

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT PİLİNİN
OPTİMİZASYONU**

Burcu BOZKURT ÇIRAK

Danışman: Prof. Dr. Nuri ÖZEK

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA-2011**

TEZ ONAYI

Burcu BOZKURT ÇIRAK tarafından hazırlanan “**Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili Optimizasyonu**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nuri ÖZEK

Süleyman Demirel Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Prof.Dr. Ali KÖKÇE

Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Ed. Fak., Fizik Bölümü

Prof.Dr. Ali Kemal YAKUT

Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Eğt. Fak., Makine Eğitimi Bölümü

Prof.Dr. Nazım UÇAR

Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Ed. Fakültesi, Fizik Bölümü

Doç.Dr. Rıdvan ÜNAL

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Ed. Fakültesi, Fizik Bölümü

Doç. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN

Enstitü Müdür Vekili

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Yakıt Pilleri	2
1.2. Yakıt Pili Tipleri	3
1.2.1. Polimer elektrolit membran (Proton Değişim Membran) yakıt pilleri (PEMFC)	4
1.2.2. Alkali yakıt pilleri (AFC).....	5
1.2.3. Fosforik asit yakıt pilleri (PAFC)	6
1.2.4. Erimiş karbonatlı yakıt pilleri (MCFC).....	7
1.2.5. Katı oksit yakıt pilleri (SOFC).....	8
1.3. Yakıt Pillerinin Karşılaştırılması.....	9
1.4. PEM Yakıt Pilleri.....	11
1.4.1. PEM yakıt pili bileşenleri	12
1.4.1.1. Membran	14
1.4.1.2. Gaz difüzyon tabakası	15
1.4.1.3. Elektrotlar.....	16
1.4.1.4. Akış alan plakaları (bipolar plakalar).....	18
2. KAYNAK ÖZETLERİ	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. PEM Yakıt Pili Verimi.....	27
3.2. Yakıt Pillerindeki Kayıplar	28
3.2.1. Ohmik kayıplar.....	29
3.2.2. Konsantrasyon kayıpları.....	29

3.2.3. Aktivasyon kayıpları	30
3.3. Butler-Volmer Denklemi	30
3.4. PEM Yakıt Pillerinde Yük Transferi.....	32
3.5. Metallerde Elektron İletkenliği	34
3.6. Polimer Elektrolitte İyon İletkenliği	35
3.7. PEM Yakıt Pillerinde Kütle Transferi.....	38
3.8. Fick Yasası.....	54
3.9. Stefan-Maxwell Denklemi	54
3.10. Tozlu Gaz Modeli	55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	57
5. SONUÇ	82
6. KAYNAKLAR	84
EKLER.....	89
ÖZGEÇMİŞ	99

ÖZET

Doktora Tezi

PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT PİLİNİN OPTİMİZASYONU

Burcu BOZKURT ÇIRAK

**Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Bölümü**

Danışman: Prof. Dr. Nuri ÖZEK

Yenilenebilir enerji teknolojilerinden bir tanesi olan yakıt pilleri ekonomik, güvenli, sessiz ve çevre dostu enerji çevrim araçlarıdır. Yakıt pilleri içinde hem çalışma sıcaklığı düşük hem de daha çok verim elde edilen PEM (Polimer elektrolit membran) yakıt pilleri bu alanda en çok tercih edilen yakıt pillerdir.

Bu tez çalışmasında tek boyutlu kararlı halde çalışan PEM yakıt pillerinin matematiksel modellenmesi yapılmıştır. PEM yakıt pilinin farklı çalışma parametreleri için gaz konsantrasyon dağılımları, voltaj-akım ve voltaj-güç değişimleri belirlenmiştir. PEM yakıt pillerindeki elektrolit tabaka yani membranın kalınlığı ve membranın iletkenliğini arttırmanın yakıt pilindeki membran kaybının azaltılmasında önemli olduğu görülmüştür. PEM yakıt pilinde kütle transferinden kaynaklanan kayıplar farklı parametre değerleri değiştirilerek incelenmiştir. Yapılan bu çalışma literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: PEM, yakıt pili, membran, modelleme, optimizasyon

2011, 100 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

OPTIMIZATION OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS

Burcu BOZKURT ÇIRAK

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Physics Department**

Supervisor: Prof. Dr. Nuri ÖZEK

Fuel Cells, which are renewable energy technologies, are reliable, quiet, affordable and eco-friendly energy cycling devices. Among fuel cells, PEM(Polimer elektrolit membran) fuel cells ,which work efficently at low temperatures, are the most preferable fuel cells in this field.

The mathematical modelling of one-dimensional PEM fuel cells that work stablely, is performed in this dissertation. For the distinct working parameter of PEM fuell cells, the distributions of gas concentration, current-voltage and voltage-power changes are determined. It is observed that the increasing layer i.e the thickness and conductivity of the membrane, is vital on account of decrease in the power loss of the membrane in fuel cell. The losses originaing from the mass transer in PEM fuel cells are studied with changing the different parameters. This study is compared to the similiar one in the literature and found to be consistent with them.

Key Words: PEM, fuel cell, membrane, modelling, optimization

2011, 100 pages

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde ve karşılaşılan güçlüklerin aşılmasında yön gösterici olan, çalışmam boyunca ilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof.Dr. Nuri ÖZEK' e ve Yrd.Doç.Dr. Murat ÖZTÜRK' e, çalışmanın her aşamasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eşim Yrd.Doç.Dr. Çağrı ÇIRAK'a, canım oğlum Çağlar'a ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca 2477-D-10 no' lu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Burcu BOZKURT ÇIRAK
ISPARTA, 2011

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Yakıt pilinin genel gösterimi.....	2
Şekil 1.2. Farklı yakıt pili tiplerinin çalışma sıcaklıkları (SOFC'nin iki farklı tipi: SDC=Samaryum oksitle kararlı hale getirilmiş seryum oksit, CeO_2/Sm_2O_3 , YSZ=İtriyumla karalı hale getirilmiş zirkonyum) (Rosa' dan, 2005).....	3
Şekil 1.3. PEM yakıt pilini yapısı.	5
Şekil 1.4. Alkali yakıt pillerinin yapısı.....	6
Şekil 1.5. Fosforik asit yakıt pilinin yapısı.....	7
Şekil 1.6. Erimiş karbonat yakıt pilinin yapısı.	8
Şekil 1.7. Katı oksit yakıt pillerinin yapısı.	9
Şekil 1.8. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklıkları ve meydana gelen reaksiyonlar (Doitpoms, 2011).	10
Sekil 1.9. PEM yakıt hücresinin tabakalarındaki olaylar (Bascuk ve Li' den, 2004). ...	13
Şekil 1.10. Yakıt pilinin iki boyutlu şematik sunumu.....	13
Şekil 1.11. Membranın içyapısı (Spiegel' den, 2008).....	14
Şekil 1.12. Tipik bir elektrotun iç yapısı (Berg vd.,' den, 2006).	17
Şekil 1.13. PEM yakıt pillerinde kullanılan farklı akış alan plakaları örnekleri. a)Paralel, b)Serpantin, c) Paralel serpantin, d) Izgara, e) Uzun paralel (Larminie' den,2003).....	19
Şekil 3.1. Yakıt pilinde ideal ve gerçek voltaj akım karakteristiği.	29
Şekil 3.2. Kütle denge denklemini elde etmek için detaylı akış şeması (Spiegel' den, 2008).....	39
Şekil 3.3. Yakıt hücresinin tabakaları (Spiegel' den, 2008).....	44
Şekil 3.4. Akış kanalından elektrot tabakasına reaktan akışı için kontrol hacmi.....	51
Şekil 4.1. Güç – akım yoğunluğu grafiği	58
Şekil 4.2. Çıkış gerilimi- akım yoğunluğu grafiği.....	59
Şekil 4.3. Aktivasyon kaybı-akım yoğunluğu grafiği	62
Şekil 4.4. Aktivasyon kaybı-sıcaklık grafiği.....	63
Şekil 4.5. Aktivasyon kaybı-akım yoğunluğu grafiği	65
Şekil 4.6. Ohmik kayıplar- akım yoğunluğu grafiği	66

Şekil 4.7. Yakıt hücresi alanı- ohmik kayıplar grafiği	68
Şekil 4.8. Membran kalınlığı-su içeriği grafiği	69
Şekil 4.9. Membran kalınlığı yerel iletkenlik grafiği	70
Şekil 4.10. Akım yoğunluğu- kanal uzunluğu grafiği	72
Şekil 4.11. Kanal uzunluğu-giriş çıkış yoğunluk farkı grafiği	73
Şekil 4.12. Oksijen konsantrasyonu-sıcaklık grafiği.....	74
Şekil 4.13. Giriş ve çıkıştaki oksijen konsantrasyonu farkı –sıcaklık grafiği	75
Şekil 4.14. Konvektif kütle transferi – sıcaklık grafiği	76
Şekil 4.15. Oksijen konsantrasyonu farkı – sıcaklık grafiği	77
Şekil 4.16. Akım yoğunluğu- sıcaklık grafiği	78
Şekil 4.17. Akım yoğunluğu-sıcaklık grafiği	79
Şekil 4.18. Reynold sayısı-boşluk mesafesi grafiği	80
Şekil 4.19. Reynold sayısının hava akış hızına bağlı grafiği.....	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yakıt pilleri genel özellikleri.....	9
Çizelge 1.2. Yakıt pillerindeki kimyasal tepkimeler.....	10
Çizelge 3.1. PEM yakıt pili modelinde akış alan levhasında kullanılan parametrik değerler.....	26
Çizelge 3.2. PEM yakıt pili modelinde membran (elektrolit) tabakasında kullanılan parametrik değerler.....	27

SİMGELER DİZİNİ

MEA	Membran elektrot birimi
PEM	Proton değişim membran
GDL	Gaz difüzyon tabakası
YP	Yakıt pili
FC	Fuel cell (yakıt pili)
F	Faraday sabiti
G	Gibbs serbest enerjisi
n	Elektro-kimyasal reaksiyona katılan elektron sayısı
H	Entalpi
S	Entropi
η	Yakıt pilinin ideal verimi
V_g	Çalışma gerilimi
I	Akım
R	Direnç
A	Transfer katsayısını
i_0	Değişken akım yoğunluğunu
E	Potansiyel
R	Gaz sabiti (8.314 J/molK)
σ	Elektriksel iletkenlik
J	Akım yoğunluğu
$A_{hücre}$	Yakıt pili aktif alanı
$N_{taşıyıcı}$	Yük taşıyıcı sayısı
q	Her taşıyıcının yükü
$V_{sürüklenme}$	Yükün taşıyıcı hareketi olan ortama sürüklenme hızı
ξ	Elektrik alan
u_i	Materyal içindeki yük taşıyıcıların hareketi
z_i	Taşıyıcıların yük sayısı
ASR_{omik}	Yakıt pilinin yüzey spesifik direnci
$\delta_{kalınlık}$	Elektrolit tabakanın kalınlığı
L	Uzunluk

τ	Saçılma olayı zamanındaki ortalama serbest süre
m_e	Elektronun kütlesi
E_a	Aktivasyon enerjisi
P_{su}	Sistemdeki su buharının kısmı basıncı
$P_{doymuş}$	Sistem için doymuş su buharı basıncı
T_m	Membranın kalınlığı
λ	Membranın su içeriği
$n_{sürüklenme}$	Elektro-osmotik sürüklenme
$j_{H_2, sürüklenme}$	Suyun molar akısı
$\rho_{kuruluk}$	Nafionun kuruluşunun yoğunluğu
M_m	Nafionun (membran) eşdeğer ağırlığı
D_λ	Suyun difüzyon katsayısı
z	Membran kalınlığı boyunca yön
$n_{hücre}$	Hücrelerin sayısı
$V_{hücre}$	Hücre voltajı
W_{el}	Hücresinin güç çıkışı
D_i	Difüzyon katsayısı
C	Reaktan konsantrasyonu
$D^{verimli}$	Verimli difüzyon katsayısı
ϕ	Elektrot gözenekliliği
E_{Nernst}	Nernst gerilimi
K	Kelvin
$^{\circ}C$	Santigrad
a	Su buharı hareketi
Re	Reynold sayısı
ρ	Akışkan yoğunluğu
v_m	Akışkanın hızı
μ	Viskozite
ν	Kinematik viskozite
D	Kanal çapı (uzunluğu)

A	Amper
cm	Santimetre
eV	Elektron volt
mol	Mol
Δg^0	Standart şartlarda gibbs enerji değişimi
E^0	Standart şartlarda ideal elektriksel gerilim
V	Tersinmez yakıt pili gerilimi
S	Siemens
e^-	Elektron

1. GİRİŞ

Teknolojinin ilerlemesi ve sanayileşmenin hızlanması sonucu enerjiye olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu artan enerjinin sağlanması ve fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması, yeni alternatif enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmıştır.

Alternatif enerji kaynakları zehirli olmama, çevreyle uyumlu olma ve işletim aşamasında ekonomik olmaları gibi özelliklere sahiptir. Alternatif enerji teknolojilerinden biri olan yakıt pilleri, verimli, ekonomik, sessiz çalışma ve çevre ile uyumlu olmaları sebebiyle enerji dönüşüm sistemleri arasında önemli bir yere sahiptir. Yakıt pilleri yanma olmaksızın kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal düzeneklerdir. Bu sistemi, pilden ayıran en önemli özellik, güç üretimi için şarja gerek olmamasıdır. Yakıt sağlandığı sürece güç üretimi devam etmektedir. Pek çok yakıtın kullanılabilirdiği yakıt pillerinde hidrojen temel yakıt olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon sonunda emisyon olarak su ve ısı açığa çıkmaktadır. Yüksek verimliliğe sahip olması, hareketli parçalar içermemesi ve az mekanik aksam taşınması önemli özellikleri sayılmaktadır.

Yakıt pilleri içinde en çok dikkat çeken, düşük sıcaklıklarda çalışan, yüksek verime sahip olan ve katı elektrolit gibi özelliklere sahip olan polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilleridir. PEM yakıt pillerinin avantajları; küçük boyutta uygulanabilirlikleri, düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen bu sıcaklıklardan kolayca yüksek güç üretimine geçebilmeleridir. Bunların yanında, yüksek verimde çalışmaları, % 40-50 seviyesinde maksimum teorik voltaj üretebilmeleri ve güç ihtiyacındaki değişikliklere hızlı cevap verebilmeleri de PEM yakıt pillerini tercih edilir konuma getirmektedir.

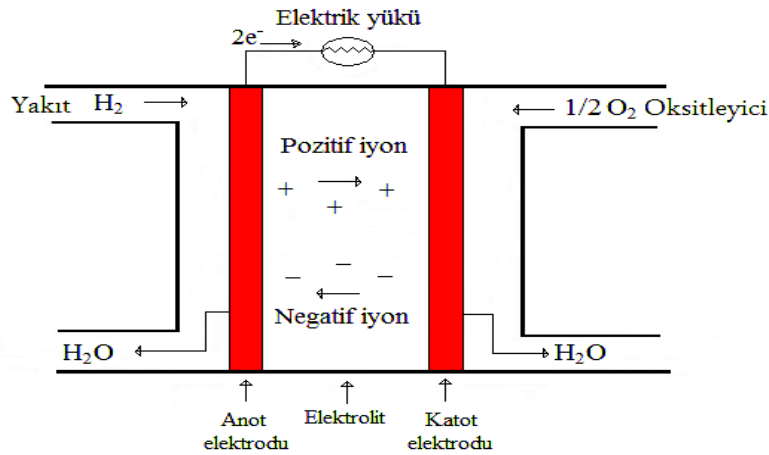
Yakıt pillerinin çok geniş uygulama alanı vardır. Bir cep telefonunun ihtiyacını karşılayacak kadar az veya büyük bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedirler. PEM yakıt hücrelerinin diğer bir üstünlüğü ise hareketli aksamının bulunmamasıdır. Bundan dolayı yakıt hücrelerinde, gürültü

kirliliği oluşmamaktadır. Ayrıca çıkışta emisyon olarak su ve ısı açığa çıkardığı için çevre dostudur.

Yakıt pillerinin çalışma prensibi elektroliz olayının tam tersidir. Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için çok daha fazla elektrik üretmektedir. Sistemi pilden ayıran önemli özellik güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam edecek olmasıdır.

1.1. Yakıt Pilleri

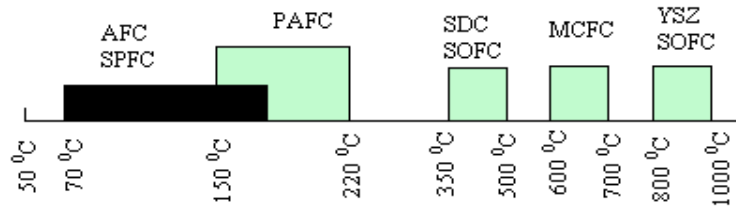
Yakıt pilleri, elektrolit tabaka, gözenekli anot ve katot elektrot tabakalarından meydana gelmektedir. Yakıt pili genel olarak şöyle çalışır; anotta meydana gelen reaksiyon sonucu, hidrojen molekülü elektron verir ve H^+ şekline dönüşür. Buradaki elektronlar dış hattan geçerek katoda giderken elektrik enerjisi üretirler. Hidrojen iyonları ise, yakıt hücresindeki elektrolitten (membran) geçerek katoda ulaşır. Katoda gelen hidrojen iyonları, dış hattan gelen elektronlar ve havada bulunan oksijen reaksiyona girerek su oluşturur ve ısı açığa çıkar. Eğer yakıt olarak hidrojen yerine karbon içerikli yakıt kullanılıyorsa katotta ayrıca karbondioksit açığa çıkar. Şekil 1.1.' de basit bir yakıt pilinin çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Yakıt pilinin genel gösterimi

1.2. Yakıt Pili Tipleri

Yakıt pilleri çalışma sıcaklıklarına, kullandıkları elektrolite ve kullanılan yakıta göre sınıflandırılırlar. Yakıt Pillerinin çalışma sıcaklığı 150 °C' den düşükse, "düşük sıcaklıklı yakıt pili", 150 °C ile 500 °C arasında çalışan yakıt pilleri "orta sıcaklıklı yakıt pili", 500 °C ile 1000 °C arasında ise "yüksek sıcaklıklı yakıt pili" olarak adlandırılmaktadır (Rosa, 2005). Şekil 1.2.' de farklı yakıt pillerinin çalışma sıcaklık aralıkları görülmektedir.



Şekil 1.2. Farklı yakıt pili tiplerinin çalışma sıcaklıkları (SOFC'nin iki farklı tipi: SDC=Samaryum oksitle kararlı hale getirilmiş seryum oksit, CeO₂/Sm₂O₃, YSZ=İtriyumla karalı hale getirilmiş zirkonyum) (Rosa' dan, 2005).

Yakıt pilleri kullandıkları yakıta göre ;

- Proton geçiren zarlı yakıt Pili (PEMYP)
- Direk metanol yakıt pili (DMYP)
- Alkali yakıt pili (AYP)
- Fosforik asit yakıt pili (FAYP)
- Erimiş karbonatlı yakıt pili (EKYP)
- Katı oksitli yakıt pili (KOYP)
- Rejeneratif yakıt pili (RYP)
- Silindirik yakıt pili (SYP)

Kullandıkları elektrolit tipine göre yakıt pillerini;

- Polimer elektrolit veya proton değiştiren zar yakıt pili (PEMFC)
- Alkali yakıt pilleri (AFC)

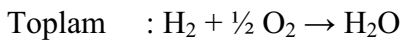
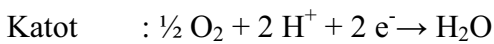
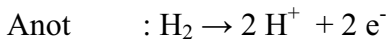
- Fosforik asit yakıt pilleri (PAFC)
- Erimiş karbonatlı yakıt pilleri (MCFC)
- Katı oksitli yakıt pilleri (SOFC)

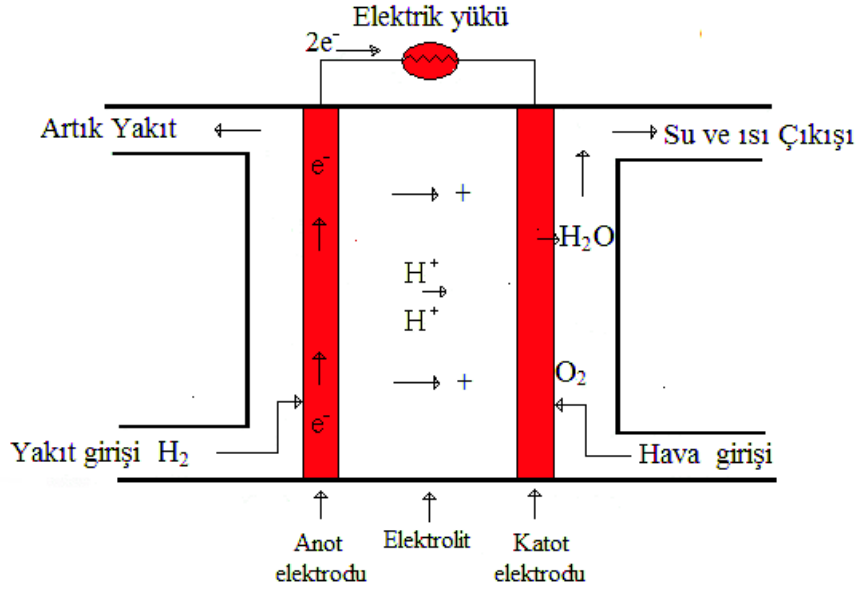
şeklinde sıralayabiliriz.

1.2.1. Polimer elektrolit membran (Proton Değişim Membran) yakıt pilleri (PEMFC)

Sistemin çalışma sıcaklığı genellikle 100°C altında olup tipik çalışma sıcaklığı 60–80°C dir. Elektrolit olarak yapısında flor bulunduran ve sulfonik asit polimerleri gibi iyon değiştirebilen çok ince polimer zar kullanılır. 12-20 mikron seviyesinde kalınlıkları vardır. Zar inceldikçe verimliliği artar. Katalizör olarak anot ve katotta Pt (platin) veya Pd (paladyum) gibi metaller kullanılmaktadır.

Bu yakıt pilleri hidrojeni yakıt olarak kullanır ve yük taşıyan hidrojen iyonlarıdır (proton). Anotta, hidrojen molekülleri hidrojen iyonlarına (proton) ve elektronlara ayrılır. Elektronlar dış devreden akarak ve elektrik gücü üretirken, hidrojen iyonları elektrolitin içinden katoda taşınır. Katot genellikle havadaki oksijen ile beslenir. Oksijen, hidrojen ve elektronlarla katotta birleşerek su oluşturur. Anot ve katotta aynı anda meydana gelen bu elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilir (Barbir, 2005). Bu pilin çalışma prensibi Şekil 1.3.' de gösterilmiştir. Anot ve katot elektrodunda meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir. Aynı zamanda su ve ısı çıkışı da gösterilmiştir.



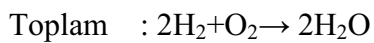
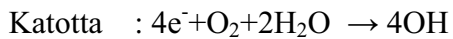
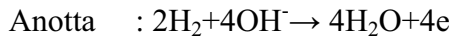


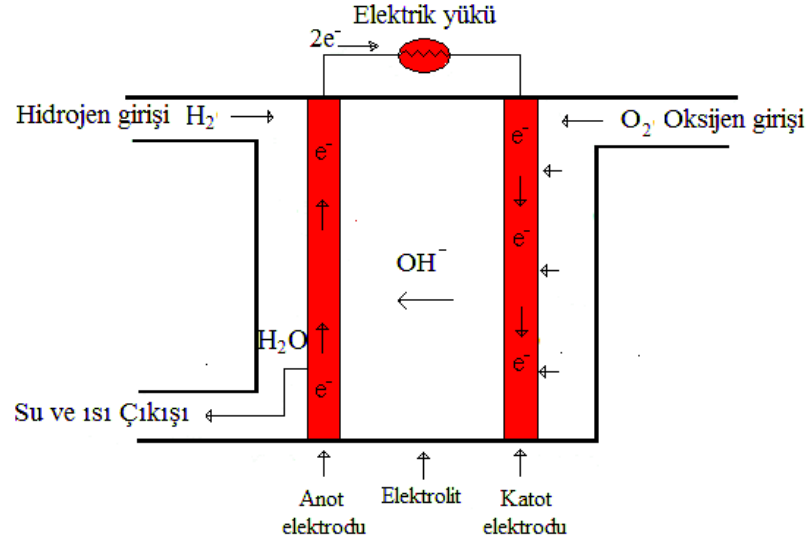
Şekil 1.3. PEM yakıt pilinin yapısı.

1.2.2. Alkali yakıt pilleri (AFC)

En eski ve en basit yakıt pilleridir. Bu yakıt pilinin çalışma sıcaklığı 250 °C olup, elektrolit olarak %85 konsantrasyonunda KOH (potasyum hidroksit) kullanılır. Katalizör olarak Ni (nikel), Ag (gümüş), metal oksitler veya özel bazı metaller kullanılır.

Alkali elektrolitlerle (genellikle KOH) hidrojen-oksijen yakıt hücreleri akım taşıyıcı iyon olarak OH⁻ kullanır. İyon oksijen içerdiği için su anotta oluşur. Aşağıda alkali yakıt pilinin anot ve katot elektrodunda meydana gelen reaksiyonlar gösterilmiştir. Şekil 1.4.' de alkali yakıt pilinde meydana gelen olaylar gösterilmektedir. Elektrotlardaki reaksiyonlar ve elektrolitten iyonların geçişi anlatılmaktadır.

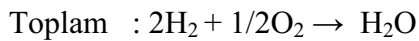
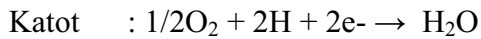
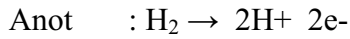


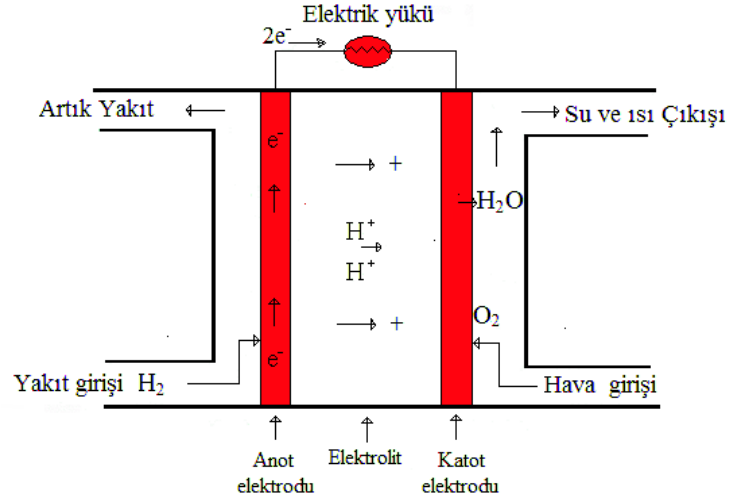


Şekil 1.4. Alkali yakıt pillerinin yapısı.

1.2.3. Fosforik asit yakıt pilleri (PAFC)

Elektrolit olarak %100 fosforik asit (H_3PO_4) kullanılır. Çalışma sıcaklığı $150-220^{\circ}C$ ' dir. Katalizör olarak anot ve katotta Pt (platinum black) veya Pd (paladyum) kullanılmaktadır. Fosforik asitli yakıt pillerinin bir avantajı $200^{\circ}C$ ' de çalışırken bu yüksek çalışma sıcaklıklarından dolayı katalizörlerin karbonmonoksit ile zehirlenmesinin azaltması ve % 1.5 oranında bir karbonmonoksit konsantrasyonuna izin vermeleridir. Bir başka avantajları ise fosforik asit elektrolitin suyun kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklarda da görevini yapabilesidir. Düşük sıcaklıklar fosforik asidin iletkenliğinin az olmasından dolayı tercih edilmez. Asidik ortamda meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Bıyıkoğlu, 2003).

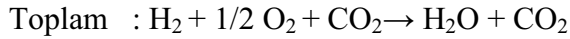
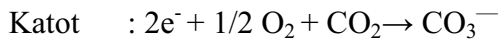
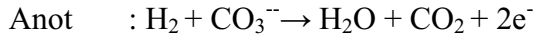


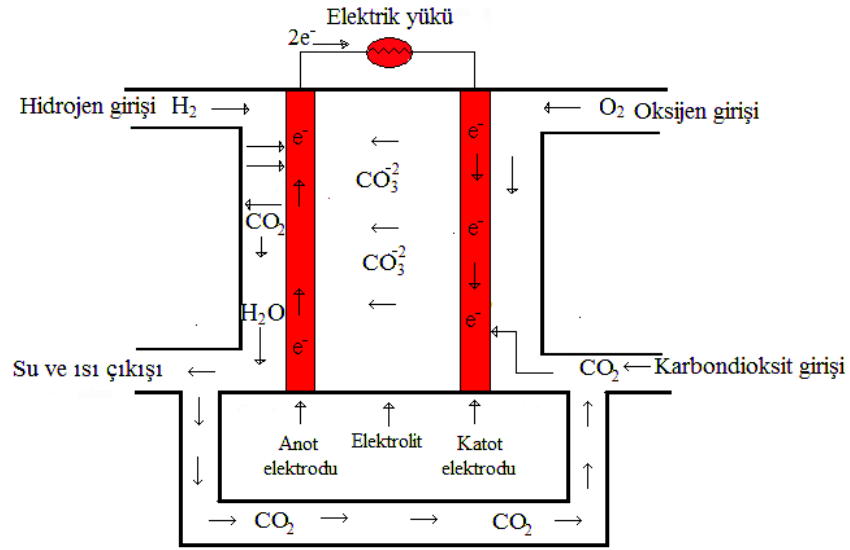


Şekil 1.5. Fosforik asit yakıt pilinin yapısı

1.2.4. Erimiş karbonatlı yakıt pilleri (MCFC)

Elektrolit olarak Li (lityum), Na (sodyum), K (potasyum) gibi alkali karbonatlarının LiAlO_2 biçimindeki seramikleri kullanılır. Çalışma sıcaklığı 600-700 °C dir. Katalizör olarak anotta önceleri Pt, Pd veya Ni kullanılırken günümüzde yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle anot olarak Ni-Cr, katot olarak da Li-Ni oksit kullanılır. Verimleri yaklaşık olarak %60 seviyesindedir. Bu sıcaklıklarda alkali karbonatlar yüksek derecede iletken erimiş tuzlara dönüşür. Yüksek sıcaklıklarda çalıştığından dolayı katalizör olarak pahalı materyallere gerek yoktur.

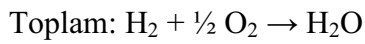
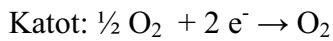
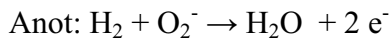


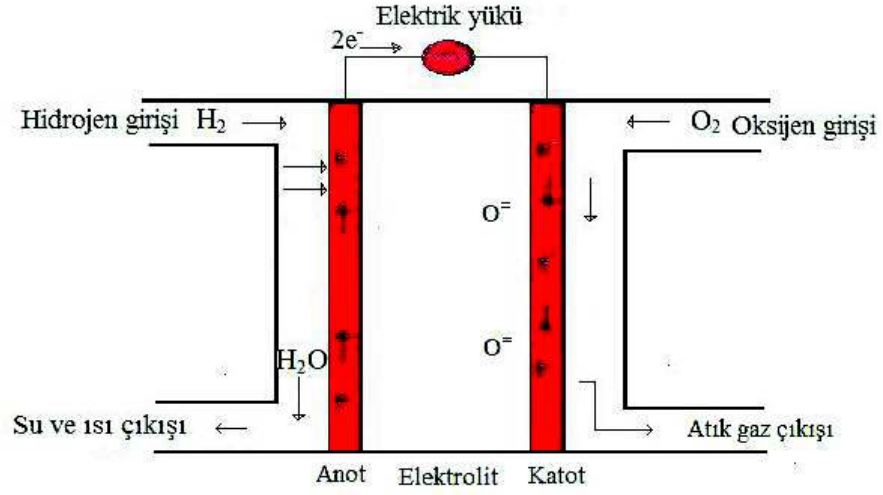


Şekil 1.6. Erimiş karbonat yakıt pilinin yapısı.

1.2.5. Katı oksit yakıt pilleri (SOFC)

Elektrolit olarak katı, gözeneksiz metal oksitler genellikle Y_2O_3 ile desteklenmiş ZrO_2 kullanılır. Çalışma sıcaklığı $650-1000^\circ C$ dir. Katalizör olarak anotta $Co-ZrO_2$ veya $Ni-ZrO_2$ katotta ise Sr ile desteklenmiş $LaMnO_3$ kullanılır (Vora, 2004). Verimi %60 olup kojenerasyon sistemi uygulanırsa verim %70' lere kadar çıkmaktadır. Erimiş karbonat yakıt pilinin yüksek sıcaklıktan ötürü korozyon ve sınırlı ömürleri olması bu yakıt pilinin dezavantajıdır.





Şekil 1.7. Katı oksit yakıt pillerinin yapısı.

1.3. Yakıt Pillerinin Karşılaştırılması

Yakıt pilleri içinde kullanılan elektrolit tipine, çalışma sıcaklığına göre, kullanılan yakıt tipine göre sınıflandırılabilir. Çizelge 1.1.' de yakıt pillerinde kullanılan elektrolitler, çalışma sıcaklıkları, yük taşıyıcıları, elektrotlarda kullanılan malzemeler, güç yoğunlukları ve katalizör malzemeleri gösterilmiştir.

Çizelge 1.1 Yakıt pillerinin genel özellikleri

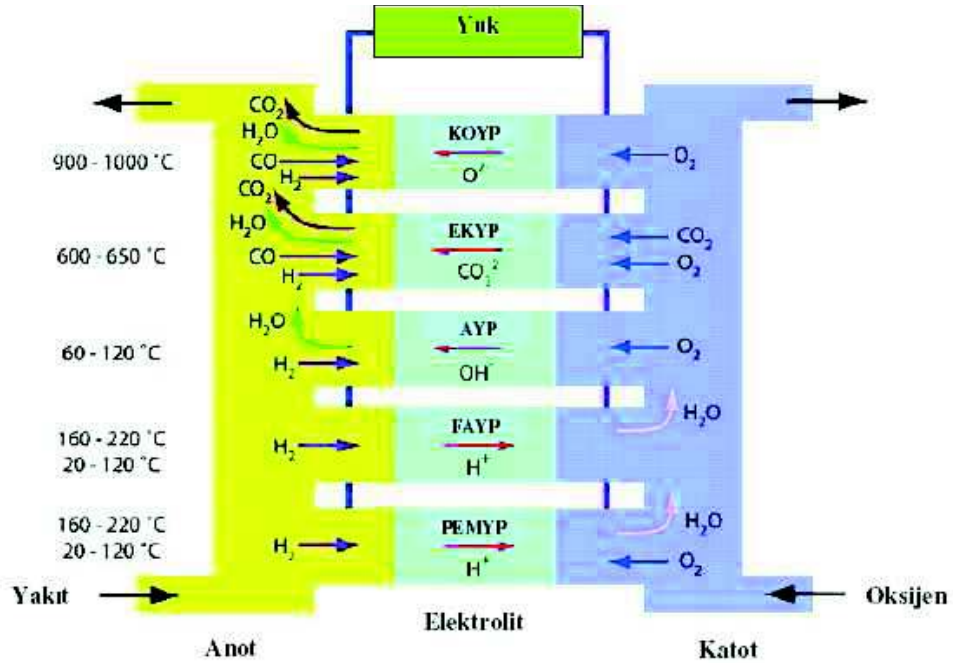
	Fosforik asit yakıt pili	Alkali yakıt pili	Erimiş karbonat yakıt pili	Katı oksit yakıt pili	Proton değişim membranlı yakıt pili
Elektrolit	Fosforik asit	Potasyum hidroksit	Karbonat	Çinko üzerine tutturulmuş yitrium	İyon değiştiren polimer zar
Çalışma sıcaklığı(°C)	200	100-250	600-700	650-1000	50-80
Yük taşıyıcısı	H ⁺	OH ⁻	CO ₃ ⁻²	O ₂ ⁻²	H ⁺
Hücre malzemesi	Karbon	Karbon	Seramik	Nikel, paslanmaz çelik	Karbon
Güç yoğunluğu(W/kg)	120-180	35-105	30-40	15-20	350-1500
Katalizör	Platin	Nikel, Gümüş	Nikel	Zirkonyum	Platin

Çizelge 1.2.' de yakıt pillerinin anottaki indirgenme ve katottaki yükseltgenme reaksiyonları gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Yakıt pillerindeki kimyasal tepkimeler.

Yakıt pili tipi	Anot tepkimesi	Katot tepkimesi
Alkali	$H_2 + 2 (OH)^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$	$1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
Polimer elektrolit	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	$1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$
Fosforik asit	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	$1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$
Erimiş karbonat	$H_2 + CO_3^{-2} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{-2}$
Katı oksit	$H_2 + O^{-2} \rightarrow H_2O + 2 e^-$	$1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{-2}$

Şekil 1.8.' de yakıt pillerinin çalışma sıcaklıkları, anot elektrodu, katot elektrodu ve membran elektrolitte oluşan reaksiyonlar şematik olarak gösterilmiştir. Her bir yakıt pili için membran elektrolitteki iyon taşıyıcılar ve yönleri gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklıkları ve meydana gelen reaksiyonlar (Doitpoms, 2011).

1.4. PEM Yakıt Pilleri

Elektrolit olarak yapısında flor bulunduran ve sülfonik asit polimerleri gibi iyon değiştirebilen çok ince polimer zar kullanılır. 12-20 mikron seviyesinde kalınlıkları vardır. Zar incelidikçe verimliliği artar. Katalizör olarak anot ve katotta Pt (platin) veya Pd (paladyum) gibi metaller kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklığı genellikle 100°C altında olup tipik çalışma sıcaklığı 60-80 °C dir.

PEM yakıt pillerinde pilin çalışma sıcaklığı 80 °C civarında sınırlanmaktadır. Bu sıcaklıkta, PEM yakıt pilinde kimyasal reaksiyonlar hızlı olacağı için elde edilen gerilim değerleri yüksek olmaktadır. Sıcaklık 80 °C' den daha alt değerlere düştükçe elektrokimyasal reaksiyonlar daha yavaş olacağı için pil gerilimi de düşmektedir. Hidrojenin ve havanın pile verilmesi süresince pil belirli bir akım yoğunluğunda sürekli çalışabilmektedir (Ar, 2001).

PEM yakıt pillerinin performansı, yakıt hücresinin akım-voltaj karakteristiğinin grafiği ile açıklanır. PEM yakıt pili tarafından sağlanan akım, hidrojenin tüketim miktarıyla orantılıdır. Bu yüzden, yakıt pilinin voltajı düşerken, hidrojenin birim miktarı başına üretilen elektrik gücünde düşer. Bu yolla, yakıt pili voltajı, yakıt pilinin verimliliğinin bir ölçüsü olarak görülebilir. Aynı zamanda, yakıt pili voltaj eksenini de yakıt pilinin verimlilik eksenini olarak düşünülebilir (O'Hayre vd., 2006).

Bir adet yakıt hücresinin biriminin maksimum voltaj çıkışı 1 V' dur. PEM yakıt hücrelerinde sürekli gerilim ve güç çıkışları elde edebilmek için, birçok yakıt hücresi seri olarak bağlanır. Yakıt hücre yığınları, çeşitli boyutlarda ve farklı sayıdaki yakıt hücreleri ile tasarlanabilir (Lanz, 2001).

Her bir yakıt hücresi, bir membran elektrot biriminden (MEA) ve akış alanı plakalarından oluşur. MEA, anot, katot ve elektrolitten meydana gelir. MEA, grafitten yapılmış iki akış alanı plakası arasına yerleştirilir. Bu plakalardaki kanallar ise MEA' da karşı taraflara yakıt ve hava geçişini sağlar (Denizli, 2005).

Anot ve katoda gaz besleme amacıyla elektron iletkenliği yüksek tabakalar kullanılır. Bu plakalara bipolar plakalar da denir. Anot ve katot ile bipolar tabakalar arasında gaz ve elektron geçirgenliği yüksek gaz geçirgen tabakalar bulunur. Bu gaz geçirgen tabakalar reaktantların katalizör yüzeyinde homojen dağılımını sağlar. Ayrıca bu bölgeden gaz sızıntısını önlemek için contalar kullanılır (Barbir, 2005).

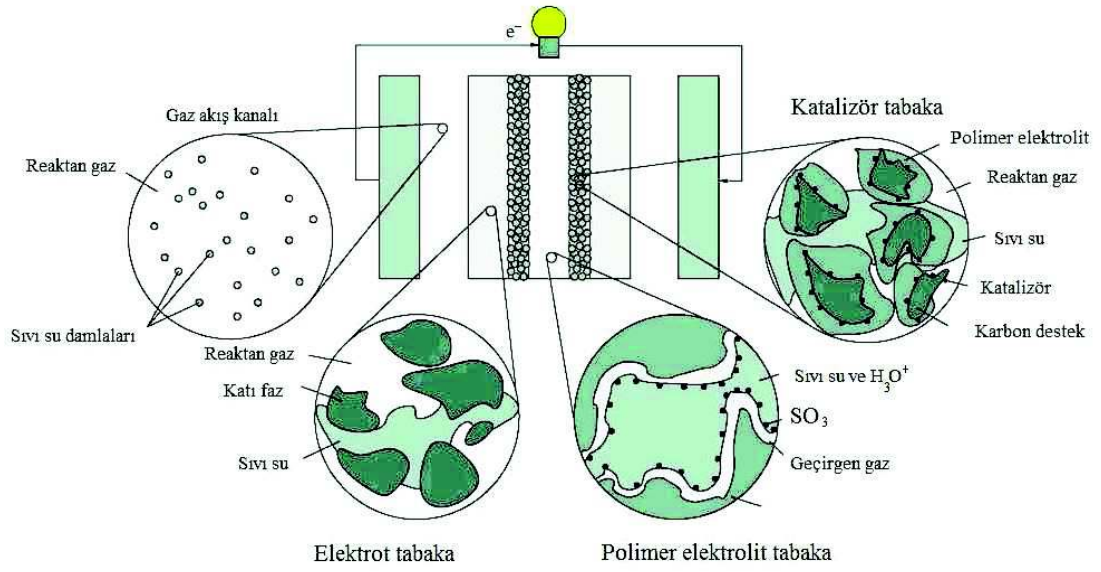
Yakıt pili içerisinde elektrokimyasal reaksiyonların yanında sıvı / gaz akışı, ısı ve kütle taşınım işlemleri de gerçekleşir. Bu işlemlerin gerçekleşmesi ile iki önemli problem ortaya çıkar i) ısı ve su yönetimi, ii) kütle iletim sınırlamaları. Su yönetiminde PEM' in iyonik iletkenliğini devam ettirmesi için sulandırılması gerekir. Membranın su içeriği, su üretimi ve üç tip su taşınım işlemi arasındaki denge ile belirlenir. Bu üç tip taşınım işlemi; anottan katoda membran üzerinden proton iletimine 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 kuruması 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 ilgilendir. Ayrıca yakıt pili yığı ve çevreleyen materyaller arasında küçük sıcaklık farklılıkları ısı yönetimini PEM yakıt pillerinde önemli bir problem haline getirir.

1.4.1. PEM yakıt pili bileşenleri

PEM yakıt pili, gaz difüzyon tabakası, elektrot arasında sandviç şeklinde bulunan katalizör ve membran (elektrolit) akış kanalları vasıtası ile yakıt ve oksitleyiciyi reaksiyon bölgesine ulaştırarak grafit yapıları plakalarından oluşmaktadır.

Şekil 1.9.'da PEM yakıt pilinin katmanları ve bu katmanlarda meydana gelen olaylar gösterilmiştir.



Şekil 1.9. PEM yakıt hücresinin tabakalarındaki olaylar (Bascuk ve Li' den, 2004).

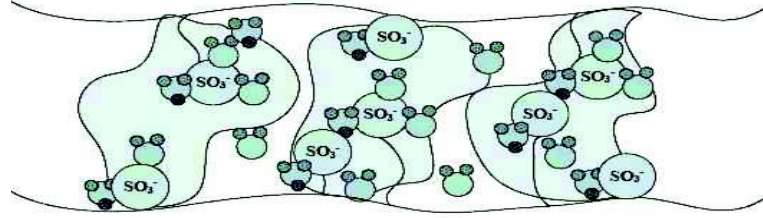
Şekil 1.10.'da PEM yakıt pilinin 2D boyutlu şematik sunumu gösterilmiştir (Sadoughi, 2007). Her tabakanın kalınlıkları ve yakıt pili yığını içinde tabakaların sıralanış biçimi gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Yakıt pilinin iki boyutlu şematik sunumu.

1.4.1.1. 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 51 µm - 254 µm arasında değişir (EG&G Technical Services, Inc, 2002). Şekil 1.11.' de PEM yakıt pili içindeki elektrolit tabaka yani membranın içyapısı gösterilmiştir. Membranın içindeki sülfonik asit grupları sayesinde protonlar anot elektrodundan katot elektroduna iletilirler. Membran içindeki sülfonik asit grupları ve hidrojen iyonlarının iletimini sağlayacak olan bu grupların şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Membranın içyapısı (Spiegel' den, 2008).

Membran mekanik özellikleri açısından pilin ömrünü belirleyen bir bileşendir. Membranın su içeriği pilin çalışması sırasında elektriksel güce göre çeşitlilik gösterir. Tüm polimerler su absorblanması sonucunda önemli ölçüde şişerler. Aşırı şişme membrana zarar verirken membran- elektrot ara yüzeyinde pilin direncini artırır (Zhao vd., 2007).

PEM yakıt pillerinde çalışma parametrelerinin en önemlisi membrandaki su dengesidir. Su konsantrasyon dağılımından en çok etkilenen bileşen membran olduğundan, burada gerçekleşen taşınım mekanizmalarının anlaşılması ve

modellenmesi performans iyileştirme çalışmalarında büyük önem taşır. Bu konudaki en açıklanmalı model Weber' in modelidir. Weber' in modeline göre iki çeşit tasının mekanizması vardır. Biri buhar-dengeli yani difüzyon tipi, ikincisi sıvı-dengeli yani hidrolik tipidir. Bu iki mekanizma, membran/su sisteminin yoğunluğu ve basıncı gibi özelliklere bakılarak birbirinden bağımsız olarak incelenir (Weber, 2003).

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.

Membrandaki kütle transferi sırasında proton basına taşınan su molekülü sayısına "elektro-osmotik katsayısı" denir. Bu katsayı buhar fazında birden başlayarak su seviyesi arttıkça artar ve sonunda su içine yerleştirilmiş membran doygun hale geldiğinde bu sayı 22 olur.

Özet olarak, membranda aranılan özellikler aşağıdaki gibi listelenebilir.

- Proton geçirgenliğine sahip olmak,
- Su, hidrojen, oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi,
- Mekanik dayanımı yüksek olmalı,
- Uzun süreli kullanımda ısı ve kimyasal direnci yüksek olmalı,
- Ucuz ve emniyetli olmalı,

1.4.1.2. Gaz difüzyon tabakası

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, su iletiminin sağlanması ve elektrotlar ile akış alanı plakaları arasında elektronik ve ısı temasını

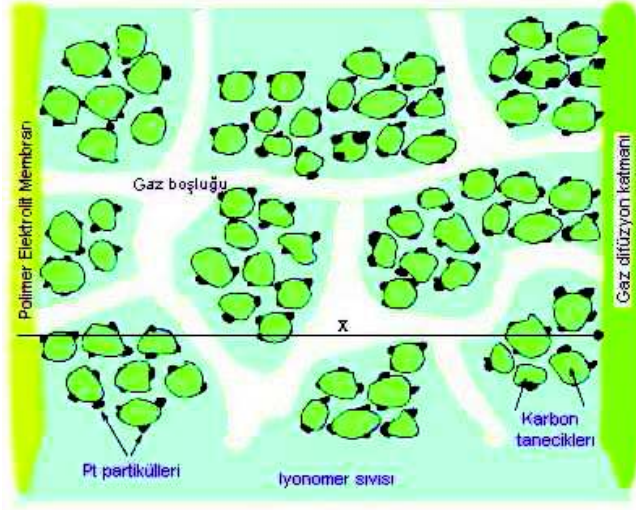
sağlanması olmaktadır. Ayrıca pil için mekanik destek sağlar. Bir gaz difüzyon katmanından istenilen özellikler ise, yüksek elektrik ve ısı iletkenlik, yüksek gözeneklilik, iyi kimyasal, mekanik uyum ve düşük maliyettir. Gaz difüzyon katmanında materyal olarak karbon esaslı kâğıtlar, keçeler ve kumaşlar kullanılabilir (Tuomas, 2004).

PEM yakıt pillerinde gaz difüzyon elektrotlar çok önemli bir role sahiptirler. Gözenekli gaz difüzyon tabakası reaktanların katalizör tabakasına difüze olmalarını sağlar. Genellikle 100-300 µm kalınlığında olup 0.1 µm ile 0.5 µm çapında gözenek yapısına sahiptir (Unutulmaz, 2009).

1.4.1.3. Elektrotlar

Elektrotlar, reaksiyona giren gazlar ve elektrolit arasındaki sınırı oluştururlar ve nemli reaktan gazların geçişine izin vererek elektrolitle temas ettikleri yerde reaksiyon yüzeyi sağlarlar. Elektrotu oluşturan katalizör ve karbon destekleyici madde, maksimum gaz ve su geçişini sağlamak için çok incedir (Lanz, 2001).

Gazların membran yüzeyine homojen olarak yayılması, gazların katalizör tabakayla temas alanlarını artırarak hidrojen atomlarında proton ve elektronların ayrılmasının maksimum düzeye çıkarılmasında önemli rol oynamaktadır. Ayrıca, reaksiyon sonucu oluşan suyun uzaklaştırılması, koparılan elektronların toplanması ve iyonların elektrolite iletilebilmesi için geniş reaksiyon alanı sağlayan optimum geçirgenlikte elektrot kullanılmaktadır. Şekil 1.12.' de elektrodun iç yapısının resmi gösterilmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları elektrotlarda meydana gelmektedir.



Şekil 1.12. Tipik bir elektrotun iç yapısı (Berg vd.,' den, 2006).

İnce film elektrotu, şekil 1.12.' 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.

Katalist olarak platin kullanılmasından dolayı elektrotlar, yakıt pillerinin en pahalı elemanlarıdır ve elektrotlara platin yüklemesi sadece laboratuvar şartlarında yapılabilmektedir. Katalizör kısım, elektronların iyi iletilmesi ve elektrolitten iyonların transferinin iyi yapılabilmesi için iletken karbon tabakaya ve elektrolite iyi temas etmelidir. Böylece sülfonik asit gruplarının iyonları elektrolite taşınması kolaylaştırılırken elektronlarında karbon tabakaya iletilme verimi artırılmaktadır.

Elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği yer katalizörlerdir. Gazlar, elektronlar ve protonlar bu katalizör tabakasından geçerken reaksiyona girerler. Reaksiyon alanı membran yüzeyinin pürüzlülüğüyle, katalizör tanecik boyutunun küçültülmesiyle ve iyonomerin katalizör tabakasına katılmasıyla artırılabilir.

Katalizör tabakasının hazırlanması ve membran ile birleştirilmesi için iki yol vardır. Membran ve katalizör bileşimine MEA adı verilir. Bir MEA hazırlamanın birinci yolu, bir katalizör tabakasının gözenekli gaz difüzyon tabakasına biriktirilip membrana sıcak preslenmesidir. İkinci yol ise, katalizör tabakasının direkt veya

endirekt membrana uygulanmasıdır. Bu işlem sonunda üç yüzlü MEA veya katalizlenmiş MEA olarak isimlendirilen yapı elde edilir. Diğer bir adım olarak gözenekli substrat daha sonradan eklenebilir. Bu işlem sonunda beş yüzlü MEA elde edilir (Unutulmaz, 2009).

Membranın her iki tarafındaki elektrotlarda katalizör olarak platin ve alaşımları kullanılır. Katalizör tabakası yaklaşık 5-50 µm kalınlığındadır ve 2-4 nm çapında platin mikro kristalleri içerir (Thampan vd., 2001).

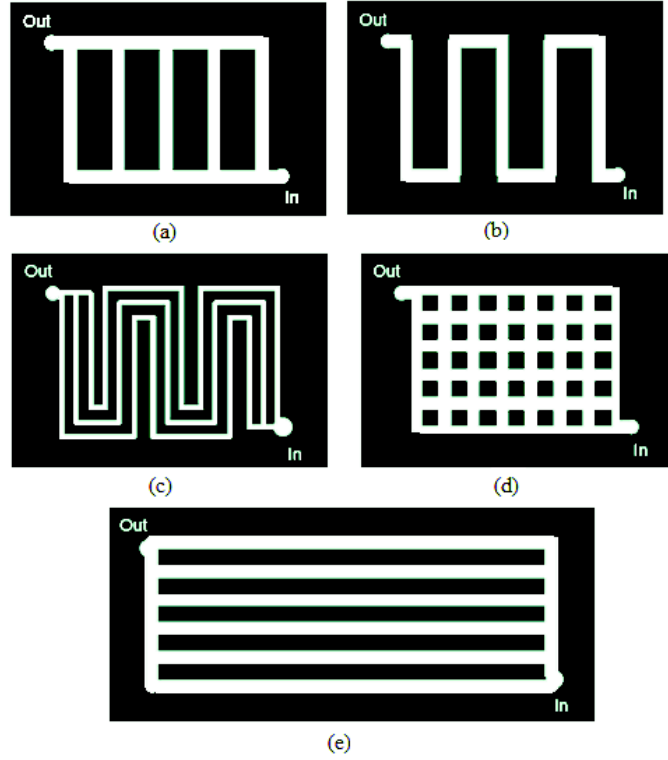
1.4.1.4. Akış alan plakaları (bipolar plakalar)

Akış alan plakaları, iki ayrı yüzeye sahip olduğu için çift kutuplu plakalar olarak da isimlendirilir. Akış alanı plakaları, MEA'nın karşıt taraflarına yakıt ve oksitleyici geçişini sağlarlar. Her bir akış alanı plakası, MEA'nın gaz ile temasını maksimum seviyede sağlamak için, kıvrımlı bir gaz kanalından oluşur. Membran ve elektrotları içeren yapı membran elektrot assembly (MEA) şeklinde isimlendirilir. Gaz kanallarının şekilleri, düzenli güç üretimi, sürekli performans ve reaksiyon ürünü olan suyun kontrolü bakımından çok önemlidir. Çeşitli PEM yakıt hücresi uygulamaları için farklı akış alanı plakaları tasarımları mevcuttur.

PEM yakıt pilinde çift kutuplu plakalar için iki grup malzeme kullanılır. Bunlar grafit kompozit ve metallerdir. Bu malzemelerin pH 2-3 asitli ortamında korozyona ve 60-80 °C sıcaklığa dayanıklı olması gerekir. Alüminyum, titanyum ve nikel gibi metaller yakıt pili içinde korozyona uğrayıp iyonlarının, membrana difüze olması ile iyon iletkenliğini azaltırlar ve pilin ömrünü kısaltırlar. Ayrıca çift kutuplu plakanın yüzeyinde oluşan korozyon tabakası elektriksel direnci artırır. Bu nedenlerden dolayı, metal plakalar korozif olmayan ve elektriksel iletkenliği yüksek olan grafit, karbon elması, iletken polimer, kararlı metaller, metal nitritler, metal karbitler gibi malzemeler ile kaplanırlar (Unutulmaz, 2009).

Akış alan plakaların gaz difüzyon bölgesine bakan yüzlerinde akış kanalları bulunmaktadır. PEM yakıt pilleri için farklı akış plakaları tasarımları yapılmıştır.

Şekil 1.13.' de farklı tasarımlarda akış alan plakalarının yapıları gösterilmektedir.



Şekil 1.13. PEM yakıt pillerinde kullanılan farklı akış alan plakaları örnekleri. a) Paralel, b)Serpantin, c) Paralel serpantin, d) Izgara, e) Uzun paralel (Larminie'den,2003).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

İlk yakıt pili çalışmaları 1838 yılında Sir William Grove tarafından H_2-O_2 pili üzerinde yapılmıştır. Yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark eden Grove, böylece tesadüfen çok büyük bir buluş gerçekleştirmiştir.

1896 yılında William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atmıştır. Kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır.

İlk başarılı yakıt pili icadı, 1932 yılında mühendis Francis Bacon tarafından yapıldı. Bacon gözenekli metal elektrotlu alkali yakıt pili sistemleri üzerinde çalışmıştır ve araştırmalarını savaştan sonra yayınlamıştır. Onun geliştirdiği hücre sistemi 1968'de insanların Ay'da uçmasını sağlayan NASA yakıt hücresi sisteminin ilk prototipidir (Hoogers, 2003).

1937 - Emil Baur, 1900 yılında, Nernst' in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesinin başarıya ulaşmasını sağlamıştır.

1950 - General Electric (GE) GE Polimer Elektrolit (PEM) Yakıt Pillerinin araştırma ve geliştirme çalışmalarına başladı.

1958- NASA, H_2-O_2 pilini uzay araçlarında kullanmaya başladı.

1980 - Petrol krizleri sonrası hidrojen ve hidrojenli yakıt pilleri önem kazandı.

Um ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, iki boyutlu modelde akış kanalları ile difüzyon tabakasının gözenekliliği ve geometrisi ele alınmıştır. Reaktanların akış kanallarından gaz difüzyon tabakalarına geçişleri ve bunun pil verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kanalların genişliğinin, kanal sayısının, gözenekliliğin ve katalizör tabakasının yüzey aşırı potansiyelinin akım yoğunluğuna etkileri

hesaplanmıştır. Pil veriminin bulunması için üretilen potansiyel ile akım yoğunluğu eğrileri hazırlanmıştır (Um vd., 2000).

İlk uluslararası THEME (The Hydrogen Economy Miami Energy Conference) hidrojen enerji konferansında herhangi bir ana enerji kaynağı ile hidrojen üretimi ve fosil yakıtlar yerine kullanılabilirliği konusu üzerinde tartışılmıştır. Fosil yakıtların tükenmesi ve bu yakıtların kullanılması ile oluşan çevre kirliliği ile ilgili soruların cevaplanmasına çalışılmıştır (Veziroğlu, 1974).

Yakıt piline yönelik çalışmalarda daha çok modelleme çalışmaları yapılmıştır. Yakıt pilleri tiplerinden PEM yakıt pilinin modellenmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu modelleme çalışmalarında, yakıt pili performansı, ısı ve kütle transferi, membrandaki su yönetimi konusunda farklı çalışmalar yapılmıştır. Yakıt pilleri bir, iki ve üç boyutta modelleme çalışmaları yapılmıştır.

Nyugen tarafından yapılan çalışmada, PEM yakıt pilinin akış kanallarındaki ve MEA takımındaki su ve ısı yönetimini incelemek amacıyla deneysel verilerle birlikte kullanıldığı duyarlı halde, nonizotermal, iki fazlı bir model geliştirmiştir. Su konsantrasyonu, sıcaklık, kısmi basınç ve akış kanalları boyunca akım yoğunluğu, oksijen reaksiyonlarındaki potansiyel kayıpları ve hücre verimi incelenmiştir (Nguyen, 1993).

Gurau ve arkadaşları 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 (Gurau vd., 1998).

Mann ve arkadaşları, PEM yakıt pili elektrokimyasal modelini oluşturmuşlardır. Yakıt pili akımında meydana gelen değişimlere bağlı olarak çıkışta güç-akım ve gerilim-akım karakteristiklerini elde etmişlerdir (Mann vd., 2000).

Baschuk ve Li tarafından yapılan çalışmada, bir boyutlu modelde PEM yakıt pillerinin çalışma koşulları ve verimi incelenmiştir. Membran elektrolitte, katot katalizör tabakasında ve akış kanallarında meydana gelen tüm elektrokimyasal ve fiziksel reaksiyonlar incelenmiştir. Modelin en önemli özelliği, katot katalizör tabakasında farklı miktarlardaki su akışı ile oluşan etkiler gösterilmiştir. Modeldeki sonuçlar ve polarizasyon eğrileri deneysel sonuçlarla bire bir uyumlu olduğu görülmüştür (Baschuk ve Li, 2001).

Wang ve arkadaşları, PEM yakıt pillerinin performansı üzerindeki farklı çalışma parametrelerinin etkisini incelemek için, anotta saf hidrojen ve katotta hava kullanılarak deneysel bir çalışma yapmışlardır. Farklı yakıt pili deneylerinde çalışma sıcaklıkları, farklı katot ve anot nemlendirme sıcaklıkları, farklı çalışma basınçları ve değişik parametrelerin kombinasyonları uygulamışlardır. PEM yakıt pili performansının değişik çalışma parametrelerinin etkisini gösteren polarizasyon eğrileri, deneysel sonuçlardan bulunmuşlardır (Wang vd., 2003).

Fuller ve Newman, akış yönünde bir boyutlu ısı transferi ve membranda kütle transferiyle birlikte iki boyutlu termal bir PEMFC modeli geliştirmişlerdir. Yoğunlaştırılmış çözümleri uygulayarak, iletimi gaz kanalları boyunca belli bir nokta için çözümler tüm MEA boyunca entegre etmişlerdir. Pil boyunca gaz difüzyonları dışında, gaz bileşimi düzenli kabul edilmiştir. Analizler hem izotermal hem de non-izotermal koşullar altında yapılmıştır. Membranla gaz fazı arasındaki su dengesi ile ısı ve su yönetimi ilişkilendirilmiştir. Hücreden ısının uzaklaştırılmasının PEMFC' nin çalışmasında kritik bir parametre olduğu ortaya konulmuştur (Fuller ve Newman, 1993).

Grujicic ve Chittajallu, 2 boyutlu model üzerinde bir program yardımı ile en iyi tasarım şekli bulmaya çalışmıştır. Elektrot boyu, elektrot kalınlığı, gaz giriş basıncı

ve elektrot plaka desteği boyunun elektrot yüksekliğine oranı, değişkenlerinin belirlenen aralıktaki değişimi sonucu elde edilen akım yoğunluğu değerleri karşılaştırılarak en yüksek akım yoğunluğunu veren değişken değerleri tespit edilmiştir (Grujicic ve Chittajallu, 2004).

Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresinin (PEMYH) membran elektrot birleşkesi içindeki kütle, momentum ve yk korunumu ile ilgili birbirine bağımlı kısmi türevli diferansiyel denklemler içeren, iki boyutlu hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) modeli geliştirilmiştir. HAD modeli geleneksel ve girişik kanal tasarımı PEMYH' ler için zdrlmştir. Modellerden elde edilen polarizasyon eğrileri, Ticianelli' nin geleneksel tip yakıt hücresi ile ve He' nin girişik kanallı tip yakıt hücresi ile yaptıkları deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Model sonuçlarının deney verileriyle örtüştüğü gözlemlenmiştir (Serincan, 2005; He vd., 2000; Ticianelli vd., 1988).

Güvelioğlu ve diğerleri, kanal geometrisinin ve hidrojen nemlendirmesinin yakıt pili performansını üzerine etkilerini incelemiş ve sonuçta daha yüksek akım yoğunluğu için daha küçük kanal boyutları ve pil geometrisinin gerekli olduğunu, anot bağılı neminin performans üzerinde çok fazla etkili olduğunu göstermiştir (Güvelioğlu vd., 2005).

Rowe ve Li, PEM yakıt pillerinin matematiksel modellenmesi ile ilgili yaptığı çalışmada, hücre performansları, termal tepki ve su yönetimi üzerindeki çeşitli taslak ve çalışma koşullarının etkilerini araştırmış ve temel mekanizmasını anlamak için tek boyutlu ve eř ısılı (izotermal) PEM yakıt hücresi modeli geliştirmiştir. Söz konusu model çok çeşitli hücre hidrasyonunu, hem reaktan akıları hem de doymamış reaktan gaz akılarıyla elektrottaki suyun faz değişimi için l gaz karışımını ve hücre içi sıcaklık dağılımını için enerji denklemini içermektedir (Rowe ve Li, 2001)

Bayrakçeken ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, PEM yakıt pillerinin performansında membran elektrot bütünü bileşenlerinin etkilerinin, zar (membran) kalınlığı, zar üzerinde veya zar elektrot montajındaki gaz difüzyon tabakasının (GDL) sıcak baskı durumları ve GDL içindeki PEM yakıt hücre performansı üzerindeki teflon-karbon oranını incelenmiştir. Yakıt pili performansının membranın

kalınlığıyla ters orantılı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, membranda su yönetiminin PEM yakıt pili performansı için çok önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Eğer membran yeterince nemlendirilmemişse, zar rezistansı yükselir. Sonuç olarak Ohmik kayıplar meydana gelir. Bunun sonucunda performans kayıpları olur. İstenilen nemlilik oranını sağlamak için tepki veren gazların nemli olması gerekmektedir. Ayrıca GDL' deki teflon: karbon oranı, PEM yakıt pili performansını belirli bir değere kadar yükseltir, fakat bu orandaki daha fazla bir yükselme performansı kötüleştirir yani karbon oranı için optimum bir değere saptanmalıdır (Bayrakçeken vd., 2007).

Aydın tarafından yapılan 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, sınır şartları, gözeneklilik katsayısı, sıcaklık ve basınç bağımlı difüzyon katsayıları göz önüne alınarak irdemeler yapılmıştır. 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 performansa sahip olabilecekleri görülmüştür (Aydın, 2007).

Akyalçın tarafından yapılan tez çalışması kapsamında, PEMYP deneme istasyonu kurulmuş, bir PEM yakıt hücresinin çalışma koşullarının en iyileştirilmesine yönelik olarak Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak deneyler yürütülmüştür. PEM yakıt hücresi (membran elektrot bileşkesi) MEB'i hem geleneksel hem de sputter yöntemi kullanılarak üretilmiş ve sputter yöntemiyle üretilen MEB'lerin Taguchi yöntemi kullanılarak optimize edilmesine yönelik araştırmalar yürütülmüştür (Akyalçın, 2007).

Kılıçoğlu tarafından yapılan tez çalışmasında, PEM yakıt pilini deneysel olarak izlenmiş ve Matlab Simulink ile modelleme yapılmıştır. 1.2 kW gücündeki PEM yakıt

pilinin deneysel olarak analizi gerçekleştirilmiştir. Matlab Simulink programı kullanılarak PEM yakıt pilinin tek hücre ve 47 adet yığının seri bağlanması sonucu elde edilen sistem modeli oluşturulmuştur. Her iki model kullanılarak yakıt pilinin genel karakteristik eğrileri elde edilmiştir ve PEM yakıt pilinin deneysel çalışma sonuçları ile örtüştüğü görülmüştür. Deneysel çalışma ve simülasyon sonuçlarından elde edilen veriler kullanılarak, PEM yakıt pili Yapay Sinir Ağı (YSA) modeli oluşturulmuştur. Deneysel ve simülasyon sonuçları ile YSA sonuçları arasındaki hata oranları hesaplanmıştır (Kılıçoğlu, 2008).

Unutulmaz tarafından hazırlanan çalışmada, anot tarafından nemlendirilmiş saf hidrojenin, katot tarafından da havanın beslendiği çapraz akışlı PEM yakıt pilinin izotermal, tek fazlı ve duraylı hal koşulunda iki boyutlu matematiksel bir modeli geliştirmiştir. Model geometrisi anot, polimer elektrolit membran ve katot kısımlarından oluşmaktadır. Modelin çözümlenmesinde, gözenekli elektrotlarda ve membranda basınç dağılımı için Darcy Yasası, katot tarafında oksijenin ve suyun kütle kesirleriyle, anot tarafında hidrojenin kütle kesrinin dağılımı için Maxwell-Stefan difüzyon ve konveksiyon denklemi, membranda kütle transferinde ise konvektif akıyla Fick difüzyonunun birlikte kullanıldığı ve elektro-osmotik akıyı da göz önüne alan Nernst – Planck eşitliği ve son olarak da membranda yük korunumu denklemleri kullanılmıştır (Unutulmaz, 2009).

Esmer tarafından yapılan çalışmada, yakıt hücrelerinin çalışma parametrelerinden basınç, sıcaklık ve havanın stokiyometrik oranının hücre performansına etkisi Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (CFD) programı kullanılarak incelemiştir. Deneysel ve teorik I-V eğri sonuçları matematiksel modelin doğruluğu açısından karşılaştırılmıştır. Proses sırasında oluşan sıcaklık farkları ile yakıt hücresine uygulanan sıkma kuvveti etkisi, Sonlu Elemanlar Analizi (FEM) programında incelenerek hücre içerisindeki gerilme dağılımı bulmuştur (Esmer, 2010).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Yapılan bu tez çalışmasında, karakteristikleri bilinen model bir PEM yakıt pili ele alınmıştır. Model denklemlerinin çözümü için, kullanıcıya oldukça geniş çalışma imkânı sunan MATLAB yazılımı kullanılmıştır. Referans alınan çalışmadaki (Spiegel, 2008) değerler değiştirilerek ve ticari olmayan kodlar modifiye edilerek, model üzerinde farklı parametrelerin, karakteristik değişkenler üzerindeki etkileri gözlenmiştir. Elde edilen teorik sonuçlar literatürdeki teorik ve deneysel çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.1.' de PEM yakıt pilinin akış alan levhalarının modelleme çalışmasında kullanılan parametrik değerler tanıtılmıştır. Çizelge 3.2.' de ise, membran (elektrolit) tabakasında kullanılan parametrik değerler kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. PEM yakıt pili modelinde akış alan levhasında kullanılan parametrik değerler.

Reynold sayısı (ideal gaz sabiti)	8.314
Sherwood sayısı	4.86
Faraday sabiti	96487 C/mol
Havanın hızı	2 m/s
Kanal uzunluğu	0.2 m
İşlem sıcaklığı (T)	300 ⁰ K
Referans sıcaklığı (T _{ref})	273 ⁰ K
Viskozite değeri (ν)	15.89*10 ⁻⁶ m ² /s
İkili difüzyon katsayısı (D _{O₂-N₂})	1.84*10 ⁻⁴ m ² /s
Kütle transfer katsayısı (h _m)	0 0105 m/s
Hidrolik çap (D _k)	2*10 ⁻³ m
Kanal girişindeki O ₂ konsantrasyonu	8 588 mol/m ³
Kanal çıkışındaki O ₂ konsantrasyonu	3 338 mol/m ³
Kanal girişindeki sınırlı akım yoğunluğu (i _L)	3.4802 A/cm ²
Kanal çıkışındaki sınırlı akım yoğunluğu (i _L)	3.3022 A/cm ²

Çizelge 3.2. PEM yakıt pili modelinde membran (elektrolit) tabakasında kullanılan parametrik değerler.

Membran kalınlığı (z)	0.005 cm
Anotta suyun hareketi (a_{w-a})	0.8
Katotta suyun hareketi (a_{w-c})	1
Elektro-osmotik katsayı (n)	2.5
Akım yoğunluğu (i)	0.8 A/cm ²
Membranın eşdeğer ağırlığı (Mn)	1 kg/mol
Membranın kuruluk yoğunluğu (den _{dry})	0.00197 kg/cm ³
Membranın anot tarafındaki su içeriği (λ_a)	7.2
Membranın katot tarafındaki su içeriği (λ_k)	14
Membranın direnci (R_m)	0.15 ohm cm ²
İşlem sıcaklığı (T)	353 K
Hidrojen akısının suyun akısına oranı (α)	1.12

3.1. PEM Yakıt Pili Verimi

Bir yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum elektrik enerjisi miktarı, geri dönüşümlü hücre potansiyeli “E” ve yük “Q” olmak üzere “Q = n·F” şeklinde belirlenir. Bu da Gibbs Serbest Enerji değişimi ifadesi ile verilir.

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (3.1)$$

“n” elektro-kimyasal reaksiyona katılan elektron sayısı, “F” ise Faraday sabitidir. (Kinoshita, 1988). Eğer tüm girenler ve ürünler standart durum denklemi olan denklemde yerine yeniden yazılırsa ifadesi elde edilir.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (3.2)$$

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

$$\eta = \text{Yararlı enerji} / \Delta H \quad (3.3)$$

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

Tersinir olarak çalışan bir yakıt pilinin ideal verimi aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\eta_i = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFV}{\Delta H} \quad (3.4)$$

Yakıt pilinin çalışma esnasında ideal gerilimi, yakıt pili içinde meydana gelen kayıplar nedeniyle V_g değerine düşer. Bu durumda gerçek verim

$$\eta_g = \frac{-nFV_g}{\Delta H} \quad (3.5)$$

olur. Çalışma geriliminin ideal verime oranı bize ideal gerilime göre verimi verir.

$$\eta_v = \frac{V_g}{V} \quad (3.6)$$

Burada, V_g çalışma gerilimi, V ideal gerilim, η_v ise verim ifadesidir.

3.2. Yakıt Pillerindeki Kayıplar

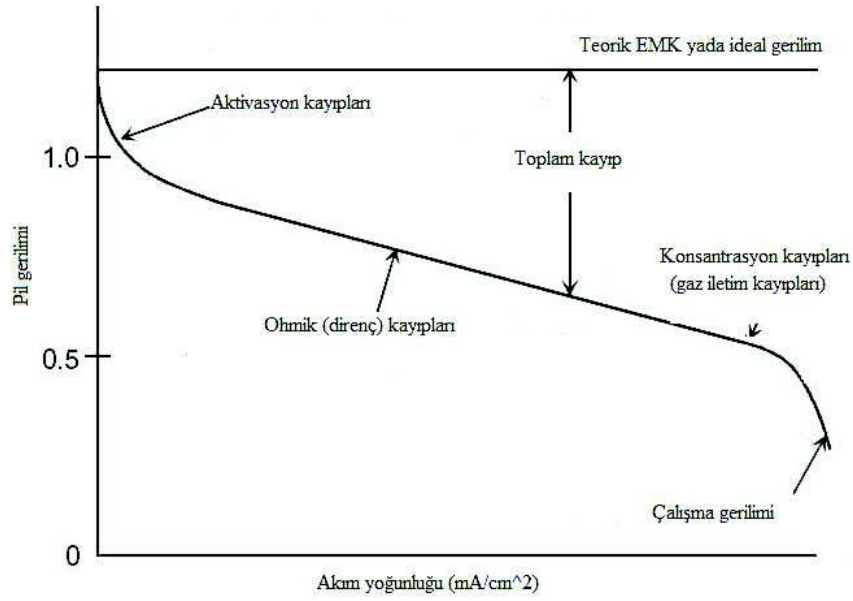
Yakıt hücrelerinde standart şartlarda, teorik olarak elde edilmesi gereken voltaj 1.229 V' tur. Fakat hücredeki tersine çevrilemez kayıplar nedeniyle voltaj devamlı düşmektedir. Bu kayıplar polarizasyon olarak adlandırılır.

Yakıt pillerindeki katalizör katmanında ve çift kutuplu plakalarda aktivasyon kayıpları, elektrotta elektron kaybı, proton değişim membranında proton kaybı, direnç kayıpları ve konsantrasyon kayıpları gibi kayıplar sebebiyle gerçek performans, Şekil 3.1.' de görüldüğü gibi ideal performanstan farklı bir eğri çizer.

Kayıplara sebep olan üç etken vardır;

- Aktivasyon kaybı,
- Ohmik kayıplar,

- Konsantrasyon kayıpları.



Şekil 3.1. Yakıt pilinde ideal ve gerçek voltaj akım karakteristiği.

3.2.1. Ohmik kayıplar

Dış devreden elektronların akması ve elektrolitten iyonların göçü sırasında meydana gelen kayıplardır ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\eta_{oh} = I * R \quad (3.7)$$

PEM yakıt pilinde direnc kayıpları, hidrojen iyonlarının hareketine karşı membran ve elektrotlardaki dirençlerden meydana gelir. Önemli direnc kaybının oluştuğu membranda; iyonik iletkenliğin artırılması (yüksek iletkenlikte malzeme kullanımı) ve membran kalınlığının azaltılması direnc kayıplarını da azaltacaktır.

3.2.2. Konsantrasyon kayıpları

Elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektrotlar etrafında meydana gelen konsantrasyon değişikliklerinden kaynaklanan polarizasyon farkıdır. Nernst eşitliği

ve Fick yasası kullanılarak konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan voltaj kaybı, Denklem 3.8. kullanılarak hesaplanabilir (Barbir, 2005).

$$\eta_{kons} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (3.8)$$

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

3.2.3. Aktivasyon kayıpları

Aktivasyon kayıpları, elektrotların yüzeyinde yer alan reaksiyonların yavaşlığı nedeniyle oluşan enerji kayıplarıdır (Larminie ve Dicks, 2000). Aktivasyon kaybı her iki elektrotta da meydana gelmesine rağmen, oksijenin indirgenme reaksiyonu, hidrojenin oksidasyon reaksiyonundan daha fazla potansiyel gerektirdiği için katottaki aktivasyon kaybı anottan daha fazladır (Barbir, 2005).

Katalizör yüzeyinin yakıt ve havayı absorpsiyonu, anot reaksiyonunda ortaya çıkan elektronların anottan ayrılmaları, ürün maddelerin desorbe olması gibi durumlar aktivasyon kayıplarının nedenleridir (EG&G Technical Services, Inc, 2002; Paulus, 2002).

Aktivasyon kayıpları aşağıda verilen yarı deneysel Tafel denklemi ile belirlenebilir.

$$\eta_{akt} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (3.9)$$

Burada α , transfer katsayısını, i_0 değişken akım yoğunluğunu ifade etmektedir.

3.3. Butler-Volmer Denklemi

Butler-Volmer denklemi yakıt pillerindeki anot ve katot reaksiyonları için geçerlidir. Aktivasyon aşırı gerilimi ile üssel olarak artan elektrokimyasal reaksiyonlar

tarafından üretilen akımı ifade etmektedir. Bu denklem aynı zamanda, yakıt pilinden daha fazla akım geçtiğinde, gerilimin düşeceğini ifade etmektedir. Butler-Volmer denklemi, bütün tek-adımlı reaksiyonlarda kullanılmaktadır ve denklemde bazı değişiklikler çok adımlı yaklaşımlarda kullanılmak amacıyla yapılmalıdır. Butler-Volmer denklemi aşağıda gösterilmiştir.

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha_{\text{indirgenme}} F(E - E_r)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{\text{yükseltgenme}} F(E - E_x)}{RT}\right) \right] \quad (3.10)$$

Bu denklemde, i_0 değişken akım yoğunluğu, α yük sfer katsayısı, F Faraday sabiti, T sıcaklık (K), E potansiyel, R gaz sabiti (8.314 J/molK) ifadelerini göstermektedir.

Butler-Volmer denklemi aynı zamanda aşağıdaki şekilde de yazılabilir:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F v_{akt}}{RT}\right) - i_0 \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F v_{akt}}{RT}\right) \quad (3.11)$$

Burada $\alpha=0.5$ olarak alınırsa, denklem aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$i = 2i_0 \sinh\left(\frac{n F v_{akt}}{RT}\right) \quad (3.12)$$

Aktivasyon polarizasyonunu elde etmek için Butler-Volmer denkleminden v_{akt} denklemi elde edilir.

$$v_{akt} = \frac{2RT}{nF} \sinh^{-1}\left[\frac{i}{2i_0}\right] \quad (3.13)$$

$$\Delta v_{akt} = E_r - E = \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (3.14)$$

Aktivasyon kayıpları aynı zamanda Tafel denklemi ile de ifade edilebilir.

$$\begin{aligned}\Delta v_{akt} &= a + b \ln(i) \\ a &= -\frac{RT}{\alpha F} \ln(i_0) \\ b &= -\frac{RT}{\alpha F}\end{aligned}\tag{3.15}$$

Burada, n reaktanın her bir değişken protonun sayısı, α yük transfer katsayısı, F Faraday sabiti, R ideal gaz sabitidir.

3.4. PEM Yakıt Pillerinde Yük Transferi

Her materyal yük akışına karşı bir dirence sahiptir. Tüm yakıt pili bileşenleri elektrolit, gaz difüzyon tabakası, bipolar plakalar ve elektrotlar, yakıt pili toplam elektrik direncinde payı vardır. Gerilimdeki azalma “Ohmik kayıp” olarak adlandırılır ve yakıt pili direnci, elektronik (R_{elek}) ve iyonik (R_{iyonik}) dirençlerden oluşur. Aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$v_{omik} = iR_{omik} = i(R_{elek} + R_{iyonik})\tag{3.16}$$

R_{iyonik} elektrolitteki iyonik direnci ve R_{elek} ise, elektrotlar, hücre içi bağlantı yerleri diğer tüm bileşenlerin toplam elektrik direncini temsil etmektedir.

Yakıt pili bileşenlerinin elektrik direnci, direncin karşısı olan iletkenlik (σ) olarak literatürde ifade edilmektedir.

$$\sigma = \frac{1}{R_{omik}}\tag{3.17}$$

Toplam yakıt pili direnci olan R_{omik} , elektronik ve iyonik direncin özetidir. Direnç, denklemde ifade edildiği gibi ölçü, şekil ve materyal özelliklerine bağlıdır.

$$R = \frac{L_{ilet}}{\sigma A_{ilet}} \quad (3.18)$$

L_{ilet} , iletken maddenin uzunluğu (cm), A_{ilet} , iletken maddenin yatay kesit alanı (cm²) ve σ elektriksel iletkenlik (ohm⁻¹ cm⁻¹)' dir. Akım yoğunluğu, j (A/cm²) aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

$$j = \frac{i}{A_{hücre}} \quad (3.19)$$

veya,

$$j = n_{taşıyıcı} q v_{sürüklenme} = \sigma \xi \quad (3.20)$$

Burada $A_{hücre}$, yakıt pili aktif alanı, $n_{taşıyıcı}$ yük taşıyıcı sayısı (taşıyıcı/cm³), q her taşıyıcının yükü (1.6 x 10⁻¹⁹ C), $v_{sürüklenme}$ yükün taşıyıcı hareketi olan ortama sürüklenme hızı (cm/s) ve ξ elektrik alandır. İletkenlik için genel denklem:

$$\sigma = nq \frac{v}{\xi} \quad (3.21)$$

olarak verilir. Burada $\frac{v}{\xi}$ ifadesi, u_i hareketlilik olarak tanımlanabilir. Materyal iletkenliği için daha özellikli denklemler 2 önemli değişken ile belirlenebilir: birincisi, taşıyıcıların değerlerinin sayısı ve ikincisi materyallerdeki bu taşıyıcıların hareketidir. Şekildeki gibi yazılabilir:

$$\sigma_i = (|z_i| * F) * c_i * u_i \quad (3.22)$$

Burada c_i yük taşıyıcıların her birim hacim başına molünün sayısı, u_i , materyal içindeki yük taşıyıcıların hareketi, z_i taşıyıcıların yük sayısı (valans elektronlarının) ve F ise Faraday sabitidir.

Ohmik kayıplar akım yoğunluğundan aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi hesaplanabilir:

$$v_{omik} = j(ASR_{omik}) = j(A_{hücre} R_{omik}) \quad (3.23)$$

Burada ASR_{omik} yakıt pilinin yüzey spesifik direncidir (O'Hayre, 2006).

Elektrolitteki iyonik direnç nedeniyle yakıt pili için Ohmik potansiyel aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$v_{omik} = iR_{omik} = jA_{hücre} \left(\frac{\delta_{kalin}}{\sigma A_{yakitpil}} \right) = \frac{j\delta_{kalin}}{\sigma} \quad (3.24)$$

$A_{hücre}$ yakıt pili aktif yüzey alanı, $\delta_{kalinlık}$ elektrolit tabakanın kalınlığı ve σ ise iletkenliktir.

Toplam yakıt pili Ohmik kayıpları ise aşağıda verildiği gibi,

$$v_{ohmic} = jA \sum R = iA \left[\frac{l_a}{\sigma_a A} + \frac{l_e}{\sigma_e A} + \frac{l_c}{\sigma_c A} \right] \quad (3.25)$$

Burada l uzunluk ya da kalınlıktır.

3.5. Metallerde Elektron İletkenliği

Yakıt pillerinde kullanılan metallerde elektronik iletkenlik elektronların yük transferi etkilediğinden dolayı çok önemlidir. Yakıt pili bileşenleri metal içeren akış alan plakaları, akım kolektörleri ve temas yerleri tipik olarak yapılmıştır. Metal iletkenliğindeki serbest elektronun hareketi için en genel ifade

$$u = \frac{q\tau}{m_e} \quad (3.26)$$

şekilde yazılabilir. Burada τ saçılma olayı zamanındaki ortalama serbest süreyi verir, m_e elektronun kütlesi ($m_e=9.11 \times 10^{-31}$ kg) ve q ise temel elektronun yükü (1.6×10^{-19} C)' dur.

İletkenlik için ise aşağıdaki ifade kullanılır.

$$\sigma = \frac{|z_e|c_e q \tau}{m_e} \quad (3.27)$$

Metaldeki taşıyıcı konsantrasyonu serbest elektron yoğunluğundan hesaplanabilir (O' Hayre, 2006).

3.6. Polimer Elektrolitte İyon İletkenliği

Polimer elektrolitteki iyonik transferi aşağıdaki üssel ifade ile gerçekleşir.

$$\sigma T = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (3.28)$$

Burada σ_0 referans durumdaki iletkenliği temsil eder ve E_a aktivasyon enerjisidir (eV/mol). Bu denklemde, üssel ifade sıcaklığın artışı ile iletkenlik arttığını göstermektedir.

Nafionun iletkenliği hidrasyon (su alma) miktarına bağlıdır ve su içeriğiyle değişebilir. Hidrasyon, katotta gazlar nemlendirilerek veya üretilen suya bağlı olarak gerçekleşir. Suda bulunan sıvı fazda transfer olan protonlar, hidronyum formunda olan protonlardan karmaşıktır. Nafion tamamen nemlendirildiğinde (su verildiğinde), iletkenlik sıvı elektrolittekine benzemektedir (Spiegel, 2008).

Nafyonun hacmi, tamamen nemlendirildiğinde, %22' ye kadar artmaktadır. İletkenlik ve membrandaki hidrasyon bağlantılı olduğundan, su içeriği membrandaki iletkenlik sayesinde belirlenebilir. Nemlilik su buharı hareketi sayesinde miktarı belirlenebilir. Buradan aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$a_{subuharı} = \frac{P_{wsu}}{P_{doymussu}} \quad (3.29)$$

Burada p_{su} sistemdeki su buharının kısmi basıncını gösterir ve P_{doym} işlem sıcaklığında sistem için doymuş su buharı basıncını göstermektedir. Membranın yüzeyindeki suyun hareketi ve su içeriği arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

$$\lambda = 0.043 + 17.18a_{subuharı} - 39.85(a_{subuharı})^2 + 36(a_{subuharı})^3 \quad (3.30)$$

Su alımı, iletkenlik ile birlikte membranın kalınlığının değişmesi, membranın şişmesine neden olur. İyonik iletkenlik σ (S/cm):

$$\sigma = (0.005139\lambda - 0.00326)\exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (3.31)$$

İletkenlik direnç ile orantılı olduğundan, membranın direnci su doygunluğu ve kalınlığı ile değişmektedir. Membranın toplam direnci (R_m), membranın kalınlığı aracılığıyla bölgesel direncin integrasyonu yapılarak bulunabilir:

$$R_m = \int_0^{t_m} \frac{dz}{\sigma[\lambda(z)]} \quad (3.32)$$

t_m membranın kalınlığı, λ membranın su içeriği ve σ (S/cm) membranın iletkenliğidir. Protonlar genellikle bir veya daha fazla su molekülü ile ilgisi olduğundan, iletkenlik ve hidrasyon aynı anda değişmektedir. Her protonun yanında olan su moleküllerinin sayısı olayı elektro-osmotik sürüklenme olarak adlandırılmaktadır. ($n_{sürüklenme}$) :

$$n_{sürüklenme} = n_{sürüklenme}^{doymus} \frac{\lambda}{22} \quad (3.33)$$

$n_{sürüklenme}^{doymuş}$ elektro-osmotik kuvvet ve λ su içeriği (Nafion tamamen nemlendirildiğinde, $\lambda = 22$ değerini alır) dir.

Net bir akım ile anottan katoda suyun sürüklenme akısı

$$j_{H_2, sürüklenme} = 2n_{sürüklenme} \frac{j}{2F} \quad (3.34)$$

$j_{H_2, sürüklenme}$ elektro-osmotik kuvvet nedeniyle suyun molar akısı (mol/scm^2) ve j ise yakıt pilinin akım yoğunluğudur (A/cm^2).

Elektro-osmotik kuvvet yakıt pillerinde anottan katoda suyu hareket etmesini sağlar. Katottaki reaksiyonda ile su üretildiğinde, katotta kurma eğilimlidir ve suyun birazı membran aracılığıyla geri döner. Bu “geri difüzyon” olarak bilinir ve genellikle katotta anottan daha çok hızlı suyun miktarı nedeniyle meydana gelir. Suyun geri difüzyonu akısı aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$j_{H_2O, difüzyon} = \frac{\rho_{kuruluk}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad (3.35)$$

$\rho_{kuruluk}$ Nafionun kuruluğunu yoğunluğu (kg/m^3), M_m Nafionun (membran) eşdeğer ağırlığı (kg/mol), D_λ suyun difüzivitesi ve z membran kalınlığı boyunca yön göstermektedir (Spiegel, 2008).

Membranda suyun toplam miktarı elektro-osmotik kuvvet ve geri difüzyon kombinasyonu ile aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:

$$J_{H_2O, difüzyon} = 2n_{sürüklenme}^{doymuş} \frac{j}{2F} \frac{\lambda}{22} - \frac{\rho_{kuruluk}}{M_m} D_\lambda (\lambda) \frac{d\lambda}{dz} \quad (3.36)$$

3.7. PEM Yakıt Pillerinde Kütle Transferi

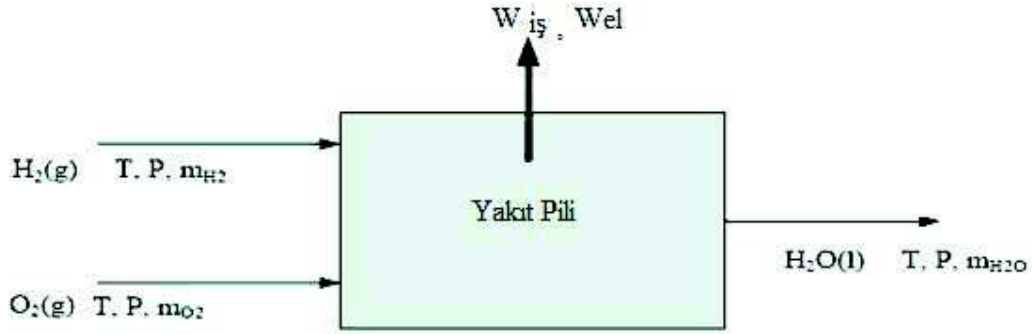
Elektrik üretmek için, yakıt hücresi sürekli olarak yakıt ve oksidant sağlamalıdır. Ek olarak, elde edilen su, yüksek yakıt hücre verimini sürdürmek için uygun yakıt ve oksidant temin etmek için sürekli çıkarılmalıdır. Kütle transferi, akış türlerinin bir çalışmasıdır ve yakıt hücre performansını önemli şekilde etkileyebilir. Kütle transferinden kaynaklanan kayıplar konsantrasyon kayıpları olarak da isimlendirilir ve akış alan levhaları, gaz difüzyon tabakaları ve katalizör tabakalardaki kütle transferi optimizasyonu ile azaltılabilir.

Geleneksel yakıt hücrelerinde, akış alan levhaları (plakaları) milimetrik ya da santimetrik boyutlarda kanallara sahiptir. Bu kanallardaki ölçülerden dolayı, kütle transferi, sıvı dinamiği yasaları ve ısı iletimine hakimdir. Konveksiyon, yoğunluk gradiyentinden veya hidrodinamik transferden dolayı sıvı akışının hareketidir ve laminar veya türbülans akış ve durgun bölgeler ile tanımlanır. Bu akış türü akış kanallarındaki kütle transferine sahip olur. Yüksek yakıt ve oksidant akış oranları bazen reaktanların iyi dağılımını sağlar, fakat eğer akış oranı yüksekse, yakıt GDL ve katalizör tabakaları boyunca daha hızlı yayılabilir. Ek olarak, membran gibi hassas yakıt hücre elemanları kopabilir. Katalizör tabakalar ve GDL yakıt hücrelerindeki kütle transferi, bu tabakaların küçük gözenek boyutlarından dolayı difüzyon tarafından sağlanır (4-10 mikron). Akış kanallarında, reaktanların hızı genellikle duvarın yanında daha yavaştır. Bu yüzden, bu difüzyondaki ısı iletiminden akıştaki değişikliğe yardım eder.

Isı iletimi ve difüzyon akışları ihmal edildiğinde, tüm kütle yakıt hücresinde ihtiyaç görüldüğü doğrultuda kesintisiz akar. Bu akış hesapları ya da kütle dengeleri bir yakıt hücresi için doğru akış oranlarını karşılaştırmada hassastır. Kütle akış oranlarının uygun şekilde belirlenmesi amacıyla, kütle içinde ve yakıt hücresi alt sistemlerinde yığın her süreç ünitesi dışında akar veya yakıt hücre tabakalarının hesaplanması gerekir. Bir kütle dengesinin formülasyonu için oluşturulan prosedür sistem herhangi bir tipine uygulanabilir ve aşağıda belirtilen yöntemlerle optimizasyonu devam edebilir.

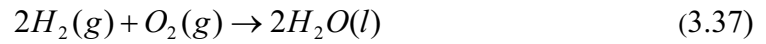
Bir akış diyagramını çizilmeli ve etiketlenmelidir. Bu süreçte her akışın özeti akış diyagramı üzerinde yeterli bilgi içerecek şekilde verilmelidir. Bu bilgiler bilinen sıcaklık, basınç, mol kesri, akış oranları ve fazları içerir.

Uygun kütle denge denklemi, tüm akış elemanlarının akış oranlarını belirlemek amacıyla yazılmalı ve herhangi istenilen miktar için çözülmelidir. Şekil 3.2’ de örnek akış diyagramını gösterilmiştir. Hidrojen yakıt hücreye, sıcaklığı (T) ve basıncı (P) ile kütle akış oranı (m_{H_2}) ile katılmaktadır. Oksijen, çevreden yakıt hücresine belirli T, P ve m_{O_2} ile katılır. Hidrojen ve oksijen hücrede üretilen suya dışarı çıkan T, P ve m_{H_2O} 'ya tamamıyla tepki gösterir.



Şekil 3.2. Kütle denge denklemini elde etmek için detaylı akış şeması (Spiegel’ den, 2008).

Bahsedilen reaksiyon aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.



Şekil 3.2’ deki W_{el} kimyasal geçerlilik boyunca elde edilebilir (yararlı) iş’ tir. Bu örnekteki yakıt hücresi için genel kütle denklemi aşağıda verilmiştir.

$$m_{H_2} + m_{O_2} = m_{H_2O} + W_{el} \quad (3.38)$$

Sistemdeki metallerin dengesi için genel tanımlama aşağıdaki (veya kontrol hacmi) şekilde yazılabilir

Giriş (sistem sınırları boyunca giriş)
+ Üretim (sistem içinde üretilmiş)
- Çıkış (sistem sınırları boyunca ayrılanlar)
- Tüketim (sistem içinde tüketilmiş)
= Toplam (sistem içinde elde edilen)

Genellikle, kütle girişinin tamamının özetini gerektiren yakıt hücresi kütle dengesi, kütle çıkış denklemi olup aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\sum (m_i)_{giris} = \sum (m_i)_{cuki} \quad (3.39)$$

Burada m_i , hücredeki kütle girişi ve çıkışı olup ve hidrojen, oksijen ve su içeren herhangi bir tür olabilir. Girişteki akış oranları hücrelerin numarası ve akımın orantısıdır. Hücrenin güç çıkışı (verimi) aşağıdaki gibi verilebilir.

$$W_{el} = n_{hücre} V_{hücre} I \quad (3.40)$$

Burada $n_{hücre}$, hücrelerin numarasını, $V_{hücre}$, hücre voltajı ve I ise akımı göstermektedir. Tüm akışlar güç çıkışı ile orantılıdır ve hücre voltajı ile ters orantılıdır.

$$I \cdot n_{hücre} = \frac{W_{hücre}}{V_{hücre}} \quad (3.41)$$

PEM yakıt hücreleri için giriş akış oranları aşağıdaki gibi verilebilir.

Hidrojenin kütle akış oranı

$$m_{H_2,i} = S_{H_2} \frac{M_{H_2}}{2F} I \cdot n_{hücre} \quad (3.42)$$

Oksijenin kütle akış oranı (g/s)

$$m_{O_2,giriş} = S_{O_2} \frac{M_{O_2}}{4F} I \cdot n_{hücre} \quad (3.43)$$

Hava kütle akış oranı (g/s)

$$m_{hava,giriş} = \frac{S_{O_2}}{r_{O_2}} \frac{M_{hava_2}}{4F} I \cdot n_{hücre} \quad (3.44)$$

Azot kütle akış oranı (g/s)

$$m_{N_2,giriş} = S_{O_2} \frac{M_{N_2}}{4F} \frac{I - r_{O_2,giriş}}{r_{O_2,giriş}} I \cdot n_{hücre} \quad (3.45)$$

Hidrojen girişindeki su buharı

$$m_{H_2O,inH_2,in} = S_{H_2} \frac{M_{H_2O}}{2F} \frac{\varphi_{an} \cdot P_{vs(Tan,giriş)}}{P_{an} - \varphi_{an} P_{vs(Tan,giriş)}} I \cdot n_{hücre} \quad (3.46)$$

Oksijen girişindeki su baharı

$$m_{H_2O,girişi_2,giriş} = S_{O_2} \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{\varphi_{ka} \cdot P_{vs(Tan,in)}}{P_{ka} - \varphi_{ka} P_{vs(Tan,giriş)}} I \cdot n_{hücre} \quad (3.47)$$

Hava girişindeki su buharı (g/s)

$$m_{H_2O,giriş,hava,giriş} = \frac{S_{O_2}}{r_{O_2}} \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{\varphi_{ka} \cdot P_{vs(Tan,giriş)}}{P_{ka} - \varphi_{ka} P_{vs(Tan,giriş)}} I \cdot n_{hücre} \quad (3.48)$$

PEM yakıt hücreleri için çıkış akış oranı aşağıdaki gibi verilebilir.

Yeni hidrojen akış oranı

$$m_{H_2, \text{çıkış}} = (S_{H_2} - 1) \frac{M_{H_2}}{2F} I \cdot n_{\text{hücre}} \quad (3.49)$$

Çıkıştaki oksijen oranı, yakıt elektrokimyasal reaksiyonunda tüketilen girişteki negatif oksijenden sağlana oksijene eşittir:

$$m_{O_2, \text{çıkış}} = (S_{O_2} - 1) \frac{M_{O_2}}{4F} I \cdot n_{\text{hücre}} \quad (3.50)$$

Azot yakıt hücre reaksiyonuna katılmadığından, çıkıştaki azot akış oranı girişteki miktarın aynısıdır

$$m_{N_2, \text{çıkış}} = m_{N_2, \text{giriş}} = S_{O_2} \frac{M_{N_2}}{4F} \frac{1 - r_{O_2, \text{giriş}}}{r_{O_2, \text{giriş}}} I \cdot n_{\text{hücre}} \quad (3.51)$$

Tüketilen hava akış oranı, oksijen ve azot akış oranlarının basit bir toplamıdır;

$$m_{\text{hava}, \text{çıkış}} = [(S_{O_2} - 1)M_{O_2} + S_{O_2} \frac{1 - r_{O_2, \text{giriş}}}{r_{O_2, \text{giriş}}}] \frac{I \cdot n_{\text{hücre}}}{4F} \quad (3.52)$$

Çıkıştaki oksijen hacim kesri, girişteki hacim kesrinden daha küçüktür;

$$r_{O_2, \text{çıkış}} = \frac{S_{O_2} - 1}{\frac{S_{O_2}}{r_{O_2, \text{giriş}}} - 1} \quad (3.53)$$

Fazladan sıvı ve su buharı akış oranları PEM yakıt pilleri için denge özelliğine sahiptir. Denklemler (3.54) ve (3.57) aracılığıyla dengeleme yaklaşım anlatılır (Spiegel, 2008).

Anot çıkışındaki su buharı içeriği toplam su akısından daha küçüktür.

$$m_{H_2O,giriş,H_2O,çıkış,v} = \min \left[\left(S_{H_2} - 1 \right) \frac{M_{H_2O}}{2F} \frac{P_{vs(T_{çıkış,an})}}{P_{an} - \Delta P_{an} - P_{vs(T_{çıkış,an})}} I \cdot n_{cell}, m_{H_2O,giriş,H_2,çıkış} \right] \quad (3.54)$$

Burada ΔP_{an} anot tarafındaki basınç düşmesini göstermektedir. Sıvı su miktarı, mevcut toplam su ve su buharı arasındaki farktır.

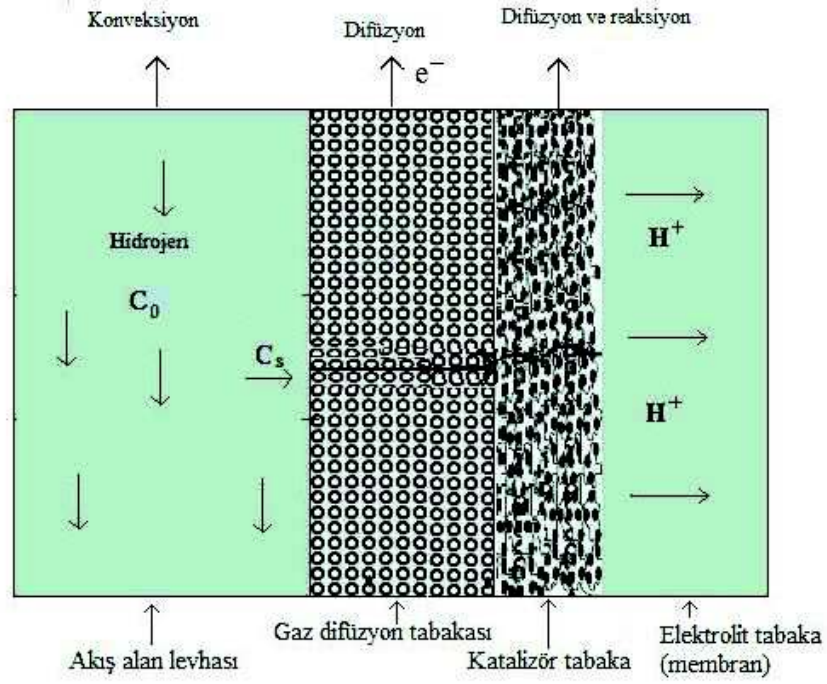
$$M_{H_2O,giriş,H_2,çıkış,L} = m_{H_2O,giriş,H_2,çıkış} - m_{H_2O,giriş,H_2,çıkış,V} \quad (3.55)$$

Katot egzozu su içeriği hücre içine getirilen bir miktar suya eşittir, hücrede oluşturulan fazla su membran genelinde su ile beraber transfer edilir.

$$M_{H_2O,giriş,hava,çıkış} = m_{H_2O,giriş,hava,giriş} + m_{H_2Ogen} + m_{H_2OED} - m_{H_2OBD} \quad (3.56)$$

Katot çıkışındaki su buharı içeriği

$$m_{H_2O,giriş,hava,çıkış,v} = \min \left[\left(\frac{S_{O_2} - r_{O_2,giriş}}{r_{O_2,giriş}} \right) \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{P_{vs(T_{çıkış,an})}}{P_{ka} - \Delta P_{ka} - P_{vs(T_{çıkış,an})}} I \cdot n_{hücre}, m_{H_2O,giriş,hava,çıkış} \right] \quad (3.57)$$



Şekil 3.3. Yakıt hücresinin tabakaları (Spiegel' den, 2008)

difüzyon ve kütle transferi ve ısı iletimi. Aşağıda verildiği gibi ifade edilebilir.

$$D_{i,j}(T) = D_{i,j}(T_{ref}) * \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.58)$$

Burada T_{ref} sıcaklığı, ikili difüzyon katsayısı için verilmiş olup, T ise yakıt sıcaklığı göstermektedir. Elektrottaki kütle transferini kontrol etmede kullanılan denklemler literatürde mevcuttur. Bunlardan bir tanesi Nernst Planck denklemidir. Bu denklem x eksenini boyunca bir boyutlu kütle transferi denklemini içermektedir.

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (3.59)$$

Burada $J_i(x)$ yüzeyden x kadar uzaktaki i türünün akışı (mol/s.cm²), D_i difüzyon katsayısı (cm²) $\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$ x uzaklığının konsantrasyonun gradiyenti, $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ potansiyel gradyenti z_i ve C_i yük ve x eksenı boyunca solüsyonun hacim elementi olan a ile $V(x)$ hız (cm/s) hareket eder. Denklem 3.39.'daki terimler sırasıyla difüzyonun, geçişin ve konveksiyonun akıya katkılarıdır.

Şekil 3.3.'de gösterildiği gibi, mikro düzeyde kütle transferi meydana gelen GDL' de ve katalizör tabakalarında difüzyon akışı meydana gelir. Katalizör tabakalardaki elektrokimyasal reaksiyon konsantrasyon kayıpları boyunca yakıt hücre performansını etkileyen, reaktanın tükenmesine sebep olabilir. Buna karşılık reaktan tükenmesi de aktivasyon kayıplarına sebep olabilir. Katalizör tabaka reaktanı ve hacim değerlerinden ürün konsantrasyonu, konsantrasyon kayıpları büyüklüğünü belirler.

Fick yasası kullanılarak, katalizör tabakalardaki reaktanların difüzyonuyla kütle transferi oranı denklem (3.60)'da gösterildiği gibi hesaplanabilir:

$$\dot{m} = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.60)$$

Burada D, bulk difüzyon katsayısı ve C reaktan konsantrasyonudur. Düzenli durumda gaz difüzyon tabakası boyunca difüzyon transferi aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\dot{m} = A_{elec} D^{verim} \frac{C_s - C_i}{\delta} \quad (3.61)$$

Burada C_i , GDL katalizör yüzeyinde reaktanın konsantrasyonu, δ gaz difüzyon tabakası kalınlığı ve D^{verim} gözenekli yapı ve bulk difüzyon katsayısı bağı olarak, gözenekli GDL için verimli difüzyon katsayısını göstermektedir. Düzgün gözenek büyüklüğü olduğu varsayılır ve gaz difüzyon tabakası su baskınından serbest bırakıldığı kabul edilebilir ve , D^{verim} şu şekilde tanımlanabilir:

$$D^{verim} = D\phi^{\frac{3}{2}} \quad (3.62)$$

Burada ϕ elektrot gözenekliliğidir. Reaksiyon konumunda reaktan transferinin toplam direnci, aşağıdaki denklemler birleştirilerek ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} \dot{m} &= A_{elek} h_m (c_0 - c_s) \\ \dot{m} &= A_{elek} D^{verim} \frac{c_s - c_i}{\delta} \\ \dot{m} &= \frac{C_0 - C_i}{\left(\frac{1}{h_m A_{elek}} - \frac{\delta}{D^{verim} A_{elek}} \right)} \end{aligned} \quad (3.63)$$

Burada $\frac{1}{h_m A_{elek}}$, ısı iletimli kütle transferinin direnci ve $\frac{L}{D^{verim} A_{elek}}$ gaz difüzyon tabakası boyunca difüzyonal kütle transferinin direncidir.

Yakıt hücresi başladığında, i sabit akım yoğunluğu elektrik üretmeye başlar. Yakıt hücresinde reaktan ve ürün konsantrasyonları sabittir. Akım üretilmeye başlandığında elektrokimyasal reaksiyon katalizör tabakalarındaki reaktanların boşaltılmasına sebep olur. Reaktanların ve ürünlerin akısı, katalizör tabakadaki ürünler reaktanların tüketim oranları karşılaştırılacaktır. Denklem kullanılarak ifade edilebilir:

$$i = \frac{nF\dot{m}}{A_{elek}} \quad (3.64)$$

Burada i yakıt hücre işleminde akım yoğunluğu, F faraday sabiti, n reaktan tüketiminde her mol için elektron transfer numarası ve m katalizör tabakalardaki reaktan difüzyonu ile kütle transfer oranıdır. Denklem (3.63) denklem (3.64) yerine konulur:

$$i = -nF \frac{C_0 - C_i}{\left(\frac{1}{h_m} - \frac{\delta}{D^{eff}} \right)} \quad (3.65)$$

GDL/katalizör yüzeyinde reaktan konsantrasyonu i, δ ve D^{eff} bağı olarak akış kanallarındaki reaktan konsantrasyonundan daha azdır. Akım yoğunluğu arttığında, konsantrasyon kayıpları daha büyük olur. Eğer GDL kalınlığı azaltılırsa, buradaki konsantrasyon kayıpları geliştirilebilir veya gözeneklilik ya da etkili difüz artar.

Yakıt hücresinde sınırlı akım yoğunluğu, reaktan konsantrasyonu sıfıra düşerken akım yoğunluğu çok büyük olduğunda meydana gelir. Eğer GDL/katalizör tabaka yüzeyindeki minimum konsantrasyon $C_i = 0$ gibi devam edilirse, sınırlı akım yoğunluğu (i_L) aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$i_L = -nF \frac{C_0 - C_i}{\left(\frac{1}{h_m} - \frac{\delta}{D^{eff}} \right)} \quad (3.66)$$

İyi akış alanı tasarımı, başlangıç konsantrasyonu (C_0) sağlanarak optimal GDL ve katalizör tabaka gözenekliliği ve kalınlığı ve ideal çalışma şartları boyunca sınırlı akım yoğunluğu arttırılabilir. Sınırlı akım yoğunluğu 1' den 10 A/cm²' ye kadardır. Yakıt hücre, sınırlı akım yoğunluğundan daha yüksek akım yoğunluğu üretemez. Yakıt hücresi gerilimi sınırlı akım yoğunluğundan önce diğer kayıplardan dolayı sıfıra düşebilir. Nernst denkleminde yakıt hücre termodinamik gerilimi arasında ilişkisi gösterilen ve katalizör reaktan ve ürün konsantrasyonu aşağıdaki gibi verilir.

$$E = E_r - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a^{vi}_{products}}{\prod a^{vi}_{reactants}} \quad (3.67)$$

Katalizör tabakadaki reaktan tükenmesinden dolayı artan gerilim kayıplarını hesaplamak amacıyla, C_R^0 değerleri yerine C_R^* kullanılarak Nernst potansiyeli değişikliği aşağıda verilmiştir.

$$V_{conc} = E_{r,Nernst} - E_{Nernst} \quad (3.68)$$

$$v_{conc} = \left(E_r - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{C_0} \right) - \left(E_r - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{C_i} \right) \quad (3.69)$$

$$v_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_i} \quad (3.70)$$

C_0 değeri kullanılarak $E_{r,Nernst}$, Nernst gerilimi ve C_i değeri kullanılarak E_{Nernst} Nernst gerilimi elde edilebilir. . Denklem 3.69. ve 3.70. birleştirilerek:

$$\frac{i}{i_L} = 1 - \frac{C_i}{C_0} \quad (3.71)$$

Bu nedenle, $\frac{C_i}{C_0}$ oranı (GDL/katalizör tabaka yüzeyindeki konsantrasyon) şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{i_L - i}{i_L} \quad (3.72)$$

Denklem (3.72). ifadesi denklem (3.70).ifadesinde yerine yazılabilir.

$$v_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_L}{i_L - i} \quad (3.73)$$

Konsantrasyon kayıpları için ifade sadece $i < i_L$ için geçerlidir.

Butler-Volmer denklemi yakıt hücre performansı ve konsantrasyonunu etkileyen reaktan kinetiklerini anlatır. Reaktan kinetikleri, reaksiyon durumundaki reaktana ve konsantrasyona bağlıdır:

$$i = i_0 \frac{C_R^*}{C_R^{0*}} \exp(\alpha n F v_{akt} / (RT)) - \frac{C_p^*}{C_p^{0*}} \exp(-(1-\alpha) n F v_{akt} / (RT)) \quad (3.74)$$

C_R^* ve C_p^* gelişigüzel konsantrasyonlar ve i_0 , C_R^{0*} , C_p^{0*} ürün konsantrasyon değerleri ve referans reaktanı gibi ölçülüdür. Yüksek akım-yoğunluk alanı, Butler-Volmer denkleminde çıkartılarak aşağıdaki ifade elde edilir.

$$i = i_0 \frac{C_R^*}{C_R^{0*}} \exp(\alpha n F v_{akt} / (RT)) \quad (3.75)$$

C_R^{0*} yerine C_R^* kullanılarak yüksek gerilim aktivasyon süresi:

$$v_{kon} = \frac{RT}{nF} \frac{C_R^{0*}}{C_R^*} \quad (3.76)$$

$\frac{C_R^0}{C_R^*}$ oranı şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{C_R^0}{C_R^*} = \frac{i_L}{i_L - i} \quad (3.77)$$

Toplam konsantrasyon ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$v_{kon} = \left(\frac{RT}{nF} \right) \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \frac{i}{i_L - i} \quad (3.78)$$

Yakıt hücre kütle transferi kayıpları aşağıda verilen denklem kullanılarak ifade edilebilir:

$$v_{kon} = c \ln \frac{i}{i_L - i} \quad (3.79)$$

burada c sabittir ve aşağıdaki formdadır:

$$C = \frac{RT}{nF} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \quad (3.80)$$

Deneysel çalışmalarda, yakıt hücre davranışı genellikle önceden belirtilen denklemden daha büyük değerlere sahiptir. Bundan dolayı, c genellikle deneysel çalışmalardan elde edilir. Konsantrasyon kayıpları yüksek akım yoğunluklarından meydana gelir ve önemli konsantrasyon kayıpları yakıt hücre performansını önemli ölçüde kısıtlar.

Akış kanallarındaki kütle transferi Şekil 3.4.' de gösterilen elektrot tabakadaki akış kanallarından reaktan akışı için kontrol hacmi kullanılarak modellenilebilir. Elektrot yüzeyindeki (\dot{m}) ısı iletimli kütle transferi oranı aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\dot{m} = h_m (C_m - C_s) \quad (3.81)$$

Burada C_m , akış kanallarındaki reaktanın ortalama konsantrasyonu (kanal üzerinde ortalama tesir kesiti ve akışın x doğrultusu boyunca düşüşü), C_s elektrot yüzeyindeki konsantrasyondur.

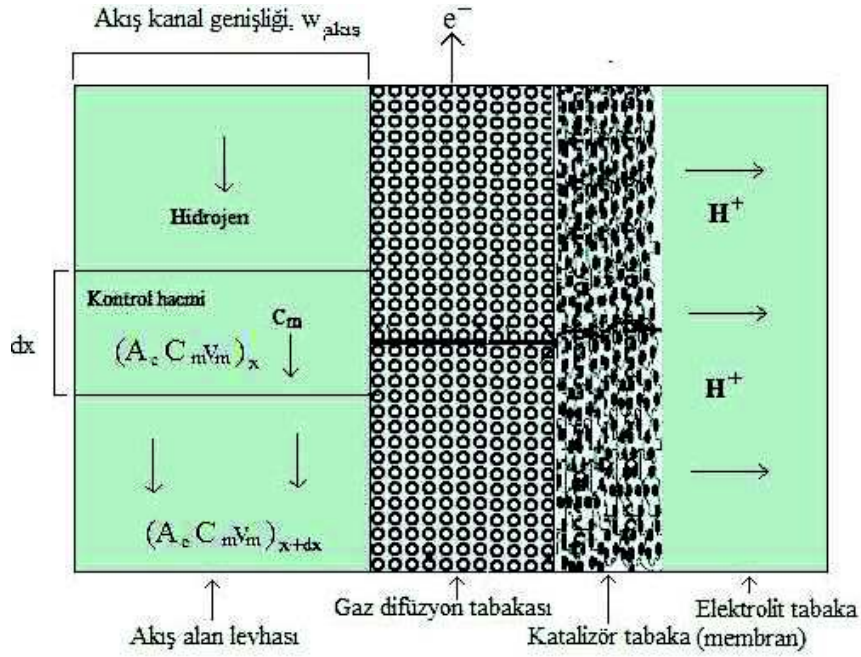
Şekil 3.4.' de gösterildiği gibi, molar akış oranındaki reaktan x konumunda $A_c C_m V_m$ olan molar akış oranında hareket eder. Burada A_c kanalın tesir kesiti, V_m akış kanalındaki ortalama hızdır. Bu durum aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{d}{dx} (A_c C_m V_m) = -\dot{m}_s w_{elek} \quad (3.82)$$

Burada w_{elec} , elektrot yüzeyi genişliğidir. Kanallardaki akış düzenli olduğu varsayılarak ve hız ve konsantrasyon sabit alınarak aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\frac{d}{dx} C_m = \frac{-\dot{m}_s}{v_m w_{akış}} \quad (3.83)$$

Şekil 3.4.' de akış kanalından elektrot tabakasına reaktan akışı için kontrol hacmi gösterilmiştir (Spiegel, 2008).



Şekil 3.4. Akış kanalından elektrot tabakasına reaktan akışı için kontrol hacmi

Eğer akım yoğunluğu küçükse ($i < 0.5 i_L$), sabit olarak varsayılır. Faraday yasası

kullanılarak $\dot{m}_s = \frac{i}{nF}$ ve integrasyonu:

$$C_m(x) = C_{m,giriş}(x) - \frac{\left(\frac{i}{nF}\right)}{v_m w_{akış}} x \quad (3.84)$$

Burada $C_{m,giriş}$ akış kanal girişindeki ortalama konsantrasyonu vermektedir.

Eğer akım yoğunluğu büyükse ($i > 0.5 i_L$), yüzeydeki konsantrasyonun yeni (C_s)' nin sabit olduğu varsayılır. Aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\frac{d}{dx}(C_m - C_s) = \frac{-h_m}{v_m W_{akış}}(C_m - C_s) \quad (3.85)$$

Akış kanalındaki x durumunun kanal girişinden integrasyondan sonra denklem (3.85) gelir.

$$\frac{C_m - C_s}{(C_m - C_s)_{in}} = \exp \frac{-h_m x}{v_m W_{akış}} \quad (3.86)$$

Kanal çıkışında, $x=H$ ve denklem 3.86.' da konularak:

$$\frac{C_{m,out} - C_s}{C_{m,in} - C_s} = \exp \frac{-h_m H}{v_m W_{flow}} \quad (3.87)$$

Burada $C_{m,out}$ Akış kanalı çıkışındaki ortalama konsantrasyondur. Eğer tüm akış kanal kontrol hacmi olduğu varsayılırsa, basit bir ifade elde edilebilir. Şekil 3.3.' de gösterildiği aşağıdaki ifadeler yazılabilir.

$$\dot{m}_s = v_m W_{akış} W_{elek} \left(C_{giriş} - C_{çıkış} \right) \quad (3.88)$$

$$\dot{m}_s = v_m W_{akış} W_{elek} (\Delta C_{giriş} - \Delta C_{çıkış}) \quad (3.89)$$

Eğer C_s sabitse, $W_{akış}$, W_{elek} için yerine konursa,

$$\dot{m}_s = Ah_m \Delta C_{lm} \quad (3.90)$$

Burada

$$\Delta C_{lm} = \frac{\Delta C_{giris} - \Delta C_{cikis}}{\ln\left(\frac{\Delta C_{giris}}{\Delta C_{cikis}}\right)} \quad (3.91)$$

Kütle transferinin oranı ile ilişkili lokal akım yoğunluğu:

$$i(x) = nFh_m(C_m - C_s) \exp\left(\frac{-h_m x}{v_m w_{akis}}\right) \quad (3.92)$$

Elektrot yüzeyi üzerinde akım yoğunluğu ortalaması

$$i = nFh_m \Delta C_{lm} \quad (3.93)$$

C_s sifira yaklaşırken sınırlı akım yoğunluğu:

$$i_L(x) = nFh_m C_{m,in} \exp\left(\frac{-h_m x}{v_m w_{flow}}\right) \quad (3.94)$$

$$\bar{i}_L = nFh_m \left[\frac{\Delta C_{in} - \Delta C_{out}}{\ln\left(\frac{\Delta C_{in}}{\Delta C_{out}}\right)} \right] \quad (3.95)$$

Denklem 3.92. ve 3.95.' den görüldüğü gibi, kanal uzunluğu boyunca akım yoğunluğu ve sınırlı akım yoğunluğunun her ikisi de azdır.

Konsantrasyon kayıpları ve kütle akısını belirlemek için literatürde kullanılan birçok denklem vardır. Etkili model sistemi belirlemek için denklemin kullanılması bilmek önemli değildir. Konsantrasyon gradiyentini ve çeşitli dağıtımlarını çözmeyi bilmek için çok elemanlı difüzyon bilgisi gerektirir.

Kütle denge denklemlerini doğru şekilde çözmek amacıyla (özellikle elektrot tabakaları) kütle akısı belirlenmelidir. Reaktanların kısmi basıncındaki azalmadan dolayı tersinir potansiyel azalan bir model içinde konsantrasyon kayıpları içerir. Kütle akısı (N) belirlemek için 3 yaklaşım vardır. Bunlar; Fick yasası, Stefan-Maxwell denklemi ve Toz Gaz modelidir.

3.8. Fick Yasası

İki gaz çeşidi içeren difüzyon süreçlerinin ifade edilmesinde kullanılan en kolay denklem Fick yasasıdır. Fick yasasının formu denklem 3.60.' da tanıtılmıştır. Fick yasasının standart notasyonu ikili notasyondur ve aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$N_i = -cD_{i,j} \nabla X_i \quad (3.96)$$

Fick yasasının çok bileşenli versiyonu denklem (3.97).' de gösterilmiştir.

$$N_i = -cD_{i,m} \nabla X_i + X_i \sum_{i=1}^n N_i \quad (3.97)$$

Burada c toplam molar konsantrasyondur. Eğer iki veya daha fazla gaz çeşidi varsa, (N₂, O₂ ve H₂ gibi) Maxwell-Stefan denklemi gibi çok bileşen modeli kullanılmalıdır veya ikili difüzyon katsayısı üçüncü difüzyon katsayısı ile genişletilmiştir.

3.9. Stefan-Maxwell Denklemi

Stefan-Maxwell denklemi, difüzyonu konveksiyondan basit bir yolla ayıran tek difüzyon denklemidir. Akı denklemi türlerin hızlarındaki fark ile yer değiştirilir. Stefan-Maxwell modeli daha kesin, çoğunlukla çok parçalı tür sistemlerde kullanılan ve literatürde oldukça çok kullanılan bir modeldir. Esas dezavantajı ise matematiksel

olarak çözümleri zordur. Parçaların mol bölümlerindeki gradientin belirlenmesinde kullanılabilir.

$$\nabla y_i = RT \sum \frac{y_i N_j - y_j N_i}{p D_{ij}^{eff}} \quad (3.98)$$

Burada y_i , i türlerinin gaz fazı mol bölümü ve N_i sistemin genel boyutlarıyla uyumlu olarak küçük fakat gözenek boyutlarıyla uyumlu olarak büyük olan bir diferansiyel hacim elemanı üzerindeki gaz fazı akısıdır. D_{ij}^{eff} ikili difüzyon katsayısıdır. Aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$D_{ij}^{eff} = \frac{a}{p} \left(\frac{T}{\sqrt{T_{c,i} T_{c,j}}} \right)^b (p_{c,i} p_{c,j})^{1/3} (T_{c,i} T_{c,j})^{5/12} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \epsilon^{1.5} \quad (3.99)$$

Burada T_c ve p_c i ve j türlerinin kritik sıcaklık ve basınç değerleri ve M türlerin moleküler ağırlığı göstermektedir. H_2 , O_2 ve N_2 gibi diatomik gazlar için $A=0.0002745$ ve su buharı için $a=0.000364$ ve H_2 , O_2 ve N_2 gibi diatomik gazlar için $B=1.832$ ve su buharı için $b=2.334$ dür.

3.10. Tozlu Gaz Modeli

Tozlu gaz modeli literatürde yaygın olarak kullanılır. Genellikle Stefan-Maxwell denkleminde benzerdir. Bunun dışında Knudsen difüzyonunu da hesaba katmaktadır. Knudsen difüzyonu bir parçacığın ortalama serbest yolunun, ortalama gözenek çapıyla aynı veya büyük olduğu durumlarda oluşur.

$$-\nabla X_i = \frac{N_i}{D_{i,k}} + \sum_{j=i,i \neq 1}^n \frac{X_j N_i - X_i N_j}{c D_{i,j}} \quad (3.100)$$

Burada D_{ij} i türleri için Knudsen difüzyon katsayısıdır. Moleküler difüzyon sıcaklığa, basınca ve konsantrasyona bağlıdır. Etkin difüzyon ise gözeneklilik, gözenek boyutu, parçacık boyutu ve eğrilik gibi mikro yapısal parametrelere bağlıdır. Moleküler gaz difüzyonu gözenekli ortamlar için düzenlenmiş olmalıdır. Düzenlemenin büyük bir bölümü gözenekliliğin eğriliğe oranı (E/T) kullanılarak yapılır. Her ne kadar bazı durumlarda, gözenekli ortamlardaki gaz geçişi için bilgi eksik olmasından dolayı Bruggman modeli kullanılır.

$$D_{i,j}^{eff} = \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) D_{i,j} \quad D_{i,j}^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_{i,j} \quad (3.101)$$

Tozlu gaz difüzyon modeli Knudsen difüzyonun çözülmesini gerektirir.

i gaz türleri için Knudsen difüzyon katsayısı denklem (3.102).’ de kullanılarak hesaplanabilir.

$$D_{i,k} = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (3.102)$$

Burada M_i türleri için moleküler kütle ve r ortalama gözenek yarıçapıdır (Spiegel, 2008).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Güç-akım yoğunluğu grafiği

Şekil 4.1.' de artan akım yoğunluğunda elde edilen güç miktarları gösterilmiştir. Şekil 4.1.' de görüldüğü gibi 290-350 °K sıcaklık aralıklarında akım yoğunluğunu artmasıyla elde edilen gücün maksimum bir noktaya kadar arttığı ve akım yoğunluğunun artmaya devam etmesiyle gücün hızla azaldığı görülmüştür. Şekilde görüldüğü gibi, hesaba katılan her bir ortam sıcaklığında akım yoğunluğunun 1-1.2 A/cm² aralığında maksimum güce ulaşıldığı görülmüştür. Yaklaşık 1.25 A/cm² akım yoğunluğunda, pilin gücü kütle transfer kayıpları nedeniyle azalmıştır. Eğer kütle transfer kayıpları ihmal edilirse, tümüyle lineer ilişki gözlemlenir.

Osmanoğlu tarafından yapılan tez çalışmasında da, yakıt pilinin güç-akım yoğunluğu grafiği 60-100 °C arasındaki sıcaklıklar dikkate alınmıştır. Elde edilen grafikte akım yoğunluğu artıkça güç değeri de lineer olarak artmaktadır. Güç 1.2 -1.4 A/cm² aralığında maksimum değerini almıştır. 1.45 A/cm² değerinden sonra akım yoğunluğu artarken, güç değerinde azalma görülmüştür (Osmanoğlu, 2007).

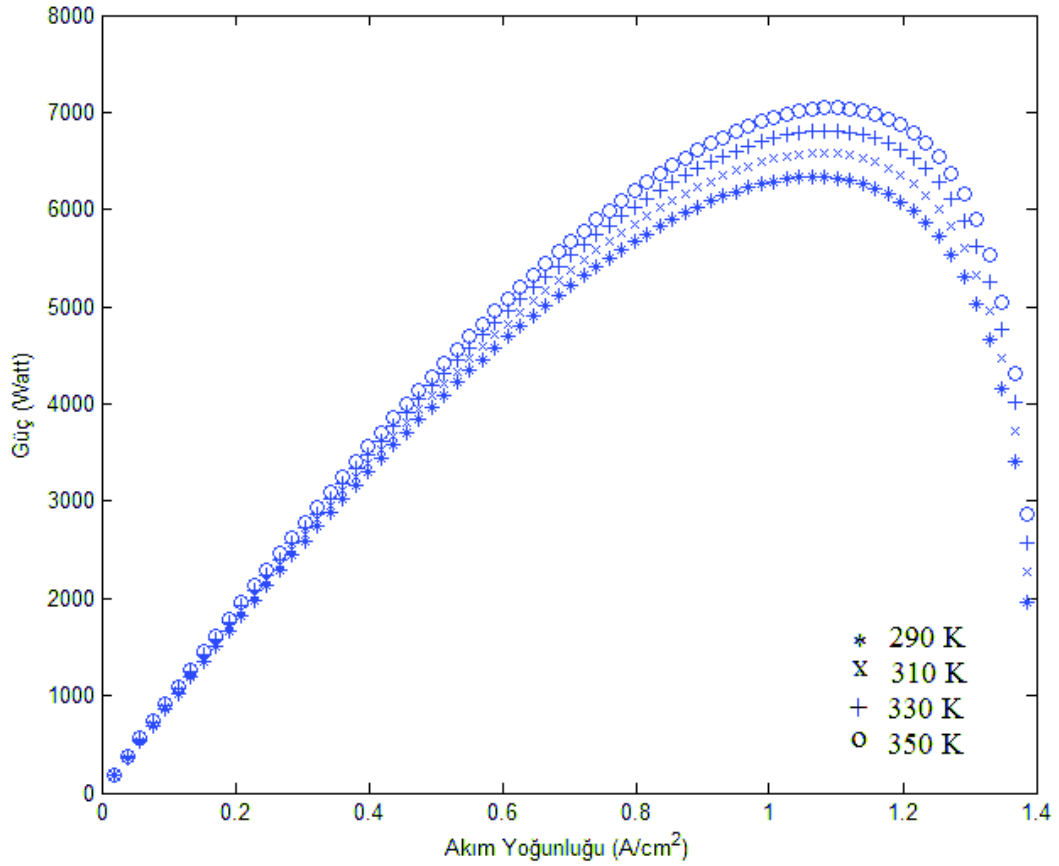
Yuan ve arkadaşlarının yaptığı benzer çalışmada, I-P eğrisinde 60-90 °C arasındaki çalışma sıcaklıklarında çizilmiştir. Düşük akım yoğunluklarında çok fazla bir değişim olmamaktadır. Akım yoğunluğunun artmasıyla güç lineer olarak artmaktadır. Belli bir değerden sonra güç değerinde düşüş gözlenmektedir. Sıcaklığın artmasıyla güç değeri de artmaktadır (Yuan vd, 2010).

Akım yoğunluğu – güç grafiğinin incelendiği çalışmada da, 50- 70 °C sıcaklık arasında grafik çizilmiştir. Akım yoğunluğu artıkça güç değeri de artmaktadır. Her sıcaklık değeri için akım yoğunluğu artışıyla güç değeri belli bir maksimum değer almaktadır. Sıcaklık artıkça güç değerinde de artış gözlenmiştir (Ziogou vd, 2011).

Berning ve Djilali, PEM yakıt pillerinin üç boyutlu parametrik çalışmasında da 50-80 °C sıcaklık aralıklarında güç – akım yoğunlukları grafiğinde akım yoğunluğu artıkça

güç değeri de lineer artış göstermektedir. Her sıcaklık değerinde akım yoğunluğunun artmasıyla güç değeri maksimum bir değer almaktadır. Daha sonra hızlı bir azalma görülmektedir (Berning ve Djilali, 2003).

PEM yakıt pillerinin eksergoekonomik analizinin yapıldığı bir çalışmada ise, 323 K ile 353 K arasında güç-akım yoğunluğu grafiği incelenmiştir. İşlem sıcaklığı artarken, yakıt pilinin gücünde, enerjisinde ve ekserji değerlerinde artış gözlenmektedir. (Mert, 2006)



Şekil 4.1. Güç – akım yoğunluğu grafiği

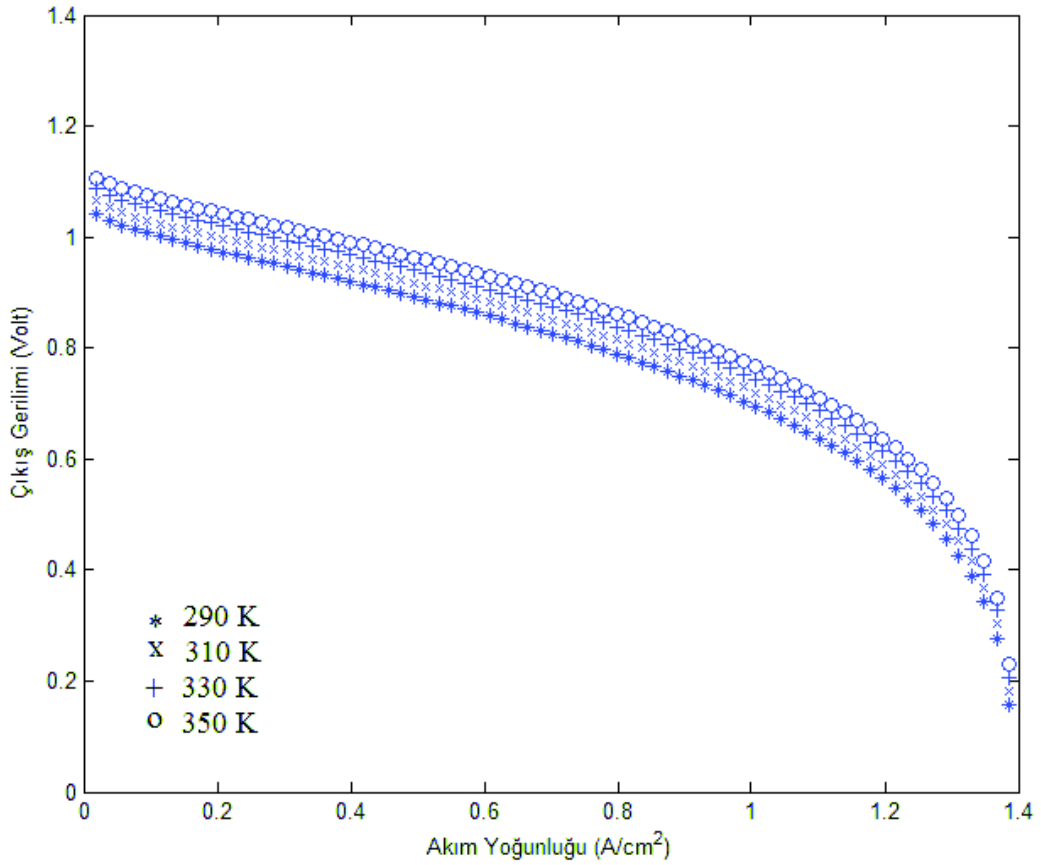
Şekil 4.1.' de verilen farklı ortam sıcaklığında akım yoğunluğu-güç eğrileri karşılaştırıldığında sıcaklık arttıkça güç miktarının da arttığı görülmektedir. Burada çıkış gerilimi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$P_{out} = N_{cell} V_{out} i A_{cell}$$

$$V_{out} = E_{Nernst} + V_{act} + V_{ohmic} + V_{conc} \quad (4.1)$$

$$E_{Nernst} = -\frac{G_{f,liq}}{2F} - \frac{RT_k}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (4.2)$$

Burada P_{H_2} hidrojenin kısmı basıncı (atm), P_{O_2} oksijenin kısmı basıncı, P_{H_2O} suyun kısmı basıncı, $G_{f,liq}$ sıvı form için Gibbs fonksiyonu (-228170 J/mol), F, faraday sabiti (96487 C/mol) ve R ideal gaz sabiti (8.314 J/molK)' göstermektedir.



Şekil 4.2. Çıkış gerilimi- akım yoğunluğu grafiği

Şekil 4.2.' de artan akım yoğunluğunda gerilim kayıpları akım kayıpları ile doğru orantılı olduğundan, sıcaklık artışı ile yakıt pilinin çıkış gerilimi de artmaktadır. Yakıt pili yığınının sıcaklığı artarken, düşük akım yoğunluklarında aktivasyon kayıpları etkili olduğundan çıkış geriliminin arttığı gözlenmiştir. Ohmik kayıplar bu eğrinin düz çizgi şeklinde olan kısmında etkilidir. Konsantrasyon kayıpları ise eğrinin yüksek akım yoğunluklu bölgelerinde etkilidir. Grafiğe bakıldığında 0.2-0.3 A/cm² değerleri arasında ani bir düşüş yani aktivasyon kayıpları görülmüştür. 0.2 ile 1.2 A/cm² arasında lineer düşüşün sebebi ohmik kayıplardır. 1.2 ile 1.4 A/cm² aralığında konsantrasyon kayıpları sebebiyle hızlı bir düşüş görülmektedir.

Şekilde 4.2.' de görüldüğü gibi aktivasyon kayıplarının olduğu ilk bölgede, gerilim hızlı olarak değişmektedir. Bölgedeki gerilimin düşüşünün nedeni elektrokimyasal sürecin çok düşük hızda olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda akım-gerilim ifadesindeki değişim fonksiyonu üsteldir. Ohmik kayıpların gerçekleştiği bölgede ise, gerilimin azalması aktif dirençten dolayıdır. Doğrusal olarak azalan fonksiyon, azalma eğrisi olarak tanımlanabilir. Konsantrasyon kayıpları olarak gösterilen son bölgede ise; gerilim hızlı, akımın ise çok düşük hızla değiştiği bölgedir. Nedeni ise, her iki elektrotun difüzyon ve elektrokimyasal kayıplar ile izah edilmektedir. Akım burada yüksek olduğundan zar içerisinden geçiş çok hızlıdır ve atomlar zar yokmuş gibi anottan katoda geçmekte yani düfize olmaktadır.

PEM yakıt pillerinin nümerik analizinin yapıldığı çalışmada, farklı sıcaklık aralıklarında elde ettiği model ile deneysel sonuçları karşılaştırarak polarizasyon eğrisini çizmiştir. Yaptığımız çalışma, bu çalışmadaki değerlerle karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu görülmüştür (Baghdadi ve Janabi, 2007).

Yuan ve arkadaşlarının yaptığı benzer çalışmada, I-V eğrisinde düşük akım yoğunluğunda sıcaklığın artmasıyla aktivasyon kayıplarında çok fazla artış olmamaktadır. Düşük akım yoğunluklarında hücrenin performansı çok fazla değişmez. Katotta üretilen su membranın nemlendirilmesi için yeterli değildir. Sıcaklığın artmasıyla daha çok su buharlaşmıştır ve dışarıya akmıştır. Fakat membrandaki su dengesi sağlanması için reaktanların nemlendirilmesiyle bu olay

telafi edilmektedir. Bu yüzden yakıt hücre üzerindeki işlem sıcaklığı etkisi düşük akım yoğunluklarında çok azdır. Aksine, yüksek akım yoğunluklarında sıcaklık değeri arttıkça önemli sorunlarla karşılaşılmaktadır. Elektro-osmotik kuvvet ve ara yüzey reaksiyonları nedeniyle katotta su birikimi meydana gelmektedir. Sıcaklık arttıkça daha çok su buharlaşarak tükenebilmektedir. Bu nedenle, reaktanları difüzyonu katalizör tabakasından daha iyi olması için elektrotlarda su taşması olayı olmamaktadır (Yuan vd, 2010).

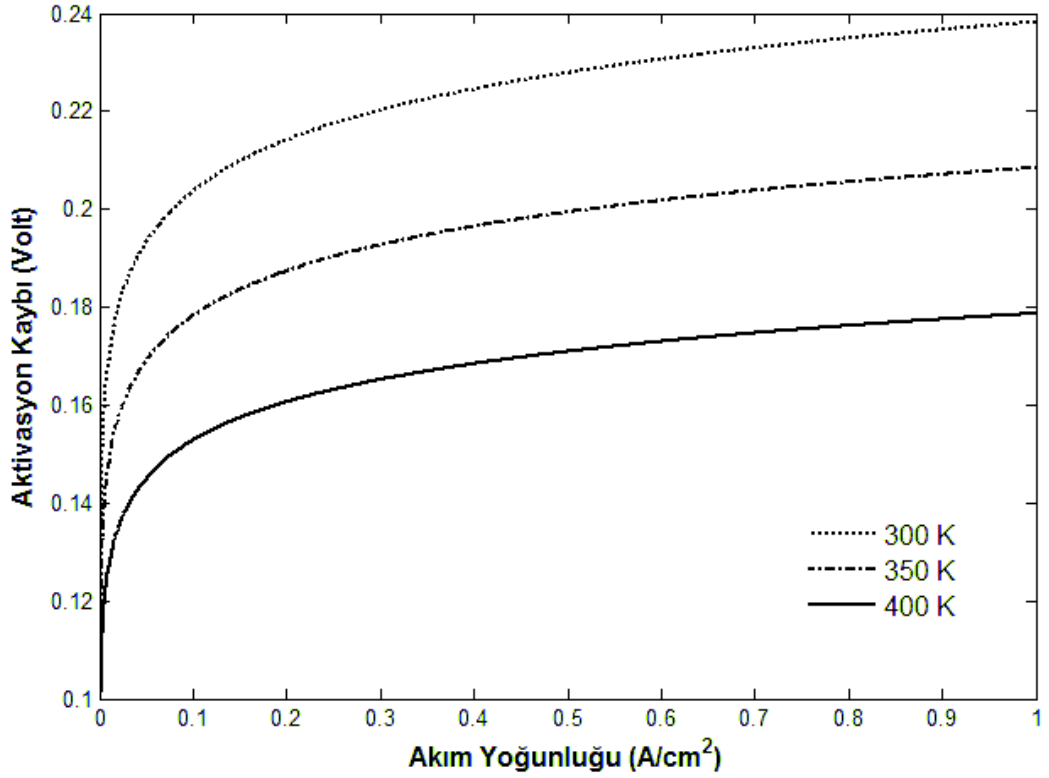
PEM yakıt pillerinin eksergoekonomik analizinin yapıldığı bu çalışmada da, farklı çalışma sıcaklıklarında akım yoğunluğunun çıkış gerilimine göre grafiği çizilmiştir. Sıcaklık artışıyla, açık hücre gerilimi artmaktadır. Polarizasyon eğrisinde, aktivasyon kayıplarının 0.25 A/cm^2 değerine kadar olduğu, ilk bölgede açıkça görülmektedir (Mert, 2006).

Berning ve Djilali tarafından yapılan PEM yakıt pillerinin üç boyutlu parametrik çalışmasında benzer olarak $50-80 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralıklarında akım yoğunluğu – gerilim grafikleri incelenmiştir. Yaklaşık 0.2 A/cm^2 akım yoğunluğu değerinde gerilimde ani bir azalma görülmektedir. $0.2-1.3 \text{ A/cm}^2$ aralığında lineer azalma yani ohmik kayıpların olduğu bölge görülmektedir. $1.3- 1.6 \text{ A/cm}^2$ aralığında da konsantrasyon kayıplarının gerçekleştiği bölgede hızlı bir düşüş görülmektedir (Berning ve Djilali, 2003).

Osmanoğlu tarafından yapılan çalışmada, yakıt pilinin çıkış gerilimi-akım yoğunluğu grafiği $60-100 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında sıcaklıklar dikkate alınmıştır. Grafiğe bakıldığında aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıplarının meydana geldiği akım yoğunluk değerleri arasında benzerlikler görülmektedir (Osmanoğlu, 2007).

Wang ve arkadaşlarının PEM yakıt pili performansının parametrik çalışmasında $50-90 \text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklık değerlerinde çıkış gerilimi- akım yoğunluğu grafiğinde aktivasyon ve ohmik kayıplar çalışmamızdaki değerler aralığında azalmıştır. Konsantrasyon kayıpları 1.2 ile 1.6 A/cm^2 aralığında azalma göstermektedir. Sıcaklık arttıkça konsantrasyon kayıplarında artış gözlenmektedir (Wang vd, 2003).

PEM yakıt pillerinin modellenmesi konulu bu çalışmada da, gerilim –akım grafiği 313.15 K ile 373.15 K sıcaklıkları arasında çizilmiştir. Beklendiği biçimde sıcaklık artışı ile meydana gelen gerilim artışı güce de yansımış ve yakıt pili gücü sıcaklık artışı ile artmıştır (Oral, 2005).



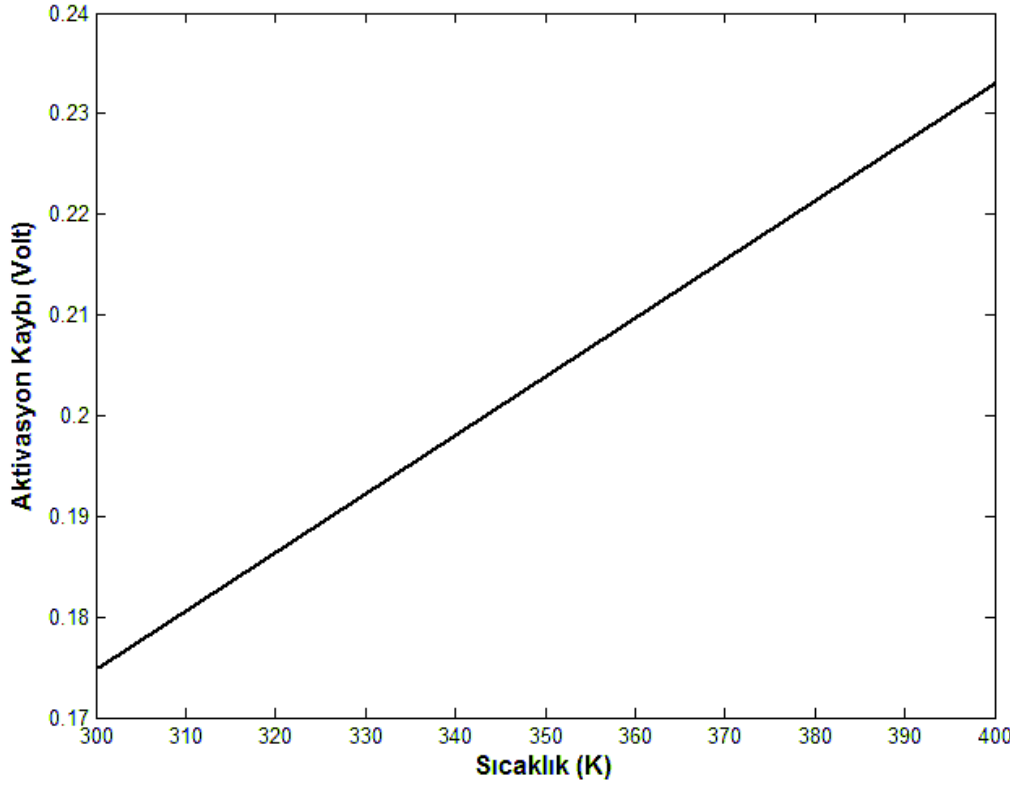
Şekil 4.3. Aktivasyon kaybı-akım yoğunluğu grafiği

Şekil 4.3.' de aktivasyon kaybı-akım yoğunluğu grafiği PEM yakıt pili sıcaklık aralığında çizilmiştir. Aktivasyon kayıpları, elektrotların yüzeyinde yer alan reaksiyonların yavaşlaması nedeniyle oluşan enerji kayıplarıdır. Aktivasyon kayıpları akım yoğunluğu ile artmaktadır. Fakat şekilde görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile birlikte aktivasyon kaybında azalmasına neden olur. Bunun sebebi ise, yakıt pili içindeki reaksiyon hızı artar ve aktivasyon kayıp azalır.

$$\eta_{akt} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0}$$

Burada α , transfer katsayısını, i_0 değişken akım yoğunluğunu ifade etmektedir.

PEM yakıt pillerinin modellenmesi konulu bu çalışmada da, farklı çalışma sıcaklıklarında aktivasyon kaybının akım yoğunluğu ile nasıl değiştiği incelenmiştir. 313.15 K ile 373.15 K sıcaklıkları arasında akım yoğunluğu arttıkça aktivasyon kaybında önce hızlı bir artış gözlenmiştir. Belli bir değerden sonra aktivasyon kaybında lineer artış gözlenmiştir (Oral,2005).



Şekil 4.4. Aktivasyon kaybı-sıcaklık grafiği

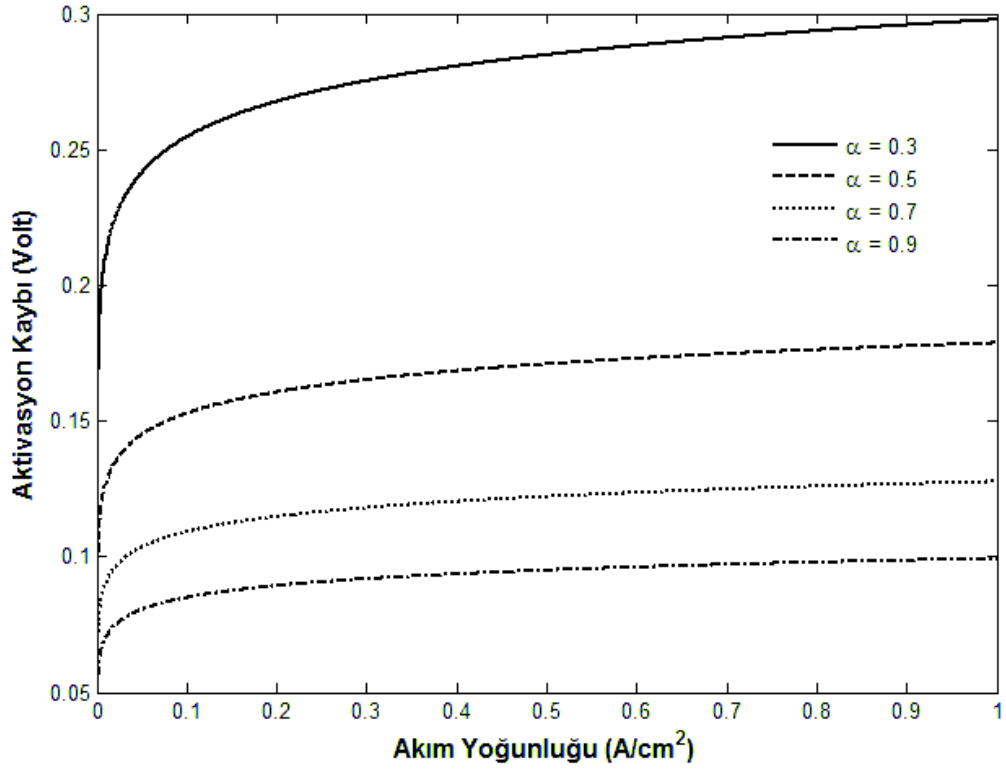
Şekil 4.4' de ise sabit akım yoğunluğunda ($i=0.7 \text{ A/cm}^2$) çalışan bir yakıt pili yığımıdaki aktivasyon kaybının sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Aktivasyon kaybı denkleminde görüldüğü gibi sıcaklıkla doğru orantılıdır. Şekil 4.3' dekinin aksine sabit akım yoğunluğunda sıcaklık artışı ile birlikte aktivasyon kaybının arttığı gözlenmiştir.

$$V_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (4.3)$$

Yakıt hücrelerinde kullanmak için yüksek sıcaklığa dayanıklı membranın sentezlendiği çalışmada da, proton iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi incelenmiş, membranların aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. Aktivasyon enerjilerinin yüksek olması sıcaklıkla membranların iletkenliğinin hızlı bir şekilde arttığını göstermiştir (Şahin, 2007)

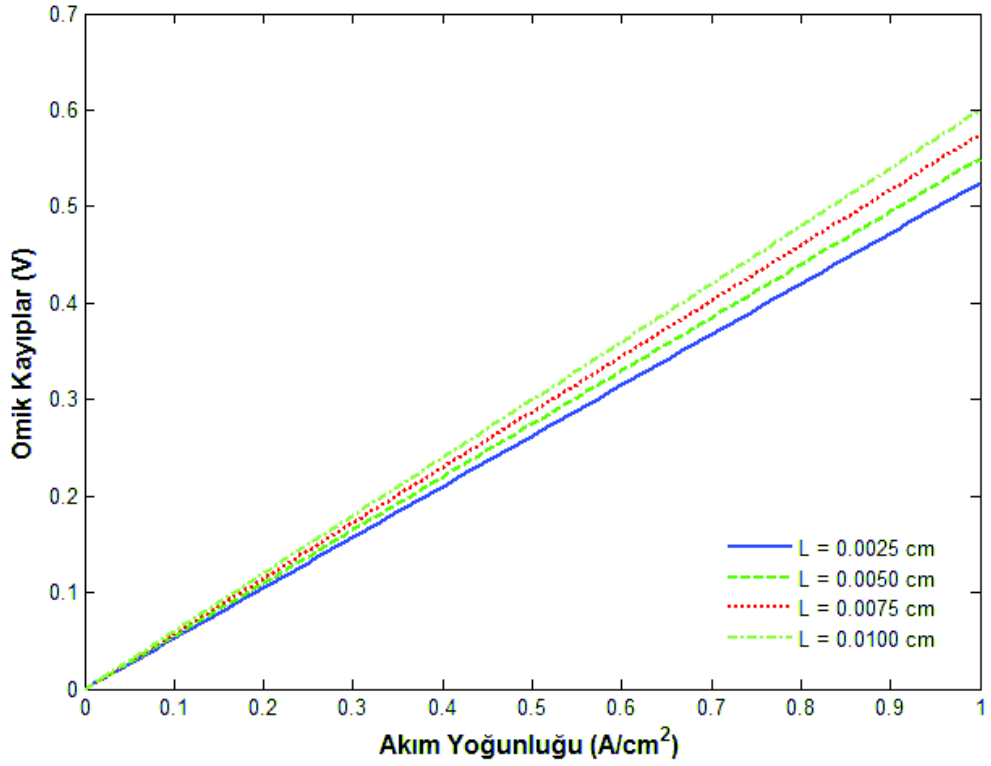
PEM yakıt pillerine dayalı evsel kojenerasyon sistemleri konulu tez çalışmasında kararlı haldeki polimer elektrolit zarlı yakıt pili Matlab yazılımı kullanılarak modellenmiştir. Yakıt pilinin gerilim kayıpları grafiği incelenmiş ve akım yoğunluğu artmasıyla aktivasyon enerjisinde ilk olarak hızlı bir artış, daha sonra da lineer artış gözlenmiştir (Osmanoğlu,2005).

Farklı özelliklerdeki PEM yakıt pillerinin tasarımının ve ölçümlerinin yapıldığı tez çalışmasında elektro-kimyasal tepkimenin ekzotermik olması nedeniyle aktivasyon enerjisinin düşürülmesini amaçlanmıştır. Aktivasyon bölgesi kaybının oluşumu; elektro-kimyasal tepkime ile ilgilidir. Yük direncinin yüksek olması nedeniyle bölgede oluşan tepkime hızında düşüş meydana gelmekte ve dolayısıyla akımda azalma oluşmaktadır. Ancak bölgede elektrotlar arası potansiyel farkının artmasıyla voltajda artış gözlenmektedir (Kellegöz, 2005).



Şekil 4.5. Aktivasyon kaybı-akım yoğunluğu grafiği

Şekil 4.5.' da artan akım yoğunluğu ile birlikte kayıplarının da arttığı görülmüştür. Akım yoğunluğunun artmasıyla kütle transferi artar ve bunun sonucunda aktivasyon kaybında da bir artış gözlenmektedir. Aktivasyon kaybı akım yoğunluğu attıkça artar ve kütle transfer sayısı arttıkça azalmaktadır. Transfer katsayısı tipik olarak 0 ile 1 arasında ve özellikle 0.3 ile 0.7 arasındadır. Transfer katsayısı gerçek ölçümler dışında yaklaşık olarak 0.5 olarak alınır.



Şekil 4.6. Ohmik kayıplar- akım yoğunluğu grafiği

Şekil 4.6.' da Ohmik kayıpların artan akım yoğunluğu ile değişim grafiği çizilmiştir. Dış devreden elektronların akması ve elektrolitten iyonların göçü sırasında meydana gelen kayıplardır. Membran kalınlığının azaltılması ile ohmik kayıplarda da azalma olduğu görülmektedir. Önemli direnç kaybının olduğu membranda; iyonik iletkenliğin artırılması (yüksek iletkenlikte malzeme kullanımı) ve membran kalınlığının azaltılması direnç kayıplarını da azaltacaktır.

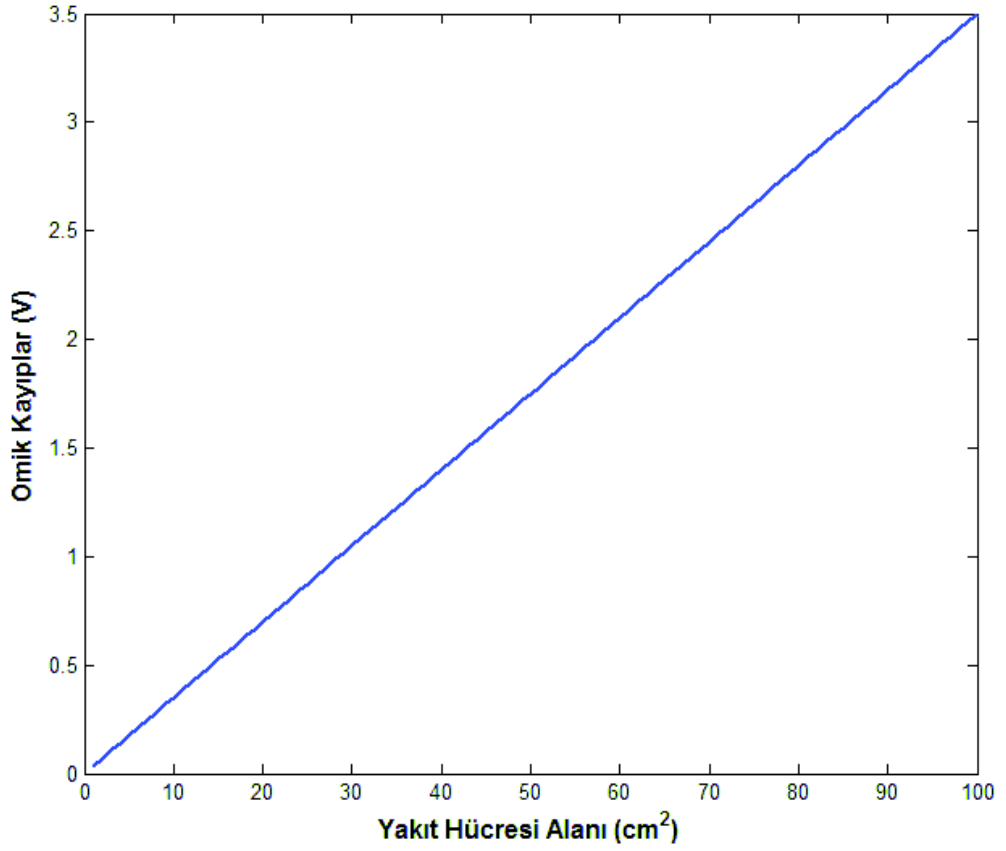
PEM yakıt pilinin iki boyutlu modelleme çalışmasında da, yüksek akım yoğunluklarında iletkenliğin sabit olduğu kabulünde katot ara yüzeyinde su oluşumu ve şiddetli elektro-osmotik akı nedeniyle membranda su konsantrasyonu ve dolayısıyla iletkenlik artmak isterken sabit değer alınması ve bu değerın olası değerlerden küçük olması nedeniyle ohmik kayıplar daha fazladır. Membranda su konsantrasyonunun artmasıyla ohmik kayıplara neden olan kuvvetlerin etkilerinin sabit kaldığı görülmüştür. Akım yoğunluğunun artmasıyla ohmik kayıplarda da artış gözlenmektedir (Unutulmaz, 2009).

Yapılan çalışmada da, membran kalınlığının azaltılması durumunda membranda oluşan direnç kayıpları azaldığı için aynı voltaj değeri için daha yüksek akım yoğunlukları elde edilmektedir. Ayrıca ince membran kullanılması durumunda anot tarafından katoda geçen su miktarı artacak ve membranın su ihtiyacı azalmaktadır (Aydın, 2007).

Elektrolitteki iyonik direnç nedeniyle yakıt pili için ohmik potansiyel aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

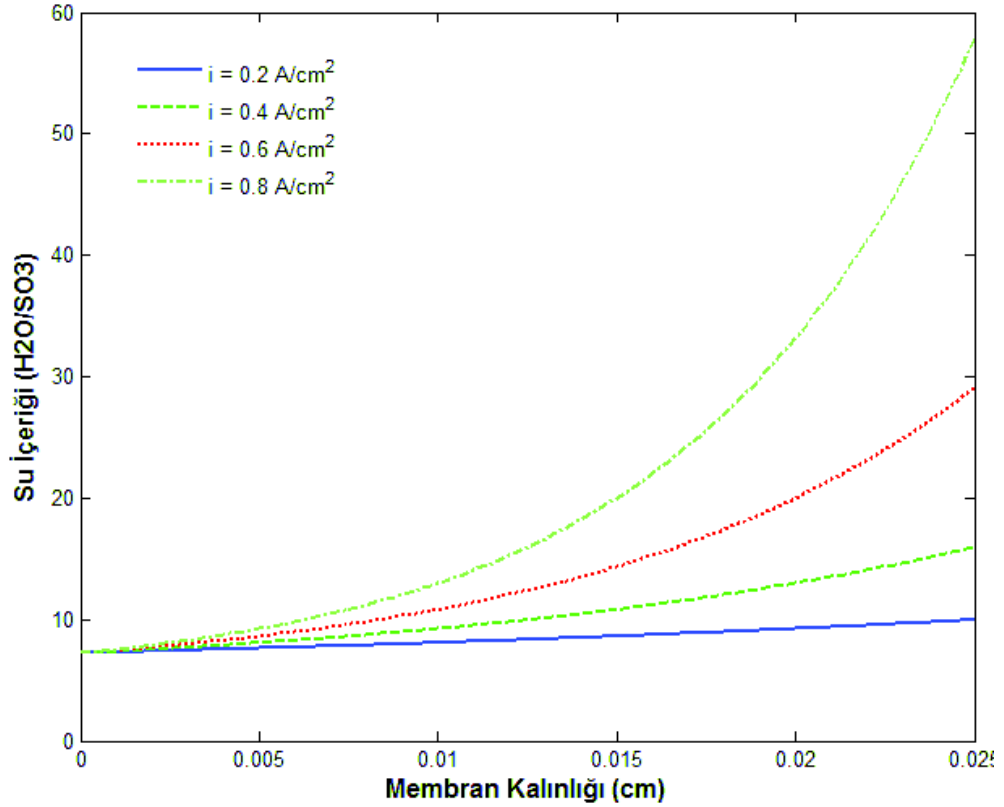
$$v_{ohmik} = iR_{ohmik} = jA_{hücre} \left(\frac{L_{kalınlık}}{\sigma A} \right) = \frac{jL_{kalınlık}}{\sigma} \quad (4.4)$$

$A_{hücre}$ yakıt pili aktif yüzey alanı, $L_{kalınlık}$ elektrolit tabakanın kalınlığı ve σ ise iletkenliktir. Ohmik potansiyel, membranın kalınlığı ile doğru, iletkenliği ile ters orantılıdır. Ohmik kayıpların artması ile sistemdeki iletkenliğin azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.7. Yakıt hücresi alanı- ohmik kayıplar grafiği

Şekil 4.7.' de ohmik kayıplar, gaz difüzyon tabakası, bipolar plakalar ve yakıt pili bağlantı noktalarında tam temas olmaması nedeniyle meydana gelmektedir. Ancak en büyük Ohmik kayıplar, membrandaki iyon transferi esnasında meydana gelmektedir. Membran yüzeyinin artması ile iyonik direnç artacağından ohmik kayıplarda orantılı olarak bir artış gözlenmektedir.



Şekil 4.8. Membran kalınlığı-su içeriği grafiği

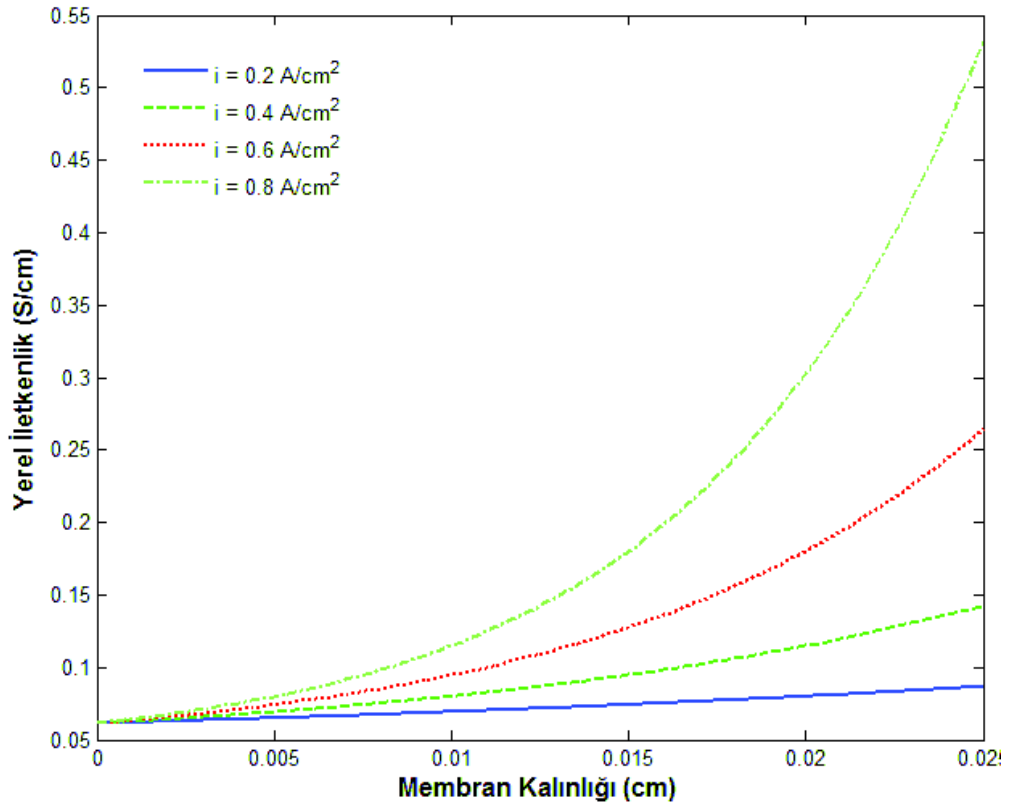
Şekil 4.8.' da membran kalınlığının su içeriğine bağlı grafiği çizilmiştir. Akım yoğunluğu ifadesi arttıkça su içeriği de artmıştır. Ohmik kayıplar membranın kalınlığı arttıkça artmaktadır Bunun nedeni membran yüzeyinin artmasıdır ve Membrandaki su içeriği ifadesi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\lambda = 0.043 + 17.18a - 39.85a^2 + 36a^3 \quad (4.5)$$

Burada λ membrandaki su içeriği, σ iyonik iletkenliktir. Bu denklemde a su buharı aktivitesidir. Membrandaki Protonlar genellikle bir veya daha fazla su molekülü ile ilgisi olduğundan, iletkenlik ve hidrasyon aynı anda değişmektedir. Membran kalınlığının artması ile membranın yapısındaki sülfonik asit gruplarında da bir artış olur. Bu artışlar sayesinde su içeriğinde de artış gözlenmektedir.

Meier ve Eigenberger tarafından su transferinin modellenmesinin yapıldığı çalışmada da, membran kalınlığının artmasıyla su içeriği grafiğindeki değişimler incelenmiştir. Farklı membranlar kullanılarak, membran kalınlığının artmasıyla su içeriğinin de arttığı görülmektedir. Membran kalınlığı artması, suyun elektro-osmotik geri transferinin azalmasını ve anot tarafında membranın daha nemli olmasını sağlar (Meier ve Eigenberger, 2004).

PEM yakıt pillerinde su transferinin incelendiği çalışmada, membrandaki su içeriğinin sıcaklıkla değişim grafiği elde edilmiştir. Farklı işlem koşullarında membrandaki su içeriğinin profili grafiklerle gösterilmiştir. Membranda suyun hareketinin su içeriğini değiştirirken sıcaklık etkisi de göz önüne alınmıştır. Su içeriği arttıkça membranda şişme oranının arttığı görülmüştür. Membran kalınlığı arttıkça su içeri artarken şişme oranında da artış gözlenmektedir (Teranishi vd,2006).



Şekil 4.9. Membran kalınlığı yerel iletkenlik grafiği

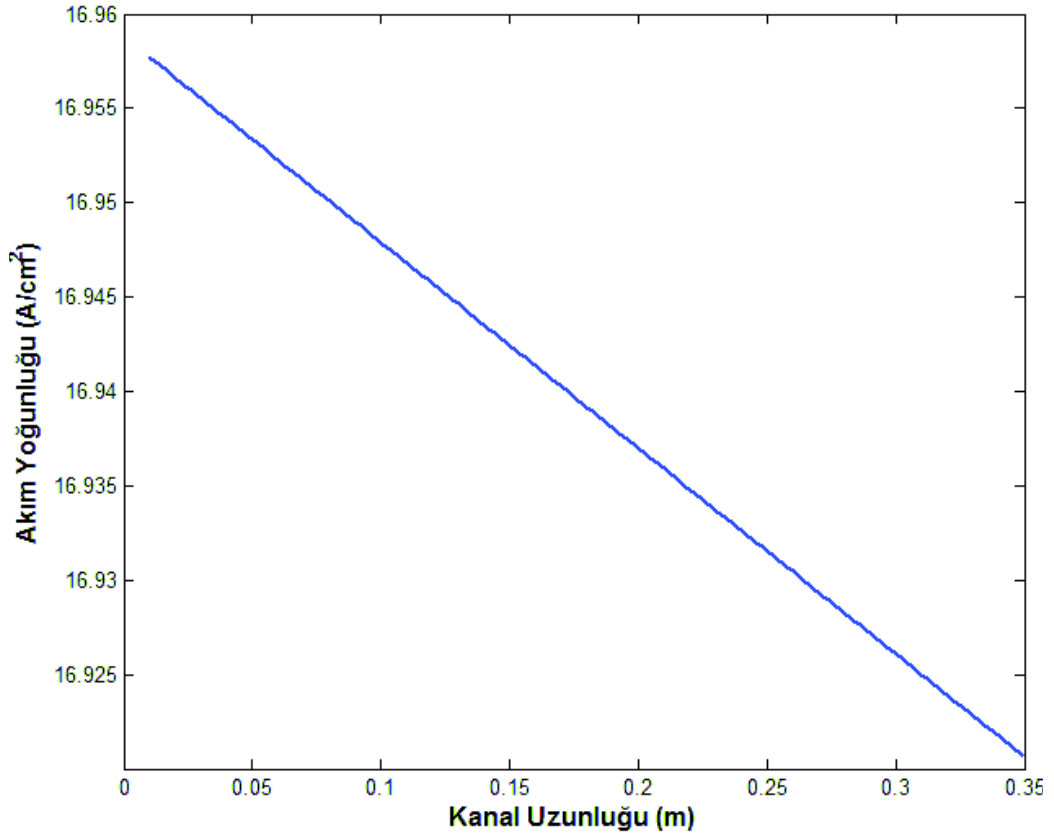
Şekil 4.9.' da PEM yakıt pilinin yüksek akım yoğunluğunda çalışması sırasında anottan katoda doğru su akısı olacağından, düşük su konsantrasyonlarında membranın anot yüzeyi kurumaya baslar. Bunun sonucunda da iletkenlik kayıpları ortaya çıkar.. Bu nedenlerden dolayı, PEM yakıt pillerinde çalışma parametrelerinin en önemlisi membrandaki su dengesidir. Membranın iletkenlik özellikleri ortamın su konsantrasyonuna bağlıdır.

Membran direnci kullanılarak membranın proton iletkenliği aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$\sigma = \frac{t_{membran}}{R.A} \quad (4.6)$$

Burada σ iyonik (proton) iletkenliği, $t_{membran}$ membran kalınlığı, R direnç ve A elektrolit yüzey alanıdır. Denklem (4.6)' da görüldüğü gibi membran kalınlığı arttıkça bölgesel iletkenlikte artmaktadır.

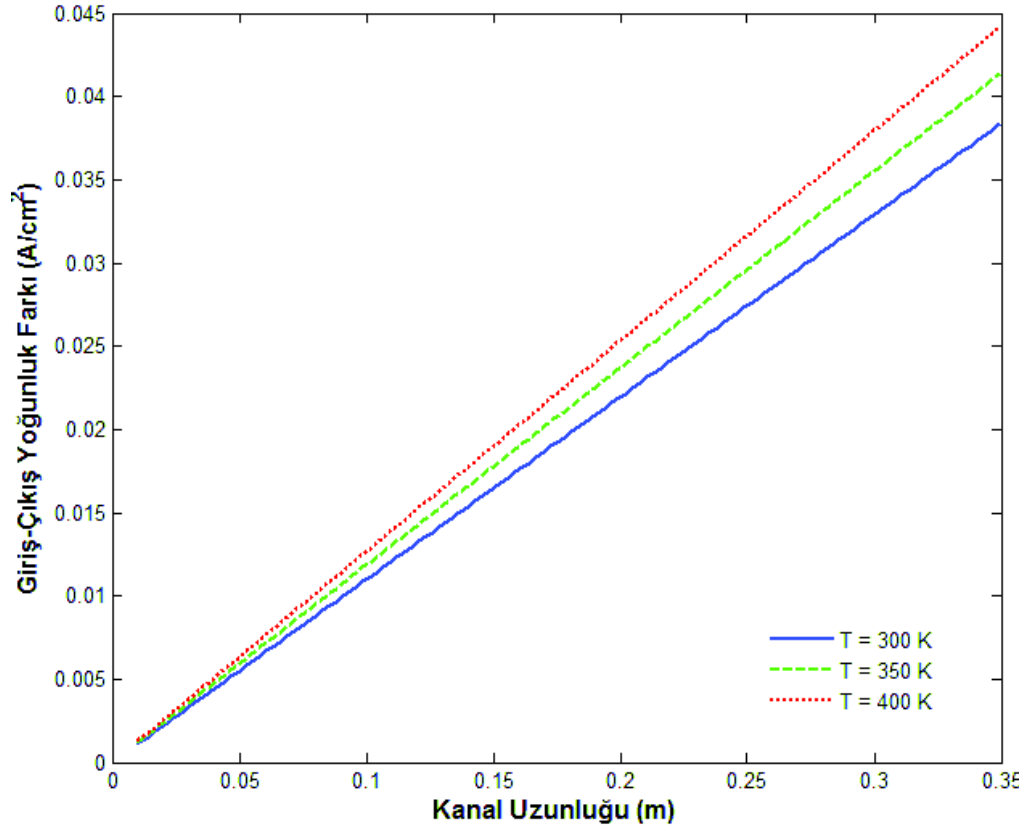
Membran kalınlığının iletkenlik ile değişiminin grafiğinin incelendiği bir çalışmada; membran kalınlığı arttıkça proton transfer mekanizması daha etkili olacağından iletkenlikte de artış görülmüştür (Vayenas, 2007).



Şekil 4.10. Akım yoğunluğu- kanal uzunluğu grafiği

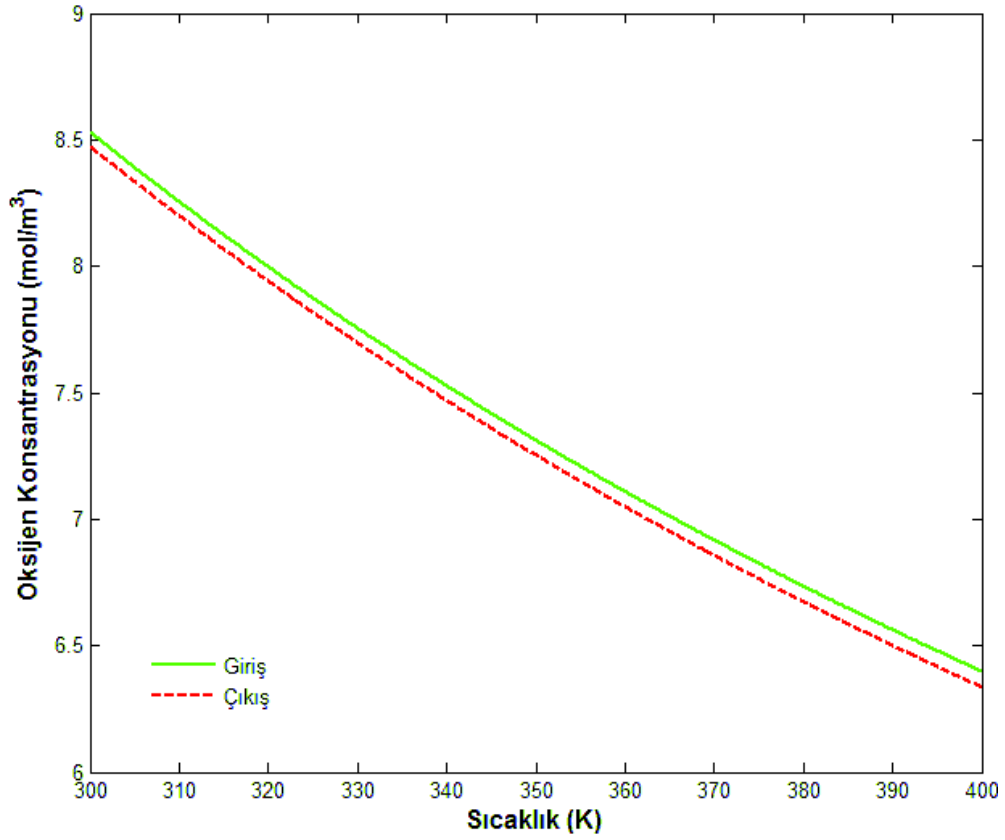
Şekil 4.10.' da kanal uzunluğu-akım yoğunluğu grafiğinde kanal uzunluğunu artması ile doğru orantılı olarak akım yoğunluğunda azalma görülmüştür. Bunun sebebi; kütle transfer katsayısının akış kanalının geometrisine bağlı olmasıdır. Akım yoğunluğu denkleminde kütle transfer katsayısı üstel bir fonksiyondur. Kanal uzunluğu boyunca akım yoğunluğu azalmaktadır.

PEM yakıt pilinin iki boyutlu olarak yapıldığı çalışmada da, gaz giriş kanallarının büyük olması durumunda difüzyon katmanına giren gaz miktarı artacağı için daha iyi performans elde edilmiştir. Grafikler incelendiğinde çalışmamızın literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür (Aydın,2007).



Şekil 4.11. Kanal uzunluğu-giriş çıkış yoğunluk farkı grafiği

Şekil 4.11.' de giriş ve çıkıştaki yoğunluk farkı kanal uzunluğunun artması ile artmaktadır. Aynı zamanda sıcaklık artışı ile de yoğunluk farkının arttığı görülmektedir. Giriş ve çıkıştaki yoğunluk farkı, kanal boyunca oksijenin elektrotlara transfer olduğunu göstermektedir. Şekil 4.11.' de sıcaklığın artması giriş ve çıkış arasındaki oksijen konsantrasyonunun artmasına sebep olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, sıcaklığın artması ile konvektif kütle transfer katsayısının artmasıdır.

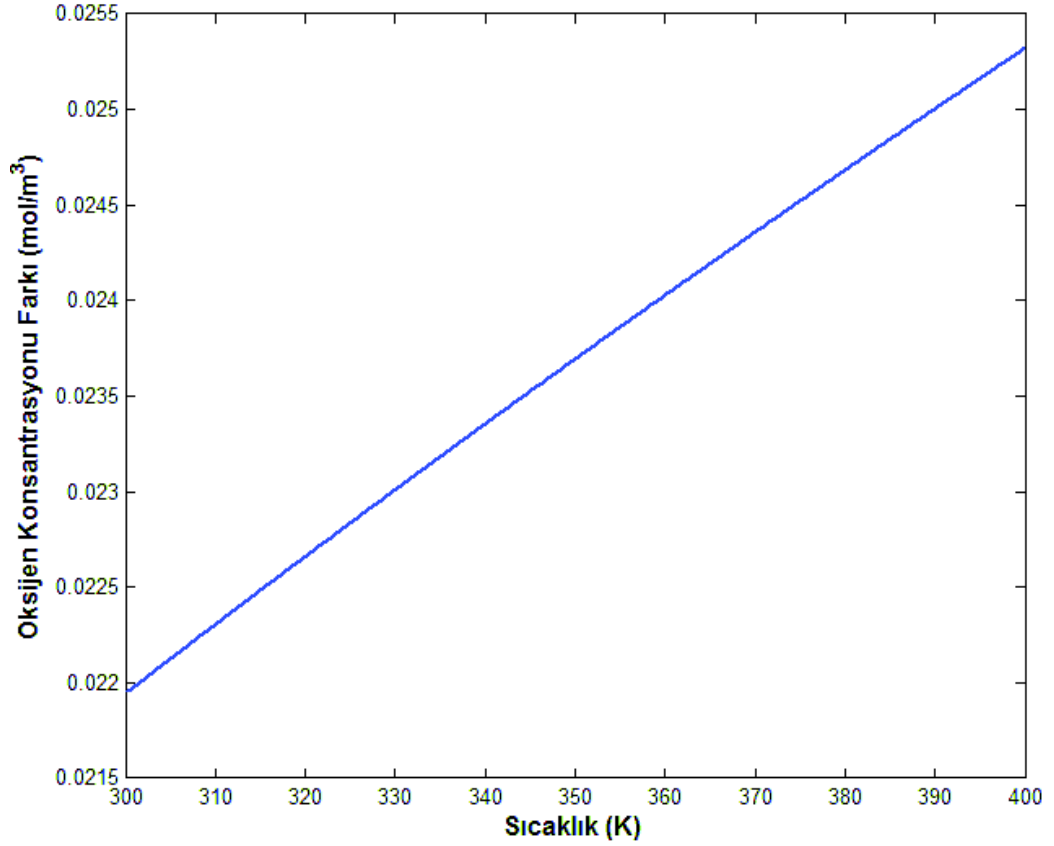


Şekil 4.12. Oksijen konsantrasyonu-sıcaklık grafiği

Şekil 4.12.' de giriş ve çıkıştaki oksijen konsantrasyonunun değeri sıcaklığa göre çizilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi girişteki oksijen konsantrasyonu çıkıştan daha fazladır. Giriş ve çıkışta sıcaklığın artmasıyla oksijen konsantrasyonunun azalmasının sebebi sıcaklığın artması ile hal denkleminde oksijen yoğunluğunun azalmasıdır. Oksijen konsantrasyonu yoğunlukla doğru orantılı olduğu için yoğunluğun azalması oksijen konsantrasyonu da azalır. Ayrıca Şekil 4.12.' e dikkatli bakıldığında sıcaklık arttıkça giriş ve çıkış arasındaki oksijen konsantrasyon farkının da arttığı görülmektedir. Bu durum, aşağıdaki grafiklerde daha açık şekilde görülmektedir ve detaylı şekilde tartışılacaktır.

Turbo Pascal 7.0 programlama dilinde yazılmış olan programla hidrojen/hava beslemeli proton değişim zarlı yakıt hücresinin farklı çalışma şartları karşısında voltajın zamana göre değişim grafiklerinin çizimleri elde edilmiştir. Proton değişim zarlı yakıt hücresinin

pik voltaj seviyesi 970 mV, sabit voltaj seviyesi 790 mV civarında elde edilmiştir. İlk çalıştırılmaya başlamasındaki pik voltaj seviyesinden aşağı bir voltaj seviyesine düşmesindeki neden katottaki gaz akış kanallarındaki oksijen konsantrasyonunun ilk başta, ilerleyen zamana göre, daha yüksek oluşudur. Oluşan tepkimeyle birlikte ilerleyen zamanda havanın oksijen konsantrasyonunda azalma olsa da, katot tarafında dış ortama açık olan gaz akış kanallarından havanın difüzyon etmesiyle yeterli gelen havanın oksijen konsantrasyonu belli bir seviyenin altına düşmemektedir. Böylece proton değişim zarfı yakıt hücresinden okunan voltaj değeri sabit kalmaktadır (Kellegöz, 2005).

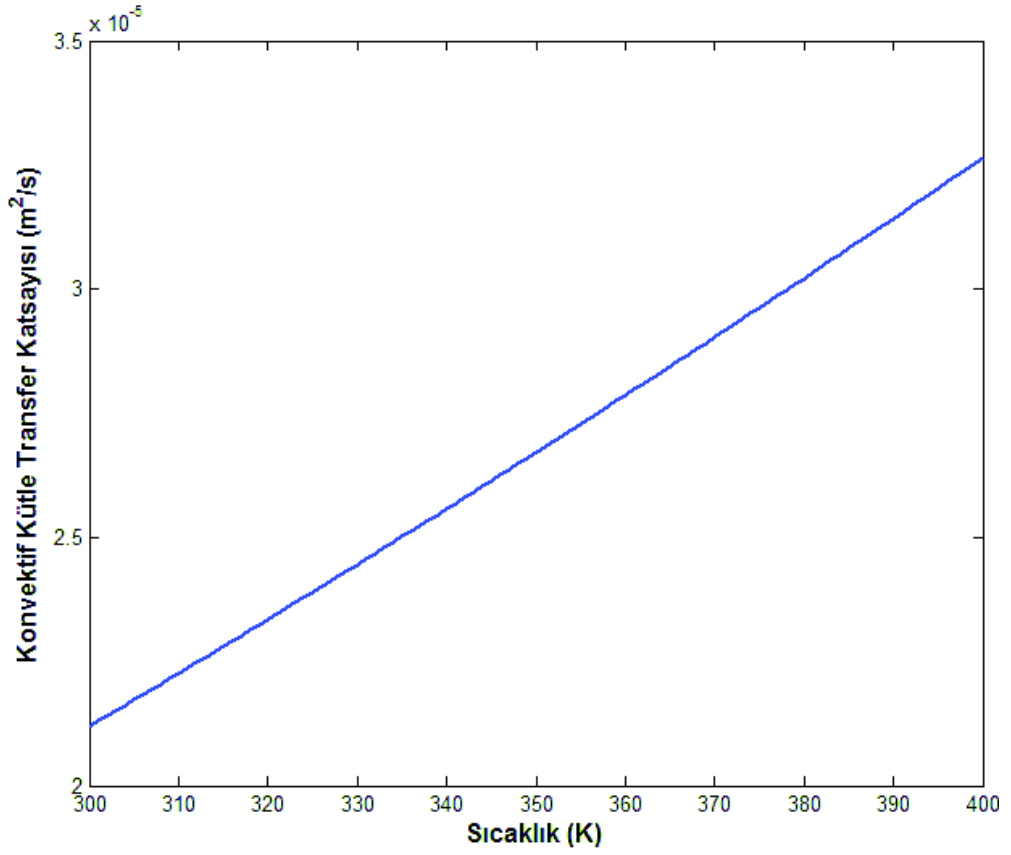


Şekil 4.13. Giriş ve çıkıştaki oksijen konsantrasyonu farkı –sıcaklık grafiği

Şekil 4.13.' de, bir önceki grafikte de görülen giriş ve çıkış arasındaki oksijen konsantrasyonu farkının sıcaklıkla değişimi açıkça görülmektedir. Giriş ve çıkıştaki oksijenin konsantrasyonunun arasındaki fark, kanal boyunca oksijenin elektrotlara transfer olduğunu göstermektedir. Şekil 4.13.' de sıcaklığın artması giriş ve çıkış arasındaki

oksijen konsantrasyonunun artmasına sebep olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, sıcaklığın artması ile konvektif kütle transfer katsayısının artmasıdır. Bu durum Şekil 4.14.' de gösterilmiştir.

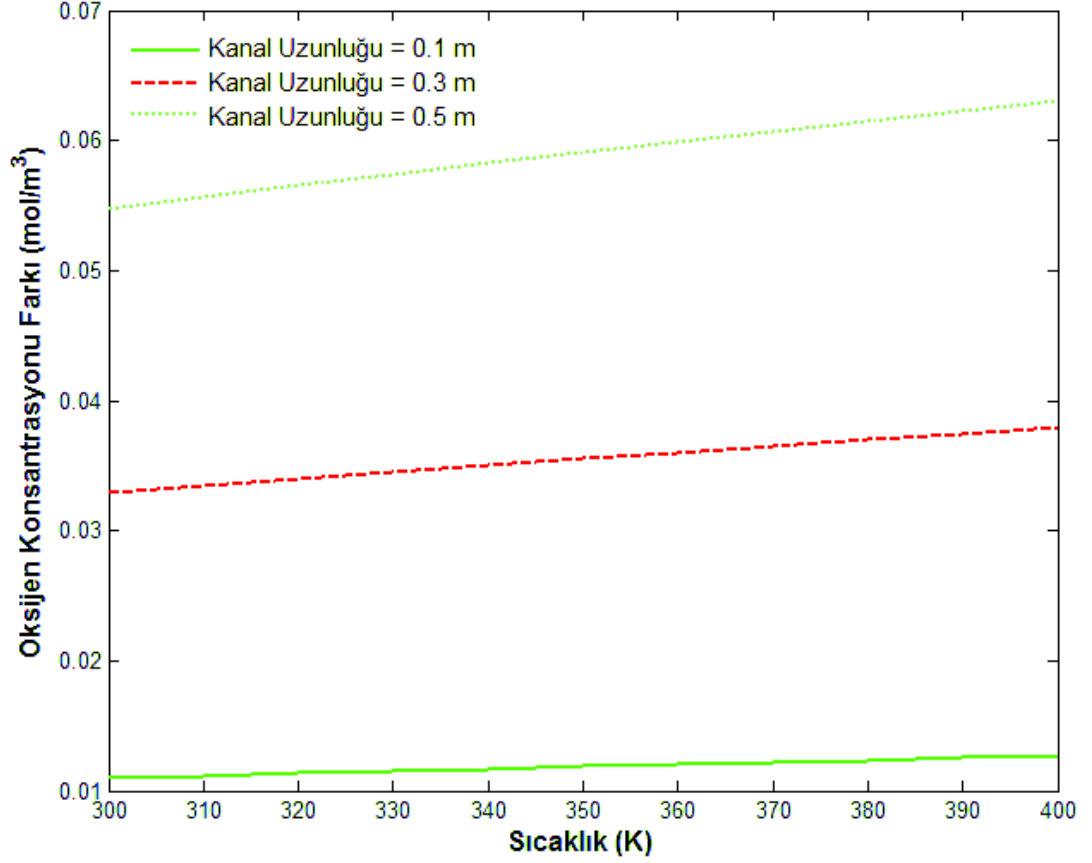
Oksijen konsantrasyonunun sıcaklıkla lineer artmasının sıcaklık arttıka akım yoğunluğu artmakta, buna bağlı olarak ta oksijen tüketimi artmakta ve konsantrasyon farkının da artmasına neden olmaktadır (Spiegel, 2008).



Şekil 4.14. Konvektif kütle transferi – sıcaklık grafiği

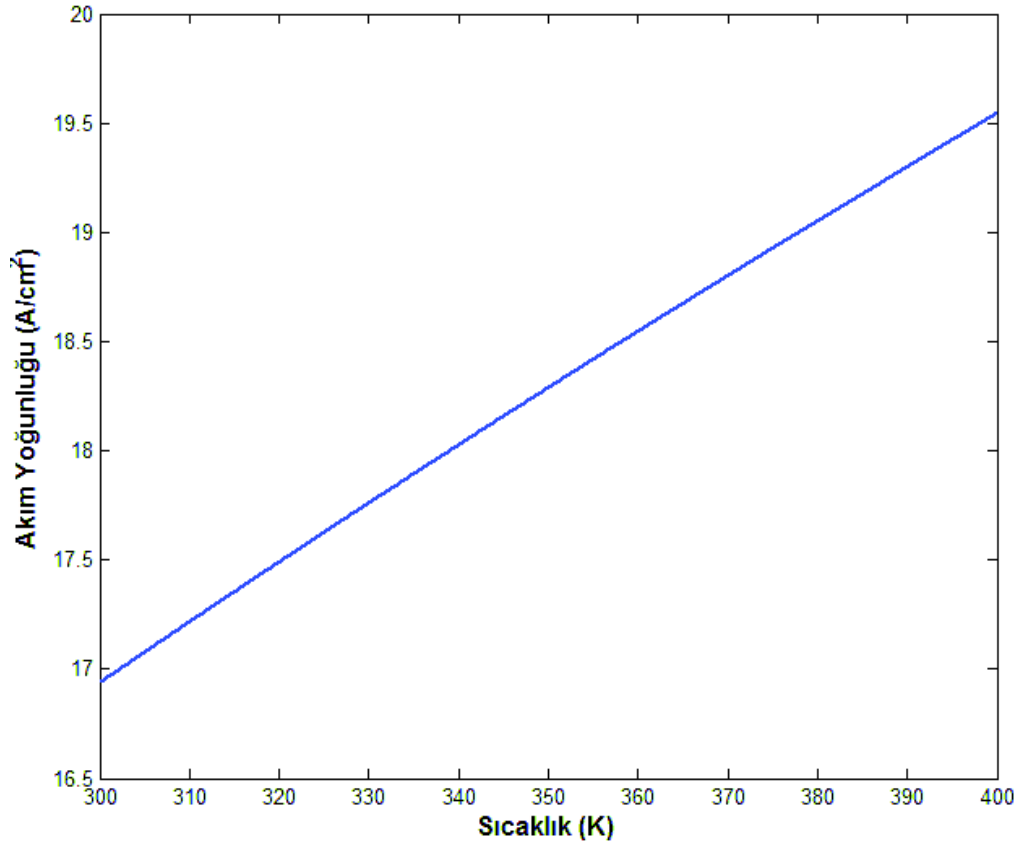
Şekil 4.14.'de grldğu gibi, sıcaklığın artması ile konvektif kütle transfer katsayısının artması akış kanalından elektroda doğru gerçekleşen konvektif kütle transferini arttıracaktır. Bu durum ise giriş ve çıkıştaki oksijen konsantrasyonunun artmasına sebep olur.

Kütle transfer katsayısı duvar şartlarına, kanal geometrisine ve kullanılan reaktan ve oksidantların türlerine bağlıdır. Sıcaklığın artmasıyla konvektif kütle transfer katsayısında da lineer artış gözlenmektedir (Spiegel, 2008).



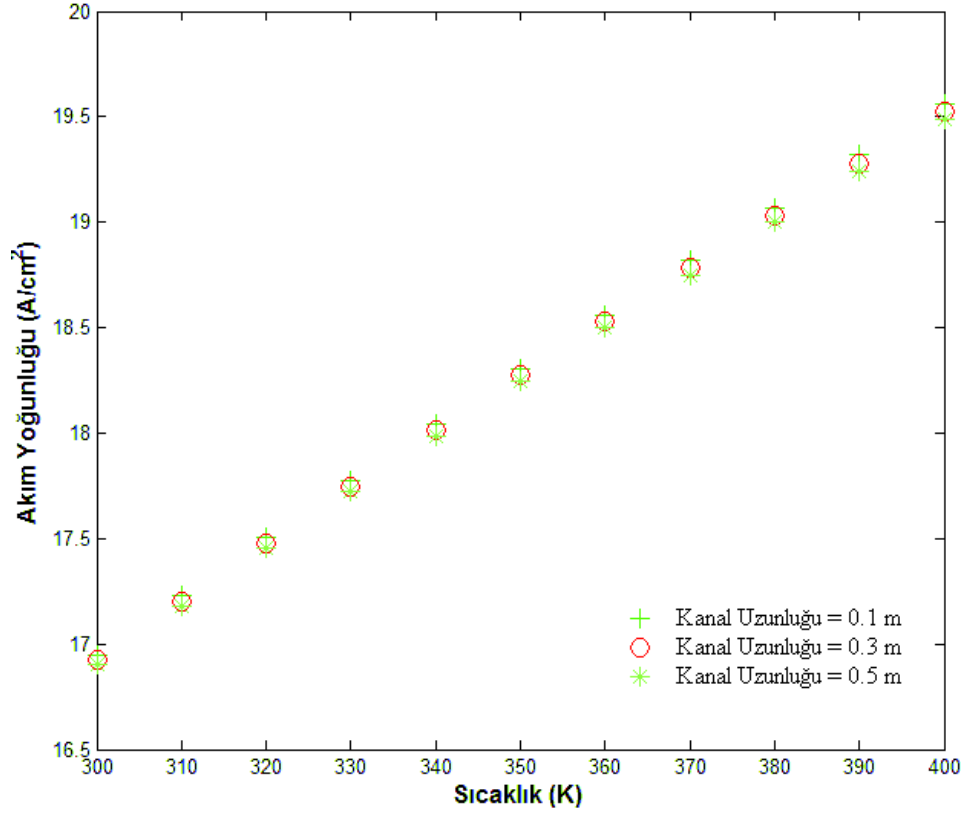
Şekil 4.15. Oksijen konsantrasyonu farkı – sıcaklık grafiği

Şekil 4.15.' de giriş ve çıkıştaki oksijen konsantrasyonunun farkının önceki grafiklerde olduğu gibi sıcaklığın artması ile birlikte arttığı görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.15.' de görüldüğü gibi kanal uzunluğunun artması ile giriş ve çıkıştaki oksijen konsantrasyon farkı artmaktadır. Bunun sebebi akış kanallarının uzunluğunun artmasıyla akış kanalından elektroda doğru gerçekleşen konvektif kütle transferinin artmasıdır.



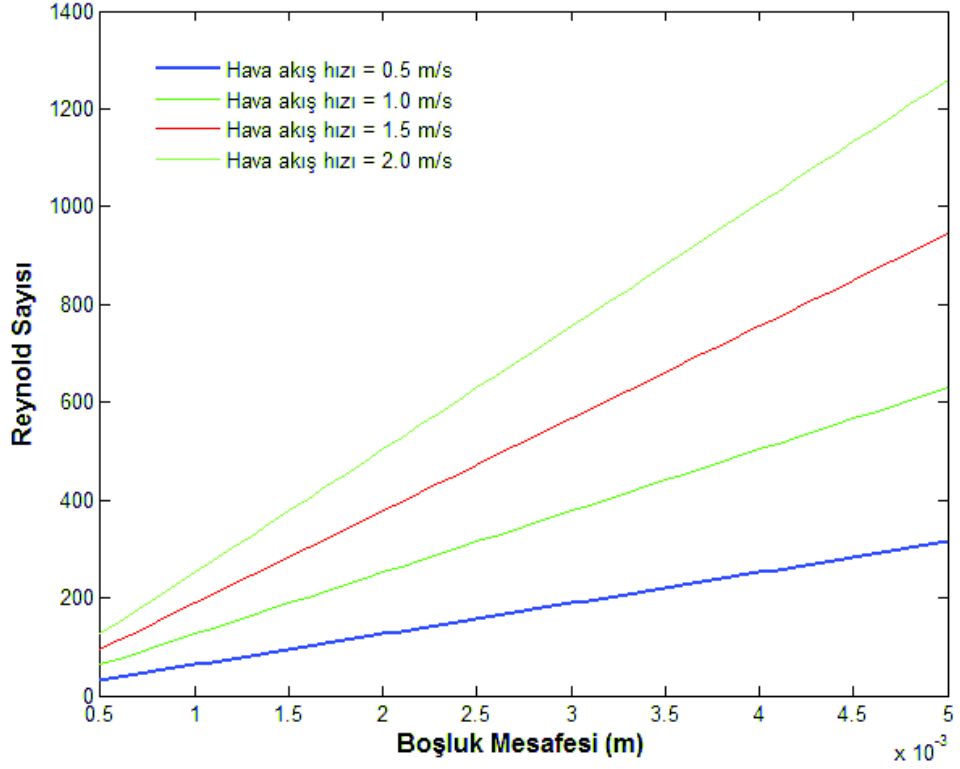
Şekil 4.16. Akım yoğunluğu- sıcaklık grafiği

Şekil 4.16.' de akım yoğunluğu sıcaklık arttıkça artmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla kütle transferi arttığı için, akım yoğunluğu da artar. Kanal uzunluğunun artmasıyla akım yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Bunu şu şekilde açıklayabiliriz: kütle transferinin artmasıyla çıkıştaki konsantrasyonun azalma sonucu, akım yoğunluğu nispeten çok küçük bir miktar azalmıştır.



Şekil 4.17. Akım yoğunluğu-sıcaklık grafiği

Şekil 4.17.' de görüldüğü gibi akım yoğunluğu sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bunun sebebi: sıcaklık arttıkça konvektif kütle transferi artacağından akım yoğunluğunda da artış görülmektedir. Kanal uzunluğunun artması ile akım yoğunluğundaki nispeten çok küçük bir azalma görülmektedir. Kanal uzunluğu arttıkça çıkıştaki oksijen konsantrasyonunun değeri düşeceğinden çok az miktarda akım yoğunluğunda da bir azalma görülmektedir.

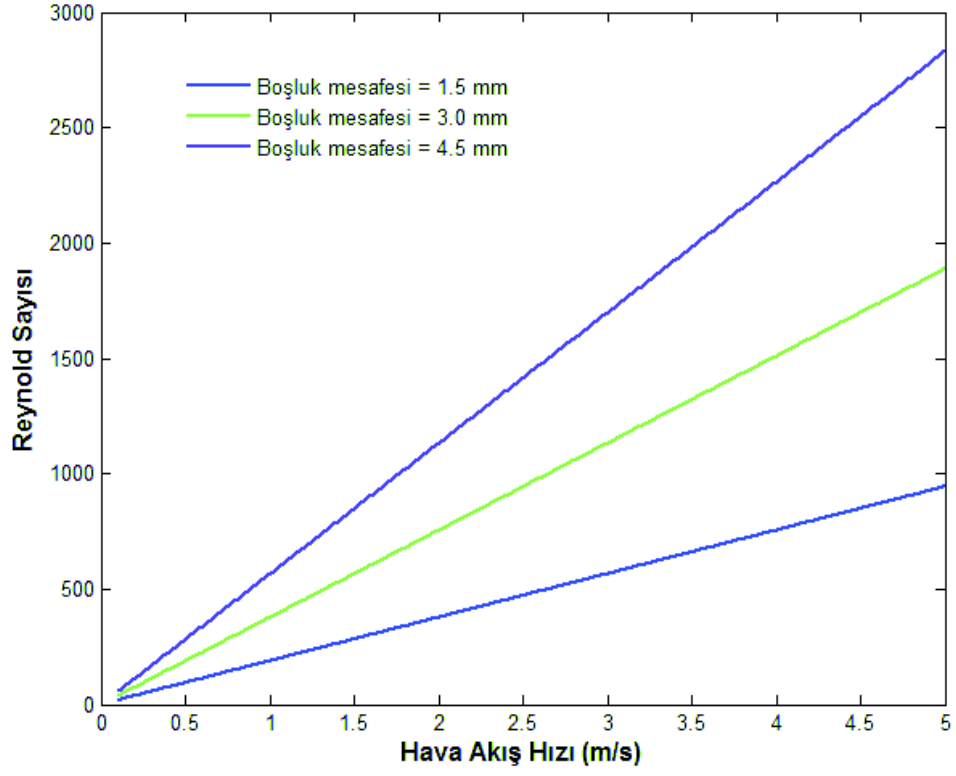


Şekil 4.18. Reynold sayısı-boşluk mesafesi grafiği

Yakıt pilinin geometrisi, yakıt pili içerisinde oluşan akış türünü belirleyen önemli parametrelerdendir. Yakıt pili içerisindeki bazı kayıpların azaltılması, pildeki ısı yönetiminin iyi planlanması birebir yakıt pilinin geometrisi ile ilgilidir. Yakıt pili içerisindeki gaz akış kanallarının şekli için birçok farklı tasarım olsa da her tasarım için kanallar içerisindeki akışın laminar olma gerekliliği bu tasarım için belirleyici bir özelliktir. Reynold sayısı sistemdeki akışın türünü belirleyen boyutsuz bir sayıdır. Eğer akış 2300' den küçükse laminar akış, 4000' den büyükse türbülans akış olmaktadır. Reynold sayısı: aşağıda verilmiştir.

$$Re = \frac{\rho v_m D}{\mu} = \frac{v_n D}{\nu} \quad (4.7)$$

Burada ρ akışkan yoğunluğu (kg/m^3), v_m akışkanın hızı (m/s) D kanal çapı yada kanal uzunluğu, μ viskozite (Ns/m^2) ve ν kinematik viskozite (m^2/s) dir. Şekil 4.18.' da boşluk mesafesi arttıkça, Reynold sayısı da artmaktadır.



Şekil 4.19. Reynold sayısının hava akış hızına bağlı grafiği

Şekilde 4. 19.' da hava akış hızının artmasıyla Reynold sayısında da artış görülmektedir. Şekil 4.18. ve 4.19.' a bakıldığında kanal içerisindeki akış hareketlerinin genellikle laminar akış olduğu görülmektedir. Hava akış hızının 4 m/s aştığı durumda ise akışın geçiş akışı olduğu Şekil 4.19.' da ki grafikte görülmüştür. Elde edilen veriler literatür ile uyum göstermektedir (Gürel, 2008).

5. SONUÇ

Çalışmamızda yakıt pilleri, PEM yakıt pili ve bileşenleri hakkında teorik bilgiler verilmiş ve yakıt pillerinin gerilim/akım karakteristiği teorik olarak ortaya konulmuştur. PEM yakıt hücresinin performansı, yakıt hücresinin akım-voltaj karakteristiğinin grafiği ile açıklanır. PEM yakıt hücresi tarafından sağlanan akım, hidrojenin tüketim miktarıyla orantılıdır. Bu yüzden, yakıt hücresinin voltajı düşerken, hidrojenin birim miktarı başına üretilen elektrik gücünde düşer. Performans, modelleme çalışmaları için önemli bir argümandır. Modellenmesi yapılacak PEM yakıt hücresi, yakıt hücre voltajı önemli bir performans kriteri olduğu için, akım değerlerine karşılık voltaj değerlerinin hesaplanması esasına göre modellenir.

Yapılan bu tez çalışmasında ele alınan PEM yakıt pilinin, model denklemlerinin çözümü için MATLAB yazılımı kullanılmıştır. Referans alınan çalışmadaki değerler değiştirilerek ve kodlar modifiye edilerek, model üzerinde farklı parametrelerin karakteristik değişkenler üzerindeki etkileri gözlenmiştir ve elde edilen teorik sonuçlar literatürdeki teorik ve deneysel çalışmalarla uyumlu içinde olduğu görülmüştür.

PEM yakıt pilinin optimizasyonu çalışmasında;

- PEM çalışma sıcaklığı aralığında akım yoğunluğunun 1-1.2 A/cm² aralığında maksimum güce ulaşıldığı görülmüştür. Yaklaşık 1.25 A/cm² akım yoğunluğunda, pilin gücü kütle transfer kayıpları nedeniyle azalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla kütle transferi artmıştır ve güç eğrisinde de artış gözlenmiştir.
- Sıcaklık artışıyla PEM yakıt pili içindeki kayıplar arttığından çıkış geriliminde de artış olmaktadır. Sıcaklık artışı aktivasyon kayıplarının azalmasına yardımcı olur. Ancak çıkış gerilimi ifadesinde aktivasyon kaybındaki küçük artış yığın içindeki kayıpların toplamından küçük olacağından çıkış geriliminde azalma görülmektedir.

- PEM yakıt pili içindeki membran (elektrolit) içinde iyonik direnç nedeniyle meydana gelen ohmik kayıpların, membran kalınlığı arttıkça arttığı görülmüştür. Bu ise PEM yakıt pilinin performansının azalmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda ohmik kayıpların yakıt pili alanının artmasıyla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür.
- PEM yakıt pilinin membranın kalınlığının artmasıyla içerisindeki su içeriğinin yani sülfonik asit gruplarının arttığı görülmektedir Akım yoğunluğunun da artmasıyla su içeriğinin arttığı görülmüştür.
- Sistemdeki akış kanallarındaki gazların giriş ve çıkıştaki yoğunluk farkı, kanal boyunca oksijenin elektrotlara transfer olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artması giriş ve çıkış arasındaki oksijen konsantrasyonun artmasının sebebi, sıcaklığın artması ile konvektif kütle transfer katsayısının artmasıdır.

6. KAYNAKLAR

- Akyalçın, L., 2007. Polimer elektrolit membran yakıt hücresindeki membran elektrolit bileşkesinin platin buharı püskürtme yöntemiyle üretimi ve en iyileştirilmesi. Anadolu üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 133 s, Eskişehir.
- Ar, F., 2001. Yakıt Hücreleri ve Dünyadaki Uygulamaları. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Bülteni, 37, 35-38.
- Aydın, M., 2007. Pem Yakıt Pilinin İki Boyutlu Modellenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 95 s, İstanbul.
- Baghdadi, M., Janabi, H., 2007. Numerical analysis of a proton exchange membrane fuel cell. Part 1: model development. Journal of Power and Energy, 221 (7), 917-929.
- Barbir, F., 2005. PEM fuel cells theory and practice, Elsevier Academic Press, Amsterdam; 418p, Boston.
- Baschuk, J.J., Li, X., 2001. Carbon monoxide poisoning of proton Exchange membrane fuel cells. Int. Energy Res, 25 (8), 695-713.
- Baschuk, J.J., Li, X., 2004. A general formulation for a mathematical PEM fuel cell model. Journal of Power Sources, 142, 134-153.
- Bayrakçeken, A., Erkan, S., Türker, L., Eroglu, İ., 2007. Effects of Membrane Electrode Assembly Components on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 165-170.
- Berg, P., Novruzı, A., and Promislow, K., 2006. Analysis of a cathode catalyst layer model for a polymer electrolyte fuel cell. Chemical Engineering Science, 61, 4316-4331.
- Berning, T., 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.
- Bıykoğlu, A., 2003. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 16, 523-542.
- Denizli, İ., 2005. Yakıt Pilleri ve Taşıtlardaki Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü. YTÜ, İstanbul.
- Dundar, F., Barbir, F., Görgün, H., Ata, A., 2005. Designing PEM Fuel Cell for Portable Applications. IHEC, İstanbul.

- Doitpoms, 2011. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/index.php>. Erişim tarihi: 20.05.2011.
- 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.
- Esmer, M., 2010. PEM Tipi Yakıt Hücresinin Bilgisayar Ortamında Modellenerek Çalışma Parametrelerinin Performansa Etkilerini ile Isıl ve Mekanik Yükler Altında Gerilme dağılımının İncelenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 59s, Kocaeli.
- Fuller T.F., Newman J., 1993. Water and thermal management in solid polymer electrolyte fuel cell. J. Electrochem Soc, 140 (5), 1218-1225.
- Grujicic, M., and Chittajallu, K, M., 2004. Design and optimization of polymer electrolyte membrane fuel cells. Applied Surface Science, 227, 56-72.
- Gurau, V., Liu, H., And Kakaç, S., 1998. Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. AIChE Journal, 44, 2410-2422.
- 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.
- Gürel, A, N., 2008. Yakıt pillerinde son plakanın ısı ve mekanik analizlerinin incelenmesi. Sakarya üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 106s, Sakarya.
- Hoogers, G., G. Hoogers (Ed.), 2003. Fuel Cell Technology Handbook. CRC Press, pp. 1-27, Chapter 4, New York.
- Hamann, C.H., Hamnett, A., and Vielstich, W., 1998. Electrochemistry. 1st ed. Wiley-VCH, Weinheim.
- He, W., Lin, G., Nguyen, T.V., 2003. Diagnostic Tool to Detect Electrode Flooding in PEM Fuel Cells. AIChE Journal, 49 (12), 3221-3228.
- Kelllegöz, M., 2005. farklı Özelliklerde Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücresi Tasarımı ve Ölçümleri. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 150s, Eskişehir.
- Kılıçoğlu, A. E., 2008. PEM Yakıt Pilinin Deneysel Olarak İncelenmesi ve Modellenmesi. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 80s, Niğde.
- Kinoshita, K., Carbon: 1988. Electrochemical and Physicochemical Properties. John Wiley & Sons, New York.

- Lanz, A., 2001. Hydrogen Fuel Cell Engines. College of Desert, Palm Desert.
- Larminie, J. E., ve Dicks, A., 2000. Fuel Cell Systems Explained. John Wiley & Sons, Chichester.
- Larminie, J. E., Dicks, A., 2003. Fuel Cell Systems Explained. John Wiley & Sons, Chichester.
- Li, H., Tang, Y., Wang, Z., Shi, Z., Wu, S., Song, D., Zhang, J., Fatih, K., Zhang, J., Wang, H., Liu, Z., Aboutallah, R., Mazza, A., 2008. A review of water floodin issues in proton exchange membrane fuel cell. Journal of Power Sources, 178, 103-117.
- Li, X. 2006. Principles of Fuel Cells. New York : Taylor & Francis Group.
- Mann, R. F., Amphlett, J. C., Hooper, M. H., Jensen, H. M., Peppley B. A., and Roberge, P. R., 2000. Development and Application of a Generalised Steady-State Electrochemical Model for a PEM Fuel Cell. Journal of Power Sources, 86, 173-180.
- Meier, F., Eigenberger, G., 2004. Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells. Electrochimica Acta 49, 1731-1742.
- Mert, S. O., 2006. Exergoeconomic Analysis Of Pem Fuel Cell Systems For Transportation Applications. Ege University Graduate School of Applied and Natural Science, Master of Science Thesis, 122p, İzmir.
- Nyguen, T. V., White R.E., 1993. A water and thermal management model for proton Exchange membrane fuel cells. *J. Electrochem Soc.*, 140 (8), 2178-2186.
- Oğuz, A. E., 2006. Hidrojen Yakıt Pilleri ve Pem Yakıt Piliinin Analizi. Gazi üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 98s, Ankara.
- O'Hayre, R., Cha, S., W., Colella, W., Prinz, F. B., 2006. Fuel Cell Fundamentals. John Wiley & Sons, 409p, New Jersey.
- Oral, E., 2005. Hidrojen yakıtlı proton dönüşüm zarlı yakıt pili ve modellenmesi. Kırıkkale üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 95s, Kırıkkale.
- Osmanoğlu, H., 2007. Residential Cogeneration Systems Based on PEM Fuel Cells. Marmara University Institute For Graduate Studies in Pure and Applied Sciences, Thesis For The Degree Of Master Of Science, 194p, İstanbul.

- Paulus, U. A., 2002. Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Metal Alloys and Model Systems. Doctoral Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Germany,
- Rosa, A. V. Da., 2005. Fundamentals of Renewable Energy Processes, Elsevier Academic Press, 263-272.
- Rowe, A., Li, X., 2001. Mathematical Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 102, 82-96.
- Sadoughi, A. H., Asnaghi, A., Kermani, M. J., 2007. Performance Analysis of a Two phase Non-isothermal PEM Fuel Cell. 15th Annual Conference of the CFD Society of Canada, May 27-31, Toronto, Ontario, Canada.
- Sakhare, A. R., Davari, A., Feliachi, A., 2004. Control of Solid Oxide Fuel Cell for Stand- Alone and Grid Connection using Fuzzy Logic Techniques. *IEEE Proceedings*, 551-555.
- Serincan, M. F., 2005. Dynamical Modeling of Water Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. Submitted to the Graduate School of Engineering and Natural Sciences Thesis For The Degree Of Master Of Science, Sabancı University, Master of Science, 128p, İstanbul.
- Spiegel, C., 2008. PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using Matlab. Elsevier Academic, 451p, USA.
- Springer T. E., Zawodzinski, T. A., and Gottesfeld, S., 1991. Polymer electrolyte fuel cell model. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 8, pp. 2334–2342.
- Şahin, A., 2007. Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Kompozit Membran Sentezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 166s, Ankara.
- Teranishi, K., Tsushima, S., Hirai, S., 2006. Analysis of Water Transport in PEFCs by Magnetic Resonance Imaging Measurement. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (4), 664-668.
- Thampan, T., Malhotra, S., Zhang J. ve Datta, R., 2001. PEM Fuel Cell as a Membrane Reactor. *Catalysis Today*, 67(1-3), 15-32.
- Ticianelli, E.A., Derouin, C.R., Srinivasan, S., 1988. Localization Of Platinum in Low Catalyst Loading Electrodes To Attain High Power Densities in SPE Fuel Cells. *Journal Of Electroanalytic Chemistry*, 251, 275-295.
- Tuomas M., 2004. Mass transport in polymer electrolyte membrane fuel cells using natural convection for air supply, PhD Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, 57p, Finland.

- Veziroğlu, T.N., 1974. Proceedings of the Hydrogen Economy Miami Energy Conference (THEME). Clean Energy Research Institute, University of, Coral Gables, FL, 2, 90-124.
- Unutulmaz, N., 2009. Değişken su konsantrasyonlarında PEM yakıt pilinin iki boyutlu modellenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 74s, İstanbul.
- Um S., Wang C.Y. and Chen K.S., 2000. Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem Soc.*, 147, 4485-4493.
- Vayenas, C.G., Tsampas, M, N., Katsaounis, A., 2007. First principles analytical prediction of the conductivity of Nafion membranes. *Electrochimica Acta* 52, 2244-2256.
- Vora, S., 2004. Power Enhancement in Seal-Less SOFC. Fuel Cell Seminar, San Antonio Texas, 285-297.
- Wang, C., A.J., Appleby, 2003. High-Peak-Power Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 150, 493-498.
- Wang, L., Husar, A., Zhou, T., Liu, H., 2003. A parametric study of PEM fuel cell performances. *International Journal of Hydrogen Energy*. 28, 1263-1272.
- Weber A.Z., Newman J., 2003, Transport in Polymer-Electrolyte Membranes I. Physical Model. 150, 7 1008-1015.
- Yuan, W., Tang, Y., Pan, M., Li, Z., Tang, B., 2010. Model prediction of effects of operating parameters on proton Exchange membrane fuel cell performance. *Renewable Energy*. 35, 656-666.
- Zhao, T.S., Kreuer, K.D., Nguyen, T.V., 2007. *Advanced in Fuel Cells*. Elsevier, 499p, Amsterdam.
- Ziogoua, C., Voutetakisa, S., Papadopouloua, S., Georgiadisb, M, C., 2011. Modeling, simulation and experimental validation of a PEM fuel cell system. *Computers and Chemical Engineering*. doi:10.1016/j.compchemeng.2011.03.013.

EKLER

EK-1

Şekil 4.1. Güç - akım yoğunluğu ve çıkış gerilimi – akım yoğunluğu Matlab kodları (Spiegel, 2008).

```
% Inputs
R = 8.314; % Ideal gas constant (J/molK)
F = 96487; % Faraday's constant (Coulombs)
Tc = 110; % Temperature in degrees C
P_H2 = 3; % Hydrogen pressure in atm
P_air = 3; % Air pressure in atm
A_cell=100; % Area of cell
N_cells=90; % Number of Cells
r = 0.19; % Internal Resistance (Ohm-cm^2)
Alpha = 0.5; % Transfer coefficient
Alpha1 = 0.085; % Amplification constant
io = 10^-6.912; % Exchange Current Density (A/cm^2)
il = 1.4; % Limiting current density (A/cm2)
%Gf_liq = -1.380621; % Gibbs function in liquid form (J/mol)
k = 1.1; % Constant k used in mass transport
% Convert degrees C to K
Tk = Tc + 273.15;
Gf_liq = -((-286020/(2*F))-(-163*Tk/(2*F)));
% Calculation of saturation pressure of water
P_H2O = (10.^x);
% Calculation of partial pressure of hydrogen
pp_H2 = 0.5 .* ((P_H2)./(exp(1.653 .* i./(Tk.^1.334))))-P_H2O);
% Calculation of partial pressure of oxygen
pp_O2 = (P_air./exp(4.192 .* i/(Tk.^1.334)))-P_H2O;
% Activation Losses
b = R .* Tk./(2 .* Alpha .* F);
V_act = -b .* log10(i./io); % Tafel equation
% Ohmic Losses
V_ohmic = -(i .* r);
% Calculation of Nernst voltage
E_nernst = -(Gf_liq) - ((R .* Tk) .* log(P_H2O./(pp_H2 .*
(pp_O2.^0.5))))./(2 .* F)
% Calculation of output voltage
V_out = E_nernst + V_ohmic + V_act + V_conc;
figure(1)
title('Fuel cell polarization curve')
xlabel('Current density (A/cm^2)');
ylabel('Output voltage (Volts)');
plot(i,V_out, '*')
grid on
hold on
disp(V_out)
% Calculation of power
P_out = N_cells .* V_out .* i .* A_cell;
figure(2)
title('Fuel cell power')
xlabel('Current density (A/cm^2)');
ylabel('Power(Watts)');
plot(i,P_out, '*');
grid on
```

```
hold on  
disp(P_out);  
end
```

EK-2

Şekil 4.2. Aktivasyon kaybı- akım yoğunluğu Matlab kodları (Spiegel, 2008).

```
% Part b: Constant temperature of 300 K with a current density range
from
% 0-1 A
i2 = 0:0.001:1; % range of current
T2 = 300; % Temperature
T3 = 350;
T4 = 400;
R = 8.314;
Alpha = 0.5;
io = 10^-6.912;
F = 96487;
% Activation Losses
b2 = R .* T2./(2 .* Alpha .* F);
V_act2 = b2 .* log10(i2 ./ io); % Tafel equation
b3 = R .* T3./(2 .* Alpha .* F);
V_act3 = b3 .* log10(i2 ./ io); % Tafel equation
figure2 = figure('Color',[1 1 1]);
b4 = R .* T4./(2 .* Alpha .* F);
V_act4 = b4 .* log10(i2 ./ io); % Tafel equation
hdlp = plot(i2,V_act2);
title('Activation Losses as a Function of Current
Density','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Current density
(A/cm^2)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Activation Loss (Volts)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);
grid on;
```

EK-3

Şekil 4.3. Aktivasyon kaybı- sıcaklık Matlab kodları (Spiegel, 2008).

```
% Inputs
R = 8.314; % Ideal gas constant (J/molK)
F = 96487; % Faraday's constant
Alpha = 0.5; % Transfer coefficient
io = 10^-6.912; % Exchange current density
i = 0.7; % Current
T = 300:0.01:400; % Temperature
% Activation Losses
b = R .* T ./ (2 .* Alpha .* F);
V_act = b .* log10(i./io); % Tafel equation
figure1 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(T,V_act);
title('Activation Losses as a Function of
Temperature','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Temperature (K)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Activation Loss (Volts)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);
grid on;
```

EK-4

Şekil 4.4. Akım yoğunluğu- aktivasyon kaybı Matlab kodları (Spiegel, 2008).

```
T = 300; % Temperature
R = 8.314;
Alpha1 = 0.1;
Alpha2 = 0.3;
Alpha3 = 0.5;
Alpha4 = 0.7;
Alpha5 = 0.9;
F = 96487;
% Activation Losses
b1 = R .* T./(2 .* Alpha1 .* F);
V_act1 = b1 .* log10(i2 ./ io); % Tafel equation
b2 = R .* T./(2 .* Alpha2 .* F);
V_act2 = b2 .* log10(i2 ./ io); % Tafel equation
b3 = R .* T./(2 .* Alpha3 .* F);
V_act3 = b3 .* log10(i2 ./ io); % Tafel equation
figure2 = figure('Color',[1 1 1]);
b4 = R .* T./(2 .* Alpha4 .* F);
V_act4 = b4 .* log10(i2 ./ io); % Tafel equation
b5 = R .* T./(2 .* Alpha5 .* F);
V_act5 = b5 .* log10(i2 ./ io); % Tafel equation
hdlp = plot(i2,V_act2);
title('Activation Losses as a Function of Current
Density','Font','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Current density
(A/cm^2)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Activation Loss (Volts)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);
grid on;
```

EK-5

Şekil 4.5. Ohmik kayıplar- akım yoğunluğu Matlab kodları (Spiegel, 2008).

```
% Inputs
%i = 0.7; % Current density (A/cm^2)
A = 100; % Area (cm^2)
%L = 0.0050; % Electrolyte thickness (cm)
% Calculate the total current
%I = i * A;
% Calculate the total ionic resistance
%R_ohmic = L / (sigma * A);
% Calculate the Ohmic Voltage Loss
%V_ohm = I * (R_elec + R_ohmic);
i = 0:0.01:1; % Current range
L1 = 0.0025; % Electrolyte thickness of 25 microns
L2 = 0.0050; % Electrolyte thickness of 50 microns
L3 = 0.0075; % Electrolyte thickness of 75 microns
L4 = 0.01; % Electrolyte thickness of 100 microns
L5 = 0.0125; % Electrolyte thickness of 100 microns
% Calculate the total current
I = i * A;
% Calculate the ohmic voltage loss
R_ionic1 = L1/(sigma * A); V_ohm1 = I * (R_elec + R_ionic1);
R_ionic2 = L2/(sigma * A); V_ohm2 = I * (R_elec + R_ionic2);
R_ionic3 = L3/(sigma * A); V_ohm3 = I * (R_elec + R_ionic3);
R_ionic4 = L4/(sigma * A); V_ohm4 = I * (R_elec + R_ionic4);
%R_ionic5 = L5/(sigma * A); V_ohm5 = I * (R_elec + R_ionic5);
% Plot the ohmic loss as a function of electrolyte thickness
figure1 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(i,V_ohm1,i,V_ohm2,i,V_ohm3,i,V_ohm4);
title('Ohmic Loss as a Function of Electrolyte
Thickness','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Current Density
(A/cm^2)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Ohmic Loss (V)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
legend('L = 0.0025','L = 0.0050','L = 0.0075','L = 0.0100')
set(hdlp,'LineWidth',1.5);
grid on;
```

EK-6

Şekil 4.6. Ohmik kayıplar- yakıt hücresi alanı Matlab kodları (Spiegel, 2008).

```
%Inputs
A1 = 16; % Area 1 (cm^2)
R1 = 0.05; % Resistance (ohms)
A2 = 49; % Area 2 (cm^2)
R2 = 0.02; % Resistance (ohms)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Part a: Ohmic voltage losses for first fuel cell size
ASR1 = R1 * A1;
% Calculate the ohmic voltage loss
V_ohm1 = i .* ASR1;
% Calculate the total current
I1 = i * A1;
% Calculate the ohmic voltage loss
V_ohm1a = I1 .* R1
% Part b: Ohmic voltage losses for second fuel cell size
ASR2 = R2 * A2;
% Calculate the ohmic voltage loss
V_ohm2 = i .* ASR2;
% Calculate the total current
I2 = i * A2;
% Calculate the ohmic voltage loss
V_ohm2b = I2 .* R2
% Calculate the ohmic voltage loss
V_ohm = i .* ASR;
% Calculate the total current
I = i * A;
% Calculate the ohmic voltage loss
V_ohm = I .* R1
% Plot of the ohmic losses as a function of fuel cell area
figure1 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(A,V_ohm);
title('Ohmic Loss as a Function of Fuel Cell
Area','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Fuel Cell Area (cm^2)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Ohmic Loss (V)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);
grid on;
```

EK-7

Şekil 4.7. ve Şekil 4.8 Membran kalınlığı- su içeriği ve membran kalınlığı-yerel iletkenlik Matlab kodları (Spiegel, 2008).

```
%Inputs
global T; global F; global C; global alpha; global den_dry; global
Sigma_a;
global z; global Re_a; global n; global i; global Mn; global D;
T = 353;
z = 0.005; % Membrane Thickness (cm)
aw_a = 0.8; % Water activity at the anode
aw_c = 1; % Water activity at the cathode
n = 2.5; % Electro-osmotic drag coefficient
F = 96487; % Faraday's constant
den_dry = 0.00197; % membrane dry density(kg/cm^3)
C = 2.3; % Constant dependent upon boundary conditions
% Convert the water activity on the Nafion surfaces to water
contents
lambda_anode = 0.043 + (17.81 * (aw_a)) - (39.85 * (aw_a^2)) + (36 *
aw_a^3);
lambda_cathode = 0.043 + (17.81 * (aw_c)) - (39.85 * (aw_c^2)) + (36
* (aw_c^3));
% Calculate the Water Diffusivity
D = (10.^-6) .* exp(2416 .* (1./303-1./T)) .* (2.563 - (0.33 .* 10)
+ (0.0264 .* 10.^2) - (0.000671 .* 10.^3));
delta_lambda = ((11 .* alpha)./n) + C .* exp(((i .* Mn .* n)./(22 .*
F .* den_dry .* D)) .* z);
Sigma_a = exp(1268 .* ((1./303) - (1./T))) .* (0.005139 .*
delta_lambda - 0.00326);%S/m
Sigma_c = exp(1268 .* ((1./303) - (1./T))) .* (0.005139 .*
delta_lambda - 0.00326);%S/m
y = @(z)1./(exp(1268 * ((1/303) - (1/T))) * (0.005139 * ((11 *
1.12/2.5) + 2.3 * exp(((0.7 * 2.5)/(22 * 96500 * 0.00197 * 3.81 *
10^-6)) * z)) - 0.00326));% S/m
Re_a = quad(y,0,0.0050);
V_ohm = i * Re_a;
% Plot the membrane thickness and water content
figure1 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(z,delta_lambda);
title('Membrane Thickness and Water
Content','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Membrane Thickness (cm)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Water Content(H2O/SO3)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);
grid on;
% Plot the membrane thickness and local conductivity
figure2 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(z,Sigma);
title('Membrane Thickness and Local
Conductivity','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Membrane Thickness (cm)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Local
Conductivity(S/cm)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);
grid on;
%end
```

EK-8

Şekil 4.9. Akım yoğunluğu-sıcaklık, Şekil 4.10. Akım yoğunluğu- kanal uzunluğu, Şekil 4.11. Giriş-çıkış konsantrasyon farkı- kanal uzunluğu, Şekil 4.12. Oksijen konsantrasyonu-sıcaklık, Şekil 4.13. Giriş-çıkış konsantrasyon farkı- sıcaklık, Şekil 4.14. Konvektif Kütle Transfer Katsayısı-sıcaklık, Şekil 4.15. Akım yoğunluğu-boşluk aralığı Matlab kodları (Spiegel, 2008).

```
Inputs
T = 300; % Fuel cell operating temperature in degrees C
gap_distance = 0.001:0.0001:0.01; % Rib distance (m)
air_velocity = 2; % Air velocity (m/s)
%T = T + 273.15; % Convert temperature to K
reference_temperature = 273; % Reference temperature
meu = 15.89e-6;
Sh = 4.86; % Sherwood number
R = 8.314; % Ideal gas constant
P = 101.325; % Pressure
v_m = 2;
n = 4;
F = 96487; % Faraday's constant
% Calculate Reynold's number
RE = air_velocity .* v_m .* gap_distance/meu;
% Convective mass transfer coefficient
D_o2_n2 = D_O2_N2_at_reference .* (T/reference_temperature).^1.5;
% Binary diffusivity coefficient
h_m = Sh .* D_o2_n2./D_k;
% The concentration of oxygen at the channel inlet
C_O2_in = 1000 .* X_O2 .* P./(R .* T); % 1000 * is to convert from
molK to mol
%v_m = 10e-3;
% The concentration of oxygen at the channel outlet
C_O2_out = C_O2_in .* exp(-h_m .* channel_length./(v_m .*
air_velocity));
% Limiting current density
limiting_current_density = n .* F .* h_m .* (C_O2_in -
C_O2_out)./log(C_O2_in./C_O2_out)./10000; % /10000 to convert to cm2
% Concentration difference
delta_C=C_O2_in - C_O2_out;

%figures
figure1 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(T,limiting_current_density);
%title('Ohmic Loss as a Function of Fuel Cell
Area','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Sıcaklık (K)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Akım Yoğunluğu (A/cm^2)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);
%grid on;

%figure2 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(channel_length,limiting_current_density);
%title('Ohmic Loss as a Function of Fuel Cell
Area','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Kanal Uzunluğu (m)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Akım Yoğunluğu (A/cm^2)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);
```

```

%figure3 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(channel_length,delta_C);
%title('Ohmic Loss as a Function of Fuel Cell
Area','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Kanal Uzunluğu','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Giriş-Çıkış Konsantrasyon Farkı
(mol/m^3)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);

%figure4 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(T,C_O2_out);
%title('Ohmic Loss as a Function of Fuel Cell
Area','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Sıcaklık (K)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Oksijen Konsantrasyon (Çıkış)
(mol/m^3)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);

%figure4 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(T,delta_C);
%title('Ohmic Loss as a Function of Fuel Cell
Area','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Sıcaklık (K)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Giriş-Çıkış Konsantrasyon Farkı
(mol/m^3)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);

%figure5 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(T,D_o2_n2);
%title('Ohmic Loss as a Function of Fuel Cell
Area','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Sıcaklık (K)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Konvektif Kütle Transfer Katsayısı
(m^2/s)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);

%figure6 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(gap_distance,RE);
%title('Ohmic Loss as a Function of Fuel Cell
Area','FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Sıcaklık (K)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Konvektif Kütle Transfer Katsayısı
(m^2/s)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);

figure1 = figure('Color',[1 1 1]);
hdlp = plot(gap_distance,RE);
%title('Ohmic Loss as a Function of Fuel Cell)
Area('FontSize',14,'FontWeight','Bold')
xlabel('Boşluk Aralığı','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
ylabel('Akım Yoğunluğu (A/cm^2)','FontSize',12,'FontWeight','Bold');
set(hdlp,'LineWidth',1.5);

```

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burcu BOZKURT ÇIRAK
Doğum Yeri ve Yılı : Afyon / Bolvadin 1980
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce



Eğitim Durumu

Lise : Bolvadin Süper Lisesi, 1994-1998
Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Bölümü, 1999-2003
Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı, 2003-2006

Yayımları

- Şencan, A., Çırak, B., Bezir, N.Ç., Yakut, A.K., Özek, N., Öztürk, M., 2007, Yerden ısıtma sisteminde güneş havuzunun kullanılabilirliği ve örnek bir uygulama, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Kayseri, 201-207.
- Yakut, A.K., Kılıç, B., Çırak, B., Selbaş, R., Şencan, A., 2007. Güneş enerjili bir iklimlendirme sisteminin tasarımı ve uygulaması, ULIBTK' 2007, 25-30, Kayseri, 636-640.
- Bozkurt B., Çakmak S., 2007. CuAg Alaşımının MDS. 14. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Mehmet Akif Ersoy Salonu, Hacettepe Üniversitesi, Beytepe, Ankara.
- Öztürk, M., Çırak, B, B., Yüksel, Y, E., Özek, N., 2008. Analysis of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance. 25. Uluslararası Fizik Kongresi, sayfa 135, 25.
- Çırak, B, B., Öztürk, M., Özek, N, Yüksel, Y, E., 2009. PEM Yakıt Pillerindeki Kütle Transferinin Matematiksel Modellenmesi. V. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, pp.395-401, , Kayseri.

Çırak, B. B., Öztürk, Yüksel, Y, E., Ö, N., 2009. Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması ve Reaksiyonları. Uluslararası Katılımlı Nükleer ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Kongresi, 168-174, Ankara,

Çırak, B. B., Öztürk, M., Özek, N., 2009. Tipiksel Yakıt Pili Konfigürasyonları. 26. Uluslararası Fizik Kongresi, sayfa 74, Bodrum, Türkiye,

Çırak, B. B., Çakmak, S., 2010. CuAg Sıvı Metalinde Amorf Oluşumunun Moleküler Dinamik Benzetim, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 14-3, 206-212.

Çırak, B. B., Öztürk, M., Özek, N., 2011. PEM Yakıt Pillerinin Matematiksel Modellenmesi, VI.Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Kayseri.