrilmesi Fick yasasına göre daha erken gerçekleşmiştir. $i=H_2$, $j=H_2O$ için :

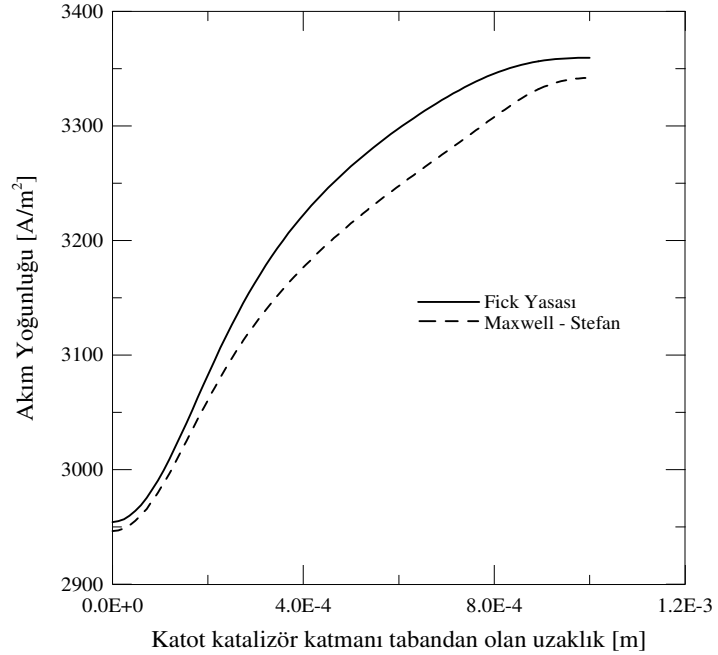
$$\text{Fick Yasası} \quad \nabla \cdot (c^g y_i \mathbf{u} - c^g D_{ij}^{\text{eff}} \nabla y_i) = 0 \quad (5.2)$$

$$\text{Maxwell Stefan} \quad \nabla \cdot \left(-\rho w_i \sum \left(D_{ij} \nabla y_j + (y_j - w_j) \frac{\nabla p}{p} \right) + \rho w_i \mathbf{u} \right) = 0 \quad [31] \quad (5.3)$$



Şekil 5.7 : Maxwell- Stefan ve Fick yasası kullanılmasının O_2 dağılımına etkisi.

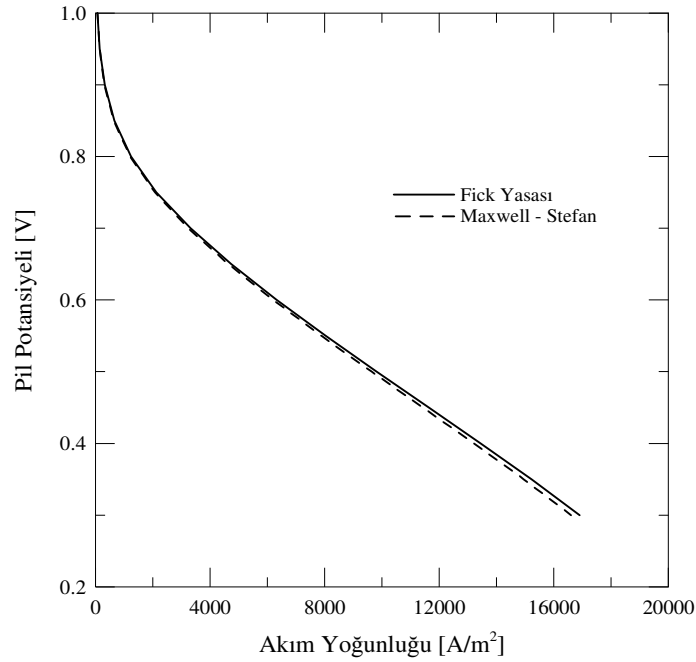
Şekil 5.7’de yapılan incelemenin katot katalizör katmanındaki değişimi daha net bir biçimde Şekil 5.8’de görülmektedir.



Şekil 5.8 : Katot katalizör katmanında O_2 molar yüzdesi dağılımları.

O_2 dağılımlarının farklılıklar göstermesine rağmen iki çözüm sonucunda birbirine oldukça benzer polarizasyon eğrileri elde edilmiştir (Şekil 5.9). Bu sonuçlardan

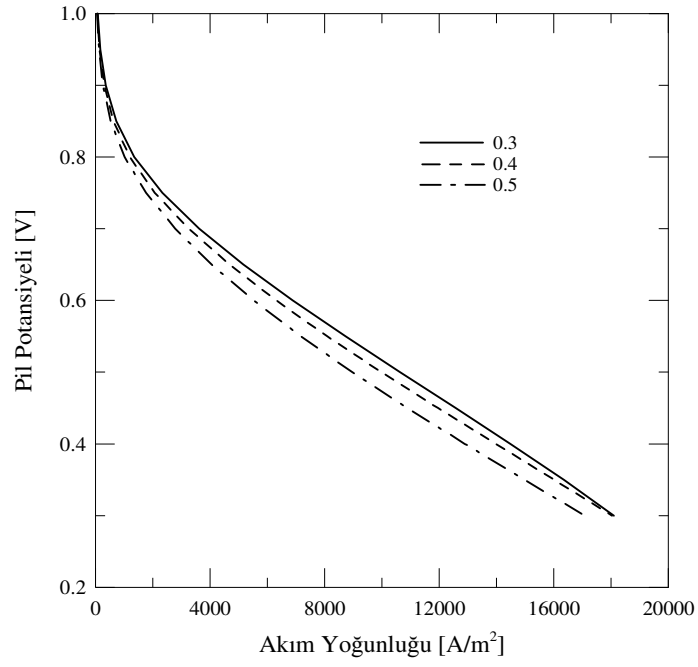
Maxwell–Stefan denklemi kullanılarak yapılan çözümün daha doğru olduğu şüphesiz doğrudur. Fakat Maxwell–Stefan denkleminin çözüm için uzun süreler gerektirmesi, bu çalışmanın hassas sonuçlar elde etmekten daha çok parametrik inceleme amacını taşıması ve karşılaştırmada oldukça birbirine yakın sonuçlar elde edilmesi nedeniyle parametrik çalışmada Fick yasasının kullanılması uygun görülmüştür.



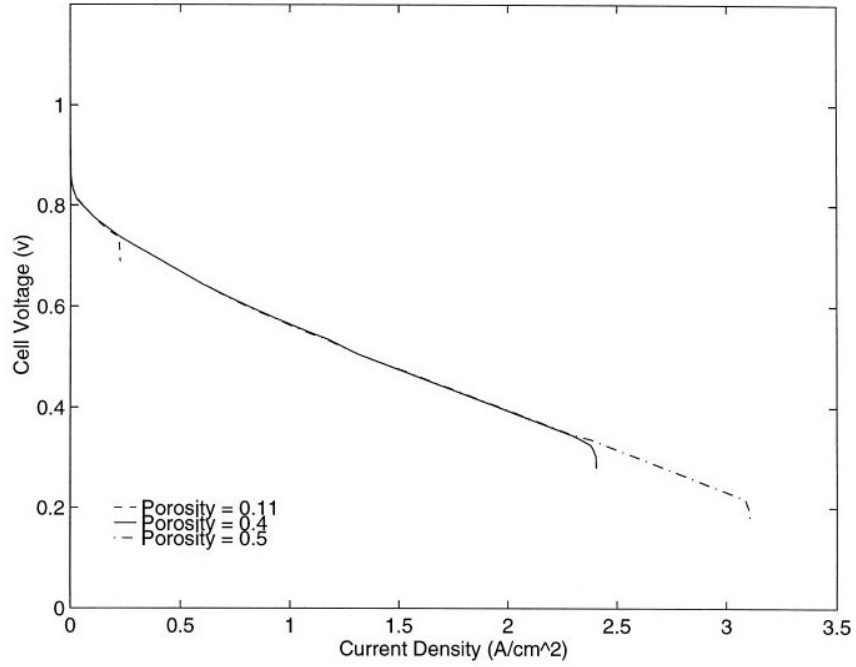
Şekil 5.9 : Fick yasası ve Maxwell-Stefan kullanılması durumunda polarizasyon eğrisi.

5.2.4. Elektrot Gözenekliliğinin Etkisi

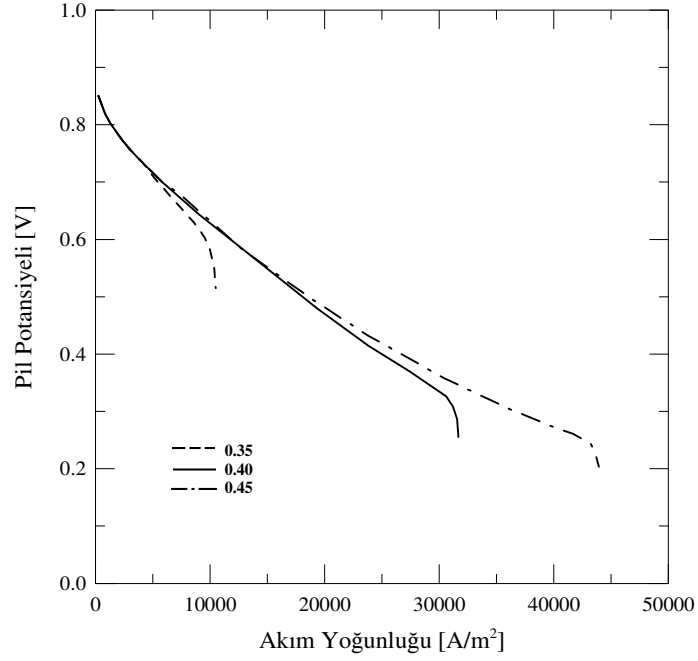
Grujicic et al. makalesinde verilen Darcy denkleminde ε gözeneklilik katsayısı görülmemektedir. Gözeneklilik katsayısı Darcy denkleminde kullanılmadan sadece elektrokimyasal ifadelerde gözönüne alınarak çözüm yapılması durumunda gözenekliliğin polarizasyon eğrisi üzerinde beklenen değişimi vermediği görülmüştür (Şekil 5.10). Fakat literatürde yapılan çalışmalar da elektrot gözenekliliğinin azaltılmasıyla, polarizasyon eğrisinde akım arttıkça daha erken sapma gözlenmiştir (Şekil 5.11, Şekil 5.12), [32,33]. Bu tezde oluşturulan modelde Darcy denkleminde ε katsayısının eklenmesi durumunda ε değişiminin polarizasyon eğrisine etkisi Şekil 5.13’de verilmiş olup literatürdeki çalışmalarla daha uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Gözenekliliğin azaltılması ile boş hacim azalacağı için gazın boşlukları doldurması ve akım düşmesi daha erken gerçekleşir.



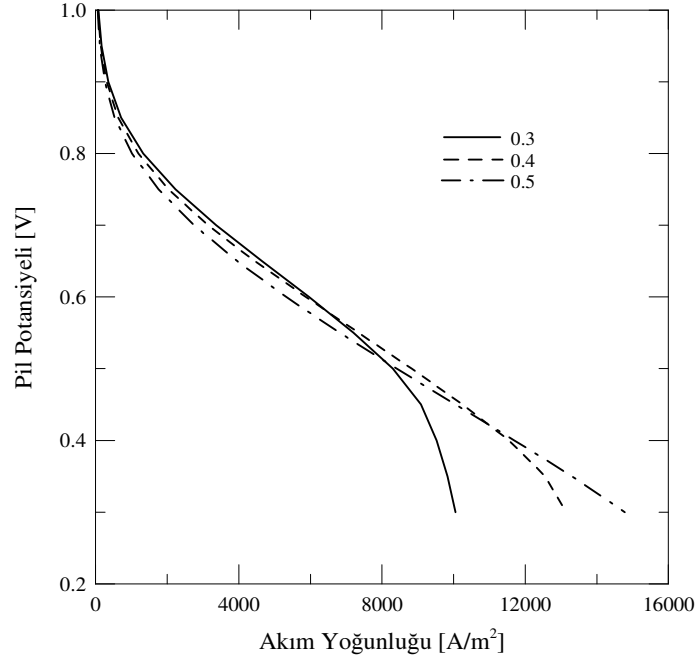
Şekil 5.10 : ε ile çarpılmadan önce ε değişiminin polarizasyon eğrisine etkisi.



Şekil 5.11: Literatürde yapılan bir ε incelemesi [4].

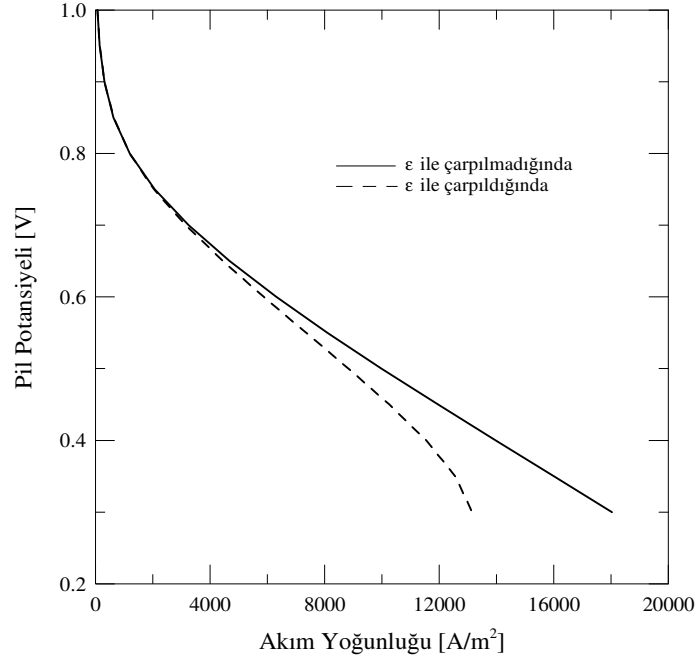


Şekil 5.12: Literatürde yapılan bir ε incelemesi [5].



Şekil 5.13 : ε ile çarpıldıktan sonra ε değişiminin polarizasyon eğrisine etkisi.

ε kullanılması veya kullanılmaması durumunda elde edilen polarizasyon eğrileri aralarındaki fark Şekil 5.14'de görülmektedir. ε katsayısı kullanılması durumunda akım yoğunluğu daha düşük çıkmıştır.

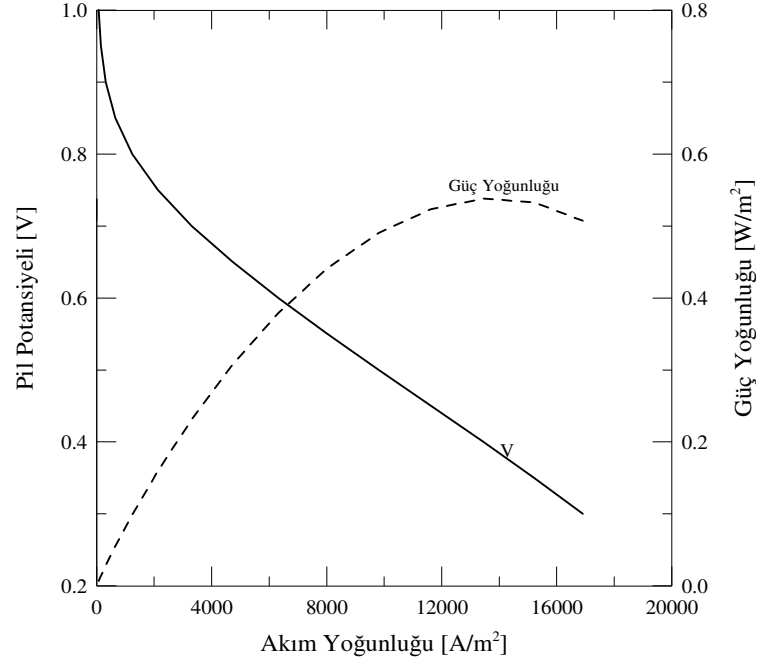


Şekil 5.14 : ϵ' un polarizasyon eğrisine etkisi.

Bu bölümde yapılan incelemeler sonucunda ağ yapısı için 1617 elemanlı ağ yapısı, difüzyon katsayısı olarak sıcaklık ve basınç değişimlerine daha duyarlı olan Cussler difüzyon katsayısı, difüzyon denklemi olarak Fick Yasası seçilmiştir. Önceki çalışmalarla daha tutarlı sonuçlar vermesi sebebiyle Darcy denklemi içinde ϵ katsayısı kullanılması uygun görülmüştür.

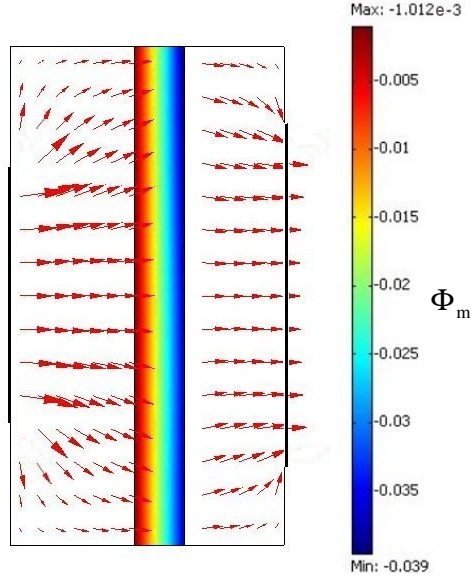
5.3. Tezde Oluşturulan Modelin Sonuçları

Bölüm 5.2'deki incelemeler sonucunda yapılan değişikliklerle elde edilen model için polarizasyon ve güç-akım eğrisi Şekil 5.15'de görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi en iyi güç 0,7 V civarında elde edilmektedir. Ayrıca şekilde aktivasyon kayıpları bölgesi ve ohmik kayıplar bölgesi görülebilmektedir.



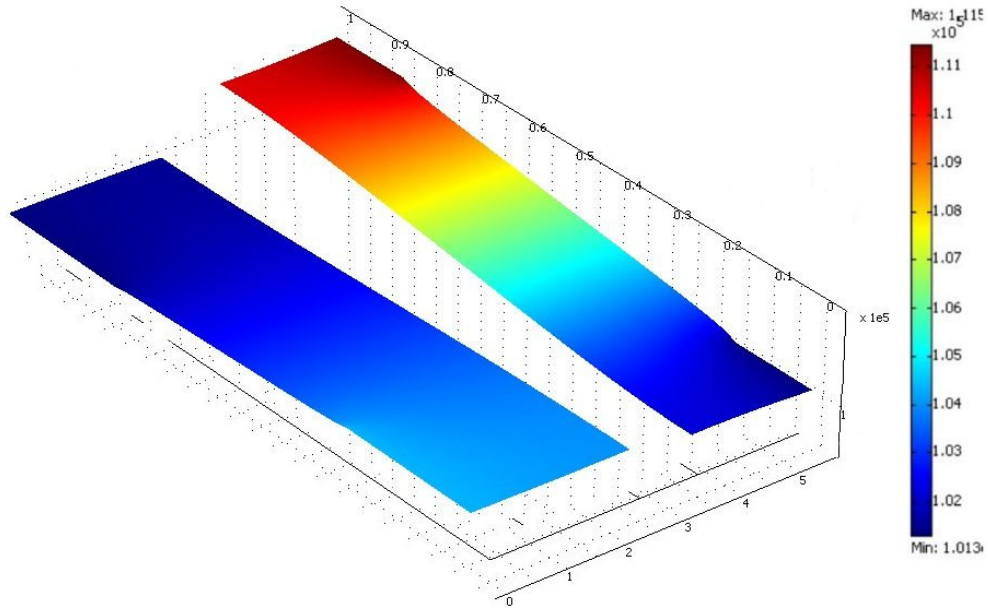
Şekil 5.15 : Polarizasyon ve güç – akım eğrisi.

Şekil 5.16, 0,7V'da elektriksel akım yoğunluğunun dağılımını vektörel olarak göstermektedir. Şekilde de görülebileceği gibi akımın yönü anottan katoda doğrudur. İki kutuplu plakaların temas ettiği anotun solunda ve katotun sağındaki sınırlarda akım yoğunlukları daha yüksektir. Ayrıca şekilde membran potansiyelinin dağılımı görülmektedir. Beklenildiği gibi potansiyel membranın anot tarafında düşük katot tarafında yüksektir [4].



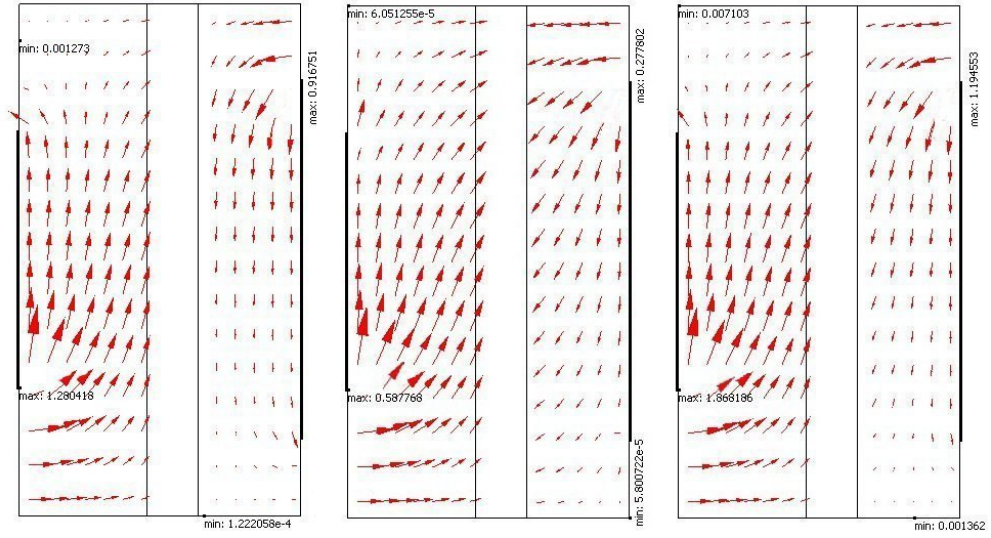
Şekil 5.16 : Elektrotlarda elektriksel akım yoğunluğu dağılımı ve membranda elektriksel potansiyel dağılımı.

Şekil 5.17’de elektrotlarda basınç dağılımı görülmektedir. Katot giriş basıncının anot giriş basıncından yüksek olduğu görülebilmektedir.

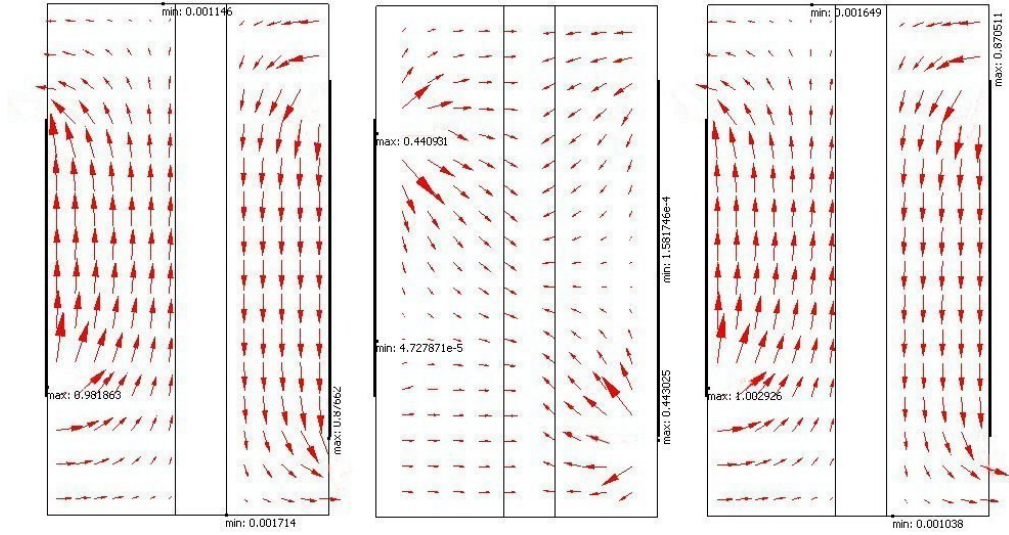


Şekil 5.17 : Elektrotlarda basınç dağılımı.

Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da sırasıyla 0.3 V ve 0.7 V değerlerinde, anot tarafında H_2 ve katot tarafında O_2 gazlarının konvektif, difüzyif ve toplam akışlarının yönleri ve şiddetleri görülmektedir. Konvektif akışlarda, akışın basınçla değişiminin etkin olması ve voltaj değişimlerinden dolayı olarak etkilenmesinden dolayı iki voltaj değeri arasında çok büyük bir değişim olmamıştır. Fakat difüzyon ile oluşan akış, konsantrasyon vasıtasıyla doğrudan voltaj değişiminden etkilendiği için difüzyif akım yüksek akımlarda daha fazla etkindir. İki durumda da toplam akılar içerisinde konvektif akılar daha baskındır.

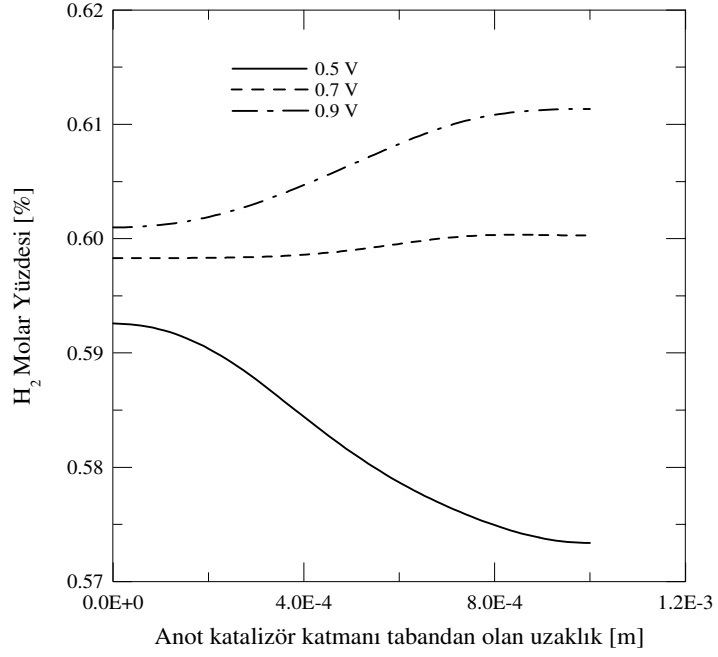


Şekil 5.18 : 0.3 V'ta H_2 ve O_2 için sırasıyla konvektif, difüzyif ve toplam akılar.



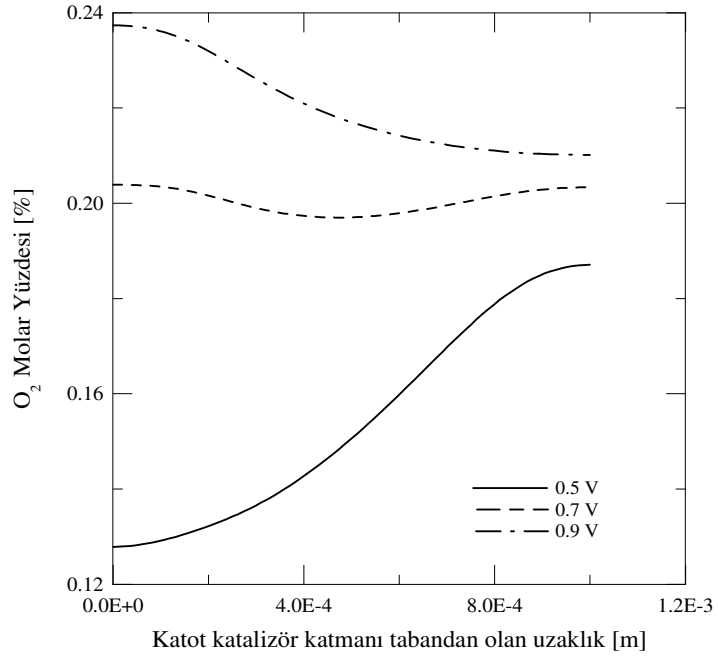
Şekil 5.19 : 0.7 V'ta H_2 ve O_2 için sırasıyla konvektif, difüzyif ve toplam akılar.

Şekil 5.20'de seçilen üç farklı voltaj durumu için anot katalizör katmanındaki H_2 molar yüzde dağılımları görülmektedir. Düşük voltaj değerinde (yüksek akım yoğunluğunda) H_2 gazı hızlı bir şekilde tüketildiği için ani bir düşüş gözlenmektedir. 0.9 V değerinde elektrotun üst kısımlarında H_2 konsantrasyonu biraz fazladır. İkisinin ortası en ideal durumdur.



Şekil 5.20 : Anot katalizör katmanında farklı voltaj değerleri için H_2 molar yüzdesi dağılımı.

Aynen H_2 dağılımlarında olduğu gibi katot katalizör katmanındaki O_2 dağılımı da yüksek akım değerinde ani düşüş göstermekte, daha düzgün bir dağılım gösteren 0.7 V değerinin daha uygun çalışma voltajı olduğu görülmektedir (Şekil 5.21) .



Şekil 5.21 : Katot katalizör katmanında farklı voltaj değerleri için O_2 molar yüzdesi dağılımı.

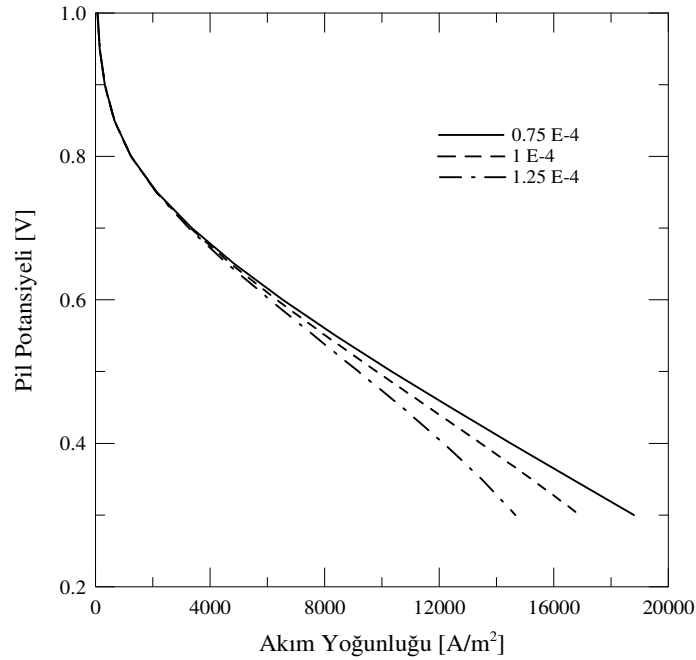
5.4. Geliştirilen Modelle Parametrik İnceleme

Parametrik inceleme için seçilen parametreleri karışıklık olmaması amacıyla geometrik, malzeme ve çalışma parametreleri olarak üç kısma ayırabiliriz. Parametrik çalışma yapılırken seçilen değişken hariç diğer değişkenler için referans değerler kullanılmıştır.

5.4.1. Geometrik Parametreler

5.4.1.1. Elektrot Uzunluğunun Etkisi

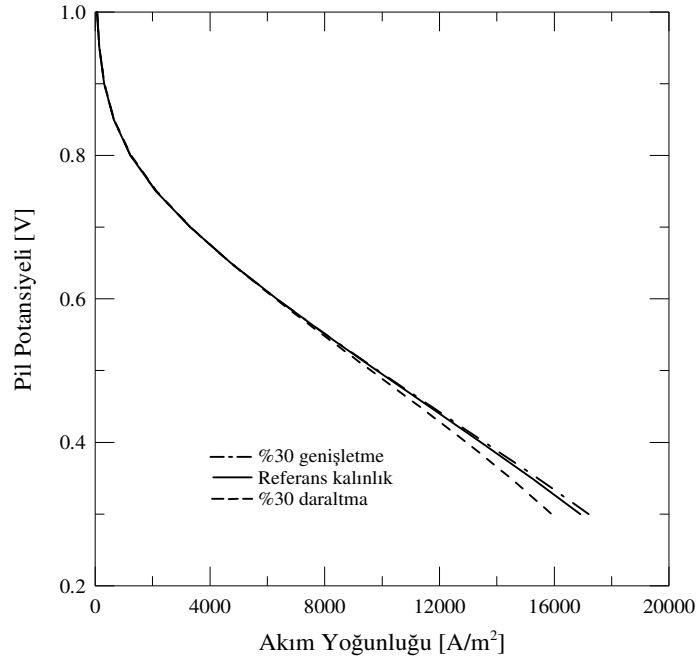
Şekil 5.22’de farklı elektrot uzunlukları için polarizasyon eğrisinin değişimi görülmektedir. Elektrot boyu büyüdükçe aynı voltaj için akım değerinde düşme olmaktadır. Bu uzunluklarda giriş ve çıkış kanalları arasındaki basınç düşümü sabit tutulduğu için daha kısa uzunlukta daha fazla gaz akışı elde edilir ve daha iyi performans elde edilir. Bu sebeple daha küçük boyda sahip elektrotlardan daha fazla akım yoğunluğu elde edilebilir [3].



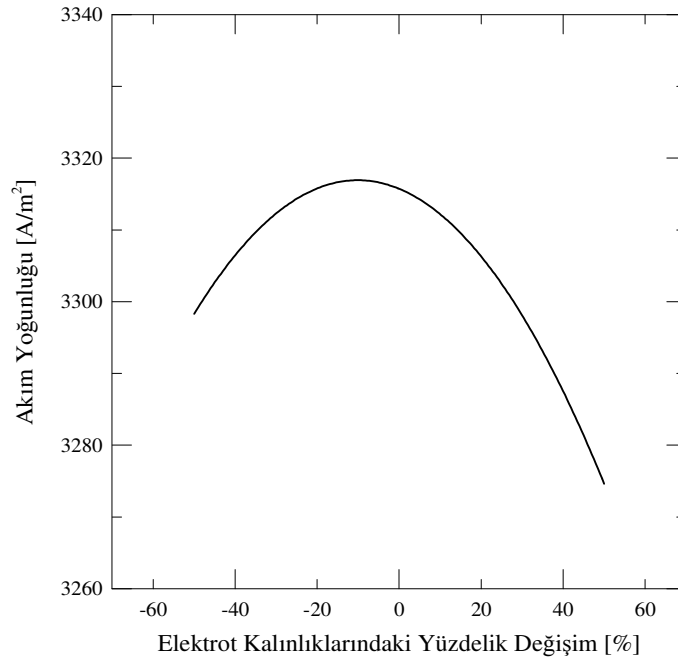
Şekil 5.22 : Elektrot uzunluğunun polarizasyon eğrisine etkisi.

5.4.1.2. Elektrot Kalınlığının Etkisi

Şekil 5.23’de elektrot kalınlıklarında yapılan yüzdelerik değışimlerin polarizasyon eğrisine etkisi görölmektedir. 0.7 V çalışma voltajında elektrot kalınlıkları değışiminin performansa etkisi Şekil 5.24’te görölmektedir.



Şekil 5.23 : Elektrot kalınlıklarının değışiminin polarizasyon eğrisine etkisi.

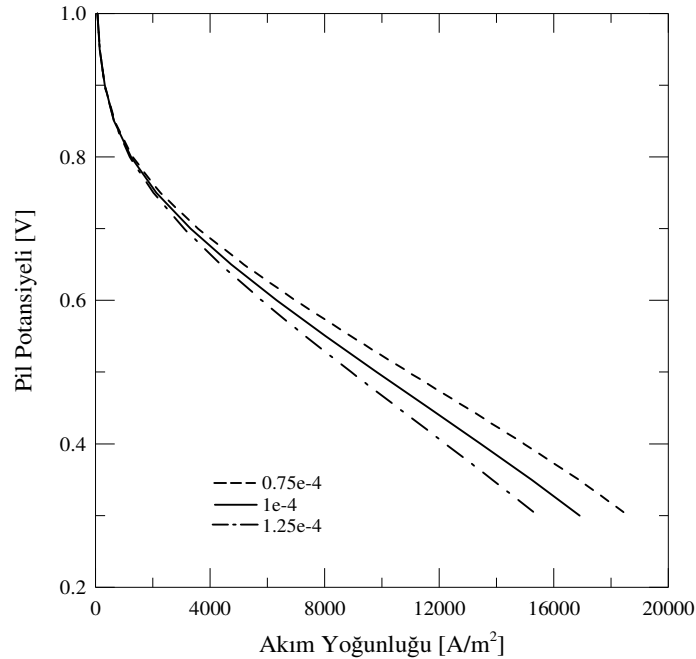


Şekil 5.24 : 0.7 V’da elektrot kalınlığına göre performansın değışimi.

Elektrot kalınlıklarının değiştirilmesi durumunda çok büyük fark ortaya çıkmamaktadır. Fakat elektrot kalınlığının fazla büyümesi durumunda gaz, elektrot giriş ve çıkışı arasında en kısa yolu izleyecektir ve katalizör katmanına geçen gaz akışı düşecektir. Fazla düşürülmesinde ise gazın akış kanalının kesiti küçüleceği için gaz akışına olan direnç artacak belli bir değerden sonra performans düşmeye başlayacaktır [3]. Şekil 5.24'te, elektrot kalınlıklarında yapılan arttırmanın elde edilen akımı düşürdüğü fakat elektrot kalınlıklarını daraltmanın ise %20 daralma değerine kadar akım yoğunluğunu arttıracağı görölmektedir. Daha sonra akış kesiti çok fazla daraldığından akım yoğunluğu düşmeye başlamıştır.

5.4.1.3. Membran Kalınlığının Etkisi

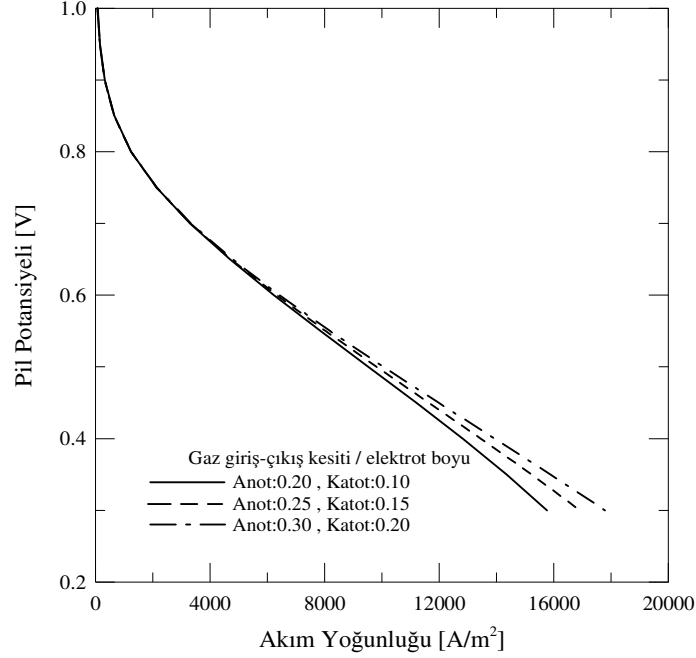
Membran kalınlığının azaltılması durumunda membranda oluşan direnç kayıpları azaldığı için aynı voltaj değeri için daha yüksek akım yoğunlukları elde edilir (Şekil 5.25). Ayrıca ince membran kullanılması durumunda anot tarafından katoda geçen su miktarı artacak ve membranın su ihtiyacı azalacaktır. Buradaki şekilde de görüldüğü gibi ince film membranlar yakıt pilleri için daha avantajlıdır.



Şekil 5.25 : Membran kalınlığının polarizasyon eğrisine etkisi.

5.4.1.4. Gaz Akış Kanallarının Etkisi

Şekil 5.26’da gaz giriş-çıkış kanalı/elektrot boyu oranının polarizasyon eğrisine etkisi görülmektedir. Gaz giriş kanallarının büyük olması durumunda difüzyon katmanına giren gaz miktarı artacağı için daha iyi performans elde edilmiştir.

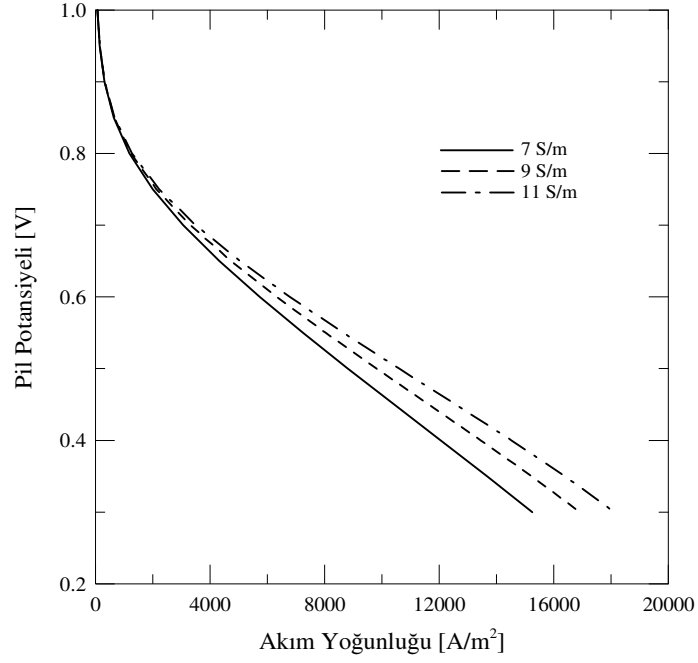


Şekil 5.26 : Gaz giriş-çıkış kanalı boyu/elektrot boyu oranının polarizasyon eğrisine etkisi.

5.4.2. Malzeme Parametreleri

5.4.2.1. Membran İletkenliğinin Etkisi

Membran direnci yakıt pili içerisinde oluşan en büyük kayıplardan biridir. Membran iletkenliğinin artırılması bu kaybı azaltacağı için daha iyi performans elde edilir (Şekil 5.27). Membran iletkenliği birebir membran içerisindeki su oranı ile bağlantılıdır. Membran iletkenliğinin artırılması için membranda tutulan su miktarı artırılmalıdır. Bu konu üzerinde sürekli iyileştirmeler yapılmaktadır.

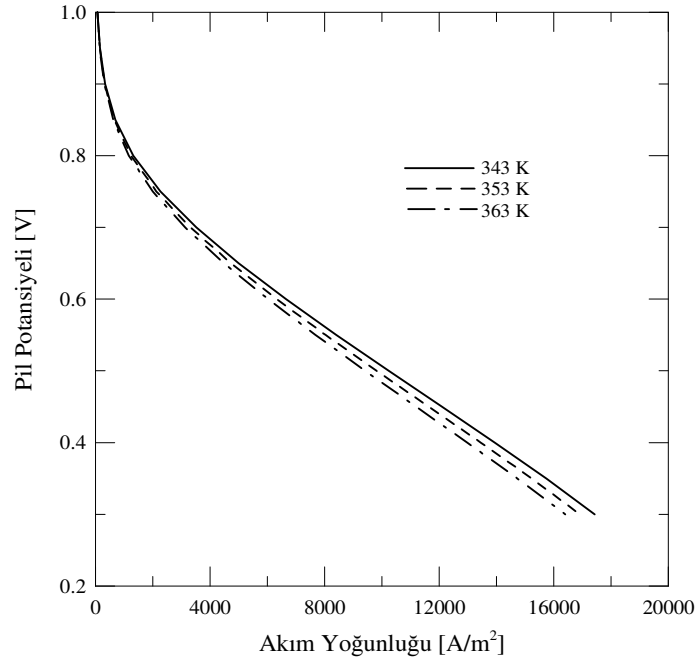


Şekil 5.27 : Membran iletkenliğinin polarizasyon eğrisine etkisi.

5.4.3. Çalışma Parametreleri

5.4.3.1. Sıcaklık

Şekil 5.28 'de sıcaklığa bağlı olarak polarizasyon eğrisindeki değişim görülmektedir.

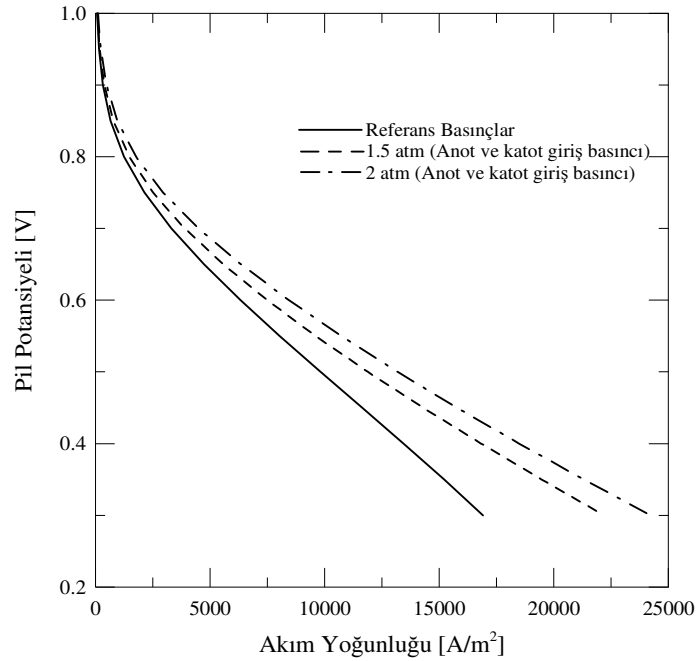


Şekil 5.28 : Sıcaklık değişiminin polarizasyon eğrisine etkisi.

Nernst ifadesine (Denklem 3.22) göre sıcaklığın artması ile pil gerilimi artacak akım yoğunluğu düşecektir. Bu çerçevede Şekil 5.28’de görülen sonuçlar Nernst ifadesi ile uyumludur. Ancak deneysel gözlemler sıcaklığın artması ile tersine daha yüksek akım yoğunluklarının ortaya çıktığını göstermektedir [34].

5.4.3.2. Basınç

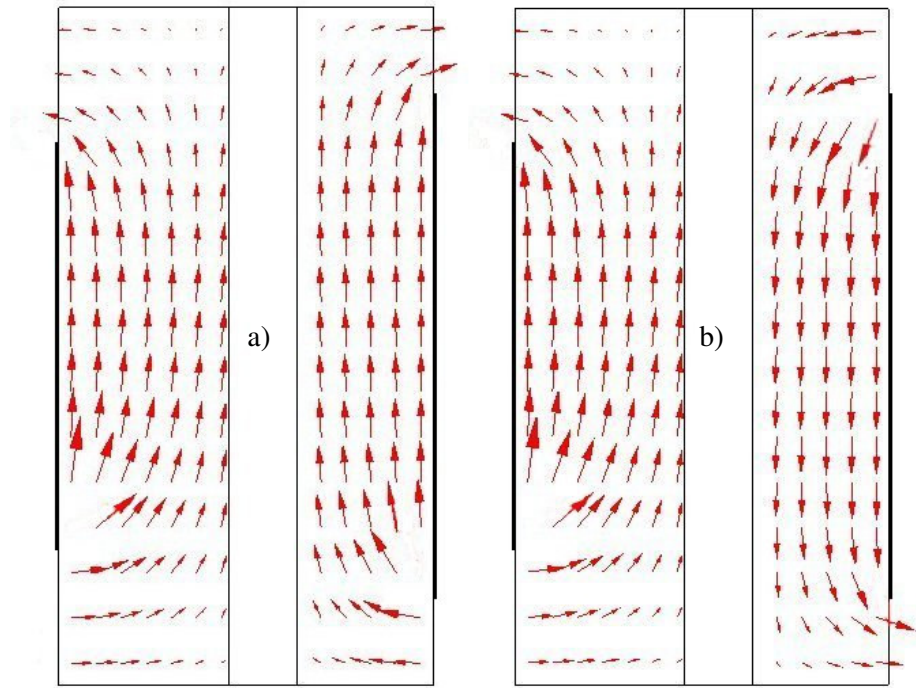
Şekil 5.29’da çıkış basıncı sabit tutularak giriş basıncının artırılması durumunda polarizasyon eğrilerindeki değişim görülmektedir. Anot ve katot tarafının gaz giriş basınçlarının artması yakıt pilinden elde edilen performansı arttırmaktadır.



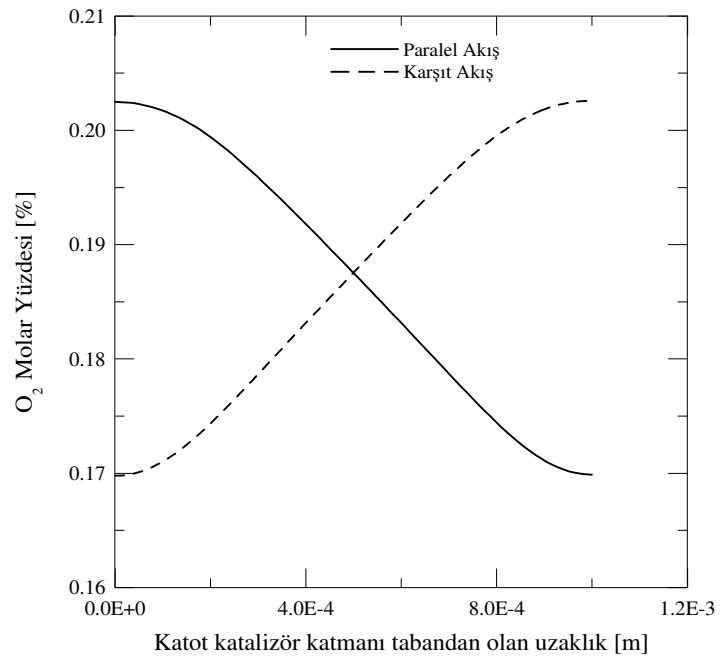
Şekil 5.29 : Basınç değişiminin polarizasyon eğrisine etkisi.

5.4.3.3. Akış Dizaynının Etkisi

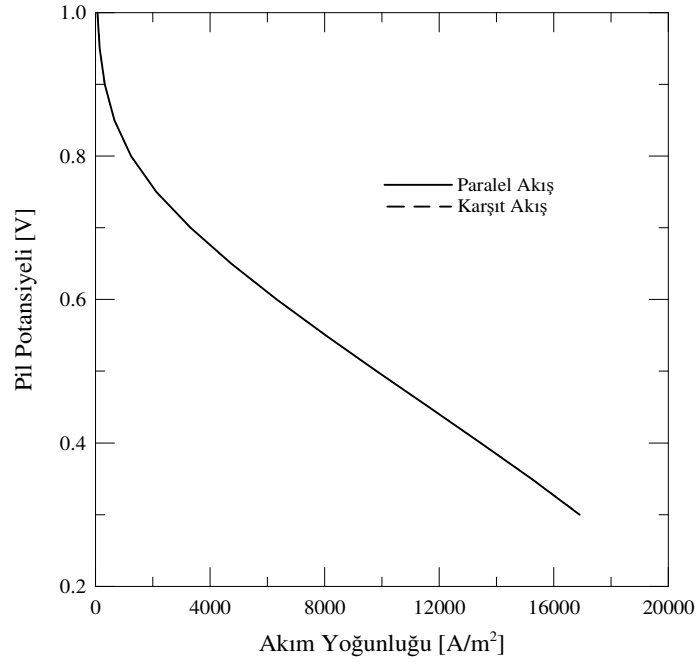
Parçalı yakıt pili dizaynında gaz akışı iki şekilde gerçekleştirilebilir (Şekil 5.30). Şekil 5.31’de farklı akış dizaynı için katot katalizör katmanı boyunca O_2 dağılımları verilmiştir. İki durumda elde edilen sonuçlar birbirine simetriktir. Dağılımların simetrik çıkmasının bir sonucu olarak polarizasyon eğrileri üst üste çıkmıştır (Şekil 5.32). Fakat çalışma koşullarında karşıt akışta akım yoğunluğu daha yüksek çıkmakla birlikte paralel akışla olan fark ihmal edilebilecek miktardadır.



Şekil 5.30 : a) Paralel Akış; b) Karşıt Akış.



Şekil 5.31 : Karşıt akış ve paralel akış durumunda katot katalizöründe O₂ dağılımı.



Şekil 5.32 : Karşıt akış ve paralel akış durumunda polarizasyon eğrisi.

SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışmasında daha önce yapılmış bir PEM yakıt pili modeli ele alınarak ve aynı değerler kullanılarak, referans alınan çalışmadaki sonuçlar elde edilmeye çalışılmış ve model üzerinde irdelemeler ve incelemeler yapılmıştır. Model denklemlerinin çözümü için, kullanıcıya oldukça geniş çalışma imkanı sunan MATLAB yazılımı algoritması kullanılmıştır. Yazılım içerisine, model geometrisi, korunum denklemleri ve sınır şartları tanımlanarak denklem takımının çözümü elde edilmiştir. Oluşturulan modelin referans çalışma ile tutarlı sonuçlar verdiği görüldükten sonra model üzerinde yapılabilecek irdelemeler incelenmiştir. Bu irdelemeler sonucunda sıcaklık ve basınca duyarlı difüzyon denklemi kullanılmış, referans alınan çalışmada Darcy denklemi içinde görülmeyen gözenekli alanda akış denklemindeki gözeneklilik katsayısı kullanılmış ve literatürle oldukça uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu tez çalışmasının parametrik çalışma ağırlıklı olması sebebiyle parametrik çalışma bölümünde difüzyon denklemi olarak daha hızlı sonuçlar verebilen Fick yasası kullanılmıştır. Fakat daha gerçeğe daha yakın sonuçlar elde edilmek istenilmesi durumunda Maxwell–Stefan denkleminin kullanılması daha doğru olacaktır.

Bu tez çalışmasında geliştirilen modelden elde edilen sonuçlar verilmiş, elde edilebilecek en iyi gücün 0.7 V çalışma voltajı civarında olduğu görülmüştür. Bu voltaj değerinde katot ve anot katalizör katmanında lineer gaz dağılımları elde edilmiştir. Çalışma voltajının artırılması durumunda difüzyon akıların konvektif akıya göre daha fazla değişime uğradığı ve konvektif akıların toplam akı içerisinde daha baskın olduğu görülmüştür.

Daha sonra geometrik, malzeme ve çalışma parametrelerinden oluşan parametrik inceleme yapılmıştır. Parametrik incelemede sonuçların performansa etkilerini daha iyi izlemek için V-I grafikleri kullanılmıştır. Yakıt pili geometrisinde, elektrot uzunluğu, kalınlığı ve membran kalınlığının azaltılması durumunda daha iyi performanslar elde edilebileceği görülmüştür. Bu sonuçlardan yola çıkarak küçük boyutlardaki PEM yakıt pillerinden daha iyi performans elde edilebileceği

anlaşılmıştır. Bu sebeple son yıllarda cep telefonu, dizüstü bilgisayarlar ve küçük ev aletlerinde kullanılabilecek mikro PEM yakıt pilleri üzerinde bir çok çalışma yapılmakta ve bir çok prototip üretilmiş durumdadır. Ayrıca gaz giriş-çıkış kanal kesitlerinin artması durumunda daha iyi performans eğrileri elde edilmiştir.

Yakıt pili performansını azaltan büyük kayıplardan biri olan membran direnç kaybı membran iletkenliğinin artırılması ile azalacaktır. Bu nedenle membranın tutabileceği su miktarının iletkenliği artırması ve membran kalınlığının düşürülmesinin direnci azaltması sebebiyle ince olan ve yüksek miktarda su tutabilen membranların kullanımı yakıt pilleri için daha avantajlı olacağı anlaşılmaktadır.

Yakıt pili çalışma sıcaklığının azaltılması durumunda modelden daha iyi sonuçlar elde edilmektedir. Bu, modellemede kullanılan sabitler ve denklemlerin bir sonucudur. Ayrıca Nernst denklemi ile tutarlıdır. Fakat gerçek yakıt pillerinde çalışma sıcaklığının artması ile iç kayıpların azaldığı ve daha iyi performans elde edildiği deneysel çalışmalardan görülmüştür [34]. Daha detaylı bir modelleme ile bu olay rahatça görülebilecektir. Yakıt pili çalışma basıncının artırılması ile her koşulda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Son olarak yakıt piline yakıtın ve havanın verilme yönüne bağlı olarak ortaya çıkan karşıt veya paralel akış durumunda ihmal edilebilecek düzeyde farklar ortaya çıkmıştır.

Birebir modelleme çalışmasının ilk ayağı olabilecek bu tez çalışması ile 2 boyutlu bir PEM modeli yapılmıştır. Bu tez çalışması sırasında geliştirilen model, bir sonraki aşamada katalizör katmanlarında gerçekleşen reaksiyonlar ve membran içerisinde gerçekleşen su transferi olaylarını temsil eden denklemlerin de ilave edilmesi ve ayrıca 3 boyutlu çözümlemelerle daha gelişmiş bir modele dönüştürülebilecektir. Böylelikle PEM yakıt pilleri daha detaylı, gerçekçi ve 3 boyutlu olarak modellenebilecektir. Gerçek koşullara daha yakın olabilecek böyle bir model, PEM yakıt pillerinin prototiplerinin üretiminde yol gösterici olarak kullanılabilecek ve her türlü inceleme, değerlendirme bu sanal ortamda kolaylıkla yapılabilecektir.

PEM yakıt pilleri yüksek verimleri, düşük sıcaklıklarda çalışabilmeleri ve küçük cihazlarda kullanılabilmesi sebebiyle üzerinde gösterilen ilgiyi hak etmektedir. Yakın gelecekte bu tip yakıt pilleri ile çalışan cihazların piyasaya girmeleri kaçınılmaz görülmektedir. Ülkemizde yakıt pilleri üzerindeki çalışmalara üniversite ve araştırma kurumlarında gittikçe artan bir ilgi vardır.

Yapılan başarılı çalışmalarla yakıt pilinden elde edilen elektriğin maliyetinin düşürülmesi ile yakıt pillerinin yaygınlaşması kendiliğinden gerçekleşecektir. Günümüzde küresel ısınma ve enerji savaşları gibi problemler sebebiyle bu olayın gerçekleşmesi veya alternatif enerjiler bulunması büyük bir gerekliliktir. İnsanoğlu maalesef bilinçsiz bir şekilde tükettiği enerji ile çocuklarına ve torunlarına yaşanabilir bir dünya bırakmamaktadır. İnsan kaynaklı çevresel etkilerin sonuçları daha ağırlaşmadan gerekli önlemlerin alınması herkesin bir görevidir. Her türlü enerjinin verimli kullanımı, enerjinin boşa harcanmaması ve yenilenebilir enerjinin kullanımının artması gibi basit düzenlemeler ile dünya çok daha yaşanabilir bir hal alacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Sørensen B.**, 2004. Renewable Energy Its physics, engineering, environmental impacts, economics & planning, Elsevier Academic Press, Burlington, MA.
- [2] <http://www.iea.org/>
- [3] **Grujicic, M. and Chittajallu, K.M.**, 2004. Design and optimization of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Applied Surface Science*, **227**, 56-72.
- [4] **Singh, D., Lu, D.M. and Djilali, N.**, 1999. A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of engineering Science*, **37**, 431-452.
- [5] **Gurau, V., Liu, H. And Kakaç, S.**, 1998. Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *AIChE Journal*, **44**, 2410-2422.
- [6] **Um, S., Wang, C.Y. and Chen, K.S.**, 2000. Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **147**, 4485-4493.
- [7] **Guvelioglu, G.H. and Stenger, H.G.**, 2005. Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **147**, 95–106.
- [8] **He, W., Yi, J.S. and Nguyen, T.V.**, 2000. Two-Phase Flow Model of the Cathode of PEM Fuel Cells Using Interdigitated Flow Fields, *AIChE Journal*, **46**, 2053-2064.
- [9] **Sivertsen, B.R. and Djilali, N.**, 2005. CFD-based modelling of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **141**, 65–78.
- [10] **Pasaogullari, U. and Wang, C.Y.**, 2005. Two-Phase Modeling and Flooding Prediction of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **152 (2)**, A380-A390.

- [11] **Um, S. and Wang, C.Y.**, 2004. Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, **125**, 40–51.
- [12] **Meng, H. and Wang, C.Y.**, 2005. Multidimensional Modelling of Polymer Electrolyte Fuel Cells under a Current Density Boundary Condition, *Fuel Cells 05*, **4**, 455-462.
- [13] <http://cerc.eng.usf.edu/>
- [14] **Dincer, I.**, 2002. Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**, 265–285.
- [15] **EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation**, 2002. Fuel Cell Handbook (Sixth Edition), U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, West Virginia.
- [16] **Barbir, F.**, 2005. PEM fuel cells : theory and practice, Elsevier Academic Press, Amsterdam; Boston.
- [17] www.bmw.com
- [18] **Litster, S. and McLean, G.**, 2004. PEM fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources*, **130**, 61–76.
- [19] **Tuomas M.**, 2004. Mass transport in polymer electrolyte membrane fuel cells using natural convection for air supply, *PhD Thesis*, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland.
- [20] **Berg, P., Novruz, A. and Promislow, K.**, 2006. Analysis of a cathode catalyst layer model for a polymer electrolyte fuel cell, *Chemical Engineering Science*, **61**, 4316 – 4331.
- [21] **Mench, M.M., Wang, C.Y. and Thynell, S.**, 2001. An Introduction to Fuel Cells and Related Transport Phenomena, *Accepted for publication in Journal of Transport Phenomena*.

- [22] **Haraldsson, K.**, 2005. On Direct Hydrogen Fuel Cell Vehicles-Modelling and Demonstration, *PhD Thesis*, KTH- Royal Institute of Technology, Stockholm.
- [23] <http://www.honda.com>
- [24] www.hidrojenturk.com
- [25] <http://www.FuelCellToday.com>
- [26] **Cheddie, D.F. and Munroe, N.D.H.**, 2006. Three dimensional modeling of high temperature PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Article in Press.
- [27] **You, L. and Liu, H.**, 2001. A parametric study of the cathode catalyst layer of PEM fuel cells using a pseudo-homogeneous model, *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 991–999.
- [28] **Hwang, J.J., Chao, C.H., Ho, W.Y., Changa, C.L. and Wang, D.Y.**, 2006. Effect of flow orientation on thermal-electrochemical transports in a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, **157**, 85–97.
- [29] **Matlab R14**, The Language of Technical Computing, The MathWorks Inc., 24 Prime ParkWay, Natick, MA 01760-1500, 2000.
- [30] **Cussler, E.L.**, 1984. Diffusion, mass transfer in fluid systems Cambridge University Press, Cambridge [Cambridgeshire].
- [31] **C.F.Curtiss and R.Byron Bird**, 1999. Multicomponent Diffusion, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 2515-2522.
- [32] **Bernardi, D.M. and Verbrugge, M.W.**, 1992. A mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2477-2491.
- [33] **T. Berning, T. and Djilali, N.**, 2003. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell—a parametric study, *Journal of Power Sources*, **124**, 440–452
- [34] **Ticianelli, E.A., Derouin, C.R. and Srinivasan, S.**, 1988. Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells, *J. Electroanal. Chem.*, **251**, 275-295.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul'da doğmuş olan Murat Aydın, Sivas Fen Lisesi ve Üsküdar Cumhuriyet Lisesinde devam ettirdiği lise eğitimini 1997 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl Süleyman Demirel Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başlamış aynı bölümden Şubat 2002'de mezun olmuştur. Daha sonra 2003 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü'nde Enerji Bilim ve Teknoloji programında yüksek lisansa başlamış ve halen eğitime devam etmektedir. Ekim 2001'den beri imalat, HVAC ve doğalgaz gibi çeşitli mühendislik sektörlerinde çalışmıştır. Halen doğalgaz ve mekanik tesisatlar üzerinde çalışmaya devam etmektedir.