

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE İŞLETME
PARAMETRELERİNİN PİL PERFORMANSINA
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

İsmet TIKIZ

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. İmdat TAYMAZ

Ocak 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

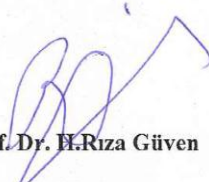
**KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE İŞLETME
PARAMETRELERİNİN PİL PERFORMANSINA
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**


DOKTORA TEZİ

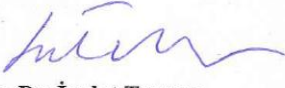
İsmet TIKIZ

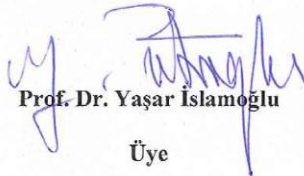
Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ

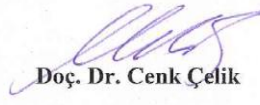
Bu tez / /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. H.Rıza Güven
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Fethi Halıcı
Üye


Doç. Dr. İmdat Taymaz
Üye


Prof. Dr. Yaşar İslamoğlu
Üye


Doç. Dr. Cenk Çelik
Üye

TEŞEKKÜR

Gerek akademik gerek ise sanayi alanında sahip olduğu engin tecrube ve bilgi birikimi ve hiç eksik etmediği hoşgörüsü ile beni yalnız bırakmayan, yetiştirdiği öğrenciler ile birlikte yaptığı uluslararası makalelerle bilime çok değerli katkıları bulunan değerli hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. İmdat Taymaz'a sonsuz teşekkür ederim.

Üniversite hayatımın ilk gününden bugüne, son derece fedakarlık isteyen Lisans, Y. Lisans ve Doktora eğitimim sürecinde hep yanımda olan sevgili ve değerli dostum Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Pehlivan'a teşekkür ederim.

Araştırma ve çalışmalarımnda katkıda bulunan TÜBİTAK Enerji Enstitüsü'nden Doç. Dr. Fehmi Akgün, Dr. Emin Okumuş ve Dr. Osman Okur'a, deneylerin yapılmasında desteğini esirgemeyen Niğe Üniversitesi Makina Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mahmut D. Mat ve Abdullah Mat'a, hoşgörü ve desteklerinden dolayı Hyundai Assan Otomotiv San. ve Tic. A.Ş.'ye sonsuz teşekkür ederim.

Varolma nedenim; babam Nail Tıkız ve annem Nebahat Tıkız'a sonsuz teşekkür ederim.

Hayata birlikte adım atıp her anını dolu dolu yaşadığımız, hayatın tüm zorluklarına rağmen herşeyiyle desteğini bir an bile esirgemeyen sevgili eşim Yük. Kimyager Deniz Nilay Tıkız'a sonsuz teşekkür ederim.

Biricik oğlum Mehmet Denizer Tıkız'a ithaf olunur...

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ 1

1.1. Giriş	1
1.2. Tezin Amacı ve Kapsamı.....	2
1.3. Tezin Organizasyonu	3

BÖLÜM 2.

LİTERATÜR ÇALIŞMASI	5
---------------------------	---

BÖLÜM 3.

YAKIT PİLLERİ	18
3.1. Giriş	18
3.2. Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması.....	22
3.3. Yakıt Pillerinin Çeşitleri	24
3.3.1. Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP).....	24
3.3.2. Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP).....	26
3.3.3. Polimer elektrolit yakıt pilleri (PEYP)	27
3.3.4. Alkali yakıt pili (AYP)	29
3.3.5. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP).....	31

3.4. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP).....	32
3.4.1. Bir KOYP'nin bileşenleri	35
3.4.1.1. Anot.....	35
3.4.1.2. Katot.....	36
3.4.1.3. Elektrolit.....	36
3.4.1.4. Ara bağlantı	37
3.4.1.5. Sızdırmazlık maddesi	38
3.4.2. KOYP sistemlerinin sınıflandırılması	38
3.4.2.1. Sıcaklık seviyesine göre sınıflandırma.....	39
3.4.2.2. Pil ve yığın tasarımına göre sınıflandırma	39
3.4.2.3. Destek türüne göre sınıflandırma	41
3.4.2.4. Akış konfigürasyonuna göre sınıflandırma	41
3.4.2.5. Yakıt reforme edici tip bakımından sınıflandırma	41
3.4.3. KOYP'nin çalışma prensibi	42
3.4.3.1. Açık devre potansiyeli.....	43
3.4.3.2. Polarizasyon	44
3.4.3.3. Ohmik polarizasyon	45
3.4.3.4. Aktivasyon polarizasyonu	45
3.4.3.5. Konsantrasyon/kütle nakil polarizasyonu	46
3.4.3.6. Gerçek pil voltajı.....	47
3.4.3.7. Pil verimliliği	47
3.5. Yakıt Pillerinin Genel Karakteristikleri.....	47

BÖLÜM 4.

MODELLEME.....	50
4.1. Giriş	50
4.2. KOYP Matematiksel Modeli	50
4.3. KOYP Modelinin Isıl Davranışları	51
4.4. Genel Korunum Denklemleri	52
4.4.1. Kütle korunum denklemi	52
4.4.2. Bileşen dengesi	53
4.4.3. Momentum korunum denklemi	54
4.4.4. Yük dengesi	54

4.4.5. Enerji korunumu denklemi	55
4.5. Modelleme Reaksiyonları	56
4.6. Sınır Şartları.....	56
4.7. Sayısal Çözüm Tekniği	57
4.7.1. Genel skalar nakil denklemi	58
4.7.2. Alansal ayırıklaştırma	58
4.8. KOYP'nin Katı Modeli.....	59
4.8.1. Geometri	60
4.8.2. Ağ yapısı.....	61
4.8.3. Sayısal çözüm	63
4.9. KOYP'nin Katı Modelleme Sonuçları.....	64
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMA ve OPTİMİZASYON	76
5.1. Giriş	76
5.2. KOYP Test Hücresi	76
5.3. KOYP Deney Düzenegi.....	77
5.4. Deney Sisteminin Optimizasyonu ve Yüzey Cevap Yöntemi	79
5.4.1. Deneysel verilerden matematiksel modelin geliştirilmesi.....	80
5.4.2. Model katsayılarının hesaplanması	82
5.4.3. Yüzey cevap yönteminde model seçilmesi.....	84
5.4.4. Sayısal optimizasyon	85
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR	94
6.1. Deneysel Çalışma Sonuçları	94
6.1.1. Sıcaklık değişiminin hücre performansına etkisi.....	95
6.1.2. Basınç değişiminin hücre performansına etkisi.....	103
6.1.3. Debi değişiminin hücre performansına etkisi	104
6.1.4. Azot debisinin değişiminin hücre performansına etkisi	107
6.1.5. Hidrojen debisinin hücre performansına etkisi.....	110
6.2. Deney Sonuçlarıyla Model Değerlerinin Karşılaştırılması.....	112

BÖLÜM 7.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER	116
KAYNAKLAR	118
EKLER.....	127
ÖZGEÇMİŞ	132

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

x,y,z	: Kartezyen koordinatlar
ΔG	: Molar Gibbs serbest enerjisindeki değişim, J/kg
ΔG^0	: Standart basınçta Molar Gibbs serbest enerjisindeki değişim, J/kg
ΔH	: Entalpi değişimi, J/kg
ΔS	: Entropi değişimi, J/kg.K
ΔV_{act}	: Aktivasyon polarizasyonu, V
ΔV_{con}	: Konsantrasyon polarizasyonu, V
ΔV_{ohm}	: Ohmik polarizasyonu, V
c_i	: Türlerin konsantrasyon, mol/m ³
$D_{T,i}$: Isıl kütle yayılım katsayısı, m ² /s
$D_{i,j}$: Kütle yayılım katsayısı, m ² /s
$D_{i,j,eff}$: Efektif sınır yayılım katsayısı, m ² /s
E	: Toplam enerji,
F	: Faraday sabiti, 96500C/mol
\vec{F}	: Dış kuvvet, N
h	: Entalpi, kJ/kg
I	: Akım, A
i	: Akım yoğunluğu, A/cm ²
i^a_{exc}	: Anot akım yoğunluğu değişimi, A/cm ²
i^c_{exc}	: Katot akım yoğunluğu değişimi, A/cm ²
i^a_{lim}	: Anot sınırlı akım yoğunluğu, A/cm ²
i^c_{lim}	: Katot sınırlı akım yoğunluğu, A/cm ²
$i_{0,ref}$: Referans koşulunda akım yoğunluğu değişimi, A/cm ²
J_i	: Difüzyon akısı, mol/m ² s
M_i	: Moleküler ağırlık, kg/mol

\vec{n}	: Sınır duvarlarının birim normal vektörü
W_{elec}^{max}	: Maksimum elektriksel iş, W
Q	: Isı geçişi, kJ
R	: Üniversal gaz sabiti, J/mol.K
R_i	: Üretim oranı, kg/m ³ .s
S_m	: İlave kütle kaynak terimi, kg/m ³ s
S_i	: İlave tür kaynak terimi, kg/m ³ s
S_h	: Hacimsel kaynak terimi, kg/m ³ s
T	: Sıcaklık, K
t	: Zaman, s
V	: Potansiyel fark (gerilim), V
V_{cell}	: Gerçek hücre gerilimi, V
$V_{theoretical}$: Teorik hücre gerilimi, V
\vec{v}	: Hız vektörü
Y_i	: Kütle kesri
α	: Yük geçiş katsayısı
α_a	: Anot yük geçiş katsayısı
α_c	: Katot yük geçiş katsayısı
σ	: Elektriksel iletkenlik, 1/ohm.m
\vec{v}	: Hız vektörü
ϵ	: Porozite
ξ	: Eğrilik
η_{act}	: Aktivasyon kayıpları
η_{ohmic}	: Ohmik direnç
ϕ	: Elektriksel potansiyel, V
ρ	: Yoğunluk, kg/m ³
$\vec{\tau}$: Stres tensörü
μ_{fuel}	: Yakıt kullanım oranı
\varkappa_j	: Mol kesri
γ	: Reaksiyon sırası
$(N-1)$: Türlerin sayısı

β : Regresyon katsayısı
 ϵ : Deneysel hata
 μ : Viskozite, Pa.s

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Bir yakıt pili hücresinin şematik gösterimi	20
Şekil 3.2. KOYP tasarımı ve çalışması	20
Şekil 3.3. Değişik sıcaklıklardaki değişik yakıtlar ve oksijen için yakıt pili iç ısı etkinliği	21
Şekil 3.4. Eriyik karbonat yakıt pillerinin çalışma ilkeleri	25
Şekil 3.5. Bir fosforik asit yakıt pilindeki reaksiyonların şematik bir temsili	26
Şekil 3.6. Bir PEYP 'nin şematiği	29
Şekil 3.7. Bir AYP'nin şematik gösterimi	30
Şekil 3.8. Bir DMYP'nin şematik gösterimi	32
Şekil 3.9. Gelecekteki GE KOYP hibridinin bir şeması	34
Şekil 3.10. Birleşik üretim ünitesi ile MHI KOYP hibrit üniteler	34
Şekil 3.11. Nano Dynamic'in taşınabilir katı oksit yakıt pili ünitesi	34
Şekil 3.12. ITN 15-Pil Palm Tozu KOYP Yığını.....	35
Şekil 3.13. KOYP çalışma prensibi.....	43
Şekil 3.14. Polarizasyon Tipleri	45
Şekil 4.1. D kontrol hacminin şeması	58
Şekil 4.2. Katı oksit yakıt pilinin şematik gösterimi	60
Şekil 4.3. KOYH Hücresinin 3D Modeli	60
Şekil 4.4. KOYP Hücre Hacmi Boyutları ve kesit görünüşü	61
Şekil 4.5. ANSYS Fluent ağ hücre çeşitleri	62
Şekil 4.6. KOYP hücresi ağ yapısı	62
Şekil 4.7. Çapraz akışlı KOYP modeli.....	63
Şekil 4.8. Akış kanalı referans eksenleri	64
Şekil 4.9. Hidrojen konsantrasyonunun 3 farklı anot akış kanalı kesitindeki değişimi	64
Şekil 4.10. Hidrojen konsantrasyonunun 3 farklı anot bölgesindeki değişimi	65
Şekil 4.11. Hidrojen konsantrasyonunun anot akış kanalı boyunca değişimi	66

Şekil 4.12. Hidrojen konsantrasyonunun anot boyunca değişimi	67
Şekil 4.13. Hidrojen konsantrasyonunun anot ara katmanı boyunca değişimi	68
Şekil 4.14. Oksijen konsantrasyonunun 3 farklı katot bölgesindeki değişimi	69
Şekil 4.15. Oksijen konsantrasyonunun 3 farklı katot akış kanalı kesitindeki değişimi	70
Şekil 4.16. Oksijen konsantrasyonunun katot akış kanalı boyunca değişimi	71
Şekil 4.17. Oksijen konsantrasyonunun katot ara katmanı boyunca değişimi	72
Şekil 4.18. Oksijen konsantrasyonunun katot boyunca değişimi.....	73
Şekil 4.19. Akım yoğunluğunun elektrolit boyunca değişimi.....	74
Şekil 4.20. Potansiyel fark değerinin elektrolit boyunca değişimi.....	74
Şekil 4.21. Sıcaklığın elektrolit boyunca değişimi.....	75
Şekil 5.1. Katı oksit yakıt pili katot, anot ve elektrot grubu	77
Şekil 5.2. Katı oksit yakıt pili test düzeneği şematik resmi	78
Şekil 5.3. Katı oksit yakıt pili test düzeneği.....	78
Şekil 5.4. Deney seti için voltaj ve güç değerlerinin akıma göre değişimi	87
Şekil 5.5. Deney sonuçları ile model sonuçlarının karşılaştırılması	90
Şekil 5.6. Oksijen debisi ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi	91
Şekil 5.7. Hidrojen debisi ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi.....	92
Şekil 5.8. Azot debisi ve pil sıcaklığının güç yoğunluğu üzerindeki etkisi	93
Şekil 5.9. Hidrojen debisi ve oksijen debisinin güç yoğunluğu üzerindeki etkisi	93
Şekil 6.1. 0,5 L/dk H ₂ ve 0,5 L/dk O ₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi	95
Şekil 6.2. 0,5 L/dk H ₂ ve 2 L/dk O ₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi	96
Şekil 6.3. 1 L/dk H ₂ ve 1 L/dk O ₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi	97
Şekil 6.4. 0,5 L/dk H ₂ , 1 L/dk O ₂ ve 0,25 L/dk N ₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi	98
Şekil 6.5. 0,5 L/dk H ₂ , 1 L/dk O ₂ ve 0,12 L/dk N ₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi	99
Şekil 6.6. 0,5 L/dk H ₂ , 1 L/dk O ₂ ve 0,5 L/dk N ₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi	100

Şekil 6.7. 0,5 L/dk H ₂ ve 1 L/dk O ₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi	101
Şekil 6.8. 0,25 L/dk H ₂ ve 1 L/dk O ₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi	102
Şekil 6.9. 0,5 L/dk H ₂ , 1 L/dk O ₂ ve 700 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin basınçla değişimi	103
Şekil 6.10. 0,5 L/dk H ₂ ve 700 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin O ₂ debisiyle değişimi.....	104
Şekil 6.11. 0,5 L/dk H ₂ ve 750 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin O ₂ debisiyle değişimi.....	105
Şekil 6.12. 0,5 L/dk H ₂ ve 800 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin O ₂ debisiyle değişimi.....	106
Şekil 6.13. 0,5 L/dk H ₂ , 1 L/dk O ₂ ve 700 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin N ₂ debisiyle değişimi	107
Şekil 6.14. 0,5 L/dk H ₂ , 1 L/dk O ₂ ve 750 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin N ₂ debisiyle değişimi	108
Şekil 6.15. 0,5 L/dk H ₂ , 1 L/dk O ₂ ve 800 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin N ₂ debisiyle değişimi.....	109
Şekil 6.16. 1 L/dk O ₂ ve 700 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin H ₂ debisiyle değişim.....	110
Şekil 6.17. 1 L/dk O ₂ ve 750 °C değerleri için Akım-Gerilim karakteristiğinin H ₂ debisiyle değişimi.....	111
Şekil 6.18. 1 L/dk O ₂ ve 800 °C değerleri için Akım-Gerilim karakteristiğinin H ₂ debisiyle değişimi.....	112
Şekil 6.19. 1 L/dk H ₂ , 1 L/dk O ₂ ve 800 °C değerleri için KOYP hücresinin Akım- Gerilim karakteristiği	113
Şekil 6.20. 0,5 L/dk H ₂ , 1 L/dk O ₂ ve 800 °C değerleri için KOYP hücresinin Akım- Gerilim karakteristiği	113
Şekil 6.21. 1 L/dk H ₂ , 1 L/dk O ₂ ve 750 °C değerleri için KOYP hücresinin Akım- Gerilim karakteristiği	114
Şekil 6.22. 0,5 L/dk H ₂ , 1 L/dk O ₂ ve 750 °C değerleri için KOYP hücresinin Akım- Gerilim karakteristiği	114

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Yakıt pillerindeki elektrokimyasal reaksiyonlar ve şarj taşıyıcıları	19
Tablo 3.2. Gerçekleştirilen ve şu anda kullanım ve geliştirme aşamasında olan farklı yakıt pilleri.....	23
Tablo 3.3. PEYP’de anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar	28
Tablo 3.4. Katı oksit yakıt pillerinin sınıflandırması[98]	39
Tablo 4.1. Model bileşenlerinin fiziksel özellik değerleri	63
Tablo 5.1. Deneysel tasarım sonuçları	82
Tablo 5.2. Bağımlı ve bağımsız değişken ve değişim aralıkları	88
Tablo 5.3. Deneysel sonuçlar	88
Tablo 5.4. Design Expert 7.0’de yüzey cevap yöntemi ile elde edilen modelin ANOVA sonuçları	89

ÖZET

Anahtar kelimeler: Katı oksit yakıt pilleri, Elektrolit, Seramik

Günümüzde fosil yakıtlar yerine alternatif olarak geliştirilen enerji kaynaklarından bir tanesi de yakıt pilleridir. Tez kapsamında, önemli yakıt pili çeşitlerinden bir tanesi olan düzlemsel çapraz akışlı katı oksit yakıt pili tipi incelenmiş ve ısı yönetimi ile optimizasyonu ele alınmıştır. Çalışma; deneysel ve 3 boyutlu bilgisayar destekli modelleme olmak üzere iki kısımdan meydana gelmektedir. Bilgisayar destekli modelleme, deneysel çalışma şartlarının belirlenmesinde önemli bir etkidir. Modellemedeki parametrelerin sayısının belirlenmesinde Design Expert 7.0 yazılımından yararlanılmıştır. Böylelikle deneysel çalışmadaki yüksek maliyetin azalması sağlanmıştır.

Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)'nin 3 boyutlu modellemesinde ticari bir yazılım olan ANSYS Fluent yazılımı kullanılmıştır. Yazılım, içerisinde KOYP için ayrı bir modül içermekte olup hesaplamalı akışkanlar dinamiği uygulamaları için olanak sağlamaktadır. Elde edilen sınır ve çalışma şartları, deneysel çalışma koşullarının hazırlanmasında kullanılmıştır.

Deneysel çalışmada reaktan olarak hidrojen, oksijen ve azot gazları 0,12-2 L/dk değerleri arasında değişen farklı debilerde incelenmiştir. Diğer taraftan, KOYP hücre sıcaklığı ise 700-800 °C değerleri arasında değişmektedir. Bu çalışmada, kullanılan farklı parametrelerin hücre performansına olan etkileri ele alınmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda, hücre sıcaklığı ve hidrojen debisinin, KOYP'lerinin güç yoğunluğunu etkileyen temel faktörler olduğu görülmüştür. İncelenen yakıt pili için maksimum güç yoğunluğu, hidrojen debisinin 0,96 L/dk, oksijen debisinin 0,98 L/dk ve hücre sıcaklığının 772,57 °C değerlerinde elde edilmiş olup, 573,43 mW/cm² olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışma ile KOYP'nin performansını etkileyen en önemli parametrelerin; hücre geometrisi ve sıcaklığı, reaktan türleri ve debileri ile elektrolit malzemesi olduğu görülmüştür. Önümüzdeki çalışmalarda bu parametreler üzerinde gerçekleştirilecek araştırmaların KOYP performansını artırıcı yönde katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF HEAT AND WATER MANAGEMENT IN SOLIDE OXIDE FUEL CELLS

SUMMARY

Keywords: Solid oxide fuel cell, Electrolyte, Ceramic

Nowadays fuel cells are one of an alternative energy source that was developed instead of fossil fuels. This thesis are consist of a planar and cross-flow type fuel cells which are one of important fuel cells and examined thermal management for optimization. The study including two parts: experimental and three-dimensional computer-aided modeling. Computer-aided modeling is an important factor in determining the experimental conditions. In determining the number of modeling parameters were utilized with Design Expert 7.0 software. Thus, the high cost will be achieved by a reduction in the experimental works.

In Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) 's 3D modeling was used a commercial software which is ANSYS Fluent software. SOFC comprise a separate module in the software allows for computational fluid dynamics applications. The resulting of boundary and operating conditions were used in the preparation of experimental conditions.

In the experimental study of as reactants; hydrogen, oxygen and nitrogen are between 0.12 and 2 L/min values were examined at different volumetric flow rates ranging. On the other hand, SOFC cell temperature is changing from 700 to 800 °C. In this study, the effects of different parameters on the performance of cells used are considered.

As a result of these studies, cell temperature and hydrogen flow rate was found to be major factors affecting on the power density of SOFC. Maximum power density was determined as 573.43 mW/cm² when hydrogen volumetric flow rate is 0.96 L/min, oxygen volumetric flow rate is 0.98 L/min and the cell temperature is 772.57 °C.

In this study, most important parameters is that affecting on the performance of SOFC of this work are cell geometry and temperature, reactant species and their volumetric flow rates and electrolyte materials. Future researchs will be carried out on these parameters in the coming SOFC performance enhancer is recommended to contribute in that direction.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Günümüzde yaygın olarak kullanılan fosil yakıtlar gerekli enerji taleplerini şimdilik karşılayabilmekle birlikte yapılan araştırmalarda yakın gelecekte bu yakıtların önemli bir bölümünün tükeneceği öngörülmektedir. Bu durum, dünyanın giderek artan enerji ihtiyacını hangi kaynaklarla ve nasıl karşılanacağı konusunda farklı arayışlara gidilmesini zorunlu hale getirmiştir. Fosil yakıtlar, hava kirliliği, sınırlı yaşam süreleri ve benzeri gibi çok sayıda dezavantaja da sahiptir. Bu nedenlerden dolayı diğer enerji kaynakları olan, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, nükleer enerji, yakıt pilleri vb. gibi alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi üzerine yapılan bilimsel araştırmalar giderek artmaktadır.

Alternatif enerji teknolojileri, araştırma ve inovasyonun etkin bir alanı haline gelmiştir. En çok umut vaat eden teknolojilerden bir tanesi de yakıt pilleridir. Yakıt pillerinin tarihsel gelişimi araştırıldığında, ilk olarak 19.yüzyılın ortalarında William Grove tarafından geliştirildiği görülmektedir. Günümüzde yakıt pilleri, yüksek verimlilikleri, temizlikleri, yenilenebilir özellikleri nedeniyle güç istasyonları, taşınabilir cihazlar, meskende kullanım, ulaşım taşıtları, uzay mekikleri vs. gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Günümüzde yakıt pilleri, yüksek verimlilikleri, temizlikleri, yenilenebilir özellikleri nedeniyle güç istasyonları, taşınabilir cihazlar, meskende kullanım, ulaşım taşıtları, uzay mekikleri vs. gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir.

Yakıt pili özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısında hızlı bir gelişim süreci sergilemiş, yeni bir enerji kaynağıdır. Isı makinelerinde söz konusu olan “yakıt kimyasal enerjisi-ısı enerjisi - mekanik enerji” dönüşümü yerini yakıt pilinde, “yakıt kimyasal enerjisi-elektrik enerjisi - mekanik enerji” dönüşümüne bırakmaktadır. Yakıt pilinde yanma olmaksızın, elektrokimyasal bir dönüşüm ile elektrik üretilmektedir. Günümüze değin farklı yakıt pili tipleri geliştirilmiştir. Bu yakıt pillerinin her biri farklı uygulamalar

için tercih edilmektedir. Bu uygulamalar; enerji santrali, taşıt, sanayi, evsel ve taşınabilir elektronik cihaz uygulamaları olarak kategorize edilebilir. Özellikle enerji santrali ve taşıt uygulamaları konularında yapılan yoğun çalışmalar ve bunun sonucundaki prototip üretimler; artık hızla seri üretime dönük çalışmaların planlanmasının da önünü açmıştır. Pek çok otomobil üreticisi firma, yakıt pili ile çalışan taşıt veya yakıt pili destekli hibrid taşıt konusunda Ar-Ge çalışmaları yürütürken, çok sayıda bilimsel çalışmalar da yapılmaktadır [1].

Yakıt pillerinin verimi %45-65 aralığında olup, diğer enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında yüksek bir değere sahiptir. Çevresel etkiler açısından incelendiğinde ise, insan sağlığı ve ozon tabakası için tehlikeli olan egzoz emisyonları ile karbonmonoksiti içermez. Diğer taraftan, yakıt pili endüstrisi çok kısıtlı hidrojen yakıtı sağlayan alt yapıya, sorgulanabilir bir durumda güvenilirliğe ve kullanılabilirliğe, şirketler için ise seri üretime başlanması konusunda çok az teşviğe sahiptir. Ancak birçok şirket ve akademik grup bu durumu, yakıt pillerinin gelişiminde öncü bir rol oynamak için fırsat olarak görmüştür.

1.2. Tezin Amacı ve Kapsamı

Katı Oksit Yakıt pili, günümüzde gittikçe artan bir öneme sahip olan yakıt pili çeşitlerindedir. Diğer yakıt pillerine göre daha verimli, etkili güç elde etme potansiyeline sahip oluşu, modüler yapısı, esnek yakıt kullanılabilirliği, düşük emisyon ve gürültü değerlerine sahip olması avantajları arasında sayılabilir. Bu avantajlarına karşın yüksek çalışma sıcaklığı ise önemli bir dezavantajdır. Bu olumsuz koşul ürünün ticarileşmesi yolunda engel teşkil etmektedir. Katı oksit yakıt pilinin yapısını oluşturan parçaların yüksek sıcaklıklardaki davranışlarının kontrol altına alınması bu problemin çözümünde etkin rol oynayacaktır. Burada en etkin parametre olan ısı yönetiminin iyileştirilmesi durumunda yakın gelecekte geniş kullanım alanına sahip alternatif bir enerji kaynağı olacağı öngörülmektedir. Bu çalışmada, ısı yönetiminde en etkin role sahip olan sıcaklık ile diğer parametrelerin güç ve akım karakteristiğine olan etkilerinin optimizasyonu amaçlanmıştır.

Bu çalışmada düzlemsel çapraz akışlı bir katı oksit yakıt pili için ısı yönetimi ele alınmıştır. Çalışmanın kapsamı, modelleme ve deneysel çalışma olmak üzere iki kısımdan meydana gelmektedir. Modelleme, deneysel çalışmanın yapılabilirliğine karar verilmesinde önemli bir role sahiptir. Modellemedeki parametrelerin sayısının elde edilmesi amacıyla Design Expert 7.0 yazılımından yararlanılmıştır. Modelleme ve Design Expert yazılımı kullanımı ile uygun parametre sayısının belirlenmesi, yapılacak deneysel çalışmanın koşullarının belirlenmesini sağlayacaktır. Dolayısıyla bu durum deneysel çalışmadaki yüksek maliyetin azalmasına neden olacaktır.

Farklı parametrelerin hücre performansına olan etkilerinin incelenmesi amacıyla yakıt pilinin 3 boyutlu modellenmesi ANSYS Fluent yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar deneysel çalışma koşullarının ve parametrelerin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Deneysel çalışma ise, 700-800 °C hücre sıcaklık değerleri arasında hidrojen, oksijen ve azot reaktanlarının farklı debilerde kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Burada kullanılan farklı parametrelerin hücre performansına olan etkileri incelenmiştir.

1.3. Tezin Organizasyonu

Bu çalışma, toplam 7 bölümden ve deneysel çalışmaların sonuçlarını veren eklerden oluşmaktadır. İlk bölümde, yakıt pilleri ilgili temel kavramlar, çalışmanın amaç ve kapsamıyla birlikte izlenilecek yol açıklanmıştır. İkinci bölümde, bugüne kadar katı oksit yakıt pilleri ilgili yapılan çalışmalara yer verilmiştir. Üçüncü bölümde, tezin ana konusu olan yakıt pilleri ve çeşitleri hakkında bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde ise deneysel sonuçlarının karşılaştırılacağı katı modelleme programı (ANSYS Fluent) hakkında temel bilgiler yer almaktadır. Oluşturulan katı model için uygun sınır şartlarında modelleme yapılmıştır.

Daha sonraki beşinci bölümde, deney düzenekleri tanıtılmış, bu düzeneklerin tasarımıyla ilgili bilgiler ve deneysel çalışmanın uygulanışı yer almaktadır. Ayrıca, bu bölümde deneysel çalışmadan en iyi sonucu elde etmek için kullanılması gereken

deneysel parametrelerin belirlenmesinde yüzey cevap yöntemini kullanan “Design Expert” programından yararlanılmıştır.

Altıncı bölümde ise yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, kullanılan Design Expert programının verdiği modelleme sonuçları ve literatürdeki bu tarz çalışmaların sonuçlarının karşılaştırılıp irdelenmesi yapılmıştır. Son bölüm olan yedinci bölümde, elde edilen sonuçların genel bir özeti verilmiş ve bundan sonraki çalışmalar için bu konuda çalışma yapacak araştırmacılara önerilerde bulunulmuştur. Son olarak deneysel çalışmanın hata analizine yer verilmiştir.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Yakıt pilleri, elektrokimya, malzeme bilimi, akışkanlar mekaniği, termodinamik ve ısı geçişi alanlarındaki çalışmaların artmasıyla birlikte gelişmektedir. Bu alanların tümündeki gelişmelerin ivmelendirilmesine yardımcı olan alan bilgisayar destekli modellemedir. Modelleme yeni fikirleri test etmek ve eskilerini doğrulamak için bir sanal laboratuvar sunmaktadır.

Katı oksit yakıt pillerinin fiziksel olarak incelenmesi 18. yüzyılın sonlarına ve Walther Nernst tarafından oksijen iyonu iletkenleri hakkında yapılan çalışmaya kadar dayanmakta olup, bir katı hal iyonik taşınım ortamı fikrini ortaya atmıştır [2]. KOYP malzemelerinin üzerine yapılan çalışmaların artmasına kadar geçen süreçte, çoğu elektrolitler yitriya (Y_2O_3) ile stabilize edilen aynı zirkonyum seramiğinden (ZrO_2) imal edilmiştir. Bu malzemeler, yaklaşık 800 °C civarında bir sıcaklığın üzerinde oksijen iyonları (O^{2-}) bakımından iletken hale gelmektedir.

Diğer çoğu yakıt pilleri gibi katı oksit yakıt pili 19. yüzyıl boyunca diğer güç sistemleri kadar hızlı ilerlememiştir. KOYP teknolojisi, katı polimer yakıt pili (KPYP), doğrudan metanol yakıt pili (DMYP), fosforik asit yakıt pili (FAYP) ve eriyik karbonatlı yakıt pili (EKYP) olmak üzere diğer dört yakıt pili türü ile birlikte 1960'larda kullanılmaya başlanmıştır [3]. Araştırmacılar tarafından ortaya konulan çaba 1980'lerin başından bu güne katlanarak büyümüştür.

Pilde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon sıcaklık etkisi ile gerçekleşir; bu nedenle sıcaklık gradyanı hem akım dağılımını hem de sistemin içindeki tür(bileşen) dağılımını etkiler. Pil tasarımını daha iyi hale getirmek amacıyla pil performansını tahmin edebilmek için, sıcaklık dağılımı, bileşen dağılımı ve akış karakteristiklerinin çok doğru bir şekilde hesaplanması gerekir.

Bu yüzden literatürdeki çalışmaların çoğunluğu, performanslarının yanı sıra tekli pillerin ya da KOYP yığınlarının ısı yönetimine odaklanmıştır. KOYP'lerin ısı davranışı, sıvı akışı, bileşen dağılımı ve elektrokimyası gibi kritik parametreleri araştırmak için literatürde sayısız modelleme araştırmaları yapılmıştır. KOYP teknolojisi gelişmekte olduğu için, farklı ölçeklerde çeşitli KOYP modelleri, KOYP tipleri ve bileşenleri de literatürde mevcuttur.

Razbani ve ark. [4], hazırladıkları deney düzeneği ile bir yakıt pili hücresinin yüzeyi üzerinde sıcaklık profilinin değişimini incelemiştir. Çalışmada fırın sıcaklığı ve akım yoğunluğunun sıcaklık profili ve hücre performansı üzerine etkileri test edilmiştir. 900 °C ve 1000 °C de iki farklı fırın sıcaklığında elde edilen 5A ve 10A akım değerleri için sıcaklık profilleri elde edilmiştir. Daha yüksek sıcaklık gradyanları artan akım yoğunluğu ile elde edilirken artan fırın sıcaklığı ile de daha düzgün yayılı bir sıcaklık dağılımının elde edildiği gözlemlenmiştir.

Yan ve ark. [5], üç boyutlu anot destekli düzlemsel bir katı oksit yakıt pili geliştirmişlerdir. Bu hücre kümesi 750 °C'de yakıt ve hava ile oksitlenen hidrojen ile 3.36V açık devre voltajı koşullarında çalıştırılarak, 0.56W/cm² akım yoğunluğu ile 100W'lık bir toplam güç elde edilmiştir.

Jin ve ark. [6], pil katodu ve ara bağlantı arasındaki temas alanının ve derinliğinin güç yoğunluğu ve düzlemsel KOYP'ler için yığın degradasyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır.

Blum ve ark. [7], Forschungszentrum Jülich/Almanya'da yaptıkları araştırma çalışmasında, pil imalatı, yığın tasarımı, mekanik ve elektrokimyasal karakterizasyon sistem tasarımı ve demonstrasyonu alanlarında çalışmışlardır. İki farklı katot malzemesine sahip olan optimize edilmiş anot destekli piller, 800 °C'de ve 0,7 V'de hidrojen/hava ile birlikte 4 A cm⁻²'den daha fazla bir maksimum güç yoğunluğu ile standartlaştırmışlardır.

Djamel ve ark. [8], hidrojen ve hava sıcaklığının düzlemsel bir katı oksit yakıt pilindeki sıcaklık dağılımı üzerine etkisini araştırmak için iki boyutlu bir matematiksel modeli incelemişlerdir.

Park ve ark. [9], tüplü katı oksit yakıt pillerindeki elektrokimyasal reaksiyonları ve ısı taşınım olaylarını bir sayısal yaklaşım kullanılarak araştırmışlardır. Sayısal sonuçları, fiziksel özellik modelleri, temel denklemler ve elektrokimyasal reaksiyon modelleri ile değerlendirmişlerdir.

Liu ve ark. [10], katı oksit yakıt pili bileşenlerindeki istenmeyen reaksiyonları önlemek amacıyla, ara sıcaklıkta çalışması için elektrolit malzemelerinin sinterlenebilirliğini incelemişlerdir. Özellikle, yüksek akım yoğunluklarındaki elektrot polarizasyonunun 650 °C'de çalıştırıldığı zaman önemli oranda bastırıldığını belirlemişlerdir.

Kim ve ark. [11], katı oksit elektroliz pillerinin performansı ve dayanıklılığı üzerinde araştırma yapmışlardır. Bu araştırmada, buton pilin güç yoğunluğu 750 °C'de 0.48 W/cm² ve havanın nemlendirilmiş hidrojenin akış oranları 100 cc/dk'dir. Buhar elektrotlarının su konsantrasyonuna dayanan performans ve dayanıklılık arasındaki değişim sebebiyle buhar elektrodunun gaz bileşiminin uzun vadede optimize edilmesi gerektiğini ifade etmişlerdir.

Lim ve ark. [12], anot-destekli bir katı oksit yakıt pilini test etmişlerdir. Gaz konversiyonu fazla potansiyelinin yakıt kullanımına bağlı olarak önemli olabileceği ve bu ilave fazla potansiyelin elektrodun elektrokimyasal performansı ile ilgili olmadığını tespit edilmiştir.

Wen ve ark. [13], KOYP için diğer araştırmacılar tarafından önerilen modeli geliştirmişlerdir. KOYP dış konfigürasyonu ile çalışma koşulları optimize edilmiş, böylelikle maksimum net güce ulaşılmıştır.

Choudhury ve ark. [14], KOYP'den gelen yüksek sıcaklıklı egzoz gazlarının, ilave güç üretimi ve ısıtma/soğutma amaçlı olarak (birleşik üretim/üçlü üretim) Rankine, Brayton gibi çevrimlerde de kullanılabilirliğini araştırmışlardır. KOYP-kombine

çevrim sistemleri ile elde edilen maksimum verimliliğinin %90'a kadar kullanılan çalışma koşuluna ve konfigürasyona bağlı olduğunu belirlemişlerdir.

Vitoriano ve ark. [15], ara sıcaklık KOYP katot işlem rotasını optimize etmek için perovskite-tipi $\text{La}_0.6\text{Ca}_0.4\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_0.2\text{O}_3$ (LCFN) oksit kullanmışlardır. Bu malzemenin sıcaklık etkisi altında KOYP performansına etkisini incelemişlerdir. Ayrıca, cihaz verimliliğini etkileyen, daha ekonomik ve daha düşük sıcaklıkta çalışabilen bir KOYP katot işlem tekniği sunulmuştur.

Bi ve ark. [16], KOYP'deki akış dağılımı için Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) hesaplamaları gerçekleştirmişlerdir. Hesaplamalarda, gerçekçi, geometrik ve çalışma parametrelerine sahip olan 3D modeller kullanılmıştır. Kanal yüksekliği ve uzunluğu pil ünitesinin yüksekliği ve manifold genişliği gibi tasarım parametrelerinin akış bütünlüğü üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. HAD sonuçları, manifold oranlarının akış bütünlüğünü etkileyen bir tasarım parametresi olduğunu göstermiştir.

Mauro ve ark. [17], düzlemsel KOYP'deki kütle ve enerji geçişini, üç boyutlu bir sonlu eleman algoritmasıyla araştırmışlardır. Sonuçlar, kullanılan geometrinin yakıt pili konfigürasyonlarının etkili ve verimli bir modelinin kullanılabilirliğine olanak sağlamıştır. Yakıt pilinin gerçek üç boyutlu konfigürasyonunun modellenmesi ile elde edilen sonuçlar iki boyutlu sonuçlarla karşılaştırılmış ve %2'lik bir fark olduğunu göstermişlerdir.

Wang ve ark. [18], düzlemsel KOYP'nin performans parametrelerini hesaplamak için bir sayısal simülasyon kullanmışlardır. Simülasyon için kütle, momentum, enerji ve elektrik yükünün temel korunum kanunlarına dayanan sonlu hacim yöntemini uygulamışlardır. Farklı akış durumlarında çift kanala sahip tek bir pil ünitesi modeli kullanılarak gazlı bileşenlerin, akım yoğunluğunun ve fazla potansiyelin sıcaklık dağılımları ve molar konsantrasyonları hesaplanmıştır. Çalışma koşullarının ve anot yapısının KOYP'nin performanslarının üzerindeki etkilerini ortaya koymuşlardır.

Bi ve ark. [19], düzlemsel KOYP'deki U-tipi paralel kanalları, hesaplamalı akışkanlar dinamiği yöntemi ile sistematik olarak optimize etmişlerdir. Optimize edilen

geometrik parametrelerle, parametrelerin akış dağılımı üzerindeki etkisini ortaya çıkarmışlardır.

Qu ve ark. [20], anot destekli düzlemsel bir KOYP'nin üç boyutlu bir modelini incelemiştir. Elektrokimyasal reaksiyonları içeren kütle, momentum, enerji ve bileşen koruma denklemleri ile iletim, taşınım ve ışıma bağlı olarak ısı geçişi de modele dahil edilmiştir. Farklı parametreler için ölçülen değerlere sahip pil direnci için bir ampirik denklem hesaplamalar için kullanılmıştır. PEN (pozitif elektrot/elektrolit/negatif elektrot) yapısı içindeki sıcaklık ve gaz konsantrasyonları ile gaz kanallarını incelemiştir. Pil üzerindeki akım yoğunluğunun değişimleri ve ışımanın sıcaklık dağılımı üzerine etkisini araştırmışlardır.

Secanell ve ark. [21], yakıt pili ve yakıt pili sistemlerini tasarlamak için sayısal optimizasyon tekniklerinin kullanımını incelemiştir. Böylelikle, optimizasyon formülasyonlarının ve sayısal optimizasyon algoritmalarının güçlü yönlerini, sınırlamalarını, avantajlarını ve dezavantajları ile önceki araştırmalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Fan ve ark. [22], farklı karbon bazlı yakıtları (doğal gaz, biyosingazı, kömür gazı vb.) kullanan KOYP'lerini incelemiştir. Bu çalışmada akım yoğunluğu, sıcaklık dağılımı ve ısı geriliminin KOYP performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı simülasyon modelleri arasındaki gaz konsantrasyonlarının ve sıcaklık değişim profillerinin detaylı karşılaştırmalarını sunmuşlardır. Bu çalışmadaki sonuçlar, metan için tasarlanan KOYP'nin, aynı çalışma koşulu altında aynı zamanda biyosingazı ile de emniyetli bir şekilde çalışabileceğini ortaya çıkarmıştır.

Hawkes ve O'Brien [23], Entegre Düzlemsel bir KOYP serisinin performans ve çalışma karakteristiklerini belirlemek için HAD çözümü için ANSYS Fluent ile analiz yapmışlardır. Çalışma voltajı, sıcaklık dağılımları ve benzerlerindeki ilişkili değişimi açığa çıkarmak için bir KOYP çeşitliliği üzerinde performans değerlerini belirleyip, doğrusal bir Gerilim-Akım (V-I) korelasyonunu gösteren bir polarizasyon eğrisini ortaya çıkarmışlardır.

Yakabe ve diğerkleri [24], KOYP içindeki akış sıcaklığı ve konsantrasyonu hesaplamak için sonlu hacim yöntemini kullanarak bir model geliştirmişlerdir. Elde edilen sıcaklık dağılımlarıyla KOYP içindeki gerilme dağılımını hesaplamışlardır. KOYP büyüklüğünün, çalışma voltajının ve pil bileşenlerinin ısı iletkenliğinin pilin performansının üzerindeki etkilerini de araştırmışlardır.

Aguiar ve diğerkleri [25], KOYP içindeki metan ve KOYP pil reaksiyonu arasındaki ısı dengeyi araştırmak için bir model geliştirmişlerdir. Modelde, sıcaklık dağılımları, bileşen konsantrasyonları, akım yoğunluğu ve boru tipi KOYP'nin uzunluğu boyunca potansiyeli hesaplamışlardır.

İlk çok boyutlu modellerden biri, akım yoğunluğunun dağılımlarını, bileşen konsantrasyonunu ve sıcaklığını hesaplayan Vayenas ve Debenedetti [26] tarafından geliştirilen düzlemsel çapraz akış katı oksit yakıt pilleridir. Akım yoğunluğu ve sıcaklık için sonuçlar elde edilmiştir.

Hall ve Colclaser [27], tarafından kullanılan model, borulu KOYP'ler için geçici bir tek boyutlu modeldir. Modelle, sıcaklık ve akım yoğunluğunun dağılımları hesaplanmıştır. KOYP'nin yük bakımından ani değişikliklere olan tepkisini araştırılmışlardır.

Gemmen ve Leise [28], tek boyutlu bir modeli geliştirmiş ve burada değişimlerin sadece reaktan akışı yönünde meydana geldiğini öngörmüşlerdir.

Standaert ve diğerkleri [29], yakıt pillerinin tek boyutlu modellemesi için bir analitik yöntem geliştirmişlerdir. Reaktanların akım yönü boyunca akım ve sıcaklık değişimleri için analitik ifadeler geliştirmişlerdir.

Yuan ve diğerkleri [30], içeri akan yakıt kanallarını tamamen gelişmiş akış şartları ile simüle etmişlerdir. Farklı çalışma şartları için sürtünme faktörlerini ve Nusselt sayılarını belirlemişlerdir.

Schichlein ve diğeri [31], KOYP'lerin empedans davranışını belirlemek için kontrol teorisi kullanılarak geliştirilen tamamen deneylere dayanan bir pil modeli kullanmışlardır. Aynı zamanda pil seviyesinde, yakıt pillerinin uzun vadeli performans degradasyonunu tahmin etmek için modeller de mevcuttur.

Huang ve Reifsnider [32], deneyleri kullanarak tespit edilen model parametrelerini de kullanan KOYP'nin uzun vadeli davranışını modellemek için bir yaklaşım önermişlerdir.

Inui ve diğeri [33], bir düzlemsel KOYP için hava kullanımı ve gaz giriş sıcaklığı için çalışma parametrelerini sayısal olarak optimize etmişlerdir. Her bir ortalama akım yoğunluğu için bu optimum çalışma parametrelerini kullanan yeni bir pil sıcaklığı kontrol yöntemi de önerilmiştir.

Iwata ve diğeri [34], düzlemsel tip KOYP için bir, iki ve üç boyutlu simülasyon programı geliştirmişlerdir. Akış yönü boyunca sıcaklık ve akım yoğunluğu dağılımları elde edilmiştir. Adyabatik sınır koşullarında elde edilen simülasyon değerleri, akış yönü boyunca sıcaklık artışlarının ve sıcaklık profilinin karşı akış durumunda yakıt giriş tarafına yakın bir kesitte maksimum değere sahip olduğu sonucu elde edilmiştir.

Apfel ve diğeri [35], KOYP sistemleri için hem sabit çalışma şartları hem de geçişler esnasında sistem parametrelerinin araştırılmasını sağlayan bir sonlu eleman simülasyonu kullanmışlardır. Böylelikle KOYP sistemlerinin çalışma şartlarındaki tasarım ve kontrol stratejilerinin uygun bir şekilde belirlenmesi sağlanmıştır.

Damm ve Fedorov [36], Hernandez-Pacheco ve diğeri [37], Leah ve diğeri [38], Aguiar ve diğ. [39], Selimovic ve diğeri [40], Stiller ve diğeri [41]), katı oksit yakıt pilinin modellenmesi hakkında çok fazla çalışma yürütmüşlerdir. Birçok araştırmacı, farklı çalışma koşulları ve tasarım parametreleri altında katı oksit yakıt pilinin performansını araştırmıştır. Hagen ve diğeri [42], Mandin ve diğeri [43], Koch ve diğeri [44], farklı çalışma koşulları altında bir KOYP performansını ve degradasyonunu araştırmışlardır. Stambouli ve Traversa [45], KOYP'nin tasarımı ve çalışması ile yakıt pili teknolojilerini incelemişlerdir.

Hall ve Colclaser [46], elektrokimyasal, ısıl ve kütle akış elemanlarını içeren borulu bir katı oksit yakıt pilinin geçiş işini simüle etmek için bir model geliştirmişlerdir.

Hanke ve diğerleri [47], yakıt pili sisteminin tasarımı ve simülasyonu için kullanılabilen kompleks bir modelleme tekniğini geliştirmişlerdir. Bu modelde, kimya mühendisleri için ağ teorisi kullanılarak, hidrojen ve oksijen ile çalıştırılan proton değişimli membran yakıt pilini kullanılmışlardır.

Son zamanlarda, yakıt pilinin HAD modellemesi ile ilgili çok sayıda makale yayınlanmıştır. HAD modelleme tekniklerinde, akışkan akışını, ısı geçişini, yakıt pilinde kimyasal ve elektro-kimyasal reaksiyonları açıklayan, kısmen farklı denklemler seti FLUENT, FIDAP, CFX ve FEMLAB gibi ticari olarak mevcut yazılım programları kullanarak sayısal olarak çözülmüştür. Achenbach [48], Besset ve diğerleri [49], Bove ve diğerleri [50], Braun [51], Iora ve diğerleri [52], Leah ve diğerleri [53]'de sunulan çalışmalar yakıt pili davranışını simüle etmek için yararlı olan çok boyutlu, zamana bağlı modelleri kullanarak yük değişikliğine bağlı olarak bir düzlemsel KOYP'nin geçici davranışını araştırmışlardır.

Campanari ve Iora [54], düzlemsel bir KOYP'ni sonlu hacimler metodu kullanarak incelemişlerdir. Modelde, ters ve çapraz akış gibi farklı akış koşullardaki ısıl davranışlar araştırılmıştır.

Yakabe ve diğerleri [55], düzlemsel bir KOYP'nin termo-sıvı modeli için STAR-CD yazılımını kullanmışlardır. Çapraz ve ters akış konfigürasyonlarında tek birimli ünite kullanılarak molar gaz bileşimi, sıcaklık, voltaj ve akım yoğunluğu dağılımlarını hesaplamışlardır.

Paşaoğulları ve Wang [56], elektrokimyasal kinetiklerle çok boyutlu gaz dinamiklerini ve bileşenlerin çok bileşenli naklini birleştiren bir 3-D KOYP modelini geliştirmişlerdir. KOYP'nin her yerinde, polarizasyon eğrisi, akış alanı, bileşen konsantrasyonları, potansiyel ve akış katkıları bu model kullanılarak belirlenmişlerdir.

Petruzzi ve diğeri [57], yüksek sıcaklıklı KOYP'ler için bir model geliştirmişlerdir. Matlab programıyla bütün sistem için sıcaklıkların, akımların, elektrik ve ısı güç yoğunluklarının ve gaz konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimini belirleyen bir kod geliştirmişlerdir.

Li ve diğeri [58], çapraz akışlı bir KOYP'ndeki yakıt-hava akış oranı ve yığın voltajındaki kademeli değişikliklerin dinamik performans üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yakıt akış oranındaki kısmi bir artışın performansı arttırdığını, hava akış oranındaki bir düşüşün ise yığın sıcaklığını yükselteceğini ve gaz kullanım oranlarını arttıracığını belirlemişler.

Damm ve Fedorov [59], KOYP için bir indirgenmiş sıralı geçici ısı model geliştirmişlerdir. Burada ısıtma süresi ve maksimum sıcaklık gradyanı hesaplanmıştır. Bunların analizi, sıcak hava akımının hızının artırılmasının ve $Re.Pr$ sayısının azaltılması ile optimum tasarımın elde edildiği ve izin verilen maksimum sıcaklık gradyanları kısıtlaması altında ısıtma süresinin en aza indirildiğini göstermişlerdir.

Ferrari ve diğeri [60], borulu bir KOYP ile geri kazanılmış bir mikro-gaz türbininden meydana gelen sistemin geçici tepkisini araştırmışlardır. KOYP sirkülasyon devresi için dinamik ve toplu hacim ejektör modellerini geliştirmişlerdir.

Rancruel ve von Spakovsky [61], bir 5 kW_e net güç kapasiteli KOYP nin performansını araştırmışlardır. Apfel ve diğeri [62], sabit durum ve geçici çalışma için KOYP sistemlerinin sonlu eleman simülasyonunu geliştirmiştir. Larrain [63], ters akış KOYP'ye geçici simülasyonlar gerçekleştirmiştir. Thorud ve diğeri [64], borulu KOYP için iki boyutlu bir dinamik model geliştirmiştir. Çalışma sonuçları hava kullanımının yük değişiklikleri esnasına sabit olarak ayarlanması gerektiğini göstermiştir.

Bove ve Ubertini [65], her bir pil bileşeninde meydana gelen bütün işlemleri göz önüne alarak 3 boyutlu, zamana dayalı bir KOYP modeli kullanmışlardır. Bu matematiksel model, pil geometrisinden (düzlemsel, borulu) ve (2D, 3D) modelleme

yaklaşımlarından bağımsız olduğundan herhangi bir KOYP için kullanılabilceği ortaya konmuştur.

Hussain ve diğerleri [66], düzlemsel KOYP için genel bir matematiksel model önermişlerdir. Sonuçlar, literatürdeki deneysel araştırmalarla benzerlik göstermiştir.

Lehnert ve diğerleri [67], KOYP'nin çalışması esnasında mekanik bozulma ile sonuçlanabilen homojen olmayan sıcaklık dağılımını incelemişlerdir. Anotun deneysel olarak belirlenen reaksiyon oranlarını ve yapısal özelliklerini kullanarak KOYP anotunu için bir boyutlu(1D) sayısal simülasyon programı geliştirilmiştir. KOYP anotundaki gaz naklinin, içten buhar reformasyonu esnasında tek yapılı sıcaklık profillerine sahip olmak için önemli olduğunu vurgulamışlardır. Yakaba ve diğerleri [68], Ni/YSZ anot destekli KOYP anotunun bir ters akış şablonu için bir çift kanal modelini içeren tek bir ünite geliştirmişlerdir.

Virkar ve diğerleri [69], anot destekli bir KOYP'nin anot tarafındaki aktivasyon ve konsantrasyon kayıpları için Ni/YSZ anot mikro yapısının etkisini araştırmışlardır. Anotun mikro yapısal kontrolünün polarizasyonlar için esas teşkil ettiği sonucuna varmışlardır.

Ji ve diğerleri [70], üç boyutlu(3D) matematiksel bir model geliştirmişlerdir. Sıcaklığın, toplu taşımının, yerel akımın ve güç yoğunluklarının bir düzlemsel KOYP gaz kanalı büyüklüğüne olan etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak, kanal yüksekliği azaltıldığı zaman, daha yüksek ısı ve kütle geçişi katsayıları ile birlikte daha kısa bir akım uzunluğuna bağlı olarak daha yüksek bir pil verimliliği elde etmişlerdir.

Yuan ve diğerleri [71] ve Ji [70], araştırmalarını bir gaz kanalından, bir anottan ve bir ara bağlantıdan meydana gelen bir düzlemsel KOYP'ne ara bağlantıyı ilave ederek geliştirmişlerdir. Analizde ara yüz boyunca katı duvarların, gaz geçirgenliği üzerine ısı sınır koşulları uygulamışlardır.

Gaz akışı ve ısı geçişi, sürtünme faktörlerini ve Nusselt sayılarını göz önüne alınarak araştırılmıştır. Anot karakteristiklerinin ve kanal büyüklüğünün toplu taşıma ve ısı

geçiş için büyük önem arz ettiği gösterilmiştir. Neredeyse bütün KOYP modelleme araştırmalarında bahsedilen Achenbach [72], düzlemsel bir KOYP için matematiksel bir modeli ve bir sayısal simülasyonu ortaya atmıştır. Ancak ara bağlantılar bu araştırmaya dahil edilmemiştir. Chyou ve diğerleri [73], bir düzlemsel KOYP'nin entegre elektrokimyasal ve ısı analizi ile 2D sabit durum modelini kullanmışlardır. Yalıtım malzemesi ve ara bağlantı da hesaba katılmıştır. Farklı akış şablonlarını göz önüne alan düzlemsel KOYP performansı elde edilmiştir. Düzlemsel KOYP'nin ve PEM yakıt pillerinin çift kutuplu plakalarının ara bağlantısı için yeni bir tasarım Li ve diğerleri [74] tarafından geliştirilmiştir. Gaz akış yönüne düşey olarak silindirik akım toplama elemanlarını ilave etmişlerdir. Gaz kanallarının büyüklüğü ve şekli optimize edilmiştir. Tasarlanan PEM plakalarının simülasyon sonuçları, literatürdeki mevcut deneysel araştırmalarından daha yüksek bir performans göstermiştir.

Iwata ve diğerleri [75], ters akış (2D) ve çapraz akış (3D) konfigürasyonları ile düzlemsel bir KOYP içindeki sıcaklık ve akım yoğunluğu dağılımlarını incelemişlerdir. Birim pilin üst ve alt yüzeylerinin adyabatik yüzeyler olduğu varsayıldığı zaman, bir KOYP yığınının içindeki merkezi pillere karşılık gelecek şekilde sıcaklık artışı bütün akış konfigürasyonlarında tespit edilmiştir. Ancak, yükseltilmiş çalışma basıncı tarafından buna baskı yapılmıştır. Diğer yandan, pil dış yüzeylerindeki ısı geçişi göz önüne alınarak modellendiği zaman, fırın içindeki bir KOYP'ye karşılık gelecek şekilde, neredeyse düz sıcaklık profilleri gözlemlenmiştir. Costamagna [76] bütünleşik ön ısıtıcı sistemleri ile birlikte sayısal olarak bir düzlemsel KOYP'yi araştırmıştır. Onların modeli, Iwata ve diğerlerinin [75] araştırmasının sonucunun tam aksine çalışma basıncını arttırmadan pil boyunca tek yapılı bir gradyan sunmuşlardır.

Lockett ve diğerleri [77], ısı kontrolün üzerine bir deneysel ünite için 20 mikro tüpten meydana gelen bir borulu KOYP yığınınını kullanmışlardır. Sayısal analizde tekli mikro tüplerinin üzerine akıcı madde ilave edilerek kullanılmıştır. Ancak, deneysel ve sayısal analizin karşılaştırması verilmemiştir. Burt ve diğerleri [78], sayısal olarak 5 pili bulunan bir düzlemsel KOYP yığınınının içindeki voltajın pilden pile değişimini keşfetmiştir. Yayılan ısı geçişi modunun daha yüksek pil performansı için esas teşkil eden tek yapılı bir sıcaklık dağılımını verdiğini bulmuşlardır.

Tanaka ve diğeri [79], pil performansının çalışma koşullarına olan bağımlılığını doğrulamak amacıyla düzlemsel bir KOYP yığını için sayısal simülasyonları araştırmışlardır. Model, yüksek sıcaklık işlemi için önemli olan yayınımla ısı geçişini de içermektedir. Pil voltajı üzerinde çevre sıcaklığının etkisini bütün yığını kontrol eden bir 3D simülasyonu ile araştırmışlardır. Bir alternatif yığın seviyesi yaklaşımı Recknagel ve diğeri [80] tarafından sunulmuştur. Burada PEN'ler, ara bağlantılar ve gaz sızdırmazlıkları farklı akış şablonları için 3D olarak modellenmiştir. Diğer ısı geçişi şekillerine göre daha önemsiz olmasına bağlı olarak ışıının etkisi ihmal edilmiştir. İlgili alanın duvarlarının adyabatik yüzeyler olduğu varsayılmıştır ve termo-akışkan hesaplamaları için STAR-CD yazılımı kullanılmıştır. Farklı akış şablonları için akım ve sıcaklık dağılımları elde edilmiştir.

Murthy ve Federov [81], bir monolitik KOYP için ışıını araştırmışlardır. Ana geçerli denklemler FLUENT yazılımı tarafından çözülmüştür. Ancak ışıını için yeni bir kod geliştirilmiştir. Sayısal sonuçlar, ışıını süresinin ilave edilmesinin, monolitik pil içindeki tek yapılı sıcaklık dağılımından gelen daha yüksek pil potansiyeli ile sonuçlandığını göstermiştir. Bununla birlikte Daun ve diğeri [82], ışıının etkisinin düzlemsel KOYP elektroliti ve elektrotlar için çok küçük olduğunu göstermiştir. Xue ve diğeri [83] tarafından borulu KOYP tekli pil için yapılan benzer bir araştırma da ışıını süresinin taşınım süresi ile karşılaştırıldığında ihmal edilebileceğini göstermiştir. Diğer yandan, Damm ve Federov [84] tarafından bir borulu pil için yapılan sayısal araştırma, doğru sıcaklık değişimlerinin ve pil voltajlarının elde edilmesi için ışıını etkilerinin önem arz ettiğini göstermiştir.

Başlangıç ve kapatma esnasında KOYP'deki sıcaklık değişimlerini sayısal olarak araştırmıştır. Diğer yandan, önemli çalışma parametrelerinden biri olan farklı yük koşulları altında düzlemsel KOYP'nin içindeki sıcaklık gradyanı, Inui ve diğeri [85] tarafından araştırılmıştır. Her bir ortalama akım yoğunluğu için havanın kullanımının ve giriş yeri gaz sıcaklığının optimizasyonuna dayanan yeni bir pil sıcaklığı kontrol yönetimi önermişlerdir. Çapraz ve ters akım türü piller için simülasyon sonuçları, pilin içindeki sıcaklık değişiminin baskılandığını, bu yüzden bu yeni yöntemin KOYP'lerin geçerli yük koşullar altında çalışmasını sağladığını göstermiştir.

Araştırmacıların bazıları, halen dünyadaki bazı şirketler tarafından geliştirilme aşamasında olan KOYP'lerin modellenmesine odaklanmıştır. Bunlardan biri, birinci sınıf arabalarda kullanım için bir yardımcı güç ünitesi (APU) olarak BMW AG yüksek sıcaklıklı KOYP üzerinde Petruzzi ve diğerleri [86] tarafından gerçekleştirilen bir 3D sayısal araştırmasıdır. Simülasyon kodu, MATLAB'ta geliştirilmiştir ve KOYP sistem davranışları ısıtma, soğutma, yükleme ve hareketsiz durumlar esnasında araştırılmıştır. Lu ve diğerleri [87] tarafından yapılan araştırma, Siemens Westinghouse tarafından geliştirilen yeni bir tasarım olan düz tüplü yüksek güç yoğunluklu KOYP'yi sayısal olarak araştırmıştır. Akımla birlikte sıcaklığın, konsantrasyonun ve akış alanının değişimi verilmiştir. Bunlar borulu KOYP'nin genel simülasyonu ve optimizasyonu için bir model önermiştir.

Haberman ve Young [88], Rolls Royce tarafından geliştirilen bütünleşik düzlemsel KOYP yoluyla 3D sabit durum hava akışını araştırmıştır. Sanchez ve diğerleri [89], bir dahili metan doğrudan reforme edici borulu KOYP modellemesini sunmuşlar, ancak Sang ve diğerleri performansını tahmin etmek için borulu KOYP'lerin metan yakıtlı dolaylı dahili reforme edici demetleri için bir 2D model geliştirmişlerdir. Chan ve Ding [90], ısı değiştiricili, buharlaştırıcı, reforme edici, karıştırıcı, boru hattı ve yakıt pili ünitesinden meydana gelen bir metan yakıtlı KOYP güç istasyonunu araştırmışlardır. Sistem bileşenleri için matematiksel modeller sunmuşlardır. Suwanwarangkul ve diğerleri [91], deneysel ve sayısal olarak sentez gazı yakıtlı KOYP'yi analiz etmişlerdir. Monder ve diğerleri [92] tarafından yapılan benzer bir araştırmada da hidrojen sülfür yakıtlı KOYP ile ilgilidir.

BÖLÜM 3. YAKIT PİLLERİ

3.1. Giriş

Bu bölüm, yakıt pili teknolojisinin kısa bir özetinden oluşmaktadır. Öncelikle, yakıt pillerinin temel çalışma prensipleri kısaca açıklanacaktır. Ardından, yakıt pili çeşitlerinin ve bunların karakteristiklerinin genel bir açıklaması yapılmaktadır.

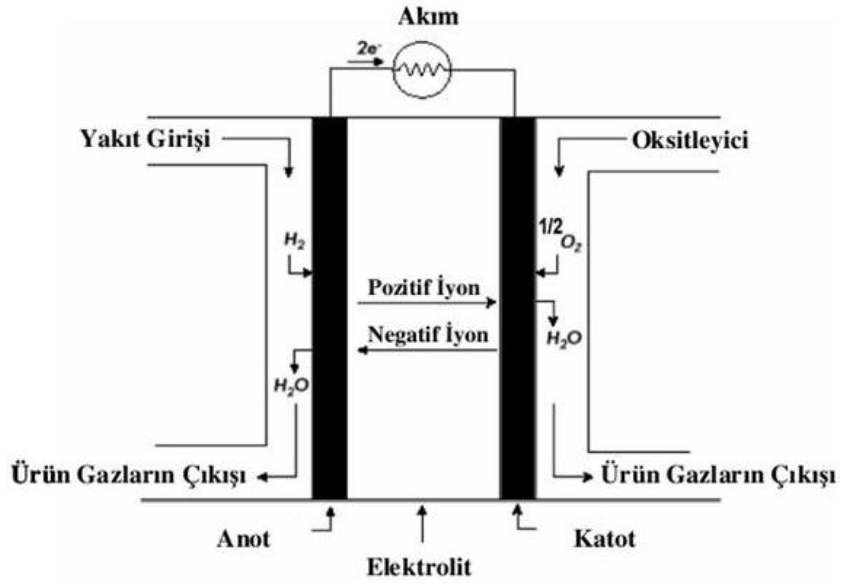
Çoğu yakıt pilinin temel fiziksel yapısı ya da konstrüksiyonu, her iki tarafta poroz anot ve katot elektrotları ile temas halinde olan bir elektrolit tabakasından meydana gelir. İki bölmeli yakıt pilinde, bir yakıt anota girer ve bir oksidan katota girer. Bunlar seçici olarak iletken bir elektrolit ile ayrılır. Elektrolit içinden iletim, yakıt piline dayanarak, anottan katota ya da katottan anota olmak üzere herhangi bir yönde meydana gelebilir. Yakıt pili seçilmiş bileşenlerin iletilmesi için tasarlanabilir. Bu yük taşıyıcıları H^+ , CO_3^{2-} , O^{2-} , OH^- , ve benzerlerini içerir. Belirli bir türün iletilmesine izin vermek için tasarlanmış olan belirli bir yakıt pilinin kullanılması halinde, oksidanın ya da yakıtın katotta ya da anotta, sırasıyla, ilgili yük taşıyıcı türlerine dönüştürülmesi gerekmektedir. Enzimatik ya da biyolojik yakıt pilleri, organik yakıtların ve çeşitli yük taşıyıcılarının kullanılmasıyla geliştirilmiştir. Tablo 3.1, yakıt pili çeşitleri ve yakıt pillerinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonları göstermektedir [93].

Tablo 3.1. Yakıt pillerindeki elektrokimyasal reaksiyonlar ve şarj taşıyıcıları

Yakıt Pili	Elektrolit yoluyla şarj taşıyıcısı	Anot reaksiyonu	Katot reaksiyonu
Doğrudan karbon (DKYP)	O^{2-}	$C + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Polimer elektrolit (PEYP)	H^+	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Fosforik asit (FAYP)	H^+	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Alkalın (AYP)	OH^-	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
Eriyik karbonat (EKYP)	CO_3^{2-}	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Katı oksit (KOYP)	O^{2-}	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

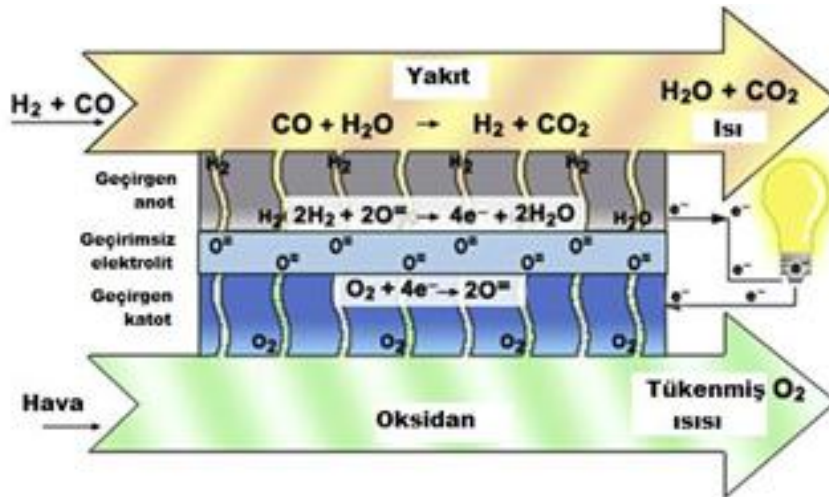
Tipik bir proton ileten yakıt pilinde, gazlı yakıtlar devamlı olarak anot ((-) elektrot) kısmına ve bir oksidan (örn., havadan gelen O_2) devamlı olarak katot ((+) elektrot) kısmına beslenir. Bir katalizörün yardımıyla, hidrojen atomu, katota farklı yollardan ilerleyen bir protona (H^+) ve bir elektrona (e^-) oksitlenir. Proton elektrolitin içinden geçer. Elektronlar, O^{2-} oluşturmak için katota geri dönmeden önce kullanılabilir bir akım üretir. Ardından oksijen iyonu, bir su molekülü oluşturmak için protonla tekrar birleşir.

Şekil 3.1, tipik bir katı oksitli yakıt pilinin (KOYP) nasıl çalıştığını gösteren basitleştirilmiş bir diyagramdır. Katı haldeki KOYP, bir oksijen iyonu iletkenidir. Oksijen anyonu, elektrolit boyunca katottan anota iletilir, burada elektrokimyasal olarak bir yakıtla, tipik olarak H_2 ya da CO ile tepkimeye girer ve sırasıyla H_2O ve CO_2 üretir.

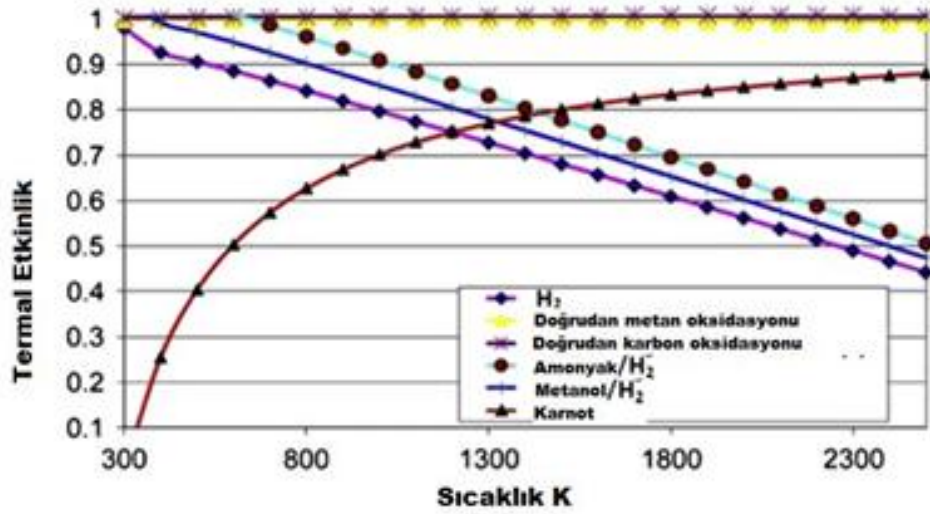


Şekil 3.1. Bir yakıt pili hücresinin şematik gösterimi

Pratik açıdan, yakıtın doğrudan oksidasyonu dönüşüm için en etkili yaklaşımdır. Çünkü ilişkili ısı kayıpları ile yakıtı yeniden meydana getirme işleminin adımlarından kaçınılmazdır. Şekil 3.2, hidrojen oksidasyonu, amonyak oksidasyonu, metanol oksidasyonu, doğrudan metan oksidasyonu ve doğrudan katı karbon (grafit) oksidasyonu olmak üzere beş anotik reaksiyon için yakıt pili özgün ısı etkinliği göstermektedir.



Şekil 3.2. KOYP tasarımı ve çalışması



Şekil 3.3. Değişik sıcaklıklardaki değişik yakıtlar ve oksijen için yakıt pili iç ısıl etkinliği

İlk yakıt pilleri, ticari kullanım için fazla pahalıydı. Yirminci yüzyılın başlarında daha düşük maliyetli içten yanmalı motorların geliştirilmesiyle birlikte yakıt pillerinin popülaritesi azaldı. NASA uzay uçuşları için yüksek oranda etkili bir güç kaynağı aradığı ve yakıt pilleri için bazı uygulamaları gösterdiği zaman yakıt pillerinin keşfinin üzerinde 120 yıl geçmişti. Bu girişimin ardından, sanayi yakıt pillerinin ticari potansiyelini anlamaya başlamıştır. Teknik, sosyal ve ekonomik yollarla teşvik edilerek ve hükümetlerin desteği ile birlikte, yakıt pili teknolojisinin araştırması ve geliştirmesi teşvik edilmiş ve dünya çapındaki birçok şirket ve araştırma merkezi bu teknolojiyle ilgilenmiştir [93].

Petrol, kömür ve nükleer kaynaklarla, büyüyen enerji talebiyle ilgili çevresel, ekonomik ve politik konulara bağlı olarak; yakıt pilleri üstün karakteristikleri ve doğa dostu çalışması sayesinde sınırsız sayıda uygulama için vaat edici alternatif olarak görülmektedir. Birçok potansiyel yarara rağmen, yakıt pillerinin ticari tüketimi halen yüksek maliyet ve hidrojen alt yapılarının yoksunluğu gibi çok sayıda zorlukla karşı karşıyadır. Ancak, en azından dağıtılmış güç üretimi ve uzak sistemler alanlarında seri üretim başladığı zaman yakıt pillerinin ekonomik olarak uygun olması beklenmektedir.

3.2. Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması

Yakıt pilleri, düzlemsel, borulu, radyal ve benzeri gibi birçok geometriyi içerecek şekilde ve birçok yakıt ve elektrolit yük taşıyıcısı kullanılarak tekli bölme, ikili bölme ve benzeri gibi çeşitli tiplerde tasarlanabilir. Yakıt pili türlerinin sınıflandırılması, pillerin içinde kullanılan elektrolitin türü, yük taşıyıcısı ve çalışma sıcaklığına göre yapılır. Düşük sıcaklıklı yakıt pillerinde (PEYP, AYP ve FAYP), anotta ve katotta reaksiyon oranlarını sağlamak için soy metal elektrokatalistleri kullanılır. PEYP tipi yakıt pilleri için H₂ tek kabul edilebilir yakıttır. Yüksek sıcaklıklı yakıt pilleriyle (EKYP ve KOYP) birlikte, kataliz gereksinimleri azaltılır ve potansiyel yakıtların sayısı artar. Biyolojik ve enzimatik yakıt pilleri gibi diğer yakıt pili türleri burada belirtilmemiştir. Tablo 3.2'de, çeşitli yakıt pilleri için kullanılan malzemeler gösterilmiştir [93].

Tablo 3.2. Gerçekleştirilen ve şu anda kullanım ve geliştirme aşamasında olan farklı yakıt pilleri

	AYP (Alkalin)	PEYP (Polimer Elektrolit Membran)	DMYP (Doğrudan Metanol)	FAYP (Fosforik Asit)	EKYP (Eriyik Karbonat)	KOYP (Katı Oksit)
<i>Operasyon sıcaklığı (°C)</i>	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000 düşük sıcaklık (500-600) mümkün
<i>Anot reaksiyonu</i>	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^2 \rightarrow H_2O + 2e^-$
<i>Katot reaksiyonu</i>	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$3/2 O_2 + 6 H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
<i>Uygulamalar</i>	Ulaşım Uzay Askeriye Enerji depolama sistemleri		Merkezi olmayan sabit güç sistemleri için kombine ısı ve güç		Merkezi olmayan sabit güç sistemleri ve ulaşım için kombine ısı ve güç (trenler, gemiler,...)	
<i>Gerçekleştirilen Güç</i>	Küçük santraller 5-150kW modüler	Küçük santraller 5- 150kW modüler	Küçük santraller 5kW	Küçük – orta ebatlı santraller 50kW- 11MW	Küçük elektrik santralleri 100-kW-2 MW	Küçük elektrik santralleri 100- 250kW
<i>Elektrolit eki Yük Taşıyıcısı</i>	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻

3.3. Yakıt Pillerinin Çeşitleri

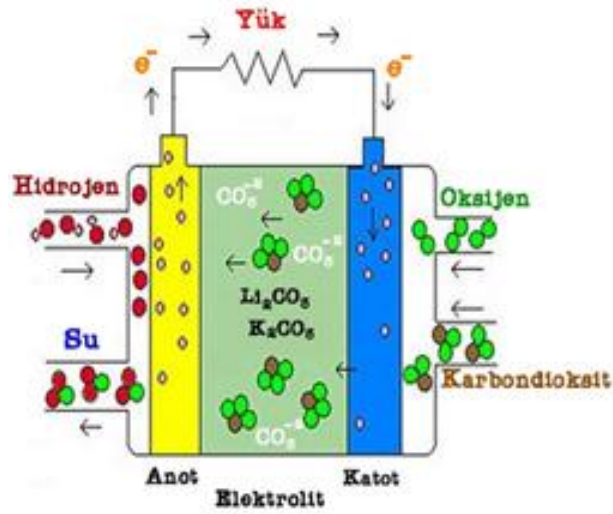
Bu alt bölümde yakıt pillerinin çeşitleri yer almaktadır. Tezin ana konusunu oluşturan KOYP'leri ise ayrı bir alt bölüm olarak bölüm 3.4'de verilecektir.

3.3.1. Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP)

Bu yakıt pilindeki elektrolit, genellikle LiAlO_2 'nin bir seramik matrisinde tutulan alkali karbonatların bir kombinasyonudur. Yakıt pili 600°C ila 700°C ' sıcaklıkları arasında çalışır. Burada alkali karbonatlar, yüksek oranda iletken bir eriyik tuzu meydana getirir ve karbonat iyonları, iyonik iletimi sağlar. EKYP'lerdeki yüksek çalışma sıcaklıklarında Ni (anot) ve nikel oksit (katot), reaksiyonu desteklemek için yeterlidir. Soy metallere ise gerek yoktur [94].

Eriyik karbonat yakıt pili, Şekil 3.4'te gösterildiği gibi, yaklaşık olarak 650°C 'de (1200°F) çalışır. Karbonat elektrolitinin yeterli iletkenliğini sağlamak için yüksek çalışma sıcaklığı gereklidir. Yüksek sıcaklıkta çalışan bu tip yakıt pillerinde, pil elektrokimyasal oksidasyonu ya da indirgeme işlemleri için soy metal katalizörlerinin gerekli olmaması bir avantajdır.

Eriyik karbonat yakıt pilleri doğal gaz, kömür bazlı elektrik santrallerinin elektrik şebekeleri ve askeri uygulamalar için geliştirilmektedir. Avrupa ve Japonya'da Yakıt Pili Enerjisi (YPE) teknolojisini yakından takip eden birçok şirket bulunmaktadır. MTU Friedrichshafen, Ansaldo (İtalya) ve Ishikawajima-Harima Heavy Industries (Japonya) şirketleri bunlardan bazılarıdır.



Şekil 3.4. Eriyik karbonat yakıt pillerinin çalışma ilkeleri

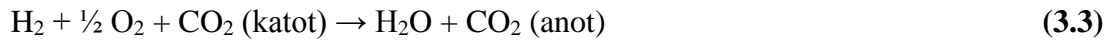
EKYP'nin elektrokimyasal reaksiyonları:



Katotta aşağıdaki gibidir:



Genel pil reaksiyonu aşağıdaki gibidir:

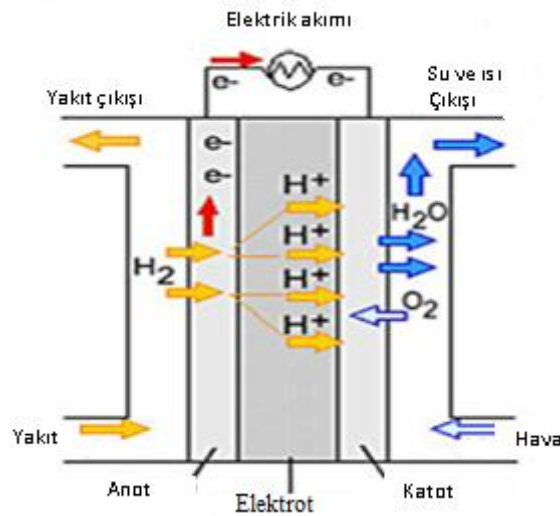


Bunun yanı sıra reaksiyon H_2 ve O_2 içerir ve böylece H_2O üretir. Denklem (3.1), CO_3^{2-} iyonu vasıtasıyla katot gaz akışından anot gaz akışına CO_2 'nin bir geçişini gösterir, burada 1 mol CO_2 iki yük Faraday'ı ya da 2 gram mol elektron ile birlikte transfer edilir.

Katotta CO_2 ihtiyacı, 1) CO_2 'yi anot çıkış gazından katot giriş gazına (CO_2 transfer cihazı) transfer edecek, 2) katot giriş yeri gazıyla doğrudan karıştırılan anot egzoz gazının yanması ile CO_2 'yi üretecek, ya da 3) bir alternatif kaynaktan CO_2 'yi tedarik edecek bazı şemaları gerektirir. Bir EKYP'de anotta üretilen CO_2 'nin katota yönlendirilmesi (pilin dışında) olağan bir uygulamadır [94].

3.3.2. Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP)

Fosforik asit yakıt pili (Şekil 3.5), şimdiye kadar, ticari geliştirme bakımından en ileri düzeydeki sistemdir. Esasen yayılmış elektrik santralleri ile şantiye üzerindeki üretici santraller arasında değişen sabit elektrik santrallerinde kullanılır. FAYP'lere dayanan elektrik santralleri, 0.2 – 20 MW arasında değişen çıktılarla dünya çapında şehirlere, alışveriş merkezlerine ve hastanelere elektrik, ısı ve sıcak su tedarik etmek için inşa edilmektedir [95].



Şekil 3.5. Bir fosforik asit yakıt pilindeki reaksiyonların şematik bir temsili

FAYP'lerin avantajları ve muhtemelen de bunların ticari sistemlerdeki daha erken tüketilmesiyle ilgili ana faktörler, bunların basit yapısı, ısıl, kimyasal ve elektrokimyasal stabilitesi ve çalışma sıcaklıklarındaki (150 – 200 °C) düşük elektrolit uçuculuğudur.

Erken geliştirme aşamalarında, bazı pil bileşenlerinin korozyonunu önlemek için seyreltilmiş asit kullanılmıştır. Bugünlerde, pil yapımı için mevcut geliştirilmiş malzemelerle birlikte, asit konsantrasyonu %85'in üzerindedir. Asit genellikle bir SiC-bazlı matriste stabilize edilmiştir. Asidin daha yüksek konsantrasyonu elektrolitin iletkenliğini artırır ve karbon destekli elektrotların korozyonunu azaltır.

1980'lerde, taşıt uygulamaları için birçok grup FAYP'lerin kullanım olanağını aramıştır. 1990'larda FAYP'ler üzerindeki daha fazla çalışmalar, elektrot

reaksiyonlarının, sistem tasarımlarının ve elbette ki değerli ticari sistemlerin inşa edilmesi amacıyla yönelik iç görüşleri beraberinde getirmiştir.

FAYP'deki anot ve katot reaksiyonları PEM'deki reaksiyonların aynısıdır. FAYP'deki anot ve katot reaksiyonları (3.4) ve (3.5) denklemleri ile ifade edilir. FAYP'deki katot reaksiyonu yüksek çalışma sıcaklıklarından dolayı PEM tipi yakıt pillerindeki reaksiyonlardan hızlıdır.

Anot:



Katot:



FAYP'lerde, bir sıvı elektrolit kullanıldığı için bir hidrofobik destekleme tabakasına sahip olunması çok önemlidir. Hidrofobisiteyi tedarik etmek için, destekleme tabakası bir PTFE solüsyonunun içine batırılabilir. Katalizör tabakasının aynı zamanda gözenek taşmasının da önlenmesi gerekir ki bu da elektrotun PTFE ile bağlanmasıyla elde edilebilir. Bununla birlikte, elektrodun içinde optimum PTFE miktarının bulunması zordur çünkü düşük ıslatılabilirlik (ve iyi gaz difüzyonu) ve yüksek ıslatılabilirlik (ve zayıf gaz difüzyonu) arasında iyi bir denge mevcuttur [95].

Aynı voltajda, PtWO₃'ten yapılan elektrotlarla düz Pt/C'ninkinden yaklaşık olarak iki katı akım yoğunluğu elde edilmektedir. Bununla birlikte, WO₃'ün ilave edilmesinin sadece elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanında bir artışı indüklediği görülmüştür ki bu da performanstaki artış anlamına gelmektedir.

3.3.3. Polimer elektrolit yakıt pilleri (PEYP)

Bir PEYP, iki elektrot ve akım kolektörü arasında sandviç yapılan bir polimer elektrolit membranından meydana gelmektedir. Anotun, elektrolitin ve katotun kombinasyonuna membran elektrot tertibatı (MEA) adı verilmektedir. Elektrotlar tipik olarak sadece katalizör tabakasına gazları tedarik etmekle kalmayan aynı zamanda katı matris vasıtasıyla elektronları akım kolektörüne ileten katalitik olarak aktif noktanın

(katalizör tabakasının) ve bir gözenekli ortamın (gaz yayma tabakası) kombinasyonudur. MEA, pilin bütünlüğünü muhafaza etmek için akım kolektörleri tarafından baskılanır. MEA ile montajlandığı zaman, oluklu akım kolektörü yapısı gaz kanalları olarak işlev görür [96].

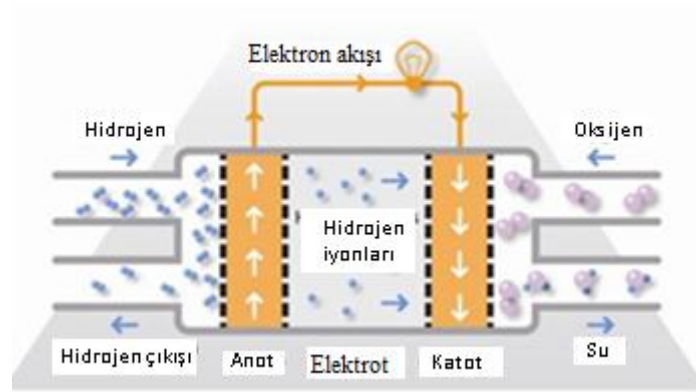
Yakıt pili çalışmasını gösteren tipik bir PEYP şematiği, Şekil 3.6'de gösterilmiş olup, PEYP çalışma esnasında iki yarı reaksiyon meydana gelir: anot katalizör tabakasında hidrojen oksidasyonu reaksiyonu (HOR) ve katot katalizör tabakasında oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR).

Tablo 3.3. PEYP'de anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar

Anot:	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
Katot:	$\frac{1}{2} 2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Anota taşınan hidrojen, protona ve elektrona ayrışır. Protonlar membranın içinden katot tarafına transfer edilir. Diğer yandan elektronlar, su meydana getirmek için oksijenle tepkimeye girdikleri katota ulaşmak için dış devreyi izler. KOYP'lerin tam aksine, PEYP'lerdeki katotta su meydana gelir.

Polimer membran sınırlamalarına bağlı olarak çalışma sıcaklıkları düşük olduğu için, kojenerasyon uygulamalarında üretilen ısı kullanılamaz. PEYP'nin düşük sıcaklıkta, sistem bileşenlerindeki daha az aşınmaya bağlı olarak daha kısa ısınma süresi ve daha iyi dayanıklılık nedeniyle çabuk başlangıçlara izin verir. Ancak, çalışma sıcaklıkları sistemlerin maliyetini arttırdığı için reaksiyonları desteklemek için yüksek Pt katalizör yüklemelerine gerek vardır. Dahası katalizör kirliliklere duyarlıdır, bu yüzden saf hidrojen yakıtı gerekir.

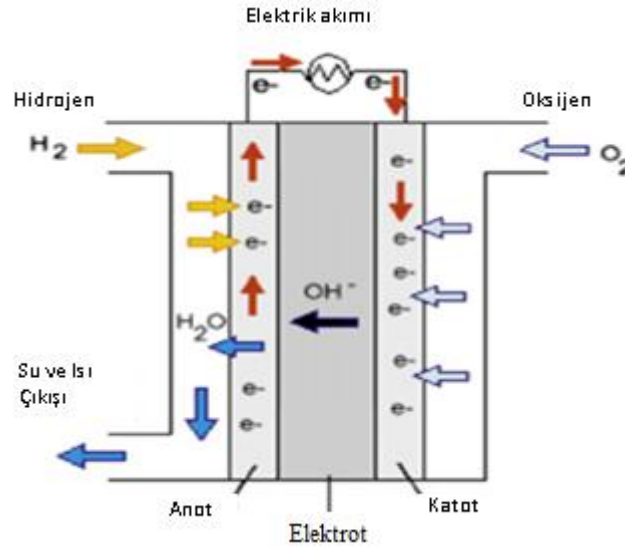


Şekil 3.6. Bir PEYP'nin şematığı

Hızlı başlangıç süresi, oryantasyona düşük duyarlılık ve tercih edilebilen güç-ağırlık oranı sebebiyle PEYP'lerin ulaşım uygulamalarında kullanılması tercih edilir. Şu anda, hidrojen depolaması PEYP'lerin taşıtlarda kullanımını sınırlayan teknoloji sorunlarından biridir. Çünkü hidrojen tanklarının (ve taşıt için depolamanın diğer zorlayıcı formlarının) düşük enerji yoğunluğu yüzünden taşıtın benzinle çalışan arabalarla aynı mesafeyi gitmesini zorlaştırır. Metanol ya da doğal gaz gibi daha yüksek enerji yoğunluklu sıvılar yerine hidrojenin kullanılması durumunda, tasarımın maliyetini, bakım gerekliliklerini ve karmaşıklığını arttıran taşıt içi reforme edicilerin kullanılması gerekir [96].

3.3.4. Alkali yakıt pili (AYP)

AYP, bütün yakıt pillerinin en yüksek elektriksel verimliliklerini sergileme avantajına sahiptir. Ancak çoğu uygulamalarda sadece saf gazlarla düzgün bir şekilde çalışır. AYP'de kullanılan KOH elektroliti (genellikle ağırlık olarak %30 – 45'lik konsantrasyonlarda) asitli yakıt pillerine göre avantaja sahiptir. Oksijen indirgeme kinetikleri, alkalın elektrolitte asitten daha hızlıdır ve bu da AYP'yi özel uygulamalar için çok çekici bir sistem haline getirir. AYP, uzayda kullanılan ilk yakıt pillerinden biri olmuştur. Şekil 3,7'de gösterilen AYP, Apollo görevlerinde, Uzay Mekiği programında kullanılmıştır ve Avrupa Hermes Projesinde kullanılması planlanmıştır [97].



Şekil 3.7. Bir AYP'nin şematik gösterimi

AYP'nin uzay modelleri, KOH'yi stabilize edilmiş bir matriste kullanmıştır. Çünkü bir sıvı elektrolit bu tip uygulamalar için dezavantajlıdır. O zamandan bu yana, KOH kullanılırken çok daha uzun bir çalışma ömrünün elde edilebileceği tespit edilmiştir. Sistemde dolaşan bir sıvı elektrolit gaz kaçağına karşı iyi bir bariyer sağlar ve pilin ya da yığının içinde bir soğutma sıvısı olarak kullanılabilir. Sıvı elektrolit ile çalışan ilk AYP 1970'lerde K. Kordesch tarafından gündeme getirilmiştir. Bir hidrojen hava AYP'sini, bir hibrit taşıtın içindeki kurşun asit bataryası ile kombine etmiştir. İşlemlerin arasında, bütün pil, KOH elektrolitinin drenajı ile kapatılmıştır. Bu, ömür beklentisini aşırı derecede arttırmıştır. Çünkü normalde pil hiçbir yük altında değilken (açık devre), pil voltajı çok yüksektir. Bu yüksek voltajlar, matrisi/elektroliti yok edebilen karbonatlar üreten karbon oksidasyon işlemlerini indükleyebilir. Elektroliti yok edebilen karbonatların oluşumu, AYP'lerdeki en önemli sorunlardan biridir. Genel olarak, havadaki CO₂'nin ve karbon desteğinin reaksiyonu tarafından oluşturulan CO₂'nin, aşağıdaki reaksiyonda elektrolit ile etkileştiği kabul edilmektedir:



Karbonatların oluşumu, elektrolit açısından yıkıcıdır ve pil performansı hızlı bir şekilde azalır. Bu problemi çözenin bir yolu da önceden bir stabilize edilmiş matris kullanmak yerine KOH'nin sirküle edilmesiyle önerilmiştir. Bu yolla elektrolit,

döngüler arasında sistemin dışına pompalanabilir. Bu durum karbonatların yapılandırılmasını önler.

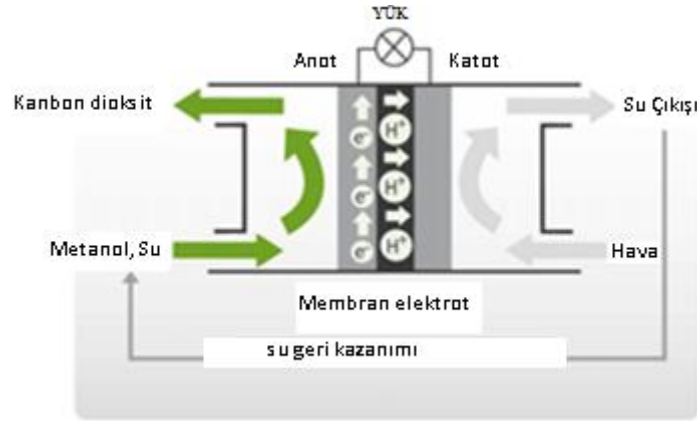
CO₂, hidrojen beslemesinden ve hava akımından bir demir sünger sistemi kullanılarak maliyetli bir şekilde çıkarılabilir. Bu işlem çoğu NH₃ üretim tesislerinde aynı amaç için kullanılmıştır ve AYP uygulamalarında kullanılabilir. CO₂'yi çıkarmak için diğer işlemler salınımlı emilim ya da su-gaz değişimi reaksiyonu olup, bunların her ikisi de yakıt pili sistemlerinde kullanılmaktadır [97].

3.3.5. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)

Bu türden yakıt pilleri de, PEYP'ye benzer şekilde bir proton iletken membranı kullanır. PEYP ve DMYP arasındaki ana fark, beslemeden önce metanolün reforme edilmesi yerine yakıt piline doğrudan metanolün beslenmesidir. Anotta ve katotta meydana gelen reaksiyonlar ve genel reaksiyon sırasıyla Denklemler (3.7)-(3.9)'da verilmiştir.



DMYP'nin (Şekil 3.8) ana avantajları: a) halihazırda mevcut ve daha az pahalı bir yakıt olan metanolün yakıt olarak kullanımı, b) metanolün yüksek enerji yoğunluğu ve c) kullanımının basit ve yeniden doldurulmasının çok çabuk olmasıdır [98].



Şekil 3.8. Bir DMYP'nin şematik gösterimi

DMYP'nin ana dezavantajı, metanol oksidasyonunun yavaş reaksiyon kinetikleridir ve bu da verilen bir büyüklük için daha düşük bir güçle sonuçlanır. İkinci büyük problem yakıt geçişidir; DMYP'nin polimer membranı metanol için geçirgendir yani elektrolitin içinden geçerek anottan katoda yayılabilir. Bu yüzden, geçirilen yakıt boşa gider ve bu da üretilen elektronların miktarını azaltacaktır. Bu aynı zamanda pil voltajını ve bu yüzden pil performansını da azaltacaktır. Metanol permeasyon oranını en aza indirmek için kullanılan mevcut yaklaşım, performans kaybına rağmen metanol konsantrasyonunun ağırlık olarak yaklaşık %5 ile sınırlandırılmasıdır.

3.4. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)

Katı oksit yakıt pili ile ilgili çalışmaların başlangıcı 18. yüzyılın sonlarına ve oksijen iyonu iletkenleri hakkında Walther Nernst tarafından yapılan çalışmaya kadar izlenebilir. Walther Nernst, bir katı hal iyonik nakil ortamı konseptini ortaya atmış ve KOYP malzemelerindeki çoğu elektrolitler, yitriya (Y_2O_3) ile stabilize edilen aynı zirkonyum seramiğinden (ZrO_2) meydana gelmiştir. Malzeme, yaklaşık $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde bir sıcaklıkta oksijen iyonları (O^{2-}) bakımından iletken hale gelir. Bununla birlikte, katı oksit yakıt pili, çoğu başka yakıt pilleri gibi, 19. yüzyıl boyunca diğer güç sistemleri kadar hızlı bir şekilde ilerlememiştir. KOYP teknolojisi, katı polimer yakıt pili (KPYP), doğrudan metanol yakıt pili (DMYP), fosforik asit yakıt pili (FAYP) ve eriyik karbonatlı yakıt pili (EKYP) olmak üzere 4 diğer yakıt pili türü ile birlikte 1960'larda kullanılmaya başlanmıştır. Bu yeni teknolojiler etkili gücü temsil etmiştir. Ancak bir maliyeti de beraberinde getirmiştir. Dolayısıyla, pahalı olmayan petrol yakıtlarının yetersizliği ve kesin olmayışı ile birleştirildiğinde enerji taleplerinde son

zamanlarda meydana gelen büyüme etkili bir güç üretimi ihtiyacını yaratmıştır. İronik olarak bunun yakıt pili biliminde bir mikro devrimi uyandırdığı söylenebilir. [99].

Araştırmacılar tarafından ortaya konulan çaba, 1980'lerin başından bu yana katlanarak artmıştır. Katı oksit yakıt pilleri başlığı üzerinde binlerce çalışılması gerekli kısım vardır.

KOYP'leri, yüksek çalışma sıcaklıklarına, yüksek enerji dönüştürme verimliliğine ve sıcak egzoz gazlarına bağlı olarak hareketsiz güç üretici sistemler olarak düşünülmüştür. Siemens Westinghouse bu teknolojinin lideridir. 25kW ila 1MW arasında değişen bir güç çıktısı ile Siemens Westinghouse tarafından kurulmuş çok sayıda KOYP güç istasyonları bulunmaktadır.

Bir KOYP sistemi, etkili, sessiz ve temiz güç tedarik edebildiği için, askeri uygulamalar için kullanılabilir. Kirletici zehirlenmesine karşı düşük duyarlılıkları nedeniyle, KOYP'ler, yardımcı güç üniteleri için yakıt olarak çok sayıda hidrokarbon ile birlikte kullanılabilirler. KOYP'lerin bu öne çıkan vurguları sayesinde, dünyadaki birçok şirket bu teknolojiyi geliştirmektedir.

General Electric (GE) şirketi ABD Temiz Enerjili Kömür Girişimi Bölümü ile çalışmaktadır. Bu bölüm kömür gazlaştırması ile kombinasyonlu olarak etkili bir Mülti-MW KOYP'ye sahip olmayı amaçlamaktadır ve son zamanlarda projenin parçası olarak % 49'luk etkili bir 6 kW prototipini test için Ulusal Enerji Teknoloji Laboratuvarına göndermiştir. Gelecekteki GE KOYP hibridinin bir şeması Şekil 3.9'da gösterilmiştir [100].



Şekil 3.9. Gelecekteki GE KOYP hibridinin bir şeması

Mitsubishi Heavy Industries (MHI), 2006 boyunca 200kW'lık bir KOYP-MGT'yi (Şekil 3.10.) imal edip ve 2007'de doğrulama testlerini yapmıştır.



Şekil 3.10. Birleşik üretim ünitesi ile MHI KOYP hibrit üniteler

ABD firması Nanodynamic, taşınabilir katı oksit yakıt pili (Şekil 3.11) üzerinde çalışmalar yapmaktadır. Şirket aynı zamanda KOYP yapıları için bir patent de almıştır.



Şekil 3.11. Nano Dynamic'in taşınabilir katı oksit yakıt pili ünitesi

Bu şirketlerin yanı sıra, Unitel Technologies, Franklin Fuel Cells, Versa Power Systems ve ITN Energy Systems, askeri uygulamalarda kullanılmak üzere KOYP'leri

geliştirmektedir. ITN şimdi 15-pilli bir KOYP yığını üretmiştir (Şekil 3.12.) ve bunu tesis bileşenleri ile entegre etmiştir.



Şekil 3.12. ITN 15-Pil Palm Tozu KOYP Yığını

3.4.1. Bir KOYP'nin bileşenleri

Tipik bir ara-sıcaklık düzlemsel KOYP yığını, iç bağlantılardan, sızdırmaz malzemelerden, gözenekli nikelden ve pozitif elektrot-elektrolit-negatif elektrotundan (PEN) meydana gelir. PEN tertibatı, anotun, elektrolitin ve katotun birlikte yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ile üretilir. Bu elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşeceği bileşendir. Daha yüksek bir voltajı elde etmek için, yüksek elektrik iletkenliğine sahip olan iç bağlantılar ve gaz kanalları, bağlantı PEN'leri arasındaki elektrik iletimini sağlamak için kullanılırlar. Sızdırmazlık malzemeleri, ünite pilleri arasındaki bağlantılar olarak işlev görür ve yakıtın ve oksidan gazının sızdırmasını önler. Pratik olarak, elektrik iletimini sağlamak ve bir manifold olarak işlev görmesi için iç bağlantı ve bir PEN'in arasına gözenekli nikel yerleştirilir. Anot, katot, elektrolit, iç bağlantı ve sızdırmazlık maddesi için kullanılan malzemeler aşağıdaki kısımların içine eklenir [101].

3.4.1.1. Anot

Ni/YSZ kombinasyonu, KOYP için en uygun anot malzemesi olarak düşünülmektedir. Yakıtın elektrokimyasal oksidasyonu anot/elektrolit bölgesinde gerçekleşir. Ni/YSZ anotu için YSZ, dağılmış Ni parçacıkları için yapısal destek sağlar ve bunların birlikte sinterlenmesini önler. Ancak Ni parçacıkları, elektrik iletkenliği sağlar. YSZ aynı

zamanda, anot ve elektrolit arasında ısıl genleşmelerden kaynaklanan problemlerin çözümünde yardımcı olur. Reaksiyon bölgesine yakıt nakli için, anotun yeterli gözenekliliğe sahip olması gerekmektedir ve gözenekliliğin genellikle hacim olarak %30'dan daha fazla olması istenir. Ni-bazlı anot malzemesi genellikle, NiO ve YSZ'nin bir toz karışımından hazırlanır. Gözenekliliği elde etmek amacıyla, nişasta ya da karbon gibi bazı gözenek oluşturucular ilave edilmiştir. Bu gözenek oluşturucular, ateşleme esnasında yanar ve ardından geride gözenek bırakırlar. Ateşleme işlemi esnasında NiO da Ni'ye indirgenecektir. Başka anot malzemesi tercihleri de araştırılmakta olmasına rağmen, Ni/YSZ kombinasyonu düşük maliyetine bağlı olarak halen tercih edilir ve diğer pil bileşenlerinininkine yakın bir ısıl genleşme katsayısı sağlar [101].

3.4.1.2. Katot

Katot, oksidanın elektrokimyasal indirgemesi için bir reaksiyon alanını sağlar. Katot için gerekenler, anot için gerekenlerle benzerdir. Yeterli elektrik iletkenliğine sahip olması gerekir. Isıl genleşme katsayısı, diğer pil bileşenleri ve uygun gözeneklilik ile eşleşir ve çalışma koşulu altında reaksiyon alanına oksidan taşınmasını sağlar. KOYP içindeki yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle, en yaygın olarak kullanılan katot malzemesi lantanum manganittir (LaMnO_3). Tipik olarak, strontiyum ya da seryum gibi bazı nadir toprak elementleri bunun elektrik iletkenliğini geliştirmek için katılanmıştır. KOYP için bir katot malzemesi olarak araştırılmış olan başka bir olası malzeme de strontiyum katkılı lantanum bakır oksittir (LSCu). Yüksek oksijen boşluğu konsantrasyonunu ve iyi elektrik iletkenliğini tedarik edebilir. LSCu, 1000 saat boyunca 800 °C'de YSZ'ye karşı hiçbir reaksiyon göstermez. Ancak LSCu ve YSZ arasındaki kimyasal reaksiyon 10 saat boyunca 900 °C'de gözlemlenmiştir. Bu nedenle, ara sıcaklıklı KOYP uygulaması için uygundur [101].

3.4.1.3. Elektrolit

Elektrolit, oksijen iyonları için oksidan tarafından yakıt tarafına geçmeleri için bir yol tedarik eder. Bu şekilde bir göç için elektrolitin yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması gerekir ve hiçbir elektrik iletkenliğine sahip olmaması gerekir. Yakıtı oksidandan

ayırmak, oksidize edici ve indirgeyici ortamları sabitleştirmek ve KOYP’de kullanılan diğer bileşenlere karşı tepki vermemek üzere tamamen yoğun olmalıdır. Çalışma ve kapanma koşulları arasındaki büyük sıcaklık farkı nedeniyle, elektrolitin CTE’sinin pilin içindeki diğer bileşenlerinkine de eşleşmesi gerekmektedir. Çalışma sıcaklığı esasen elektrolitin yapısından yani iyonik iletkenliğinden ve kalınlığından etkilenir. Bu nedenle çalışma sıcaklığı, elektrolitin kalınlığının indirgenmesiyle düşürülebilir. Son yıllarda KOYP’nin içinde en yaygın olarak kullanılan elektrolit malzemesi % 8 mol YSZ’dir (8YSZ). 8YSZ yeterli oksijen iyonu iletkenliğini tedarik edebilir ve çalışma koşulu altında pilin diğer bileşenleri ile uyumlu olabilir [101].

3.4.1.4. Ara bağlantı

Ara bağlantı, bir KOYP yığınının önemli bileşenlerinden biridir. KOYP içindeki ara bağlantının iki ana fonksiyonu; pil yığını içindeki birim pilleri ve gaz separasyonu arasındaki elektrik iletimini tedarik etmektir. Ara bağlantının oksidize edici ve indirgeyici ortamlar altında diğer pil bileşenleri ile uyumlu olması gerekir, yani, kimyasal stabiliteye ve diğer KOYP bileşenleri ile Isıl genleşme katsayısı eşleşmesine sahip olması gerekir. En önemli özellik ise, ara bağlantının, çalışma koşulu altında yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmasının gerekliliği ve ara bağlantının gücünün bozulmayı önlemek için yeterince yüksek olmasının gerekliliğidir. İki ara bağlantı türü yani seramik ve metalik malzemeler şu anda KOYP ara bağlantılar olarak kullanılmaktadır. Lantanum kromit (LaCrO_3) geçmişte en yaygın olarak kullanılmış seramik ara bağlantısıdır. Ara sıcaklık aralığında çalışan KOYP için krom bazlı alaşımlar ve ferritli çelikler gibi bazı metalik malzemeler ara bağlantı seçenekleri olabilir. Metalik ara bağlantıları kullanmanın çok sayıda avantajı bulunmaktadır. Metalik bir ara bağlantı bir seramik ara bağlantıdan daha yüksek bir elektrik iletkenliğine sahiptir ve hiçbir gazlı permeasyon meydana gelmesi beklenmez. Metaller seramiklerden daha yüksek ısı iletkenliğe sahip olduğu için, bir metalik ara bağlantı içindeki sıcaklık daha tek yapılıdır. Bu, KOYP yığnında daha düşük ısı stresleri meydana gelmesi ile sonuçlanacaktır. Diğer yandan, metalik ara bağlantılar, diğer seramik bileşenlerle CTE’nin yanlış eşleşmesi, yüksek sıcaklıklı oksidasyon ve katotun kromla zehirlenmesi sebebiyle katotun degradasyonu gibi problemlerle karşılaşabilir. Bazı problemler ortaya çıkabilmesine rağmen, metalik ara bağlantıların

kullanımı seramik ara bağlantılarla karşılaştırıldığında etkili bir maliyet tasarrufu sağlamaktadır [101].

3.4.1.5. Sızdırmazlık maddesi

Sızdırmazlık maddelerinin yerine getirmesi gereken şartlar, diğer pil bileşenleri ile kimyasal olarak uygun olmaları ve uzun süreli ısıl döngünün ardından hiçbir yakıt ya da oksidan gaz sızıntısı olmamasını sağlamak için hermetik sızdırmazlık maddelerini tedarik etmektir. KOYP için sızdırmazlık yaklaşımları rijit sızdırmazlık maddeleri ve kompresif sızdırmazlık maddeleri olarak sınıflandırılabilir. KOYP için en yaygın sızdırmazlık maddeleri; rijit sızdırmazlık maddelerine ait olan cam ve cam seramik malzemelerdir. Uygun bir cam ya da cam seramik sızdırmazlık maddesinin seçimi için önemli olan en önemli iki özellik CTE ve cam geçiş sıcaklığıdır (T_g). Bu özellikler farklı miktarlarda cam ilave edilmesiyle ayarlanabilir. T_g , 10 poisson değerindeki viskozite için tanımlanmıştır. Çalışma sıcaklığı T_g 'den daha yüksek olduğu zaman, camlar ve cam-seramikler viskoz hale gelir. Yüksek sıcaklık altındaki viskoz özelliği önemlidir çünkü uygun sızdırmazlık maddelerini belirlemek ve çalışma altında yeterli yapısal bütünlüğü muhafaza etmek için camların ve cam seramiklerin yeterli bir şekilde akması gerekir. La_2O_3 , ZrO_3 ya da NiO 'nun ilave edilmesiyle $BaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ sistemi ve $SrO-La_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ sistemi gibi bazı uygun cam ve cam seramik sızdırmazlık maddeleri KOYP uygulaması için geliştirilmiştir. Cam ve cam seramik sızdırmazlık maddelerine ek olarak, mika bazlı malzemeler KOYP sızdırmazlık maddelerinin bir alternatif tercihtir. Mika bazlı malzemeler, kompresif sızdırmazlık maddelerine aittir. Kompresif sızdırmazlık maddelerinin büyük bir avantajı, sızdırmazlık maddelerinin diğer KOYP bileşenlerine sabitlenmemesidir. Ancak gaz sızıntısını önlemek için tatbik edilen bir yük gereklidir [101].

3.4.2. KOYP sistemlerinin sınıflandırılması

KOYP'ler, Tablo 3.3'de gösterildiği gibi sıcaklık seviyelerine, pil ve yığın tasarımlarına, destek türlerine, akış konfigürasyonlarına ve yakıt reforme edici türüne göre sınıflandırılabilir.

Tablo 3.4. Katı oksit yakıt pillerinin sınıflandırması[98]

Sınıflandırma kriterleri	Türler
Sıcaklık seviyesi	Düşük sıcaklık KOYP (LT-KOYP) (500 °C – 650 °C) Ara sıcaklık KOYP (IT-KOYP) (650 °C – 800 °C) Yüksek sıcaklık KOYP (HT-KOYP) (800 °C – 1000 °C)
Pil ve yığın tasarımı	Düzlemsel KOYP (Düz düzlemsel, radyal düzlemsel) Borulu KOYP (Mikro-borulu, borulu) Seriler Halinde Segmanlara Ayrılan KOYP (ya da Entegre düzlemsel KOYP) Monolitik KOYP
Destek türü	Kendinden destekli (Anot destekli, katot destekli, elektrolit destekli) Harici destekli (Ara bağlantı destekli, gözenekli substract destekli)
Akış konfigürasyonu	Çapraz – akış Ters - akış
Yakıt reforme edici tür	Harici reforme edici KOYP (ER-KOYP) Doğrudan dahili reforme edici KOYP (DIR-KOYP) Dolaylı dahili reforme edici KOYP (IIR-KOYP)

3.4.2.1. Sıcaklık seviyesine göre sınıflandırma

KOYP'leri, düşük sıcaklıklı (DS-KOYP), orta sıcaklıklı (OS-KOYP) ya da yüksek sıcaklıklı (YS-KOYP) olarak sınıflandırılabilir. YS-KOYP'nin DS -KOYP ve OS-KOYP 'ne göre, pil bileşenlerinin dirençliliğinin azalması sebebiyle ohmik polarizasyonun azalması, elektrot kinetiklerinin artması sebebiyle reaksiyonların ağırkanlılığının azalması ve buna bağlı olarak aktivasyon polarizasyonunun azalması ve anot çıktısının sıcaklığının daha yüksek olması sebebiyle HT-KOYP alt döngülerle daha iyi ısı entegrasyonuna sahip olup daha yüksek bir sistem verimliliği elde edilmesi şeklinde avantajlara sahiptir [101].

YS-KOYP'nin DS-KOYP ve OS-KOYP göre dezavantajları ise, daha uzun başlatma ve kapatma süresi gerektirmesi, yapısal bütünlüklerinin daha zayıf olması, korozyon oranlarının artması ve malzeme maliyetlerinin daha yüksek olmasıdır.

3.4.2.2. Pil ve yığın tasarımına göre sınıflandırma

Pil ve yığın tasarımına göre, KOYP'ler borulu, düzlemsel, seriler halinde segmanlı ve monolitik olarak sınıflandırılabilir. Bu pil tasarımlarının arasında, en yaygın ve

gelişmiş olan boruludur. (Daha önceden Siemens-Westinghouse olarak bilinen) Siemens, bu tasarımın üzerinde 30 yılı aşkın süredir çalışmaktadır. Bu tasarımda, pil bileşenleri silindirik tüp üzerinde ince tabakalar halinde biriktirilmiştir. Daha basit geometrik konfigürasyonuna rağmen, düzlemsel tür, sızdırmazlıkla ilgili sorunlar sebebiyle KOYP'nin ilk geliştirme aşamalarında düşünülmemiştir. Ancak, son zamanlarda, diğer türlerden daha çok düzlemsel tip KOYP'leri geliştiren daha fazla imalatçı bulunmaktadır. Çünkü KOYP malzemelerindeki geliştirmeler ve daha düşük sıcaklıklı KOYP kullanımı sayesinde sızdırmazlık problemi sorun olmaktan çıkmıştır. Bu konudaki ana imalatçılar, Ceramic Fuel Cells Ltd., Sulzer Hexis, General Electric and Mitsubishi Heavy Industries şirketleridir. Monolitik tasarımda, ince tabakalar olarak farklı pil bileşenleri üretilmektedir. Pil, bitişik yakıt ve oksidan kanallarının bir bal peteği benzeri serisinden meydana gelmektedir. Monolitik KOYP, bütün KOYP tasarımlarının potansiyel olarak en yüksek güç yoğunluğunu sunmasına rağmen, bunların fabrikasyonunun zorlu bir süreç olduğu kanıtlanmıştır. Sonuç olarak; bu tasarım üzerinde daha fazla çalışma yapılmasına ihtiyaç duyulmamıştır. Mitsubishi Heavy Industries and Rolls Royce, KOYP'nin en yeni tasarımı olan segmanlı seri KOYP'yi imal etmektedir. Bu tasarım, borulu gibi ısıl genişleme serbestliği ve düzlemsel gibi düşük maliyetli bileşen fabrikasyonu avantajlarına sahip olan borulu ve düzlemsel geometriler arasındaki bir geçiştir [101].

Düzlemsel tasarımın borulu tasarıma göre avantajları, borulu tasarımda olduğu gibi büyük boşluklar vermeden pillerin yığın haline getirilebilmesi bakımından daha kompakt olması, iki kutuplu plakalar piller arasında daha basit elektrik bağlantısı oluşturması, akım yolu daha kısa olduğu için, ohmik kayıpların da daha düşmesi ve fabrikasyon maliyetlerinin daha düşük olmasıdır.

Düzlemsel tasarımın borulu tasarıma göre dezavantajı ise, düzlemsel tasarımdaki gaz geçirme sızdırmazlığına ihtiyaç duyulmasıdır. Ancak, borulu tasarımda, piller hiçbir kısıtlama olmaksızın genişleyebilir ve sıkıştırılabilir.

3.4.2.3. Destek türüne göre sınıflandırma

KOYP'leri anot destekli, katot destekli ya da elektrolit destekli olarak imal edilebilir. Bir KOYP'nin sıcaklığı arttıkça, elektrolitin iyonik dirençliliği azalır. Bu sebeple, yüksek sıcaklıklı KOYP'leri için elektrolit destekli konfigürasyon genellikle tercih edilir. Ara ve düşük sıcaklıklı yakıt pilleri için, elektrolit çok ince bir formda imal edilir ve yakıt pili bir anot ya da katot destekli şekilde imal edilir. Bu üç imalat türüne kendinden destekli konfigürasyon adı verilebilir. Aynı zamanda ara bağlantı destekli ve gözenekli alt tabaka destekli şekilde bir harici destek konfigürasyonu da vardır. Ancak bu türden konfigürasyon yaygın olarak kullanılmamaktadır [101].

3.4.2.4. Akış konfigürasyonuna göre sınıflandırma

Bir KOYP'nin içindeki yakıt ve oksidan akışları çapraz akış ya da ters akış olabilir. Akış konfigürasyonu tercihi, yığın içindeki sıcaklık dağılımı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Recknagle ve diğerleri, benzer yakıt kullanımı ve ortalama pil sıcaklığı için ters akış durumunun en tek yapılı sıcaklık dağılımına ve en küçük ısıl gradyanlara sahip olduğunu göstermiştir.

3.4.2.5. Yakıt reforme edici tip bakımından sınıflandırma

Bölüm 3.3.2'de tartışılan H_2 ve CO yerine bir KOYP'de kullanılabilen yakıtlar H_2 ve/veya CO olarak reforme edilmelidir. Bu reforme etme işlemi harici reforme etme adı verilen yığının dışında ya da dâhili reforme etme adı verilen yığının içinde olabilir. İki türlü dâhili reforme etme işlemi vardır, bunlar dolaylı dâhili reforme etme işlemi (IIR-KOYP) ve doğrudan dâhili reforme etme işlemi (DIR-KOYP). IIR-KOYP'de reforme edici bölümü pilin içindeki diğer bileşenlerden ayrıdır ancak anot kısmıyla yakın ısıl temas halindedir. DIR-KOYP'de, reforme etme işlemi doğrudan anot katalistin üzerinde gerçekleşir [101].

Dolaylı reforme etme işleminin doğrudan reforme etme işlemi üzerindeki avantajları şunlardır: a) elektrokimyasal reaksiyon ve reforme etme reaksiyonu ayrı katalizörlerde meydana geldiği için, katalizörlerin üzerinde daha az eş zamanlı reaksiyon vardır ki

bu da bu türün termodinamik olarak daha kolay bir şekilde kontrol edilmesini sağlar; b) daha yüksek oranda yayılmış katalizörler seçilebilir çünkü reforme edici kısımdaki katalizör sadece reforme etme işleminden sorumludur; ve c) karbon birikim problemi daha azdır.

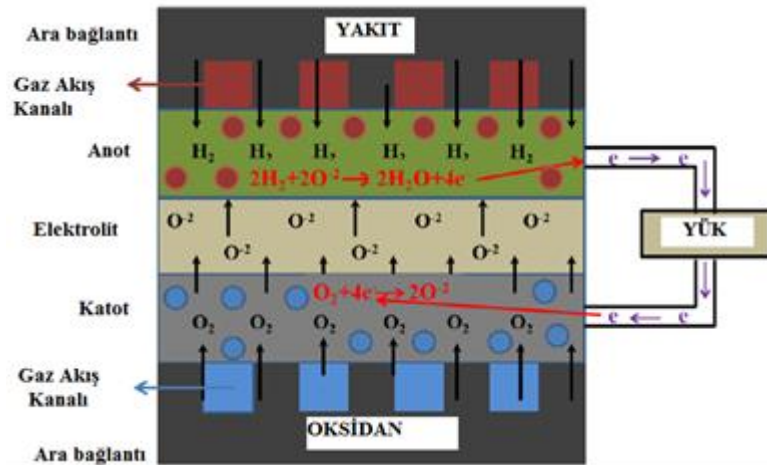
Dolaylı reforme etme işleminin doğrudan reforme etme işlemine göre avantajları şunlardır: a) yığının içinde tek yapılı sıcaklık dağılımının muhafaza edilmesi zordur çünkü reforme etme kısmına daha yakın olan piller endotermik reforme etme reaksiyonuna bağlı olarak daha soğuk olacaktır; ve b) doğrudan dâhili reforme edici türden daha az etkilidir.

3.4.3. KOYP'nin çalışma prensibi

KOYP, bir yakıtın bir kimyasal enerjisinin elektriğe ve ısıya dönüştürülmesi için bir elektrokimyasal cihazdır. Hidrojen bir yakıt olarak kullanıldığı zaman bir KOYP'de meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Katotta üretilen oksijen iyonları, elektriksel olarak yalıtılmış elektrolitin içinden anot tarafına geçer. Anotta, oksijen iyonları hidrojen iyonları ile tepkimeye girer ve su meydana getirirler ve 1 mol hidrojen için 2 mol elektron serbest bırakılır. Bu adımlar Şekil 3.13'de gösterilmiştir [96].



Şekil 3.13. KOYP çalışma prensibi

3.4.3.1. Açık devre potansiyeli

KOYP’de, elde edilen maksimum elektrik gücü, genel elektrokimyasal reaksiyondan elde edilebilen maksimum teorik çalışmaya eşittir. Bu maksimum teorik çalışma, denklemin enerjisinden ayrı olarak molar Gibbs’teki değişikliğe eşittir [96].

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (3.13)$$

Molar Gibbs’ten ayrı enerjideki bu değişiklik maksimum elektrik çalışmasına eşit olduğu için,

$$W_{elek}^{maks} = \Delta G = V \times I \quad (3.14)$$

şeklinde ifade edilir.

Denklem (3.13) göz önüne alındığı zaman, 1 mol hidrojen için 2 mol elektronun serbest bırakılmaktadır. Bir elektron tarafından elde edilen yük için, akım aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$I = 2 \times N \times (-e) = -2Ne = -2F \quad (3.15)$$

Denklem (3.13) için, molar Gibbs serbest enerjideki değişiklik ΔG de aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\Delta G = \Delta G^0 - R_x T_x \ln \left\{ \frac{P_{H_2} x (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \right\} \quad (3.16)$$

Denklem (3.14)'ü ve (3.15)'i denklem (3.13)' de yerine koyarak aşağıdaki denklemi elde ederiz:

$$\Delta G = V_x I$$

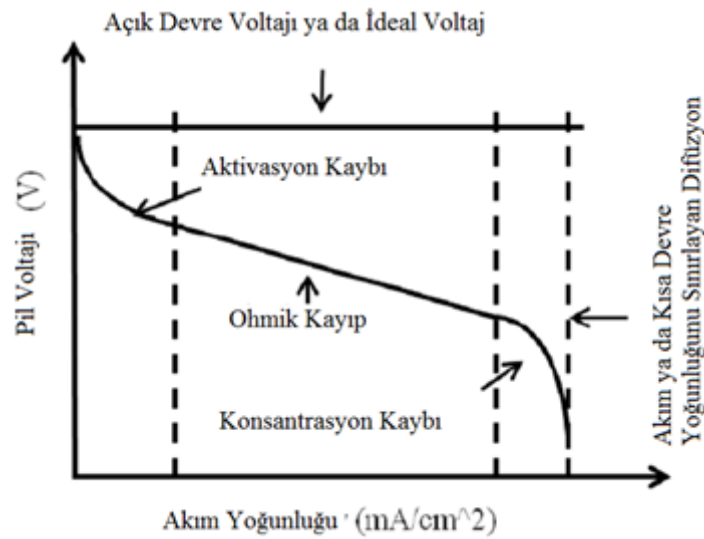
$$\Delta G^0 - R_x T_x \ln \left\{ \frac{P_{H_2} x (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \right\} = V_x (-2F) \quad (3.17)$$

$$V = -\frac{\Delta G^0}{2F} + \frac{R_x T}{2F} \ln \left\{ \frac{P_{H_2} x (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \right\}$$

Bütün denkleme (3.17) Nernst denklemi adı verilir ve Nernst voltajını V verir ve sağ taraftaki ilk terim V^0 'dır, elektromotor kuvvet ya da geri döndürülebilir/kayıpsız açık devre voltajı (OCV) olarak bilinir. Yani, bu ulaşılabilen maksimum voltajdır.

3.4.3.2. Polarizasyon

Geriye döndürülemezliklere bağlı olarak, yakıt pili, Nernst potansiyelinin altındaki voltajlarda çalışır. Bu geriye döndürülemezliklere yaygın olarak polarizasyon adı verilir ve bunlar akım yoğunluğunun fonksiyonudur. Şekil 3.14'de gösterildiği gibi esasen üç ana polarizasyon vardır, bunlar ohmik, aktivasyon ve konsantrasyon/kütle nakil polarizasyonlarıdır.



Şekil 3.14. Polarizasyon Tipleri

3.4.3.3. Ohmik polarizasyon

Ohmik polarizasyonlar/kayıplar, ara bağlantıların ve elektrotların içinden akımın elektronik iletimine ve katı elektrolitin içinden oksijen iyonlarının iyonik iletimine bağlı olarak meydana gelir. Bu yüzden, malzemelerin iletkenliği, ohmik polarizasyon için çok önemli bir rol oynar. Ohmik polarizasyona bağlı olarak voltaj düşüşü kolaylıkla aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\Delta V_{ohm} = IxR \quad (3.18)$$

3.4.3.4. Aktivasyon polarizasyonu

Aktivasyon polarizasyonu, fiilen TPB'lerde olmak üzere anot ve katot elektrotlarındaki elektrokimyasal reaksiyonların yavaşlığına bağlı olarak kaybedilen enerjidir. Aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonun yavaşlığı tarafından yaratılan enerji bariyerinin üstesinden gelmek için gereken ekstra enerji olarak da görülebilir. Aktivasyon polarizasyonu aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\Delta V_{act} = \frac{RiT}{n\alpha x F} \ln \left(\frac{i}{i_{exc}} \right) \quad (3.19)$$

Denklem (3.18), anot ve katot polarizasyonları için aynıdır.

$$\Delta V_{act} = \frac{R \times T}{2 \times \alpha_a \times F} \ln \left(\frac{i}{i_{exc}^a} \right) + \frac{R \times T}{2 \times \alpha_c \times F} \ln \left(\frac{i}{i_{exc}^c} \right) \quad (3.20)$$

toplam aktivasyon polarizasyonunu verir, burada i_{exc}^a ve i_{exc}^c sırasıyla anot ve katot için alınıp verilen akım yoğunluklarıdır ve α_a ve α_c sırasıyla anot ve katot için yük geçişi katsayılarıdır. Bu parametrelerin her ikisi de malzemelere ve ilgili elektrokimyasal reaksiyonlara bağlıdır. KOYP gibi hidrojen yakıtlı yakıt pilleri için, anot aktivasyon polarizasyonu, katotunki ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir. Dahası, elektrokimyasal reaksiyon kinetiklerindeki artışa bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda bu daha az önemli hale gelir [96].

3.4.3.5. Konsantrasyon/kütle nakil polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonuna, hidrojenin ve oksijenin kısmi basıncındaki düşüşe bağlı olarak pil voltajındaki düşüş adı verilir. Kısmi basınçtaki bu düşüş, hidrojenin ve oksijenin gaz akış kanalları yönündeki tüketiminden kaynaklanır. Konsantrasyon polarizasyonlarına bağlı olarak toplam potansiyel kayıp aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Delta V_{con} = - \frac{R \times T}{n \times F} \left[\frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lim}^c} \right) + \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lim}^a} \right) - \ln \left(1 + \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O} \times i_{lim}^a} \right) \right] \quad (3.21)$$

burada, i_{lim}^a ve i_{lim}^c sırasıyla anot ve katot için sınırlı akım yoğunluklarıdır. Anot sınırlı akım yoğunluğu, hidrojenin tamamen tüketildiği varsayılan ve hidrojenin kısmi basıncının anot/elektrolit ara yüzünde neredeyse sıfır olduğu akım yoğunluğudur. Benzer şekilde katot sınırlı akım yoğunluğu, oksijenin tamamen tüketilmiş olduğu varsayılan ve oksijenin kısmi basıncının katot/elektrolit ara yüzünde neredeyse sıfır olduğu akım yoğunluğudur. Bu parametrelerin her ikisi de gözeneklilik gibi elektrot mikro yapılarına bağlıdır [96].

3.4.3.6. Gerçek pil voltajı

Gerçek pil voltajı üç polarizasyonun ilave edilmesiyle ve ardından bu toplam polarizasyonun Nernst voltajından çıkarılmasıyla bulunabilir. Gerçek pil voltajı aşağıdaki ifade ile bulunur.

$$V_{pil} = V - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{conc} \quad (3.22)$$

3.4.3.7. Pil verimliliği

KOYP için, elektriğe dönüştürülebilen maksimum enerji entalpi değişikliği $\Delta H'$ dır. Değişiklik bu olsaydı, o zaman teorik voltajın aşağıdaki gibi olması gerekirdi:

$$V_{teor} = \frac{\Delta G}{2F} \quad (3.23)$$

Bu yüzden pil verimliliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\eta_{pil} = \frac{V_{pil}}{V_{teor}} \quad (3.24)$$

Ancak, KOYP çalışırken, tedarik edilen bütün yakıt tüketilmez yani bir miktar yakıt kullanılmadan kalır. Bu yüzden yakıt kullanım faktörü $\mu_{yakıt}$; (bir yakıt pilinin içinde tüketilen yakıt) / (bir yakıt piline tedarik edilen yakıt) olarak tanımlanabilir. KOYP verimliliği $\mu_{yakıt}$ 'a bağlı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\eta_{pil} = \mu_{yakıt} \frac{V_{pil}}{V_{teor}} \quad (3.25)$$

3.5. Yakıt Pillerinin Genel Karakteristikleri

Yakıt pillerinin karakteristikleri, çoğu uygulamada yakıt pillerini konvansiyonel enerji dönüştürücüleri haline getirir. Farklı yakıt pili türlerine göre değişen bu karakteristikler, yakıt pillerinin uygulmadaki kullanım alanlarını belirler [96].

Etkinlik: Kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi, Carnot çevrimi verimliliği ile sınırlı değildir. Bu yüzden yakıt pili verimleri ısı makinalarından daha büyüktür. Yakıt pili türüne dayanarak, %50-60'a varan yığın verimliliği mümkündür. Gereğinden fazla ısının kullanılması halinde, %80-90'a varan genel sistem verimliliği gerçekleştirilebilir.

Güç yoğunluğu: Kısmen daha yüksek verimliliğe bağlı olarak içten yanmalı motorlar gibi konvansiyonel enerji dönüştürme cihazlarının yoğunluğunda olduğu gibi aynı ölçülere sahip olan bir yakıt pilinde muhafaza edilir.

Düşük emisyonlar: Saf hidrojen kullanıldığı zaman, yakıt pili, sıfır emisyon açığa çıkarır. Ancak, karbon bakımından zengin fosil yakıtlardan hidrojenin kullanılması halinde, nitrojen, sülfür ve karbon oksitleri açığa çıkar; ancak emisyon değerleri konvansiyonel enerji dönüştürücülerinden çok daha düşüktür. İçinde doğal gazdan gelen hidrojen kullanıldığı zaman dahi,0 yüksek etkinliğine bağlı olarak daha az CO₂ açığa çıkar. Elektroliz için CO₂ emisyonu bir sorun teşkil etmez.

Güvenilirlik ve müsaitlik: Bir yakıt pili sisteminin hareketli kısımları yardımcı bileşenlerin içinde olduğu için ve yakıt pili sistemleri nispeten basit olduğundan, bakım gereklilikleri azalır ve yakıt pillerinin ömrü daha uzun olur. Düşük bakım gerekliliklerine bağlı olarak, sistem müsaitliği daha yüksektir. 200 üniteden daha fazlasından meydana gelen bir PC25 (UTC Gücü ile) yakıt hücresi grubunun, 4 milyon çalışma saati boyunca %90'lık müsaitlik gösterdiği rapor edilmiştir. Aynı zamanda çalışma süresinin %99.99'unda güç mevcuttur. Güvenilirlik ve yakıt pillerinin ömrü, zaman zaman meydana gelen elektrolit bozulmalarına ek olarak katalist performansı ile sınırlıdır. Yakıt pili kazaları, nükleer reaktörler ya da fosil enerji santralleri kadar çevreye ya da kamuya karşı tehlike yaratmaz.

Isıl çıktı ve birleşik üretim kapasitesi: Yakıt pilinin türüne dayanarak, ürün ısısı evde kullanılan sıcak su uygulamaları ya da alanların ısıtılmasında kullanılabilir. Aynı zamanda daha yüksek ısılı çıktılar durumunda yakıt pilleri sistem verimliliğini arttırmak için türbinler gibi diğer cihazlarla birlikte kullanılabilir.

Büyüklik aralığı: Bir yakıt pilinden gelen çıktı gücü, geniş bir uygulama çeşitliliği için yakıt piline esneklik veren birkaç Watt ile birkaç Megawatt arasında değişir.

Alan esnekliği: Yakıt pilleri, sessiz çalışmalarına, sıfır ile minimum emisyon oranlarına, izin gerekliliklerine ve modüleritelerine bağlı olarak bina içi ve bina dışı, sabit ya da hareketli olmak üzere çeşitli alanlara yerleştirilebilir.

Yakıt esnekliği: Doğal gazdan, metanolden ve farklı hidrokarbonlarından elde edilen doğrudan hidrojen, doğrudan metanol ya da reforme edilmiş hidrojen, farklı pil tipleri için bir yakıt olarak kullanılabilir.

Bu pozitif karakteristiklere rağmen, yakıt pillerinin yüksek maliyetler, yetersiz alt yapı ve teknolojinin gelişmemiş olması gibi negatif özellikleri de vardır.

.

BÖLÜM 4. MODELLEME

4.1. Giriş

Teze konu olan tek hücreli KOYP nin üç boyutlu bilgisayar modellemesi Bölüm 4 altında ele alınacaktır. Bu çalışmanın temel amacı, yakıt pillerinde kullanılan reaktanların ısı ve kütle geçişi ile elektrokimyasal açılarından davranışlarını analiz edip hücre performansına etkilerini incelemektir. Bir yakıt pili sistem tasarımı yapılırken, yakıt pilinin performansı, hidrojen ve oksijen akışı ve çoklu gerilimi harici teçhizat bileşenleri kullanılarak optimize edilmelidir.

Sayısal modelleme çalışmalarının doğruluğunu desteklemek amacıyla yaygın olarak deneysel çalışmalar yapılarak karşılaştırılır. Sayısal modellemenin en büyük avantajı, modellemenin deneysel çalışmalara göre nispeten daha düşük maliyetli olması ve daha hızlı sürede sonuç alınmasıdır. Bu yüzden deney ile model arasında optimizasyon sağlanmalıdır.

Katı oksit yakıt pillerindeki yüksek çalışma sıcaklığı ve çalışma şartlarının karmaşık bir yapıya sahip olmasından dolayı belirli yüzeylerdeki özelliklerin dağılımını ve bazı parametrelerini elde etmek zor olmaktadır. Bu yüzden, farklı çalışma koşulları altında yakıt pili davranışlarının, belirli tasarımların performans ve değişik parametrelerin etkilerinin araştırılmasında ticari hesaplamalı akışkanlar dinamiği yazılım paketleri önemli bir araç olmaktadır.

4.2. KOYP Matematiksel Modeli

Bir KOYP sistemi; anot kanalı, anot gaz difüzyon elektrodu, anot ara katmanı (aktif elektrot), elektrolit, katot ara katmanı (aktif elektrot), katot gaz difüzyon elektrodu ve katot gaz kanalından oluşmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonların hücre

elektrotlarının aktif bölgelerinde oluştuğu kabul edilmiştir. Hücrede oksijen azalması aktif katotta meydana gelir ve oksijen iyonları elektrolit boyunca taşınır. Oksitleme reaksiyonları da anotta oluşur.

Bu modellemede;

- Gaz karışımının sıkıştırılmaz olduğu,
- Akışın laminar olduğu,
- Hücre ortamının izotermal olduğu,
- Gaz difüzyon tabakasının izotropik ve homojen geçirgen olduğu,
- Anot ve katot kanallarının her ikisinde de çift fazlı homojen akışın olduğu,
- Akış kanallarında sıvı ve gaz fazların hızlarının birbirleriyle aynı olduğu

kabul edilmektedir.

Bu araştırmada, KOYP tekli pilini modellemek için ticari bir ürün olan ANSYS Fluent® HAD yazılımının içerisinde yer alan Çözülmemiş Elektrolit Modeli kullanılmıştır. Bu modelin içerisinde bir Kullanıcı Tanımlı Fonksiyonu (UDF) ile özellikle elektrokimyasal reaksiyonların modellenmesi gerçekleştirilmiştir. UDF, çalışmada geliştirilen potansiyeli, akım dağılımını ve yakıt pili çalışmasında farklı fazla potansiyelleri (kayıpları) çözmektedir. Elektrikli model pilin iletken tabakalarındaki potansiyel alanı hesaba katar. Modeldeki iki elektrot, potansiyeli hesaplamak için UDF'lerdeki potansiyel aktarma özelliğini kullanarak birleştirilmiştir. Çözücünün içinde kullanılan kütsel difüzyon modeli çok bileşenli difüzyon modelini kullanarak gözenekli ortamdaki gözenekliliğin ve kıvrımlılığın etkisini düzeltir.

Modelleme yaklaşımlarının detayları, her bir alanda çözümlenen denklemler, parametreler ve model kurulumu aşağıda verilmiştir.

4.3. KOYP Modelinin Isıl Davranışları

Katı oksit yakıt pilleri, yakıt pillerinin diğer türleri ile karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklarda çalışır. Bu hem yararları hem de bazı zorlukları beraberinde getirir. Yararlarından biri artmış genel birim etkinliğidir. Reaksiyon çıkış gazları ısı

değiştiricisinin içinden yönlendirilebilirken hava ve yakıt kaynaklarının sıcaklığı yükseltilebilir. Pilin, yüksek iyonik ve elektronik iletkenliklere sahip olduğu rejimde çalışmasına izin verir.

Yüksek çalışma sıcaklığı ile ilgili dezavantaj ise, pilin uzun çalışma süreleridir. Pilin tabakalı bileşenlerinin eşit olmayan ısıl genişlemesi de katman ayrılması ya da çatlama ile sonuçlanabilir.

Işınım, yüksek sıcaklıklı ısı değişiminde etkin bir rol oynar. Yakıt pillerinde, birçok düşük sıcaklıklı sistemlerin mühendislik modellerinde olduğu gibi ışınım göz ardı edilmez. Işınım, yüksek sıcaklıkta daha etkin olmasına rağmen, taşınım ve iletim ile de olan ısı geçişinde etkin olabilir.

Yakıt pillerindeki ısıl modellemenin önemi de çok iyi bilinmektedir. Bir KOYP'nin ısıl karakteristikleri reaksiyon kinetiklerini, elektrokimyasal davranışı, pil soğutmasını ve ısı geri kazanım çevrimi ile birleştirildiği zaman bir ünitenin genel etkinliğini etkilemektedir. Bunlara ilave olarak, elektrolit içinden oksijen iyonu nakli sadece belirli sıcaklıkların üzerinde meydana gelir ve bu yüzden yakıt pili bileşenlerinin yerel sıcaklığı performansı doğrudan etkiler.

4.4. Genel Korunum Denklemleri

Her bir alandaki modelleme yaklaşımı için çözülen denklemler aşağıda verilmiştir.

4.4.1. Kütle korunum denklemi

Bir kütlenin korunumu için denklem ya da bütün alanları kapsayan süreklilik denklemi; anot, katot ve gaz kanalları için aşağıdaki gibi yazılabilir [96].

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vartheta) = S_m \quad (4.1)$$

Denklemden; ρ , yoğunluğu, ϑ , hız vektörü ve S_m ise kaynak terimini ifade etmektedir.

Karışımın yoğunluğu aşağıdaki şekilde karışımın içindeki volumetrik oran türlerine dayanarak hesaplanabilir:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i C_i \quad (4.2)$$

ρ_i , ve C_i , i karışımında türlerin yoğunluk ve konsantrasyonlarını gösterir.

Bileşenlerin yoğunluğu ise P, basınç ve R, ideal gaz sabiti olmak üzere aşağıdaki şekilde İdeal Gaz Kanunundan

$$P_i = \rho_i R_i T \quad (4.3)$$

hesaplanır.

4.4.2. Bileşen dengesi

Bileşen dengesi denklemi [96],

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot [\rho \vartheta Y_i] = -\nabla \cdot J_i + R_i + S_i \quad (4.4)$$

ifadesi ile tanımlanır. Denklemdaki S_i ile J_i bileşenleri, konsantrasyon ve sıcaklık gradyanlarına bağlı olarak ortaya çıkar. Kütle difüzyonunun konsantrasyon gradyanlarına bağlı olarak çok bileşenli difüzyon modeli kullanılarak modellendiği varsayılır. Kütle difüzyonu, Maxwell-Stefan denklemlerinden elde edilir ve;

$$J_i = \sum_{j=1}^{N-1} \rho D_{i,j} \nabla Y_j - D_{Tj} \frac{\nabla T}{T} \quad (4.5)$$

ile ifade edilir. Gözenekli elektrotlar için, elektrot yapılarının gözenekliliğini ve kıvrımlılığını göz önüne alan etkili bir ikili difüzyon katsayısı hesaplanır ve

$$D_{i,j,eff} = \frac{\varepsilon}{\zeta} D_{i,j} \quad (4.6)$$

ile ifade edilir. İlave bileşen kaynağı terimi ise aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$S_i = I \frac{M_i}{nF} \quad (4.7)$$

4.4.3. Momentum korunum denklemi

KOYP'de, düşük hıza sahip sıvı akışkan ve düşük faktörlü yakıt kullanıldığı için akış laminer kabul edilir. Böylece momentum denklemi aşağıdaki gibi ifade edilebilir [96].

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \left(\frac{\vec{\tau}}{\tau} \right) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (4.8)$$

Aynı zamanda stres tensörü aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$\vec{\tau} = \mu \left[\left(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T \right) \right] - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} \quad (4.9)$$

4.4.4. Yük dengesi

İletken bölümlere uygulanan yük korunumu aşağıdaki gibidir [96].

$$\nabla \cdot i = 0 \quad (4.10)$$

burada:

$$i = \sigma \nabla \phi \quad (4.11)$$

Bu nedenle, elektrik alanı için etkin olan denklem Laplace denklemi olup:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = 0 \quad (4.12)$$

aynı zamanda aşağıdaki yaklaşımları içerir:

- Elektrolit ve elektrotlar dâhil olmak üzere bütün iletken malzemelerdeki ohmik kayıplar

- Uygun ara yüzlerdeki temas dirençleri
- Ohmik kayıpların bir sonucu olarak iletken malzemeler yoluyla ohmik ısıtma ve alan boyunca akım yoğunluğu

4.4.5. Enerji korunumu denklemi

Sıkıştırılmayan bir akış için enerji denklemi aşağıdaki ifade ile verilir [96].

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \nabla \cdot \left[\vec{v} (\rho E + p) \right] = \nabla \cdot \left[k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + \left(\vec{\tau}_{eff} \cdot \vec{v} \right) \right] + S_h \quad (4.13)$$

Burada:

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (4.14)$$

ve:

$$h = \sum_j Y_j H_j \quad (4.15)$$

dir. Bütün elektrik iletken alanlarda, ohmik enerji bir kaynak terimi olarak enerji denkleminde ilave edilir.

$$S_h = i^2 \cdot R_{ohm} \quad (4.16)$$

Enerji denkleminin, elektrokimyanın ve fazla potansiyellerinin bir sonucu olarak üretilen ya da kaybedilen ısı yerine kullanılması için elektrot ile elektrolit ara yüzünde bir müdahaleye ihtiyaç duyar.

Elektrolit ara yüzündeki toplam enerji dengesi, oluşum ısısını içeren tüm bileşenlerin entalpileri ile yapılan işin çıkarılması ile hesaplanır. Hidrojen reaksiyonu için denge

$$Q^H = h^H H_2 + h^H O_2 - h^H H_2O - i \Delta V \quad (4.17)$$

şeklinde ifade edilir. Standart entalpi ise

$$h_{H_2} = mH_2 \left[\int_{T_{ref}}^T C_p dT + h_0 \right] \quad (4.18)$$

ile ifade edilir. Ardından kaynak terimi ise pil enerjisi denkleminde aşağıdaki şekilde kullanılır.

$$S_h = \frac{Q}{Hacim} \quad (4.19)$$

Bu değerin yarısı, elektrolitin bitişiğinde yer alan anot hesaplama pilinin enerji denkleminde bir kaynak terimi olarak uygulanmış ve diğer yarısı ise elektrolitin bitişiğinde yer alan katot pili için enerji denkleminde bir kaynak terim olarak yer almıştır. İletim bölgesindeki ohmik direnç ise aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\eta_{ohm} = i \cdot R \quad (4.20)$$

4.5. Modelleme Reaksiyonları

Anot ve katot sınırlarındaki elektrokimyasal reaksiyonlar, bileşenlerin pilin akım-voltaj karakteristiklerine olan bağımlılığının hesaplanmasıyla modellenir:

$$S = - \frac{\alpha i}{nF} \quad (4.21)$$

Elektrottan elektrolit solüsyonunun içine aktığı zaman taşınım ile akım yoğunluğu pozitif olur. Böylece akım yoğunlukları anotta pozitif olurken katotta negatiftir.

4.6. Sınır Şartları

Bütün dış sınır duvarlarının adyabatik yüzeyler olduğu ve aşağıdaki gibi sınırlardaki elektrikli alana hiçbir geçiş olmadığı kabul edilir.

$$\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} = 0 \quad (4.22)$$

$$Q^n = 0$$

Diğere taraftan, sıvı akışına maruz kalan iç sınır duvarlarının bileşenler açısından geçirmez olduğu ve hızlara kaymama koşulu uygulandığında,

$$\frac{\partial c_i}{\partial \vec{n}} = 0 \quad (4.23)$$

$$\vec{v} = 0$$

olur.

4.7. Sayısal Çözüm Tekniği

Yukarıda belirtilen denklemler, bir ticari HAD yazılımı olan, ANSYS Fluent® ile çözümlenir. Sayısal çözüm tekniği olarak sonlu hacim yaklaşımı kullanılır ve kurgulanan algoritmaya bağlı sayısal basınç çözüm tekniği kullanılır. Basınç bazlı kurgulanan algoritmada, bir basınç denklemi çözümlenerek, hız alanının kütle korunumunun sınırlaması elde edilir. Süreklilik ve momentum denklemleri için, basınç denklemi, basınç tarafından düzeltilmiş olarak hız alanının sürekliliği sağlanacak şekilde türetilir. Çözüm işlemi iterasyonları içermekte olup denklemlerin bütün seti çözüm yakınsamıncaya kadar yinelenerek çözülür. Etkin denklemler doğrusal değildir. Çözüm için aşağıdaki aşamalar izlenir:

1. Sıvı özellikleri güncellenir (ör. yoğunluk, viskozite, özgül ısı).
2. Momentum sistemi ve basınca dayalı süreklilik denklemleri eş zamanlı olarak çözülür.
3. Kütle akısı güncellenir.
4. Enerji, bileşenler, türbülans ve diğer ölçeksel denklemler çözülür.
5. Yakınsama kontrol edilir.

Süreklilik, x, y ve z-hızları için $1 \cdot 10^{-4}$ olan ve enerji, H_2O , H_2 , O_2 ve Kullanıcı Tanımlı Skalar denklemleri için $1 \cdot 10^{-8}$ olan yakınsama kriterleri sağlanırsa, o zaman iterasyon işlemleri durur, yoksa birinci adıma [53] geri döner.

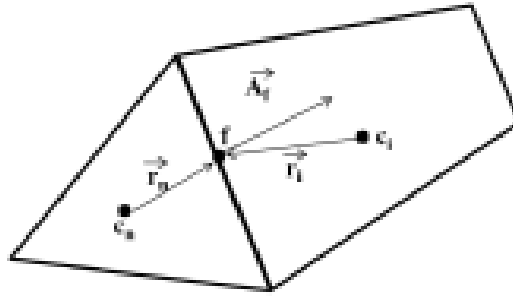
4.7.1. Genel skalar nakil denklemi

ANSYS Fluent® bir genel skalar nakil denklemini sayısal olarak çözülebilen bir cebirsel denkleme dönüştürür. Nakil denklemi her bir kontrol hacminin etrafında entegre edilir ve bir kontrol hacmi bazında korunum kanununu ifade eden uzak bir denklemi verir.

Bir skalar miktarı için, etkin denklemleri açıklayan düzensiz korunum denklemi aşağıdaki gibi yazılır [96].

$$\int v \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} dV + \oint \rho \phi \vec{v} \cdot d\vec{A} = \oint \Gamma_{\phi} \nabla \phi \cdot d\vec{A} + \int v S \phi dV \quad (4.24)$$

(4.24) denklemi hesaplama alanında, Şekil 4.1'te gösterilen her bir kontrol hacmine ya da bir pile tatbik edilmiştir.



Şekil 4.1. D kontrol hacminin şeması

Verilen bir pil üzerinde denklem (4.24)'in ayrıklaştırması ile aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} V + \sum_f^{N_{faces}} \rho_f \vec{v}_f \cdot \phi_f \cdot \vec{A}_f = \sum_f^{N_{faces}} \Gamma_{\phi} \nabla \phi_f \cdot \vec{A}_f + S_{\phi} V \quad (4.25)$$

4.7.2. Alansal ayrıklaştırma

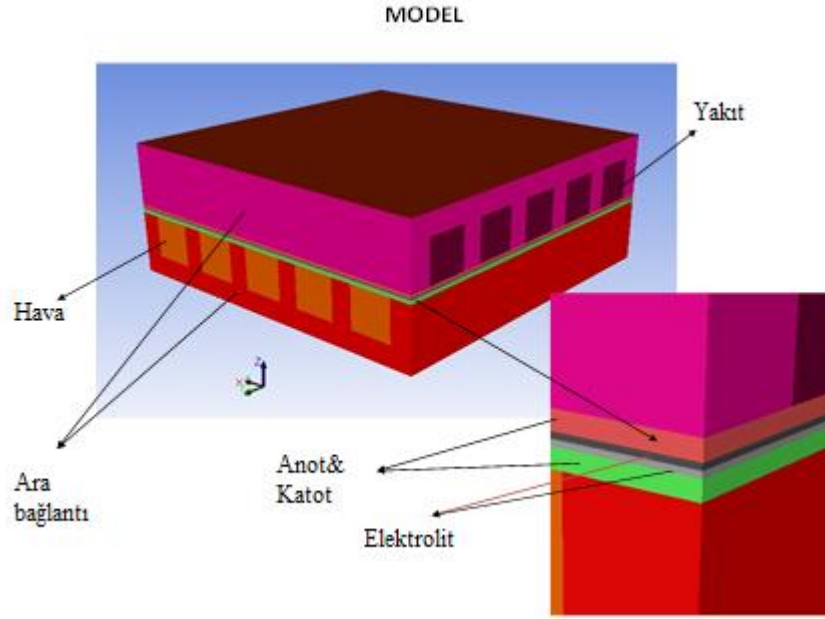
ANSYS Fluent®, pil merkezlerinin varsayılanında ϕ 'nın değerlerini muhafaza eder. Ancak denklem (4.25)'teki taşınım koşulları için ϕ_f değerleri gereklidir ve pil merkezi değerlerinden ara değeri hesaplanmalıdır. Bu bir karşı yön şeması kullanılarak

başarılmıştır, yani denklem (4.25)'da ϕ_f pilin yukarı akışındaki ya da normal hızın v yönüne relatif olarak “karşı yönde” miktarlardan elde edilmiştir. Basınç bazlı kuplaj algoritması için mevcut olan karşı yön şemalarının farklı türleri arasında, ikinci sıradaki karşı yön şeması bu çalışmada kullanılmış olup en doğru ve güvenilir şemadır. Bu şemada, pil yüzeylerindeki bütün miktarlar, çok boyutlu bir doğrusal yeniden yapılandırma yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yaklaşımda daha yüksek sıra doğruluğu, pil merkezi hakkındaki pil merkezli çözümün Taylor seri genişlemesi yoluyla başarılmıştır. Bu yüzden ϕ_f 'nin yüzey değeri aşağıdaki denklem ile elde edilmiştir [96].

$$\phi_f = \phi + \nabla \phi \cdot \vec{r} \quad (4.26)$$

4.8. KOYP'nin Katı Modeli

İlk aşamada KOYP hücresinin ANSYS Fluent Design Modeler yazılımı ile üç boyutlu modeli hazırlanmıştır. Hazırlanan çizim ANSYS Meshing yazılımı ile meshlendikten sonra eşitliklerin çözüleceği program olan ANSYS Fluent® yazılımına aktarılmıştır. Katı model hücre içerisinde 12 Anot ve 12 Katot olmak üzere toplam 24 kanal içermektedir. Aşağıdaki Şekil 4.2'de modellemede kullanılan KOYP'in şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 4.2. Katı oksit yakıt pilinin şematik gösterimi

4.8.1. Geometri

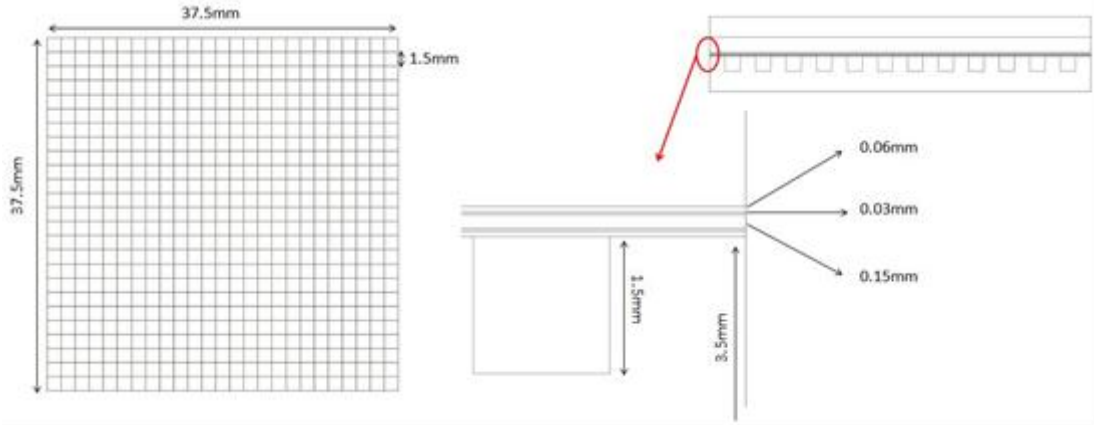
Çalışmada farklı çeşitlerdeki KOYP hücrelerinden, düzlemsel ve elektrolit destekli tipi ANSYS Fluent yazılımı kullanılarak üç boyutlu modeli Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. KOYH Hücresinin 3D Modeli

Elektrolit kalınlığı 150 mikrometre, anot ve katot kalınlıkları 30’ar mikron olan hücre bileşenlerinden oluşur. Elektrolit malzemesi olarak 10 mol scandinyum oksit katılmış zirkonyum oksit (ScSZ) kullanılırken anot tarafında NiO-ScSZ ve katot tarafında ise LSM-ScSZ kompozit karışımı kullanılmıştır.

Şekil 4.4’de ise hücrenin hacimsel boyutları ile kesit görünüşü gösterilmiştir.



Şekil 4.4. KOYP Hücre Hacmi Boyutları ve kesit görünüşü

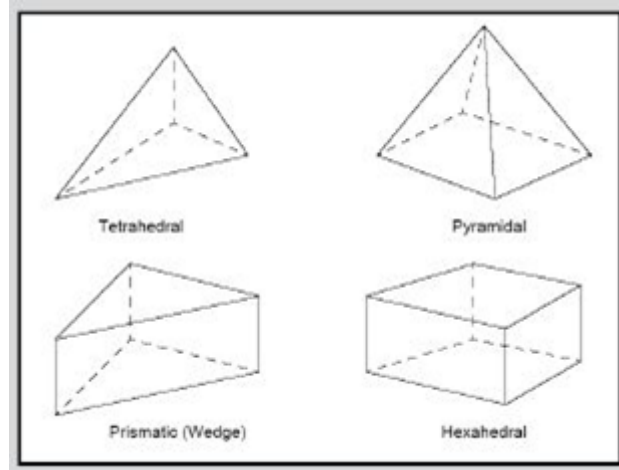
4.8.2. Ağ yapısı

HAD çözümünde ilk adım hesaplama bölgesindeki akış değişkenlerinin hesaplanacağı hücreleri oluşturmaktır. Yapılan çalışmada ANSYS Meshing programından faydalanılmıştır.

Bir HAD çözümünde hücre sayısındaki artış, sonuçların hassasiyetini artırır. Diğer yandan da çözüm süresini uzatır. Bu nedenle yüksek gradyenlerin olduğu bölgelerde yoğun, diğer bölgelerde seyrek elemanlar kullanılarak optimum eleman sayısı elde edilmelidir. Bu şekilde hem çözüm süresi kısaltılır hem de çözüm hassasiyeti sağlanmış olur.

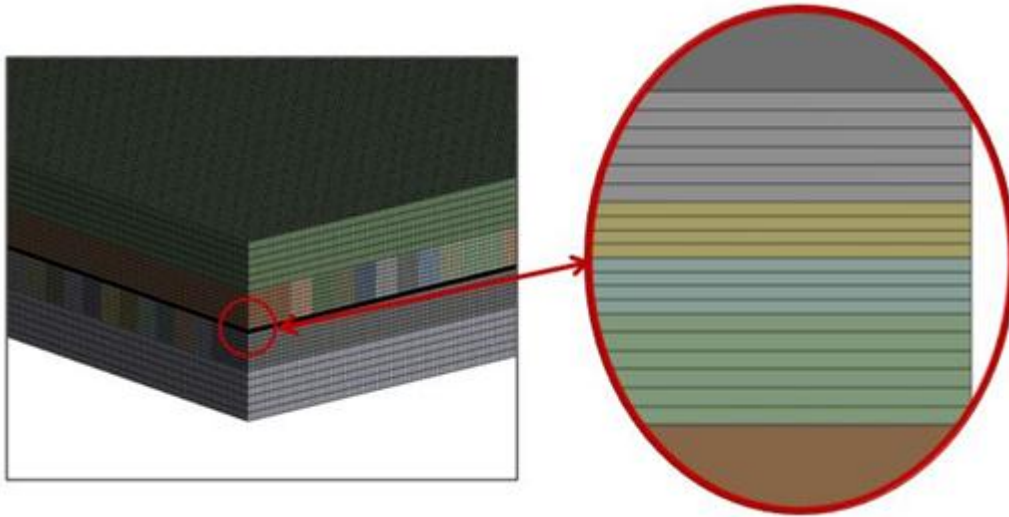
Akış değişkenlerinin hesaplandığı ve ANSYS Meshing programı tarafından tanımlanabilen 4 tip hücre vardır. Bu hücre yapıları Şekil 4.5’de yer almaktadır.

Seçtiğimiz hücrenin tipine bakılmaksızın güvenilir bir HAD çözümü için en kritik konu ağın niteliğidir. Ağ oluşturulurken hiçbir hücrenin çarpık olmamasına dikkat edilmelidir. Çünkü bu durum sayısal çözümde yakınsama zorluklarına ve hatalı sonuç elde edilmesine neden olmaktadır. Bu durumun dışında hücre büyüklükleri ve en-boy oranı çok büyük olan hücreler de hesaplama ve yakınsama güçlüklerine neden olabilir.



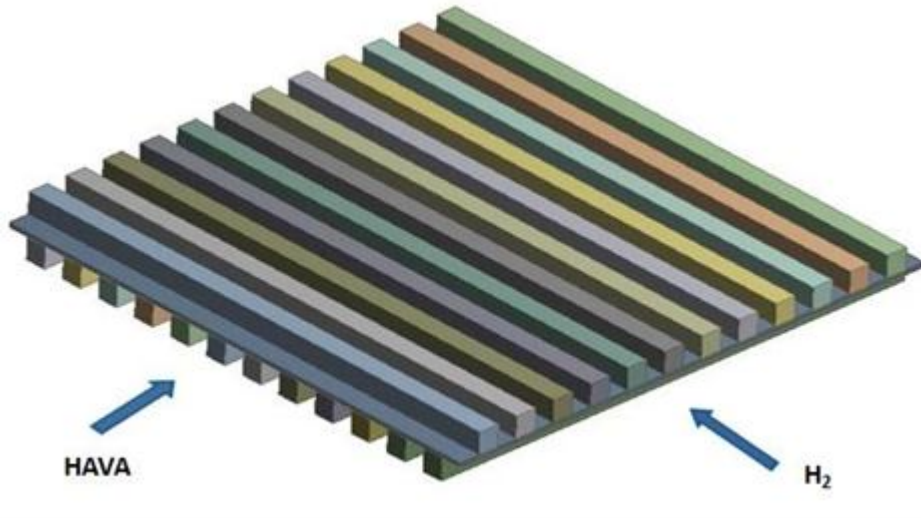
Şekil 4.5. ANSYS Fluent ağ hücre çeşitleri

Yapılan çalışmada toplam 1.080.000 civarında hexahedral eleman kullanılmıştır. Oluşturulmuş sayısal ağa ait resimler aşağıda gösterilmiştir. Şekiller üzerinde de görülebileceği üzere kritik bölgelerde yoğun, diğer bölgelere geçildikçe seyrek eleman kullanıldığı görülmektedir. Bu sayede yukarıda belirtildiği gibi çözüm hassasiyeti garantilenmiş ve çözüm süresi makul seviyeye indirilmiştir. Çalışmada kullanılan hücre modelinin ağ yapısı Şekil 4.6'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. KOYP hücresi ağ yapısı

Ele alınan düzlemsel KOYP'nde reaktanlar birbirine göre çapraz şekilde hareket etmektedirler. Bu akış şekli 4.7'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Çapraz akışlı KOYP modeli

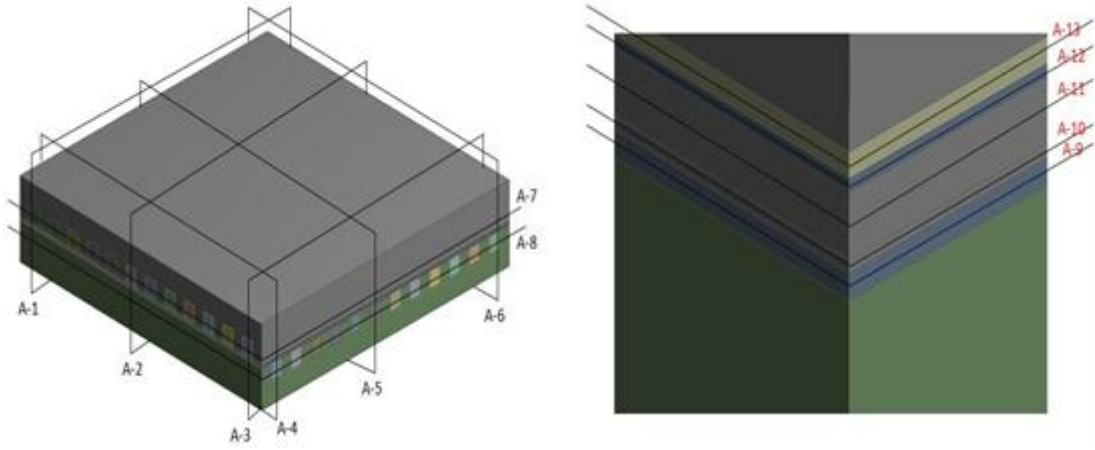
4.8.3. Sayısal çözüm

Üç boyutlu yakıt hücresinin numerik çözümünde ticari bir yazılım olan ANSYS Fluent® programı kullanılmıştır. Bu modelleme çalışması için geçerli olan malzeme özellikleri eklenmiş ve başlangıç şartları tanımlanmıştır. Tablo 4.1’de hücre yapısını oluşturan bileşenlere ait fiziksel özelliklerinin değerleri verilmiştir.

Tablo 4.1. Model bileşenlerinin fiziksel özellik değerleri

Parametre	Değer
Hücre Sıcaklığı, °C	700
Yakıt Sıcaklığı, °C	700
Hava Debisi, L/dk	1
Hidrojen Debisi, L/dk	0.5
Çalışma Basıncı, Pa	101325
Havanın yoğunluğu, kg/m ³	1.225
Hidrojenin yoğunluğu, kg/m ³	0.08189
Anot akım yoğunluğu değişimi	1.70E+08
Katot akım yoğunluğu değişimi	5.50E+09

Simulasyon sonuçlarının daha iyi açıklanabilmesi için akış kanalı üzerinde eksenler oluşturulmuştur. Şekil 4.8’ de eksenlerin akış kanalı üzerindeki konumları görülmektedir.

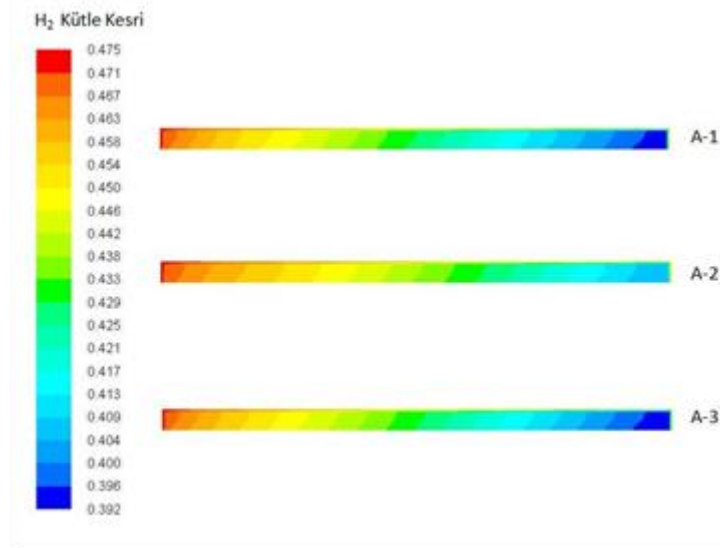


Şekil 4.8. Akış kanalı referans eksenleri

4.9. KOYP'nin Katı Modelleme Sonuçları

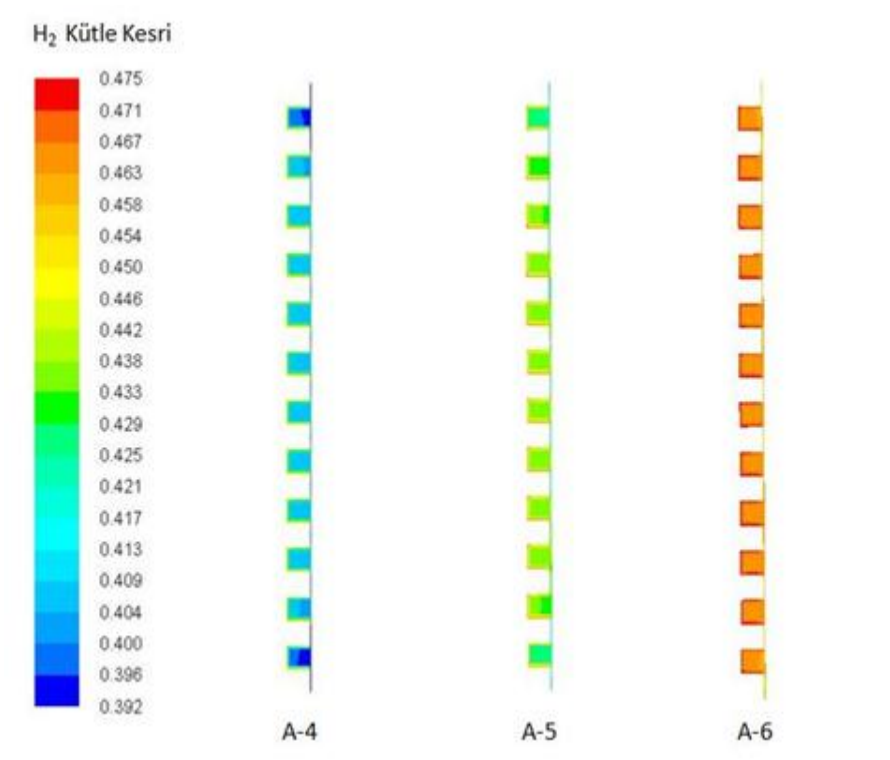
Düzlemsel tip çapraz akışlı bir KOYP hücresinde kullanılan reaktanların konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.9 ile 4.21 arasında gösterilmiştir. Herbir şeklin altında ya da yanında yer alan numaralandırmalar (örn. A-1'den A-13'e) referans kesit eksenini ifade eder.

Şekil 4.9 ile 4.13 arasında farklı referans kesit eksenlerinde hücrenin anot akış kanalı boyunca hidrojen konsantrasyonundaki değişimleri yer almaktadır.



Şekil 4.9. Hidrojen konsantrasyonunun 3 farklı anot akış kanalı kesitindeki değişimi

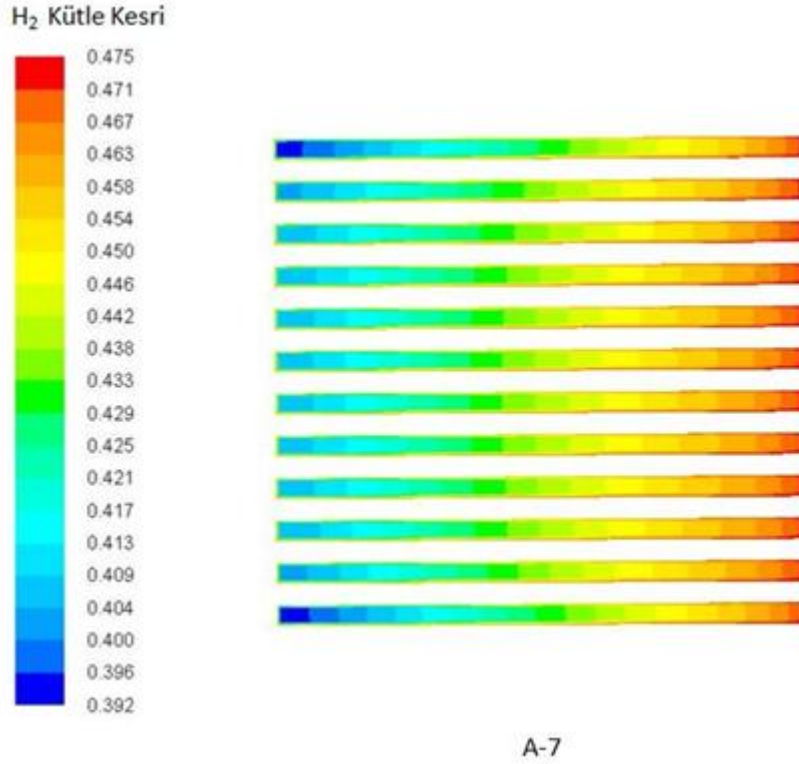
Şekil 4.9’da A1-A2 ve A3 kesitleri için H_2 kütle kesrinin değişimi yer almaktadır. H_2 kütle kesri Tablo 4.1’de verilen çalışma şartları altında KOYP’ye verilen hidrojen miktarının hava miktarına oranı olan birimsiz büyüklüğü tanımlamaktadır. Bu değer 0,392 ile 0,475 arasında değişmektedir. H_2 kütle kesrinin en yüksek olduğu değer kanal giriş kısmını, en düşük olduğu değer de kanal giriş çıkışını göstermektedir. H_2 kütle kesrinin en yüksek değerde olmasının nedeni, ilk tepkimenin gerçekleştiği yerin giriş yüzeyine yakın yerde meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bu değer sistem çıkışına doğru azalacağı için kesit çıkışında en düşük değerlere ulaşmıştır. Bu karakteristik, 3 farklı kanal (A1-A2-A3) için de aynı özelliştir.



Şekil 4.10. Hidrojen konsantrasyonunun 3 farklı anot bölgesindeki değişimi

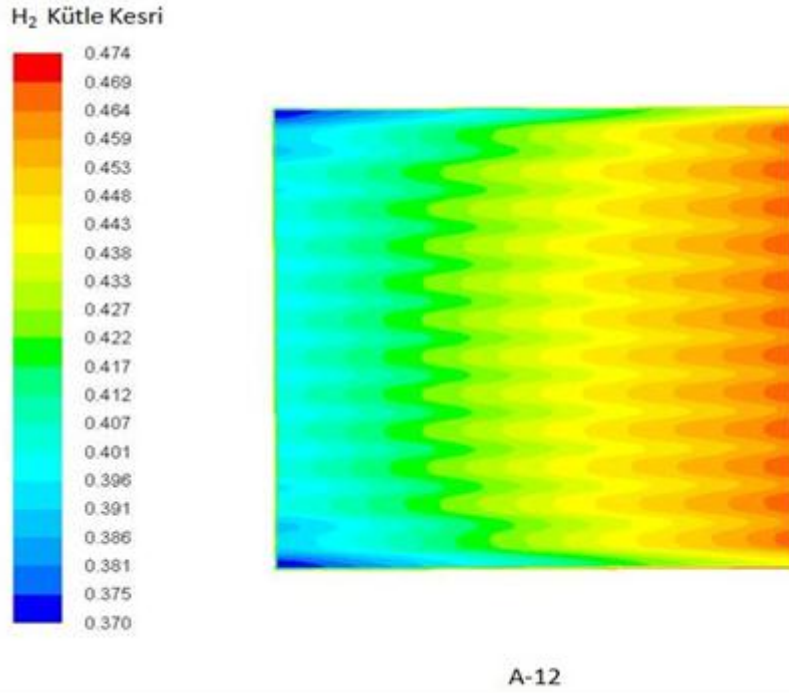
Şekil 4.10’da yer alan kesitler, Şekil 4.9’ daki kesitleri dik olarak kesen yüzeylerdir. İncelenen KOYP nin dış ölçüleri 40x40 (mm) dir. Şekilde yer alan kesitlerin (A-4, A-5, A-6) hepsi aynı boyutta ve 3,2x40 (mm) değerindedir. Bu grafiklerin elde edilmesinde belirli sınır şartları kullanıldığı için Şekil 4.10’daki maksimum ve minimum H_2 kütle kesri değerleri benzerlik göstermektedir. A4 kesiti, hidrojen ile oksijenin KOYP hücresi içindeki ilk temas bölgesi olarak düşünülebilir. Bu nedenle

burada en düşük H_2 kütle kesri değeri elde edilmiştir. H_2 değerinin giriş yüzeyinden uzaklaştıkça H_2 kütle kesrinde azalma görülmektedir.



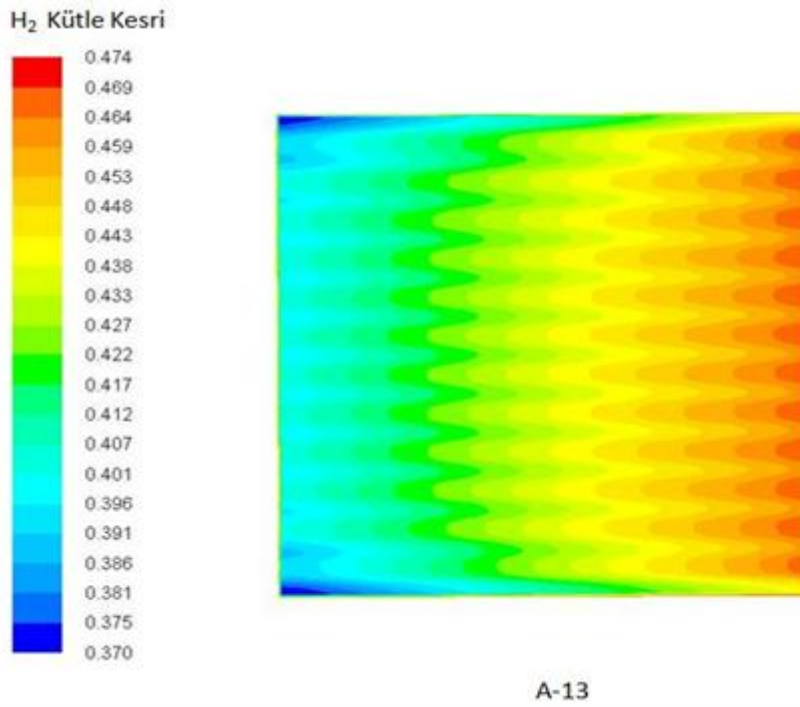
Şekil 4.11. Hidrojen konsantrasyonunun anot akış kanalı boyunca değişimi

Şekil 4.11’de yer alan A7 kesiti, yakıt olarak kullanılan hidrojenin KOYP’nin anot tarafındaki akış kanalı boyunca kesitini belirtmektedir. Anot tarafında başlangıçta düşük H_2 kütle değerleri elde edilmesine rağmen anot kesitinin çıkışına doğru bu değerlerin arttığı ve orta kısımlarında en yüksek değerlerine ulaştığı gözlemlenir.



Şekil 4.12. Hidrojen konsantrasyonunun anot boyunca değişimi

Şekil 4.12’de yer alan A12 kesiti, yakıt olarak kullanılan hidrojenin KOYP’nin anot tarafındaki kesitini belirtmektedir. Anot tarafında havanın H₂ ile karşılaştığı ilk bölgede en düşük H₂ kütle değerleri elde edilir, daha sonra akışın gelişmesiyle bu değerler arttığı ve maksimum değerlerine anot çıkışında orta bölgelerde ulaşıldığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.13. Hidrojen konsantrasyonunun anot ara katmanı boyunca değişimi

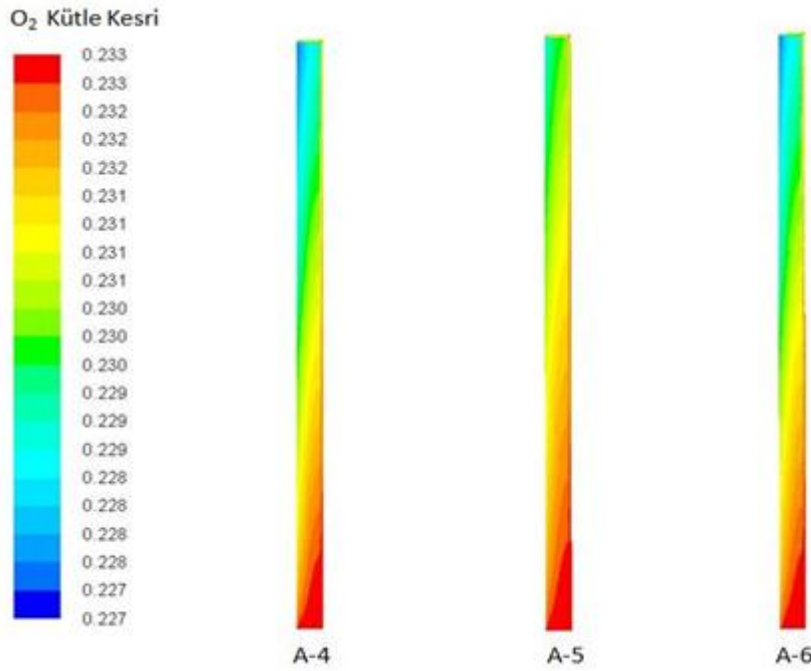
Şekil 4.13’de yer alan A13 kesiti, yakıt olarak kullanılan hidrojenin KOYP’nin anot tarafındaki ara katmanın kesitini belirtmektedir. Burada da aynı Şekil 4.12’deki gibi bir karakteristik elde edilir. En yüksek değerlere çıkışta, en düşük değerlere ise anot girişinde ulaşılmıştır.

Şekil 4.14 ile 4.18 arasında, farklı referans kesit eksenlerinde hücrenin katot akış kanalı boyunca oksijen konsantrasyonundaki değişimleri yer almaktadır.



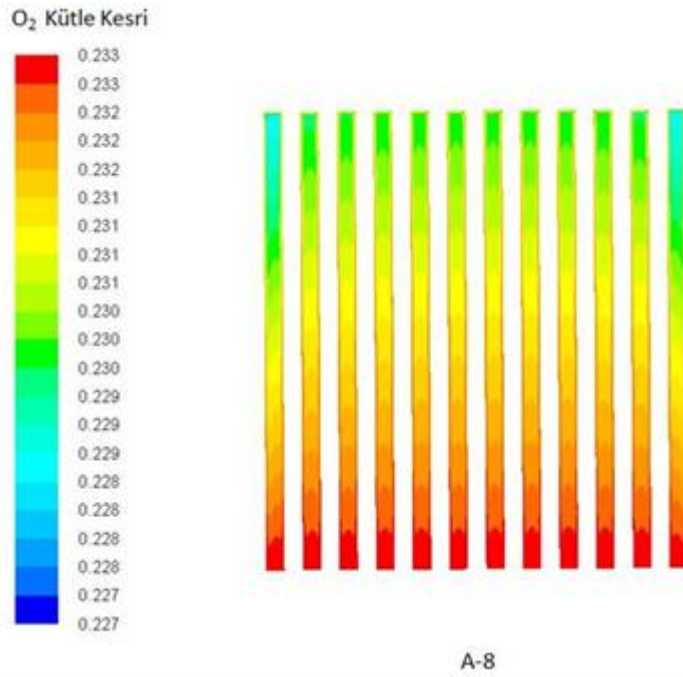
Şekil 4.14. Oksijen konsantrasyonunun 3 farklı katot bölgesindeki değişimi

Şekil 4.14' de yer alan A1, A-2 ve A-3 kesitlerinde katot kanallarından KOYP'ye oksijen girişindeki O₂ kütle kesrinin farklı kesitlerdeki değişimi yer almaktadır. O₂ kütle kesri, sisteme verilen O₂ miktarının hava miktarına oranını ifade etmektedir. Bu oran, yakıt girişi olan A3 kesit bölgesinde en yüksek değerlerine ulaşmasına karşın katot çıkışına gidildikçe azalmaktadır. Yani, KOYP nin çalışması süresince H₂ ile reaksiyon giren yakıtın miktarı giderek azalma gösterecektir.



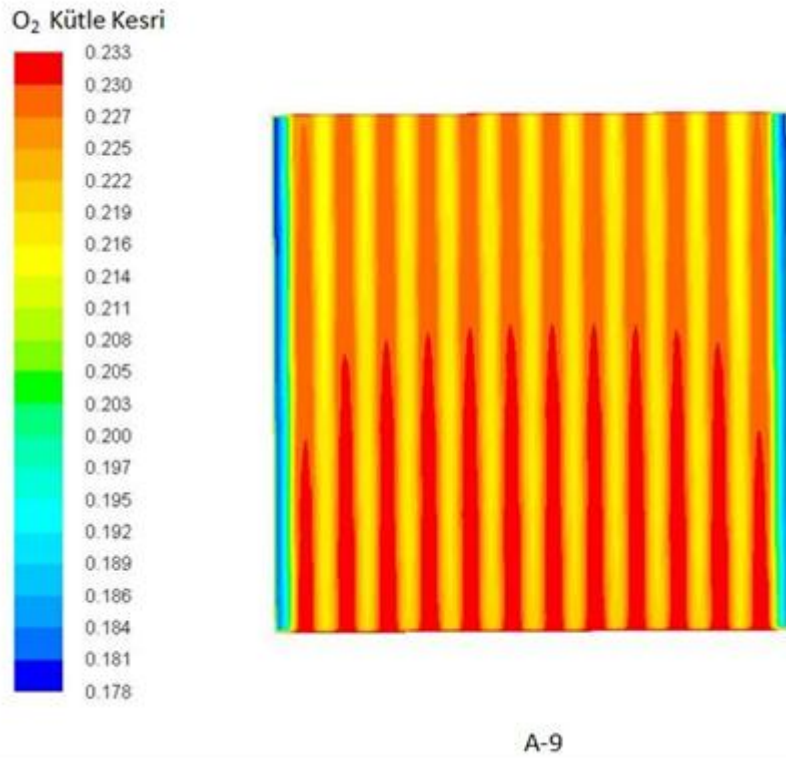
Şekil 4.15. Oksijen konsantrasyonunun 3 farklı katot akış kanalı kesitindeki değişimi

Şekil 4.15’de yer alan A4, A5 ve A6 kesitleri, oksijenin KOYP’nin katot tarafındaki akış kanalı boyunca olan kesitlerini belirtmektedir. Her üç kesit de aynı boyutlarda olup üç kesitteki O₂ kütle kesri dağılımları A-4 ile A-6’da büyük oranda benzerlik göstermekte, kısmen daha orta kısımda yer alan A-5 kesitinde ise genel karakteristik aynı olmasına rağmen orta kısımlarda belli oranda farklılıklar elde edilmiştir. Katot kanalı boyunca sisteme giren oksijen kütle kesri değerleri başlangıçta en yüksek değerlerine ulaşmıştır. KOYP içindeki reaksiyonların neticesinde de katot çıkışına doğru değeri giderek azalmaktadır.



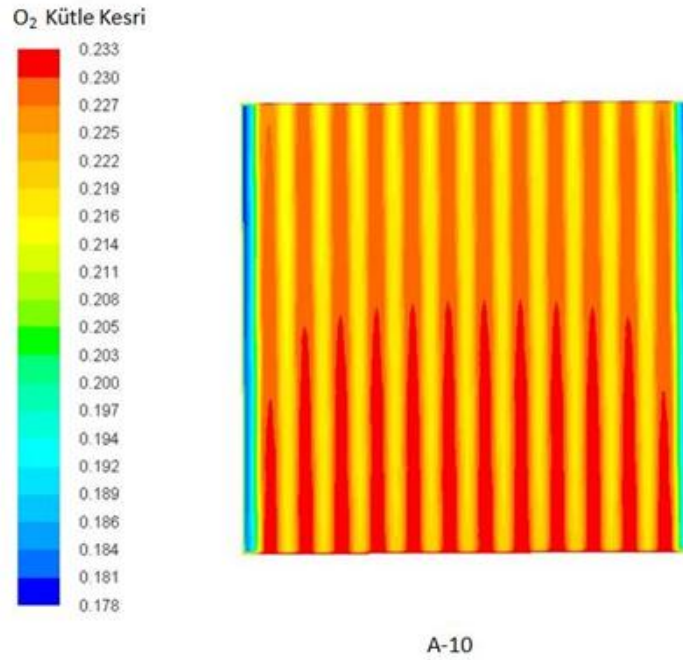
Şekil 4.16. Oksijen konsantrasyonunun katot akış kanalı boyunca değişimi

Şekil 4.16'da yer alan A8 kesiti, oksijenin KOYP'nin katot tarafındaki akış kanalı boyunca kesitini belirtmektedir. Katot tarafında başlangıçta yüksek O₂ kütlesi değerleri elde edilmesine rağmen, katot kesitinin çıkışına doğru bu değer azaldığı gözlemlenir.



Şekil 4.17. Oksijen konsantrasyonunun katot ara katmanı boyunca değişimi

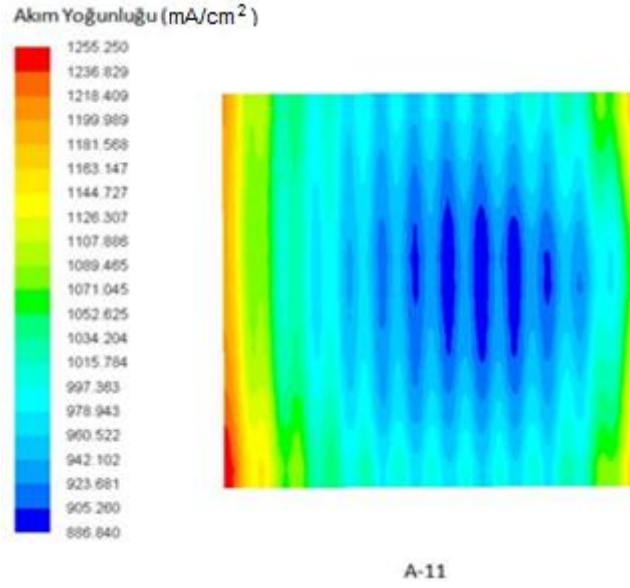
Şekil 4.17’de yer alan A9 kesiti, oksijenin KOYP’nin katot tarafındaki ara katmanın kesitini belirtmektedir. Katot tarafında havanın H₂ ile karşılaştığı ilk bölgede en düşük O₂ kütle değerleri elde edilir, daha sonra akışın gelişmesiyle bu değer arttığı ve maksimum değerlerine katot çıkışında orta bölgelerde ulaşıldığı görülmüştür. Orta bölgeden çıkış bölgesine doğru gidildikçe bu etkinin azaldığı ve en küçük değerlere giriş kısmında olduğu gibi çıkış kısımlarında da rastlanmıştır.



Şekil 4.18. Oksijen konsantrasyonunun katot boyunca değişimi

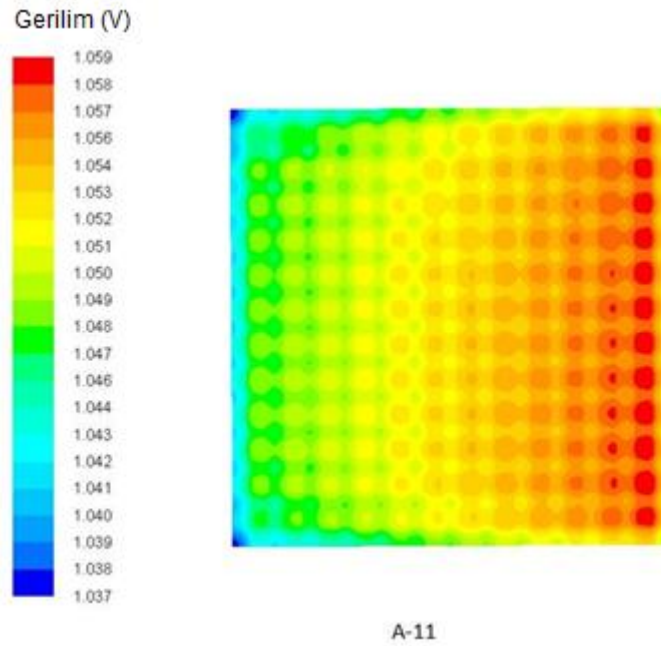
Şekil 4.18’de yer alan A10 kesiti, oksijenin KOYP’nin katot tarafının kesitini belirtmektedir. Burada da aynı Şekil 4.17’deki gibi bir karakteristik elde edilmiştir. En yüksek değerlere orta kısımda en düşük değerlere ise giriş ve çıkış kısımlarında ulaşılmıştır.

Hücrenin elektrolit bileşenini içeren A-11 referans kesit ekseninde meydana gelen akım yoğunluğu, potansiyel fark ve sıcaklık değerlerindeki değişimler sırasıyla Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21’de gösterilmiştir.



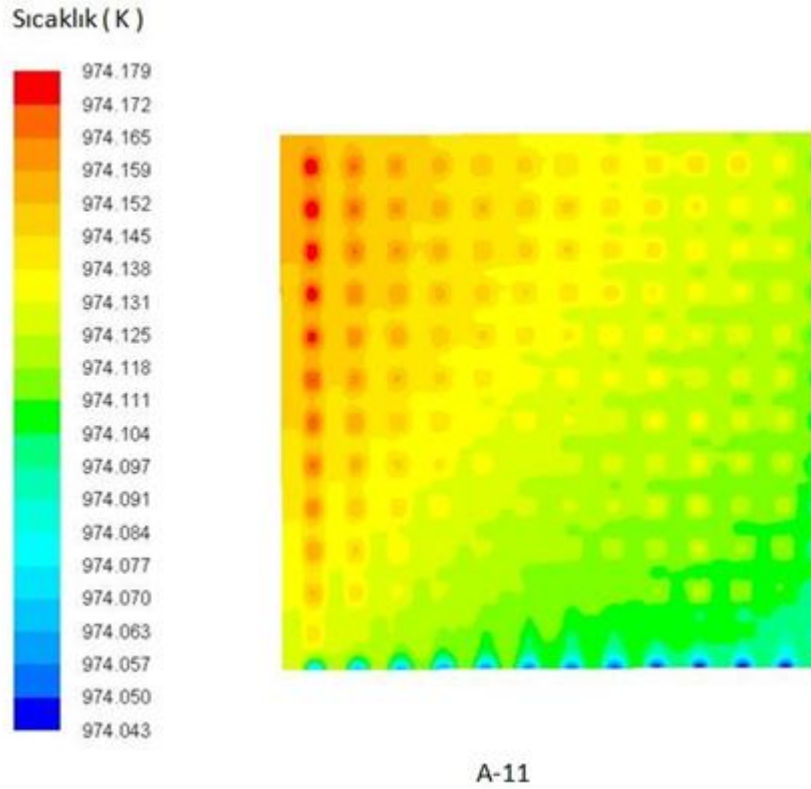
Şekil 4.19. Akım yoğunluğunun elektrolit boyunca değişimi

Şekil 4.19’da A-11 kesidi için akım yoğunluğunun değişimi yer almaktadır. Sisteme giren H₂ ile havanın ilk kesişim noktasında akım yoğunluğunun en yüksek değerde olduğu görülmüştür. KOYP hücresinin ortasında da en düşük akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır. Akım yoğunluğu için, maksimum 1255 mA/cm² ve minimum 886 mA/cm² değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.20. Potansiyel fark değerinin elektrolit boyunca değişimi

Şekil 4.20’de yine A-11 kesiti için elektrolit boyunca potansiyel fark değerinin değişimi yer almaktadır. Potansiyel fark değerleri 1,057 ile 1,037 V arasında değişmektedir. Sisteme hava girişinin olduğu bölgelerde en düşük değerlere sahip olmasına karşın akışın gelişmesi ve uygun reaksiyon şartlarının sağlanması sonucunda hava çıkışında en yüksek değer aralığına ulaşır.



Şekil 4.21. Sıcaklığın elektrolit boyunca değişimi

Şekil 4.21’de A-11 kesiti için elektrolit boyunca sıcaklığın değişimi yer almaktadır. Sıcaklık değerleri 974,179 K ile 974,043 K arasında değişmektedir. Sisteme hava girişinin olduğu bölgelerde daha yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılmış olup çıkışına doğru değerler azalmaktadır. En düşük sıcaklık değerlerine sisteme H₂ girişinin son noktalarında ulaşılmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA ve OPTİMİZASYON

5.1. Giriş

Bu bölümde ilk olarak katı oksit yakıt pillerinin ısı yönetiminin hücre performansına etkilerinin görülebilmesi amacıyla kullanılan KOYP test hücresi, deney düzeneği ve deney yöntemi ele alınmıştır. Deney sisteminin optimizasyonu için kullanılan yüzey cevap yöntemi hakkında bilgiler verildikten sonra deneysel sonuçlar sunulmuştur.

5.2. KOYP Test Hücresi

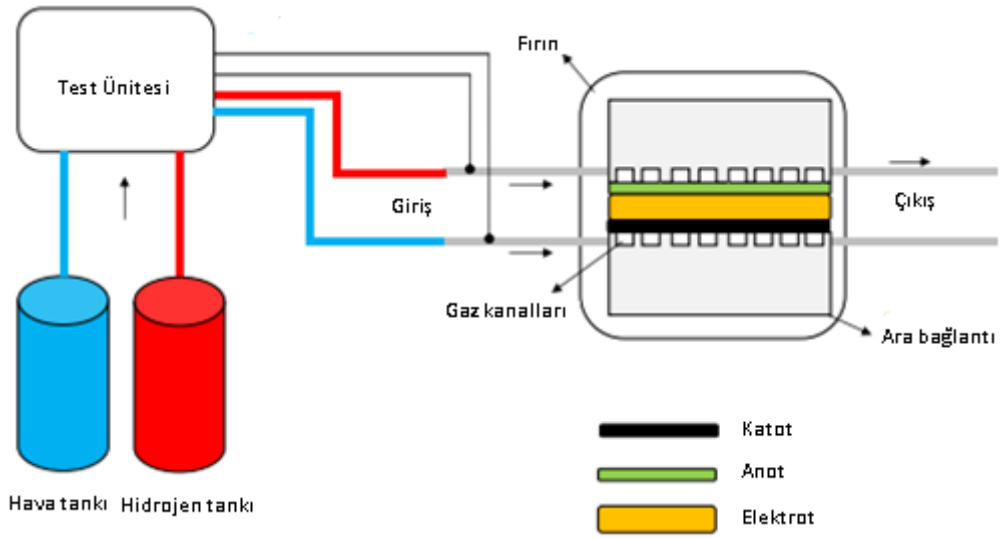
Çalışmada kullanılan KOYP test hücresi Bölüm 5.2' de de bahsedildiği gibi yedi bölümden oluşmaktadır. Hücrenin en dışında akım toplayıcılar yer alır. Hücrede elde edilen akım buradan iletilmektedir. Merkeze doğru gidildiğinde sırası ile akış kanalları, gaz difüzyon tabakaları ve membran elektrot grubu yer almaktadır. Membran elektrot grubu; membran, anot elektrotu ve katot elektrotundan meydana gelmektedir. KOYP sisteminin, anot kanalı, anot gaz difüzyon elektrodu, anot ara katmanı (aktif elektrot), elektrolit, katot ara katmanı (aktif elektrot), katot gaz difüzyon elektrodu ve katot gaz kanalından oluşmaktadır. (Şekil 5.1) KOYP test hücresi içerisinde yakıt ve oksitleyicinin dağılımını sağlayan, suyun kullanımını ve ısı dağılımını yöneten ve oluşan akımın hücreden taşınımını sağlayan gaz kanalları bulunmaktadır.



Şekil 5.1. Katı oksit yakıt pili katot, anot ve elektrot grubu

5.3. KOYP Deney Düzeneği

Katı oksit yakıt pillerinde ısı yönetiminin hücre performansına etkilerinin görülebilmesi amacıyla Şekil 5.2’deki test düzeneği kullanılmıştır. Düzenek, hidrojen, hava ve alternatif yakıt olan azot karışımının yer aldığı yakıt tüpleri, karışımın sisteme iletilmesini sağlayan akış kanalları, yakıtın sisteme giriş sıcaklığının ayarlanmasını sağlayan ısı değiştiricisi, yakıtların debilerini ölçmeye yarayan debi ölçerler, katı oksit yakıt pili test hücresi, güç kaynağı, sistemden akım çekilmesini sağlayan elektronik yük ve test verilerinin toplandığı bilgisayardan oluşmaktadır.



Şekil 5.2. Katı oksit yakıt pili test düzeneği şematik resmi

Yakıt pilinin çalışma parametrelerine bağlı olarak performans değerlerini ölçmek için bir elektronik yük ve bununla beraber çalışan bir bilgisayar yazılımı kullanılmıştır. Bu sayede standart Gerilim-Akım (V-I) eğrisi gibi temel elektrokimyasal testler yapılabilmektedir. Şekil 5.3' da deney düzeneği oluşturan tüm bileşenler gösterilmektedir.



Şekil 5.3. Katı oksit yakıt pili test düzeneği

Bu çalışmada ısı yönetiminin katı oksit yakıt pillerinin performansına olan etkilerinin incelenmiştir. Ancak yakıt ve hava debisi değerleri de sistemin performansını etkileyen önemli parametreler olduğundan bu parametrelerin değişimi de ayrıca çalışılmıştır. Pil sıcaklığı, 700 °C ile 800 °C arasında olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Hidrojen debisi, oksijen debisi ve azot debisi deneyin diğer değişkenleri olarak ele alınmıştır. Hidrojen debisi 0,25 - 1 L/dk arasında, oksijen debisi 0,5 - 1 L/dk arasında ve azot debisi ise 0 - 0,2 L/dk arasında değişecek şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Yakıt pilinin anot tarafından giriş yapan hidrojen debisi, valf ile ayarlanmıştır. Hidrojenin, anot elektrodu üzerindeki elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda ürün olarak su ve elektronlar oluşmaktadır. Yakıt pilinin katot tarafına ise oksijen tüpünden beslenen oksijen, oksijen debi ölçer aracılığıyla istenilen değere ayarlanarak yollanmaktadır. Yakıt pilinin katot elektroduna beslenen oksijen, katota hareket eden hidrojen iyonları ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Oluşan H₂O, su buharı şeklinde olup yakıt pilinin katot tarafının üst kısmından sistemden uzaklaşmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller yakıt pilinin akım toplayıcı ızgaraları üzerinde elektrik üretilmesini sağlamaktadır. Deney düzeneğindeki akım toplayıcı levhalar üzerinden alınan akım ve voltaj değerleri elektrokimyasal ölçüm istasyonuna iletilmektedir. Elektrokimyasal ölçüm istasyonunun okuduğu akım ve voltaj değerleri ile bilgisayar üzerinden voltaj-akım ve voltaj-zaman grafikleri çizilebilmektedir.

5.4. Deney Sisteminin Optimizasyonu ve Yüzey Cevap Yöntemi

Endüstriyel uygulamalar için, bir işletmenin tasarımında en önemli öncelik, istenilen kalitede ürünün elde edilebileceği en ekonomik işletme maliyetine sahip tesisi kurmaktır. Bu koşulları sağlayan parametreleri bulmak çok fazla denemeyi de beraberinde getirmekte, dolayısıyla zaman ve ekipman maliyeti artmaktadır.

Bir reaksiyonda; eğer reaksiyon mekanizması hakkında yeteri kadar bilgi varsa, bu durumda girdiler ile çıktılar arasında bir model kurmak mümkündür. Ancak, bazı reaksiyonlarda bir model kurmak için yeterince bilgi olmayabilir. Bu durumda

deneysel modeller ve istatistiksel analiz yöntemleri ön plana çıkmaktadır. Bilimsel çalışmalar ve mühendislik problemlerinin çözümünde araştırmacılar tarafından en çok kullanılan yöntemlerin başında yüzey cevap yöntemi gelmektedir [102].

5.4.1. Deneysel verilerden matematiksel modelin geliştirilmesi

Yüzey cevap yöntemi (YCY), matematiksel ve istatistiksel verileri bir arada değerlendiren bir algoritmaya sahiptir. Endüstriyel bir çok alanda kullanılmasının yanında, son zamanlarda Ar-Ge çalışmalarında optimum deney koşullarını belirlemek amacıyla da kullanılmaktadır.

Birçok deneysel çalışmada, istenen cevap (bağımlı değişken y) sistem içerisinde kontrol edilebilen bağımsız değişkenlere bağlıdır. Çoğu YCY probleminde, cevap ile bağımsız değişken arasındaki ilişki bilinmemektedir. Pratikte YCY'nin uygulanmasında ilk basamak cevap (bağımlı değişken) ve işletim parametreleri (bağımsız değişkenler) arasında matematiksel bir model geliştirmektir. Geliştirilen yaklaşım modeli, tamamen sistemde bağımsız değişkenlerin değiştirilmesi ile gözlenen sonuçlardan üretilmektedir. Bu sonuçlar, istatistiksel tekniklerin birleşiminden oluşan çoklu regresyonla analiz edilerek bir sonuç model oluşturulur. Regresyon ve korelasyon analizleri, optimum deney koşullarını belirlemede yardımcı olan istatistiksel yöntemlerdir. Sonuç olarak oluşturulan model, proses değişkenlerini içeren ve deney sonuçlarını temsil eden matematiksel bir ifadedir [102].

Geliştirilen model düşük veya yüksek dereceli bir polinom fonksiyonu şeklinde olabilir. Polinomun derecesini, seçilen bağımsız değişken aralığı belirler. Eğer istenen cevap, bağımsız değişkenlerin değişimi ile doğrusal değişiyorsa, model birinci dereceden bir polinom olur. Eşitlik 5.1, doğrusal bir modeli temsil etmektedir.

$$y = \beta_0 + \beta_1 \xi_1 + \beta_2 \xi_2 + \dots + \beta_k \xi_k + \varepsilon \quad (5.1)$$

Eşitlik 5.1'de; y cevap (bağımlı değişken), β_i regresyon katsayısı, ξ_i bağımsız değişken ve ε deneysel hata (sistemde oluşan gürültü) olarak tanımlanır. Modeldeki β_0, β_1, \dots katsayıları araştırmacının elde ettiği deney verilerinden regresyon uygulanarak

hesaplanır ve model kullanılacak deneysel tasarıma göre değerlendirilir. Eşitlik 5.1’de bağımsız değişkenler (ξ_i) doğal birimleri cinsinden verilebilir. Birçok YCY’de, uygun olan bu doğal değişkenler kodlanmış formlarında kullanılmaktadır. Eşitlik 5.2, 5.3 ve 5.4, doğal değişkenlerin kodlanmış forma dönüşümlerini göstermektedir.

$$x_i = \frac{\xi_i - \xi_i^0}{\nabla \xi_i} \quad (5.2)$$

$$\Delta \xi_i = \xi_i^{max} - \xi_i^{min} \quad (5.3)$$

$$\xi_i^0 = \frac{\xi_i^{max} + \xi_i^{min}}{2} \quad (5.4)$$

eşitlik 5.2 kodlanmış formda yazılırsa;

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (5.5)$$

elde edilir. Bu kodlamada boyutsuz koordinat sisteminde en yüksek seviye (+1), en düşük seviye (-1) ve merkez nokta ise (0) ile gösterilir. Eğer istenen cevap, sistemde değiştirilen bağımsız değişkenlere göre bir kavışlenme içeriyorsa bu durumda cevap fonksiyonunu iyi bir uyum için daha yüksek dereceden ifade etmek gerekir. Aynı zamanda bağımsız parametrelerin içsel etkileşimleri de istenen cevap üzerinde etkili olabilir. Bu durumda matematiksel modeli tanımlarken, bağımsız değişkenlerin doğrusal terimlerini, yüksek dereceden terimlerini ve iç etkileşim terimlerini göz önünde bulundurmak gerekir. Cevabın ikinci dereceden ve iç etkileşimlerin olduğu (k) adet bağımsız değişkenli bir matematiksel model Eşitlik 5.6’ da verilmiştir [102].

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.6)$$

Deneysel tasarım yapılırken, kaç tane deneyin yapılacağı Eşitlik 5.7 ve 5.8’e göre hesaplanır;

$$N = 2^k + 2k + n_o \quad k < 5 \quad (5.7)$$

$$N = 2^{k-1} + 2k + n_o \quad k > 5 \quad (5.8)$$

Bu eşitliklerde; N deney sayısını, k bağımsız değişken sayısını, n_o merkezdeki deney sayısını göstermektedir. Bu deneylerde bağımsız değişken düzeyleri, Eşitlik 5.9 ve 5.10'a göre hesaplanır.

$$a = 2^{k/4} \quad k < 5 \quad (5.9)$$

$$a = 2^{(k-1)/4} \quad k > 5 \quad (5.10)$$

5.4.2. Model katsayılarının hesaplanması

Elde edilen sonuçlara göre elde edilen cevap fonksiyonu doğrusal veya polinom şeklinde olabilir. Bu durumda en küçük kareler farkı yöntemi kullanılarak regresyonla matematiksel modeldeki katsayılar hesaplanır. Aşağıda verilen algoritma önerilen modelin doğrusal olduğu durum için geçerlidir. Bu algoritma birkaç matematiksel değişiklikle matematiksel modelin polinom olduğu koşullara da uygulanabilir.

Bağımsız değişken sayısının (k) olduğu bir deneysel tasarımda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen cevaplar ve değişken seviyeleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1.Deneysel tasarım sonuçları

Y	X ₁	X ₂	X _k
Y ₁	X ₁₁	X ₁₂	X _{1k}
Y ₂	X ₂₁	X ₂₂	X _{2k}
.....
Y _n	X _{n1}	X _{n2}	X _{nk}

Bu deney sistemi için Eşitlik 5.11, yazılacak olursa [102].,

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots - \dots + \beta_k x_{ki} + \varepsilon \quad (i = 1, 2, n) \quad (5.11)$$

Yukarıdaki eşitlik matris formunda yazılarak Eşitlik 5.12 elde edilir.

$$y = x\beta + \varepsilon \quad (5.12)$$

Bu eşitlikteki her terim bir matrisi ifade etmektedir.

$$y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \quad \text{Cevap matrisi} \quad (5.13)$$

$$x = \begin{pmatrix} x_{11} & \dots & a_{1k} \\ x_{21} & \dots & a_{2k} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ x_{n1} & \dots & a_{nk} \end{pmatrix} \quad \text{Bağımsız değişkenler matrisi} \quad (5.14)$$

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{pmatrix} \quad \text{regresyon katsayıları matrisi} \quad (5.15)$$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_k \end{pmatrix} \quad \text{hata matrisi (deneysel değer – model değeri)} \quad (5.16)$$

En küçük kareler farkı yöntemi (L) uygulanırsa; Eşitlik 5.17 elde edilir.

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \varepsilon' \varepsilon = (y - X\beta)'(y - X\beta) \quad (5.17)$$

Bu eşitlikte β katsayıları saptanarak L minimize edilir, Eşitlik 5.18, L'yi minimize etmektedir.

$$\frac{dL}{d\beta} = -2X'y + 2X'X\beta = 0 \quad (5.18)$$

5.17 ve 5.18 eşitlikleri kullanılarak eşitlik 5.14'deki regresyon katsayıları hesaplanabilir.

$$\beta (X'X)^{-1} = X'y \quad (5.19)$$

$$\beta = (X'X)^{-1}X'y \quad (5.20)$$

Regresyon katsayıları çözüm eşitlikleri matris formunda gösterimi eşitlik 5.21'de verilmiştir.

$$\begin{pmatrix} n & \sum_{i=1}^n X_{i1} & \sum_{i=1}^n X_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n X_{ik} \\ \sum_{i=1}^n X_{i1} & \sum_{i=1}^n X_{i1}^2 & \sum_{i=1}^n X_{i1}X_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n X_{i1}X_{ik} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n X_{ik} & \sum_{i=1}^n X_{ik}X_{i1} & \sum_{i=1}^n X_{ik}X_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n X_{ik}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n Y_i \\ \sum_{i=1}^n X_{i1}Y_i \\ \sum_{i=1}^n X_{ik}Y_i \end{pmatrix} \quad (5.21)$$

Hesaplanan regresyon katsayıları eşitlik 5.1 de yerine konursa istenen cevap için matematiksel model elde edilmiş olur.

5.4.3. Yüzey cevap yönteminde model seçilmesi

Design-Expert[®] programı deneysel verilere en uygun polinom modelini kendi vermektedir. Ancak model uyumunda belirtilen istatistiksel bilgiler incelenerek farklı

modeller de tercih edilebilir. Model sonuç değerleri 5.22 ve 5.23 eşitliklerinde tanımlanır.

$$\text{Sonuç Değeri1} = (M)(K)(\text{Pred R-Squared}) \quad (5.22)$$

$$\text{Sonuç Değeri2} = (M)(K)(\text{Adj R-Squared}) \quad (5.23)$$

Eşitlik 5.22 ve 5.23'deki M ardışık modeldeki karelerin toplamı, K ise uyum göstermeyen sonuç değerleridir. *Pred R-Squared*, modelde tanımlanan yeni verilerin değişimlerinin ölçüsü; *Adj R-Squared* ise modelde terimler için belirlenmiş değerlerin ortalamadaki değişiminin ölçüsüdür. Adj R-Squared modele değer katkısı olmayan terimlerin sayısı arttıkça azalır. Pred R-Squared ve Adj R-Squared değerlerinin birbirinin 0,2'sinden fazla olduğu durumlarda deneysel verilerde veya uygulanan modelde bir sorun olduğu anlaşılmaktadır.

5.4.4. Sayısal optimizasyon

Design-Expert programında optimizasyon modülü, cevapların ve faktörlerin gereksinimlerini karşılayan farklı faktör seviyelerinin kombinasyonlarını araştırır. Optimizasyonun uygulanabilmesi için her cevap analiz edilerek en uygun model kurulmalıdır. Bir tek cevabın veya çoklu cevapların optimizasyonu grafiksel ya da sayısal olarak elde edilebilir. Ayrıca bütün cevap modelleri için bağımsız değişkenlerin herhangi bir değeri tahmini düğüm noktası analizi ile hesaplanabilir [102].

Optimizasyon için uygulanabilen amaçlar doğrultusunda istenen yaklaşım fonksiyonu maksimize ve minimize edilebilir, hedef gösterilerek veya istenen değerler arasında hesaplanabilir. Öncelikle her parametre için minimum ve maksimum seviyeler belirlenmelidir. Her amaç için istenen yaklaşım fonksiyonunun şekli ve büyüklüğü belli bir ağırlık oranı atanarak ayarlanabilir. Amaçların önem sırası, amaçlar karşılaştırılarak belirlenebilir veya değiştirilebilir. Eğer farklı cevaplar değişen önem sırası ile belirlenirse, hedef fonksiyon, eşitlik 5.24 ile tanımlanabilir. Eşitlik 5.24'deki

n, ölçümdeki cevap sayısını, D hedef fonksiyonunu, d her bir cevabı göstermektedir. Eğer bütün önem sırası değerleri aynı ise hedef fonksiyonu normal formuna indirgenir.

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_n)^{\frac{1}{n}} = \left(\prod_{i=1}^n d_i\right)^{\frac{1}{n}} \quad (5.24)$$

Amaçlar, genel fonksiyon içinde Design - Expert® programı tarafından bir araya getirilerek maksimize edilir. Tarama sırasında herhangi bir noktadan başlayarak maksimum eğime doğru işlemler gerçekleştirilir. Sayısal optimizasyonda tercih oranını maksimum yapacak noktalar belirlenmeye çalışılır. Amacın niteliği, ağırlık oranı veya önem sırası ile değiştirilebilir. Yüzey cevapların eğrilğine ve fonksiyondaki kombinasyonlara bağlı olarak birden fazla maksimum elde edilebilir. Design - Expert® programı tasarımdaki birçok noktadan başlayarak en iyi yerel maksimumu bularak çözülmesi sağlanır.

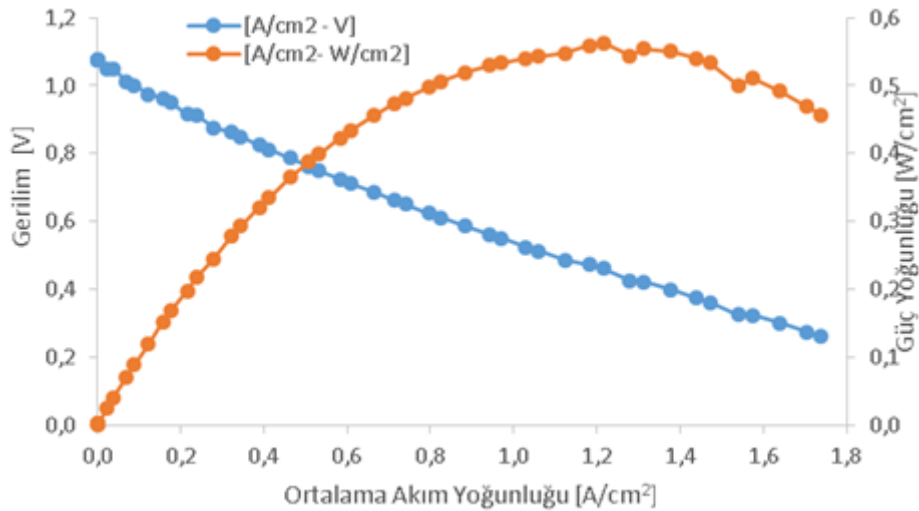
Optimum koşullar belirlenirken Design-Expert 7.0 programı deneme sürümü altındaki Yüzey Cevap Yöntemi (YCY) kullanılmıştır. Bu program, deneysel sonuçlar kullanılarak bir matematiksel model oluşturmak ve seçilen kriterlere göre optimum üretim koşullarını belirlemek üzere seçilmiştir. Bu programın kullanılmasının ana nedeni, en az sayıda deney yaparak sistemin bütünleşik cevabını fonksiyon olarak görebilmek ve optimizasyonu gerçekleştirmektir. Bu programın genel işleyişinde sistemden alınan cevap, cevaba etkiyen parametrelerin aynı anda değiştirilmesi ile sağlanır. Böylece sistemden alınan cevaba etkiyen faktörlerin iç etkisinin olup olmadığı da incelenmiş olur. Program uygulanırken ve etkin parametreler saptanırken aşağıda verilen temel kriterler izlenmiştir.

Deney sistemini etkilediği düşünülen ve araştırmacı tarafından bağımsız ve kolay olarak değiştirilebilen parametreler göz önüne alınmıştır. Bu parametreler seçilirken literatür taraması yapılmış ve bu doğrultuda üretimi etkileyen kritik parametrelere karar verilmiştir. Sistemde değiştirilen her bağımsız değişkene karşı sistemin tepkisinin net olarak ölçülebilmesi bağımsız değişkenlerin saptanmasında göz önüne alınan temel unsur olmuştur. Bağımsız değişkenler için, değişim aralığının mümkün

olduğu kadar dar seçilmesine önem verilmiştir. Deney sayısını en aza indirmek için bağımsız değişken sayısı mümkün olan en az seviyeye düşürülmüştür.

Yakıt pili çalışmalarında yakıt pilinden çekilen akım, çalışma ortamı koşulları ile etkin olarak bağımlıdır. Çok farklı değişkenlerin etkilediği bir proseste performans için en uygun koşulların belirlenmesi zorlu bir işlemdir. Yakıt pili çalışmalarında sistemi etkileyen parametrelerin ortak etkilerini gözlemlemek konusunda literatürde oldukça büyük bir boşluk bulunmaktadır. Ortak etkileri incelemek adına yüzey cevap yöntemi son zamanlarda bilimsel ve endüstriyel çalışmalarda sıkça kullanılan bir yöntemdir.

Bu kriterler doğrultusunda en yüksek akımı elde etmek için 4 bağımsız parametre ve değişim aralıkları seçilmiş olup 21 set deney yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen en yüksek akım değerlerini veren parametreler kullanılarak oluşturulan voltaj ve güç eğrileri Şekil 5.4’de verilmektedir. Elde edilen eğrilere ait parametre değerleri ise 800 °C hücre sıcaklığı, 0,5 L/dk H₂ ve 2 L/dk O₂ reaktan debileridir.



Şekil 5.4. Deney seti için voltaj ve güç değerlerinin akıma göre değişimi

Deneylerde bağımsız parametre olarak pil sıcaklığı, katot ve anot yakıt debisi değerleri seçilmiştir. Bunlara karşın yakıt pilinden çekilen maksimum akım bağımlı değişken (cevap) olarak değerlendirilmiştir. Tablo 5.2’de bağımlı ve bağımsız değişken ile bunların değişim aralıkları verilmiştir.

Tablo 5.2. Bağımlı ve bağımsız değişken ve değişim aralıkları

Parametre	Hedef	Alt limit	Üst limit	Önem derecesi
Hücre sıcaklığı	Limit aralığında	700	800	3
Hidrojen debisi	Limit aralığında	0,25	1	3
Oksijen debisi	Limit aralığında	0,5	1	3
Azot debisi	Limit aralığında	0	0,2	3
Güç yoğunluğu	maksimum	40	572	5

Tablo 5.3'te ise Design Expert tarafından elde edilen deneysel sonuçlar verilmiştir.

Tablo 5.3. Deneysel sonuçlar

No	A: Hücre Sıcaklığı (°C)	B: Hidrojen debisi (L/dk)	C: Oksijen debisi (L/dk)	D: Azot debisi (L/dk)	Y: Güç yoğunluğu (mW/cm ²)
1	750	0,625	1	0,125	410
2	800	1	1	0	572
3	750	0,625	0,75	0,125	401
4	750	0,625	0,75	0,125	399
5	700	1	1	0,25	418
6	750	1	0,75	0,125	425
7	800	0,625	0,75	0,125	212
8	700	0,25	1	0	279
9	800	0,25	0,5	0,25	40
10	750	0,625	0,75	0,25	420
11	700	1	0,5	0,25	266
12	750	0,625	0,75	0,125	380
13	750	0,25	0,75	0,125	345
14	800	0,25	1	0,25	43
15	700	0,625	0,75	0,125	255
16	800	1	0,5	0	505
17	750	0,625	0,75	0	448
18	750	0,625	0,75	0,125	392
19	750	0,625	0,75	0,125	390
20	700	0,25	0,5	0	253
21	750	0,625	0,5	0,125	378

Farklı yöntemler arasından hangisinin seçilmesi gerektiği Varyans analizi (ANOVA) sonucunda elde edilen kuadratik modelin doğrulanması ile gerçekleştirilmiştir.

Modelin regresyon katsayısı, ampirik model ile tanımlanabilen hemen hemen tüm verileri belirten, $R^2= 0,9976$ dir. Modelin ANOVA sonuçları Tablo 5.4 'de verilmiştir.

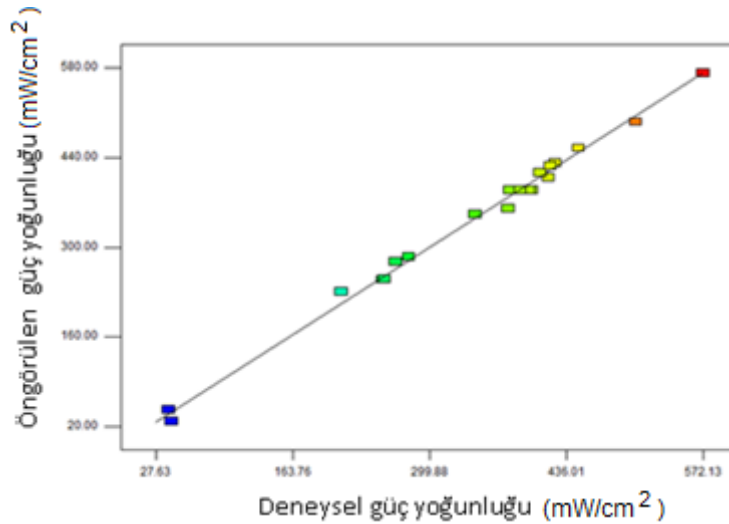
Tablo 5.4. Design Expert 7.0'de yüzey cevap yöntemi ile elde edilen modelin ANOVA sonuçları

Kaynak	Toplam Alan	Df	Ortalama Alan	F Değeri	p-Değeri Olasılık > F	açıklamalar
Model	3.49E+05	11	31737,57	152,47	< 0,0001	Seçilen
A	980,1	1	980,1	4,71	0,0581	
B	3200	1	3200	15,37	0,0035	
C	7840	1	7840	37,66	0,0002	
D	392	1	392	1,88	0,2032	
AB	13322,5	1	13322,5	64	< 0,0001	
AC	1458	1	1458	7	0,0266	
AD	17056,9	1	17056,9	81,94	< 0,0001	
BC	4512,5	1	4512,5	21,68	0,0012	
A ²	60993,46	1	60993,46	293,02	< 0,0001	
B ²	24,07	1	24,07	0,12	0,7416	
D ²	7459,96	1	7459,96	35,84	0,0002	

Design-Expert® 7.0 paket programı yardımı ile gerçekleştirilen istatistiksel analizler sonucunda, akım değerini tanımlayan modelin quadratik model olduğuna karar verilmiştir. İstatistiksel analizler sonucunda, akım değerini seçilen bağımsız üretim ortamı parametrelerine bağlayan matematiksel ifade aşağıda verilmiştir.

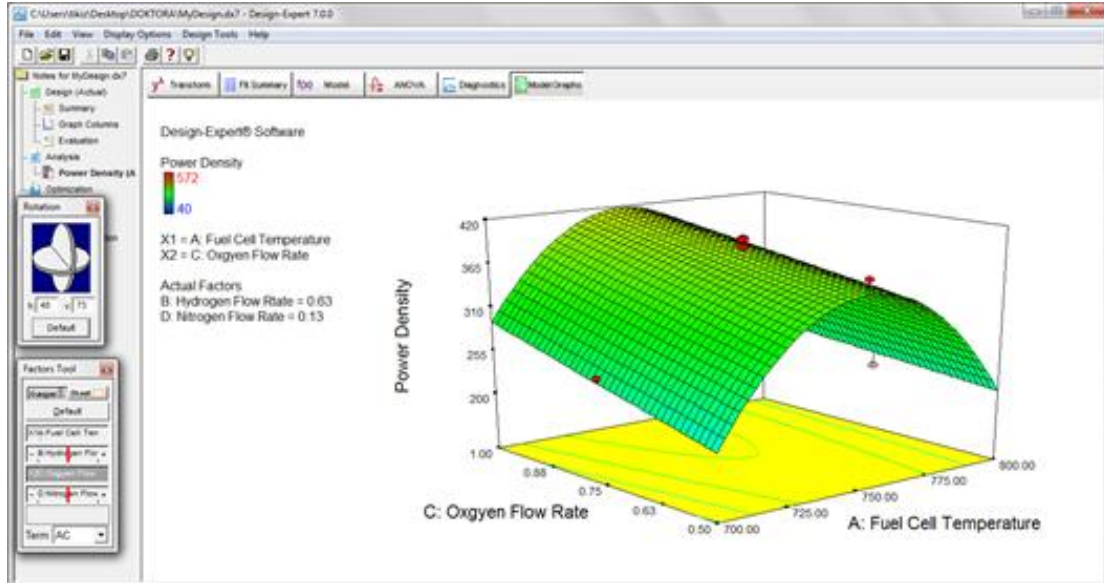
$$\text{Güç yoğunluğu fonksiyonu} = +388,9268293 - 9,9*A + 40*B + 28*C -14*D + 91,25*A*B - 13,5*A*C -103,25*A*D + 23,75*B*C - 148,5487805*A^2 + 2,951219512*B^2 + 51,95121951*D^2 \quad (5.25)$$

Şekil 5.5'de deneysel sonuçlar ile model sonuçlarının karşılaştırılması görülmektedir. Deney sonuçlarının yaklaşık 200-500 mW/cm² civarında yoğunlaştığı görülmektedir.



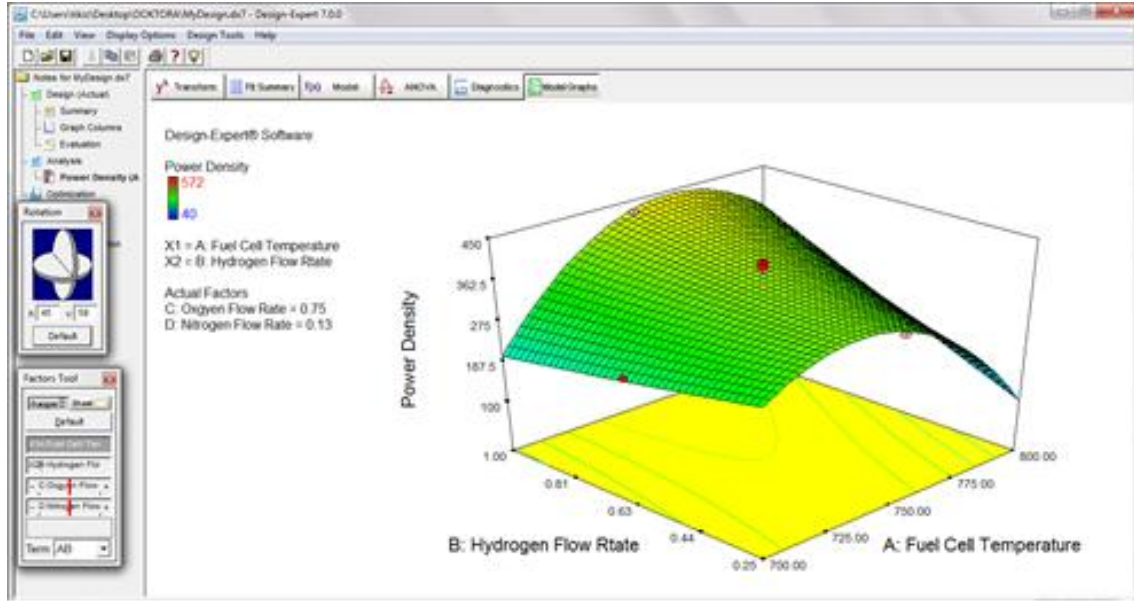
Şekil 5.5. Deneysel sonuçları ile model sonuçlarının karşılaştırılması

Oksijen debisi (oxygen flow rate) ve pil sıcaklığının (fuel cell temperature) güç yoğunluğu (power density) üzerine etkisi Şekil 5.6'da verilmiştir. Oksijen debisinin artmasıyla güç yoğunluğunda da bir artış meydana gelmiştir. Bu artış oransal olarak bakıldığında oksijen debisinin 0,5 L/dk'dan 1 L/dk'ya artışına karşılık akım yoğunluğunda 200 mW/cm²'den 300 mW/cm²'ye bir artış görülmüş olup bu değerler %50 lik bir artışa karşılık gelmektedir. Oksijen debisinin artışıyla pil sıcaklığında da bir artış meydana gelmektedir ancak bu artış elektrolitin yüksek sıcaklık karakteri ile sınırlıdır. Hücre sıcaklığı 750°C'den sonra güç yoğunluğunda azalmalar meydana gelir.



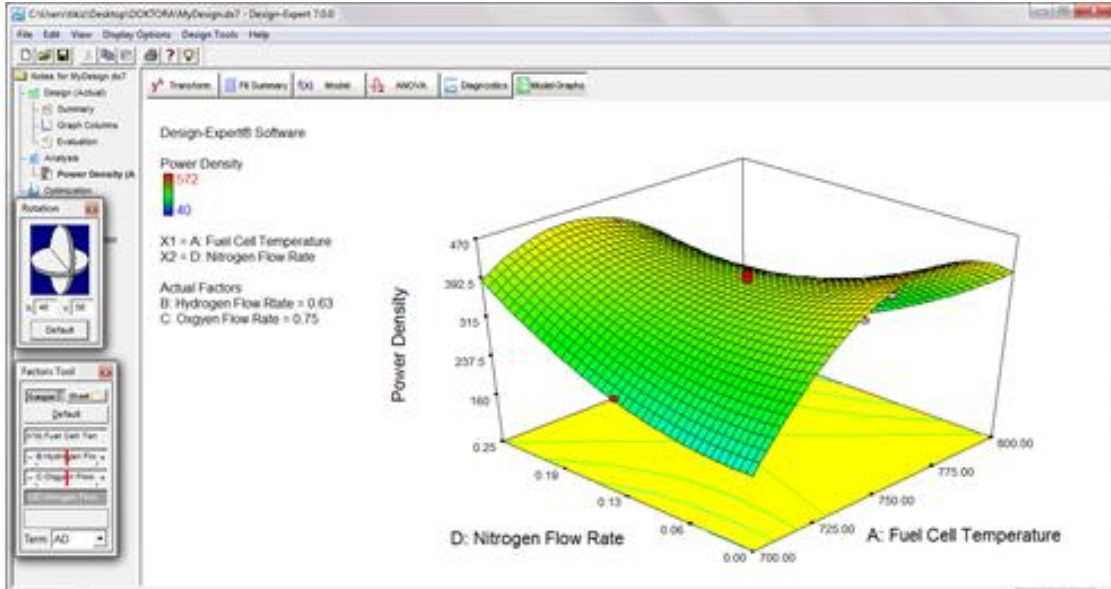
Şekil 5.6. Oksijen debisi ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi

Şekil 5.7’de hidrojen debisi (hydrogen flow rate) ve pil sıcaklığının (fuel cell temperature) güç yoğunluğu (power density) üzerine etkisi görülmektedir. Hücre sıcaklığının alabileceği maksimum değer olan 800 °C’de güç yoğunluğu minimum değerini alır. Güç yoğunluğunun maksimum değeri olan 400 mW/cm²’de KOYP hücre sıcaklığı 750 °C dir. Sisteme verilen H₂ debisinin artışı güç yoğunluğuna negatif etki yapmaktadır. Hidrojen debisinin sıcaklığa olan etkisi ise 750 °C’ye yadar artmakta daha sonra ise azalmaktadır.



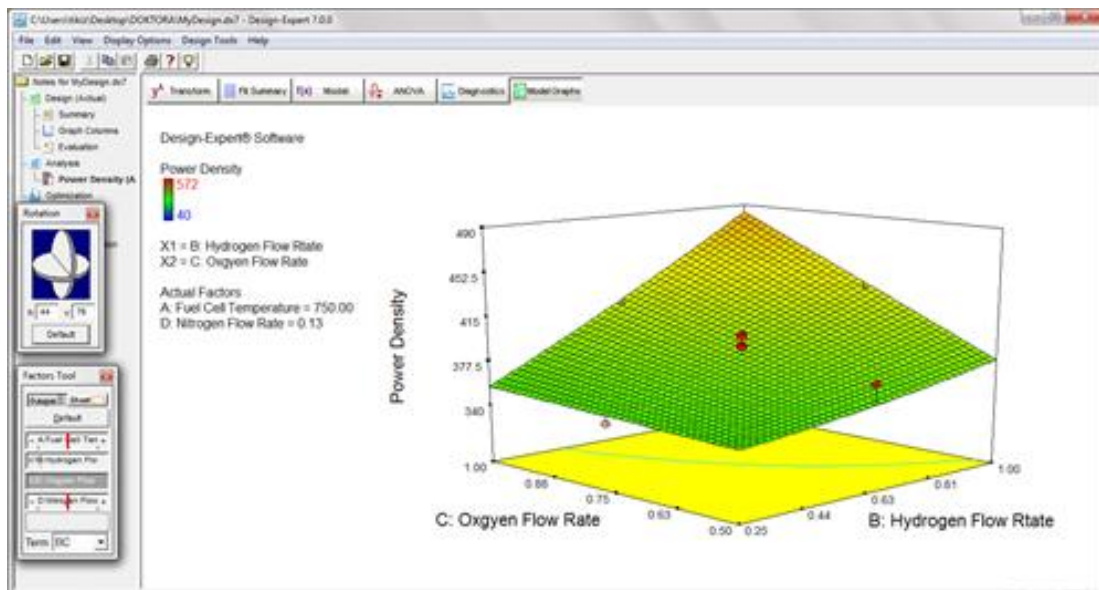
Şekil 5.7. Hidrojen debisi ve pil sıcaklığının akım üzerindeki etkisi

Şekil 5.8’de azot debisi (nitrogen flow rate) ile ve pil sıcaklığının (fuel cell temperature) güç yoğunluğu (power density) üzerine etkisi görülmektedir. Güç yoğunluğunun, N₂ debisinin artması ile arttığı görülmektedir. Ancak bu artış oransal bazda ele alındığında %10 mertebelerindedir. KOYP hücre sıcaklığına N₂ debisinin etkisi ise ters orantılı olarak değişmektedir. Debinin azalması ile hücre sıcaklığı artmaktadır. Maksimum hücre sıcaklığına yaklaşıldığı şartlarda herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil 5.8. Azot debisi ve pil sıcaklığının güç yoğunluğu üzerindeki etkisi

Şekil 5.9’da KOYP’ye giren iki reaktanın; hidrojen (hydrogen flow rate) ve oksijen debilerinin (oxygen flow rate) güç yoğunluğu (power density) üzerine etkileri gösterilmiştir. Sisteme giren reaktanlar eşit miktarda (1L/dk) olup, 700-800°C aralığında hücre sıcaklık değerleri uygulanmıştır. O₂ debisinin sistem güç yoğunluğu üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı, buna karşılık H₂ debisindeki az bir miktar artışın bile güç yoğunluğunu %20 oranında arttırdığı görülmüştür.



Şekil 5.9. Hidrojen debisi ve oksijen debisinin güç yoğunluğu üzerindeki etkisi

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

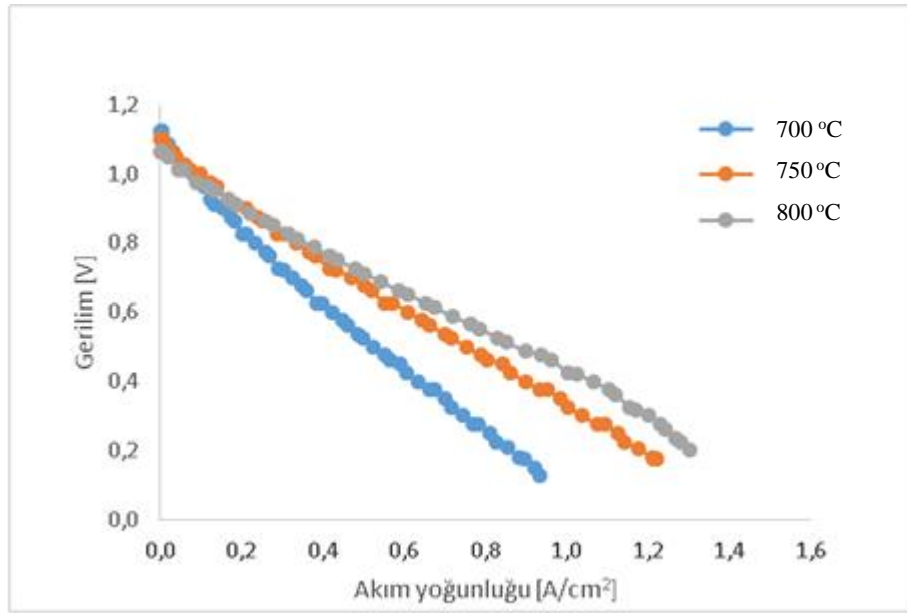
6.1. Deneysel Çalışma Sonuçları

Aşağıda yer alan 6.1. ile 6.5. arasındaki şekillerde akım yoğunluğu (A/cm^2) ile hücre gerilim (Volt) değerlerinin değişimleri yer almaktadır. Çalışmanın kapsamını oluşturan yakıt pili sıcaklığı, hidrojen debisi, oksijen debisi, azot debisi ve çalışma basıncının katı oksit yakıt pili performansına etkisinin incelenmesi amaçlanmış ve bunun için aşağıdaki grafikler oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçların mukayese edilebilmesi için, bütün grafiklerde yatay eksen akım yoğunluğu (A/cm^2) ve dikey eksen ise hücre gerilimi (V) olarak alınmıştır. V ve I değişimi, sırasıyla yakıt pili sıcaklığı, reaktanların debileri, çalışma basıncı parametreleri değiştirilerek belirlenmiş olup bu parametrelerin hücre performansına olan etkileri incelenmiştir.

Bu grafiklerde parametrik analiz yapılırken sırasıyla;

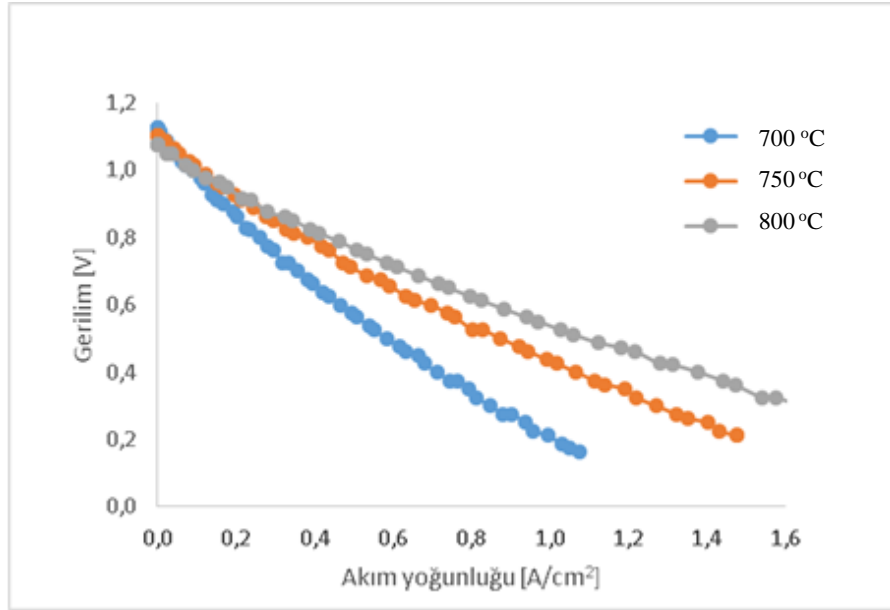
1. Reaktanlardan hidrojen ve oksijenin debileri sabit tutulup sıcaklık değişimi,
2. Reaktanlardan hidrojen ve oksijenin debileri ile sıcaklık değerleri sabit tutulup farklı çalışma basınçları,
3. Reaktanlardan hidrojenin debisi ve sıcaklığı sabit tutulup farklı oksijen debi değişimi,
4. Reaktanlardan hidrojen ve oksijenin debileri ile sıcaklık değerleri sabit tutulup farklı azot debi değişimi,
5. Reaktanlardan oksijen debisi ve sıcaklığı sabit tutulup farklı hidrojen debi değişimi gösterilerek bunların hücre performansına etkileri izlenmiştir.

6.1.1. Sıcaklık değişiminin hücre performansına etkisi



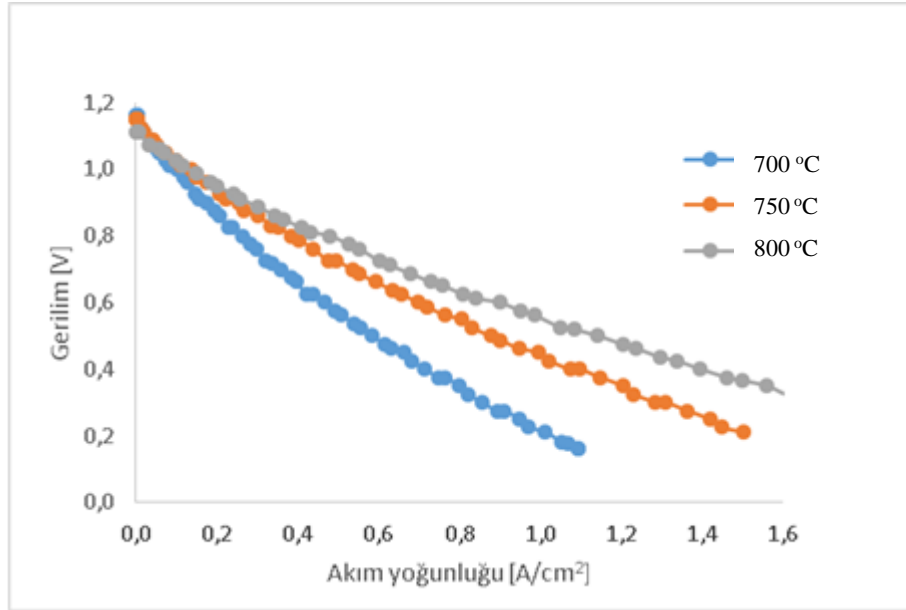
Şekil 6.1. 0,5 L/dk H₂ ve 0,5 L/dk O₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi

Bu alt bölümde, yapılan deneylerdeki KOYP hücre sıcaklığı olan 700, 750 ve 800 °C ler için gerilim akım yoğunluğu değişimleri yer almaktadır. Şekil 6.1'de aynı debi miktarı olan, 0,5 L/dk'ye sahip olan H₂ ve O₂ 'nin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. 3 farklı sıcaklık için başlangıç değerleri yaklaşık olarak aynı kabul edilebilir. Fakat gerilimin azalmasıyla en yüksek sıcaklık olan 800°C'de akım yoğunluğu artmaktadır. En yüksek akım yoğunluğu değeri olan 1,301 A/cm² ye, 0,2 V değeri için 800 °C'de ulaşılmıştır. Diğer taraftan sıcaklıkların etkisini belirlemek için sabit gerilim değeri olan 0,4 V için; 700°C'de 0,635 A/cm², 750°C'de 0,898 A/cm², 800°C'de 1,064 A/cm² akım yoğunluğu değerleri ölçülmüştür. Yani; sabit hücre geriliminde de sıcaklığın artmasına bağlı olarak ölçülen akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlemlenmektedir.



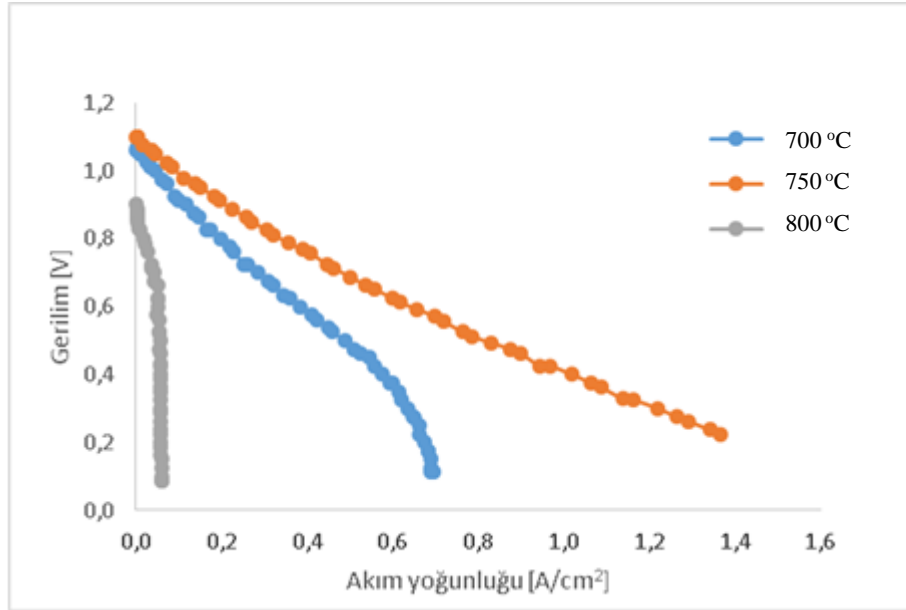
Şekil 6.2. 0,5 L/dk H₂ ve 2 L/dk O₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.2'de Şekil 6.1'deki deney şartlarından sadece O₂ miktarı 4 katına çıkarılmış yani 2 L/dk olarak KOYP hücresine gönderilmiştir. Burada da en yüksek akım yoğunluğu değerine 800°C'de ulaşılmıştır. Bu maksimum değer 1,739 A/cm² 'ye karşılık 0,262 V değeridir. Gerilimin artmasıyla akım yoğunluğunda her üç sıcaklık için de azalma meydana gelmektedir. Elde edilen sonuçları kıyaslamak açısından sabit gerilim değeri olan 0,4 V için; 700°C'de 0,713 A/cm², 750°C'de 1,066 A/cm², 800°C'de 1,377 A/cm² akım yoğunluğu değerleri ölçülmüştür. O₂ miktarının 4 katına çıkmasıyla 800°C'de elde edilen maksimum akım yoğunluğu değerinde %33,66 'lık bir artış meydana gelmiştir. Bu artış sabit gerilim değeri olan 0,4 V için 700°C'de %12,28, 750°C'de %18,7 ve 800°C'de %29,41 olarak hesaplanmıştır.



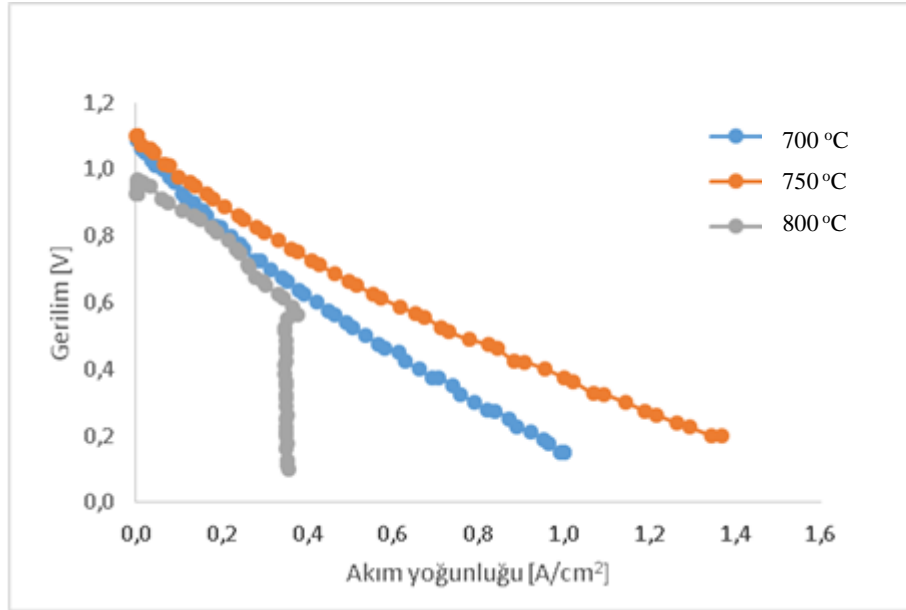
Şekil 6.3. 1 L/dk H₂ ve 1 L/dk O₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.3'de aynı debi miktarı olan, 1 L/dk'ye sahip olan H₂ ve O₂ 'nin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. 3 farklı sıcaklık için başlangıç değerleri yaklaşık olarak aynı kabul edilebilir. Fakat gerilimin azalmasıyla en yüksek sıcaklık olan 800 °C'de akım yoğunluğu en yüksek değerlere ulaşmıştır. En yüksek akım yoğunluğu değeri olan 1,768 A/cm² 'ye 0,264 V değeri için 800 °C'de ulaşılmıştır. Diğer taraftan sıcaklıkların etkisini belirlemek için sabit gerilim değeri olan 0,4 V için; 700°C'de 0,714 A/cm², 750°C'de 1,073 A/cm², 800°C'de 1,396 A/cm² akım yoğunluğu değerleri ölçülmüştür. Yani; sabit hücre geriliminde de sıcaklığın artmasına bağlı olarak ölçülen akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlemlenmektedir. Şekil 6.1' deki 0,5 L/dk 'lık H₂ ve O₂ debilerininin 2 katına çıkarılmasıyla 800 °C'de elde edilen maksimum akım yoğunluğu değerinde %35,89 lık bir artış meydana gelmiştir. Bu artış sabit gerilim değeri olan 0,4 V için 700°C'de %12,44, 750°C'de %19,48 ve 800 °C'de %31,2 olarak hesaplanmıştır.



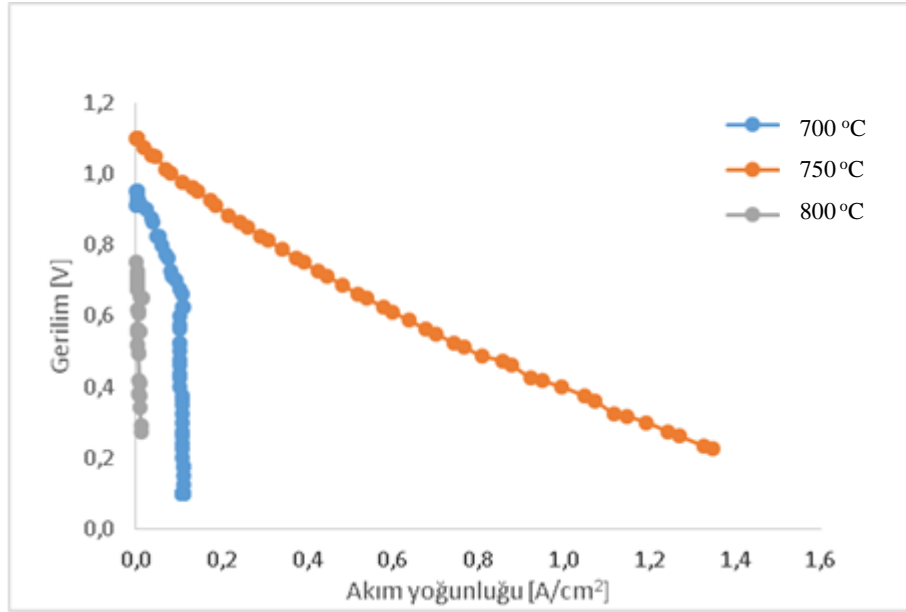
Şekil 6.4. 0,5 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 0,25 L/dk N₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.4' de sisteme H₂ ve O₂ nin yanı sıra N₂ de verilmiştir. Sisteme giren reaktan debileri H₂ için 0,5 L/dk, O₂ için 1 L/dk ve N₂ için 0,25 L/dk'dır. Bu şekilde diğer şekillerden farklı olarak en yüksek sıcaklık olan 800 °C'de akım yoğunluğu en düşük değerine ulaşmıştır. Akım yoğunluğunun en yüksek değerine ise 750 °C'de ulaşılmıştır. Bu sıcaklık için maksimum değer 1,367 A/cm² değeri için 0,225 V değeridir. 800°C eğrisi dikkatli incelendiğinde gerilim değerinin yaklaşık olarak 0,65 V'dan sonra 0,05 A/cm² akım yoğunluğunda sabit kaldığıdır. 700°C eğrisinde ise akım yoğunluğu maksimum 0,7 A/cm² değerine ulaşmıştır. Sisteme giren N₂ miktarı yüksek ve düşük sıcaklık olan 800 ve 700 °C de hücre performansını olumsuz yönde etkilemiştir.



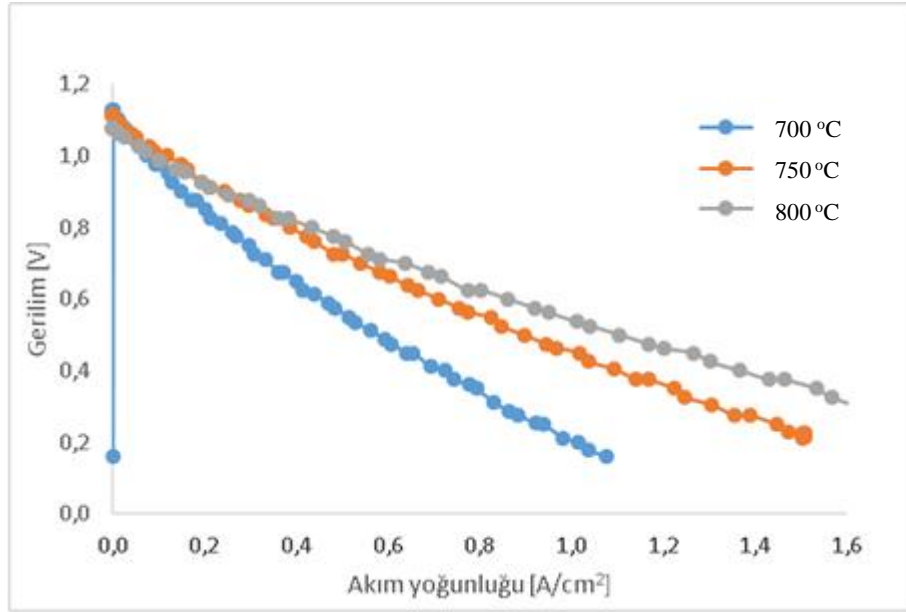
Şekil 6.5. 0,5 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 0,12 L/dk N₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.5' de sisteme verilen N₂'nin olumsuz etkisini daha iyi anlayabilmek için Şekil 6.4'deki deneysel çalışma şartlarından sadece N₂'nin debisi yarıya indirilmiş diğerleri sabit kalmıştır. Buradaki deneysel sonuçlarda yine aynı karakteristik görülmüş fakat en yüksek sıcaklık olan bir önceki şekildeki 800 °C'deki çok düşük olan hücre performansı 0,65 V için 0,05 A/cm² akım yoğunluğu değerinden 0,55 V için 0,35 A/cm² 'ye çıkmıştır. Akım yoğunluğunun en yüksek değerine yine 750 °C'de ulaşılmıştır. Bu sıcaklık için maksimum değer 1,369 A/cm² ve 0,2 V değeridir. Bu değerler Şekil 6.4 ile karşılaştırıldığında 750 °C için yaklaşık olarak sabit kaldığı söylenebilir fakat 700 °C'de önemli oranda bir artış söz konusudur. 700 °C'de maksimum akım yoğunluğu olan 1,001 A/cm² değerine 0,15 V' da ulaşılmıştır.



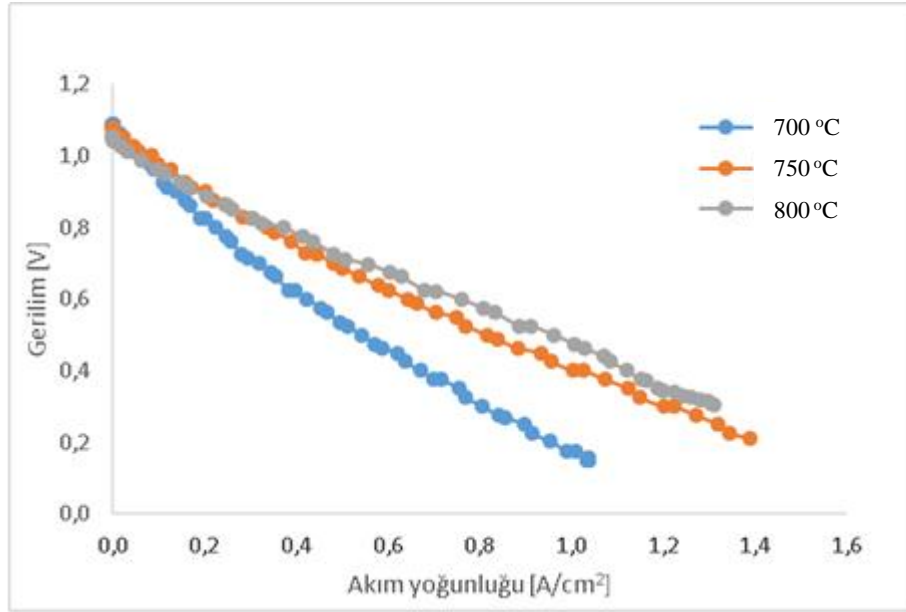
Şekil 6.6. 0,5 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 0,5 L/dk N₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.6'de sisteme verilen N₂'nin etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için N₂'nin maksimum debi değeri olan 0,5 L/dk ve O₂ için 1 L/dk ve H₂ için 0,5 L/dk için sıcaklıkların hücre performansına etkisi ele alınmıştır. Bu çalışma şartlarında 800 °C sıcaklık için akım yoğunluğu değeri ölçülememiştir. 700 °C sıcaklık için ise deney başlangıcında belli bir voltaj değeri ölçülmüş daha sonra bu değer yaklaşık olarak 0,1 A/cm² akım yoğunluğuna ulaşınca sabit bir hal almıştır. En yüksek akım yoğunluğunun değeri yine 750 °C'de elde edilmiştir. Bu sıcaklık için maksimum değer 1,348 A/cm² ye 0,225 V değeridir. Sisteme ilave edilen N₂ ile oluşturulan Şekil 6.4-6.5 ve 6.6' da 750 °C için elde edilen maksimum değerler yaklaşık olarak aynı kabul edilebilir ve buradan bu sıcaklık değerinin N₂'nin debisinden etkilenmediği sonucuna varılabilir. Ayrıca, en büyük negatif etkinin ise en yüksek çalışma sıcaklığı olan 800 °C'de elde edildiği de belirtilmelidir.



Şekil 6.7. 0,5 L/dk H₂ ve 1 L/dk O₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi

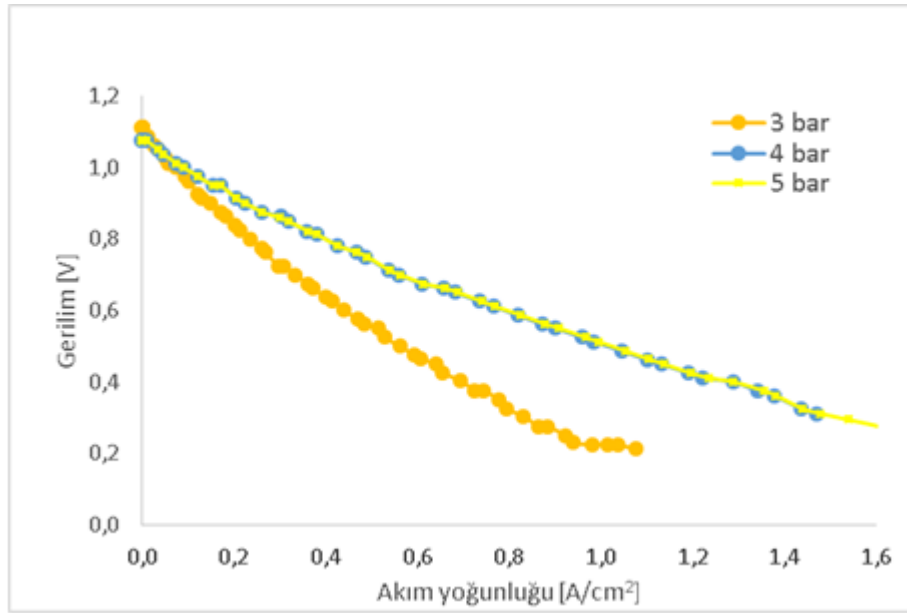
Sisteme verilen N₂'nin hücre performansına olan olumsuz etkisinin belirlenmesinden sonra elde edilen yeni grafiklerde H₂ ve O₂'nin debilerinin değişiminin etkisi araştırılmaya devam edilmiştir. Şekil 6.7' de 0,5 L/dk H₂ ve 1 L/dk O₂ için 700-750-800 °C ler için gerilim-akım yoğunluğu değişimleri yer almaktadır. Kullanılan 3 farklı hücre sıcaklığı için başlangıç değerleri yaklaşık olarak aynı kabul edilebilir. Fakat gerilimin azalmasıyla en yüksek sıcaklık olan 800°C'de akım yoğunluğu artmaktadır. En yüksek akım yoğunluğu değeri olan 1,725 A/cm² ve 0,275 V değeri için 800 °C'de ulaşılmıştır. Diğer taraftan sıcaklıkların etkisini belirlemek için sabit gerilim değeri olan 0,4 V için; 700°C'de 0,725 A/cm², 750°C'de 1,09 A/cm², 800°C'de 1,367 A/cm² akım yoğunluğu değerleri ölçülmüştür. Yani; sabit hücre geriliminde de sıcaklığın artmasına bağlı olarak ölçülen akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlemlenmektedir. Elde edilen bu değerler Şekil 6.1' de H₂ ve O₂ nin 0,5 L/dk'lık debi değerleri ile karşılaştırılabilir. Böylelikle O₂ miktarının 2 katına çıkmasıyla elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin de karşılaştırılması sağlanmıştır. 800°C'de elde edilen maksimum akım yoğunluğu değerinde %32,59'luk artış sağlanmıştır. Bu artış sabit gerilim değeri olan 0,4 V için 700 °C'de %12,41, 750 °C'de %21,38 ve 800 °C'de %28,47 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.8. 0,25 L/dk H₂ ve 1 L/dk O₂ değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.8' de 0,25 L/dk H₂ ve 1 L/dk O₂ için 700, 750 ve 800 °C ler için gerilim-akım yoğunluğu değişimleri yer almaktadır. Burada Şekil 6.7' deki şartlardan farklı olarak H₂'nin debisi yarıya indirilmiş ve bu değişimin farklı sıcaklıklar için etkisi araştırılmıştır. Bu grafikte kullanılan 3 farklı hücre sıcaklığı için başlangıç değerleri yaklaşık olarak aynı kabul edilebilir. 3 sıcaklık için de gerilimin artmasıyla akım yoğunluğu azalmaktadır. Fakat burada diğer şekillerden farklı olarak en yüksek akım yoğunluğuna 750 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Bu sıcaklık için en yüksek akım yoğunluğu değeri 1,387 A/cm² ve 0,212 V 'dur. Diğer taraftan sıcaklıkların etkisini belirlemek için sabit gerilim değeri olan 0,4 V için; 700°C'de 0,671 A/cm², 750°C'de 1,003 A/cm², 800°C'de 1,12 A/cm² akım yoğunluğu değerleri ölçülmüştür. Yani; sabit hücre geriliminde de sıcaklığın artmasına bağlı olarak ölçülen akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlemlenmektedir. Elde edilen bu değerler Şekil 6.7' de 0,5 L/dk'lık H₂ ve 1 L/dk'lık O₂'nin debi değerleri ile karşılaştırılabilir. Böylelikle O₂ miktarının yarıya düşürülmesiyle elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin de karşılaştırılması sağlanmıştır. Şekil 6.7' de 800 °C'de elde edilen maksimum akım yoğunluğu değeri ile Şekil 6.8'de 750 °C deki maksimum akım yoğunluğu değerleri kıyaslandığında %19,59'luk bir azalma meydana gelmiştir. Bu azalma sabit gerilim değeri olan 0,4 V için 700°C'de %7,44, 750°C'de %7,98 ve 800°C'de %18,06 olarak hesaplanmıştır.

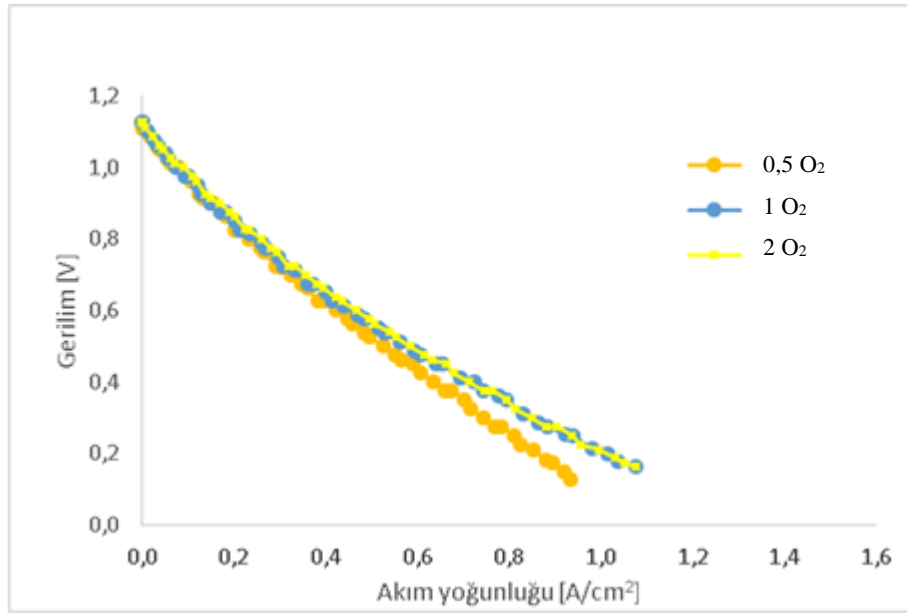
6.1.2. Basınç değişiminin hücre performansına etkisi



Şekil 6.9. 0,5 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 700 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin basınçla değişimi

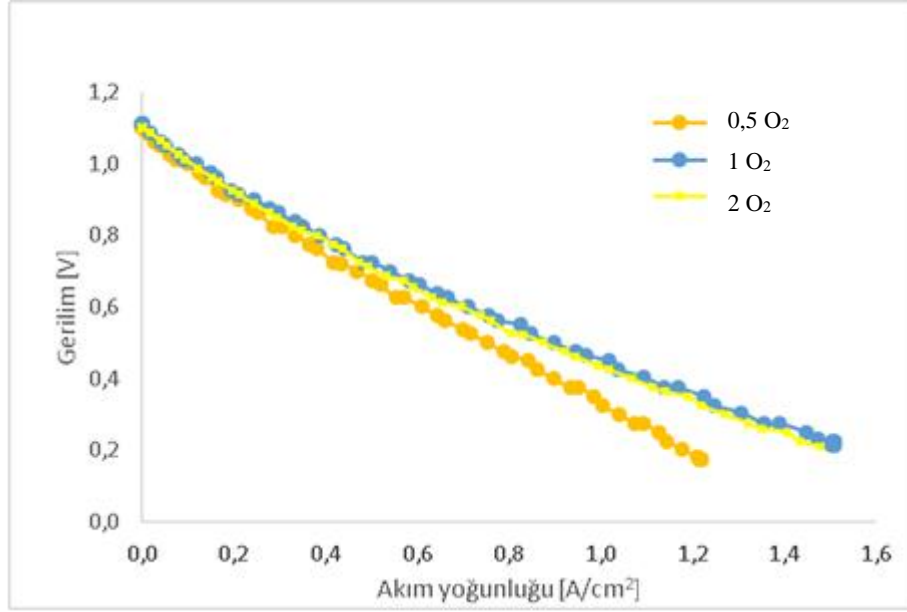
Şekil 6.9'da KOYP nin farklı çalışma basınçları altındaki hücre performansı gösterilmiştir. 700°C hücre sıcaklığı, 0,5 L/dk'lık H₂ ve 1 L/dk'lık O₂ debi değerlerindeki deney şartları incelenmiştir. 4 ve 5 bar çalışma basıncında elde edilen hücre performansının karakteristiği aynıdır fakat 3 bar için elde edilen sonuçlar daha düşük değerlere sahiptir. Bu değerlerin kıyaslanması için 0,4 V değeri sabit kabul edilerek; 4-5 bar'da 1,289 A/cm², 3 bar'da ise 0,83 A/cm² akım yoğunluğu değerleri ölçülmüştür. Her üç eğri için de basıncın artmasına bağlı olarak ölçülen akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlemlenmektedir.

6.1.3. Debi değişiminin hücre performansına etkisi



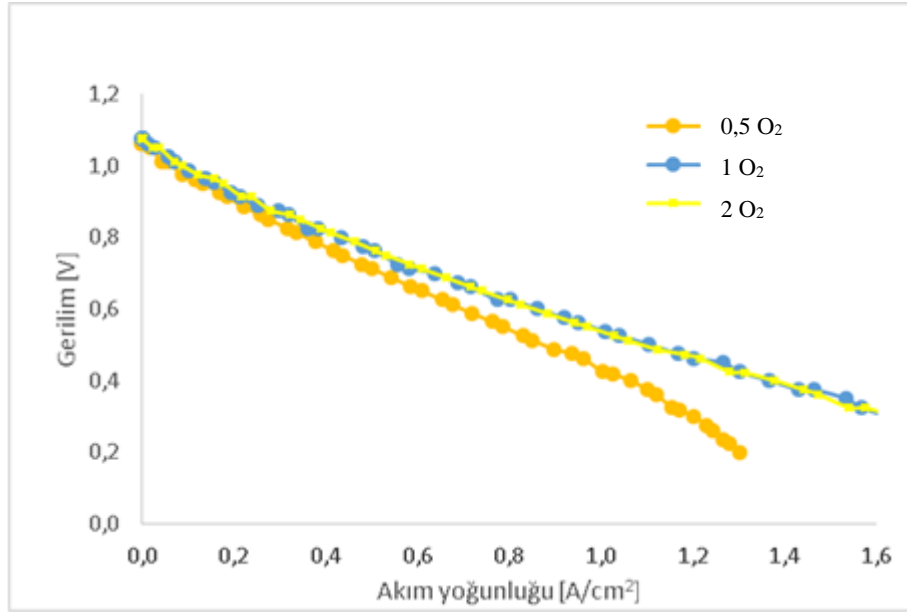
Şekil 6.10. 0,5 L/dk H₂ ve 700 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin O₂ debisiyle değişimi

Şekil 6.10'da 700 °C hücre sıcaklığı, 0,5 L/dk'lık H₂ debi değerleri ve farklı O₂ debi değerlerindeki deney şartları incelenmiştir. Her üç eğride de 0,4 A/cm² akım yoğunluğu değerine kadar birlikte hareket etmiş daha sonra en düşük O₂ debi değerine sahip olan 0,5 L/dk'lık eğride az bir oranda sapma meydana gelmiştir. 1 ve 2 L/dk'lık O₂ debi değerlerindeki karakteristik, deney boyunca değişmemiştir. Her üç eğri için de O₂ debi değerinin artmasına bağlı olarak ölçülen akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Sabit gerilim değeri olarak seçilen 0,4 V için 3 eğriye de karşılık gelen ortalama 0,65 A/cm² akım yoğunluğu değeri elde edilmiştir.



Şekil 6.11. 0,5 L/dk H₂ ve 750 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin O₂ debisiyle değişimi

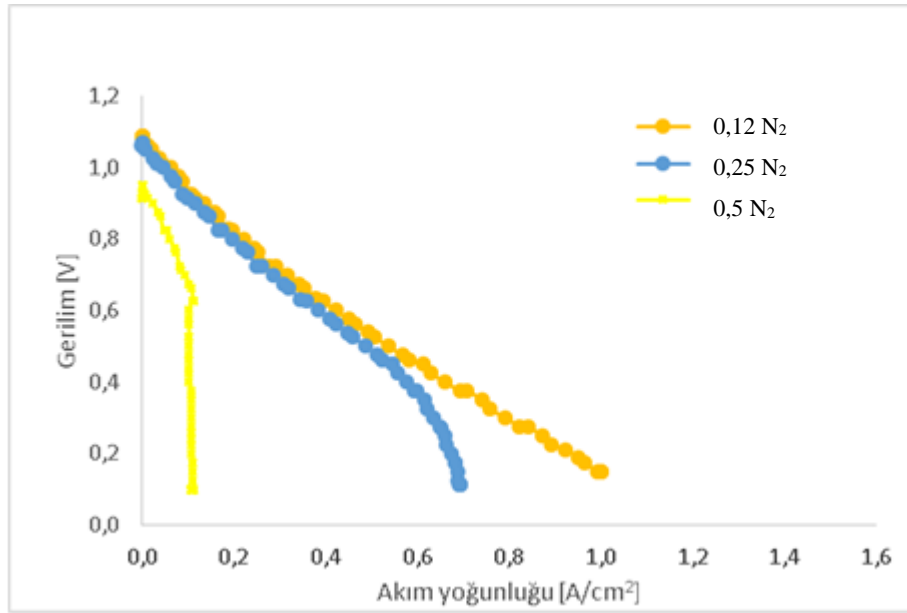
Şekil 6.11'in 6.10'dan farkı sıcaklığın 750 °C'ye çıkmasıdır. Buradan elde edilen eğri karakteristiği de aynıdır fakat Şekil 6.10'da sabit gerilim değeri olarak seçilen 0,4 V için 3 eğriye de karşılık gelen ortalama 0,65 A/cm² akım yoğunluğu değeri burada 0,95 A/cm² 'a yükselmiştir. Bu da % 46,15'lik bir artışa karşılık gelmektedir. Bu sıcaklık için en yüksek akım yoğunluğu değeri olan 1,5 A/cm² ye 0,2 V değerinde ulaşmıştır.



Şekil 6.12. 0,5 L/dk H₂ ve 800 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin O₂ debisiyle değişimi

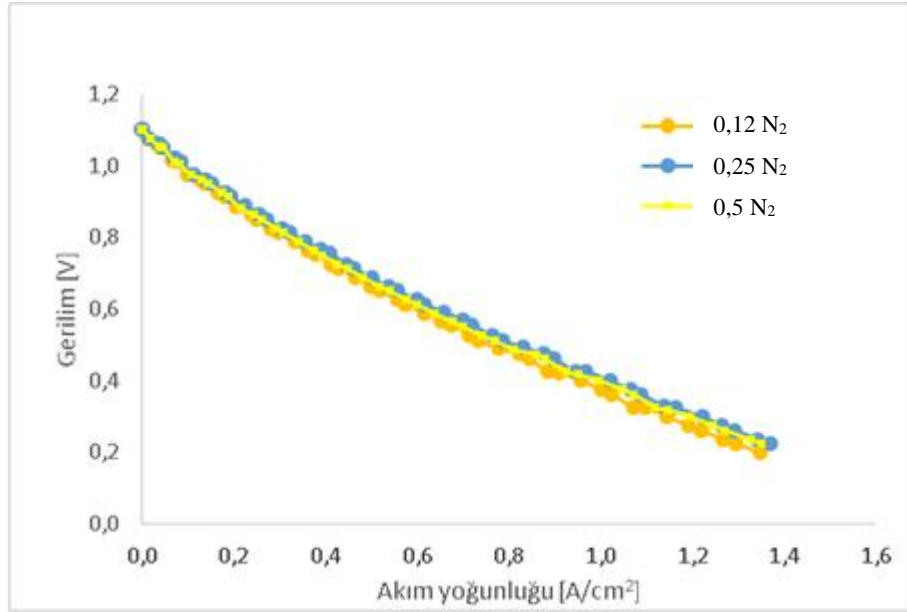
Şekil 6.12'de en yüksek çalışma sıcaklığı olan 800°C için farklı O₂ debi değerlerindeki deney şartları incelenmiştir. Böylelikle Şekil 6.10 ve 6.11'deki çalışmaların bir karşılaştırılmasının yapılması mümkün olabilmıştır. Buradan elde edilen değerler aynı eğri karakteristiğini yansıtmasına karşın en yüksek değerlere sahiptir. Bu sıcaklık için en yüksek akım yoğunluğu değerine olan 1,73 A/cm² ye, 0,26 V değerinde ulaşılmıştır. Bu değer 750°C den % 15,33, 700°C den % 61,68 daha fazladır. Sabit gerilim değeri olarak seçilen 0,4 V için karşılaştırıldığında ise 750°C den % 21,05, 700 °C den ise % 76,92 oranında iyidir.

6.1.4. Azot debisinin değişiminin hücre performansına etkisi



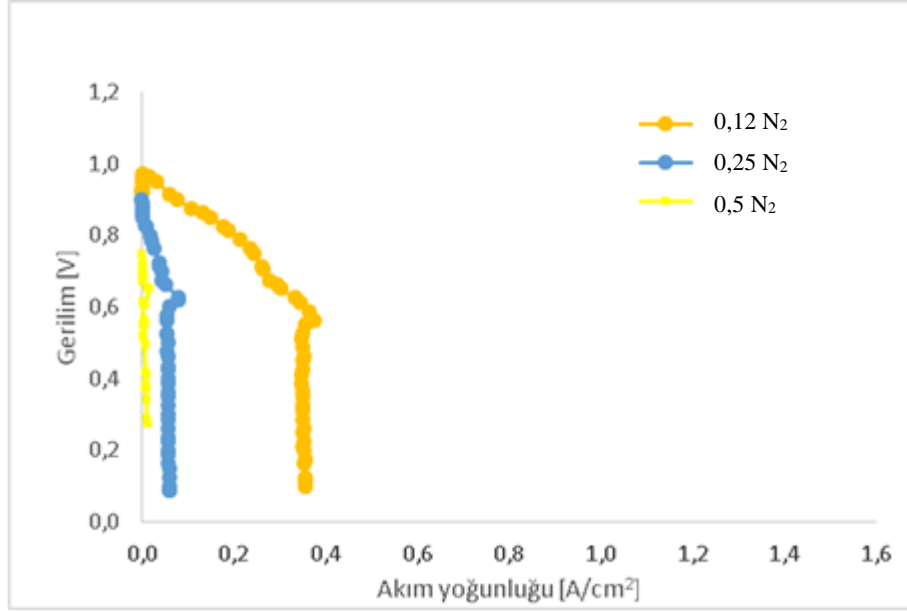
Şekil 6.13. 0,5 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 700 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin N₂ debisiyle değişimi

Sisteme verilen N₂'nin hücre performansına olan olumsuz etkisi daha önceki grafiklerde yer almaktaydı. Bu bölümde ise sabit sıcaklıktaki N₂'nin debilerinin değişiminin etkisi araştırılmaya devam edilmiştir. Şekil 6.13'de 0,5 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 700 °C için gerilim-akım yoğunluğu değişimleri yer almaktadır. Kullanılan 3 farklı debi değerleri için en az N₂ miktarının kullanıldığı deney şartlarında en yüksek performans değerleri elde edilmiş N₂ miktarının artmasıyla hücre performansı olumsuz etkilenmiştir. Hatta en yüksek N₂ miktarı olan 0,5 L/dk'da akım yoğunluğu başlangıçta bir miktar elde edilmesine karşın daha sonra neredeyse gözlemlenmemiştir.



Şekil 6.14. 0,5 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 750 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin N₂ debisiyle değişimi

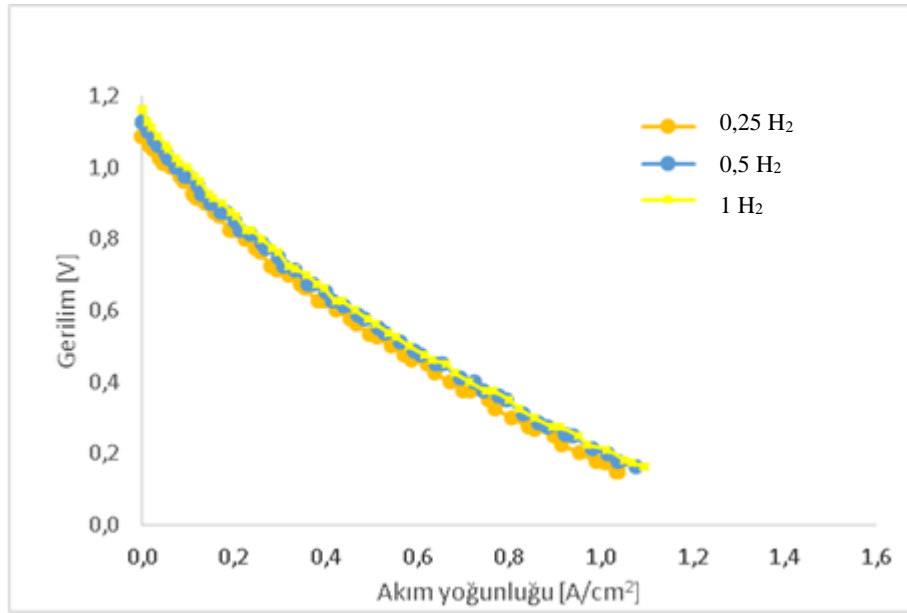
Şekil 6.14'de, Şekil 6.13'deki çalışma şartları aynı kalarak sıcaklık 750°C'ye çıkartılmıştır. Buradan elde edilen eğri karakteristiği 3 şekilde de aynı karakteristikte ve yaklaşık olarak aynı değerdedir. Bu sıcaklık için en yüksek akım yoğunluğu değeri yaklaşık olarak 1,36 A/cm² ve 0,22 V değerlerine karşılık gelmektedir. Sabit gerilim değeri olarak seçilen 0,4 V için 3 eğriye de karşılık gelen ortalama 0,95 A/cm² akım yoğunluğu değeri saptanmıştır. Bu eğrilerden bu sıcaklık değeri için N₂'nin farklı debi değerlerinin sistem üzerinde her hangi bir etkisinin olmadığı sonucu elde edilmiştir.



Şekil 6.15. 0,5 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 800 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin N₂ debisiyle değişimi

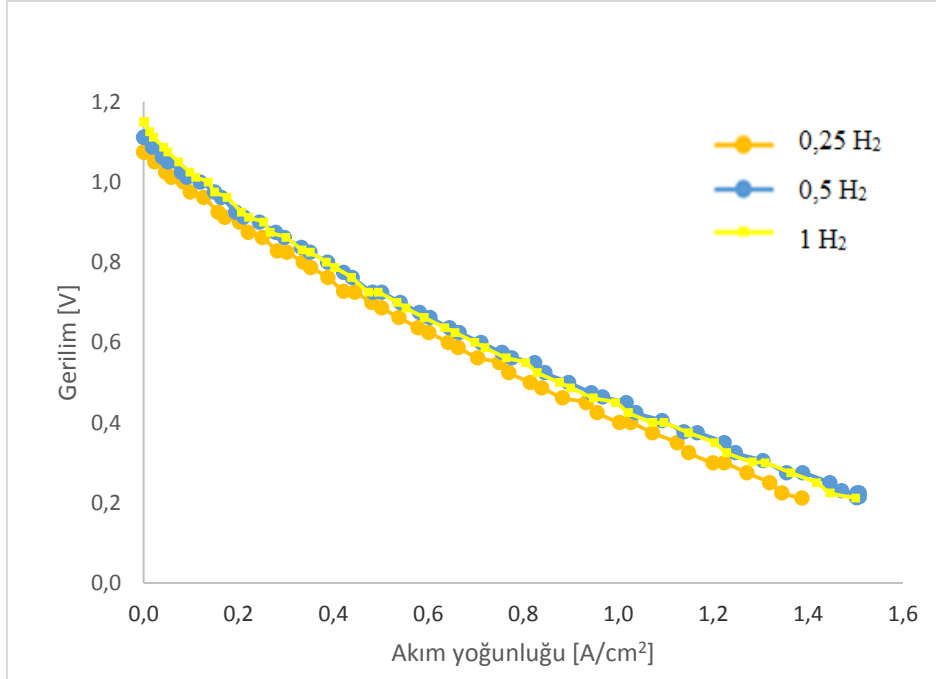
Şekil 6.15'de ise en yüksek çalışma sıcaklığı olan 800 °C için N₂'nin farklı debi değerlerinin hücre performansına etkisi incelenmiştir. Bu çalışma şartları sırasında elde edilen deneysel sonuçlarda olumlu sonuçlar elde edilememiş ve sistemin kararlı bir yapıya ulaşamadığı sonucuna varılmıştır. N₂ miktarının artması kararsızlığı da arttırmıştır. Bu deney şartlarından olan en yüksek sıcaklık ve N₂ debi miktarlarının yani; 800 °C ve 0,5 L/dk'da en düşük hücre performansı değerlerine ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

6.1.5. Hidrojen debisinin hücre performansına etkisi



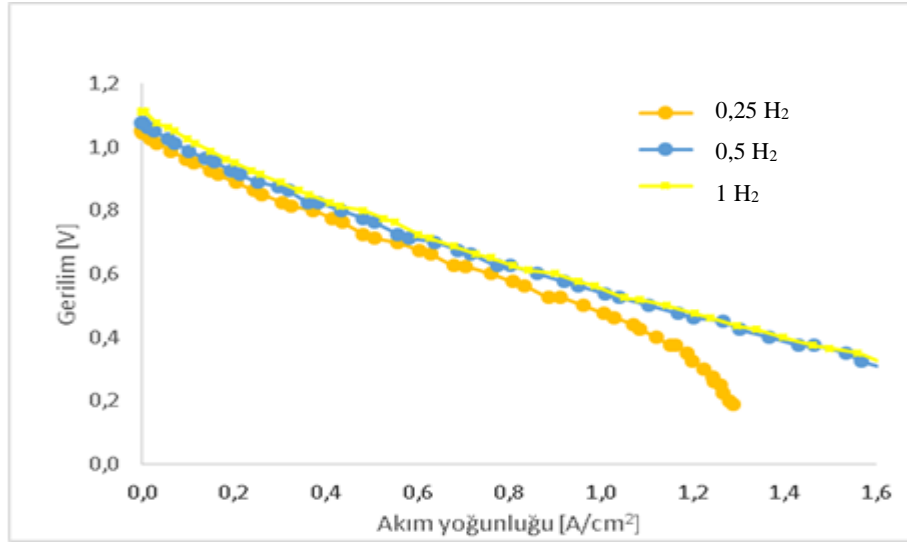
Şekil 6.16. 1 L/dk O₂ ve 700 °C değerleri için Akım- Gerilim karakteristiğinin H₂ debisiyle değişim

Şekil 6.16, 6.17 ve 6.18'de KOYP hücre sıcaklığının sabit olduğu değerler üzerinde durulmuştur. Şekil 6.16'da 700 °C hücre sıcaklığı, 1 L/dk'luk O₂ debi değerlerindeki farklı H₂ debi değerlerindeki deney şartları incelenmiştir. Her üç eğride O₂ debi değerlerindeki karakteristik deney boyunca değişmemiştir. Her üç eğri içinde debinin artmasına bağlı olarak ölçülen akım yoğunluğu değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Sabit gerilim değeri olarak seçilen 0,4 V için 3 eğriye de karşılık gelen ortalama 0,7 A/cm² akım yoğunluğu değeri elde edilmiştir. Bu değer aynı şartlardaki H₂ değişiminin etkisini inceleyen Şekil 6.10'a yakındır.



Şekil 6.17. 1 L/dk O₂ ve 750 °C değerleri için Akım-Gerilim karakteristiğinin H₂ debisiyle değişimi

Şekil 6.17'in 6.16'dan farkı sıcaklığın 750 °C'ye çıkmasıdır. Buradan elde edilen eğri karakteristiği de aynıdır fakat Şekil 6.10'da sabit gerilim değeri olarak seçilen 0,4 V için 3 eğriye de karşılık gelen ortalama 0,7 A/cm² akım yoğunluğu değeri burada 1,05 A/cm² 'a yükselmiştir. Bu da % 50'lik bir artışa karşılık gelmektedir. Bu sıcaklık için en yüksek akım yoğunluğu değerine 1,45 A/cm² ve 0,2 V değerinde ulaşılmıştır.



Şekil 6.18. 1 L/dk O₂ ve 800 °C değerleri için Akım-Gerilim karakteristiğinin H₂ debisiyle değişimi

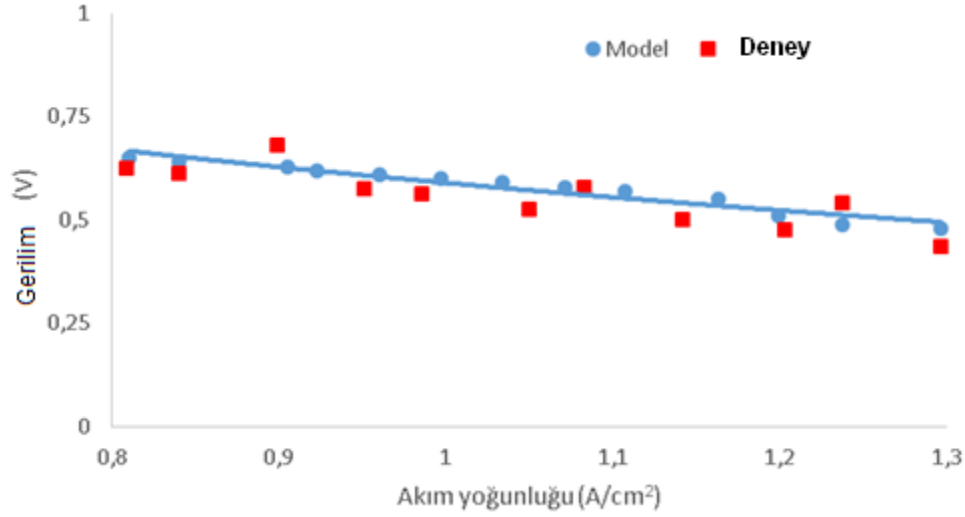
Şekil 6.18’de en yüksek çalışma sıcaklığı olan 800°C için farklı H₂ debi değerlerindeki deney şartları incelenmiştir. Böylelikle Şekil 6.17 ve 6.16’ deki çalışmaların bir karşılaştırılması yapılabilecektir. Buradan elde edilen değerler aynı eğri karakteristiğini yansıtmalarına karşın en yüksek değerlere sahiptir. Bu sıcaklık için en yüksek akım yoğunluğu değerine 1,76 A/cm² ve 0,264 V değerinde ulaşılmıştır. Bu değer 750 °C’den % 20,68, 700 °C’den % 67,61 daha fazladır. Sabit gerilim değeri olarak seçilen 0,4 V için karşılaştırıldığında ise 750 °C’den % 19,04, 700 °C’den ise % 78,57 oranında iyidir.

6.2. Deney Sonuçlarıyla Model Değerlerinin Karşılaştırılması

Çalışma kapsamında KOYP’nin hücre performansı üzerinde durulmuş, bilgisayar modellemesi ile deneysel çalışma sonuçları karşılaştırılmıştır. ANSYS Fluent HAD yazılımında geliştirilen model analiz edilerek uygun sınır şartları da çözümlenmiştir. Bu bölümde, deneylerdeki 5 farklı parametrenin aşağıda belirtilen değer aralıklarındaki

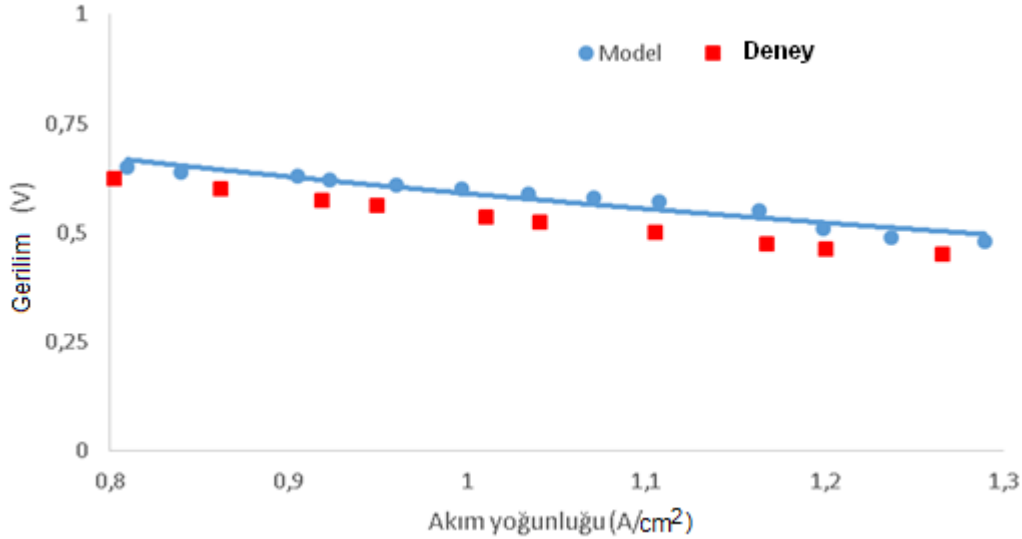
- i. Sıcaklık (700 - 800 °C)
- ii. Hidrojen debisi (0,25-1 L/dk)
- iii. Oksijen debisi (0,5-2 L/dk)
- iv. Azot debisi (0,12-0,5 L/dk)
- v. Basınç (3-5 bar)

değişimleri ile 3 boyutlu bilgisayar destekli program yardımıyla oluşturulan modelin analiz sonuçlarının karşılaştırılması incelenmiştir.



Şekil 6.19. 1 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 800 °C değerleri için KOYP hücresinin Akım-Gerilim karakteristiği

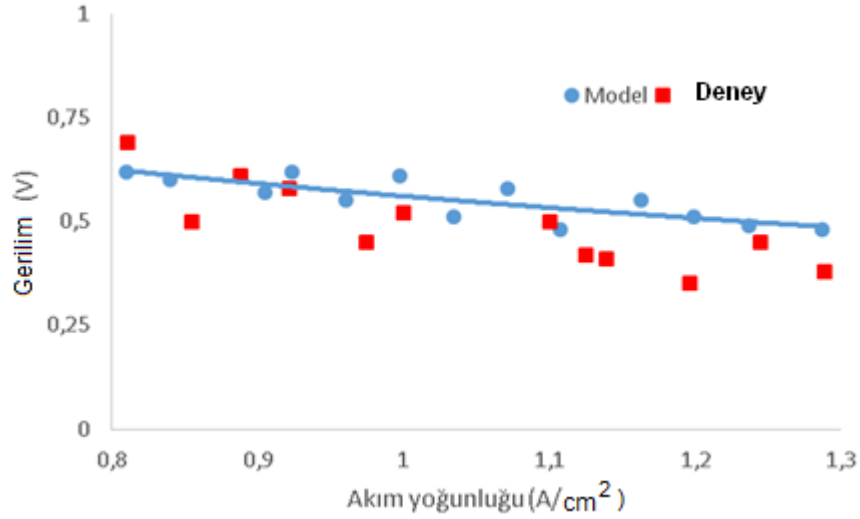
Şekil 6.19'da en yüksek çalışma sıcaklığı olan 800 °C için hidrojen ve oksijen debilerinin 1 L/dk olduğu deneysel şartlar ile geliştirilen modelin karşılaştırılması gösterilmiştir.



Şekil 6.20. 0,5 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 800 °C değerleri için KOYP hücresinin Akım- Gerilim karakteristiği

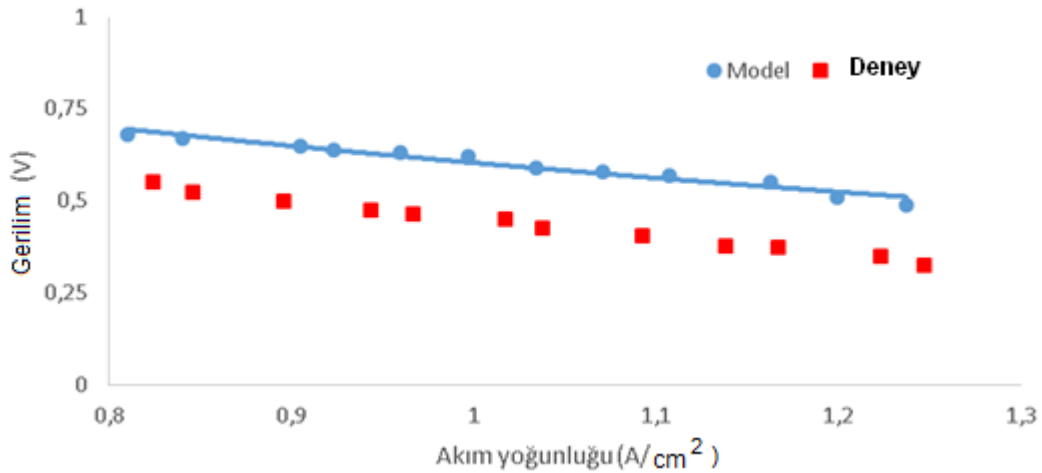
Şekil 6.20'de yer alan grafiğin 6.19'da kullanılan deneysel çalışma şartlarından farklı olarak hidrojen debi değerinin yarıya düşürülmesidir. Böylelikle azaltılan hidrojen debisinin hücre performansına etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Eğriler

incelendiğinde genel karakteristiklerinin aynı olduğu fakat oransal olarak hücre performansının azaldığı belirlenmiştir. Debideki %50'lik azalmaya karşın performansta % 9'luk bir değişim meydana gelmiştir.



Şekil 6.21. 1 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 750 °C değerleri için KOYP hücresinin Akım-Gerilim karakteristiği

Şekil 6.21'de 750 °C çalışma sıcaklığı, hidrojen ve oksijen debilerinin 1 L/dk olduğu deneysel şartlar ile geliştirilen modelin karşılaştırılması gösterilmiştir.



Şekil 6.22. 0,5 L/dk H₂, 1 L/dk O₂ ve 750 °C değerleri için KOYP hücresinin Akım-Gerilim karakteristiği

Şekil 6.22'de yer alan grafiğin 6.21'de kullanılan deneysel çalışma şartlarından farklı olarak hidrojen debi değerinin yarıya düşürülmesidir. Böylelikle azaltılan hidrojen debisinin hücre performansına etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Eğriler

incelendiğinde genel karakteristiklerinin aynı olduğu fakat oransal olarak hücre performansının azaldığı belirlenmiştir. Debideki %50'lik azalmaya karşın performansta %'11 lık bir değişim meydana gelmiştir.

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada düzlemsel çapraz akışlı KOYP'nin ısı yönetiminin, sistemin performansına olan etkileri incelenmiştir. Bu kapsamında ele alınan parametreler hidrojen debisi, oksijen debisi, azot debisi ve yakıt pili hücre sıcaklığıdır. İlk aşamada, parametrelerin belirlenmesi amacıyla Design Expert 7.0 yazılımı kullanılarak modelleme için gerekli verilerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Daha sonra ANSYS Fluent yazılımı kullanılarak 3- boyutlu model elde edilmiştir.

Uygunluğu öngörülen modelin desteklenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Anot, katot, elektrolit, yakıt, hava ve ara bağlantı bileşenlerinden oluşan 3 boyutlu elektrolit destekli yüksek sıcaklık düzlemsel tip KOYP birim modeli geliştirilmiştir. Geliştirilen model, optimum çalışma koşullarının bulunması için Design expert 7.0 yazılımı kullanılarak deneysel tasarıma uygulanmıştır. Temel parametreler olarak hücre sıcaklığı, hidrojen akış oranı, oksijen akış oranı ve azot akış oranı seçilmiş ve yüzey cevap yöntemi kullanılarak KOYP'nin ısı yönetimi araştırılmıştır. Bu yeni tasarım, maksimum güç yoğunluğunun olduğu çalışma koşullarını elde etmek için kullanılmıştır. Bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- 1- Hücre sıcaklığı ve hidrojen debisi, KOYP'lerinin güç yoğunluğunu etkileyen temel faktörlerdir.
- 2- Hücre sıcaklığının 700-770 °C aralığı için güç yoğunluğu artarken, 770-800 °C aralığı için ise azalmaktadır.
- 3- Artan oksijen ve azot debisi, KOYP performansında belirgin ve önemli bir değişikliğe neden olmamaktadır.

4- Maksimum güç yoğunluğu, hidrojen debisi 0,96 L/dk, oksijen debisi 0.98 L/dk ve hücre sıcaklığı 772,57 °C değerlerine ulaştığında elde edilmiş Bu değerler için akım yoğunluğu 573,43 mW/cm² olarak bulunmuştur.

Model sonuçları, deney sonuçları ile karşılaştırıldığında, yaklaşık %5-11 oranında kabul edilebilir sınırlar içerisinde bir sapma görülmüştür. Yakıt pilleri gibi yüksek maliyetli sistemlerde gerçek sistemi yeterince incelemek ve ilkelerini belirlemek her zaman mümkün olmadığından, bu modelin analizlerde kullanımı avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışma ile KOYP'nin performansını etkileyen en önemli parametrelerin; hücre geometrisi ve sıcaklığı, reaktan türleri ve debileri ile elektrolit malzemesi olduğu belirlenmiştir. Önümüzdeki çalışmalarda bu parametreler üzerinde gerçekleştirilecek diğer araştırmaların KOYP performansını arttırıcı yönde katkıda bulunulacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] YILDIRIM, Y., Yakıt Pilleri Ders Notları. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 2011.
- [2] BOSSEL, U., The Birth of the Fuel Cell 1835 -1845. European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland, 2000.
- [3] THOMAS, S., ZALBOWITZ, M., Fuel Cells: Green Power, Los Alamos National Lab, 1999.
- [4] RAZBANI, O., WÆRNHUS, I., ASSAD, M.I., Experimental investigation of temperature distribution over a planar solid oxide fuel cell. Applied Energy, Volume 105: 155-160, 2013.
- [5] DONG, Y., ZHU, B., DAWEI, F., JUN, L., XIAOPENG, W., JIAN, P., BO, C., LI, J., YISHENG, Z., Feasibility study of an external manifold for planar intermediate-temperature solid oxide fuel cells stack. International Journal Of Hydrogen Energy 38: 660-666, 2013.
- [6] LE, J., WANBING, G., JINQI, N., XIAO, M., WEI, G.W., Effect of contact area and depth between cell cathode and interconnect on stack performance for planar solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 240: 796–805, 2013.
- [7] BLUM, L., HAART, L.G.J.D., MALZBENDER, J., MENZLER, N.H., REMMEL, J., WILCKENS, R.S., Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development. Journal Power Sources 241: 477–485, 2013.
- [8] HADDAD, D., ABDENEBI, H., ZITOUNI, B., BEN, MOUSSA H., OULMI, K., Thermal field in SOFC fed by hydrogen: Inlet gases temperature effect. International Journal Of Hydrogen Energy 38: 8575–8583, 2013.
- [9] JOONGUEN, P., JUHYUN, K., JOONGMYEON, B., Computational analysis of operating temperature, hydrogen flow rate and anode thickness in anode-supported flat-tube solid oxide fuel cells. Renewable Energy 54: 63-69, 2013.
- [10] LIU, Z., DING, D., LIU, M., DING, X., CHEN, D., LI, X., XIA, C., LIU, M., High-performance, ceria-based solid oxide fuel cells fabricated at low temperatures. Journal of Power Sources 241: 454-459, 2013.

- [11] SUN-DONG, K., DOO-WON, S., ARUN, K.D., SANG-KUK, W., The effect of gas compositions on the performance and durability of solid oxide electrolysis cells.
- [12] International Journal Of Hydrogen Energy 38: 6569-6576, 2013.
- [13] HYUNG-TAE, L., SOON-CHEOL, H., JIN- SOO, A., Performance of anode-supported solid oxide fuel cell in planar-cell channel-type setup. Ceramics International 39: 659–S662, 2013.
- [14] WEN, H., ORDONEZ, J.C., VARGAS, J.V.C., Single solid oxide fuel cell modeling and optimization. Journal of Power Sources 196: 7519–7532, 2011.
- [15] CHOUDHURY, ARNAB., CHANDRA, H.A., Application of solid oxide fuel cell technology for power generation- A review Arora Renewable and Sustainable Energy Reviews 20: 430–442, 2013.
- [16] ORTIZ-VITORIANO, N., BERNUY-LÓPEZ, C., RUIZ DE LARRAMENDI, I., KNIBBE, R., THYDÉNP. HOLTAPPELS, K., ROJO, T., HAUCH, A., Optimizing solid oxide fuel cell cathode processing route for intermediate temperature operation. Applied Energy 104: 984–991, 2013.
- [17] WUXI, B., DAIFEN, C., ZIJING, L., A key geometric parameter for the flow uniformity in planar solid oxide fuel cell stacks. International Journal Of Hydrogen Energy 34: 3873–3884, 2009.
- [18] MAURO, A., ARPINO, F., MASSAROTTI, N., Three-dimensional simulation of heat and mass transport phenomena in planar SOFC. International Journal Of Hydrogen Energy 36: 10288-10301, 2011.
- [19] GUILAN, W., YUNZHEN, Y., HAIYOU, Z., WEISHENG, X., 3-D model of thermo-fluid and electrochemical for planar SOFC. Journal of Power Sources 167: 398–405, 2007.
- [20] WUXI, B., JIAYU, L., ZIJING, L., Flow uniformity optimization for large size planar solid oxide fuel cells with U-type parallel channel designs. Journal of Power Sources 195: 3207–3214, 2010.
- [21] ZUOPENG, Q., ARAVIND, P.V., DEKKER, N.J.J., JANSSEN, A.H.H., WOUDESTRA, N., VERKOOIJEN, A.H.M., Three-dimensional thermo-fluid and electrochemical modeling of anode-supported planar solid oxide fuel cell. Journal of Power Sources 195: 7787–7795 , 2010.
- [22] SECANELL, M., WISHART, J., DOBSON, P., Review Computational design and optimization of fuel cells and fuel cell systems. Journal of Power Sources 196: 3690–3704, 2011.

- [23] FAN, L., ARAVIND, P.V., DIMITRIOU, E., POURQUIE, M.J.B.M., VERKOOIJEN, A.H.M., HAD evaluation of solid oxide fuel cell performances with different fuels. International Conference on Future Environment and Energy IPCBEE 28: 80-84, IACSIT Press, Singapore 2012.
- [24] HAWKES, G. L., O'BRIEN, J. E., STOOFS, C. M., HERRING, J. S., HAD Model of a Planar Solid Oxide Electrolysis Cell for Hydrogen Production from Nuclear Energy. Nuclear Technology, Vol. 158, pp. 132 - 144, May, 2007.
- [25] YAKABE, H., OGIWARA, T., HISHINUMA, and M., YASUDA, I., 3-D model calculation for planar SOFC. Journal of Power Sources 102: 144-154, 2001.
- [26] AGUIAR, P., CHADWICK, D., KRESHENBAUM L., Modeling of an Indirect Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell. Chemical Engineering Science 57: 1665-1677, 2002.
- [27] VAYENAS, C.G., DEBENEDETTI P. G., Cross Flow, Steady-State Electrochemical Reactors: A Steady – State Analysis. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 24: 316-324, 1985.
- [28] HALL, D. J., COLCLASER, R. G., Transient Modeling of and Simulation of a Tubular Solid Oxide Fuel Cell. IEEE Transactions on Energy Conversion, 14(3): 749-753, 1999.
- [29] GEMMEN, R. S., LIESE, E., RIVERA, J. G., JABBARI, F., BROUWER, J., Development of Dynamic modeling tools for Solid Oxide and Molten Carbonate Fuel Cell Hybrid Gas Turbine Systems. Proceedings of ASME Turbo Expo, May 8-11, Munich, Germany, 2000.
- [30] STANDAERT, F., HAMMES K., WOULDSTRA, N., Analytical Fuel Cell Modeling; Non-Isothermal Fuel Cells. Journal Power Sources 70: 181-199, 1998.
- [31] YUAN, J., ROKNI, M., SUNDEN, B., Simulation of Fully Developed Laminar Heat and Mass Transfer in Fuel Cell Ducts with Different Cross-Sections. International Journal of Heat and Mass Transfer, 44: 4047-4058, 2001.
- [32] H. SCHICHLIN, M. FEUERSTEIN, A. MULLER, A. WEBER, A. KRUGEL, E. IVERS TIFTEE., Proc. of the 6th Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VI). Honolulu, Hawaii, USA, Eds.: S.C.Singhal, M. Dokiya, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA (1999) 1069.

- [33] HUANG, X., REIFSNIDER, K. L., Modeling Long Term Performance of Solid Oxide Fuel Cells: A Phenomenological Approach. Proceedings of The 15th Annual Conference on Fossil Energy Materials, Apr 30 - May 2, Knoxville, TN. 2001.
- [34] INUI Y, N. ITO, T. NAKAJIMA, A. URATA., Analytical Investigation on Cell Temperature Control Method of Planar Solid Oxide Fuel Cell. *Energy Conversion and Management* 47: 2319-2328, 2006.
- [35] MITSUNORI, I., TAKESHI, H., MAKOTO, M., TORU, I. , KOHEI, I. , KAZUO, O., YOSHIMI, E., YOSHINORI, S., SUSUMU, N., Performance Analysis of Planar-type Unit SOFC Considering Current and Temperature Distributions. *Solid State Ionics* 132: 297-308, 2000.
- [36] APFEL, H, M. RZEPKA., TU, H., U. STIMMING., Thermal Start-up Behavior and Thermal Management of SOFC's. *Journal of Power Sources* 154: 370-378, 2006.
- [37] DAMM, D.L., FEDOROV, A.G., Radiation heat transfer in SOFC materials and components. *Journal of Power Sources*, 143:158-165, 2005.
- [38] EDUARDO HERNANDEZ, P., MANN, M.D., HUTTON, P.N., DEVINDER, S., KYLE, E. M., A cell-level model for a solid oxide fuel cell operated with syngas from a gasification process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30:1221-1233, 2005.
- [39] LEAH, R.T., BRANDON, N.P., AGUIAR, P., Modelling of cells, stacks and systems based around metal supported planer IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500-600 oC. *Journal of Power Sources*, 45:336-352, 2005.
- [40] AGUIAR, P., ADJIMAN, C.S., BRANDON, N.P., Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell II. model-based dynamic performance and control. *Journal of Power Sources*, 147:136-147, 2005.
- [41] AZRA, S., MIRIAM, K., TORD, T., MOHSEN, A., Steady state and transient thermal stress analysis in planer solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 145: 463-469, 2005.
- [42] CHRISTOPHER, S., BJORN, T., OLAV, B., RAMBABU, K., LARS, I., Control strategy for a solid oxide fuel cell and gas turbine hybrid system. *Journal of Power Sources* 158: 303-315, 2006.
- [43] HAGEN, A., MENON, M., BARFOD, R., HENDRIKSEN, P.V., RAMOUASE, S., LARSEN, P.H., Properties and performance of SOFCs produced on a pre-pilot plant scale. *Fuel Cells*, 6(2):146-150, 2006.

- [44] MANDIN, P., BERNAY, C., TRANDAC, S., BROTO, A., ABES, D., CASSIR, M., SOFC modeling and numerical simulation of performances. *Fuel Cells*, 6(1):71—78, 2006.
- [45] KOCH, P.V., MOGENSEN, H.M., LIU, Y.L., DEKKER, N., RIETVELD, B., HAART, B. D., TIETZ, F., Solid oxide fuel cell performance under severe operating conditions. *Fuel Cells*, 6(2):130—136, 2004.
- [46] BOUDGHENE, A., STAMBOULI, E., Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 6:433-455, 2002.
- [47] HALL, D.J., COLCLASER, R.G., Transient modeling and simulation of a tubular solid oxide fuel cell. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 14(3): 749-753,1999.
- [48] HANKE, R., MANGOLD, M., SUNDMACHER, K.. Application of hierarchical process modeling strategies to fuel cell systems - towards a virtual fuel cell laboratory. *Fuel Cells*, 5(1):133-147,2005.
- [49] ELMAR, A., Response of a solid oxide fuel cell to load change. *Journal of Power Sources*, 57:105-109, 1995.
- [50] BESSET, N.F., WEPFER, W.J., WINNICK, J., A mathematical model of a solid oxide fuel cell. *Journal of Electrochem Soc*, 142(11):3792-3800,1995.
- [51] BOVE, R., LUNGHI, P., NIGEL SAMMES, M., SOFC mathematic model for systems simulations—Part 2: definition of an analytical model. *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 30(2): 189–200, 2005.
- [52] BRAUN, R.J., Optimal design and operation of solid oxide fuel cell systems for small-scale stationary applications. Phd thesis, University of Wisconsin-Madison, 2002.
- [53] IORA, P., AGUIAR, P., ADJIMAN, C.S., BRANDON, N.P., Comparision of two IT DIR-SOFC models: Impact of variable thermodynamic, physical, and flow properties. Steady-state and dynamic analysis. *Chemical Engineering Science*, 60(3):2963-2975, 2005.
- [54] LEAH, R.T., BRANDON, N.P., AGUIAR, P., Modelling of cells, stacks and systems based around metal supported planer IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500-600 C. *Journal of Power Sources*, 45:336-352, 2005.
- [55] CAMPANARI, S., IORA, P., Comparison of finite volume SOFC models for the simulation of a planar cell geometry. *Fuel Cells*, 5(1):34-51, 2005.

- [56] YAKABE, H., OGIWARA, T., HISHINUMA, M., YASUDA, I., 3-D model calculation for planar SOFC. *Journal of Power Sources*, 102: 144-154. 2001.
- [57] PASAOGULLARI, U., WANG, C. Y., Computational fluid dynamics modeling of solid oxide fuel cells. In: *The Electrochemical Society Proceedings*. Vol. 7. Pennington, New Jersey, 1403–1412, 2003.
- [58] PETRUZZI, L., COCCHI, S., FINESCHI, F., A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering. *Journal of Power Sources*, 118: 96-107, 2003.
- [59] LI, J., CAO, G., ZHU, X., AND TU, H.F., Two-dimensional dynamic simulation of a direct internal reforming solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171: 585-600. 2007.
- [60] DAMM, D.L., FEDOROV, A.G, Reduced-order transient thermal modeling for SOFC heating and cooling. *Journal of Power Sources*, 159: 956-967, 2006.
- [61] FERRARI, M.L., TRAVERSO, A., MAGISTRI, L., MASSARDO, A.F., Influence of the anodic recirculation transient behaviour on the SOFC hybrid system performance. *Journal of Power Sources*, 149: 22-32, 2005.
- [62] RANCRUEL, D., VON SPAKOVSKY, M., Investigation of the Start-up Strategy for a Solid Oxide Fuel Cell Based Auxiliary Power Unit under Transient Conditions. *Int. J. of Thermodynamics*, 8(2): 103-113, 2005.
- [63] APFEL, H., RZEPKA, M., TU, H., STIMMING, U., Thermal start-up behaviour and thermal management of SOFC's. *Journal of Power Sources* 154: 370-378, 2006.
- [64] LARRAIN, D., Solid oxide fuel cell stack simulation and optimization, including experimental validation and transient behaviour. Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Federate De Lausanne. 2005.
- [65] THORUD, B., STILLER, C., WEYDAHL, T., BOLLAND, O., KAROLIUSSEN, H., Partload and load change simulation of tubular SOFC systems. *Proc. The 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Lucerne, Switzerland, 716-729, 2004.
- [66] ROBERTO, B., STEFANO, U., Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results. *Journal of Power Sources* 159: 543-559, 2006.
- [67] HUSSAIN, M.M., LI, X., DINCER, I., Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 161: 1012-1022, 2006.
- [68] LEHNERT, W., MEUSINGER, J., THOM, F., Modeling of gas transport phenomena in SOFC anodes. *J Power Sources* 87: 57-63, 2000.

- [69] YAKABE, H., HISHINUMA, M., URATANI, M., MATSUZAKI, Y., YASUDA, L., Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 86: 423-31, 2000.
- [70] VIRKAR, A.V., CHEN, J., TANNER, C.W., KIM, J., The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 131:189-98, 2000.
- [71] YAN, J., KUN, Y., CHUNGA, J.N., YEN, C.C., Effects of transport scale on heat/mass transfer and performance optimization for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 161: 380-391, 2006.
- [72] JINLIANG, Y., MASOUD, R., BENGT, S., Three-dimensional computational analysis of gas and heat transport phenomena in ducts relevant for anode-supported solid oxide fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46: 809-821, 2003.
- [73] ACHENBACH, E., Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack. *Journal of Power Sources* 49: 333-348, 1994.
- [74] YAU,P.C., TSANG, D.C., JONG, S.C., RI, F.S., Integrated thermal engineering analyses with heat transfer at periphery of planar solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 139: 126-140, 2005.
- [75] LI, P.W., CHEN, S.P., CHYU, M.K., Novel gas distributors and optimization for high power density in fuel cells. *Journal of Power Sources* 140: 311-318, 2005.
- [76] IWATA, M., HIKOSAKA, T., MORITA, M., IWANARI, T., ITO, K., ONDA, K., Performance analysis of planar-type unit SOFC considering current and temperature distributions. *Solid State Ionics* 132: 297-308, 2000.
- [77] COSTAMAGNA, P., The benefit of solid oxide fuel cells with integrated air preheater. *Journal of Power Sources* 69: 1-9, 1997.
- [78] LOCKETT, J.M., SIMMONS, M.J.H., KENDALL, K., HAD to predict temperature profile for scale up of micro-tubular SOFC stacks. *Journal of Power Sources* 131: 243-246, 2004.
- [79] BURT, A.C., CELIK, I.B., GEMMENB, R.S., SMIRNOV, A.V., A numerical study of cell-to-cell variations in a SOFC stack. *Journal of Power Sources* 126: 76-87, 2004.
- [80] TAE, WS., JEONG, L.S., JAE, H.K., TONG, S.K., SUNG, T.R., KENJIRO S., Performance analysis of a tubular solid oxide fuel cell/micro gas turbine hybrid power system based on a quasi-two dimensional model. *Journal of Power Sources* 142: 30-42, 2005.

- [81] RECKNAGLE, K.P., WILLIFORD, R.E., CHICK, L. A., RECTOR, D. R., KHALEEL, M.A., Three-dimensional thermo-fluid electrochemical modeling of planar SOFC stacks. *Journal of Power Sources* 113: 109-114, 2003.
- [82] SUNIL, M., ANDREI, G.F., Radiation heat transfer analysis of the monolith type solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 124: 453-458, 2003.
- [83] DAUN, K.J., BEALE, S.B., LIU, F., SMALLWOOD, G.J., Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes. *Journal of Power Sources* 157: 302-310, 2006.
- [84] XUE, X., TANG, J., SAMMES, N., DU, Y., Dynamic modeling of single tubular SOFC combining heat/mass transfer and electrochemical reaction effects. *Journal of Power Sources* 142: 211-222, 2005.
- [85] DAMM D,L., FEDOROV, A.G., Radiation heat transfer in SOFC materials and components. *Journal of Power Sources* 143: 158-165, 2005.
- [86] INUI, Y., ITO, N., NAKAJIMA, T., URATA, A., Analytical investigation on cell temperature control method of planar solid oxide fuel cell. *Energy Conversion and Management* 47: 2319-2328, 2006.
- [87] PETRUZZI, L., COCCHI, S., FINESCHI, F., A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering, *Journal of Power Sources* 118: 96-107, 2003.
- [88] YIXIN, L., LAURA, S., PEIWEN, L., Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell. Heat/mass transfer and fluid flow, *Journal of Power Sources* 140: 331-339, 2005.
- [89] HABERMAN, B.A., YOUNG, J.B., Numerical investigation of the air flow through a bundle of IP-SOFC modules. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48: 5475-5487, 2005.
- [90] SANCHEZ, D., CHACARTEGUI, R., MUNOZ, A., SANCHEZ, T., Thermal and electrochemical model of internal reforming solid oxide fuel cells with tubular geometry. *Journal of Power Sources* 160: 1074-1087, 2006.
- [91] CHAN, S.H., DING, O.L., Simulation of a solid oxide fuel cell power system fed by methane. *International Journal of Hydrogen Energy* 30: 167-179, 2005.
- [92] SUWANWARANGKUL, R., CROISSET, E., ENTCHEV, E., CHAROJROCHKU,S., PRITZKER, L.M.D., FOWLE, M.W. R, DOUGLAS, P.L., CHEWATHANAKUP, S., MAHAUDOM, H., Experimental and modeling study of solid oxide fuel cell operating with syngas fuel. *Journal of Power Sources* 161: 308-322, 2006.

- [93] DAYADEEP, S., MONDER, K., NANDAKUMAR, K., CHUANG, T., Model development for a SOFC button cell using H₂S as fuel. *Journal of Power Sources* 162: 400-414, 2006.
- [94] WILLIAMS, M.C., Fuel Cells. National Energy Technology Laboratory 3610 Collins Ferry Road, Morgantown, WV 26507-0880, USA.
- [95] PRAMUANJAROENKIJ, A., Mathematical analysis of planar solid oxide fuel cells. Phd thesis, University of Miami, 2009.
- [96] CARRETTE, L., FRIEDRICH, K.A., Stimming, U., Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. *Chemphyschem* 1: 162-193, 2000.
- [97] SERİNCAN, M.F., Multiphysics Modeling of Fuel Cells. Phd thesis, University of Connecticut, 2009.
- [98] L. CARRETTE., K. A. FRIEDRICH., U. STIMMING, Fuel Cells: Fundamentals and Applications. *fuel cells*, no:1, 2001.
- [99] ÇOLPAN, C.Ö., Thermal modeling of solid oxide fuel cell based biomass gasification systems. Phd thesis, University of Carleton, 2009.
- [100] AUSTIN, M.A., Thermal modeling of a Solid oxide fuel cell. Phd thesis, Queen's University, 2005.
- [101] TİMURKUTLUK, B., Performance analysis of an intermediate temperature solid oxide fuel cell. Phd thesis, Middle East Technical University, 2007.
- [102] BENLİ, M., Doğrudan metanol yakıt pillerinde ısı ve su yönetiminin deneysel ve teorik olarak incelenmesi. Sakarya University, 2010.

EKLER

Ek A. Hata Analizi

A.1. Hata Analizi

Son yıllarda, özellikle bilgisayar teknolojisindeki hızlı gelişmeye paralel olarak, sayısal çalışmalar ağırlık kazanmasına rağmen, sayısal olarak elde edilen sonuçların güvenilirliğinin deneysel çalışmalarla sağlanması gerektiği de göz ardı edilmemelidir. Bu durum deneysel çalışmaların önemini arttırmaktadır. Ancak deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar kadar, ölçülen değerlerin doğruluğu da önemli olmaktadır. Doğruluğu etkileyen önemli etken ise, deneysel çalışmalar sırasında farklı nedenlerden dolayı oluşabilecek hatalardır. Deneysel çalışmalara ait hata oranlarının tespiti için, son yıllarda araştırmacılar tarafından daha çok, hata analizi tercih edilmektedir.

Deneysel çalışma sonuçlarının belirsizliğini etkileyen hata tiplerini üç ana grupta toplamak mümkündür. Birinci olarak; deneyde kullanılan araç ve gereçlerin imalatından kaynaklanan hatalar, ikinci olarak; sebebi genellikle kesin olarak bilinmeyen, aynı büyüklüğün tekrar okunması sırasında ortaya çıkan sabit hatalar, üçüncü olarak; deney ve gereçlerinde rasgele elektronik salınımlarından, sürtünme etkilerinden vs. kaynaklanan hatalardır. Çoğu zaman sabit hatalar ile rasgele hataları birbirinden ayırt etmek zordur. Sabit hatalar, deney sırasında okunan her değer için aynıdır ve uygun bir kalibrasyon ve düzeltme ile ortadan kaldırılabilir. Ölçü aletinin imalatının da doğru yapıldığı kabul edilirse, hata analizi; sabit ve rasgele hataları belirleyerek bunların deneysel sonuçlar üzerindeki etkilerinin ortaya konulmasıdır.

Hata analizi sadece deneysel çalışmadan elde edilen sonuçların yorumlanmasında değil, aynı zamanda uygun ölçüm metodunun ve ölçü aracının seçiminde de önemli rol oynamaktadır. Ölçülecek büyüklük ve ölçü araçlarının seçiminden önce hata

analizinin yapılması ve buna uygun büyüklük ve ölçüm aracının seçilmesi, sonuçların içinde yer alabilecek belirsizliğin minimuma indirilmesine yardımcı olacaktır. Diğer taraftan, ölçülen büyüklüklerden hangisinin toplam hata üzerinde en etkin rol oynadığının tespit edilmesi, bu ölçümlerin daha hassas yapılması için önlem almayı gerektireceğinden sonuçların belirsizliğinin azaltılmasına ayrıca katkıda bulunacaktır.

A.2. KOYP Deneylerinin Hata Analizi

Ölçülen büyüklüklerin hata değerleri, ölçü araçlarının üretici firmaları tarafından önerilen hata değerleri yanında yapılan kalibrasyon çalışmalarından ve deneysel tecrübelerden teorik olarak belirlenmiştir. Bunun yanında deneyde kullanılan araç ve gereçlerin imalatı sırasında yapılmış herhangi bir hatanın olmadığı kabul edilmiştir. Bütün bunların göz önüne alınması ile her bir bağımsız değişken için ortaya çıkabilecek hata değerleri aşağıda verilen şekilde belirlenebilir.

A.2.1. Sıcaklık ölçümünden kaynaklanan hatalar

Sıcaklık ölçümünde ortaya çıkabilecek hatalar, deneylerde kullanılan ölçüm aletlerine bağlı olarak değişmektedir. Deneyler sırasında sistemde çeşitli noktalarda yapılan sıcaklık ölçümlerinden kaynaklanan hatalar;

- (a1) Termoeleman çiftlerinden kaynaklanan hata = $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$,
 - (b1) Dijital termometreden kaynaklanan hata = $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,
 - (c1) Bağlantı elemanları ve noktalarından kaynaklanan hata = $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,
 - (d1) Pil sıcaklığının ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$,
 - (e1) Yakıt sıcaklığının ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$,
 - (f1) Nemlendirme sıcaklığının ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$,
 - (g1) Çevre ya da deney ortamı sıcaklığının ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$,
- şeklinde sıralanabilir.

A.2.2. Debi ölçümünden kaynaklanan hatalar

Deneyle sırasında yakıtın ve oksijenin debileri akış ölçerler vasıtasıyla tespit edilmiştir. Ölçülen debi değerlerinin belirlenmesinde ortaya çıkabilecek hatalar;

(a2) Akış ölçerlerin hassasiyetinden kaynaklanan hata = $\pm 0.1 \text{ mL/dk}$,

(b2) Debi kaçaklarından kaynaklanan hata = $\pm 0.1 \text{ mL/dk}$,

(c2) Yakıt debisinin ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.1 \text{ mL/dk}$,

(d2) Oksijen debisinin ölçülmesinde yapılabilecek ortalama hata = $\pm 0.1 \text{ mL/dk}$,

şeklinde sıralanabilir.

A.2.3. Ölçülen değerlerden kaynaklanan toplam hatalar

Katı oksit yakıt pili deneylerinde sıcaklığın ve debinin ölçülmesi sırasında, hem sabit hatalardan, hem imalat hatalarından ve hem de rastgele hatalardan kaynaklanan hataların etkili olduğu hesaba katılmıştır. Ölçülen değerleri dikkate alarak katı oksit yakıt pili deneylerinde bu değerlerden kaynaklanan toplam hataların hesaplanması gerekir. Bir parametrenin değerinin ölçülmesinde, sabit hatalar, rastgele hatalar ve imalat hataları nedeniyle ortaya çıkan hatalar dikkate alınarak toplam hata hesabı;

$$W_R = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} w_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} w_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} w_n \right)^2 \right]^{1/2} \quad (8.1)$$

denklemini kullanılarak yapılabilir. Bu sayede farklı bağımsız değişkenlerden dolayı ortaya çıkan W_R belirsizliği elde edilebilmektedir. Burada R , x_1 , x_2, \dots , x_n bağımsız değişkenlerinin verilen bir fonksiyonudur. W_1 , W_2, \dots , W_n ise bağımsız değişkenlerin belirsizliğidir.

A.2.4. Toplam hataların analitik ifadeleri

Pil sıcaklığının (T_{pil}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata ($W_{T_{pil}}$) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [102].

$$W_{T_{pil}} = \left[(a1)^2 + (b1)^2 + (c1)^2 + (d1)^2 \right]^{1/2}$$

$$W_{Tpil} = \left[(0.25)^2 + (0.1)^2 + (0.1)^2 + (0.25)^2 \right]^{1/2} \quad (8.2)$$

$$W_{Tpil} = \pm 0.380$$

Yakıt sıcaklığının (T_{yak}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata (W_{Tyak}) ise aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{Tyak} = \left[(a1)^2 + (b1)^2 + (c1)^2 + (e1)^2 \right]^{1/2} \quad (8.3)$$

Nemlendirme sıcaklığının (T_{nem}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata (W_{Tnem}) benzer şekilde aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$W_{Tnem} = \left[(a1)^2 + (b1)^2 + (c1)^2 + (f1)^2 \right]^{1/2} \quad (8.4)$$

Çevre ve ortam sıcaklığının (T_{cev}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata (W_{Tcev}) ise aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{Tcev} = \left[(a1)^2 + (b1)^2 + (c1)^2 + (g1)^2 \right]^{1/2} \quad (8.5)$$

Yakıt debisinin (Q_{yak}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata (W_{Qyak}) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{Qyak} = \left[(a2)^2 + (b2)^2 + (c2)^2 \right]^{1/2} \quad (8.6)$$

Oksijen debisinin (Q_{oks}) ölçülmesinde yapılabilecek toplam hata (W_{Qoks}) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{Qoks} = \left[(a2)^2 + (b2)^2 + (d2)^2 \right]^{1/2} \quad (8.7)$$

Tablo 8.1’de deneylerde yapılan hataların toplam değerleri sayısal olarak verilmiştir.

Tablo 8.1. Deneyleerde yapılan hataların toplamı

Hata oluşturan parametre	Birim	Toplam hata
Sıcaklık ölçümündeki toplam hata		
$W_{T_{pil}}$	°C	±0.380
$W_{T_{yak}}$	°C	±0.380
$W_{T_{nem}}$	°C	±0.380
$W_{T_{cev}}$	°C	±0.380
Debi ölçümündeki toplam hata		
$W_{Q_{yak}}$	mL/dk	±0.173
$W_{Q_{oks}}$	mL/dk	±0.173

ÖZGEÇMİŞ

İsmet Tıkız, 06.10.1977'de Adapazarı'nda doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adapazarı'nda tamamladı. 1995 yılında Sakarya Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümünde yükseköğrenim hayatına başladı ve 1999 yılında mezun oldu. Lisans eğitiminin ardından sırasıyla 2004 yılında Sakarya Üniversitesi, Makina Mühendisliği Anabilimdalında Yüksek lisansını ve 2009 yılında da Maltepe Üniversitesi'nde İşletme yüksek lisansını (MBA) tamamlamıştır. Akademik kariyerinin yanısıra 2002 yılında Hyundai Assan Otomotiv San. ve Tic. A.Ş. şirketinde satınalma mühendisi olarak başladığı özel sektördeki iş hayatını halen yine aynı şirkette satınalma müdür yardımcısı olarak sürdürmektedir. Bu süre içerisinde şirketin birçok yeni araç projesinde proje liderliği yürütmüş, TÜBİTAK ve üniversite-sanayi işbirliği çalışmaları kapsamında projelere katılmıştır. Global satınalma sisteminin kurulması ve uygulamaya sokulması faaliyetlerinde bulunmuştur. SAP ERP yazılımının Hyundai'nin Türkiye'deki fabrikasına uyarlanması sürecinde aktif rol almıştır.