T.C. ADIYAMAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

## PEM (PROTON GEÇİRGEN MEMBRAN) YAKIT HÜCRELERİNDEKİ VOLTAJ KAYIPLARININ SİMÜLASYONU

ABDURRAHMAN BAYTAR

FİZİK ANABİLİM DALI

ADIYAMAN, 2019

## T.C. ADIYAMAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

## PEM (PROTON GEÇİRGEN MEMBRAN) YAKIT HÜCRELERİNDEKİ VOLTAJ KAYIPLARININ SİMÜLASYONU

**Abdurrahman BAYTAR** 

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Bu tez 26/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Deniz SUNAR ÇERÇİ Danışman

Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL Üye

Doç. Dr. Ali Osman AYAŞ Üye

Prof. Dr. Murat KOCA Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

#### Yüksek Lisans Tezi

## PEM (PROTON GEÇİRGEN MEMBRAN) YAKIT HÜCRELERİNDEKİ VOLTAJ KAYIPLARININ SİMÜLASYONU

#### Abdurrahman BAYTAR

Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Danışman	: Doç. Dr. Deniz SUNAR ÇERÇİ	
Yıl	: 2019, Sayfa sayısı: 50	
Jüri	: Doç. Dr. Deniz SUNAR ÇERÇİ Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL Doç. Dr. Ali Osman AYAŞ	

Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmeye yarayan yakıt pilleri özellikle yirminci yüzyılın son kısmında gelişmiş alternatif enerji kaynağı sağlayan cihazlardır. Yakıt pilinde çeşitli yakıt kullanımının yanında yaygın olanlardan bir tanesi hidrojendir.

Yakıt hücresi modellemesi yakıt hücrelerinin tasarımında yapacağı iyileştirmelerin yanı sıra daha ucuz, daha iyi ve daha verimli yakıt hücreleri elde edilmesini sağlar. Yakıt hücresinde meydana gelen üç temel voltaj kaybı; aktivasyon polarizasyonu, ohmik polarizasyon ve konsantrasyon polarizasyonu şeklinde sınıflandırılmaktadır. Bu çalışmada, hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı Proton Geçirimli Membran (PEM) yakıt hücrelerinde meydana gelen voltaj kayıplarının Matlab@Simulink programı kullanılarak simülasyonu gerçekleştirilmiştir. PEM tipi yakıt hücresinde bu kayıplar göz önüne alınarak polarizasyon ve güç eğrileri simüle edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Proton Geçirgen Membran (PEM); Yakıt Hücresi; Voltaj Kayıpları; Simülasyon

### ABSTRACT

#### **MSc Thesis**

## SIMULATION OF VOLTAGE LOSSES IN PEM (PROTON EXCHANGE MEMBRANE) FUEL CELLS

#### Abdurrahman BAYTAR

Adıyaman University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Physics

Supervisor	: Assoc. Prof. Dr. Deniz SUNAR ÇERÇİ	
Year	: 2019, Number of pages: 50	
Jury	: Assoc. Prof. Dr. Deniz SUNAR ÇERÇİ Assoc. Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL Assoc. Prof. Dr. Ali Osman AYAŞ	

Fuel cells, convert chemical energy into electrical energy, are the devices that provide alternative energy sources which were developed especially in the last part of the twentieth century. In addition to the use of various fuels in the fuel cell, hydrogen is one of the most commonly used.

Fuel cell modeling provides fuel cell design improvements as well as cheaper, better and more efficient fuel cells. In this study, voltage losses occurring in proton exchange membrane (PEM) fuel cells where hydrogen is used as fuel are simulated. Matlab @ Simulink program was used during simulation. The three main voltage losses occurring in the fuel cell are classified as activation polarization, ohmic polarization, and concentration polarization. In this study, voltage losses occurring in PEM fuel cells, where hydrogen is used as fuel, were simulated using the Matlab @ Simulink program. The polarization and power curves are simulated by considering these losses in PEM type fuel cell.

**Key Words:** Proton Exchange Membrane (PEM); Fuel Cell; Voltage Losses; Simulation

## BEYAN

"PEM (Proton Geçirgen Membran) Yakıt Hücrelerindeki Voltaj Kayıplarının Simülasyonu" başlıklı tezimde çalışmaların tamamen akademik kurallara ve etik değerlere sadık kalınarak yürütüldüğünü ve yazımda yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ayrıca alıntılardan bilimsel etiğe uygun atıf yaparak yararlanmış olduğumu beyan ederim.

Abdurrahman BAYTAR imza

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Deniz SUNAR ÇERÇİ'ye ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmayan değerli hocam Doç. Dr. Salim ÇERÇİ'ye sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez jüri üyeleri Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL ve Doç. Dr. Ali Osman AYAŞ hocalarıma da değerli görüş ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	.I		
ABSTRACT	II		
BEYANI	Π		
TEŞEKKÜRI	V		
İÇİNDEKİLER	V		
ÇİZELGELER DİZİNİ	l		
ŞEKİLLER DİZİNİV	Π		
SİMGELER VE KISALTMALARVI	Π		
1. GİRİŞ	1		
1.1. Yakıt Hücresi Termodinamiği	3		
1.1.1. Entalpi	4		
1.1.2. Özgül ısılar	4		
1.1.3. Entropi	8		
1.1.4. Kimyasal Reaksiyonda Serbest Enerji Değişimi	8		
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR1	13		
3. MATERYAL ve YÖNTEM 1	17		
3.1. PEM Yakıt Hücrelerinin Kronolojik Gelişimi 1	17		
3.2. Yakıt Pilleri Çeşitleri 1	9		
3.3. PEM Yakıt Pili	24		
3.4. Yakıt Hücresinin Geri Çevrilebilir ve Net Çıkış Voltajı2	24		
3.5. Teorik Yakıt Hücresi Verimliliği2	27		
3.5.1. Enerji Verimliliği2	28		
3.6. Voltaj Kayıpları2	29		
4. MATEMATİKSEL MODELLER	32		
4.1. Matematiksel Modellere Bakış	32		
4.2. Matematiksel Modeller Oluşturma	35		
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	37		
5.1. Aktivasyondan Kaynaklanan Voltaj Kayıpları	37		
5.2. Ohmik Kayıplar	39		
5.3. Konsantrasyondan Kaynaklanan Voltaj Kayıpları4	12		
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER4	15		
KAYNAKLAR	18		
KİŞİSEL BİLGİLER5	KİŞİSEL BİLGİLER		

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Diğer güç kaynakları ile genel yakıt hücresi karşılaştırması	2
Çizelge 3.1 Temel PEM yakıt pili bileşenleri	
Çizelge 4.1 Güncel matematiksel modellerin karşılaştırılması	
Çizelge 5.1 Bu tez çalışmasında polarizasyon ve güç eğrilerini modellem	lek için
kullanılan parametreler ve değerleri	

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Hidrojen, oksijen ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak özgül ısı değ	erleri5
Şekil 2.1 Springer membran modeli ve ikili sürtünme zarı modeli (BFM	2) ile elde
edilen polarizasyon eğrileri	14
Şekil 2.2 Polarizasyon eğrisi	15
Şekil 3.1 Bir yakıt pilinin genel yapısı ve işleyişi	
Şekil 3.2 Bir yakıt pili yığını ve bipolar plakalarının ayrıntılı görünümü	19
Şekil 3.3 Alkali yakıt pili	
Şekil 3.4 Fosforik asit yakıt pili	]
Şekil 3.5 Erimiş karbonat yakıt pili	
Şekil 3.6 Katı oksit yakıt pili	
Şekil 3.7 Tek bir PEM yakıt hücresi	
Şekil 3.9 Yakıt hücresi için genelleştirilmiş polarizasyon eğrisi	
Şekil 4.1 Matematiksel bir modelde çözülmesi gereken parametreler	
Şekil 4.2 Model oluşturma sırası	
Şekil 5.1 Aktivasyon kaybının akım yoğunluğu (A/cm <sup>2</sup> ) ve sıcaklık (K) il	le değişimi
Şekil 5.2 Ohmik kaybın hücre alanı (cm <sup>2</sup> ) ve akım yoğunluğunun (A	$A/cm^2$ ) bir
fonksiyonu olarak değişimi	
Şekil 5.3 Farklı kalınlıktaki elektrolit için ohmik kaybın (V) akım yo	ğunluğuna
(A/cm <sup>2</sup> ) göre değişimi	
Şekil 5.4 PEM tipi yakıt hücresi polarizasyon eğrisi	
Şekil 6.1 PEM tipi yakıt hücresi için farklı sıcaklıklarda elde edilen polariza	syon eğrisi
Şekil 6.2 PEM tipi yakıt hücresi için farklı sıcaklıklarda elde edilen güç eğ	risi 47

## SİMGELER VE KISALTMALAR

## Simgeler

F	: Faraday sabiti (C/mol)
G	: Gibbs enerjisi (kJ/mol)
Η	: Entalpi
Ι	: Akım (A)
<i>i</i> L,anot	: Sınırlayıcı anot akım yoğunluğu (A/m <sup>2</sup> )
$i_{L,katot}$	: Sınırlayıcı katot akım yoğunluğu (A/m <sup>2</sup> )
J	: Akım yoğunluğu (A/m <sup>2</sup> )
n	: Mol sayısı
Р	: Güç (W)
р	: Basınç (atm)
R	: Direnç $(\Omega)$
Q	: Yük (C)
Т	: Sıcaklık (K)
t	: Zaman (s)
V	: Gerilim, voltaj veya potansiyel (V)
$V_{akt}$	: Aktivasyon kaybi (V)
$V_{konsan}$	: Konsantrasyon kaybı (V)
$V_{ohmik}$	: Ohmik kayıp (V)
η	: Verimlilik
-	

## Kısaltmalar

AYP	: Alkali Yakıt Pili
BPP	: Bipolar Plaka
EKYP	: Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
GDL	: Gaz Difüzyon Tabakası
KOYP	: Katı Oksit Yakıt Pili
MEA	: Membran Elektrot Düzeneği
PEM	: Polimer Elektrolit Membran veya Polimer Değişimli Zar

## 1. GİRİŞ

İçinde bulunduğumuz yüzyılın en önemli tüketim malzemelerinden ve vazgeçilmez bir medeniyet unsuru "enerji" olarak tanımlanabilir. Enerji tüketimi gelişmişlik seviyesi yüksek ülkelerin en önemli gereksinimlerinin başında gelmekte olup sürekli artan bir seyir sergilemektedir. Günümüzde var olan teknolojik gelişmeler ile hayatımıza sağladığı olanakların sürekliliğinin sağlanması için gerek doğrudan gerekse dolaylı olarak enerji tüketimini gerçekleştirmek durumundayız. Bu tüketmekte olduğumuz enerjinin aslında büyük çoğunluğunu kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıt kaynaklarından sağlamaktayız. Ancak bu tip yakıtların kullanımında dünya genelinde temelde üç sorun karşımıza çıkmaktadır.

İlk sorun fosil yakıtlarının yakın bir gelecekte tükenecek olması, ikinci sorun ise çevre kirliliğinin artması ve son olarak insan sağlığına verdiği zararların artmasıdır. Bu sıralanan sorunların yanı sıra dördüncü bir sorun ise ülkelerin enerji tüketiminin %60'ını diğer ülkelerden karşılanıyor olması da eklenebilir. 1970'li yılların başında ortaya çıkan "Birinci Petrol Krizi" tüm dünya ülkelerinin enerjinin ne kadar önemli olduğuna dikkat çekmiştir. Bunun sonucunda ülkeler farklı enerji kaynakları arayışına girerek alternatif enerji kaynakları bulma ve kullanma konusunda önemli adımlar atmışlardır. 21. yüzyılın başlarında ise alternatif enerji bulma yarışı büyük bir ivme kazanarak yenilenebilir enerji konusundaki çalışmalar artmaya başlamıştır. Sıralanan bu sorunlar artık çevreye ve özellikle insan sağlığına zarar vermeyen alternatif enerji kaynaklarının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Enerji ihtiyacının bir kısmı fosil yakıtlarının kullanılmasıyla diğer bir kısmı ise nükleer ve yenilenebilir enerji kaynakları.

Yenilenebilir enerjiyi, doğal kaynaklardan elde edebilen ve kendini sürekli yenileyebilen bir enerji kaynağı olarak tanımlamak mümkündür. Yenilenebilir enerjiyi diğer enerji çeşitlerinden ayıran en önemli özellik doğal bir şekilde kendisini yenileyebilmesi ve yok olmamasıdır. Bunun yanı sıra yenilenebilir enerji çeşitleri çevreye zarar veren karbon salınımının azaltılması, yerli kaynaklar oldukları için ithal edilmeye ihtiyaç duyulmaması ve bu sayede enerji konusunda dışa bağımlılığın azaltılması gibi huşular açısından oldukça önemlidir.

Türkiye yenilenebilir enerji potansiyeli bakımından oldukça iyi bir coğrafi konumdadır. Ülkenin enerjide dışa bağımlılık oranları göz önünde bulundurulduğunda mevcut yenilenebilir enerji potansiyellerin kullanıma kazandırılması uzun dönemde Türkiye açısından oldukça önemlidir. Türkiye'de özellikle 2009 yılından sonra yenilenebilir enerji konusunda önemli gelişmeler kaydedildiği görülmektedir. Türkiye'nin yenilenebilir enerji üretimindeki toplam kurulu güç kapasitesi 2009 yılında 15,5 GW iken 2015 yılı itibariyle bu rakam 31,7 GW seviyelerine getirilerek bu alanda gözle görülür bir ilerleme yaşanmıştır [1]. 2016 yıl sonu itibariyle ise Türkiye'nin yenilenebilir enerji toplam kurulu gücü 34,2 GW olarak kayıtlara geçmiştir. Türkiye'nin enerjide dışa bağımlığı yüzde 70 civarındadır. Bu oranın ilerleyen dönemlerde artabileceği varsayımı altında yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasını teşvik etmek kaçınılmaz bir hal almıştır [1].

Yakıt hücreleri geleceğin güç kaynağı haline gelecek yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Yakıt Hücreleri, enerji verimliliğine, düşük çevre kirliliğine ve sınırsız yakıt arzına sahip olmasının yanı sıra ticarileşme yolunda emin adımlar ile ilerlerken çevresel beklentileri karşılayacak potansiyele sahiptir. Yakıt hücreleri evden, arabaya ve cep telefonuna kadar her şeye güç sağlayabilir. Bunlar, enerji açısından sınırlı olan uygulamalar için özellikle avantajlıdır. Çizelge 1.1'de gösterildiği gibi, yakıt hücresi sistemi, pillere daha az sistem ağırlığı ve hacmi ile benzer bir enerji çıkışı sağlayabilir. Bu özellikle taşınabilir güç sistemi için avantajlıdır. Yakıt pilleri için gelecekteki pazarlar taşınabilir, nakliye ve sabit sektörleri (temelde her sektörü) içermektedir.

	Ağırlık	Enerji	Hacim
Yakıt Hücresi	9.5 lb	2190 Whr	4 L
Çinko-hava hücresi	18.5 lb	2620 Whr	9 L
Diğer pil tipleri	24 lb	2200 Whr	9.5 L

Çizelge 1.1 Diğer güç kaynakları ile genel yakıt hücresi karşılaştırması [2]

Yakıt pili performansında işletme şartları önemli olsa da bu performansta temel faktörler olarak yakıt pilinin her bir biriminde kullanılan elemanların yapısı, malzemesi ve bunlara bağlı olarak performansları sayılabilir. Bu nedenle yakıt pilinde kullanılan malzemeler ve ekipmanlarla ilgili olarak yapılan çalışmalar da büyük önem taşımaktadır. Bu tezde yakıt pilleri elemanlarının performansları Matlab@Simulink simülasyon programları kullanılarak test edilmiştir.

#### 1.1. Yakıt Hücresi Termodinamiği

Termodinamik genel olarak bir durumdan diğerine değişen enerjinin incelenmesi olarak tanımlanabilir. Termodinamik denklemler kullanılarak yapılabilecek öngörü ve tahminler, yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürdüklerinden yakıt hücresi performansını anlamak ve modellemek için gereklidir.

Bir yakıt hücresindeki potansiyel, sıcaklık, basınç ve hacim gibi yakıt hücresi sisteminin durumlarını tahmin etmeyi sağlayan temel termodinamik kavramlardır. İlk birkaç kavram yakıt hücresi analizinde sistemlere tepki vermekle ilgilidir: mutlak entalpi hem kimyasal hem de mantıklı termal enerjiyi içerir. Kimyasal enerji veya oluşum entalpisi ( $h_f$ ), kimyasal bağların enerjisiyle ilişkilidir ve hassas termal enerji ( $\Delta h_s$ ), verilen ve referans durum arasındaki entalpi farkıdır.

Bir sonraki önemli özellik, bir maddenin sıcaklığını 1 ° C (veya başka bir sıcaklık aralığı) kadar artırmak için gereken ısı enerjisinin bir ölçüsü olan özgül ısıdır. Entropi, işe dönüşme ihtimalini gösteren ısı miktarının bir ölçüsü olan önemli bir kavramdır. Gibbs serbest enerjisi, sistem bir kararlı durum koşullarından bir diğerine geçtiğinde izotermal, izobarik bir sistemden elde edilebilecek faydalı iş miktarıdır.

Maksimum yakıt hücresi performansı, daha sonra geri çevrilebilir voltaj yoluyla incelenmektedir. Net çıkış voltajı, aktivasyondan sonra gerçek yakıt hücresi voltajı, ohmik ve yoğunlaşma kayıplarıdır. Son olarak, yakıt hücrelerinin azami verimliliği incelenir ve gösterilir.

#### 1.1.1. Entalpi

Termodinamik sistemleri analiz ederken iç enerji (U), basınç (p) ve hacim (V) çarpımı çok sık kullanılmaktadır. "Entalpi" (H) olarak adlandırılan denklem aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$H = U + pV \tag{1.1}$$

Sıcaklık ve basınç bilindiği takdirde iç enerji ve entalpi değerleri termodinamik tablolardan elde edilebilir.

Bir maddenin oluşma entalpisi, maddenin bir molü referans halindeki element maddelerinden oluştuğunda emilen veya salınan ısı miktarıdır. Doğal olarak oluşan durumda maddenin entalpisi, referans halde sıfır olarak tanımlanır. Referans durum genellikle  $T_{ref} = 25 \circ \text{C}$  ve  $P_{ref} = 1$  atm olarak alınır. Örneğin, referans halindeki hidrojen ve oksijen diatomik moleküllerdir ( $H_2$  ve  $O_2$ ) ve bu nedenle  $T_{ref} = 25 \circ \text{C}$ 'de ve  $P_{ref} = 1$  atm'de  $H_2$  ve  $O_2$  için oluşma entalpisi sıfıra eşittir. Oluşum entalpisi tipik olarak laboratuvar ölçümleri ile belirlenir ve çeşitli termodinamik tablolarda bulunabilir.

## 1.1.2. Özgül ısılar

Termodinamiğin ve yakıt hücrelerinin incelenmesinde önemli olan bir diğer özellik ise ideal gaz modeli kullanılırken yararlı olan özgül ısılardır. Özgül ısılar (veya ısı kapasiteleri) saf ve sıkıştırılabilir maddeler için özgül iç enerji u (T, v) ve özgül entalpi h (T, p)'nin kısmi türevleri olarak tanımlanabilir:

$$c_{\nu} = \frac{\partial u}{\partial T}|_{\nu} \tag{1.2}$$

$$c_p = \frac{\partial h}{\partial T}|_p \tag{1.3}$$

Burada v ve p değişkenleri türev alınırken sabit tutulan değişkenlerdir.  $c_v$  parametresi; v ve T 'nin,  $c_p$  parametresi ise T ve p'nin birer fonksiyonudur. Isı kapasitelerinin oranına özgül ısı oranı (k) denir ve şu şekilde tanımlanabilir:

$$k = \frac{c_p}{c_v} \tag{1.4}$$

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hidrojen, oksijen ve su için özgül ısı değerleri Şekil 1.1'de gösterilmektedir. v, u ve h değerleri, doymuş sıvı verileri kullanılarak sıvı hallerde elde edilebilir. Sıvılar ve



Şekil 1.1 Hidrojen, oksijen ve su için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak özgül ısı değerleri [2]

Gazlardaki sıcaklık, basınç ve özgül hacim ilişkisi yaklaşık olarak ideal gaz kanunu ile verilebilir:

$$pv = RT \tag{1.5}$$

Burada *p* basınç, *v* özgül hacim, *T* sıcaklık ve *R* ise ideal gaz sabitidir. v = V / n ile denklemin daha tanıdık hali şu şekilde ifade edilebilir:

$$pV = nRT \tag{1.6}$$

İdeal gaz modeli kullanıldığında, özgül iç enerji ve özgül entalpi sadece sıcaklığa bağlıdır. Böylece;

$$u_2(T_2) - u_1(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_{\nu}(T) dT$$
(1.7)

$$h_2(T_2) - h_1(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT$$
 (1.8)

Dolayısıyla, ideal gaz ile özgül ısılar arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilir:

$$c_p(T) = c_v(T) + R \tag{1.9}$$

Hücrenin içerisine giren hava, hücre girişine yakın zarın kurumasını önlemek için nemlenir. Hava hücreye nispeten kuru girer. Daha düşük sıcaklıklarda, hücreyi daha yüksek sıcaklıklara göre nemlendirmek için daha az su gerekir. Hücrenin havası ısındıkça ve basınç artar, giderek daha fazla suya ihtiyaç duyar.

$$\overline{c_p} = c_p \left(\frac{T + T_{ref}}{2}\right) \tag{1.10}$$

Burada  $\overline{c_p}$ , sabit bir basınçta ortalama özgül ısıdır. *T* verilen sıcaklık ve  $T_{ref} = 25 \text{ °C'dir.}$ Kuru gazın entalpisi:

$$h_g = c_{pg}T \tag{1.11}$$

Burada  $h_g$ , kuru gazın entalpisi (J/g),  $C_{pg}$  gazın özgül ısısı (J/gK) ve T ise °C'deki sıcaklıktır. İki fazlı sıvı buhar karışımları ile çalışırken, Denklem 1.9 ile Denklem 1.11 arasındaki denklemler kullanışlıdır.

Su buharının entalpisi:

$$h_{\nu} = c_{pg}T + h_{fg} \tag{1.12}$$

Burada  $h_{\rm fg}$ , buharlaşma ısısı olup 0 °C' de 2500 J/g değerine sahiptir. Nemli gaz entalpisi ise:

$$h_{\nu g} = c_{pg}t + x(c_{p\nu}t + h_{fg})$$
(1.13)

ve birimi ise J/g kuru gazdır.

Sıvı suyun entalpisi:

$$h_w = c_{pw}T \tag{1.14}$$

Gaz hem su hem de buhar içeriyorsa entalpi :

$$h_{\nu g} = c_{pg}T + x_{\nu} (c_{p\nu}T + h_{fg}) x_{w} c_{pw}T$$
(1.15)

ile bulunabilir. Buradaki  $x_v$  su buharı içeriği ve  $x_w$  ise sıvı su içeriğidir. Böylece toplam su içeriği:

$$x = x_v + x_w \tag{1.16}$$

halini alır.

Hücrenin içine giren hava, hücre girişine yakın zarın kurumasını önlemek için tipik olarak nemlendirilir. Hava hücreye nispeten kuru olarak girer. Düşük sıcaklıklarda, hücreyi nemlendirmek için yüksek sıcaklıklarda olduğundan daha az miktarda su gerekir. Hücrenin havası ısındığında ve basınç arttıkça, daha fazla suya ihtiyaç duyar.

#### 1.1.3. Entropi

Entropi, çok kabaca bir sistemdeki "bozukluk" miktarı olarak tanımlanabilir ve şu şekilde ifade edilebilir [2]:

$$S2 - S1 = \left[\int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T}\right]_{int \ devir} \tag{1.17}$$

Bu, iki durumu birbirine bağlayan herhangi bir tersinebilir süreç için geçerlidir. Entropi, entalpi hesaplanırken kullanılan v, u ve h parametreleri kullanılarak hesaplanır.

Yakıt hücrelerinde olduğu gibi iki fazlı sıvı-buhar karışımlarıyla uğraşırken, özgül entropi, entalpi ile aynı şekilde hesaplanabilir:

$$s = (1 - x)s_f + xs_g = s_f + x(s_g - s_f)$$
(1.18)

Entalpide de olduğu gibi, *v*, *u* ve *h* değerleri sabit bir sıcaklıktaki basınç değişiklikleri ile çok az değişirler. Bu nedenle, çoğu mühendislik hesabı için aşağıdakiler varsayılabilir:

$$s(T,p) \approx s_f(T) \tag{1.19}$$

#### 1.1.4. Kimyasal Reaksiyonda Serbest Enerji Değişimi

Bir kimyasal reaksiyonla ilişkili serbest enerji değişiminin direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürülmesi elektrokimyasal enerji dönüştürmesidir. Bu serbest enerji değişimi, bir sistemin reaksiyonun sabit bir sıcaklığı ve basıncında gerçekleştirebileceği maksimum elektriksel işin ( $W_{elek}$ ) bir ölçüsüdür. Bu, işlem için Gibbs serbest enerji değişimindeki ( $\Delta G$ ) negatif değişiklik ile verilir ve molar miktarlarda şu şekilde ifade edilebilir:

$$W_{elek} = -\Delta G \tag{1.20}$$

Gibbs serbest enerjisi, bir sistemin, sabit bir sıcaklıkta, ihmal edilebilir bir hacimle, ısı akışından dolayı çevreye aktarılan herhangi bir enerjiden arındırılması için gereken enerjidir. Bu denklem çoğu yakıt hücresi sistemi için herhangi bir sabit sıcaklık ve basınçta geçerlidir. Termodinamiğin ikinci kanunundan, geri dönüşümsüz çalışan "mükemmel" bir yakıt hücresi sıcaklığa bağlı olduğunda, serbest enerjideki değişim veya maksimum faydalı iş elde edilebilir. Böylece, elektriksel güç çıkışı  $W_{elek}$ ,

$$W_{elek} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{1.21}$$

olur. Burada *G* Gibbs serbest enerjisini, *H* 1s1 içeriğini (oluşum entalpisi), *T* mutlak sıcaklığı ve *S* ise entropiyi temsil etmektedir. Entropi değişimi sıfırsa, Gibbs serbest enerjisi entalpiye eşit olacaktır. Gibbs serbest enerji fonksiyonunun tanımıyla görülebileceği gibi sıcaklık ile lineer olarak azalan bir fonksiyondur, ancak eğilim entalpi ve entropi terimlerinin sıcaklık bağımlılığı nedeniyle karmaşıktır. *T* $\Delta S$  terimi, *T* \* ln (*T* / *T*) şeklinde daha güçlü bir bağımlılığa sahip olduğu için artan *T* ile  $\Delta H$  teriminden daha hızlı artar. Halbuki entalpi (*T* – *T*) şeklinde basittir.

Bir sistemin, elektriksel potansiyel farkı E (Volt) aracılığıyla bir Q yükü üzerinde elektriksel bir iş gerçekleştirme potansiyeli

$$W_{elek} = EQ \tag{1.22}$$

ile ifade edilebilir. Yükün elektronlar tarafından gerçekleştirildiği varsayılırsa:

$$Q = nF \tag{1.23}$$

Burada n aktarılan elektronların mol sayısı ve F Faraday sabitidir (elektronların her molü için 96.485 Coulomb/mol). Hücre tarafından sağlanan geri çevrilebilir gerilimi hesaplamak için son üç denklemi birleştirerek:

$$\Delta G = -nFE_r \tag{1.24}$$

elde edilir. Voltaj ve sıcaklık arasındaki ilişki, serbest enerji standart koşullar 25°C'de doğrusallaştırılarak ve entalpi değişim  $\Delta H$ 'nin sıcaklık ile değişmediğini varsayılarak türetilir:

$$E_r = -\frac{\Delta G_{rxn}}{nF} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF}$$
$$\Delta E_r = \left(\frac{dE}{dT}\right)(T - 25) = \frac{\Delta S}{nF}(T - 25)$$
(1.25)

Burada  $E_r$  standart duruma çevrilebilir gerilimdir ve  $\Delta G_{rxn}$ , reaksiyon için standart serbest enerji değişimidir. Entropi değişimi negatiftir. Bu nedenle, açık devre voltaj çıkışı sıcaklık arttıkça azalır. Yakıt hücresi, düşük sıcaklıklarda teorik olarak daha etkilidir. Bununla birlikte, kütle taşınması ve iyonik iletkenlik daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlıdır ve bu, açık devre gerilimindeki düşüşün ötesine geçmektedir.

 $jA + kB \rightarrow mC + nD$  şeklindeki herhangi bir kimyasal reaksiyon için, ürünler ve reaktanlar arasındaki Gibbs serbest enerjisindeki değişim

$$\Delta G = mG_c + nG_D - jG_A - kG_B \tag{1.26}$$

ile ifade edilir. Standart haldeki bir hidrojen-oksijenli yakıt hücresi söz konusu olduğunda koşullar:

Standart sıcaklık ve basınçta, bu bir hidrojen-oksijenli yakıt hücresinden elde edilebilen en yüksek gerilimdir. Çoğu yakıt hücresi reaksiyonu 0.8 V ile 1.5 V aralığında voltajlara sahiptir. Daha yüksek voltaj elde etmek için, birkaç hücre seri halinde birbirine bağlanmalıdır. Yakıt hücreleri herhangi bir basınçta çalışabilir ve genellikle yakıt hücresini atmosferik sıcaklığın üstündeki basınçlarda çalıştırmak avantajlıdır. Yakıt hücrelerinin tipik aralığı 6 ila 7 bar arasındaki atmosferik basınçtır. Basınca bağlı Gibbs serbest enerjisindeki değişim şu şekilde yazılabilir:

$$dG = V_m dP \tag{1.27}$$

İdeal gaz için  $V_m$  molar hacim ve P basınç olup birimi Pascal alınmıştır.

$$PV_m = RT \tag{1.28}$$

Bu nedenle;

$$dG = RT \frac{dP}{P} \tag{1.29}$$

İntegralden sonra;

$$G = G_0 + RT ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \tag{1.30}$$

olur. Burada  $G_0$  standart basınç (1 atm) ve standart sıcaklıktaki (25 °C) Gibbs serbest enerjisidir.  $P_0$  Nernst denkleminin bir şekli olan standart basınçtır (1 atm).

$$G = G_0 + RT ln \frac{\left(\frac{P_C}{P_0}\right)^m (\frac{P_D}{P_0})^n}{(\frac{P_A}{P_0})^j (\frac{P_B}{P_0})^k}$$
(1.40)

$$G = G_0 + RT ln\left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}}\right)$$
(1.41)

Böylece, sıcaklığın ve basıncın bir fonksiyonu olarak hücre potansiyeli

$$E_{T,P} = \left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right) + RT ln\left(\frac{P_{H_2}P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}}\right)$$
(1.42)

olur. Standart olmayan koşullar için, yakıt hücresinin geri dönüşümlü voltajı, reaktantlar ve ürünler arasındaki enerji dengesinden hesaplanabilir. Denklem 1.42, Nernst denkleminin ortak biçimine indirgenir:

$$E_t = E_r - \frac{RT}{nF} ln[\prod_i \alpha_i^{\nu_i}]$$
(1.43)

Burada; *R* ideal gaz sabiti, *T* sıcaklık,  $a_i$  *i* türlerinin aktivitesi,  $v_i$  *i* türlerinin stokiometrik katsayısı ve  $E_r$  sıcaklığın ve basıncın bir fonksiyonu olan standart duruma tersinir gerilim olarak tanımlanır.

Hidrojen-oksijen yakıt hücresi reaksiyonu, Nernst denklemi kullanılarak aşağıdaki gibi yazılır:

$$E = E_r - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}$$
(1.44)

*E* gerçek hücre voltajı, *E<sub>r</sub>* standart durum tersinir voltaj, *R* evrensel gaz sabiti, *T* mutlak sıcaklık, *N* elektronların reaksiyonda tüketilen elektron sayısı ve *F* Faraday sabitidir. İndirgenmenin meydana geldiği oksijen katodu ile oksidasyonun meydana geldiği hidrojen anodu arasındaki potansiyel, akım akışı olmayan standart koşullarda 1.229 V olacaktır. Basınca olan bağlılık etkisizleştirilmiştir. Çünkü hem anot hem de katot 1 atm'de alınmıştır. Ayrıca, suyun aktivitesi, reaksiyon bölgesinde, su katot katalizör tabakasında oluşturulduğu ve reaksiyonu herhangi bir şekilde sınırlamadığı için 1 değerine sahip olduğu bağıl neme ayarlanır. Gazların ideal olduğunu varsayarak (gazların aktiviteleri kısmi basınçlarına eşittir ve su fazının aktivitesi 1'e eşittir). Denklem 1.44 şu şekilde yazılabilir:

$$E_t = E_r - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \prod_i \left( \frac{P_i}{P_o} \right)^{\nu_i} \right]$$
(1.45)

Burada  $p_i$ , *i* türlerinin kısmi basıncıdır ve  $P_0$  referans basıncıdır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yakıt hücreleri hala yoğun bir gelişme göstermektedir. Yeni ve optimize edilmiş malzemelerin kombinasyonu, ileri ürün geliştirme, yeni mimariler, daha verimli taşıma süreçleri, tasarım optimizasyonu ve entegrasyonu şeklinde sıralanabilen gelişmelerin özellikle performans, verimlilik, güvenilirlik, üretilebilirlik ve maliyet etkinliğinde büyük kazanımlara yol açması beklenmektedir. Djilali (2005)'nin [3] çalışmasında sistematik benzetim için yakıt hücresi sistemlerinin tasarımı ve optimizasyonuna izin veren Hesaplamalı Yakıt Hücresi Mühendisliği (CFCE) araçlarının kullanıldığından söz etmektedir. Aynı çalışmada sistematik benzetimin ilerlemelerin entegrasyonunu kolaylaştıracağı, donanım prototiplemesine daha az güvenirliliğe izin vereceği ve geliştirme döngülerini azaltacağı da belirtilmektedir. Yapılan çalışmada Polimer membranlarda birleştirilmiş protonik ve su taşınımı için yeni bir model sunulmuştur. Bu genel model rasyonel ve fiziksel düşünceye dayanır, bugüne kadar kullanılan ampirik modellerin sınırlamalarının birçoğunu ortadan kaldırır ve tüm purfloro sülfonik asit membranlarını modellemek için iyi bir temel sağlamaktadır. Kullanılan model sonucu elde edilen polarizasyon eğrisi, literatürde kullanılan bir diğer model olan Springer membran modelinin sonuçlarıyla Şekil 2.1'de karşılaştırılmaktadır.

Najafi ve ark. (2007) [4] tarafından yapılan çalışmada; kontrol ve arıza tespit çalışmaları için uygun olan doğrusal olmayan bir dinamik yakıt hücresi istifinin modelinde indirgeme yapmak için kullanılan bir metot sunulmuştur. Yakıt hücresi istifini modellemek üzere, yakıt hücrelerinin elektriksel olarak seri bağlı, termal ve elektrik temaslı bir istif halinde düzenlendiği varsayılmıştır. Pratik uygulamalarda bir yığın, birkaç (en az elli) yakıt hücresinden oluşabilir. Model, özellikle kontrol uygulamalarında simüle edilmesi zor olabilecek büyük bir diferansiyel denklem seti olacaktır. Bu çalışmada, öncelikle izole edilmiş bir yakıt hücresi için bir model verilmiş ve daha sonra, bir yakıt hücresi yığınında sıcaklık dağılımı için bir model takip edilmiştir. Son olarak, model geçici veya sabit durum karakteristiklerini değiştirmeden yakıt hücresi istif modelinin boyutunu azaltmak için ortogonal bir



Şekil 2.1 Springer membran modeli ve ikili sürtünme zarı modeli (BFM2) ile elde edilen polarizasyon eğrileri [4]

kollokasyon yönteminin kullanımı sunulmuştur. Ortogonal sıralama yönteminin ana prensibi, malzeme ve enerji dengelerinin değişmeden kalması ve hala tam olarak sıralama noktalarında doygun olmalarıdır. Böylece, sıralama yöntemi yoluyla yığın modeli daha küçük hale gelir ve simüle edilmesi daha kolaylaşır.

Viitakangas (2008) [5] tarafından yapılan doktora tez çalışmasında orta değerli basıncın PEM tipi yakıt hücre sistemindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca, çalışmada herhangi bir basınçlandırma sistemi olmadığında kurulan sistemden kazanç elde edilip edilemeyeceği de test edilmiştir. Çalışmanın sonucunda hava basıncında çalışan PEM tipi yakıt hücre sistemlerinin bile sistem bileşenlerinin, boruların ve konnektörlerin basınç kayıplarının üstesinden gelmek için küçük bir basınçlandırmaya ihtiyaç duyduğu belirtilmiştir.

PEM tipi yakıt hücresinde giderek artmakta olan sıkı uygulama gereksinimlerini karşılamak için performans artışı ve verimlilik artışı çok önemlidir.

Hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) bu gelişmeleri başarmak için ideal bir araçtır. Yapılan çalışmada, bir PEM yakıt hücresinde meydana gelen ana nakliye olayını doğru şekilde simüle edebilen kapsamlı bir CFD tabanlı araç sunulmaktadır [6]. Araç OpenFOAM kullanılarak geliştirilmiştir ve hücre çalışma süreçlerine hızlı bir şekilde iç görü kazandırmak için kullanılabilir. Temel durum sonuçları, önceki model sonuçlarıyla ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Mevcut I-V eğrisi düşük akım yoğunluklarında deneysel eğilim ile daha iyi bir uyum göstermektedir. Çalışmada, simülasyon verileri ayrıca seçilen konsantrasyon sabitinin, konsantrasyon aşırı potansiyeli üzerinde çok önemli bir etkisi olduğunu gösterilmektedir [6]. Çalışmanın sonuçları, numerik model sonuçları ve Yuan ve ark. [7] tarafından rapor edilen deneysel verilerle Şekil 2.2'de karşılaştırılmaktadır. Düşük akım değerlerinde yapılan çalışmanın daha iyi uyum gösterdiği görülmektedir.



Şekil 2.2 Polarizasyon eğrisi [6]

5kW PEM yakıt hücresi sisteminin dinamik davranışının modellenmesi, simülasyonu ve analizine dair bir çalışma Salam ve ark. (2008) [8] tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan model, hidrojen yakıt düzenleyicisi ve PEM yakıt hücresi istifini içermektedir. Model, sıcaklığın yakıt hücresi voltajı ve çeşitli sıcaklıklarda güç akışı üzerindeki etkisini araştırmak için kullanılmıştır. Simülasyon sonuçları, sıcaklığın yakıt hücresi çıkış voltajı ve çıkış gücü üzerinde önemli bir etkisi olduğunu yani sıcaklık arttıkça azaldığını göstermektedir. 5kW PEM yakıt hücresinin gelişmiş dinamik modeli şebekeye bağlı yakıt hücresi sistemi gibi gelecekteki çalışmalar için kullanışlıdır.

Bir yakıt hücresindeki soğutma plakasının üç boyutlu ısı transfer analizi için hesaplamalı bir akışkan dinamiği simülasyon kodu kullanılarak Chen ve ark. (2004) [9] tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, soğutma plakaları boyunca aynı sıcaklık profilinin derecesini değerlendirmek üzere tüm alan boyunca yeni bir Düzgün Sıcaklık İndeksi (IUT) anlayışı sunulmuştur. Üç serpantin tipi mod ve bir başka üç paralel tip modu içeren altı soğutma modu, yakıt hücrelerinin soğutma modunun optimizasyonu için analiz edilmiştir. Öngörü, serpantin tipi soğutma modlarının soğutma etkisinin paralel tip soğutma modlarından daha iyi olduğunu tespit etmiştir. Bu olay serpantin tipi soğutma modlarının aksine mevcut paralel tip soğutma modlarında soğutma sıvısının zayıf dağılımından kaynaklanmaktadır. Çalışmada, paralel tip soğutma modlarında soğutma sıvısının zayıf dağılımının makul olmayan tasarımdan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Çalışmada sonuç olarak, bir PEM yakıt hücresi soğutma plakasındaki optimum ısı transferinin deneysel sonuçları, bu soğutma modlarının simülasyonunu bugüne kadar karşılaştırmak için hazır olmadığı belirtilmiştir. Farklı soğutma plakası tasarımlarının göreceli değerleri test ölçümlerine daha az bağımlı olsa da hesaplanan sıcaklık değerlerinin başka deneylerle doğrulanması gerekeceği sonucu ifade edilmiştir.

Reaktif gaz kanallarındaki ısı ve kütle transferini ve membranın nemini korumak için su teminini araştırmak üzere bir dizi yakıt hücresi çalışması yapılmıştır [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Bununla birlikte, bir yakıt hücresinin soğutma işlemini analiz etmek ve optimize etmek için çok sınırlı literatüre başvurulmuştur. Elektrokimyasal işlemlerle enerjinin dönüşümü yanmayı atlar ve mevcut enerji üretim teknolojileriyle ilişkili emisyonlarda ciddi bir düşüşe yol açar. Yakıt hücrelerinin ticarileşme potansiyelini etkileyen ana zorluklar performans, güvenilirlik, dayanıklılık ve maliyetlerdir [17].

## 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. PEM Yakıt Hücrelerinin Kronolojik Gelişimi

Yakıt hücreleri, 1800'lü ve 1900'lü yıllarda çok fazla araştırılmamıştır. 1960 yıllarında NASA'da başlanılan yakıt hücre araştırmaları son on yılda, hız kazanılarak ve nihayetinde ticarileşmeye yaklaşılmıştır.

Suyun hidrojen ve oksijene dönüşmesi için elektriği kullanma süreci (elektroliz) ilk olarak 1800'de William Nicholson ve Anthony Carlisle tarafından tarif edilmiştir. William Grove, ilk yakıt hücresini 1839'da Nicholson ve Carlisle'nin "suyun yeniden düzenlenmesi" fikrini kullanarak icat etmiştir. Bunu, bir seri devredeki elektrotları, oksijen içindeki ayrı platin elektrotları ve seyreltik sülfürik asit elektrolit solüsyonu içine batırılmış hidrojen ile birleştirerek gerçekleştirmiştir. Gaz aküsü veya "Grove hücre", yaklaşık 1,8 voltta 12 amper akım üretmiştir.

NASA başlangıçta "Geleceğin Uzay Programı" çerçevesinde PEM yakıt hücresi teknolojisini araştırmıştır. Piller önceki Mercury projesi görevleri için kullanılmıştır. Ancak Apollo Projesi'nin daha uzun sürecek bir güç kaynağına ihtiyaç duyduğu görülmüştür. Bu yüzden Apollo Projesi ve Space Shuttle'ın tasarımcıları sonuçta alkalin yakıt pillerini kullanmayı seçmişlerdir.

1970'lerde PEM yakıt hücreleri üzerine çalışmalar devam etmiştir. ABD, Deniz Kuvvetleri Oksijen Verici Tesise yönlendiren PEM su elektroliz teknolojisini tasarlamıştır. İngiliz Kraliyet Donanması, 1980'lerin başında denizaltı filosu için PEM yakıt hücrelerini kullanmış ve son on yılda PEM yakıt hücreleri ticari şirketler tarafından nakliye, sabit ve taşınabilir güç pazarları için kapsamlı olarak araştırılmıştır. Geçen yüzyılda yapılan araştırma, geliştirme ve gelişmelere dayanarak, teknik engeller bilim insanları ağı tarafından çözülmeye çalışılmıştır. Yakıt pilleri, uzay programında 40 yılı aşkın bir süredir kullanılmakta ve yakıt hücresi teknolojisinin ticarileştirilmesine hızla yaklaşılmaktadır [2].

#### 3.2. Yakıt Pilleri Çeşitleri

Alternatif bir yakıttan istenen temel karakteristikler özetle; yüksek ısıl değer, zehirli olmama, çevreyle uyumlu olma, farklı enerji dönüştürücülerinde kullanılabilme ve ekonomiklik olarak ifade edilebilir. Bu bakımından hidrojen yakıtı da önemli niteliklere sahip ve sınırsız olarak tanımlanabilecek bir alternatiftir [18]. Yakıt pili; yakıt ve havanın elektrokimyasal tepkimesi ile yakıt kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüstüren bir üretectir [18]. Hidrojen elektrik üretmek için bir elektrokimyasal reaksiyon içinde yanma olmadan oksijenle birleştirilebilir. Yakıt pilinde enerji kaynağı olarak, hidrojen kullanılabileceği gibi dönüştürme yapıldığı takdirde doğalgaz, LPG, metanol, nafta veya benzin gibi hidrojen içeren yakıtlar da kullanılabilmektedir [19]. Yakıt pilleri geçirgen-gözenekli yapıda olan negatif elektrot (Anot), pozitif elektrot (Katot) ve bunlar ile temas halinde bulunan elektrolit olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.1). Yakıt anot kutbuna gönderilirken, hava yada oksijen katot kutbuna gönderilir. Gönderilen bu yakıt ve havanın elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda anot ve katot arasında olusan potansiyel farkı bir elektron akışını ve elektriksel gerilimi meydana getirir. Reaksiyon sonrası 1sı, saf su ve karbon içerikli bir yakıt kullanılıyorsa ilave olarak karbondioksit açığa çıkar.



Şekil 3.1 Bir yakıt pilinin genel yapısı ve işleyişi [18]

Anot, elektrolit ve katottan oluşan gruba destek sağlayan, yakıt ve hava akışını yönlendiren ve hücreler arası bağlantıyı sağlayan "Akım Toplayıcı Plakalar (bipolar plaka)" yakıt pillerinin en önemli elamanlarından biridir (Şekil 3.2). Bu plakalar işlevlerinden dolayı iyi bir ısıl ve elektriksel iletken, mekanik olarak katı ve kimyasal olarak kararlı olmak zorundadırlar. Bu yüzden genellikle bu plakaların üretiminde grafit malzeme kullanılmaktadır. Ancak grafitin işlenme güçlüğü ve yüksek maliyeti nedeni ile çelik ve benzeri karbon içerikli metallere yönlendirilmektedir. Bipolar levhalar, anot, elektrolit ve katottan oluşan yakıt hücrenin bir araya getirilmesiyle "yakıt pili yığını-yakıt hücre yığını" denilen yapılar oluşur. İstenilen oranda voltaj üretebilmek için yakıt pili yığınları değişik amaçlar için kullanılmaktadır.



Şekil 3.2 Bir yakıt pili yığını ve bipolar plakalarının ayrıntılı görünümü [18]

Yakıt pillerinin sınıflandırması farklı değişkenler kullanılarak yapılır. Bunlar; pilin çalışma sıcaklığı, kullanılan yakıt ve oksitleyici, kullanılan elektrolitin tipi vs. sıralanabilir. Elektrolite göre yapılan sınıflandırma en çok kullanılan sınıflandırma şeklidir. Erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP), katı oksitli yakıt pilleri (KOYP), doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP), alkali yakıt pilleri (AYP), fosforik asit yakıt pilleridir (FAYP) ve polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri (PEMYP) [20].

Alkali Yakıt Pili: NASA tarafından uzay uygulamalarında kullanılan en eski ve en basit yakıt pilidir (Şekil 3.3). %70'e varan verimlere ulaşabilirler. Elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılan bu tip yakıt pilinin verimliliği %70'e kadar ulaşır.



Şekil 3.3 Alkali yakıt pili [20]

Bu yakıt pili için gerçekleşen reaksiyonlar; Anot Reaksiyonu:

$$H_2 + 2(OH)^- \to 2H_2O + 2e^-$$
 (3.1)

Katot Reaksiyonu:

$$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \to 2(OH)^- \tag{3.2}$$

Toplam Reaksiyon:

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + Elektrik enerjisi + isi$$
(3.3)

şeklindedir.

Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP): 150 - 220 °C gibi orta düzeydeki sıcaklıklarda çalışan bu tip yakıt pilin elektrik üretim verimi %41'dir. Bu sistemler (Şekil 3.4) elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanılır. Anotta ve katotta katalizör olarak platin (*Pt*) kullanılır. Kullanılan yakıtın *CO* içermesi performansı kötü etkiler.



Şekil 3.4 Fosforik asit yakıt pili [18]

Bu yakıt pili için gerçekleşen reaksiyonlar;

Anot Reaksiyonu:

$$2H_2 \to 4H^+ + 4e^-$$
 (3.4)

Katot Reaksiyonu:

$$4H^+ + 4e^- + \frac{1}{2O_2} \to 2H_2O \tag{3.5}$$

Toplam Reaksiyon:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + Enerji \tag{3.6}$$

şeklindedir.

**Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP):** Bu tip yakıt pilinde elektrolit, lityum alüminyum oksit (*LiAlO*<sub>2</sub>) ve seramik kalıp içerisinde tutulan erimiş alkali karbonatlardan oluşur. 600 - 700 °C sıcaklıkları arasında çalışır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Erimiş karbonat yakıt pili [20]

Bu yakıt pili için gerçekleşen reaksiyonlar;

Anot Reaksiyonu:

$$H_2 + CO_3^{-2} \to H_2O + CO_2 + 2e^- \tag{3.7}$$

$$CO + CO_3^{-2} \to 2CO_2 + 2e^-$$
 (3.8)

Katot Reaksiyonu:

$$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \to CO_3^{-2} \tag{3.9}$$

Toplam pil reaksiyonu:

$$H_2 + 1/2O_2 \to H_2O + DC + isi$$
 (3.10)

$$CO + 1/2O_2 \to CO_2 + DC + \iota s\iota \tag{3.11}$$

şeklindedir.

Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP): %50–60 civarında verimliliğe sahip olan KOYP'ler (Şekil 3.6) endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Konservatif uygulamalar için bu verimlilik %80–85 seviyelerine ulaşmaktadır. 900–1000 °C seviyesinde çalışma sıcaklığına sahip olan bu tip yakıt pillerinde elektrolit olarak  $ZrO_2$  kullanılmaktadır [18].



Solid oxide fuel cell principles of operation.

Şekil 3.6 Katı oksit yakıt pili [4]

Bu yakıt pili için gerçekleşen reaksiyonlar;

Anot Reaksiyonu:

$$H_2 + 0^{-2} \to H_2 0 + 2e$$
 (3.12)

$$(CO + O^{-2} \to CO_2 + 2e^{-})$$
 (3.13)

$$(CH_4 + 40^{-2} \to 2H_20 + CO_2 + 8e^-)$$
(3.14)

Katot Reaksiyonu:

$$1/2O_2 + 2e^- \to O^{-2} \tag{3.15}$$

Pildeki Tüm Reaksiyonlar:

$$H_2 + 1/2O_2 \to H_2O + DC + isi$$
 (3.16)

$$(CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + DC + \iota s\iota)$$
(3.17)

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2 + DC + Isi$$
 (3.18)

şeklindedir.

#### 3.3. PEM Yakıt Pili

Polimer elektrolit zar (membran) (PEM) yakıt hücreleri en popüler yakıt hücre tiplerinden biridir. PEM yakıt hücrelerinin hidrojenden etanole, biokütle türevi malzemelere kadar birçok yakıt seçeneği de bulunmaktadır. Bu yakıtlar direkt olarak yakıt hücresine konabilir ya da saf hidrojeni çıkarmak için bir düzeltimciye (reformken) gönderilebilirler ve daha sonra doğrudan yakıt hücresine konabilir. PEM yakıt hücresinde elektrolit malzeme olarak genellikle polimer kullanılır ve bunlardan en geliştirilmiş olanı ise Nafion (poli perflorosülfonik asit)'dur.

PEM tipi bir yakıt hücresi, negatif yüklü elektrot (anot), pozitif yüklü elektrot (katot) ve bir elektrolit membrandan oluşmaktadır (Şekil 3.7). Hidrojen anoda oksitlenir ve oksijen katoda indirgenir (katoda oksijen azaltılır). Protonlar, elektrolit vasıtasıyla anottan katottan taşınır ve elektronlar, dış devrenin üstünde katoda taşınır. Doğada, moleküller iyonik bir halde kalamazlar, bu nedenle nötr hale geri dönmek için diğer moleküllerle hemen birleşirler. Yakıt hücrelerindeki hidrojen protonları, özel malzemeler kullanılarak molekülden moleküle geçerek iyonik halde kalırlar. Protonlar, Teflon omurgasına sahip persülfonik asit gruplarından oluşan bir polimer membran boyunca dolaşırlar. Elektronlar iletken malzemeler tarafından çekilir ve gerektiğinde yüke gider. Katotta, oksijen protonlar ve elektronlar ile reaksiyona girerek su oluşturur ve ısı üretir.



Şekil 3.7 Tek bir PEM yakıt hücresi [21]

Hem anot hem de katot, Şekil 3.7'de gösterildiği gibi elektrokimyasal süreçleri (prosesleri) hızlandırmak için bir katalizör içerir. Tipik bir PEM yakıt hücresi (proton değişimli membran yakıt hücresi) aşağıdaki reaksiyonlara sahiptir: Anot Reaksiyonu:

$$H_2 \to 2H^+ + 2e^-$$
 (3.19)

Katot Reaksiyonu:

$$1/2O_2 + H^+ + 2e^- \to 2H_2O \tag{3.20}$$

Genel Reaksiyonu:

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2H_2O + elektrik enerjisi + atık ısı$$
 (3.21)

Reaktanlar (tepkenler), elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği katalize edilmiş elektrot yüzeylerine difüzyon ve/veya konveksiyon yoluyla taşınır. Yakıt hücresi tarafından üretilen su ve atık ısı sürekli olarak uzaklaştırılmalıdır. Aksi takdirde, PEM yakıt hücreleri için kritik sorunlar ortaya çıkarabilir.

Temel PEM yakıt hücresi istifi, Çizelge 3.1'de gösterildiği gibi bir proton değişim membranı (PEM), katalizör ve gaz difüzyon tabakaları, akış sahası plakaları, contalar ve uç plakalarından oluşur: Gerçek yakıt hücresi tabakaları PEM, gaz difüzyon ve katalizör katmanlarıdır. Bu tabakalar, çeşitli işlemler kullanılarak "sıkıştırılır" bir araya getirilir ve bu membran elektrot montajı (MEA) olarak adlandırılır. Birçok hücreye sahip bir istif, iki kutuplu akış alan plakaları ile sadece bir uç plakaları seti arasında "sıkıştırılmış" MEA'lara sahiptir.

BİLEŞEN	TANIM	GENEL TİPLERİ	
Proton değişimli	Hidrojen protonlarının anottan katoda	Persülfonik asit	
membran	geçmesini sağlar.	membranı	
Katalist	Yakıtı proton ve elektronlara geçirir.	Platinyum/Karbon	
tabakaları	Protonlar, yakıt hücresi katodunda su	katalizörü	
	oluşturmak için oksijen ile birleşir.		
	Elektronlar yüke gider.		
<b>A 11 2 1</b>			
Gaz difüzyon	Elektronları toplarken, yakıt/oksijenin	Karbon bez veya	
tabakaları	gözenekli katmandan geçmesine izin	Toray kâğıt	
(GDL)	verir.		
Akış Alanı	Yakıt ve oksijeni gaz difüzyon	Grafit, paslanmaz	
plakaları	katmanına dağıtır.	çelik	
Gazketler	Yakıt sızıntısını önler ve basıncı eşit	Silikon, teflon	
	şekilde dağıtmaya yardımcı olur.		
Son plakalar	on plakalar Yığın katmanlarını yerinde tutar.		
		grafit polietilen, PVC	

Çizelge 3.1 Temel PEM yakıt pili bileşenleri [2]

## 3.4. Yakıt Hücresinin Geri Çevrilebilir ve Net Çıkış Voltajı

Maksimum elektrik enerjisi çıkışı ve katot ile anot arasındaki potansiyel fark, yakıt hücresi termodinamik olarak geri çevrilebilir koşullar altında çalıştırıldığında elde edilir. Bu maksimum muhtemel hücre potansiyeli, geri çevrilebilir (tersinebilir) hücre potansiyelidir. Belli bir akım yoğunluğunda bir yakıt hücresinin net çıkış voltajı, bu bölümde tartışılan geri çevrilebilir potansiyel eksi geri çevrilemeyen potansiyeldir ve şu şekilde yazılabilir:

$$V(i) = V_{\text{cevrilebilir}} - V_{\text{cevrilemez}}$$
(3.22)

Burada  $V_{çevrilebilir} = E_r$  yakıt hücresinin azami (geri çevrilebilir) voltajı ve  $V_{çevrilemez}$  ise hücrede meydana gelen geri çevrilemeyen gerilim kaybıdır (aşırı gerilim).

Yakıt hücresindeki gerçek iş, işlemdeki diğer geri çevrilemeyenlerden ötürü maksimum faydalı işten daha azdır. Bu geri çevrilemeyenler (geri çevrilemeyen gerilim kaybı), aktivasyon potansiyeli  $(v_{akt})$ , ohmik aşırı gerilim  $(v_{ohmik})$  ve konsantrasyon aşırı gerilimi  $(v_{konsan})$ 'dir. Bu olay aşağıdaki denklemle gösterilir:

$$V_{asiri gerilim} = v_{akt} + v_{ohmik} + v_{konsan}$$
(3.23)

### 3.5. Teorik Yakıt Hücresi Verimliliği

Bir kimyasal sürecin verimliliği konvansiyonel ısı motorundan farklı değerlendirilmelidir. Verimlilik iki şekilde tanımlanabilir:

 $\eta_{\Delta G} \equiv (\text{gerçek faydalı iş}) / (\text{maksimum faydalı iş}) = (\text{güç} \times \text{zaman}) / \Delta G$  $\eta_{\Delta H} \equiv (\text{gerçek faydalı iş}) / (\text{maksimum yararlı iş}) = (\text{güç} \times \text{zaman}) / \Delta H$ 

Aynı güç çıkışı için  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ,  $\eta_{\Delta H} < \eta_{\Delta G}$  olduğu için ısı içeriğine dayanan ideal bir yakıt hücresinin etkinliği  $\Delta H$ , maksimum iş parçacıklarının entalpi girdisi ile bölünmesiyle elde edilir, bu nedenle yakıt hücresi verimliliği

$$\eta_{yakit\ h\ddot{u}cresi} = \Delta G / \Delta H \tag{3.24}$$

ile ifade edilir. Daha önce verilen standart serbest enerji ve entalpi kullanılarak ( $\Delta G = -237.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H = -285.8 \text{ kJ/mol}$ ) standart koşullar altında maksimum termodinamik verimliliğinin %83 olduğu görülür.

Yakıt hücresi doğrudan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür. Maksimum teorik verimlilik aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir:

$$\eta_{max} = 1 - T * \Delta S / \Delta H \tag{3.25}$$

Bu nedenle, geri çevrilebilir ve izotermal olarak çalışan ideal bir yakıt hücresi bile %60 ila %90 arasında bir verimlilik gösterecektir. Isı miktarı  $T\Delta S$  çevredekilerle değiştirilir. Verimlilik, cihaz boyutunun önemli bir fonksiyonu değildir. Kullanılan enerji, kullanılan yakıtın daha yüksek ısıtma değeri açısından ölçülür. Başka bir deyişle, hidrojen için:

$$\eta = \frac{g\ddot{u}\varsigma_{dl\varsigma}}{g\ddot{u}\varsigma_{i\varsigma}} = \frac{n_{elektronlarFV_{\varsigma lkl\varsigma}}}{n_{hidrojen}\Delta H_{HHV}} = \frac{2FV_{\varsigma lkl\varsigma}}{\Delta H_{HHV}}$$
(3.26)

Burada,  $n_{elektronlar}$  ve  $n_{hidrojen}$ , saniyedeki mol cinsinden akış hızları, F, Faraday sabiti,  $V_{c_{lkls}}$ , hücre çıkışının voltajıdır ve  $\Delta H_{HHV}$  –285.8 kJ/mol'dür. Daha yüksek ısıtma değeri entalpisi 1.481 V eşdeğer gerilime dönüştürülebilir.

$$\eta = \frac{V_{\varsigma \iota k \iota \varsigma}}{1.481V} \tag{3.27}$$

Bu eşdeğer voltaj kavramı, verimliliği hesaplamada çok yararlıdır. Üretilen atık ısı basitçe:

$$Q = \eta \Delta H_{HHV} (1 - \eta) \tag{3.28}$$

ifade edilir. Böylece maksimum verimlilik termodinamik olarak %83 ile sınırlıdır. Suyun sıvı halde kaldığı varsayımı yanlışsa, reddedilmesi gereken atık ısı düşer çünkü suyun buharlaşması istifi soğutur.

## 3.5.1. Enerji Verimliliği

Yakıt tüketim oranları, sadece akım yoğunluğunun ve Faraday sabitinin bir fonksiyonu olarak hesaplanabilir:

$$n_{A,tepkime} = n_{B,tepkime} = \frac{i}{2F}$$
(3.29)

İki tepken maddenin kütle sürekliliği:

$$n_{A,i\varsigma} + n_{A,tepkime} = n_{A,di\varsigma} \tag{3.30}$$

Burada  $n_{A,ic}$  yakıt hücresine olan molar akış oranı ve  $n_{A,dıs}$  ise molar yakıt hücresinden akış oranıdır. Yakıt hücresinin enerji verimliliği aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$n_{Enerji} = \frac{W_{FC}}{(n_{A,tepkime} + n_{A,dis}) \times HHV_A}$$
(3.31)

## 3.6. Voltaj Kayıpları

Tekli yakıt hücresi, sıcaklık, uygulanan yük ve yakıt / oksidan akış hızları gibi çalışma koşullarına bağlı olarak voltaj sağlar. Bir yakıt hücresinde görülen tipik voltaj kayıpları Şekil 3.9'da gösterilmektedir. Bu şekil yakıt hücresi sistemleri için standart performans ölçütü, çalışma voltajına karşı hücre voltaj davranışını temsil eden polarizasyon eğrisidir. Elektrik enerjisi yakıt hücresinden çekildiğinde, gerçek hücre voltajı, birkaç geri döndürülemez kayma mekanizması nedeniyle teorik voltajdan düşer. Kayıp, hücre potansiyelinin ( $V_{çevrilemez}$ ) teorik potansiyelden ( $V_{çevrilebilir}$ ) sapması olarak tanımlanır.

$$V(i) = V_{cevrilebilir} - V_{cevrilemez}$$
(3.32)

Bir yakıt hücresinin gerçek voltajı, bir elektrottan elektrolit ve iç akımlar yoluyla geçen türlerden dolayı teorik modelden daha düşüktür.



Şekil 3.9 Yakıt hücresi için genelleştirilmiş polarizasyon eğrisi [2]

Açık devre geriliminden düşmeye neden olan üç temel kaybın sınıflandırması,

- 1. aktivasyon polarizasyonu,
- 2. ohmik polarizasyon,
- 3. konsantrasyon polarizasyonu

şeklinde verilebilir. Bu nedenle, hücrenin çalışma voltajı, bu polarizasyonların neden olduğu ideal voltajdan sapma olarak gösterilebilir:

$$V(i) = V_{cevrilebilir} - v_{akt\_anot} - v_{akt\_katot}$$

$$-v_{konsan\_anot} - v_{konsan\_katot} - v_{ohmik}$$
(3.33)

Burada  $v_{akt}$ ,  $v_{ohmik}$ ,  $v_{konsan}$  sırasıyla aktivasyon, ohmik (dirençli) ve kütle konsantrasyon polarizasyonlarını temsil eder. Denklem 3.69'da görüldüğü gibi, aktivasyon polarizasyonu ve konsantrasyon polarizasyonu hem anotta hem de katotta meydana gelirken, dirençli polarizasyon ise yakıt hücresi boyunca ohmik kayıpları temsil eder. Yakıt hücresi polarizasyon eğrisi için denklem Şekil 3.9'da gösterildiği gibi yakıt hücresi potansiyeli ve akım yoğunluğu arasındaki ilişkidir ve şu şekilde yazılabilir:

$$E = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{L,c}}{i_{L,c} - i}\right)$$
$$- \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{L,a}}{i_{L,a} - i}\right) - iR_i \qquad (3.34)$$

## 4. MATEMATİKSEL MODELLER

Bu bölümde sunulan matematiksel modellemelere ait kavramlar yakıt hücresi geometrisine bakılmaksızın tüm yakıt hücresi tiplerine uygulanabilir. Hatta basit yakıt hücresi modelleri, bir yakıt hücresi sisteminin neden iyi ya da kötü performans gösterdiğini belirlemek için iyi bir fikir sağlayacaktır.

#### 4.1. Matematiksel Modellere Bakış

Termodinamik kavramlar, bir yakıt hücresinde anot ve katot arasında gerçekleşen reaksiyonun potansiyeli farkı ve yakıt hücresi enerji dönüşüm verimliliği için teorik performansı hesaplamaya izin verir. Bununla birlikte, termodinamik, bir reaksiyonun, elektrik akımı üretmek için ne kadar hızlı gerçekleştiği, reaktiflerin ürün üretme şekli, hücrede elektrik akımı üretmek için reaksiyon hızının nasıl tahmin edileceği ve gerçek elektrokimyasal reaksiyon sırasında ne kadar enerji kaybının meydana geldiği hakkında bilgi sağlayamaz. Bu bölüm, bir yakıt hücresinde temel elektrot kinetikleri, aktivasyon aşırı potansiyelleri, akımları ve potansiyellerini tahmin etmek veya modellemek için gereken elektrokimyayı kapsar.

Yakıt hücresi modellemesi, yakıt hücresi geliştiricileri için faydalıdır. Çünkü yakıt hücrelerinin tasarımında yapacağı iyileştirmelerin yanı sıra daha ucuz, daha iyi ve daha verimli yakıt hücreleri elde edilmesini sağlayabilir. İyi bir model, çeşitli yakıt hücresi çalışma koşulları altında yakıt hücresi performansını öngörmelidir. Mütevazı bir yakıt pili modeli bile büyük öngörü gücüne sahip olmaktadır. Bir yakıt hücresi modeline dâhil edilecek birkaç önemli parametre, hücre, yakıt ve oksidan sıcaklıkları, yakıt veya oksidan basınçları, hücre potansiyeli ve her bir reaktanın ağırlık kesri şeklinde sıralanabilir. Bir matematiksel modelde çözülmesi gereken parametrelerin bazıları Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Matematiksel bir modelde çözülmesi gereken parametreler [2]

Yakıt hücresi performansı ve işleyişi için gerekli iyileştirmeler; daha iyi tasarıma, malzemelere ve optimizasyona ihtiyaç duymaktadır. Bu konular yalnızca gerçekçi matematiksel işlem modelleri mevcutsa ele alınabilir. Literatürde PEM yakıt hücreleri için çok sayıda yayınlanmış model vardır. Çizelge 4.1, son zamanlarda yayınlanmış olan çalışmalarda sunulan yakıt hücresi modellerinin karakteristiklerini veya denklemlerini özetlemektedir. Çizelge 4.1'in ilk satırında, modellerin literatürde sahip olduğu boyutların sayısı gösterilmektedir. 1990'ların başında çoğu model tek boyutluydu; 1990'ların sonunda 2000'lerin başına kadar iki boyutlu modeller mevcuttu. İkinci satır, modelin dinamik ya da kararlı durumda olabileceğini belirtir. Çoğu yayınlanmış modelin kararlı durum voltaj özellikleri ve yoğunlaşma profilleri vardır. Çizelge 4.1'in üçüncü satırı ise kullanılan elektrot kinetik ifadelerinin türlerini göstermektedir. Basit Tafel tipi ifadeler sıklıkla kullanılmaktadır.

Boyutlar	Bir boyut, iki boyut veya üç boyut	
D / KD	Dinamik veya kararlı durum	
Anot ve Katot	Tafel tipi ifadeler, Butler-Volmer, kompleks	
Kinetikleri	kinetik denklemler	
Anot ve Katot Fazı	Gaz, sıvı, gaz ve sıvı kombinasyonu	
Kütle Taşımacılığı	Etkin Fick difüzyonu, Nernst-Planck, Nernst-	
(Anot ve Katot)	Planck+Schlogl, Maxwell-Stefan	
Kütle Taşımacılığı	Nernst-Planck+Schlogl, Nernst-Planck+sürtünme	
(Elektrolit)	katsayısı, Maxwell-Stefan, Etkin Fick difüzyonu	
Membran şişmesi	Empirik veya termodinamik modeller	
Enerji dengesi	İzotermal veya tüm enerji dengesi	

Çizelge 4.1 Güncel matematiksel modellerin karşılaştırılması [2]

Bazı makalelerde Butler-Volmer tipi ifadeler kullanılır ve diğer bazı modeller ise elektrokimyasal reaksiyonlar için daha gerçekçi, karmaşık çok aşamalı reaksiyon kinetiği kullanır. Bir sonraki satır, anot ve katot yapıları için kullanılan fazları karşılaştırmaktadır. Çok çeşitli çalışma koşulları altında iki faz (sıvı ve gaz) olduğu bilinmektedir.

Çizelge 4.1'in sondan bir önceki satırı, polimer membranların şişmesinin PEM yakıt hücreleri için deneye dayalı veya termodinamik modellerle modellendiğini göstermektedir. Çoğu model tamamıyla sulu bir PEM varsayar. Bazı durumlarda, su alımı ampirik bir korelasyon ile tanımlanır ve diğer durumlarda ise PEM içindeki Gibbs serbest enerjisinin su içeriğine bağlı olarak değişmesine dayanan bir termodinamik model kullanılır. Son sütun ise yayınlanan modelin enerji dengeleri içerdiğini not eder. Çoğu model, bir izotermal hücre çalışması varsayar ve bu nedenle dâhil edilmiş enerji dengesine sahip değildir. Bununla birlikte, enerji denge denklemleri de dâhil olmak üzere yakıt hücresi modellerinde önemli bir parametredir. Çünkü sıcaklık, yakıt hücresindeki katalizör reaksiyonlarını ve su yönetimini etkiler. Bir model, varsayımları olmasına izin verdiği kadar doğrudur. Modelin sınırlamalarını anlamak ve sonuçlarını doğru bir şekilde yorumlamak için varsayımların iyi anlaşılması gerekir. Yakıt hücresi modellemesinde kullanılan genel varsayımlar şunlardır:

- İdeal gaz özellikleri,
- Sıkışmaz akış,
- Laminer akış,
- İzotropik ve homojen elektrolit, elektrot ve bipolar malzeme yapılar,
- Bileşenlerde göz ardı edilebilir bir ohmik potansiyel düşüşü,
- Kütle ve enerji taşınımı, hacim-ortalama korunum denklemleri kullanılarak makro bakış açısıyla modellenir.

## 4.2. Matematiksel Modeller Oluşturma

Bir matematiksel model oluşturmak için kullanılan temel adımlar, modellenen sistemle aynıdır. Ayrıntılar yöntemden yönteme farklılık gösterir, ancak gerekli yöntemle birlikte ortak adımları anlamak, hemen hemen her yöntemin sonuçlarının yorumlanabileceği ve anlaşılacağı bir çerçeve sunar. Model oluşturma sürecinin temel adımları şunlardır:

- 1. Model seçimi,
- 2. Model uydurma,
- 3. Model geçerliliği.

Bu üç temel adım, veriler için uygun bir model geliştirilene kadar yinelemeli olarak kullanılır. Model seçim adımında, verilerin süreç bilgisi ve süreçle ilgili varsayımlar, verilere uyacak modelin formunun belirlenmesi için kullanılır. Ardından, seçilen model ve veriler kullanılarak, modelde bilinmeyen parametreleri tahmin etmek için uygun bir model uydurma yöntemi kullanılır. Parametre tahminleri yapıldıktan sonra model, analizin temel varsayımlarının makul görünüp görünmediğini görmek için dikkatlice değerlendirilir. Eğer varsayımlar geçerli görünüyorsa; model, modellemeyi başlatan bilimsel veya mühendislik sorularını cevaplamak için kullanılabilir. Ancak,

model doğrulaması mevcut modelle ilgili problemleri tespit ederse, modelleme işlemi, gelişmiş bir model seçmek ve / veya yerleştirmek için model doğrulama adımındaki bilgiler kullanılarak tekrarlanır.

## 4.2.1 Modelde Kullanılan Adımlar

Süreç modellemesinin üç temel adımı, verilerin zaten toplanmış olduğunu ve aynı veri setinin tüm güncel modellere uyacak şekilde kullanılabileceğini varsaymaktadır. Bu adımlar model oluşturma durumlarında sık sık kullanılmaktadır. Ancak temel veri oluşturma sırasındaki bir değişiklik olduğunda ilk verilere uygun bir modele dayanan yeni bir hipotez gereklidir. Bu hipotezin modele uyması için ek verilere de ihtiyaç duyulabilir. Bu durumda, iki ek adım olan deneysel tasarım ve veri toplama, model seçimi ve model uydurma arasındaki temel adımlar olarak eklenebilir. Şekil 4.2 ilgili veri toplama adımlarının model oluşturma sürecine entegrasyonu ile temel model uydurma dizisini göstermektedir.



Şekil 4.2 Model oluşturma sırası

#### 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 5.1. Aktivasyondan Kaynaklanan Voltaj Kayıpları

Elektrot kinetiği alanında çok ilerleme kaydedilmiştir. Ancak, anot ve katot kinetiğini tam olarak anlamak için hala geliştirilmesi gereken yöntemlere ihtiyaç olduğu açıktır. Yakıt hücrelerini model alırken anot ve katotta oluşan elektrokimyasal reaksiyonları güç üretme oranını kontrol ettiği ve aktivasyon gerilim kayıplarına neden olduğu için anlaşılması gerekmektedir.

Elektrokimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için enerji bariyerini aşmak üzere gereken aşırı gerilime "aktivasyon polarizasyonu" denir. Bu tür polarizasyon, düşük akım yoğunluğunda kayıplara hükmetmekte ve verilen bir sıcaklıkta katalizör etkinliğini ölçmektedir.

Katalizör, aktivasyon bariyerinin yüksekliğini düşürür ancak oksijen reaksiyonunun yavaş olması nedeniyle voltaj kaybına neden olur. Toplam aktivasyon polarizasyon aşırı-potansiyeli genellikle 0.1 ile 0.2 V arasında değişir, bu da açık devre koşullarında bile maksimum potansiyeli 1.0 V'dan daha düşük bir seviyeye indirir. Aktivasyon aşırı-potansiyel ifadeleri Butler-Volmer denkleminden türetilebilir. Aktivasyon aşırı-potansiyeli, akım yoğunluğu ile birlikte artar ve şu şekilde ifade edilebilir:

$$\Delta V_{akt} = E_r - E = \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$$
(5.1)

Burada *i* akım yoğunluğu ve  $i_0$  reaksiyon değişiminin akım yoğunluğudur. Aktivasyon kayıpları aynı zamanda basitçe Tafel denklemi ile:

$$\Delta V_{akt} = a + bln(i) \tag{5.2}$$

ifade edilebilir. Burada a ise

$$a = -\frac{RT}{\alpha F} \ln(i_0) \ ve \ b = -\frac{RT}{\alpha F}$$
(5.3)

temsil eder. Anot ve katot aktivasyon aşırı potansiyelinin denklemi şu şekilde ifade edilebilir:

$$v_{akt\_anot} + v_{akt\_katot} = \frac{_{RT}}{_{nF\alpha}} \ln\left(\frac{i}{i_o}\right)|_{anot} + \frac{_{RT}}{_{nF\alpha}} \ln\left(\frac{i}{i_o}\right)|_{katot}$$
(5.4)

Burada *n*, reaktant molü başına değişim protonu sayısıdır, *F* Faraday sabitidir ve a elektrokimyasal reaksiyon oranını değiştirmek için uygulanan elektrik enerjisinin miktarını tanımlamak üzere kullanılan yük transfer katsayısıdır. Değişim akım yoğunluğu, denge durumunda belirli bir reaksiyon için elektrot aktivitesidir. PEM yakıt hücrelerinde, hidrojen oksidasyonu için anot, oksijen indirgemesi için katotla karşılaştırıldığında çok yüksektir. Bu nedenle, bu polarizasyona katodun katkısı genellikle ihmal edilmektedir. Sezgisel olarak, aktivasyon polarizasyonunun Denklem 5.4'e dayanan sıcaklık ile doğrusal olarak artması gerektiği anlaşılmaktadır. Ancak, sıcaklığın artırılmasının amacı aktivasyon polarizasyonunu azaltmaktır. Bu tezde, Denklem 5.4 kullanılarak anot ve katotta meydana gelen aktivasyon kayıpları sıcaklığın ve akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak Matlab@Simulink programıyla simülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında; 40 ila 80 °C aralığındaki 4 °C artırılan sıcaklık değerleri ve 0 ila 1.1 A/cm<sup>2</sup> aralığındaki 0.04 A/cm<sup>2</sup> artırılan akım yoğunluğu değerleri için aktivasyon kaybının değişimine bakılmıştır. Şekil 5.1'de görüldüğü üzere aktivasyondan kaynaklanan kayıp, sıcaklık ile doğrusal bir şekilde artarken akım yoğunluğu ile grafikteki gibi fonksiyonel bir değişim gözlenmektedir. Artan sıcaklığın aktivasyon polarizasyon bölgesinde bir voltaj düşmesine neden olduğu görülmektedir.



Şekil.5.1 Aktivasyon kaybının akım yoğunluğu (A/cm<sup>2</sup>) ve sıcaklık (K) ile değişimi

### 5.2. Ohmik Kayıplar

Yüklü parçacıklar olan elektron ve iyonların yakıt hücresi boyunca nakli sırasında karşılaştıkları yük taşıma direncine bağlı olarak ortaya çıkan voltaj kaybı "ohmik kayıplar" olarak tanımlanmaktadır. Yakıt hücresinde gerçekleşen iyonik nakilin, elektron nakline kıyasla modellenmesi ve ön görümünü gerçekleştirmek çok daha zordur. İyonik yük kayıpları, H<sup>+</sup> iyonları elektrolitten geçerken yakıt hücresi zarında oluşur. İki kutuplu soğutma ve temas plakaları arasındaki elektronik kayıp ise yakıt hücresi istifinin sıkışması nedeniyle plakaların birbirleriyle yaptığı temas derecesine bağlıdır. Ohmik kayıpları azaltmanın genel yöntemleri; elektrolitlerin olabildiğince ince olmasını ve birbirine iyi bağlı yüksek iletkenlik malzemelerinin kullanılması olarak sıralanabilir. Yakıt hücresi için aşırı yüklenme potansiyeli elektrolitteki iyonik dirençten kaynaklandığından, bu olay şu şekilde ifade edilebilir:

Burada A<sub>hücre</sub> yakıt hücresinin etkin alanı,  $\delta_{kalınlık}$  elektrolit tabakanın kalınlığı ve  $\sigma$  ise elektriksel iletkenliği temsil etmektedir.

Matlab@Simulink programı kullanılarak Denklem 5.5 sayesinde ohmik kaybın, elektrolit kalınlığının ve hücre alanının bir fonksiyonu olarak Şekil 5.2'deki gibi simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Hücre alanı 50 ila 100 cm<sup>2</sup> aralığında 10 farklı değerde ve akım yoğunluğu ise 0.1 ila 1.1 A aralığında 0.1 artırılarak ohmik kaybın değişimine bakılmıştır. Grafikte de görüldüğü gibi ohmik kayıp akım yoğunluğuna ve hücrenin yüzey alanına çok duyarlıdır. Aynı zamanda ohmik kaybın bu duyarlılığının elektrotun kalınlığı ile nasıl değiştiğini görebilmek üzere 5 farklı kalınlıktaki elektrotlar kullanılmıştır. Elektrolit kalınlığının etkisini ayrıntılı bir şekilde görebilmek üzere 100 cm<sup>2</sup>'lik bir hücre için ohmik kaybın akım yoğunluğuna göre değişimi Şekil 5.3'te gösterilmektedir. Ohmik kaybın elektrolit kalınlığına göre arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 5.2 Ohmik kaybın hücre alanı (cm<sup>2</sup>) ve akım yoğunluğunun (A/cm<sup>2</sup>) bir fonksiyonu olarak değişimi



Şekil 5.3 Farklı kalınlıktaki elektrolit için ohmik kaybın (V) akım yoğunluğuna (A/cm<sup>2</sup>) göre değişimi

## 5.3. Konsantrasyondan Kaynaklanan Voltaj Kayıpları

Yakıt ve oksijen ile beslenen bir yakıt hücresi elektrik üretirken, verimliliğini korumak ve katalizör katmanlarında uygun yakıt ve oksidant sağlamak için sürekli olarak ürün suyu uzaklaştırılmalıdır. Voltaj kayıplarının diğer bir kaynağı ise kütle taşıma kısıtlamaları olup yakıt hücresi performansını önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Kütle taşıma nedeniyle oluşan kayıplara "konsantrasyon kayıpları" da denir. Akış alan plakalarındaki, gaz difüzyon katmanındaki ve katalizör

katmanındaki kütle taşınması optimize edilerek konsantrasyondan kaynaklanan voltaj kayıpları en aza indirilebilir.

Yakıt hücresi gaz difüzyon tabakaları (GDL) ve katalizör tabakalarındaki kütle taşıma, bu tabakaların minik gözenek boyutları (4 ila 10 mikron) nedeniyle difüzyondan etkilenir. Bir akış kanalında, tepkenlerin hızı genellikle duvarların yakınında daha yavaştır. Bu nedenle, bu olay akış değişimini konvektif halden difüzyonel hale getirmeye yardımcı olur.

Konsantrasyondan kaynaklanan voltaj kayıplarını ifade eden en indirgenmiş denklem:

$$v_{konsan} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{L,katot}}{i_{L,katot} - i}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{L,anot}}{i_{L,anot} - i}\right)$$
(5.6)

ile ifade edilir. Burada  $i_{L,katot}$  ve  $i_{L,anot}$  sırasıyla katottaki ve anottaki sınırlayıcı akım yoğunluğunu, *i* ise yakıt hücresi çalışma akım yoğunluğunu temsil etmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça konsantrasyon kayıpları artar. Bu konsantrasyon kayıpları, GDL kalınlığı azaldığında veya gözeneklilik veya etkili yayılma kabiliyetinin artırılması durumunda iyileştirilebilir. Katottaki ve anottaki sınırlayıcı akım yoğunluğu ( $i_{L,anot}$  ve  $i_{L,katot}$ ), GDL veya katalizör tabakası ara yüzündeki reaktif konsantrasyondaki minimum değer için hesaplanır. Bu tez için yapılan simülasyonlarda  $i_{L,anot}$  ve  $i_{L,katot}$ değeri 1.5 A/cm<sup>2</sup> olarak alınmıştır.

Bu bölümde ayrıntıları ile anlatılan yakıt hücresinde aktivasyon kayıpları, konsantrasyon kayıpları ve ohmik kayıplardan dolayı meydana gelen voltaj kayıpları Şekil 5.4'te gösterilen bir polarizasyon eğrisiyle ifade edilebilmektedir. Yakıt hücresi için polarizasyon ve güç eğrisi modellemelerinde kullanılacak denklemlerindeki parametreler: hücre alanı, hidrojen basıncı, hava basıncı, sıcaklık, Faraday sabiti, ideal gaz sabiti, iç direnç ve sıvı haldeki Gibbs enerjisi (J / mol) şeklinde sıralanır.

Bu tez çalışmasında polarizasyon ve güç eğrisini modellemek için kullanılan parametreler ve değerleri Çizelge 5.1'de verilmektedir.



Şekil 5.4 PEM tipi yakıt hücresi polarizasyon eğrisi

ullanilan paramet	reler ve degerleri	
Kulla	nılan Parametreler	Değerler
İdeal gaz sa	biti (R)	8.314 J/molK
Faraday sat	oiti (F)	96487 Columbs
Hidrojen ba	ISINCI	2 atm
Hava hasin	1	2 atm

Çizelge 5.1 Bu tez çalışmasında polarizasyon ve güç eğrisini modellemek için kullanılan parametreler ve değerleri

Hidrojen basıncı	2 atm
Hava basıncı	2 atm
Hücre alanı	$55 \text{ cm}^2$
Hücre sayısı	1
İç direnç	$0.245 \text{ Ohm-cm}^2$
Geçiş sabiti	0.4
Amplifikasyon sabiti	0.1
Değişim akımı yoğunluğu	$10^{-9.486}$ (A/cm <sup>2</sup> )
Sınırlayıcı akım yoğunluğu	$1.5 (A/cm^2)$
Gibbs enerjisi	-228170 (J/mol)
Kütle nakli için kullanılan sabit	1.1

## 6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Matlab@Simulink programı kullanılarak 40 ile 80 °C aralığında değişen beş farklı çalışma sıcaklıklarına karşın elde edilen polarizasyon eğrisi ve güç eğrisi Şekil 6.1 ve 6.2'de gösterilmektedir. Polarizasyon eğrisinde (Şekil 6.1), çıkış voltajının önceki bölümlerde belirtilen voltaj kayıplarından dolayı akım yoğunluğuna bağlı olarak belirgin bir azalma görülmektedir. Çalışma sıcaklığının yakıt hücresi potansiyeline benzer güç üzerindeki etkisi, Şekil 6.2' de gösterilmiştir. Yüksek sıcaklık, PEM yakıt hücresindeki su buharlaşmasını artırma eğilimindedir. Bu durum anot tarafında membranın dehidrasyonuna neden olabilir ve proton göçüne karşı direnci artırarak sonuçta daha da fazla ısı oluşumuna yol açabilir.

Bu eğriler tam anlamıyla bir yakıt hücresi yığını için elde edilmiş gerçek eğrilerle tam olarak eşleşmeyebilir. Ancak, bir PEM yakıt hücresi simülasyonu yapmak için iyi bir başlangıçtır. Tam bir PEM yakıt hücresi simülasyonu için proton değişiminin yapısının, gaz difüzyon tabakasının, katalist tabakalarının ve yakıt akış plakalarının tek tek modellenmesi gerçeğe daha yakın polarizasyon ve güç eğrilerinin elde edilmesine olanak sağlayacaktır. PEM tipi yakıt hücresinin her bir bölümünün simülasyonuna dair çalışmalar sürdürülmektedir.



Şekil 6.1 PEM tipi yakıt hücresi için farklı sıcaklıklarda elde edilen polarizasyon eğrisi



Şekil 6.2 PEM tipi yakıt hücresi için farklı sıcaklıklarda elde edilen güç eğrisi

Dinamik mobil sistemlerden sabit sistemlere kadar çok geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan PEM yakıt pilleri temiz enerji elde etmede kullanılabilecek potansiyel araçlardan biridir. Geniş kullanım aralığı ve yüksek verimlilik gibi önemli özelliklere sahip olmasına rağmen dayanıklılık ve maliyet açısından bir dezavantaja sahiptir. Günümüzde diğer güç sistemleriyle rekabet edebilmesi için PEM yakıt pili maliyetlerinin azaltılmasına ve daha iyi dayanıklılığa dair pek çok çalışmalar bu yönde odaklanmaktadır. Bu teknolojik gelişmelerin uygulamasından önce modellenmesinin yapılması önem kazanmaktadır.

## KAYNAKLAR

- E.T. Karagöl ve İ. Kavaz, "Dünyada ve Türkiye'de yenilenebilir enerji". Analiz-SETA, Sayı: 197, syf. 12-18, Nisan 2017.
- [2] C. Spiegel, "PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB". United States of America: Academic Press imprint of Elsevier, 2008.
- [3] N. Djilali, "Computational modelling of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells: Challenges and opportunities", *Energy* 32 (2007) 269–280, 2007.
- [4] M. Najafi, D. Dipenta, K. Bencherif, M. Sorine, "Modeling and simulation of a reformate supplied PEM fuel cell stack, application to fault detection". *HAL* Id: inria-00137921, https://hal.inria.fr/inria-00137921, 2000.
- [5] J. Viitakangas, "Theoretical and experimental study of a 10 kilowatt proton exchange membrane fuel cell's thermal and moisture system control", Doktora tezi, Helsinki University of Technology, 2008.
- [6] J.P. Kone, X. Zhang, Y. Yan, G. Hu, G. Ahmadi, "CFD modeling and simulation of PEM fuel cell using OpenFOAM", *Applied Energy Symposium and Forum*, *Renewable Energy Integration with Mini/Microgrids REM* 2017, Tianjin, China, 2017.
- [7] W. Yuan, Y. Tang, M.Q. Pan, Z.T. Li, B. Tang. "Model prediction of effects of operating parameters on proton exchange membrane fuel cell performance". *Renewable Energy*. 2010;35:656-66, 2010.
- [8] A. A. Salam, A. Mohamed, M.A. Hannan, "Modeling and Simulation of a PEM Fuel Cell System Under Various Temperature Conditions", 2nd WSEAS/IASME International Conference on RENEWABLE ENERGY SOURCES (RES'08) Corfu, Greece, October 26-28, 2008.
- [9] F. C. Chen, Z. Gao, R.O. Loutfy ve M. Hech, "Analysis of Optimal Heat Transfer
- in a PEM Fuel Cell Cooling Plate", Fuel Cells From Fundamentals to Systems, Vol.3 Issue:4, p.181-188. DOI: https://doi.org/10.1002/fuce.200330112, 2004.
- [10] N. Djilali, D. Lu, "Influence of Heat Transfer on Gas and Water Transport in Fuel Cells", *Int. J. Therm. Sci.* 41(1), 29-40, 2002.

- [11] J. Musser, C. Y. Wang, "Heat Transfer in a Fuel Cell Engine", Proceedings of NHTC'00, 34th National Heat Transfer Conference, Pittsburgh, 2000, pp.1-7.
- [12] M.W. Verbrugge, R.F. Hill, "Transport Phenomena in Perfluorosulfonic Acid Membranes During the Passage of Current", J. Electrochem. Soc. 1990, 137(4), pp. 1131-1138.
- [13] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", J. Electrochem. Soc. 1991, 138(8), pp. 2334-2342.
- [14] T.F. Fuller, J. Newman, "Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells", J. Electrochem. Soc. 1993, 140(5), pp. 1218-1225.
- [15] T.V. Nguyen, R.E. White, "A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells", J. Electrochem. Soc. 1993, 140(8), pp. 2178-2186.
- [16] M. Wohr, K. Bowlin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand, G. Eigenberger, "Dynamic Modeling and Simulation of a Polymer Membrane Fuel Cell Including Mass Transport Limitation", *Int. J. Hydrogen Energy* 1998, 23(2), pp. 213-218.
- [17] F. Barbir, T. Gómez, "Efficient and Economics of Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells", *Int. J. hydrogen Energy* 1997, 22(10).
- [18] Y. Yıldırım, "ÇEV 346 Yakıt Pilleri Ders Notları", Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, pp. 2-21, 2011
- [19] J. M. Ogden, T.G. Kreutz. M.M. Steinbugler, "Fuels for fuel cell vehicles", Fuel Cells Bulletin, Volume 3, Issue 16, 2000. DOI: 10.1016/S1464-2859(00)86613-4
- [20] M. Aydın, "PEM Yakıt Pilinin İki Boyutlu Modellemesi", Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2007
- [21] "Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri İçin Yüksek Performanslı Trimetalik Katalizör ve Üretim Yöntemi", *techin2b.com*, http://www.techin2b.com/techpremium.php?profile\_id=NyqApxJhlanq&&log=1 JWwd5cn2n&&from=1&&event=1, [Erişim tarihi: 5 Nisan 2019].

## KİŞİSEL BİLGİLİER

Adı Soyadı : Abdurrahman BAYTAR

Doğum Yeri : BATMAN

Doğum Tarihi : 01.09.1991

Medeni Hali : BEKAR

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : abdurrahmanbaytar@outlook.com

## Eğitim Durumu

Derece	Alan	Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Fizik	Adıyaman Üniversitesi	2019
Lisans	Elektrik-Elektronik Mühendisi	Tunceli Üniversitesi	2014
Lise	SAYISAL		2008