

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

**YAKIT PİLLERİNDE SON PLAKANIN ISIL VE
MEKANİK ANALİZLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mak.Müh. Alp Noyan GÜREL

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ

Enstitü Bilim Dalı : ENERJİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fethi HALICI

Mayıs 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAKIT PİLLERİNDE SON PLAKANIN ISIL VE
MEKANİK ANALİZLERİNİN İNCELENMESİ**


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Mak.Müh. Alp Noyan GÜREL

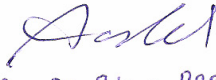
Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ

Enstitü Bilim Dalı : ENERJİ

Bu tez 20/05/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Fethi HALICI
.....
Jüri Başkanı


Yrd. Doc. Dr. Nedim SÖZBİR
.....
Üye


Doc. Dr. Adnan PARLAK
.....
Üye

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı vasıtasıyla bana burs veren değerli bilim kuruluşu TUBİTAK' a, her konuda yardımlarını esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Fethi HALICI' ya (Sakarya Üniversitesi) ayrıca tez çalışmamda destek sağlayan sevgili arkadaşlarım Serkan ÇETİN ve Ufuk TİFTİK' e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
YAKIT PİLLERİ VE KULLANILAN TEMEL YAKIT.....	2
2.1. Yakıt Pili'nin Tarihçesi.....	2
2.2. Enerji Üretimin Çevresel Sorunlarla İlişkisi.....	4
2.2.1. Küresel ısınma (sera etkisi - greenhouse effect).....	5
2.2.2. Asit yağmurları.....	6
2.2.3. Hava kirliliği.....	7
2.2.4. Temiz hava yasası.....	7
2.3. Yakıt Pillerinin Temel Yakıtı.....	8
2.3.1. Hidrojen nedir?.....	9
2.3.2. Neden hidrojen?.....	12
2.3.3. Hidrojen üretimi.....	13
2.3.4. Hidrojenin depolanabilirliği.....	15
2.3.4.1. Sıkıştırılmış gaz.....	16
2.3.4.2. Sıvı hidrojen.....	16

2.3.4.3. Hidrokarbonlar.....	17
2.3.4.4. Hidrürler.....	18
2.3.4.5. Karbon nonotüpler.....	19
2.3.4.6. Cam küreler.....	20
2.3.4.7. Mağaralarda depolama.....	20
BÖLÜM 3.	
YAKIT PİLİ SİSTEMİ.....	21
3.1. Yakıt Pili Nedir?.....	21
3.2. Yakıt Pilinin Yapısı.....	23
3.3. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensipleri.....	24
3.4. Basit Yakıt Pili Hesaplamaları.....	26
3.4.1. İdeal yakıt pili voltajının türetilmesi.....	26
3.4.2. Yakıt hücrelerinde polarizasyonlar.....	29
3.4.2.1. Aktivasyon polarizasyonu.....	30
3.4.2.2. Direnç polarizasyonu.....	31
3.4.2.3. Konsantrasyon polarizasyonu.....	31
3.5. İçten Yanmalı Motorlarla Karşılaştırma.....	31
3.5.1. Pem yakıt pillerinde güç analizi.....	33
3.5.2. İçten yanmalı motorlarda güç analizi.....	34
3.6. Yakıt Pili Çeşitleri.....	36
3.6.1. Fosforik asit yakıt piller (PAFC).....	38
3.6.2. Ergimiş karbonatlı yakıt pilleri (MCFC).....	38
3.6.3. Katı oksit yakıt pilleri (SOFC).....	39
3.6.4. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMFC).....	39
3.6.5. Alkali yakıt pilleri (AFC).....	40
BÖLÜM 4.	
PROTON GEÇİREN ZARLI YAKIT PİLLERİ (PEMFC).....	42
4.1. PEM Yakıt Pilinin Çalışma Prensipleri.....	42
4.2. PEM Yakıt Pili Yapısı ve Bileşenleri.....	44
4.2.1. Polimer elektrolit plaka.....	44

4.2.2. Elektrotlar.....	45
4.2.2.1. Yakıt pilleri ve platinyum.....	45
4.2.3. Membran elektrot takımı.....	46
4.2.3.1. Polimer elektrolit membran yapımı.....	47
4.2.3.2. Katalist tabakanın hazırlanması.....	49
4.2.3.3. Presleme ve montaj.....	50
4.2.4. Destek katmanları.....	51
4.2.5. Akış kanalları / Akım kollektörleri.....	52
4.3. PEM Yakıt Pili Yığıcı.....	54
4.4. PEM Yakıt Pillerini Kısıtlayan Sorunlar.....	55
4.4.1. Isıl yönetimin sağlanması.....	56
4.4.2. Su yönetiminin sağlanması.....	60
4.4.3. Maliyet sorunu.....	63
4.4.3.1. Maliyeti artıran en büyük etmen bipolar plakalar...	63

BÖLÜM 5.

GAZ AKIŞ PLAKALARI.....	66
5.1. Bipolar Plakaların Gelişimi ve Çeşitleri.....	66
5.1.1 Grafit bipolar plakalar.....	67
5.1.2. Metalik bipolar plakalar.....	68
5.1.3. Karbon/Karbon bipolar plakalar.....	70
5.1.4. Polimer kompozit bipolar plakalar.....	72
5.2. Bipolar Plakaların Yüzey İşemelerinde Tercih Edilen Desenler...	74
5.3. Plakaların Kanal Boyutlarının Belirlenmesi.....	77
5.3.1. Akış kanallarının dizaynı.....	79
5.3.2. Kanal yerleşimi: genel.....	79
5.3.3. Çapraz bölge kanallar: şekil ve boyut.....	80
5.3.4. Kanal uzunluğu hesabı.....	81
5.3.5. Kanal yerleşiminin geometrisi.....	84
5.3.6. Dizayn hesaplamalarının prosedürü.....	85

BÖLÜM 6.

GRAFİT SON PLAKANIN AKIŞ VE YAPISAL ANALİZİ İLE ÖMÜR

HESABI.....	87
6.1. Plakanın Dizayn Parametreleri.....	87
6.2. Plakanın Akış Analizi	88
6.3. Plakanın Yapısal Analizi.....	95

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	99
---------------------------	----

KAYNAKLAR.....	101
----------------	-----

ÖZGEÇMİŞ.....	106
---------------	-----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

IEA-HIA	: Uluslararası Enerji Ajansı
W_m	: Elde edilecek maksimum iş
η_i	: İdeal verim
ΔG	: Sıvı ürünlerin oluşum gibbs fonksiyonu değişimi
h_F	: Sıvı ürünlerin oluşum entalpisi
ε	: Pilin elektrik potansiyeli
Q_e	: Dış devreden geçen elektrik yükü
e	: Elemanter yük (1,6022. 10 ⁻¹⁹ coulomb/elektron)
N_A	: Avogadro sayısı (6,02217. 10 ²⁶ elektron/kmol elektron)
n_e	: Elektron mol miktarı
F	: Faraday sayısı
ΔH°	: Entalpi değişimi
ΔS°	: Entropi değişimi
E_{akt}	: Aktivasyon polarizasyonu
E_{ohm}	: Ohm kanununa uygun direnç polarizasyonu
P_{yp}	: Yakıt pilinin çıkış gücü
PAFC	: Fosforik asit yakıt pilleri
MCFC	: Ergimiş karbonatlı yakıt pilleri
SOFC	: Katı oksit yakıt pilleri
DMFC	: Doğrudan metanol yakıt pilleri
AFC	: Alkali yakıt pilleri
PEMFC	: Proton geçiren zarlı yakıt pilleri
Re_{Dh}	: hidrolik çapa uygun reynold sayısı

μ	: Vizkozite
ρ	: Yoğunluk
A_c	: Yüzey alanı
ΔP	: Basınç düşüşü
f	: Yerel sürtünme katsayısı
n_{ch}	: Serpantin kanalının dönüşlerinin sayısı
H_1, H_2	: Aktif pil alanının kenar ölçüleri

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kullanılan enerji kaynaklarının birbirlerine oranı.....	8
Şekil 2.2.	Dünyanın gelecekteki enerji profili.....	9
Şekil 2.3.	Dünyanın enerji ihtiyacı.....	10
Şekil 2.4.	Hidrojen üretim kaynakları.....	13
Şekil 2.5.	NaBH ₄ yolu ile H ₂ depolama sistemi enerji döngüsü.....	18
Şekil 3.1.	Basit bir yakıt pili şeması	21
Şekil 3.2.	Yakıt pili ve diğer enerji kaynaklarının atık gaz karşılaştırması....	23
Şekil 3.3.	Yakıt pilinin çalışma prensibi.....	25
Şekil 3.4.	Çevre havası ve hidrojen kullanan yakıt pili.....	26
Şekil 3.5.	Yakıt hücresi ideal ve gerçek voltaj – akım karakteristiği.....	29
Şekil 3.6.	Tafel eğrisi.....	30
Şekil 3.7.	DMFC’ nin çalışma prensibi.....	40
Şekil 4.1.	PEMFC Resmi.....	42
Şekil 4.2.	PEMFC’ nin çalışma prensibi.....	43
Şekil 4.3.	Nafion zarın basit kimyasal yapısı.....	44
Şekil 4.4.	Gözenekli elektrotlu polimer elektrolit plaka.....	46
Şekil 4.5.	Membran / Elektrot takımı.....	47
Şekil 4.6.	Nafion 117’ nin zımba yardımıyla kesilmesi.....	48
Şekil 4.7.	Farklı solisyonlu bekleme kapları.....	49
Şekil 4.8.	Katalist tabakanın zımba ile kesilmesi.....	50
Şekil 4.9.	Bir membran / elektrot takımının genişletilmiş kesit görüntüsünde yapısal detaylarının görünümü.....	52
Şekil 4.10.	Akış alanları ve akım kolektörlerinin detaylı görünümü.....	53
Şekil 4.11.	Yakıt pilinin yığın bileşenleri.....	53

Şekil 4.12.	İki bipolar plakalı ve iki son plakalı 3 hücreli bir yakıt pili yığını.	54
Şekil 4.13.	Polimer elektrolit plakalı yakıt pili yığını.....	55
Şekil 4.14.	Termoelemanlı sıcaklık ölçüm düzeneği.....	57
Şekil 4.15.	Sensörlerin bipolar plakalara yerleştirilmeleri.....	57
Şekil 4.16.	Dış ortama kapatılmış yakıt pili yığını.....	58
Şekil 4.17.	Data sonuç programın görüntülenmesi.....	58
Şekil 4.18.	Güç başına soğutma oranı (önemli parametre).....	59
Şekil 4.19.	Elektroosmotik pompa sistemli yakıt pili	62
Şekil 4.20.	İki bipolar ve iki monopolar bitiş plakalı yakıt pili yığını.....	64
Şekil 4.21.	Yakıt pilinde masraf dağılımları.....	64
Şekil 5.1.	Örnek bir kalıplama prosesinin fiyat grafiği.....	74
Şekil 5.2.	İğne tipi akış alanı.....	75
Şekil 5.3.	Seri-paralel akış alanı.....	75
Şekil 5.4.	Serpantin akış alanı.....	76
Şekil 5.5.	Entegre akış alanı.....	76
Şekil 5.6.	İnterdijitasyonlu akış alanı.....	76
Şekil 5.7.	İki yolu ve üçüz yollu serpantin akış yollu bipolar plaka örnekleri.....	77
Şekil 5.8.	En uygun kanal şekli (kare kesit).....	81
Şekil 5.9.	Serpantin akış kanallı plaka çizimi.....	84
Şekil 6.1.	Analiz edilecek plakanın çizimi.....	88
Şekil 6.2.	Akış analizi için atılan meşin resmi.....	91
Şekil 6.3.	Akış boyunca basınç düşümü.....	91
Şekil 6.4.	Basınç düşümünü gösteren grafik için baz alınan çizgi.....	92
Şekil 6.5.	Toplam basınç düşümünün grafiksel gösterimi.....	92
Şekil 6.6.	Hidrojenin akış boyunca hız değişimi.....	94
Şekil 6.7.	Plaka boyunca görülen basınç değişimi.....	94
Şekil 6.8.	Plakanın sıcaklık dağılımı.....	95
Şekil 6.9.	Plakada basınç ve sıcaklık etkisiyle oluşan deformasyon.....	96

Şekil 6.10. Grafit malzemenin S-N eğrisi.....	97
Şekil 6.11. Plakanın ömür eğrisi.....	97
Şekil 6.12. Plakaya uygulanacak yüke göre ömür değişimi.....	98

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	11
Tablo 3.1.	İçten yanmalı motorlu araçlar ile yakıt pilli araçların genel olarak karşılaştırılması.....	32
Tablo 3.2.	Tümü elektrikli, hibrit elektrikli ve yakıt pilli araç tipleri.....	33
Tablo 3.3.	PEM yakıt pilleri ile içten yanmalı motorların güç ve boyut bakımından karşılaştırmaları.....	35
Tablo 3.4.	Verimlerin karşılaştırılması.....	35
Tablo 3.5.	Yakıt pillerinin karşılaştırılması.....	37
Tablo 4.1.	PEMFC' de gerçekleşen reaksiyonlar.....	41
Tablo 5.1.	Grafit özelliklerinin amaçlanan değerleriyle karşılaştırılması.....	67
Tablo 5.2.	Metaller ve grafitin karşılaştırılması.....	68
Tablo 6.1.	Serpantin akış kanalı için dizayn ölçüleri.....	87
Tablo 6.2.	Reaktanların tüketimi ve su yönetimi (amper ve hücre başına)....	89
Tablo 6.3.	Grafit plakanın fiziksel özellikleri.....	95

ÖZET

Anahtar kelimeler: hidrojen, PEM yakıt pilleri, bipolar plakalar

Günümüzde petrol ve türevlerinin insan hayatındaki yeri büyüktür. Isınma, üretim, ulaşım, iletişim gibi her işlevde enerji kaynağına gereksinim duyarız. Petrol rezervlerinin kararsız bölgede olması ve giderek azalması nedeniyle yeni enerji kaynaklarına yönelme söz konusudur. Otomotiv sanayinde kullanılan içten yanmalı motor teknolojisinin çevreye verdiği hasardan dolayı da küresel ısınma, çevre kirliliği gibi felaketler dünyayı beklemektedir. Bu sorunların üstesinden gelebilecek olan enerji kaynağı umudu hidrojen olup, yakıt pili teknolojisi ile otomotiv sanayinde içten yanmalı motorlarla rekabete girmesi bekleniyor. Sıfır emisyon avantajı bir yana patlamalı bir reaksiyon olmaksızın sadece elektrokimyasal bir reaksiyona sahip olması sessiz çalışma gibi bir çok avantajları da yanında getirmektedir. Lakin hidrojen ve yakıt pili teknolojisini kısıtlayan su yönetimi, termal yönetimi, ve belki de en çok etki yapan maliyet sorunu belirlemektedir. Yapılan bu çalışmada maliyete en çok neden olan bipolar plakaların üzerinde yapılan çalışmalar yer almaktadır.

Ayrıca bu çalışmada günümüzde en çok tercih edilen grafit bir son plakanın hidrojen hava modeli oluşturulmuş gerçek basınç dağılımları alınarak yapısal analize konulmuş ve plakada ki yapısal bozukluklar incelenmiş ve ömür analizi yapılmıştır.

INVESTIGATION OF THERMAL AND MECHANICAL ANALYSIS OF THE END PLATE IN FUEL CELLS

SUMMARY

Key Words: Hydrogen, PEM Fuel Cells, Bipolar Plates

Nowadays, petrol and its derivatives have an important role in human life. We need energy resources in most functions like heating, production, transportation, and communication. Because of the reduction of the petrol reserves and being in an unstable region of them, tending to using new energy resources have been increased. Global warming and ecological pollution are the examples of the disasters that suppose to threaten the world due to the environmental damage of internal combustion engine technology that are used in automotive industry. Hydrogen is expected to be the energy resource that can overcome these threats and also fuel cells with hydrogen are supposed to compete with the internal combustion engine in automotive industry. Beside the advantage of zero emission, there are a lot of other advantages like having electrochemical reaction without any explosion and silent operation. But the problems that limit the hydrogen and fuel cell technology, like water management, thermal management and mostly the cost issue become obvious. In this research, the most cost increasing part is the studies on the bipolar plate.

Moreover; hydrogen flow model of a graphite end plate that mostly preferred nowadays had been formed, and the actual pressure distribution had been taken from this model for the structural analysis, then the structural deformity had been studied and lifetime analysis had been made.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elemanlardır. Yakıt pili, fosil yakıtların yakılması yerine, yakıt ile oksijenin elektro-kimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür bataryalardır.

Bu bataryalarda hidrojen temel yakıt olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında metan, etanol, metanol, sıvı petrol gibi hidrojen zengin petrol ve türevleri de günümüzde kullanılır. Yakıt pillerinin parlak geleceğinin nedeni reaksiyon sonunda sadece su ve ısı çıkmasıdır. Kirlenici herhangi bir emisyonun çıkmıyor olması günümüz dünyasında girilen kritik dönemde yakıt pili değerini arttırmaktadır. Emisyonlar sonucu artan hava kirliliği, asit yağmurları, küresel ısınma gibi kötü etkilerin önlenmesi yönünden günümüzde çalışmalara daha da yoğunluk verilmiş bir teknolojidir. Ayrıca günümüzdeki motorlu taşıtların enerji kaynağı olan petrolün rezervlerinin gitgide azalması ve politik olarak kararsız bölgede bulunması da yine yakıt piline olan ihtiyacımızı arttırmaktadır. Batarya ile güçlendirilen elektrikli taşıtların gelişmeleri, bu taşıtların kullanım sınırlamalarının anlaşılmasını da kolaylaştırmıştır. Yakıt pilleri, çevresel özellikler bakımından bataryalara eş değerdir veya daha iyi karakteristiklere sahiptir ve bataryalı taşıtlarla karşılaşılan kullanma sınırlamalarına sahip değildir. Yakıt pillerinin günümüzde birçok çeşidi olup üzerlerinde birçok bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Günümüzde çevreye çok emisyon gazı bırakan ulaşım araçları için tercih edilen türü Proton Geçiren Zarlı (PEM) Yakıt Pilleridir. İşletim sıcaklık değerinin küçük olması, taşıtlara uygulanabilirliği yönünden diğerlerinden hafif imal edilebilmeleri ve sürekli gelişime açık olması PEM yakıt pillerinin avantajıdır. Günümüzde piyasaya girmekte zorlanmalarının önemli nedenlerinden bazıları; maliyetinin yüksek olması, su ve termal yönetim bakımından daha fazla teknolojik gelişmelere gereksinim duyması, büyük firmalarca günümüz teknolojisi olan içten yanmalı motorların oturmuş düzeni ile dünya ekonomisindeki baskıları denilebilir.

BÖLÜM 2. YAKIT PİLLERİ VE KULLANILAN TEMEL YAKIT

2.1. Yakıt Pilinin Tarihçesi

Yakıt hücreleri her ne kadar kavram olarak 150 yıldan daha fazla süredir biliniyor ise de, güç üretimi alanında ancak son yıllarda önem kazanmıştır.

Yakıt hücresi fikri, ilk olarak 1839 yılında, suyun elektrolizi konusunda çalışmalar yapan William Grove tarafından ortaya atılmıştır. Grove, elektrik üretmek amacıyla, hidrojeni oksijen ile reaksiyona sokarak, elektroliz prosesinin tersine çevrileceğini göstermiştir. Ludwig Mond ve Charles Langer 1889 yılında hava ve endüstriyel kömür gazını kullanarak ilk pratik cihazı oluşturmak üzere girişimde bulunmuşlardır. Kömür veya karbonu doğrudan elektriğe çevirebilecek yakıt hücrelerinin yapımı, malzeme ve elektrot kinetiği konularının anlaşılabilmesi nedeniyle, 20. yüzyılın başlarına kadar başarısız olmaya devam etmiştir. Bu arada içten yanmalı motorların geliştirilmesi, petrolün keşfedilmesi ve kullanımının yaygınlaşması, enerji üretiminde kullanılan elektrokimyasal yaklaşımları geri plana itmiştir. İlk başarılı yakıt hücresi, 1932’de Francis T. Bacon’un çalışmalarının sonucu olarak ortaya çıkmıştır [1].

Bacon araştırmalarını, daha önceki çalışmalarında kullanılan pahalı platin kataliz sisteminin kütle kaybının artmasını engelleyeceğini düşünerek, H_2/O_2 alkali yakıt hücresinde nikel elektrot kullanmaya odaklanmıştır. Nikel’in 205 °C’de başka bir kataliste gerek duyulmayacak yeterli aktiflikte olduğunu belirlemiştir. Ayrıca Bacon, gaz ve elektrolitin birbiriyle temasını artırmak için gözenekli gaz difüzyon elektrotlarını bulan ilk insan olmuştur. Bacon’un araştırması; 1959 yılında eş zamanlı olarak bir kaynak makinesi, bir biçme makinesi ve iki ton kapasiteli bir fork-lift kamyonla, 5 kW lık sisteme ulaşması ile sonuçlanmıştır [2]. Aynı yılın kasım ayında Allis-Chalmers Manufacturing Company’de çalışan Harry Karl Ihring, 20 beygir gücünde, yakıt hücresi ile çalışan traktör üretimini gerçekleştirmiştir. 1950’lerin sonlarında o zamanlar az bilinen federal bir büro olan National Aeronautics and space Administration (NASA), insanlı uzay araştırmaları için panellere güç sağlamak

üzere araştırmalar başlatmıştır. Çok riskli olduğu için nükleer reaktörlerin, çok ağır ve kısa ömürlü olmaları nedeniyle pillerin (akülerin) ve hantal olmaları nedeniyle güneş enerjisinin terk edilmesiyle, NASA enerji kaynağı olarak yakıt hücrelerine önem vermiştir.

Elektrokimyasal hücrelerde katı polimer elektrolit olarak, organik katyon değiştiren membranların kullanılması fikri ilk olarak Grubb tarafından 1959 yılında ortaya atılmıştır. Grubb onları yakıt hücrelerinde kullanmayı amaçlamıştır [3].

Bu güne kadar yakıt hücrelerini çeşitli yönleriyle inceleyen 200'den fazla araştırma NASA tarafından desteklenmiştir. Bugün, Apollo ve Space Shuttle görevlerinde güvenli olarak elektrik (ve su) sağlamış olmaları nedeniyle, yakıt hücreleri uzaydaki rollerini ispatlamış bulunmaktadır.

Uzay araştırmaları için yakıt hücrelerini ideal yapan; küçük boyut, yüksek verim, düşük emisyonlar, su üretimi gibi özellikler, sabit güç üreticilerine de çekici gelmiştir [1].

Başlangıçta hidrojenin taşıtlara yakıt hücreleriyle enerji sağlamaları düşünülmemiştir. Hidrojenden bir yakıt olarak yararlanmayı ilk düşünenler, hidrojeni içten yanmalı motorlar için düşünmüşlerdir.

Zamanla yakıt hücresi çalışmalarında kullanmak için florlanmış alkil ve aril iskelete sahip çeşitli polimerlere karşı ilgi artmıştır. Sülfonasyon güçlü ve yararlı bir prosestir şöyle ki sülfonlanarak doğal bir hidrofilik kadar iyi bir şekilde aynı anda proton alınıp verilerek (bir sülfonikosit grubundan diğerine aktarılarak) polimer proton iletir [4].

2.2. Enerji Üretiminin Çevresel Sorunlarla İlişkisi

Dünyanın sahip olduğu petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların özellikle 20. yüzyılda yoğun bir şekilde kullanılması ile ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları, küresel ısınma gibi etkiler, dünyayı belki de geriye dönüşü zor bir çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmıştır. Burada göz önünde tutulması gereken önemli bir başka konuda, fosil yakıtların belli bir rezerve sahip olması ve bu şekilde sorumsuzca kullanım sürerse, gelecek yüzyılın ikinci yarısından bu yakıtlardan eser kalmayacağı gerçeğidir. Başka bir deyişle doğaya, acımasızca davranan insanı doğanın tepkisi de, sel baskınları, küresel ısınma sonucu denizlerin yükselmesi, asit yağmurları, ozon tabakasının koruyucu etkilerinin ortadan kalkması vb. olaylarla çok şiddetli olacak ve bu olaylarda birçok insan yaşamını kaybedecektir.

Çevre kirliliği az olduğu iddia edilen nükleer enerji kullanımının birçok ülkeye yayılması ve artarak devam etmesi durumunda ise, nükleer kazaların yanı sıra, bu gücü silah olarak kullanma riski artacak ve daha önemlisi, hala büyük sorunlar yaratan nükleer atıklar, artık başa çıkılmayacak bir sorun durumuna gelecektir. Dünyada kurulu nükleer reaktörlerin birçoklarının kullanım süreleri bitmektedir. Bilindiği gibi, bu tip santralleri, örneğin kömür işletmelerinde olduğu gibi kolayca yıkmak veya olduğu gibi bırakmak mümkün değildir. Yıllarca radyoaktiviteye maruz kalan reaktörlerin her parçasını dikkatle söküp özel koruyucu kaplar içerisine yerleştirilip, saklanması gerekmektedir.

Bu koşullar altında, dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri ve tek enerji kaynağının hidrojen olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Bilindiği gibi hidrojen yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen gazı ileride tanımlanan yöntemlerden biri ile elde edildiği gibi güneş enerjisi veya onun türevleri olarak kabul edilen rüzgar, dalga ve biokütle de üretilebilmektedir.

2.2.1. Küresel ısınma (Sera etkisi – Greenhouse effect)

Fosil yakıtların yoğun bir şekilde yakılması sonucu, başta karbondioksit olmak üzere, atmosferde sera gazlarının giderek artması ve buna bağlı olarak dünyamızın ısınması olayı, sera etkisi nedeniyle küresel ısınma olarak tanımlanmaktadır. Genelde sera etkisi yapan gazlar arasında, karbondioksit, metan, karbonmonoksit, hidrokarbonlar ve klorofloro karbonları saymak olasıdır. Örneğin CO₂ derişimi 19. yy. başlarına kadar 290 ppm basamağında iken yaklaşık 100 yıl içinde 330 ppm basamağına yükselmiştir. CO₂ güneşte gelen ve genelde kısa dalga boyunda olan ışınımlar geçirmekte buna karşılık, yerden yansıyan uzun dalga boyunda ışınımlar emmektedir. Bu nedenle son yüzyılda artan CO₂ derişimine koşut olarak dünyamızın ortalama sıcaklığında bir artma olduğu saptanmıştır. Bu artmanın, yeryüzüne yakın yerlerde ısınma ve hava kürenin yukarı kısımlarında yaratacağı soğuma nedeniyle yüksek basınç sistemlerinin etkileneceğı, buna bağlı olarak da aşırı iklim koşullarının görüleceğı tahmin edilmektedir [8].

Ayrıca sera olayının en büyük etkisinin, kutuplardaki buzulların erimesine yol açması ve denizlerin yükselerek bir çok ülkenin sular altında kalması olacağı konusunda değışik senaryolar üretilmektedir. Bu senaryolara göre CO₂ derişimi 2050 yılında ikiye katlanmış olacak ve 2100 yılında ise kabul edilebilir sınırların çok ötesinde olacaktır. Bu konuda yapılan çalışmalar, fosil yakıt tüketiminin aynı hızla sürmesi sonucunda, önümüzdeki 50 yıl içinde dünyamızın sıcaklığının 5 derece artacağını ve bunun da büyük felakatlere yol açacağını göstermektedir. Okyanus yüzeyi sıcaklığının 1 derece artması bile fırtınalardaki en küçük dayanabilirlik basıncını 15-20 milibar arasında azaltmakta ve bu da tayfunların daha sık şiddetli olmasına neden olmaktadır. Günümüzde yaşadıklarımızdan çok daha büyük tayfunlar ve sel felaketlerinin yanı sıra, kutuplardaki buzulların erimesi sonucu okyanusların 1.5-2 metre yükselmesi ile bir çok ada ve ülke toprakları sular altında kalacaktır. Bütün bunların sonucu olarak da, insan kaybı ve büyük maddi zarar meydana gelmesi beklenmektedir.

Ayrıca, sera etkisi nedeniyle yeryüzü sıcaklığının artması ile denizlerden göllerden ve nehirlerden daha çok buharlaşma olacak, dolayısıyla daha fazla yağmur ve doğal

sel felaketleri olacaktır. Ayrıca, rüzgarların yön değiştirmesi sonucu normalde yağış alan yerlerde aşırı kuraklık görölmesi de olasıdır. Dünyamızda 1980 yıllardan başlayarak günümüze kadar hiç görölmeyen yerlerde aşırı kuraklığa rastlanması da olasıdır. Bütün bu doğal felaketlerin yarattığı tehlikeler ve manevi zarar yanında maddi kayıplar trilyonlarca dolar tutmaktadır. Gelecekte beklenen daha büyük felaketler göz önüne alındığında, kayıpların ne olacağını hesaplamak bile son derece ürkütücüdür.

2.2.2. Asit yağmurları

Özellikle kömür ve petrol gibi fosil yakıtlardan havaya atılan kükürt dioksit, azot oksitler ve karbon gazları, yağmur damlları ile birleştirilerek sırayla sülfürik asit, nitrik asit ve karbonik asit oluşturur. Yeryüzünde tarım alanlarına, binalara, insanlara ve tüm canlılara zarar veren tüm bu asit yağmurları nedeniyle Avrupa, Amerika ve daha birçok ülkede ormanlık alanlar hasar görmüştür. Bu hasarlar 1985 yılından sonra hesaplanmaya başlanmış ve fosil yakıtların sosyal maliyeti, yani insanlığa verdiği zarar altında toplanmaya başlanmıştır. Asit yağmurlarının zararı, ormanlarla sınırlı olmayıp, canlı varlıkların yanı sıra, demir yolları, binalar, köprüler ve tarihsel kalıntılar üzerinde de etkili olmuştur.

Türkiye de hava kirliliğinin artması birincil fosil enerji kaynakları kullanımı, özellikle linyit tüketiminin artışı ile paralellik göstermektedir. Fosil yakıtların yanma reaksiyonu sonucunda atmosferik sera etkisine yol açan CO₂ salımı 1990 yılında 0.6 milyar ton/yıl iken, 1998 yılında 5.5 milyar ton/yıl olarak gerçeleşmiştir. Türkiye için sadece fosil yakıt kullanımından dolayı tahmini CO₂ salımı 2005 yılında 410 milyar ton 2010 yılı için ise 550 milyar ton olarak hesaplanmıştır. Türkiye deki NO_x salımı ise %50 ulaşım sektöründen %20'si enerji sektöründen gelmektedir. [8]

2.2.3. Hava kirliliği

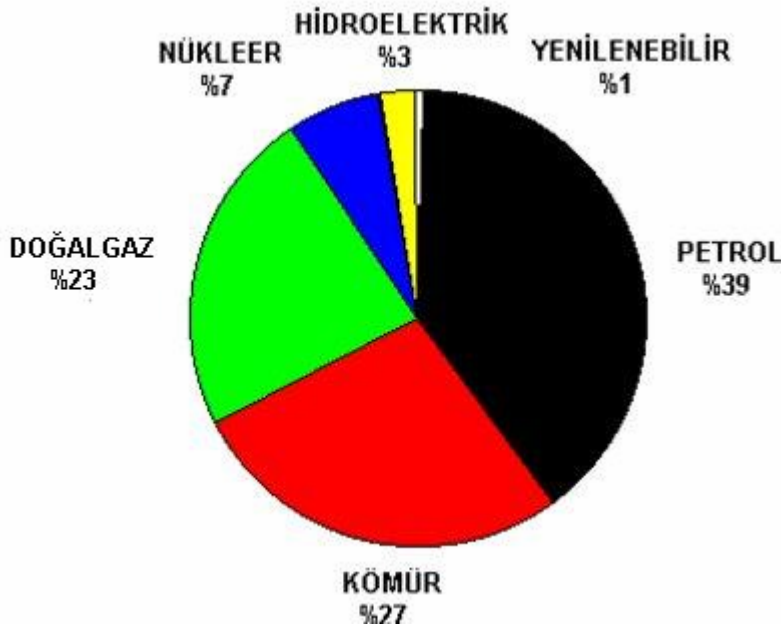
Özellikle son yıllarda üzerinde önemle durulan hava kirliliği olayı, modern yaşamın bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Hava da katı, sıvı ve gaz şeklindeki yabancı maddelerin insan sağlığına canlı hayata ve ekolojik dengeye zararlı olabilecek yoğunluk ve sürede olması, hava kirliliği olarak tanımlanır. [12] Hava kirliliğinin özellikle insan sağlığı üzerindeki etkisi, sağlıkta kronik hastalıklar olarak ortaya çıkmaktadır. ABD ve Hollanda'da yapılan çalışmalarda hava kirliliği olan bölgelerde yaşayanların ömrünün, kirliliğin olmadığı bölgelerde yaşayanlara göre 1-2 yıl daha kısa olduğu belirlenmiştir. Burada önemli olan diğer bir değişken de kirli havaya maruz kalınma süresidir [16].

2.2.4. Temiz hava yasası

1990' da ABD' nin California eyaletinde çıkan bir yasa, çevreye zararlı gaz yayan geleneksel taşıtların yerine, bu tür gazları hiç yaymayan taşıtların üretilmesini zorunlu kıldı. Bu tür taşıtlara kısaca ZEV (Zero Emission Vehicle) deniliyor. Bu yasaya göre otomotiv şirketleri 1998' de California' daki üretimlerinin % 2' sini ZEV olarak gerçekleştirmek zorundalar. Bu oran 2001' de % 5' e ve 2003' te de % 10' a yükselecek. Bu da bu yıldan itibaren yılda ortalama 20000 ZEV üretimi demektir. Üretimlerini bu doğrultuda değiştirmeyen şirketler üretmeleri gereken ama üretmedikleri her ZEV için 5000\$ ceza ödeyecekler. California' da çıkan bu yasadan hemen sonra, New York ve Massachusetts' te de benzer yasalar çıktı. Doğal olarak bu yasalar, ABD otomobil üreticilerini zor duruma soktu. Dev otomobil şirketleri bu yasalara hemen karşı çıktılar. Yasaların iptali yönünde çalışmaya başladılar. Ne var ki bu çabalarının başarısız olabileceğini de göz önüne alarak, istenilen türde çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen taşıt teknolojileri için Ar-Ge çalışmalarını da başlattılar. Günümüzde gelişmekte olan yakıt pili teknolojisi bu yasaya uygun yenilebilir enerji üreten aygıtlardır [10].

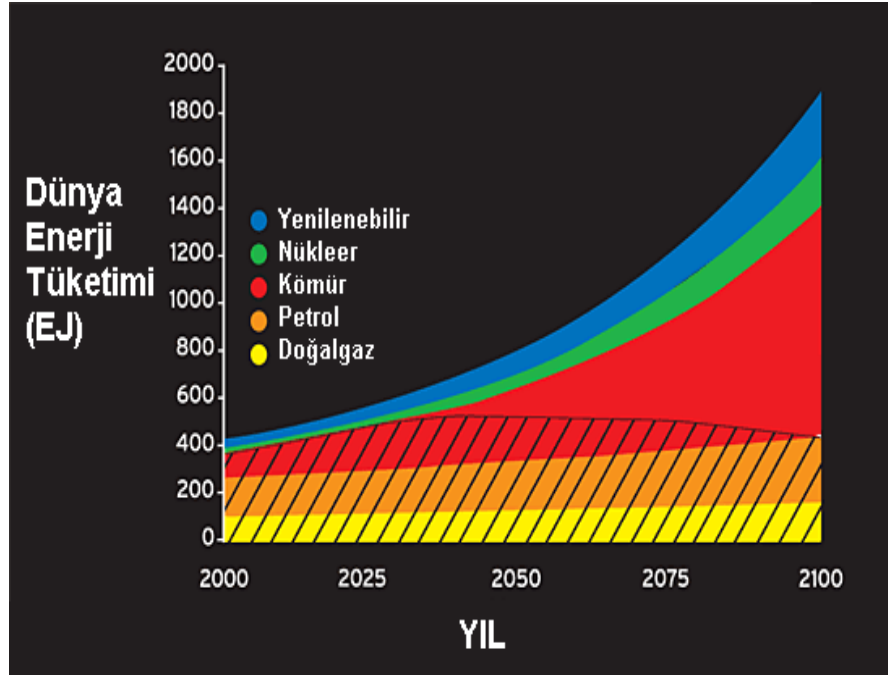
2.2. Yakıt Pillerinin Temel Yakıtı

Yukarıda sıralanan fosil yakıtların çevreye verdiği zararlardan ötürü yenilebilir bir enerji kaynağı aramaya yönelinmiştir ve ilk olarak akla gelen hidrojen olmuştur. Bunun yanında günümüz dünyasında insanoğlunun talep ettiği enerji miktarı durmadan artarken bu enerjiyi elde ettiğimiz enerji kaynaklarının (petrol ve türevleri) gitgide tükeniyor olmasından ötürü gelecekte enerji kaynağının hidrojen olmasının kaçır yolu yok gözüyle bakılmaktadır. Günümüzde kullanılan enerji kaynaklarının oranı Tablo 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kullanılan Enerji Kaynaklarının Birbirlerine Oranı

Aşağıdaki Şekil 2.2' de ise ilerleyen yıllarda dünyanın ilerleyen enerji profili gösterilmiştir. Bu kadar önemi konuşulan hidrojeni temel enerji kaynağı alan yakıt pilleri geleceğin şüphesiz enerji sistemleri olacaktır.

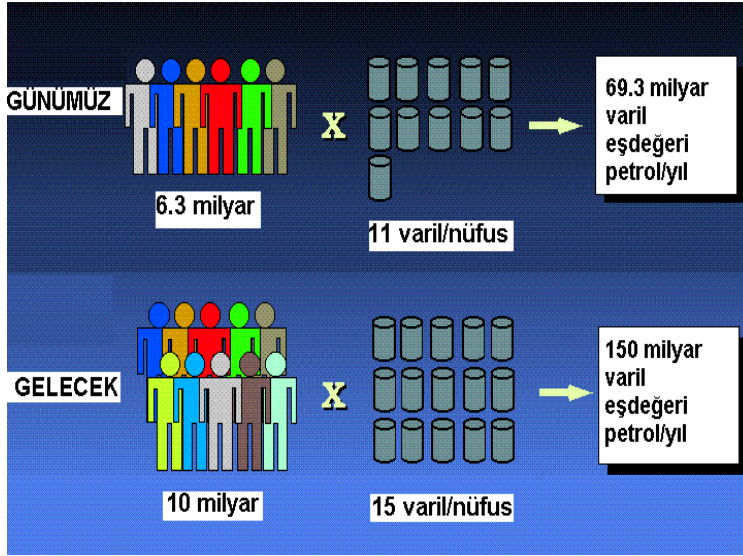


Şekil 2.2. Dünyanın Gelecekteki Enerji Profili [31]

2.3.1. Hidrojen nedir?

Hidrojen periyodik cetvelin ilk elementidir. H ile gösterilir. Atomik kütle birimi cinsinden değeri 1' dir ve en küçük atom kütle birimine sahiptir.

Hidrojen, evrendeki en basit ve en çok bulunan element olup; renksiz, kokusuz, zehirsiz ve havadan 14,4 kat daha hafif bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. $-252,77^{\circ}\text{C}$ ' ta sıvı hale getirilebilir. Sıvı haldeki hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin $1/700$ ' ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtların içinde birim kütle başına düşen en yüksek enerjiye sahip olanıdır (üst ısıl değeri $140,9$ MJ/Kg, alt ısıl değeri $120,7$ MJ/Kg). 1 kg hidrojen, 2.1 kg doğalgaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Petrol yakıtlarına nazaran 1.33 kat daha verimli bir yakıttır. Dolayısıyla insanlığın talep ettiği enerjiyi karşılaması açısından gözde bir kaynaktır. Şekil 2.3' te talep edilen tahmini enerji ihtiyacı belirtilmektedir.



Şekil 2.3. Dünyanın Enerji İhtiyacı [31]

Buna karşın, enerji olarak kullanılabilmesi için doğadaki bileşiklerden ayrıştırılması gerekir. Üretilmesi de göz önünde bulundurulduğunda petrol gibi hazır yakıtlar kadar karlı değildir. Fakat hidrojenin diğer yakıtlardan olan en önemli farkı, güneş veya rüzgar enerjisinin yardımıyla sudan üretilmesi ve kullanıldığında tekrar suya dönüşebilmesidir. Bu yüzden çok gözde bir yakıttır.

Hidrojen doğada serbest bir halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharıdır. Bunun dışında çevreye zarar verebilecek herhangi bir gaz ya da madde üretimi olmaz. Tablo 2.1' de hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri [7]

Temel özellikleri

Atom numarası	1
Element serisi	Ametaller
Grup, periyot, blok	1, 1, s
Görünüş	renksiz



Atom ağırlığı	1.00794(7) g/mol
Elektron dizilimi	1s ¹
Enerji seviyesi başına	1
Elektronlar	1

Fiziksel Özellikleri

Maddenin hali	Gaz
Yoğunluk	(0 °C, 101.325 kPa) 0.00008988 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	2.267 g/cm ³
Ergime noktası	14.01 °K (-259.14 °C -434.45 °F)
Kaynama noktası	20.28 °K (-252.87 °C -434.45 °F)
Ergime ısısı	(H ₂) 0.117 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	(H ₂) 0.904 kJ/mol
Isı kapasitesi	(H ₂) 28.836 (25 °C) J/(mol·K)

Atom özellikleri

Kristal yapısı	Kübik
Yükseltgenme seviyeleri	1, -1
Elektronegatifliği	2.20 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	1312.0 kJ/mol
Atom yarıçapı	25 pm
Atom yarıçapı (hes.)	53 pm
Kovalent yarıçapı	37.3 pm
Van der Waals yarıçapı	120 pm

Diğer özellikleri

Elektrik direnci	(300 K) 180.5 m nΩ·m (20°C'de)
Ses hızı	(gaz, 27 °C) 1310 m/s

Hidrojen; kimyasal özelliğinden dolayı su gibi sonsuz bir kaynaktan elde edilebilir. Bunun yanında kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtlardan, güneş enerjisi ve nükleer enerjiden elde edilebilir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında, yanma ürünü olarak çevreye su buharı çıkarttığından ötürü hiçbir zararı yoktur.

2.3.2. Neden hidrojen?

Enerji yakıtı, ideal olarak aşağıdaki koşulları sağlamalıdır:

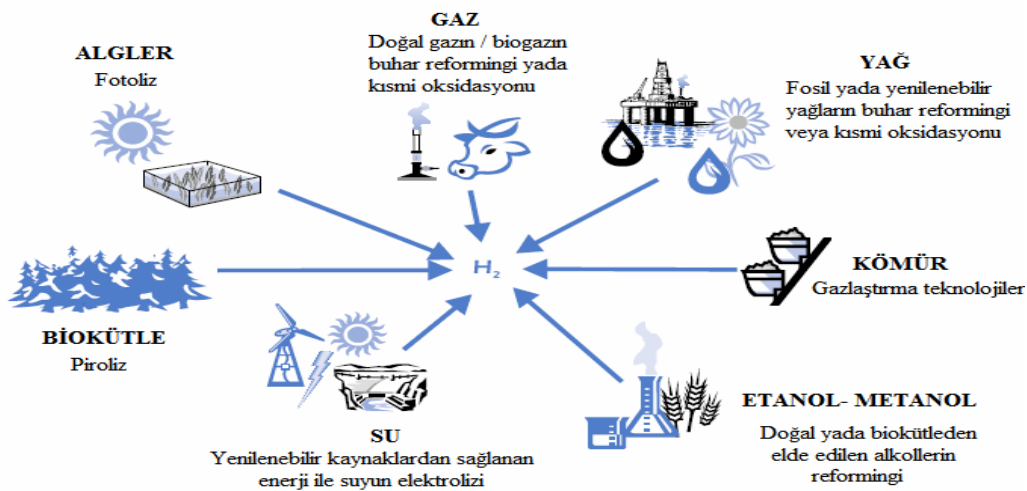
- a- Kolayca ve güvenilir olarak her yere taşınabilmeli
- b- Taşınırken enerji kaybı hiç veya en az olmalı
- c- Her yerde (sanayi, ev, taşıt ...) kullanılabilirmeli
- d- Depolanabilmeli
- e- Tükenmez olmalı
- f- Temiz olmalı
- g- Birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı
- h- Değişik şekillerde (doğrudan ya da kimyasal yolla) kullanılabilirmeli
- ı- Güvenli olmalı
- j- Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli
- k- Çevreye hiç zarar vermemeli
- l- Çok hafif olmalı
- m- Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli
- n- Karbon içermemeli
- o- Ekonomik olmalıdır.

Yukarıda sayılan bütün özelliklere sahip bir yakıt türünün bulunmadığı düşünülebilir fakat vardır. Hidrojen tüm bu özelliklere sahip ve güneş ömrü olarak kestirilen 5 milyar yılın yakıtı olarak kabul edilmektedir. Hidrojenin tek dezavantajı depolanmasının kolay olmayışdır. Fakat farklı şekilde depolama yöntemlerine sahiptir.

2.3.3. Hidrojen üretimi

Hidrojen doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan; biokütle, su, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotolitik ve termokimyasal metotlar ile üretilmektedir.

Saf hidrojenin ticari olarak üretimi, 1920 yılları sonralarına doğru suyun elektroliziyle gerçekleştirilmiştir. 1960'lerde yavaş yavaş fosil yakıtlardan üretim sistemlerine geçilmiştir. Günümüzde birçok mevcut ticari hidrojen üretim prosesi mevcut olmasına rağmen Uluslararası Enerji Ajansı (IEA-HIA) Şekil 2.4' te belirtilmiş olan hidrojen üretim kaynaklarını temel alan üretim yöntemlerine odaklanmıştır.



Şekil 2.4. Hidrojen Üretim Kaynakları

Hidrojen, birçok fosil kaynaktan üretilmekten ancak günümüzde yaygın olarak doğal gaz ve kömür kullanılmaktadır. Hidrojen, doğal gazdan buhar hazırlama, kısmi oksidasyon ve oto-termal reforming olmak üzere üç farklı kimyasal proses ile üretilmektedir. Metanın su buharıyla endotermik olarak hidrojene dönüşümü esnasında karbon monoksit de ortaya çıkmaktadır (2.1). Gaz ürün yaklaşık olarak %12 CO içermekte ve bir kısmı su gazı reaksiyonu ile CO₂ ve H₂'ne dönüşmektedir (2.2).





Doğal gazın oksijen ile kısmi oksidasyonu sonucunda da hidrojen üretimi yapılmaktadır. Bu proseste, ısı ekzotermik reaksiyon sonucunda üretildiğinden, reaktörün ısıtılması için ek bir ısı gereksinimi yoktur (2.3).



Ototermal prosesi, buhar reformingi (2.1) ve kısmi oksidasyon (2.2) metotlarını içeren bir yöntem olup genel reaksiyon ekzotermiktir.

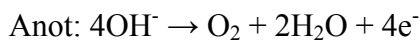
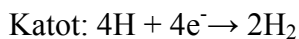
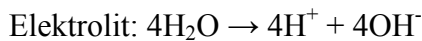
Pratik uygulamalarda, çeşitli gazlaştırma prosesleri ile karbonun, hidrojen ve karbon monoksit dönüşümü sağlanmaktadır. Reaksiyonun endotermik olması sebebiyle metanolün reformingin de olduğu gibi ek enerji gereksimine ihtiyaç vardır.



Hidrojen, elektroliz (2.5), alkali elektroliz (2.6), fotoelektroliz, fotobiyolojik üretim ve yüksek-sıcaklık elektroliz yöntemleri ile sudan da üretilebilir.



Alkali elektrolizde ise, KOH (kostik) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmaktadır. Ticari uygulamalarda elektroliz sistemi birçok elektroliz hücresinden oluşmaktadır. Çalışma basıncı 25 bar civarında olup aşağıda belirtilen reaksiyonlar alkali elektroliz hücresinde gerçekleşmektedir:



Yüksek-sıcaklık elektrolizi, yüksek-sıcaklık yakıt hücresi temeline dayanmaktadır. Genel uygulamalarda 700–1000 °C' de çalışan katı oksit elektroliz hücreleri (SOEC)

kullanılmaktadır. Bu sıcaklıklarda, yakıt hücresi reaksiyonları elektroliz reaksiyonlarına daha kolay çevrilebilir.

Fotovoltaik (PV) sistemler elektroliz hücreleri ile birleştirilerek suyun elektrolizi güneş ışınları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tip sistemler, hidrojenin sudan elektroliz maliyetini düşürmüştür.

Yeşil agler ve ciyono bakterileri güneş enerjisinden faydalanarak hidrojen üretmeleri temel alınarak, hidrojenin foto-biyolojik olarak üretimi, fotosentez (2.7) ve hidrojen üretimi (2.8) olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir.



2.3.4. Hidrojenin depolanabilirliği

Yapılan araştırmalar sonucunda, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık 3 kat pahalı olduğu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının, hidrojen üretiminde maliyeti düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağı ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için geçerli bir alternatiftir. Bu tarzda depolanan enerjinin yaygın olarak kullanılabilmesi, birazda yakıt piline dayalı otomotiv teknolojilerinin gelişmesine bağlıdır [13].

Depolanabilirliği, hidrojenin belkide en önemli özelliğidir. Günümüzde büyük miktarda enerji depolamak için hala uygun bir yöntem bulunamamış olması, hidrojen önemini daha da artırmıştır. Bir örnek verilecek olursa; eğer bugün hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerjinin depolanması mümkün olsaydı, enerji sorunu büyük miktarda çözülmüş olurdu. Hatta hidroelektrik enerji kaynağı bol olan Kanada ve Yeni Zelanda gibi ülkelerin bu doğrultuda programlar başlatmış olduğu bilinmektedir. Bu yaklaşım hidroelektrik santrallerinin belirli yoğunlukta sürekli

çalışmasını esas almakta, ihtiyaç fazlası enerji ise suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde değerlendirilmekte ve bu şekilde enerji depolanmaktadır.

Buna rağmen hidrojenin en hafif element olması, depolanma açısından sorun oluşturmaktadır. Bu sorunun önüne geçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

- 1- Sıkıştırılmış Gaz
- 2- Sıvı Hidrojen
- 3- Hidrokarbonlar
- 4- Hidrürler
- 5- Karbon Nanotüpler
- 6- Cam Küreler
- 7- Mağaralarda Depolama

2.3.4.1. Sıkıştırılmış gaz

Hidrojen konusunda en bilinen depolama yöntemi, gaz olarak basınçlı tanklarda depolanmaktadır. Hidrojen, günümüzde genellikle 50 litrelik silindirik depolarda 200-250 barlık basınç altında depolanmaktadır (bu basınç değeri 600-700 bar' a kadar çıkabilir). Ancak hidrojen çok hafif olduğundan dolayı hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Bunun dışında, yüksek basınç sebebiyle depolama tankları çok ağır olmaktadır. Buda hidrojenden alınacak verimi çok düşürür. Örneğin, basınçlı depo malzemesi olarak ostenitik çelik ve bazı alüminyum türleri kullanıldığında depolanan hidrojenin, tüm depo ağırlığına oranı % 2-3 civarında kalmaktadır. Ancak bu malzemelerin yerine karbon kompozit kullanılmasıyla, ağırlık oranı daha da artmış ve % 11.3 seviyesine yükselmiştir.

2.3.4.2. Sıvı hidrojen

Hidrojen petrole göre 4 kat fazla hacim kapladığından dolayı, bu hacmi küçültmek için hidrojeni sıvı halde depolamak gerekir. Bunun için de yüksek basınç ve soğutma işlemine ihtiyaç duyulur. Hidrojen gazı 20,25 K sıcaklığında sıvılaştığı için, sıvı depolarında izolasyon önemlidir. Sıvı hidrojen, özellikle uzay teknolojisinde ve bazı

roketlerde kullanılmaktadır. Sıvı hidrojen, 900 bar basınç altındaki hidrojen gazıyla aynı yoğunluğa sahiptir: 71 kg/m^3 . Ancak sıvı depolama, gaz sıkıştırmaya göre daha düşük basınçlarla çalışıldığı için daha emniyetlidir. Ayrıca depolama tankı ile sıvı hidrojenin ağırlık oranı %26 civarındadır.

Bu yöntem orta veya küçük ölçekte depolama için en çok kullanılan yöntemdir, ancak büyük miktarlar için oldukça pahalıdır. Çünkü hidrojeni sıvılaştırmak için gereken enerji, hidrojenin sağlayacağı yakıt enerjisinin %28' i civarındadır. Bu oran büyük olsa bile, uzay araçları ve roketlerdeki sıvılaştırma masrafları göz ardı edilmektedir. Ayrıca, Mercedes, GM ve Honda gibi üreticiler, sıvı hidrojenle çalışacak modeller geliştirmektedir.

Bir diğer pratik çözüm ise, sıvı hidrojenin düşük sıcaklıktaki tanklarda saklanmasıdır. Örneğin, dünyanın en büyük sıvı hidrojen tankı, Kennedy Uzay Merkezinde olup, 3400 m^3 sıvı hidrojen alabilmektedir. Bu miktar hidrojenin yakıt olarak değeri 29 milyon MJ veya 8 milyon Kw.saat' e karşılık gelmektedir.

Sıvı hidrojen büyük tanklarda depolanmışsa günlük % 0,06' sı küçük tanklarda depolanmışsa günlük %3' ü buharlaşarak kaybolmaktadır. Bu oranın azaltılması izolasyona bağlıdır.

2.3.4.3. Hidrokarbonlar

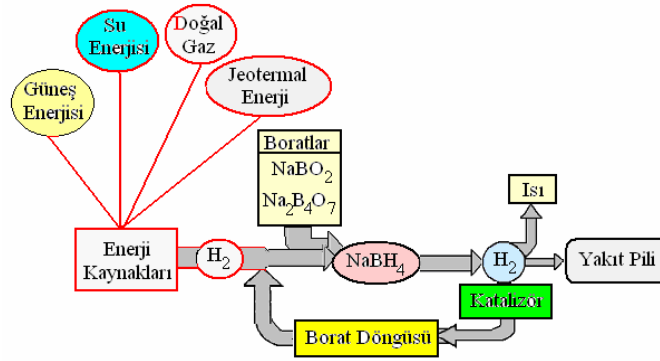
Metanol veya etanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar, saf sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen içerirler. Yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanılarak, hidrokarbonlardan hidrojen ayrıştırılabilir. Böylece, %70-75 oranında hidrojenin yanı sıra, karbondioksit, karbonmonoksit ve su oluşur.

Hidrokarbonlu yakıtlar, hidrojenli araçlar için daha iyi bir alternatif sunarlar. Örneğin, metanol kullanımı ile, ağır hidrojen tanklarına veya dolun istasyonlarına gerek kalmayacaktır. Daimler-Chrysler'e göre metanol, sıvı hidrojenden daha yaygın olarak kullanılacaktır. Çünkü normal şartlar altında sıvı olarak bulunması sebebiyle, kullanılan arabalar üzerinde fazla bir değişiklik yapılmadan adapte olunması mümkün olacaktır.

2.3.4.4. Hidrürler

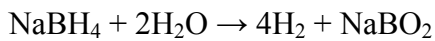
Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Önemli ölçüde hidrojen absorbe eden metal hidrürler, hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına karşın, kendi ağırlıkları ciddi sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Şu anda en öne çıkan metal hidrür cinsi olan Titanyum emdirilmiş NaAlH_4 , gelecek vaat etmekte ve 250°C 'de % 4,5 oranında hidrojen depolamaktadır. Ancak 35 defa tekrarlanan doldurma-boşaltma sonunda hidrojen depolama kapasitesinin % 4,5'ten % 3,5'e indiği gözlenmiştir.

Metal hidrürlerin çok ağır olması, belli bir doldurma-boşaltma kapasitelerinin olması ve ayrıca nadir bulunan elementlerden oluşmaları, eksi yanlarıdır. Son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır. Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. NaBH_4 , katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içerir.



Şekil 2.5. NaBH_4 Yolu İle H_2 Depolama Sistemi Enerji Döngüsü [14]

Çözelti halindeki sodyum bor hidrür, aşağıdaki reaksiyona göre hidrojenini vererek sodyum metaborata dönüşür:



H₂O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça % 20-35 arasında olabilmekte, bu da sistemde ağırlıkça % 4,4-7,7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir.

Sodyum bor hidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Sodyum bor hidrürün hidrojen amaçlı kullanımında en önemli sorun oluşan metaboratın tekrar NaBH₄'e dönüştürülmesidir.

Hidrojen depolamada sodyum bor hidrür kullanmanın bir diğer avantajı, hidrojene geçişte en önemli sorun olarak görülen hidrojenin patlayıcılık riskinin azaltılmasıdır. Hidrojen kullanımının verimli hale gelebilmesi için, patlama riskinin mutlaka azaltılması gerekmektedir. Sodyum bor hidrür, belli koşullarda yanmayan, ancak istendiğinde hidrojeni açığa çıkartan bir özelliğe sahiptir. Halen özel camlar veya izolasyon malzemeleri gibi alanlarda kullanılan sodyum bor hidrürün ana maddesi olan bor, Türkiye'de de bolca bulunmaktadır.

2.3.4.5. Karbon nanotüpler

Hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf halde uygun çelik tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir. Karbon, özellikle yüksek oranda gözenekli çok küçük parçalar haline getirilebilmesi ve karbon atomları ve gaz molekülleri arasında oluşan çekim kuvveti nedeniyle gaz depolamaya en elverişli maddelerden biridir. Karbon nanotüpler, grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron seviyesindedir. Elastiklik modülleri çelikten 5 kat daha fazladır. Tek cidarlı nanotüpler % 14, çok cidarlılar % 7,7, içlerine alkali elementler yerleştirilenler ise % 20 ağırlık oranına kadar hidrojen depolayabilirler. 20 bar basınç altında yapılan deneylerde, bu oran % 70'e kadar çıkarılmıştır.

Nanotüpleri en büyük dezavantajı maliyetlerinin oldukça yüksek olmasıdır. Eğer gelecekte ucuz üretim yöntemleri gelişirse, yaygın olarak kullanılabilir hale gelebilirler.

Nanotüplerdeki absorbe işlemi, karbon atomlarının hidrojen moleküllerine uyguladığı Van Der Waal's kuvveti ile gerçekleşmektedir. Yani kimyasal değil, fiziksel bir olaydır.

2.3.4.6. Cam küreler

Çapları 25-500 µm arasında değişen cam küreler, cidar kalınlıkları 1 µm olan bir tarafı açık cam baloncuklardır. Bu kürelere yüksek basınç ve sıcaklık altında depolanmaktadır. Yüksek sıcaklık sonucunda cam cidarı geçirgen hale geldiğinde, hidrojen atomları camlara girer. Camlar soğutulunca da içeride hapsolür. Depolanan hidrojen, camların ısıtılması veya kırılması yoluyla tekrar geri alınabilir.

Cam kürelerin depolama kapasitesi 200-490 bar basınç altında % 5-6 civarındadır.

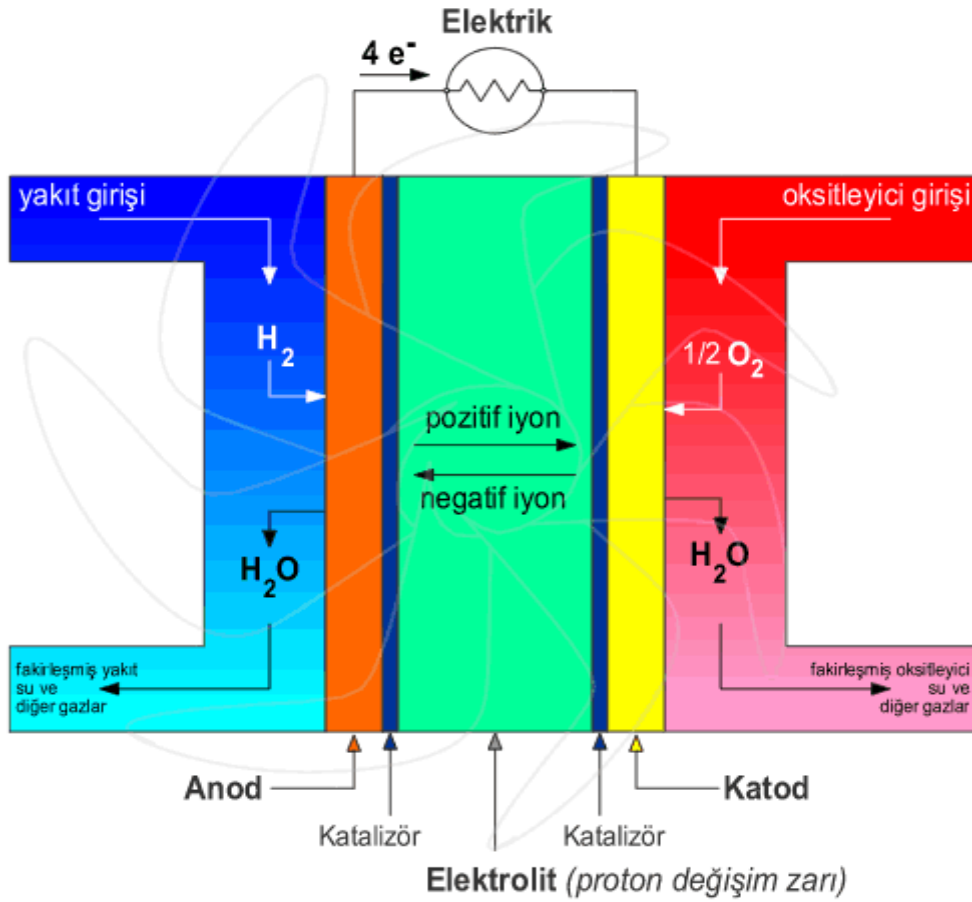
2.3.4.7. Mağaralarda depolama

Bütün bu yöntemlerin dışında hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğalgaza benzer şekilde, yeraltında, tükenmiş petrol veya doğal gaz rezervuarlarında depolamaktır. Maliyeti biraz yüksek olan diğer bir depolama şekli ise, hidrojeni maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır. Örneğin Almanya'da Kiel şehrinde 1971'den beri yerin 1330 m altındaki bir mağarada hidrojen depolanmaktadır. Ancak mağaralarda saklanan hidrojenin yılda % 1-3'ü arası, sızıntı nedeniyle kaybolmaktadır.

BÖLÜM 3.YAKIT PİLİ SİSTEMİ

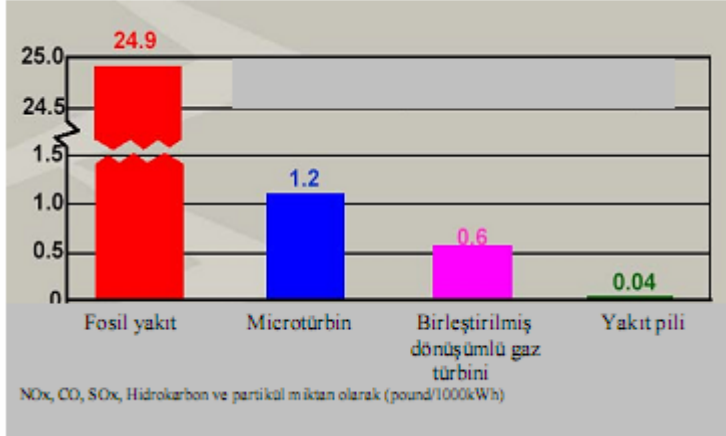
3.1. Yakıt Pili Nedir?

Yakıt pili, sisteme dışarıdan sağlanan yakıt (hidrojen) ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksitleyicinin (hava) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda, kullanılabilir enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır.



Şekil 3.1. Basit Bir Yakıt Pili Şeması

Yakıt pillerini anlamanın en kolay yolu onları normal pilin kuzeni olarak düşünmektir. Her ikisi de elektrokimyasal reaksiyonlarla elektrik üretir. Aralarındaki fark ise yakıt pillerinin yakıt kaynağından durmadan elektrik üretmesidir. Ama pilin şarj edilmesi gerekir. Sonuç olarak bir yakıt pilinin enerjiyi dahili olarak depo etmediğinden bir batarya gibi çalışmaz. Yakıt pilleri yakıtı direk olarak elektriğe çevirirken, bataryaların başka bir dış kaynaktan tekrar doldurulması gerekir. Bir yakıt pili tarafından elektrik meydana getirmek için kullanılan yakıtlar hidrojen ve oksijendir. Dünyada en yaygın element olarak bulunan hidrojen, saf haliyle çok az bulunur. Birçok yakıt pili sistemleri (yeniden forma sokan) reformer adı verilen en zengin fosil yakıtlarından hidrojen üreten bir parça bulunur. Bu sürecin ürünleri geleneksel elektrik üretme metotları ile üretilen miktardan az olan karbondioksit ve azotlu oksit miktarıdır. Hidrojenin saflık gereksinimi ve yeniden forma sokma ihtiyacı kullanılan yakıt pilinin şekline bağlıdır. Bir yakıt pilinde meydana gelen elektrokimyasal yöntem örnek olarak tipik bir proton değişim zarını göstermek yeterlidir. Yakıt hidrojenin içinde yararlı hale geldiğinde yakıt pili etrafa yayılan oksijeni toplar ve hidrojen elektrikle su meydana getirir. Hidrojen pilin anot tarafından katalist ile karşılaşır. Katalist' in şeritleri, daha sonra harici devre olarak pilden dışarı çıkan hidrojenin negatif elektronları tarafından şarj olur (lamba, ev, motor örnekleri gibi). Hidrojen iyonları (H^+) katoda ulaşana kadar içine alınan elektrolite doğru hareket eder. Katot da hidrojen iyonları (H^+) harici devreye doğru hareket eden elektronlar ve oksijen molekülü bir araya gelir. Bir yakıt pilinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonun yan ürünleri elektrik, su buharı ve ısıdır. Teorik olarak, su buharı ekstra hidrojen üretmek için yeniden kullanılabilir. Artan sıcaklıkta kalorifer sistemi gibi yerlerde kullanılabilir. Yakıt pili kullanımı sonucu çevreye verilen zarar en minimum hatta ihmal edilebilir durumdadır. İlk bölümlerde anlatılan çevresel sorunların önüne geçebilmektedir. Yakıt pilli kullanılması halinde çıkan emisyon değerlerinin diğer enerji üretim türleriyle karşılaştırılması Şekil 3.2 de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Yakıt Pili Ve Diğer Enerji Kaynaklarının Atık Gaz Karşılaştırması

3.2. Yakıt Pillerinin Yapısı

Yakıt pilleri 3 ana bölümden meydana gelmektedir. Bunlar sırasıyla; yakıt işleme ünitesi, güç üretim sistemi ve güç dönüştürücü ünitesidir.

Yakıt işleme ünitesi; eğer hidrojen saf olarak sağlanamazsa, hidrojen ve CO₂ içeren metanol ve doğal gaz gibi hidrokarbonlardan hidrojen elde eden bir ünedir. CO₂, bir sera gazı olmasına rağmen, yakıt hücresinde yüksek verim nedeniyle diğer teknolojiler ile karşılaştırıldığında oldukça az CO₂ üretilmektedir.

Güç üretim ünitesi; 3 temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; anot, katot ve elektrolittir. Anot (yakıt hidrojen veya negatif elektrot); elektrolit ve yakıt için ortak bir ara faz oluşturup, yakıtın yükseltgenme reaksiyonunu katalizler ve elektronların dış devreye hareket etmesini sağlar. Katot (oksitleyici, oksijen veya pozitif elektrot); oksijen ve elektrot için ara faz oluşturarak, oksijenin indirgenme reaksiyonunu katalizler ve dış devreden gelen elektronları oksijen elektrotun reaksiyon bölgesine gönderir. Elektrolit; reaksiyonlar için gereken iyon transferini gerçekleştirirken, elektronları kısa devre oluşmaması için geçişini engeller.

Yakıt pili temel bileşenlerinin seçiminde kısıtlamalara neden olan en önemli nokta seçilen malzemenin sisteme uygunluğudur. Seçilmiş malzeme çok uzun süre kararlı-stabil kalacak şekilde olmalıdır. Performans belirleyici polarizasyon grafikleri

24

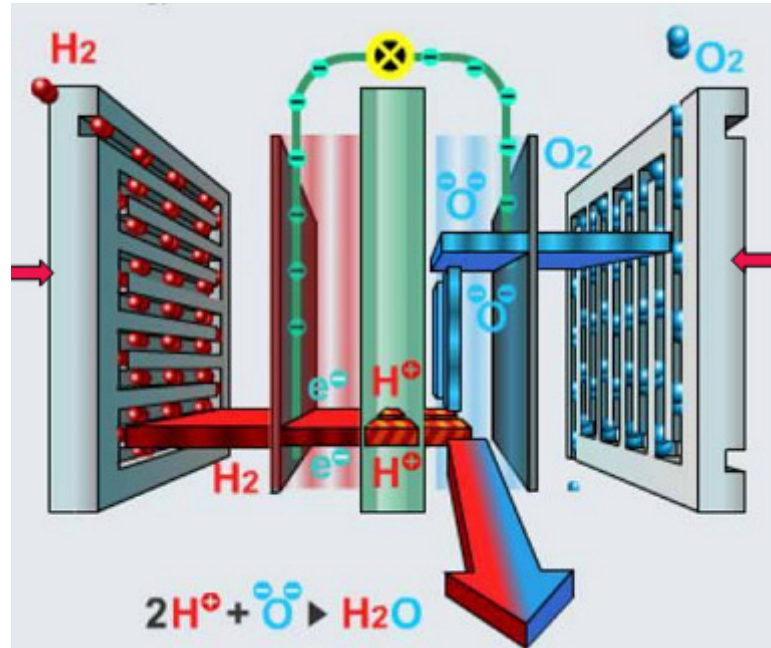
yardımıyla yakıt pillerindeki enerji kaybını malzeme seçimiyle ilişkisi belirlenir. Yapılan çalışmalar sonucunda, pratikte bir yakıt pilinin polarizasyonlardan kaynaklanan enerji kayıpları sonucunda ürettiği doğru akım, 0.5 – 0.9 V kadar olduğu belirlenmiştir. Performans, pilin sıcaklığı ve maddelerin kısmi basınçlarının artırılmasıyla gerçekleştirilir.

Tek bir hücre gerilimi bir Volttan daha az olduğundan, gerekli elektrik enerjisini üretmek için birden fazla yakıt pili seri ve paralel bağlayarak kullanmak gereklidir. Komple bir yakıt pili güç üretim sistemi bir yakıt kaynağı, bir hava kaynağı, bir soğutma ünitesi ve birde kontrol ünitesi içeren bir araba motoruna benzetilebilir.

Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için çok daha fazla elektrik üretmektedir. Bu sistemi, pilden ayıran en büyük özelliği güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam edecek olmasıdır. Yakıt pili hücresinde üretilen doğru akımı ticari kullanım için alternatif akıma çeviren ünite güç dönüştürücüdür.

3.3. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi

Yakıt pilinin çalışma prensibinin daha kolay anlaşılması için, kimya derslerinde anlatılan suyun elektrolizi deneyi hatırlanmalıdır. Bu deneyde H biçimli bir büretteki suya doğru akım uygulandığında, oransal hacimlerde oksijen ve hidrojene ayrışmaktadır. Elektrik enerjisi uygulandığında su bileşenlerine ayrıştığına göre, mantıksal olarak işlemin ters yönde düzenlemesi halinde, yani oksijen ve hidrojeni reaksiyonu sonucunda su elde edilirken, elektrik enerjisi alınmalıdır. Bu tür bir reaksiyon ilk defa 1839 yılında W.R.Grove tarafından platin elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

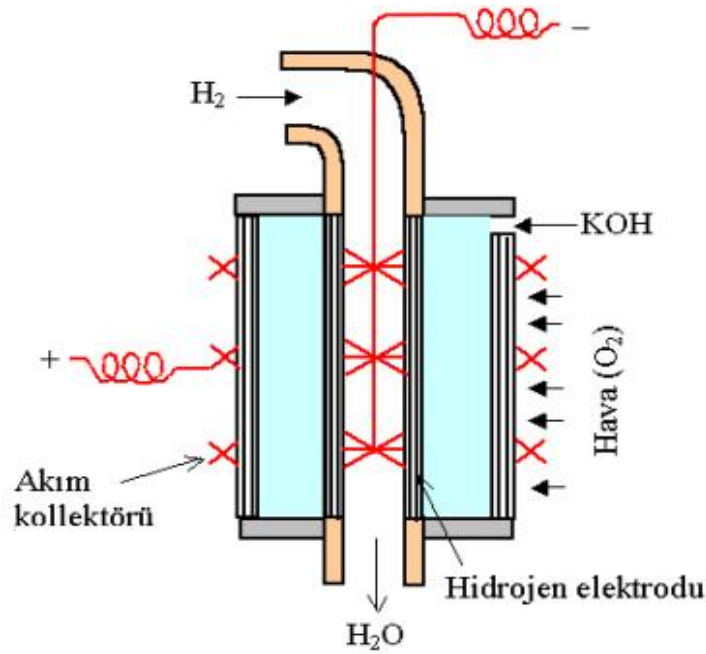


Şekil 3.3. Yakıt Piliin Çalışma Prensibi

Bilinen ısı motorlarında hava ve yakıt sisteme, sistemden yanma ürünleri ve ısı çıkışı olurken iş yapılmaktadır. Bir güç ünitesinin esas amacı, yakıtın enerjisini fiyat, performans ve güvenlik seçeneklerini de dikkate alarak, en verimli yoldan işe dönüştürmektir. Büyük ölçüde tersinmez olan yanma işleminde, yakıtın kimyasal bağ enerjisi yanma ürünlerinin iç enerjisine dönüşmekte ve bu enerji bir ısı makinesinde mekanik işe dönüştürülerek kullanılmaktadır. Bu ısı makinesi ile ulaşılabilecek max. verim carnot çevriminin verimi ile sınırlanmış olmakla birlikte, malzemelerin mekanik ve termik gerilimleri ve tersinmezlikler nedeniyle, max. verimler gerçekte % 40 lar düzeyinde kalmaktadır.

Kimyasal enerjinin önce ısı sonra mekanik enerjiye dönüştürülmesi yerine, daha yüksek verimle doğrudan doğruya elektrik enerjisine (ki buda termodinamik açıdan mekanik enerjiye eş değerdir) dönüştürüldüğü yakıt pili ise carnot çevriminin sınırlamalarından bağımsızdır ve % 60' ın üzerindeki termik verimlere ulaşabilmektedir.

Yakıt pilleri uygulamada, çalışma sıcaklığı, elektrolit tipi ve yakıt tipine göre sınıflandırılmaktadır. Yakıt pilinin çalışma sıcaklığı $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den düşükse, “ düşük sıcaklık yakıt pili”, $500\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ise “yüksek sıcaklık yakıt pili” olarak adlandırılmaktadır. Düşük sıcaklık yakıt pillerinin hidrojen gibi basit yakıt ve platin gibi iyi ve pahalı katalist gerektirmelerine karşı, yüksek sıcaklık yakıt pilleri hidrokarbon yakıt ve daha ucuz katalist kullanabilme potansiyeline sahiptir. Kullanılan elektrolit asidik veya sıvı, katı veya sıvı-katı karışımı içerisinde alkalin biçiminde olabilir. Kullanılan yakıtlar genellikle hidrojen, doğalgaz (metan), metanol ve propandır.



Şekil 3.4. Çevre Havası Ve Hidrojen Kullanan Yakıt Pili [11]

3.4. Basit Yakıt Pili Hesaplamaları

3.4.1. İdeal yakıt pili voltajının türetilmesi

Yakıt pilinden elde edilebilecek maksimum iş;

$$W_t = - \Delta G \quad (3.1)$$

Ve pilin ideal verimi;

$$\eta_i = W_{\max}/hf^\circ \quad (3.2)$$

ile hesaplanabilir. Burada;

ΔG : sıvı ürünlerin oluşum gibbs fonksiyonu değişimi, kJ/kmol

W_{\max} : yakıt pilinden elde edilecek maksimum iş, kJ/kmol yakıt,

hf° : sıvı ürünlerin oluşum entalpisi, kJ/kmol dur.

Pilin elektrik potansiyeli ;

$$\varepsilon = W_{\max} / Q_e \quad (3.3)$$

ve dış devreden geçen elektrik yükü Q_e ;

$$Q_e = e N_A n_e \quad (3.4)$$

eşitlikleriyle hesaplanabilir. Burada;

e : elementer yük (1,6022. 10⁻¹⁹ coulomb/elektron),

N_A : avogadro sayısı (6,02217. 10²⁶ elektron/kmol elektron)

n_e : elektron mol miktarı, kmol

ve Faraday sayısı;

$$F = e.N_A = 96487 \text{ kJ (kmol . volt)}$$

yazılırsa, pilin elektrik potansiyeli (volt olarak);

$$\varepsilon = W_{\max} / 96487.n_e \quad (3.5)$$

olur. Yukarıdaki eşitlikler kullanıldığında, örneğin bir hidrojen-oksijen yakıt pilinin ideal verimi 0,83, kutuplar arasındaki elektrik potansiyeli 1,23 V bulunmaktadır.

Gerçekte elde edilen gerilim değerleri, işlemlerin tersinmezliği nedeniyle bu hesaplamalarla belirlenenden bir miktar küçük olmaktadır [11].

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (3.6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.7)$$

$$\Delta H^\circ = -2255 \text{ kJ/mol} \quad (3.8)$$

$$\Delta S^\circ = -6,772 \text{ kJ/mol K} \quad (3.9)$$

$$\Delta G^\circ = -236.944 \text{ kJ/mol} \quad (3.10)$$

$$\varepsilon = 1.229 \text{ V'dur} \quad (3.11)$$

Yakıt hücresinde verim, kullanılabilir enerji maksimum enerjiye oranıdır. Yakıt hücresinde kullanılabilir enerji Eş. 3.6'dan görüldüğü gibi serbest enerjiye eşittir. Benzer şekilde eğer tersinmez işlem olsaydı elde edilebilecek maksimum enerji toplam entalpiye (ΔH) eşit olacağından verim;

$$\eta = \Delta G / \Delta H \quad (3.12)$$

Standart koşullarda, reaksiyonunun;

$$\Delta H^\circ = -285.830 \text{ kJ/mol} \quad (3.13)$$

$$\Delta G^\circ = -237.141 \text{ kJ/mol} \quad (3.14)$$

Eş. 3.12'de veriler yerine yerleştirildiğinde,

$$\eta = 237,141 / 285,830 = 0,83 \quad (3.15)$$

elde edilir.

Bu sonuçlar gösteriyor ki; yakıt olarak saf hidrojen ve oksijen beslenen bir yakıt hücresinden standart koşullarda maksimum % 83 verim elde edilebilmektedir.

Yakıt pillerinin verimlerinin artırılması;

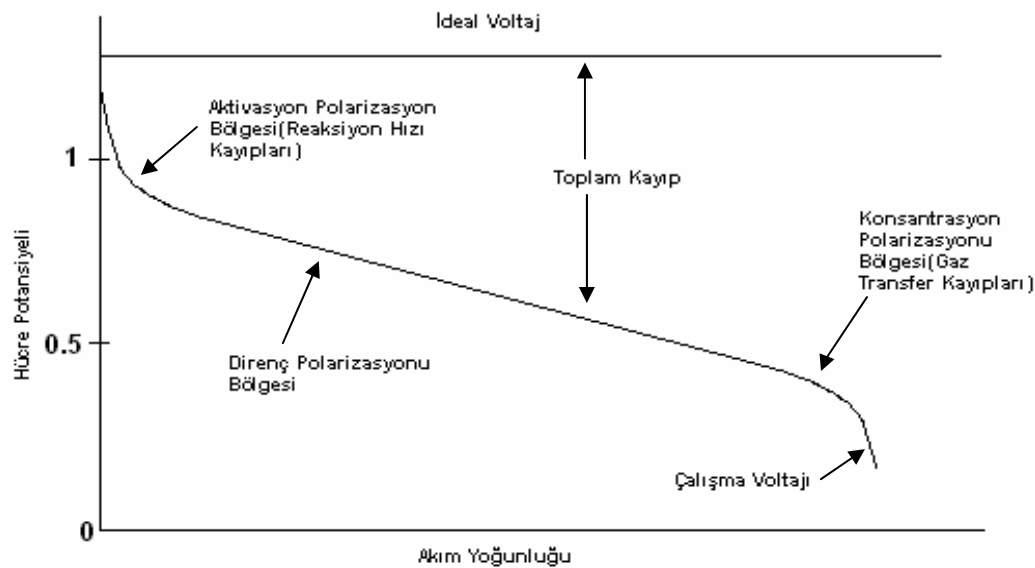
- Gaz yakıt-elektrot-elektrolit temas yüzeylerinin artırılması (ör. gözenekli elektrot kullanımı)
 - Elektrotlarla birlikte veya elektrotlar üzerinde katalistlerin kullanımı
 - Daha uygun elektrolitin bulunması
 - Basıncın artırılması
 - Sıcaklığın artırılması
 - Uygun yakıtın ya da yakıt değişikliğinin sağlanması
- gibi faktörlere bağlıdır.

3.4.2. Yakıt hücrelerinde polarizasyonlar

Yakıt hücrelerinde standart şartlarda, teorik olarak elde edilmesi gereken voltaj 1.229 V' tur. Fakat hücredeki tersine çevrilemez kayıplar nedeniyle voltaj devamlı düşmektedir (Şekil 3.5). Bu kayıplar polarizasyon olarak adlandırılır [19].

Polarizasyona sebep olan üç etken vardır;

- Aktivasyon polarizasyonu,
- Direnç polarizasyonu,
- Konsantrasyon polarizasyonu.



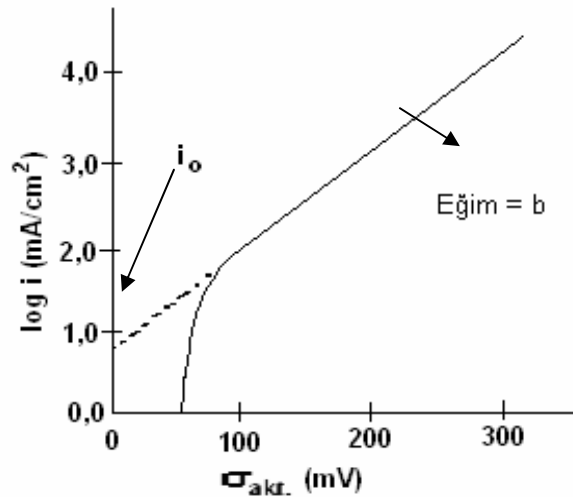
Şekil 3.5. Yakıt Hücresi İdeal Ve Gerçek Voltaj – Akım Karakteristiği

3.4.2.1. Aktivasyon polarizasyonu

Aktivasyon polarizasyonu doğrudan elektrokimyasal reaksiyonların hızlarıyla orantılıdır. Hem elektrokimyasal hem de kimyasal reaksiyonlarda ortak olarak gözlenen ve moleküllerin aşması gereken bir aktivasyon bariyeri vardır. Aktivasyon polarizasyonu, tafel denkleminde hesaplanabilir.

Aktivasyon polarizasyonunun meydana geldiği düşük akım yoğunluğu bölgesinde elektrottaki katalizör önemli bir faktördür. Direnç polarizasyonunun meydana geldiği yüksek akım yoğunluğu bölgesinde ise polimer elektrolit membranın proton iletimi daha kontrollü olur. Tafel eğrisi (Şekil 3.6) hücrede polarizasyonlar olmama durumundaki (ölçülebilecek maksimum) akımın (i_0) hesaplanmasında kullanılır. Tafel denkleminin genel formu aşağıdaki gibidir.

Tafel eğrisi (Şekil 3.6) aktivasyon polarizasyonunun ($\sigma_{akt.}$), $\log(i)$ 'ye karşı grafiğinin çizilmesiyle elde edilir. Bu eğrinin eğimi (b); tafel eğimi olarak adlandırılır. Elektrokimyasal reaksiyonlar için mümkün olduğunca küçük tafel eğimine sahip elektrokatalizör geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Çünkü tafel eğiminin azalması demek hücreden elde edilebilecek maksimum akımın artması demektir.



Şekil 3.6. Tafel Eğrisi

3.4.2.2. Direnç polarizasyonu

Direnç polarizasyonu, iyonların elektrolitten ve elektronların elektrot maddesinden geçişi sırasında oluşan dirençlerden kaynaklanmaktadır. Direnç polarizasyonu membranın iyon iletkenliği artırılarak düşürülebilir. Hem elektrolit hem de elektrotlar ohm kanununa uyduğu için, direnç polarizasyonu $E_{ohm} = i R_D$ şeklinde hesaplanabilir.

3.4.2.3. Konsantrasyon polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonu elektrot yüzeyinde, elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu tükenen reaktantlar ve yeni gelecek olan reaktantların yeterince hızlı iletilmemesi sonucu görülen kayıplardır. Konsantrasyon polarizasyonuna sebep olan birçok etken vardır. Bunlar arasında, elektrot gözeneklerindeki yavaş gaz difüzyonu, çözelti ve elektrot yüzeyi arasındaki düşük madde transfer hızı veya reaktant ve ürünlerin membran bölgesindeki düşük difüzyon hızları gösterilebilir.

Aktivasyon ve konsantrasyon kayıpları, anot ve katodun her ikisinde meydana gelirken, direnç kayıpları genel olarak elektrolitten kaynaklanmaktadır.

3.5. İçten Yanmalı Motorlarla Karşılaştırma

Otomotiv üreticileri, teknolojideki gelişmelere paralel olarak ideal tasarıma sahip taşıtları günümüzde piyasaya sürmektedir. Ancak, bugün üretilen taşıtlarda kullanılan içten yanmalı motorların en üstün teknoloji ve performanslarına ulaşılmasına rağmen bir takım olumsuz faktörleri halen giderilememiştir. Özellikle içten yanmalı motorlarda elde edilen enerjinin büyük bir kısmı kullanılmadan dışarı atılması nedeniyle termik veriminin düşük olması en önde gelen problemdir. Yine bu motorlarda kullanılan yakıtların yanma sonucu oluşan atık gazlarının çevreye zarar vermesi olumsuzlukların başında gelmektedir. Ayrıca bu tür motorların yakıt olarak kullandığı petrol ham maddesinin dünya üzerindeki rezervinin çok az olması ve hatta ilerleyen zamanlarda tükenecek olması alternatif bir enerji kaynağı bulma meyiline yönlendirmeye neden olmuştur. Günümüzde alternatif güç sistemi olarak temiz enerji ve yüksek verim vaat eden yakıt pilleri tercih unsuru haline gelmiştir. Günümüzde

yakıt pillerinin içten yanmalı motorların yerini alması için gerekli tüm çalışmalar yapılmaktadır [18].

Yakıt pillerinin taşıtlarda kullanılması için çalışmalara 1970' li yıllarda başlanmış, 1980' li yıllarda ise taşıtların içine yerleştirilerek çalışmalar devam ettirilmiştir.

Elektrokimyasal bir reaksiyon sonucu direk olarak elektrik enerjisi üretebildiğimiz yakıt pili sisteminde kullanılan esas yakıt hidrojenidir. Bunun yanında metanol, doğal gaz, petrol ve petrol ürünleri de kullanılabilir. Yakıt olarak tercih sayısında içten yanmalı motorlara nazaran belirgin bir seçenek fazlalığı vardır. Yakıt pilleri içerisinde otomotiv sanayinde kullanılması için ön plana çıkan tür PEM yakıt pildir nedeni ise düşük sıcaklıklarda çalışabilmesi ve güç dönüşümlerine olanak vermesidir. Aşağıda görülen Tablo 3.1' de içten yanmalı motorlu taşıtlar ile yakıt pilli taşıtlar arasındaki farklar gösterilmiştir. Ayrıca Tablo 3.2' de de yakıt pilli araçların tümü elektrikli araçlar ile hibrid elektrikli araçlarla karşılaştırılması da sunulmuştur.

Tablo 3.1. İçten yanmalı motorlu araçlar ile yakıt pilli araçların genel olarak karşılaştırılması [20]

	İYM'lu ARAÇ	YAKIT PİLLİ ARAÇ	
Çevreye karşı Duyarlı	Hayır	Evet	Yakıt pilinde yakıt olarak hidrojen yakıldığından emisyon olarak sadece su açığa çıkar.
Yüksek Performans	Evet	Evet	Yakıt Pili Araçların performansları İYM'lu araçların performanslarına göre çok daha yüksektir. Örneğin İYM'lu Ford Focus'un gücü 110 BG iken, yakıt pilli Ford aracı 85 kW Ballard Mark 902 yakıt piline sahiptir ve bu aracın gücü 117 BG kadardır.
Düşük Bakım Maliyeti	Hayır	Evet	Yakıt pilli araçların çok az hareketli elemanı olduğundan konvansiyonel araçlar gibi yağ değiştirme ve bunun gibi diğer bakım gereksinimleri yoktur.
Düşük Gürültü	Hayır	Evet	Yakıt pilli araçların tüm gürültüsü hava kompresörü veya fanlardan kaynaklanmaktadır.
Yüksek Verim	Hayır	Evet	Yakıt pillerinin verimi karnot çevrimiyle sınırlandırılmamıştır. Yakıt pilli araçlarda mekanik sürtünmelerden dolayı oluşan kayıplar İYM'lar kadar fazla değildir.
Yüksek Ağırlık	Hayır	Evet	Mevcut teknoloji ile yakıt pili ve diğer donanımlar araç ağırlığına olumsuz yönde etki edecek durumdadır.
Yüksek Maliyet	Hayır	Evet	Kullanılan pahalı katalizörler yakıt pili birim maliyetlerini oldukça yükseltmektedir.

Tablo 3.2. Tümü elektrikli, hibrit elektrikli ve yakıt pilli araç tipleri [20]

EA çeşitleri	Tümü EA'lar	Hibrid EA'lar	Yakıt pilli EA'lar
Tahrik	Elektrik motorlu tahrik	Elektrik motorlu İYM'lu tahrik	Elektrik motorlu tahrik
Enerji Sistemi	Batarya Superkapasitör	Batarya Süperkapasitör İYM üretim birimi	Yakıt pilleri
Enerji Kaynağı ve Altyapı	Elektrik şarjı	Benzin Elektrik şarjı Alternatif Yakıtlar	Benzin Elektrik Şarjı Alternatif Yakıtlar
Karakteristikler	0 emisyon 100-200 km kısa menzil Pazarda mevcut	Çok düşük emisyon Normal menzil Pazarda sınırlı	Çok düşük emisyon H depolama
Ana sorunlar	Batarya teknolojisi Şarj özellikleri	Batarya teknolojisi Enerji yönetimi	Yakıt pilli teknolojisi H Teknolojisi

5.3.1. PEM yakıt pillerinde güç analizi

Genel olarak elektrik çıkış gücü, akım şiddeti (amper) ve gerilim (V) çarpımıdır. Buna göre bir PEM yakıt pilinin çıkış gücü:

$$P_{yp} = V \cdot I \quad (3.16)$$

İle ve her yakıt pilinin verimi ise, elektrik çıkış gücü ile giren yakıt enerjisi arasındaki orana bağlı olarak;

$$\eta_{yp} = \frac{P_{yp}}{Q_g} \quad (3.17)$$

veya gerçekte elde edilen gerilimin, teorik olarak hesaplanmış 1.482 V değerine oranlanması ile;

$$\eta_{yp} = \frac{P_{yp}}{1.482} \quad (3.18)$$

olarak tanımlanır. Burada PEM yakıt pili için gerekli olan güç;

$$P_{yp} = \eta_{yp} \cdot Q_g \quad (3.19)$$

$$P_{yp} = \eta_{yp} \cdot \frac{m \cdot \Delta H}{n \cdot F} \cdot I \quad (3.20)$$

Elektrokimyasal reaksiyon için, tanımlama yapıldığında “ $m \cdot \Delta H / n \cdot F$ ” ifadesi 1.482 volt gibi sabit bir değere sahip olmaktadır. Bu elektrokimyasal reaksiyondan elde edilen sonuç, maksimum enerjiye karşılık sabit bir gerilimi ifade eder. Buna göre yakıt pilinin gerçek gücü aşağıdaki denklem ile tanımlanabilir;

$$P_{yp} = \eta_{yp} \cdot 1.482 \cdot I \quad (3.21)$$

3.5.2. İçten yanmalı motorlarda güç analizi

İçten yanmalı motorlara, verilen ısı enerjisi ($Q_g = m_y \cdot \Delta H$) ile tanımlanmakta ve motorun verimi ise, efektif çıkış gücü (P_m) ile sisteme verilen ısıya (Q_g) bağlı olan oranla belirlenir;

$$\eta_{yp} = \frac{P_m}{Q_g} \quad (3.22)$$

faydalı (efektif) çıkış gücünün ısı eş değeri ise $P_m = Q_e$ ile belirlenmektedir.

$$Q_e = \eta_m \cdot Q_g \quad (3.23)$$

Buradan da değerler yerine konulduğu zaman;

$$P_m = \eta_m \cdot m_y \cdot \Delta H \quad (3.24)$$

formülünü elde ederiz.

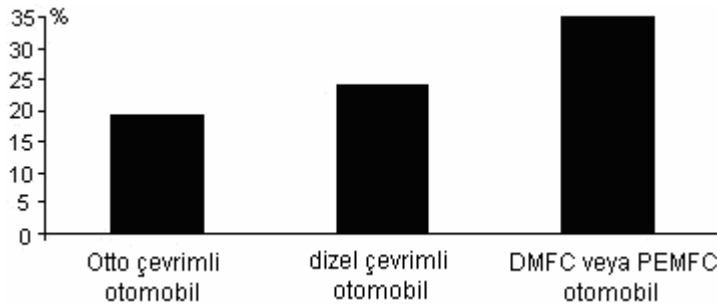
Yukarıda çıkarttığımız (3.20) ve (3.24) formülleri yakıt pili ile içten yanmalı motorlarda elde edilen gücün değerini bize aktarmaktadır.

Tablo 3.3. PEM yakıt pilleri ile içten yanmalı motorların güç ve boyut bakımından karşılaştırılmaları

	PEM Yakıt Pilleri		İçten Yanmalı Motor
	Mevcut	Gelişmiş	
Güç Yoğunluğu (W/cm ²)	0,4	0,8	-----
Toplam Aktif Pili Alanı (cm ²)	200000	100000	-----
Boyutları (cm)	40*40*37	30*30*33	60*60*30
Hacim (Litre)	59,2	29,7	108
Litre Başına Güç (kW/lt)	1,35	2,69	0,75
kütle (kg)	100-150	50-60	150-200
Kütle Başına güç (kW/kg)	0,80-0,53	1,60-1,33	0,32-0,26

Tablo 3.3' den de görüldüğü üzere yakıt pilleri sessiz çalışma sıfır emisyon gibi faydaları yanında hacimsel, ve kütsel olarak daha hafif ve güç yoğunluğu bakımından daha fazladır. Lakin içten yanmalı motorlarda verim 120 sene boyunca süren araştırmalara rağmen % 30' u aşamamıştır. Fakat kısa süren araştırmalar sonucunda yakıt pillerinin verimlerinin % 40 - % 60 arasında değiştiği görülmektedir ve süren araştırmalar sonucu bu verimin daha da artacağı bir gerçektir.

Tablo 3.4. Verimlerin karşılaştırılması [46]



Tüm bu avantajlarının yanında yakıt pili sistemlerine geçmeyi engelleyen sorunlar maliyet fazlalığı ve imal güçlüğüdür. Yakıt pilinin parçaları laboratuvar ortamında geliştirilmekte ve üretilmekte ve maliyetleri çok tutmaktadır fakat yapılan bir çok

çalışmadan elde edilen bilgilere göre seri üretim yapılması dahilinde üretim fiyatlarının azaldığı membran ve elektrotlarda süren teknoloji gelişmelerinde maliyete katkıda bulunduğu gerçeğine varılmaktadır.

3.6. Yakıt Pili Çeşitleri

Günümüzde üzerinde çalışılmakta olan tüm yakıt pillerinin isimlerini verecek olursak:

- Metal hidrür yakıt hücresi (elektrolit: sulu alkali çözelti, örnek; KOH)
- Elektro-galvanik yakıt hücresi (elektrolit: sulu alkali çözelti, örnek; KOH)
- Formik asit yakıt hücresi (elektrolit: polimer membran – iyonomer -)
- Çinko-hava pili (elektrolit: sulu alkali çözelti, örnek; KOH)
- Biyolojik yakıt hücresi (elektrolit: polimerik membran ya da hümik asit)
- Yukarı akımlı biyolojik yakıt hücresi
- Tersinir yakıt hücresi (elektrolit: polimer membran – iyonomer -)
- Doğrudan bor hidrür yakıt hücresi (elektrolit: sulu alkali çözelti, örnek; KOH)
- Alkali yakıt hücresi (elektrolit: sulu alkali çözelti, örnek; KOH)
- Doğrudan metanol yakıt hücresi (elektrolit: polimer membran – iyonomer -)
- Geliştirilmiş metanol yakıt hücresi (elektrolit: polimer membran – iyonomer-)
- Doğrudan etanol yakıt hücresi (elektrolit: polimer membran – iyonomer -)
- Formik asit yakıt hücresi (elektrolit: polimer membran – iyonomer -)
- Proton değişim membranlı yakıt hücresi (elektrolit: polimer membran – iyonomer örnek; NAFİON veya polibenzimidazol fiber)
- Fosforik asit yakıt hücresi (elektrolit: ergimiş fosforik asit – H_3PO_4 -)
- Ergimiş karbonat yakıt hücresi (elektrolit: ergimiş alkali karbonat örnek: sodyum bikarbonat – $NaHCO_3$ -)
- Tüplü katı oksit yakıt hücresi
- Proton seramik yakıt hücresi (elektrolit: H^+ ileten seramik oksit)
- Doğrudan karbon yakıt hücresi (elektrolit: pek çok farklı elektrolit)
- Katı oksit yakıt hücresi (elektrolit: O^{2-} ileten oksit örnek: zirkonyum dioksit - - ZrO_2 -) [9]

Bu yukarıda verilen türlerden, günümüz teknolojisinde daha fazla söz hakkı olan önemli birkaçı, etraflıca anlatılacak. Ardından projenin kalbi olan PEM yakıt pilinin geniş anlatımı, çalışma prensibi, içerdiği kısımlar, teknolojideki gelişimi ve plakaları üzerinde çalışmalar aktarılacaktır. Yakıt pilleri çalışma sıcaklıklarına, uygulama alanlarına, kullandığı elektrolit türlerine olmak üzere birkaç şekilde sınıflandırılabilirler. Tablo 5.1’ de görüldüğü üzere ayrı ayrı kullanılan elektrolit çeşitlerine göre. Temel olarak 5’ e ayrılırlar;

1. Alkali yakıt pili
2. Proton elektrolit membran yakıt pili
3. Fosforik asit yakıt pili
4. Eriyik karbonat yakıt pili
5. Katı oksit yakıt pili

Bu yakıt pillerinden proton elektrolit membran yakıt pili kendi arasında 2’ ye ayrılır; PEM (proton Exchange membrane) yakıt pili otomobil sektörüne en uygun olan türüdür. Direk metanol yakıt pili ise portatif küçük ev aletlerinde tercih edilen sistemdir. Aralarındaki fark birine hidrojen reformerden geçirilerek sağlanır diğeri ise direk hücre içine metanol beslenmesi ile prosesini devam ettirir.

Tablo 3.5. Yakıt pillerinin karşılaştırılması [54]

Yakıt Pili Tipi	Elektrolit	Mobil İyon	Çalışma Sıcaklığı	Uygulamalar	Avantajları	Dezavantajları
Alkali	Sıvı alkali çözelti	OH^-	50-200°C	Savaş sanayi	Hızlı katot reaksiyonu	Saf yakıt ihtiyacı
Proton geçirgen membranlı	Polimer membran	H^+	30-100°C	Taşıma araçları	Düşük sıcaklık	Pahalı katalisit
Direk metanol	Polimer membran	H^+	20-90°C	Düşük enerji portatif uygulamalar	Düşük sıcaklık	Karbondioksit çıkış ürünü
Fosforik asit	Eriyik fosforik asit	H^+	~220°C	Elektrik santralleri	Hidrojen safsızlığının yüksek toleransı	Düşük güç yoğunluğu
Eriyik karbonat	Eriyik alkalın karbonat	CO_3^{2-}	~650°C	Geniş ölçekli elektrik santralleri	Katalisit çeşitliliği	Yüksek sıcaklığın korozyonu artırması
Katı oksit	Seramik oksit	O^{2-}	500-1000°C	Yardımcı elektrik sistemleri, ticari uygulamalar	Yakıt türü çeşitliliği	Yüksek sıcaklığın korozyonu artırması

3.6.1. Fosforik asit yakıt pilleri (PAFC)

Fosforik asit yakıt pilleri (PAFC' ler) ticarileşmiş ilk yakıt pilleridir. 1960'lı yıllarda bulunmuş ve 1970'lerde uygulama sahasına geçmiştir. Bugüne kadar en çok üzerinde durulmuş yakıt pilleridir. Dünyaca ünlü firmalar tarafından bu denli ele alınmasının nedenleri arasında düşük çalışma sıcaklıkları, hidrokarbon kullanımına karşı iyi bir tolerans göstermesi ve yaygın bir uygulanabilirlik yeteneğinin olması gösterilebilir. Elektrolit olarak %100 sıvı fosforikasit (H_3PO_4) kullanılır. %42 verim ile çalışmakta ayrıca kojenerasyon ile % 85 verimlere ulaşmaktadır. 40000 saatlik yaşam süresini ispatlamış ev, hastane, otel gibi yapılarda elektrik üreticisi olarak ticarete atılmıştır.

3.6.2. Ergimiş karbonatlı yakıt pilleri (MCFC)

Ergimiş karbonatlı yakıt pilleri en kayda değer ve çekici güç üretim teknolojisi alternatiflerinden birisidir ve konvansiyonel termal elektrik enerjisi üretim tesislerinin yerini alma potansiyeline sahiptir. Bunun ana nedeni MCFC' nin yüksek enerji dönüşüm verimleri ve doğalgaz ve kömür gazı gibi yakıtları kullanılabilmesidir. Ayrıca merkezi enerji üretimi uygulamalarına olduğu gibi dağıtılmış enerji üretimine de uygundur. MCFC üzerine yapılan çalışmalarda % 40-70 gibi yüksek verimler elde edilebilmektedir [21].

MCFC araştırma geliştirme çalışmaları Amerika, Japonya ve Avrupa'da devam etmektedir. Bu çalışmaların temel amacı maliyeti düşük, verimi yüksek basit bir enerji üretim teknolojisinin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesidir. Şu anda birçok araştırma geliştirme programı ticarileşme aşamasına gelmiş bulunmaktadır. Günümüzde prototip tesisler kurulmakta ve işletilmektedir.

Elektrolit olarak lityumaliminyumoksit ($LiAlO_2$) kullanılmaktadır. CO ' ti direk yakıt olarak kullanabilme ve CO_2 içeren yakıtlarla da verimli çalışabilme kabiliyeti büyük avantajdır. Kojenerasyona uygun ısı çıkışı sağlayıp verimini daha da artırabilir yapıdadır. hücredeki materyaller hem kolay bulunur hem de kolay işlenebilir

tarzda materyallerdir. Buda ucuzluğa işarettir fakat en büyük dezavantajı yüksek sıcaklıklarda çalıştığından ötürü korozyon sorunu ve kısa ömür problemidir.

3.6.3. Katı oksit yakıt pilleri (SOFC)

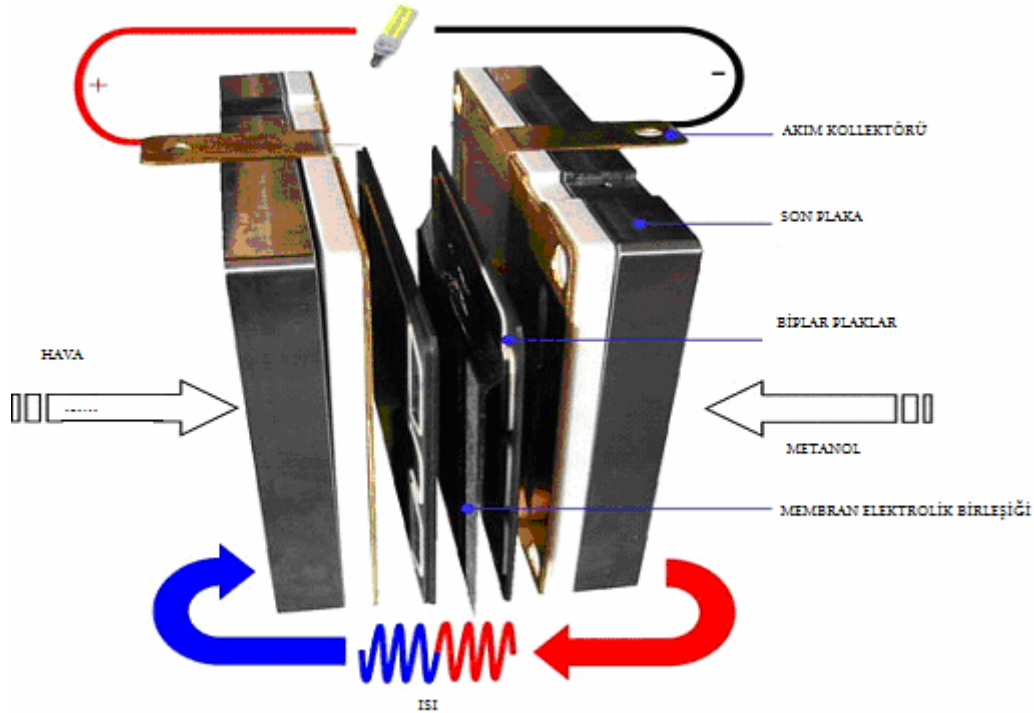
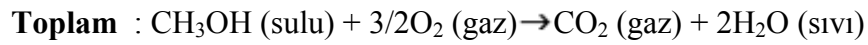
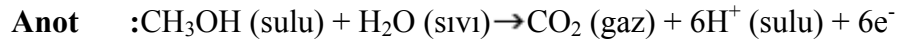
SOFC 1950'lerin sonuna doğru geliştirilmiş; düzlemsel ve boru şeklinde iki biçimi bulunmuştur. Katı oksit yakıt pilleri (SOFC) çalışmalarda halen en yüksek sıcaklık yakıt pili. Yaklaşık olarak 600°C - 1000°C kadar işletme sıcaklıkları vardır ve birçok yakıtın kullanılabilceği geniş bir çalışma aralığı vardır.

zirkonyumoksit (ZrO) elektrolit kullanır. Günümüzde 250 KW'lık pilleri piyasada yer almaktadır. Verimi %60 olup kojenerasyon sistemi uygulanırsa %70' lere kadar çıkmaktadır. Ergimiş karbonat yakıt pili gibi yüksek sıcaklıktan ötürü korozyon ve sınırlı ömürleri dezavantajıdır.

3.6.4. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMFC)

Doğrudan metanol yakıt pilinin gelişimine bakıldığında 1960-1970' li yıllara dayandığı görülmektedir. Günümüzde hala üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Kısaca çalışma prensibi şöyledir;

Bir reformlayıcıya ihtiyaç duyulmadan, metanolün doğrudan kullanımına imkan tanıyan Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili, çalışma prensibi olarak Proton Membranlı Yakıt Pili'ne benzemektedir. Yakıt pilinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla şu şekildedir; katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçiciliğe sahip polimer elektrolit zardan geçerek katoda göç etmekte ve katot üzerinde, beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir [25].



Şekil 3.7. DMFC' nin Çalışma Prensibi

Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili için çalışma sıcaklığı 50- 100 $^{\circ}\text{C}$ 'dir. Bu düşük sıcaklık aralığı, bu tip yakıt hücrelerini küçük ve orta ölçekli uygulamalar için çekici hale getirmektedir. Günümüzde, pratikte elde edilen verim % 45 civarında iken, hedeflenen verim % 55 civarındadır.

3.6.5. Alkali yakıt pilleri (AFC)

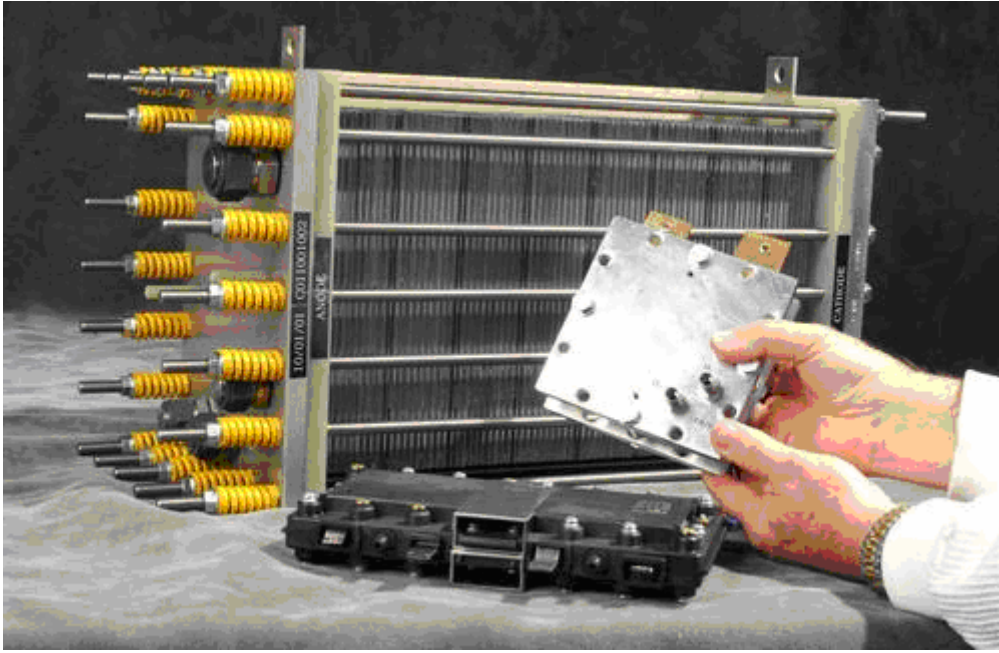
Alkali yakıt pilleri en çok gelişmiş yakıt pillerinde biridir ve NASA tarafından 1960'ların ortalarında Apollo ve Uzay Mekiği programlarında kullanılmıştır. %70 verimi ile göz doldurmaktadır. Elektrolit olarak sulu potasyumhidroksit çözelti (KOH) kullanılır. Üretim bakımından en ucuz yakıt pilidir.

Hızlı katot reaksiyonu en büyük avantajı olup hala üzerinde çalışmaların sürdüğü gözde bir yakıt pilidir.

Alkali yakıt pilleri otomotiv uygulamalarında dikkate alınmamasının nedeni onların zehirlenme duyarlılığının saf veya temizlenmiş hidrojen ve oksijen gereksinimleri yüzündendir ve şu anda aşılabilir engel olarak gözükmektedir. Bunun aksine alkali yakıt pilleri düşük sıcaklıkta ve yüksek verimle çalışan, hızlı başlangıç güç kaynağı ve yüksek yakıt verimliliği ve güvenliğine imkan tanıyan bir karakteristiği vardır [24].

BÖLÜM 4. PROTON GEÇİREN ZARLI YAKIT PİLLERİ (PEMFC)

İlk kez 1960'larda NASA gemini programında kullanmıştır, halen gelişmesini sürdürmektedir ve üretildiği tarihlerde 1W ile 2KW'lık güç üretim sistemlerinde kendini ispatlanmıştır. Proton geçiren zarlı yakıt pilleri (PEMFC)'nin en iyi yakıt pili olduğuna ve taşıtlara özgü güç kaynakları olan dizel ve benzinli içten yanmalı motorların yerini alacağına inanılmaktadır [29].



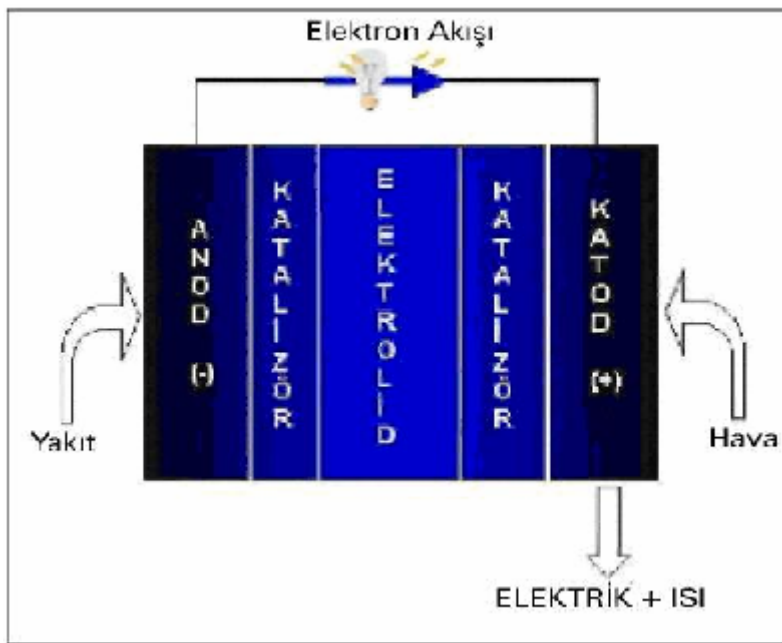
Şekil 4.1. PEMFC Resmi

4.1. PEM Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi

Anotta hidrojen iyonları elektrot yüzeyi üzerindeki platin katalizör ile temas kurarlar. Hidrojen molekülleri parçalanarak platinin yüzeyinde zayıf H-Pt bağları oluşur.

Hidrojen molekülleri parçalanırken yükseltgenme reaksiyonu ilerler. Her bir hidrojen atomu elektronunu serbest bırakarak dış devreden katoda iletilmesi gerçekleşir. Kalan hidrojen zar yüzeyindeki su ile birleşerek Hidronyum (H_3O) iyonlarını oluşturur. Hidronyum iyonları zar malzemedan katoda geçerek platin kataliz bölgesini serbest bırakır [30].

Katotta oksijen molekülleri elektrot yüzeyindeki platin katalizörle temas ederler. İndirgenme reaksiyonunu ilerlemesi için oksijen molekülleri parçalanır ve platin yüzeyinde zayıf O-Pt bağlarını oluştururlar. Oksijen atomları 2 elektron ve 2 protonla (hidrojen) birleşirler ve platin katalizör bölgesinden ayrılarak su moleküllerini oluşturur.



Şekil 4.2. PEMFC' nin Çalışma Prensibi [55]

Proton geçiren zarlı yakıt pilleri (PEMFC)'nin yakıtı hidrojendir ve yük taşıyan hidrojen iyonlarıdır (proton). Anotta, hidrojen molekülleri hidrojen iyonlarına (proton) ve elektronlara ayrılır. Elektronlar dış devreden akarken ve elektrik gücü üretirken, hidrojen iyonları elektrolitin içinden katot'a taşınır. Katot genellikle havadaki oksijen beslenir. Oksijen, hidrojen ve elektronlarla birleşerek su oluşturur. Elektrotlardaki reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

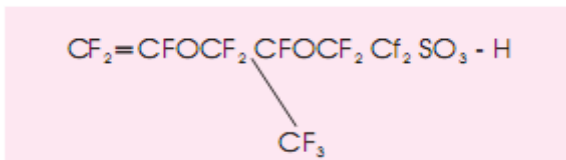
Tablo 4.1. PEMFC' de gerçekleşen reaksiyonlar

Anot Reaksiyonları	$2H_2 \Rightarrow 4H^+ + 4e^-$
Katot Reaksiyonu	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2 H_2O$
Tüm Pil Reaksiyonu	$2H_2 + O_2 \Rightarrow 2 H_2O$

4.2. PEM Yakıt Pilinin Yapısı ve Bileşenleri

4.2.1. Polimer elektrolit plaka

Klasik bir elektrolit, suda bulunan pozitif ve negatif iyonlarına çözülmüş bir materyaldir. Bu su eriyiği elektriksel olarak iletkenidir. Elektrolitlerde üretici firmalara bağlı olarak çeşitlilikler görülmekteyse de en yaygın olarak kullanılan DuPont tarafından üretilen NafionTM, dur (Şekil 4.3). Bu NafionTM gıdaları korumak için kullanılan plastik sargıya benzetilebilir. Tipik membran materyali plastik sargılara göre daha dayanıklı olup kalınlıkları 50 – 175 mikron arasında değişmektedir.



Şekil 4.3. Nafion Zarnın Basit Kimyasal Yapısı [32]

Bugün üzerinde yazı yazmak için kullandığımız kağıdın kalınlığı yaklaşık 25 mikrondur. Yani polimer elektrolit membranlar 2 ile 7 kağıdın kalınlığı arasında değişmektedir.

Plaka içinde sadece pozitif iyonlar bulunur ve bu iyonlar membran boyunca serbest olarak hareket edebilirler. Polimer elektrolit plakalı yakıt pillerinde, bu pozitif iyonlar hidrojen iyonları ya da protonlardır. Bu durum yakıt pilinin temel çalışma prensiplerinden biridir. Bu iyonik hareketlerin olmadığı yakıt pilinde devre, açık devre yani akımın akmadığı devre olarak nitelendirilebilir. Polimer elektrolit plaka

çok ince bir yapıya sahip olmasına rağmen etkili bir gaz ayrıştırıcıdır. Plakalar hidrojen yakıtı, oksidant havadan ayrı tutabilme kabiliyetine sahip olup bu özellik yakıt pilinin çalışma verimine esas oluşturmaktadır. Polimer elektrolit plaka iyonik iletken olmasına rağmen elektronları geçirmez. Polimer elektrolit plaka organik doğası gereği elektronik yalıtkandır. Bu durum ise yakıt pilinin çalışmasının esasıdır. Plakadan geçemeyen elektronlar harici bir devre yardımıyla hücrenin diğer tarafına (katot) alınır ve devrelerini tamamlarlar.

4.2.2. Elektrotlar

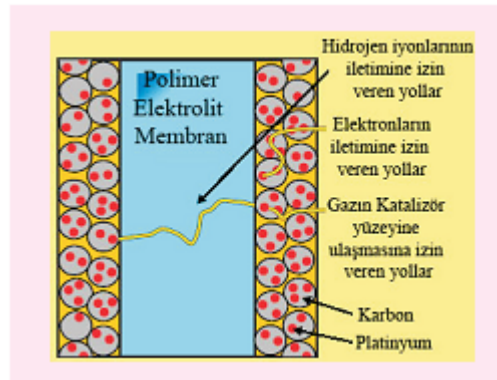
Tüm kimyasal reaksiyonlar iki ayrı tepkimeden oluşur; yükseltgenme reaksiyonu vuku bulduğu anot ve indirgenme reaksiyonu vuku bulduğu katot. Anot ve katot birbirlerinden elektrolit plaka ile ayrılırlar. Yükseltgenme reaksiyonunda, gaz halindeki hidrojenin ürünü hidrojen iyonlardır. Bu iyonlar membrandan geçerek katoda ulaşır. Elektronlar ise harici bir devre ile katoda ulaşır. İndirgeme reaksiyonunda, katoda atmosferden sağlanan oksijen, hidrojen iyonları ve elektronlar su formuna dönüşür ve atık ısı meydana çıkar. Bu iki yarım reaksiyon, polimer elektrolit plakalı yakıt pilinde düşük çalışma sıcaklığında (80 °C) oldukça yavaş vuku bulur. Böylece her yarım reaksiyonun oranını artırmak için hem anot hem de katot da katalizör kullanılır. Platin, katalizör olarak her elektrotta da iyi bir şekilde çalışabilecek pahalı bir materyaldir. Tüm bu reaksiyonun en son ürünleri, elektriksel güç, su ve atık ısıdır. Yaklaşık 80 °C' deki bir yakıt pili yığını, sıcaklığından dolayı soğutma ihtiyacı duyar. Bu sıcaklıkta katotta meydana çıkan su ürünü hem sıvı hem buhar durumundadır. Bu su ürünü hava akımı yardımıyla yakıt pilinin dışına taşınır.

4.2.2.1 Yakıt pilleri ve platinyum:

Her elektrotta vuku bulan yarım reaksiyonlar sadece platinyum katalizör yüzeyinde yüksek bir oranda gerçekleşebilmektedir. Bu tür uygulamalar için platinyum eşsizdir. Çünkü o, elektrot proseslerinde kolaylık getiren H ve O arasındaki bağlanma reaktifliği için yeterlidir. Örneğin; anot prosesinde; H₂ molekülleri tepki verdiğinde hidrojen atomlarının bağlanmasında platinyum yüzeye ihtiyaç duyulur. Anottaki proseste bu H atomlarına optimize (ne çok zayıf nede çok güçlü) bir bağlantı gerekir

ve bu iyi bir katalizörün en önemli özelliği olmalıdır. Polimer elektrolit plakalı yakıt pili için en iyi katalizörü yapmak pahalı olup platin katalizör için maliyet azaltma çabaları sürmektedir. Bunu başarmanın en iyi yollarından biri, mümkün olan en yüksek yüzey alanı ile katalizör plakası yapmaktır.

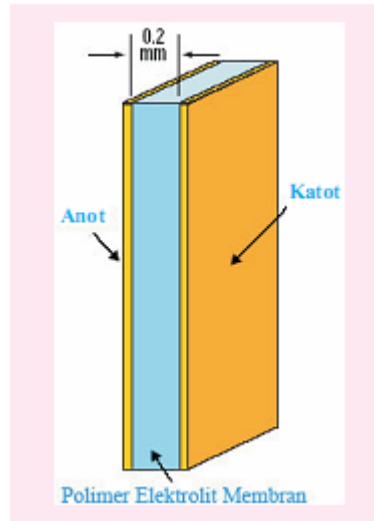
Her elektrot çok küçük platin parçacıkları ile bağlanmış olan gözenekli karbon içerir (Şekil 4.4). Elektrot oldukça gözenekli bir yapıda olup gazlar her elektrottan difüzyon ile katalizöre ulaşır. Platin ile karbonun her ikisi elektronları iyi iletir, böylece elektronlar elektrot boyunca serbestçe hareket edebilir. Platin parçacıklarının boyutlarının küçük oluşu (yaklaşık 2 nanometre çapında) sonucu platinin toplam yüzey alanı oldukça geniştir. Platinin toplam kütesinin küçük olduğu durumda bile, küçük parça sayısının fazla olmasından ötürü toplam yüzey alanı çok geniştir. Bu geniş platin yüzey alanı elektrot reaksiyonlarına müsaade eder. Katalizördeki bu yüksek dağılım yakıt pilinde elektron akışının (akımının) sağlanmasında önemlidir.



Şekil 4.4. Gözenekli Elektrotlu Polimer Elektrolit Plaka [32]

4.2.3. Membran elektrot takımı

Anot / membran / katot kombinasyonu membran / elektrot olarak ta bilinir. Polimer elektrolit plakalı yakıt pillerinde membran / elektrot geçmiştir. Orijinal membran / elektrot takımı 1960' lı yıllarda Gemini uzay programı için yapılmış ve membran alanı için cm^2 başına 4 mg platinyum ($4 \text{ mg}/\text{cm}^2$) kullanılmıştır. Günümüz teknolojisi ile platinyum değeri $4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ den $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ye kadar indirilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Membran / Elektrot takımı

Membran elektrot takımındaki membranın kalınlığı membranın tipine göre değişiklik gösterir. Katalizör katmanının kalınlığı, her elektrotta ne kadar platinyum kullanıldığına bağlıdır. Katalizör katmanı yaklaşık 0.15 mgPt/cm^2 içermekte ve katalizör katmanının kalınlığı 10 mikron civarı olup bu değer bir yaprak kağıtın kalınlığının yarısından daha azdır. Bu durum membran / elektrot takımı için yaklaşık 200 mikron ya da 0.2 mm kalınlık değeri ile oldukça şaşırtıcıdır. Bu durum membran / elektrot takımının her santimetre karesi için yaklaşık 0.5 amperden daha fazla akım ve anot katot arası 0.7 Volt' luk bir gerilim eldesi söz konusudur.

4.2.3.1. Polimer elektrolit membran yapımı

Bu membran-elektrolit dünyada sayılı firmalarca üretilmektedir (Dow Chemical Corp., Asahi Cehm. Ind. Co., Dupond vs.). Bu firmaların ürettiği membranlar teflon kökenli Nafion denilen bir malzemedir. PEM uygulamalarında genellikle Nafion 115 ve Nafion 117 kullanılır. Plaka halinde üretilen Nafion 117 malzemesi temin edildikten sonra laboratuvar şartlarında hazırlama işlemine geçilir. Bunun dışında Nafion 117 solüsyonu (sıvı), solid polimer elektrot ($\%20 \text{ Pt/C } 0.4\text{mg/cm}^2$), gaz dağıtıcı (paslanmaz çelik), en az 20 tonluk pres ve sıcaklık basınç kontrol ünitesine ihtiyaç duyulur.

Nafion 117 plakası temiz akrilik (reçineden yapılan sentetik dokulu bir malzeme) plastik tabla üzerine konulur. Bu malzeme plakanın kesilmesi esnasında malzemenin ve çalışılan zeminin zarar görmesini engeller. 4,76 cm çapındaki zımba yardımıyla PEM diski kesilir (Şekil 4.6). Bu işlem yapılırken hijyenik bir ortam sağlamak ve mümkünse eldiven kullanmak tavsiye edilmektedir. Kesilen diskin tam boyutunda, tam dairesel olmasına özen gösterilmelidir. Kesilen membran taşınırken de uçları hassas işlenmiş, malzemeye zarar vermeyen özel pensler kullanılmalıdır.



Şekil 4.6. Nafion 117' nin Zımba Yardımıyla Kesilmesi [34]

PEM diski özel zımba ile kesildikten sonra sıcaklıkları 80 °C olan altı ayrı kap içerisinde farklı solisyonlarda birer saat bekletilir (Şekil 4.7). Bu işlemler esnasında sıcaklığı 80 °C tutmak ve hijyenik ortam sağlamak çok önemlidir. Kapların içerisinde farklı solisyonlar şunlardır;

1. 1.kap; membranı nemlendirmek ve olabilecek kirlilikten temizleyebilmek için 100 ml damıtılmış su,
2. 2. kap; içerisinde %3 oranında hidrojen peroksit bulunan 100 ml solisyon (organik kirlere temizlemek için)

3. 3. kap; aynı zamanda batarya elektrolitide olan 100 ml sülfürik asit (membran yüzeyindeki metal iyonları ve sülfatları uzaklaştırmak için)
4. 4. kap; 100 ml damıtılmış su (membran üzerindeki sülfürik asidi durulamak için)
5. 5. kap; 100 ml damıtılmış su (tekrar durulamak için)
6. 6. kap; 100 ml damıtılmış su (durulama için)



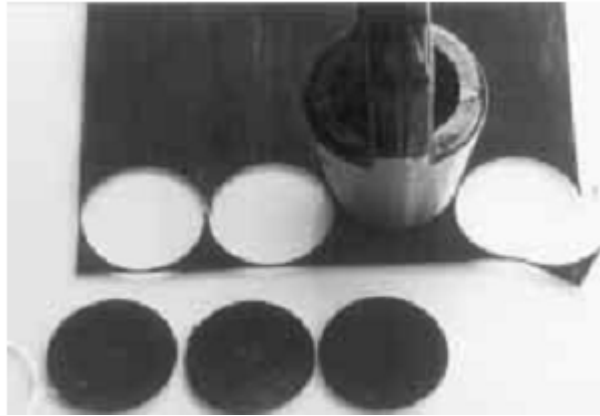
Şekil 4.7. Farklı Solüsyonlu Bekleme Kapları [34]

PEM diski bu kaplarda sırasıyla birer saat bekletilirken disk solüsyon yüzeyine doğru çıkmak isteyecektir. Temiz bir cam çubuk veya başka bir malzeme vasıtası ile diskin sıvı yüzeyine çıkması engellenmelidir. Kaplarda bekletme işlemi tamamlandıktan sonra membran diski dışarıya çıkartılır, steril bir sargı bezi ile silinir ve temiz hava ile kurutulur.

4.2.3.2. Katalist tabakanın hazırlanması

Katalist tabakası karbon emdirilmiş platin malzemen yapılmıştır ve yakıt pili hücresinin en pahalı parçasıdır. Kalınlığı 5-50 μm arasındadır ve 2-4 nm Pt mikrokristalleri içerir. Gözenekli karbon üzerine hidrofobik kaplama yapılarak, gözenekli karbon tanecikleri arasındaki boşluklar elektrolit çözeltisi (Nafion) ve PTFE (politetrafluoroetilen) ile doldurulur. Daha sonra bu tanecikler % 20-40 Pt /karbon olacak şekilde Pt ile yüklenir. Günümüzde Pt hem anot hem de katot reaksiyonları için uygun görülmüş katalizördür. Ancak pahalı bir yöntem olduğundan

minimum düzeyde kullanılmaya çalışılmaktadır. Özel birkaç firma (Ballard, DuPont, vs.) tarafından üretilen 15,2 x 15,2 ebadındaki katalist tabaka temin edilerek yine akrilik plastik tabaka üzerine konulur. 3,8 cm çapındaki zımba yardımıyla dairesel şekilde kesilir (Şekil 4.8). Kesilme işlemi yapılırken plakanın aktif karbon emdirilmiş yüzeyinin zarar görmemesine özen gösterilmelidir. Aktif tarafta daha çok miktarda karbon-platin vardır ve bu yüzey daha düzgündür.



Şekil 4.8. Katalist Tabakanın Zımba İle Kesilmesi [34]

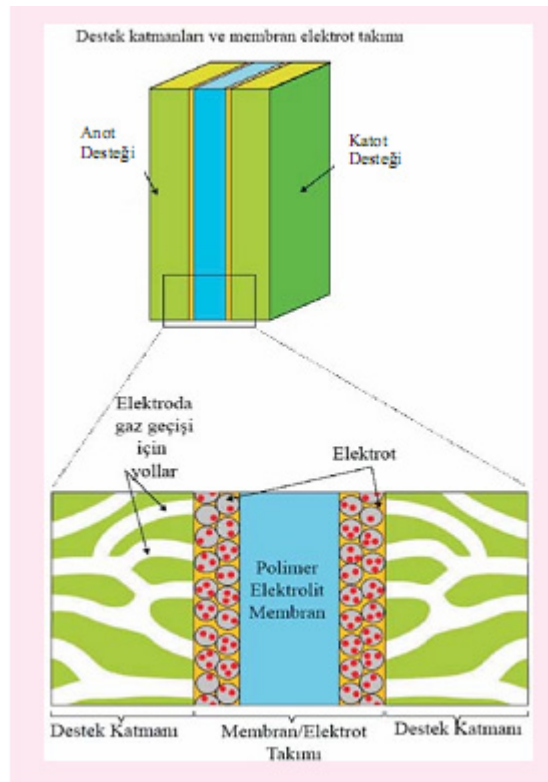
4.2.3.3. Presleme ve montaj

Presleme geçmeden önce kesilen diskler sırasına göre dizilmeli ve bazı ön hazırlıklar yapılmalıdır. 2 katalist disk üzerine önce sıvı Nafion 117 sürülür. Tabakaların bu yüzeyleri PEM tabakası ile birleşecektir. Bir kozmetik fırçası ile tabaka nemlendirilmelidir. Sıvı Nafion 117 içinde alkol olduğu için ortam havalandırılmalıdır. Presin bileşime temas edecek olan iki çenesine iki adet alüminyum plaka yerleştirilir ve bu plakalara elektrikli bir ısıtma düzeneği hazırlanır. Bu plakaların sıcaklığı ve basıncı sürekli kontrol edilmelidir. Bu alüminyum ısıtıcı plakaların yüzeyi, yapışmayı önlemek ve grafit tabakasının oluşmasını sağlamak için yumuşak 2B bir kalemle boyanır. Isıtıcı plaka üzerine katalist-PEM-katalist sırayla sandviç gibi dizilir. Daha sonra ısıtma ve presleme işlemine geçilir ve sıvı Nafion 117, 90 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak preslenir. Bunun için 20 tonluk pres kullanılır. Bu sıcaklıkta bir saat süreyle katalist üzerindeki solventlerin buharlaşması beklenir. Sıcaklık 30 dakikadan sonra 130 °C'ye yükseltilir, PEM cam haline dönüşür. Bu

sırada basınç 2,16 MPa olmalıdır. Bu basınç altında PEM sıkıştır, parçalar incelir. 2 dakika sonra ısıtma işlemine son verilir, parçaların oda sıcaklığına kadar soğuması beklenilir. Isıtıcı plakalar açılır, yakıt pili hücresi özel cımbız ile alınır. Her iki elektrot tarafına yakıt ve oksijen (hava) vermek için gaz dağıtıcı tabaka konulur. Her iki tarafın içerisine sızdırmazlığı sağlamak için “O” ring takılır. Sisteme birde filtre ilave edilir. Filtre, PEM, iki gaz dağıtıcı tabaka ile 5 parçalı bir hücre elde edilir.

4.2.4. Destek katmanları:

Yakıt pillerinin donanımları olan; destek katmanları, akış alanları ve akım kolektörleri, bir membran / elektrot takımından elde edilebilecek maksimum akıma göre tasarlanmalıdır. Destek katmanları olarak bilinen katmanların birisi anotta diğeri ise katotta bulunur ve genellikle gözenekli karbondan ya da karbon örtüden yapılır. Kalınlıkları tipik olarak 100-300 mikron (4 ila 12 yaprak kağıt) arasındadır. Destek katmanları anottan çıkışta ve katoda girişte elektronları geçirebilen, karbon gibi bir malzemedan yapılmalıdır. Destek materyalinin gözenekli yapısı membran / elektrot takımındaki katalizöre her reaktan gazın etkili difüzyonu sağlamalıdır. Destek katmanları yakıt pilinin çalışması süresince suyun idaresini de desteklemelidir. Suyun miktarının oldukça düşük olması ya da olduğundan fazla yüksek olması pilin çalışmasını durdurabilir.



Şekil 4.9. Bir Membran / Elektrot Takımının Genişletilmiş Kesit Görüntüsünde Yapısal Detaylarının Görünümü

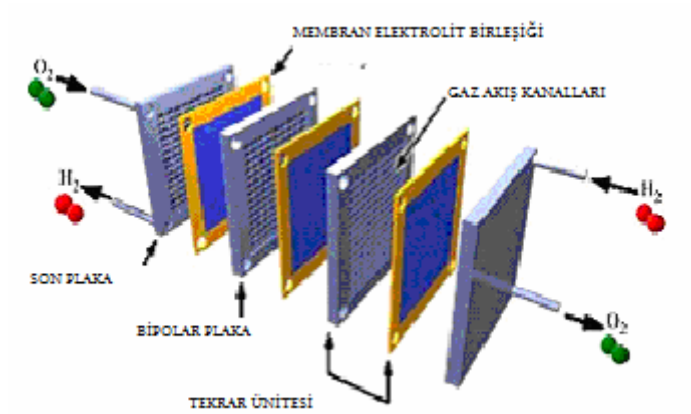
Doğru seçilmiş destek materyali membran / elektrot takımı için gerekli miktarda su buharına izin vermelidir ve böylece membranın nemliliğini koruması sağlanmalıdır. Destek materyali katotta oluşan sıvı haldeki suyun pil dışına atılmasını ve katotta taşkın oluşmamasını sağlar (Şekil 4.9).

4.2.5. Akış alanları / akım kolektörleri

Plakanın, akış alanı ve akım kolektörü gibi iki ayrı görevi vardır (Şekil 4.10). Tekli bir plaka pilinde, bu iki plaka pil yapımının son elemanıdır. Hafif ağırlıkta, güçlü, gaz sızdırmaz kompozit plakalar geliştirilmiş olmasına rağmen genellikle kullanılmakta olan grafit ya da metaller gibi elektron iletken malzemelerdir. Bipolar plakalar maliyeti arttıran en büyük etmenler oldukları için daha detaylı olarak ilerleyen konularda plakalar işlenecektir.



Şekil 4.10. Akış Alanları ve Akım Kolektörlerinin Detaylı Görünümü



Şekil 4.11. Yakıt Pillerinin Yığın Bileşenleri [44]

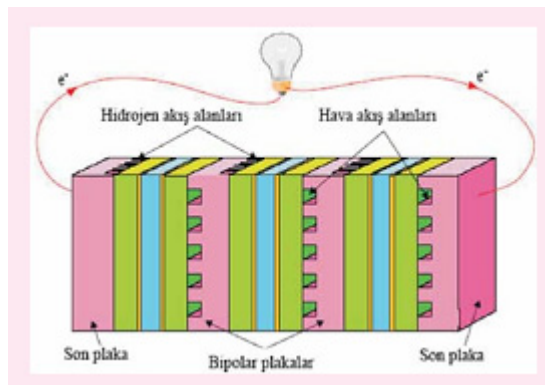
Her plakanın ilk görevi gaz akış alanını sağlamaktır. Plakanın destek katmanına bakan yüzüne kanallar açılmıştır. Kanallar yakıt pilinin girişinden çıkışına reaktan gazın taşınmasında kullanılır. Örneğin plakadaki akış alanı, kanalların genişliğine ve derinliğine bağlı olarak membran / elektrot takımının aktif alanı boyunca reaktan

gazlarının dağılımında oldukça etkilidir. Akış alanı tasarımı, membrana su sağlanmasında ve katottan suyun uzaklaştırılmasında etkilidir. Her plakanın ikinci görevi ise akım kolektörü olmasıdır. Akış kanallarının ve akım kolektörlerinin eklenmesi ile polimer elektrot plakalı yakıt pili tamamlanmış olur. Artık gerekli olan tek eleman yükün bağlı olduğu dış devre elemanıdır.

4.3. PEM Yakıt Pili Yığılı

Yakıt pilleri % 100 den daha az bir verimle çalıştıkları için bir pilin çıkış gerilimi 1,6 V' tan daha azdır. Pek çok uygulamada bu değerden daha yüksek değerlere ihtiyaç duyulur (örneğin ticari bir elektrik motoru 200-300 V' a ihtiyaç duyar). Gerekli olan bu gerilim değeri yakıt pillerinin birbirine seri olarak bağlanması (şekil 4.12) ile elde edilebilir ve ortaya çıkan bu sisteme “yığın“ adı verilir (şekil 4.13). Yığın tüm hacmini ve ağırlığını azaltmak için iki adet akım kolektörü yerine bir adet plaka kullanılır. Bu tip plakalara “bipolar plaka” denilir. Bipolar plakalar, yakıt pili yığınları içinde birçok fonksiyonu yerine getirmelidir [37]. Ana fonksiyonlar şunlardır:

- a- Yakıt gazının ve havanın aktif alanda düzgün bir şekilde dağılımı;
- b- Aktif alan içindeki ısı hareketinin sağlanması
- c- Piller arası akım iletimi
- d- Soğutucu ve gazlardaki sızıntıların engellenmesi



Şekil 4.12. İki Bipolar Plakalı Ve İki Son Plakalı 3 Hücreli Bir Yakıt Pili Yığını



Şekil 4.13. Polimer Elektrolit Plakalı Yakıt Pili Yığıını

Bipolar plakanın gaz geçirmez malzemeden yapılması önemlidir. Gaz ayrışımı olmazsa, elektronlar direk olarak hidrojenden oksijene geçer ve bunlara atık denilir. Bu atık elektronlar faydalı iş için harici devreye alınamazlar. Bipolar plakada elektriksel olarak iletken olmalıdır. Çünkü bipolar plakanın anot kısmındaki elektronlar, bipolar plakanın katot kısmına iletilmelidir. İki son plaka, bir dış devre yardımıyla birbirine bağlanır. Bir yığın birkaç pilden yüzlerce ya da daha fazla seri bağlanmış bipolar plakadan oluşabilir. Büyük güç gerektiren uygulamalar için çok sayıda yığın seri ya da paralel bağlanabilir.

4.4. PEM Yakıt Pillerini Kısıtlayan Sorunlar

PEM Yakıt Pillerinin tasarımı ve üretiminde, ilerleyen yılların kullanılabilir güç üniteleri olmasına mani olan ve günümüz çalışmaları ile bu olumsuzlukların giderilmesi için araştırmaların devam edildiği faktörler şunlardır;

a- Maliyet; 2002 yılında hücrelerin katalizör içeriği bir kilowatt elektrik üretimi başına 1000 dolar idi. Hedef, içten yanmalı motorların kullanıldığı teknolojiyle rekabet edebilmek için bu maliyeti azaltmaktır. Pek çok şirket, hücrede kullanılan platinin miktarını azaltmakta dahil olmak üzere maliyeti düşürmenin yolunu bulmaya çalışmaktadır. Ballard Power Systems şirketi, karbonlar takviye edilmiş katalizör kullanarak (performansta bir düşüş olmaksızın) platin kullanımında % 30' a varan azalma ($1\text{mg}/\text{cm}^2$ ile $0.7\text{ mg}/\text{cm}^2$) sağlamıştır. Proton değişim membranının üretim maliyeti; Nafion® membranının günümüz fiyatı $400\text{ avro}/\text{m}^2$ dir. Bu membran bir

hidrokarbon polimer olan ITM Pover membranı ile değiştirilerek fiyat yaklaşık 4 avro/m² ye gelebilir. 2005 yılında, Ballard Power Systems şirketi, yakıt hücrelerinde DSM şirketince patenti alınan Solupor® (porözpolietilen film membran) kullanacağını duyurmuştur.

b- PEM yakıt pilinde su yönetimi; Bu tür yakıt hücrelerinde, membranın sürekli ıslak kalabilmesi için, buharlaşan su miktarı, üretilen su miktarına eşit olmalıdır. Eğer su fazla buharlaşırsa membran kurur, direnci artar ve nihayet çatlaklar ve bu da gaz kaçaklarına yol açar. Bu çatlaklarda oksijen ve hidrojen doğrudan birleşerek ısı açığa çıkarır ki bu da hücreye zarar verir. Eğer su çok yavaş buharlaşırsa, bu kez de elektrotlar fazla su ile boğulur, reaksiyona giren maddeler katalizöre ulaşamazlar ve reaksiyon durur. Yakıt hücresi şirketleri ve akademisyenler su yönetimine ilişkin metotlar geliştirme çabasındadırlar.

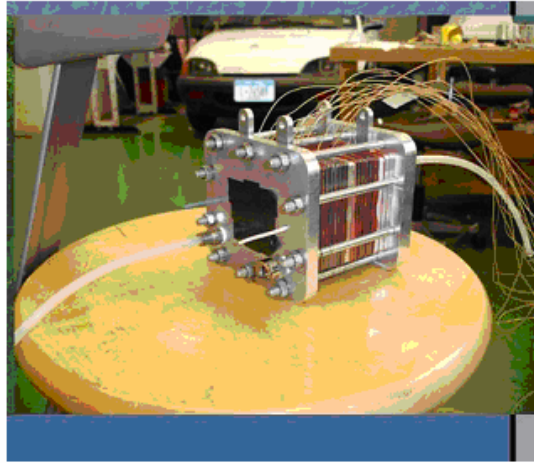
c- Isıl yönetim; Hücrenin termal olarak aşırı yüklenme sonucu tahrip olmasını önlemek için, hücre içindeki sıcaklık dağılımı aynı olmalıdır. $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ reaksiyonu, ekzotermik bir reaksiyon olduğundan bu husus özellikle önemlidir.

4.4.1. Isıl yönetimin sağlanması

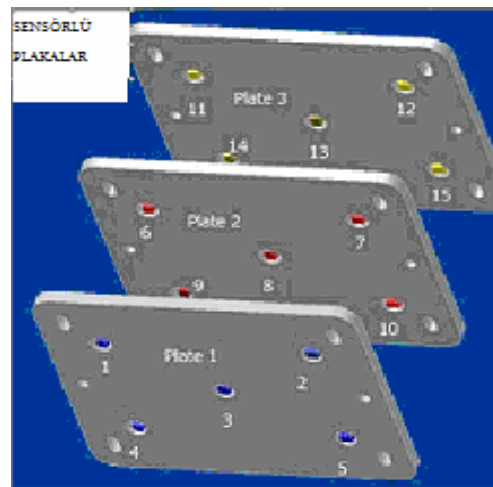
Hidrojen ile çalışan yakıt pillerinin genel sorunlarından biri olan termal yönetim yakıt pilinin basitliğini zorlaştırmaktadır. Pil içindeki sıcaklık değişiminin sabit tutulması pilin performansında düşümlere mani olur. Hidrojenle oksijenin reaksiyona girmesiyle açığa çıkan elektrik enerjisi asıl hedef olmakta bunun yanında su ve ısı açığa çıkmaktadır. Yakıt pili içindeki membranın verimliliği 80 °C sıcaklığına kadar iyi bu dereceden sonra kötüleşmeye yüz tutmaktadır. Pil içindeki sıcaklık değişimi direkt olarak güç üretimini olumsuz yönde etkilemektedir. Birde bu sıcaklık ile nemlilik oranı da sabit ve optimum değerde tutulmalıdır. Aksi halde dehidrasyon ya da su taşkınlarına neden olabilir. Su taşkını da elektrik iletkenliği iyi olan suyun kısa devre yapmasına yol açabilir. Kısaca nemliliği de etkileyen sıcaklık faktöründen dolayı termal yönetim pilin performansı için üzerinde durulması gereken önemli bir konu haline gelmiştir.

Sıcaklığı sabit tutmak hava ile soğutma yapmak için konuşmuş fanlar sayesinde kolaylık kazanır. Bu fanların ne denli etkili olduklarını saptamak için örnek yapılmış çalışmalar mevcuttur. bu çalışmalardan biri örnek olarak Newyork'taki farming state üniversitesinin araştırma ve teknoloji transfer enstitüsünde yapılmıştır.

Şekil 4.14' de görüldüğü gibi sıcaklık ölçmeye yarayan termoelemanların kullanılmasında sorun yaratmayan bir yakıt pili yığını termal yönetimin irdelenmesi için kullanılmıştır. Bu yığında grafit bipolar tabaka, nafion® iyonomer, ve alüminyum son plakayla beraber platin katalist kullanılmıştır.



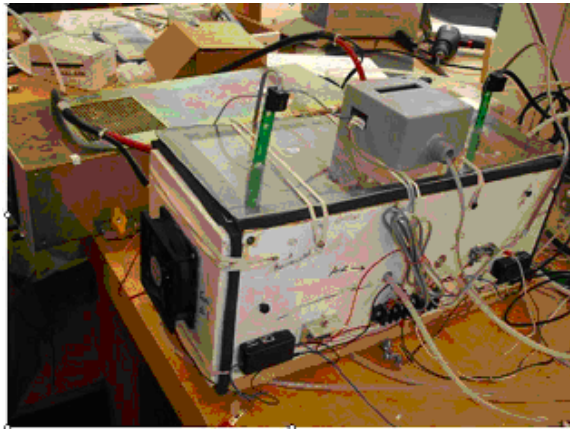
Şekil 4.14. Termoelemanlı Sıcaklık Ölçüm Düzeneği



Şekil 4.15. Sensörlerin Bipolar Plakalara Yerleştirilmeleri

Yukarıdaki Şekil 4.15' te ise plakaların iç taraflarına yerleştirilen termoelemanları gösterilmektedir.

Yakıt pili yığını güzel bir Şekil 4.16' da görüldüğü üzere hava sızdırmaksızın çevreye kapatılacak şekilde kaplanılır. Ve içeriye 2 tane fan tarafından hava ile soğutma yapılmaktadır.



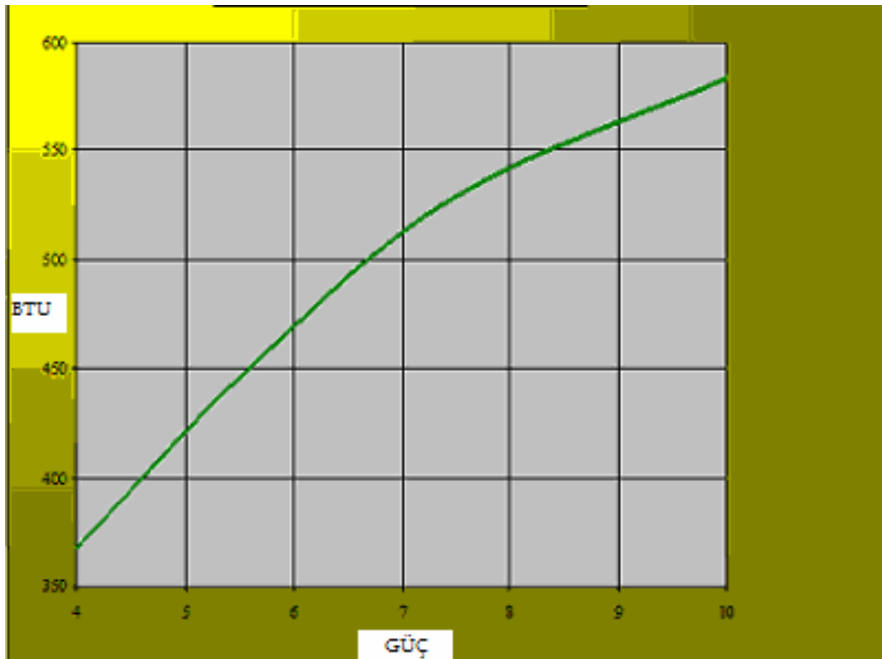
Şekil 4.16. Dış Ortama Kapatılmış Yakıt Pili Yığını

Deney esnasında soğutma yapılmadan önce ve yapıldıktan sonra sıcaklıkları ölçmek için kullanılan termal kızıl ötesi kameralar sayesinde monitöre sıcaklıklar yansıtılmaktadır. Ölçümler pek çok defa yapılmakta ve ortalama değerleri alınıp eğriler çizdirilmektedir. Bu işi yapan program Şekil 4.17' de mevcuttur.



Şekil 4.17. Data Sonuç Programın Görüntülenmesi

Termoelemanlardan alınan sıcaklık değerleri bu deneyin başlangıç değerlerini oluşturmaktadır. Bulunan ortalama sıcaklık değeri yapılması gereken soğutma yükünün hesaplanmasında kullanılır. Fanlar sayesinde sıcaklık başarıyla bu gerçekleştirilen deneyde 40°C de sabit tutulmuştur. Bu esnada en fazla ısının orta plakada olduğu saptanmıştır. İlk ve son plakanın sıcaklıklarının az olması dışardan yapılan hava ile soğutmanın bu plakalara etkisinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Deneyin asıl amacını oluşturan kısım ise soğutma fanlarının devreden çıkartılmasıyla sıcaklık değişimi ve güç değişiminin saptanmasıdır. Fanlar devre dışı bırakıldığında sabit giden sıcaklığın birden değişmeye başladığı görülmüştür. Sıcaklıktaki değişimin görülmesi fanın devreden çıkmasıyla görülür ve bu yolla soğutma etkisinin askıya alınmasıyla fanın soğutma etkisinin tespit edilmesi sağlanır. 10 W ta görülen sıcaklık artışı dakikada 1°C ' den ibarettir. Bu gibi yapılan deneyler sonucunda güce oranla yapılması gereken soğutmanın arasında bir bağıntı olduğunu ortaya koyan bir grafik çıkmaktadır. Bu oran yakıt pili yığın dizaynının oluşturulmasında göz önünde bulundurulması gereken temel parametrelerden biri olarak karşımıza çıkar. Örnek gösterilen bu deneyde ortaya çıkan oranın grafiği şekil 4.18' de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Güç Başına Soğutma Oranı (önemli parametre)

Kısacası termal yönetimin sağlanabilmesi için gereken ön çalışmalar yakıt pili yığınının dizaynının belirlenmesi, pil performansının korunması için gerekli çalışmalardır. Bu çalışmalar sayesinde sorunsuz soğutularak sabit sıcaklıkta çalışma şartları elde edilebilir ve yakıt pilinin kullanımı başarıyla sonuçlanabilir.

4.4.2. Su yönetiminin sağlanması

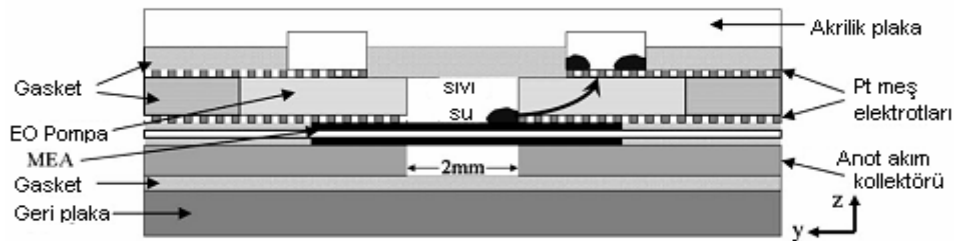
Son zamanlarda yapılan çalışmalar, PEMFC' deki su yönetiminin güvenilir ve etkin çalışma ortamının sağlanmasında önemli bir rol oynadığını göstermektedir. PEMFC hücrelerinin çoğu poliperflorosülfürik asit yapılı zarlar veya DuPont tarafından üretilen nafion zarlarını kullanırlar. Hidrolize uğrayan polimer içerisindeki anyon grupları (sülfonik asit anyonu) tarafından inşa edilen yol boyunca iyon taşıma gerçekleşir. Bu yüzden bu tür zar yapılı elektrolitlerin iyonik geçirgenliği hidrasyonun düzgün bir şekilde gerçekleşmesine bağlıdır. Difüzyon, elektroosmotik etki, buharlaşma ve reaksiyona giren gaz akımlarında meydana gelen yoğunlaşma gibi bir çok reaksiyon mekanizması ve kütle taşınımı olayları PEM hidrasyonunu etkilemektedir. Bu tür mekanizmalar bileştiğinde yeterli hidrasyonun sağlanması zorlaşmakta ve çoğu durumda hidrasyonun boyutu tahmin edilemeyen seviyelere ulaşmaktadır. Düşük akım yoğunluklarında yakıt hücresi çok az su üretir ve bu suyun ortadan kaldırılması nispeten daha kolaydır. Yüksek akım yoğunluklarında ise, daha fazla su üretilmekte, suyun elektroosmotik etkisi anodu kurutup katodu su içerisinde bırakabilmektedir. Bu durum zar yapılı elektrolitin tüm hidrasyon mekanizmasını zorlaştırmaktadır.

Katodun su içerisinde kalması, oksijen indirgeme reaksiyonunda ve suyun katoda olan elektroosmotik etkisiyle meydana gelen su üretim hızının, havaya bağlı yatay akımlar, buharlaşma ve geri-difüzyon hızı ile gerçekleşen suyun kaldırılma hızını aşmasıyla meydana gelir. Bir yakıt hücresinde üretilen su performansı ve düzgün çalışmayı engeller. Katodun su içinde kalması oksijenin reaksiyon bölgesine taşınmasını güçleştirmekte ve katalizörlerin etkinliğini düşürmektedir. Aynı zamanda bu durum performansın aşırı şekilde düşmesine yol açar ve geniş aralıklı çalışma koşullarında gözlemlenebilir. Son zamandaki çalışmalar, katodun su içinde kalması olayını daha önceden tahmin edilebileceğini ve deneysel olarak tespit edilebileceğini

göstermekte olup bu olayın bölgesel akım yoğunluğu, çalışma sıcaklığı, gaz difüzyon tabakası özellikleri, hava akış hızı, relatif nem oranı ve yakıt hücresi tasarımı gibi parametrelere bağlı olduğunu göstermektedir.

Günümüzde suyu ortadan kaldırmak için bir çok yöntem üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Bu yöntemlerden birincisi uzun ve kıvrımlı oksidasyon kanallarının tasarlanması ve bu kanallardan suyun hidrolik rezistansının gaz taşınımı ile ardı ardına yer almasıdır. Böylelikle, gaz akımları sayesinde fazla su dışarı atılabilmektedir. Bu tür bir tasarımda, çıkış yönünde suyun kapsamı kanal uzunluğu boyunca sürekli artış göstermektedir. Katodun su basmasını engellemek için uygulanan 2. bir yöntemde katot ile anot arası yüksek basınç farkı yaratarak suyu geçirgen PEM hücresinden geçmeye zorlayan anottan su boşaltma yöntemidir. Bu yöntemde katot akımları anottakilerden daha yüksek basınçlardadır ve anot kanallarındaki gazın hızı daha yüksektir. Bu yöntem etkin bir yöntemdir fakat uygulanması için nispeten yüksek basınç değerlerine (3-5 atm) ve yüksek parazitik güç üreten akımlara ihtiyaç vardır. Yaygın olarak kullanılan 3. bir strateji ise basitçe katottaki gaz akış hızını artırmaktan ibarettir. Böylelikle su buharlaşma ve yatay akım yoluyla ortadan kaldırılmaktadır. Etkifit çalışma koşullarının elde edilebilmesi, genellikle hava akım hızını stogeometrik noktadaki hızın çok üzerine çıkarılmasıyla veya katoda periyodik olarak yüksek akım hızlarındaki hava pompalamakla mümkün olabilmektedir. Bu gibi durumlarda çalışma koşullarındaki hava akım hızı stogeometrik noktadaki hızın 2-60 katı arasındadır. Bu ise enerjinin kullanımı yönünden elverişsizdir. Son zamanlarda sistemin karmaşıklığını artıran ve entegre su keşif sistemine ihtiyaç duyan vana düzenekleri ve kontrol sistemleri kullanılmaktadır. Su yönetiminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biride gaz difüzyon tabakalarının optimize edilmesidir. Gaz difüzyon tabakaları, ideal olarak, reaksiyonda üretilen gaz halindeki yan ürünlerin çıkışına engel olmadan reaksiyona giren gazlarına giren gazların reaksiyonun gerçekleştiği bölgelere taşınmasını sağlamaktır. Diğer bir su yönetimi stratejisi ise gaz difüzyon tabakaları ile katalizörler arasına sıvı suyun reaksiyon alanlarını doldurmasını önleyen hidrofobik mikropor yapılı bir tabakanın dahil edilmesinden ibarettir. Mikropor tabakaları yaygın olarak kullanılmakta ve bu tabakaların yararlarını açıklamaya ilişkin bir çok çalışma yapılmaktadır. Watanabe, elektrolit özelliklerini değiştirerek

poliperflorosülfonik zarlara kendiliğinden nemlenme özelliğini kazandırılmasını önermiştir. Bunun için elektrolit içerisinde su üretmek ve depolamaya dolayısıyla hidrojen ve oksijenin karşılıklı geçişine ve sisteme entegre edilmiş platin yapılı elektrokatalizörlere ayrıca hidroskopik partiküllere ihtiyaç vardır. 50 mikrometre kalınlığındaki bir zar tabakasının hidrolize olması için, hidrojen ve oksijenin karşılıklı geçişinin birleştirilmesinin yeterli olduğunu görmüştür. Son olarak PEMFC hücrelerinde suyun tekrar dağıtımını sağlamak için katot akış kanallarıyla birleşik, özel, hidrofilik yapılı fitil mekanizmaları konulmuştur. UTC yapılı yakıt hücreleri delikli levhaları kullanarak yeni bir su yönetimi tekniğini gelişmesini sağlamıştır. Bu pasif su yönetimi metodu, hidrolik geçirgenliğe ve suyun, su ile dolu bölgelerden kurutma bölgelerine veya tamamen sistemin dışına taşınmasını sağlayan kılcallık sistemine dayanmaktadır. Bu en son yapılan çalışmalarda ise yakıt hücresinin katodundaki suyun sisteme entegre edilmiş geçirgen bir elektroosmotik tabaka yardımı ile yakıt hücresinin dışına pompalanmasını sağlayan yeni bir su yönetimi sistemi geliştirilmiştir. Elektroosmotik pompalar az yer kaplayan, hareketsiz parçalardan ve yakıt hücresi tasarımıyla uyumlu bir yapıya sahip olan araçlardır. Bu yöntemde ayrıca elektroosmotik pompaların suyu hava akım hızını stoikiyometrik gereksinimlerin 2-3 katına çıkaracak şekilde katottan aktif olarak çıktığını görebiliriz. Bu pompalama metodu yakıt pili hücresinden elde edilen enerjinin çok küçük bir kısmını kullanarak çalıştığı bir gerçektir. Dizayn edilen yakıt pili aşağıda Şekil 4.19’ da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Elektroosmotik Pompa Sistemli Yakıt Pili

Elektroosmotik pompanın çalışma mekanizması şöyledir: elektroosmotik pompa kuru olduğunda, düşük geçirgenliğe sahip olmakta ve ihmal edilebilecek kadar miktarda bir hava geçişine imkan vermektedir. Yakıt hücresinin aktif hale getirilmesiyle birlikte, yakıt hücresinin katot kanallarında oluşan su, satürasyona

kadar, hidrofobik gözenekli pompa substratı tarafından emilir. Bu bağlamda, pompa başlangıçta kılcallık sayesinde katodun su basmasını engelleyen pasif bir su yönetimi aracıdır. Benzer koşullarda 60 dakikalık bir çalışmadan sonra pompa yüksek oranda suya doymuş hale gelmekte elektroosmotik pompanın elektrolitik devresi tamamlanmaktadır. Bu noktada elektroosmotik pompaya uygulanan gerilim, suyun katot hava kanallarından dışarı akrilik yapılı levha içerisindeki su depolarına pompalanmasını sağlamaktadır. Daha sonra su burada toplanabilir ya da aletten boşaltılabilir (buharlaştırma veya damlatma gibi pasif yöntemlerin kullanılmasıyla).

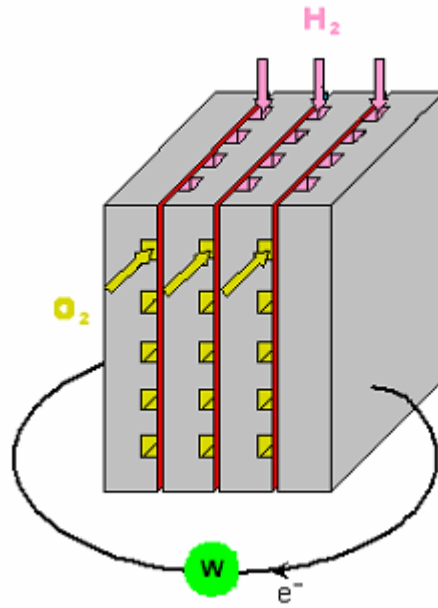
4.4.3. Maliyet sorunu

Otomotiv sektöründe içten yanmalı motorların yerini alması beklenen ve istenilen teknoloji olan PEM yakıt pillerini kısıtlayan en önemli faktör maliyettir. İçerdiği bileşenlerin üretilmesi, işlenmesi, komple sistem kurulması gibi faktörlerden dolayı maliyet sürekli artmaktadır. Maliyeti indirmek için günümüzde sürekli araştırma ve geliştirmeler sürdürülmektedir.

4.4.3.1. Maliyeti artıran en büyük etmen bipolar plakalardır

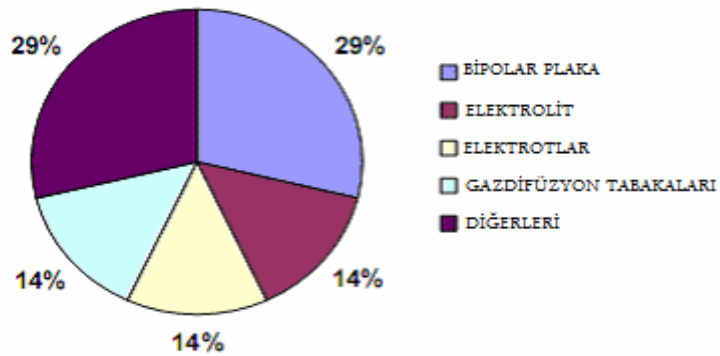
Tekil yakıt pili hücrelerinde monopolar bitiş plakaları yer almaktadır. Fakat bir yakıt pili yığımında birçok yakıt pili birbirine yapışık durumdadır. Bu yüzden monopolar bitiş plakalardan 2 tane başta ve sonda bulunmakta aradaki tüm plakalar bipolar olmaktadır. Bipolar plakaların monopolar plakalardan farkı bir tarafından H₂ ve diğer yüzeyinden ise oksidantın geçiyor olmasıdır. Plakaların işlenmesi daha zordur. Bipolar plakalar dolayısıyla bir yakıt pili yığımının ağırlık, hacim, ve masraf gibi parametreleri yönünden en değerli elemanları haline gelmektedir [39].

Şekil 4.20' de 2 monopolar bitiş plaka ve 2 bipolardan meydana gelmiş yakıt pili yığını görülmektedir.



Şekil 4.20. İki Bipolar Ve İki Monopolar Bitiş Plakalı Yakıt Pili Yığını [43]

Şekilden de görüldüğü üzere plakaların fazlalığı ağırlık ve hacim yönünden yakıt piline etkisi en büyük etmen olup bu plakaların mukavemeti yüksek şekilde inceltilmesi de masrafa yol açıyor. Şekil 4.21' de gösterilen grafikte bir yakıt piline maliyet açısından etki eden unsurlar görülmektedir.



Şekil 4.21. Yakıt Piliinde Masraf Dağılımları [39]

Şekilde görülen o ki; kendi başına tüm masrafların en büyük yüzdesini kapsayan kısım bipolar plakaların üretimleridir. Günümüzde \$ 200/kw fiyatına denk gelen tüm üretim prosesini şuanda \$35/kw ta indirmek tek amaçtır. Bu fiyatın \$10/kw lık masrafını bipolar plakaların üretimi oluşturacaktır. Dolayısıyla bipolar plakaların fiyat hedefi \$10/kw olarak belirlenmiştir. Fiyat bipolar plakalardan istenilen

zelliklerin belki en önemlisidir ama tek parametrisi değildir. Bu plakalarda önemli lde iletkenlik ve dayanıklılık gibi mekanik özellikler istenmektedir. Bu koşulları sağlamak için yapılan çalışmalar zaten fiyatı arttırmaktadır.

BÖLÜM 5. GAZ AKIŞ PLAKALARI

5.1. Bipolar Plakaların Gelişimi ve Çeşitleri

Gelişen teknoloji ve yapılan çalışmalar sonucunda bir öngörü olarak ticarete girebilmesi için bir bipolar plakanın sahip olması gereken özellikler nedir denildiğinde ortaya çıkan hedef tablosu şu şekildedir;

- Elektrik iletkenliği (>100 S/cm)
- H₂ geçirgenliği ($< 2 \cdot 10^{-6}$ cm³/cm²-s)
- Korozyon direnci ($< 16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)
- Bükülme ataleti (> 59 MPa)
- Gerilim ataleti (> 41 MPa)
- Termal kararlılığı 120 °C' ye kadar çıkmalı
- Küçük termal genişleme katsayısı
- Termal iletim katsayısı (> 10 W/mK)
- Düşük maliyet (< 10 \$/kW)
- Hızlı üretilebilme özelliği

Bipolar plakalar için ilk akla gelen materyali grafit olmuştur. Bunun nedeni çok yüksek iletkenliğe sahip olması ve materyalin kolay oluşmasıdır. Lakin bu iyi özelliklere rağmen akış kanallarının açılması ile üretim prosesleri gayet pahalı ve oluşan bipolar plakanın bükülme ataleti gayet düşüktür. Buda grafitten başka bipolar plaka materyali aranmasına en büyük sebep olmuştur. Metalik bipolar plakalar denenmiş sonrasında karbon/karbon bipolar plakalar incelenmiş ve ardından günümüzde en çok araştırma yapılan polimer kompozit bipolar plakalar amaca uygunluğu nasıldır diye denenmiştir. Bu bipolar plaka türlerinin hepsine göz attığımız zaman hangisinin daha uygun hangisinin yetersiz kaldığını görebiliriz. Her

birini ayrıntılı açıklamadan önce şu cümlelerle özetleyebiliriz; grafitin sorunu kanal açımı ve üretimi pahalı mekanik özellikleri zayıf fakat iletkenliği yüksek ve düşük ağırlığa sahiplerdir. Metalik bipolar plakalar ise yine kanal açılması yönünden masraflı fakat yüksek iletim ve mekanik özelliklere sahiptirler. Karbon/karbon plakalar yüksek mekanik özellikler ve iletkenliğe sahip fakat üretim aşamaları pahalı zaman alan ve çok aşamadan oluşan bir proses şeklindedir. Kompozit plakalar ise hepsine nazaran en masrafsız hafif sızdırmaz fakat proses zamanı biraz uzun ve iletkenlik bakımından amaçlara hedeften çok aşağıda kalmaktadır [42], [43].

5.1.1. Grafit Bipolar Plakalar

Akım plaka dizaynları ilk olarak grafit materyali taban alınarak yapılmıştır. Bunu en büyük nedenleri grafitin diğer materyallere nazaran daha düşük yoğunluğu, mükemmel korozif direnci ve yüksek elektrik iletkenlik değerlerine sahip olmasıdır. Grafitin Tablo 5.1' de önemli özellikleri ve bu özelliklerde amaçlanan değerleri verilmiştir.

Tablo 5.1. Grafit özelliklerinin amaçlanan değerleriyle karşılaştırılması [43]

	Grafit	Amaç
Elektriksel İletkenlik	110 - 680 S/cm	> 100 S/cm
Hidrojen Geçirgenliği	< 2×10^{-5} cm ² /s	2×10^{-6} cm ² /s
Yoğunluk	1.8 - 2 g/cm ³	N/A
Fiyat	> 200 \$/kW	10 - 30 \$/kW
Kalınlık	5 - 6 mm	< 3 mm
Bükülme Ataleti	< 25 Mpa	> 59 Mpa

Tabloda görüldüğü üzere bulk iletkenliği günümüz yakıt pili yığınlarında olması istenen hedefi yakalamış 110 - 680 S/cm (siemens/cm) ile 100 S/cm sınırının üzerinde kalmıştır. İçinden hidrojen yada oksijenin geçmesi halinde bu gazların geçirgenliği bakımından temel hedef 2×10^{-6} değerinin altında kalarak yine hedefi tutturduğu görülmektedir. Yoğunluğu zaten gayet düşüktür. Fakat bükülme ataleti 59Mpa dan büyük olması gerekirken gayet düşük olduğu açık şekilde görülmektedir. Kendisi gözenekli ve biraz gevrek yapıya sahip olan bu materyalde bu sorunu aşmak

için kalınlığı arttırmak yeterlidir bu yüzden 5-6 mm kalınlığında üretilmekte fakat buda bize hedeflenen 3 mm kalınlık hedefinin altında kaldığını gösterir. Bu malzemenin gevreklik ve düşük bükülme ataletinde olması üzerine kanal açılma prosesinde zaman kaybı ve masraf olarak bir sorunla karşılaşılmasına yol açar. İstenen hedef \$10/kw masraf iken \$200/kw gibi yüksek derecelere sahiptir. Pahalı olan sadece plakanın üzerine kanalların işlenmesi değil en başta grafit bloğunun üretilmesi de yüksek maliyet tutan bir prosestir. Bu blokların üretilmesi yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemine dayanır. Bu işlem haftalar sürebilir, üretim zamanının uzunluğu ve masrafı bir yana üretim sonunda çıkan mamülün yüzeyleri delikli ve biraz bozulmuş olmaktadır. Bu yüzden sızdırmazlığı ve pürüzsüzlüğü elde edebilmek için vakumla reçine dolgu prosesi uygulanır sonrasında da cilalama prosesine geçilir. Gitgide artan proses sayısına bağlı olarak masrafta çoğalmaktadır doğal olarak amaçlanan hedefin 15-20 katı kadar fazla bir üretim maliyetiyle karşı karşıya kalınır. Bu yüzden günümüz araştırmalarında bipolar plakaların üretimi için materyal arayışları başlamıştır.

5.1.2. Metalik Bipolar Plakalar

Bipolar plakaların üretimlerinde paslanmaz çelik alüminyum ve titanyum gibi malzemeler denenmektedir. Bu malzemelerin denenmelerinin nedenleri arasında iletkenlikleri ve yüksek mekanik özellikleri en cazip edici olanlarıdır. Tablo 5.2 bu metal bipolar materyaller ile grafitin karşılaştırılmaları vardır.

Tablo 5.2. Metaller ve grafitin karşılaştırılması

	Titanyum	Alüminyum	Paslanmaz Çelik	Grafit
Elektriksel İletkenlik	1500 S/cm	376,000 S/cm	10,000 S/cm	110 - 680 S/cm
Korozyon Sorunu	var	var	var	çok düşük
Yoğunluk	4.54 g/cm ³	2.70 g/cm ³	8.00 g/cm ³	1.8 - 2.0 g/cm ³
Termal İletim	17.2 W/mK	205 W/mK	16.3 W/mK	N/A
Kalınlık	1 - 2 mm	1 - 2 mm	1 - 2 mm	5 - 6 mm
Geçirgenlik	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir	ihmal edilebilir
Fiyat (\$/lb)	4,50	2,00	0,15	0,50 - 1,00

Tabloda ilk bakıldığında göze çarpan değerler kalıktır. Her üç metal malzemede de 1-2 mm olan hedefe ulaşılmıştır. İletkenlik bakımından grafitten daha iyi durumdadırlar ve sızdırmazlık bakımından ihmal edilebilir ölçülere sahiptirler. En büyük sorun olarak karşımıza çıkan özellikleri korozyona karşı dirençlerinin az olmasıdır çünkü bu yakıt pili yığnında kullanıldıkları takdirde uzun ömürlülüğe direk etki eden bir özelliktir. Bu yüzden yüzeylerin paslanmaya karşı korunması için bir kaplama ile kaplanması şarttır. Bu kaplamanın da iletkenliği etkilememesi kimyasal ve mekaniksel olarak çevre şartlarına karşı istikrarlı yapısını koruması gereklidir. [41] [43]

- Paslanmaz çelik;

Tablodan görüldüğü üzere grafitten daha yüksek elektrik iletkenliğine sahip fakat korozyon problemi olan bunun yanında yoğunluğu fazla olsa da kalınlığı az olduğundan fazla ağırlık yönünden etki etmeyen, sızdırmaz yapıya sahip ve en önemlisi tablodaki her malzemededen en ucuz üretim masrafına sahip olan bir materyaldir.

Paslanmaz çelik kütle üretim tekniğine tabidir. Bipolar plakalar yüksek kaliteli olarak haddeleme ve yığın basma yöntemiyle üretilmektedir. Korozif etkilerin sonlanması açısından üzerine bir kaplama yapılması şarttır. Maliyeti zora sokan tek yön oksit tabakasının indirgenmesi kontrol edilmesidir. PEM yakıt pillerinde Pt karıştırılması tekniği ile iyon süzümünün korunması ile düşük maliyet açısından gelişimi sağlanmıştır, araştırmalar daha da devam etmektedir. [48]

- Titanyum;

Titanyum bipolar plakaların gereksinimlerini karşılayabilecek birçok özelliklere sahiptir. Hatta paslanmaz çelikten daha uygun olabilir. Yoğunluğu grafitten %55 daha hafif olup iyi mukavemetini sürdürebilir ve kolayca işlenebilir. Termal iletimi harika iletkenlik bakımından grafitten 30 kat üstün mekanik özellikleri kuvvetli ve sızdırmazdır.

Titanyumun üretim oranı paslanmaz çeliğe nazaran daha azdır çünkü üretimde 2 tane proses içermektedir. Öncelikle oksit cevherinden $TiCl_4$ olarak üretilir ve alüminyuma

daha sonra indirgenir. Paslanmaz çelik gibi kimyasal reaktif olduğundan korozif sorunlara maruz kalabilir bu yüzden paslanmaz çelikler gibi kaplama yapılması şarttır. Bunun sonucunda pahalı ve uzun süren bir prosese sahip olduğu gerçeğine varılır.

- Alüminyum

Alüminyum iyi mukavemet özelliğine, basit üretim ve titanyumun %60 ı kadar az yoğunluğa sahip kullanışlı bir malzemedir. Bulk iletkenliği titanyumdan daha yüksek olup, termal iletim yönünden diğerlerine nazaran eşsizdir. Alüminyumun materyal fiyatı azdır. Alüminyum bipolar plakalar kalıba dökme, makineyle işleme veya aşındırma yoluyla üretilirler. Alüminyum üzerinde elektriksel izoleye sebep olan oksitlenme yüzünden iyon sıçratma veya kimyasal gaz çöküntüsü (CVD) yöntemiyle kaplanmaktadır. Bu proseslerin ikisinde de yüksek sıcaklığa gereksinim duyulur ve demirbaş ekipmanların pahalı olmasından dolayıyla proses fiyatı artmasına neden olur.

Yukarıda anlatılanlara dayanarak metal bipolar plakaların tek sorunu korozif etkidir. Kaplama yapılmak zorunda kalınmıştır ve kaplamada gayet pahalı bir prosese ihtiyaç duyar. % 100 kaplama yapılmadığı takdirde hemen bozulmaya yahut paslanmaya yüz tutan bu plakalar için önerilen ve üzerinde çalışılan yöntem yüzeyi nitrit bir tabakayla kaplama yöntemidir. İlk olarak yüksek sıcaklıklarda yapıldığı için pinhola kusurları beklenemez. İkinci olarak nitritleme pahalı değildir. Ve son olarak dolgu kalıp gibi metal şekil verme yöntemiyle son şeklin verilmesi prosesi de maliyeti bakımından zorluk çıkarmaz. Metal bipolar plakaların piyasaya sürülmeleri için korozif etkilerinin azaltılması ve şuan amaçlanan hedeften tam 6 kat daha pahalı olan üretim proseslerinin ucuzlatılması şarttır.

5.1.3. Karbon/Karbon Bipolar Plakalar

Karbon/karbon plakalar gözenekli karbon fiber malzemelerden geliştirilmiştir. Karbon, metal yüzeyine onu hermetik (hava geçirmez, sıkı kapalı) yapması için mükemmel kalite ile işlendiği chemical vapor infiltration (CVI) yöntemi kullanılır.

Karbon/karbon plakalar yüksek bulk iletkenliğine (200 S/cm) ve düşük yoğunluğa (0,969 g/cm³) sahiptir. Karbon/karbon plakalar genel olarak şu özelliklere sahiptirler;

- 1- Grafitin yarısı kadar yoğunluk
- 2- Çok yüksek elektriksel iletim
- 3- Çok düşük pil direnci
- 4- Gaz sızdırmaz yapı

Fakat karbon/karbon bipolar plakaların proseslerinin gerçekleştirilmesi çok zaman ve masraf alan bir iştir. Grafit tozlu yahut karbon fiberli fenolik reçineden oluşan iletken dolgu ile kaplanması gerekir [47].

Karbon fiberler karbon/karbon plakaların üretiminde en genel iletken dolgu çeşididir ve çamur şeklindeki fenolik reçine ile birleştirilmektedirler. Fiber: fenolik reçine oranı 4:3 şeklinde olur. Fenolik reçine bağlayıcısı geometrik istikrarı ve dayanımı sağlar. Üretimi kısaca şöyle anlatılabilir:

İzotropik olarak ön hazırlanmış materyal birkaç dakika 150 °C' de iyileştirilir. Yüzey delikliliği azalması ve sızdırmazlığın sağlanması için fenolik reçine doktor bıçakları ile yüzeye yaydırılır. Yüzeyler sonrasında CVI tekniği ile doldurulur. Bu teknik yaklaşık 1400-1500 °C' de uygulanır. Fiberlerin yüzey kenarlarını hermetik yapması için düşük basınçta karbon verilir. CVI tekniğinde karbon dağılımı net olarak uniform olmadığından %5 ten küçük hafifçe eğilmeye meyilli bir plaka haline gelir.

Genelde bu plakaları doldurmak için karbon fiberler kullanılsa da çoğu zaman grafit tozlarının da kullanıldığı görülmektedir. Ön şekillendirme esnasında vakım kalıplama yapılması yerine 1:1 / grafit tozu:fenolik reçine oranında bir karışım düşük sıcaklık ve basınç altında basınçlı vakumlama yapılarak oluşum tamamlanır. Ek olarak karbonizasyon tekniği CVI tekniği yerine yapılan bir prosestir. Karbonizasyon ön işlemi olarak gaz sızdırmaz bir ortamda yaklaşık 1000 °C civarına kadar ısıtılır ve reçinenin camsı bir forma girmesi sağlanır. Korozyonun azaltılması geçirgenliğin indirgenmesi elektriksel iletkenliğin ve termal iletimin geliştirilmesi için 2100 °C' ye kadar ısıtmak gerekir ve böylelikle karbonlar grafit haline dönüşür [43], [41].

Bu iki teknikte de geride son işlem olarak kanalların işlenmesi prosesi kalır. Yaklaşık bulk iletkenlikleri 200-300 S/cm bükülme ataletleri ise 175 MPa kadar olur.

Karbon/karbon bipolar plakalar yine iletkenlik, atalet, sızdırmazlık, yoğunluk gibi özellikleri çok iyi olmasına rağmen piyasaya sunulması için gereken hedefin çok üstünde bir masrafta proses maliyeti içermektedirler. Otomotiv sanayinde kullanıma geçmesi için çok acil bir şekilde fiyatlarının indirilmesi gerekmektedir.

5.1.4. Polimer Kompozit Bipolar Plakalar

Metalik bipolar plakalarda kanala açma ve makineyle işleme prosesleri, karbon/karbon plakalarda ise CVI proseslerinin çok fazla maliyet oluşturması günümüzdeki araştırmaların kompozit bipolar plakalar üzerinde yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Bipolar plaka yapımında kullanılmak üzere 2 çeşit polimer reçine mevcuttur; termoplastikler ve termosetler.

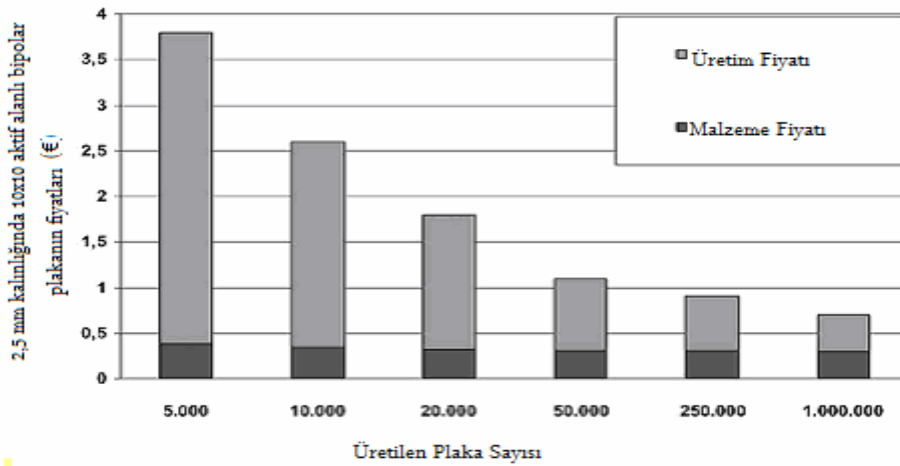
Termosetler; Bipolar plaka yapımında olası termoset çeşitlerinden en çok epoksi ve vinil esterler tercih edilir. Proses boyunca düşük vizkoziteye sahip olmaları yüksek seviyede iletken dolgularla yüklenebilmesini sağlar. Termosetler güçlü ve sert malzemelerdir fakat ısıtılarak şekil verme işlemi uygulanabilir. Termoplastikler kristalizasyonun oluşması için zamana ihtiyaç duyarlarken, termosetler de ısıtılma sonrası soğuma yapılması beklenilmeksizin sıcak halde kalıplama işlemine geçilebilir buda prosesdeki zaman kaybını azaltır. Epoksi reçineyi temel alan bipolar plakalar 60-140 °C sıcaklıklarına arasında değişen bir ısıtılmaya tabi tutulur. Grafit tozlarını, iletken dolguları ve reçineyi içine alan karışım yaklaşık 8 saat fırında bekletilir. PEM membranı ile elektriksel temasta bulunmaması açısından alana özel kaplama yapılmalıdır. Böylece yığında gasket kullanmadan sızdırmazlığın ve korunaklılığın sağlanması vuku bulur. Elektriksel iletkenliğinin 3 S/cm gibi bir düşük değere sahip olması, uzun fırında ısıtma süresi ve mekanik davranışlarının kestirilememesi gibi sorunlardan ötürü fazla tercih sebebi değildir.

Vinil esterle üretilen bipolar plakalar, epoksi plakalara nazaran daha iyi özelliklere sahiptirler. Proses zamanları daha düşüktür. Bu vinil ester kullanılan plakaların bulk

iletkenlikleri %75 grafit yükleme yapılmaması halinde 85 S/cm değerlerine ulaşabilir ki buda amaçlanan hedefe yakın ama aşağıda bir değerdir. Fakat en fazla çıkılabilen bükülme ataleti değeri 38MPa olup amaçlanan değerin epey aşağısında kalmaktadır. Dolayısıyla termoset bipolar plakaların üretimi için yapılan araştırmalar daha çok mekanik davranışları geliştirme açısından ele alınırlar [41].

Termoplastikler; Karbon fiberler ya da cam fiberler bazı termoplastiklerle kullanılır, ama çoğunlukla yüksek yükleme seviyesine sahip grafit tozunun küçük ağırlık yüzdesiyle birleşerek bu kullanım gerçekleşir. Bu bileşikler çoğunlukla, zayıf akış karakterlerine bağlı olarak basınçlı kalıplamaya gereksinim duyarlar, fakat enjeksiyon kalıplama, karbon fiberleri içeren polimer bileşikleriyle az da olsa kullanılır [40], [41], [43].

Bipolar plaka bileşiğinin fiyat gereksinimleri, sürecin optimize edilmesi ve kısa ve ucuz bir proje planı edinilmesiyle giderilebilir. Gaz dağıtma kanalları, basınçlı kalıplama, enjeksiyon kalıplama veya ikisinin birleştirilmesiyle oluşturulabilir. Bu, ayrı ve pahalı talaşlı imalat aşamasını elimine eder. Buna ek olarak polimer bileşikleri, geleneksel grafit ve metal plakalardan daha ucuz, daha düşük ağırlıklı ve daha rahat bir imalat için avantajlar sağlar. Her ne kadar polimer bileşiklerinin hammadde fiyatları grafit ve metallerle karşılaştırılabilirse de, bu bileşikler çok pahalı kaplama ve dolgulama prosedürleri içermedikleri ve daha ucuz kalıplama aşamalarına uyum sağladıkları için ekonomik olarak daha uygundur. Aşağıdaki Şekil 5.1' de örnek bir kalıplama prosesinin fiyat grafiği mevcuttur [38].



Şekil 5.1. Örnek Bir Kalıplama Prosesinin Fiyat Grafiği

Kompozit plakaların özellikleri, iletken dolguların çeşidini ve miktarını da içeren bir çok faktöre bağlıdır. Ayrıca, iletkenlik ve mekanik dayanım arasında da genellikle bir zıtlık vardır. Grafit, plakaların yüzeyini birbirlerine bağlayan iletken bir bağ sağlar, fakat bu plakaların kırılgenliğini artırır. Elektrik iletimi; grafit boyutuna, dağıtımına, ve polimer reçineyle birlikte bir homojen karışım elde etme yetisine bağlıdır. Elektriksel özellikler, grafit veya karbon taneciklerin miktarının artışıyla gelişim gösterir ki; bu gelişim sırasında mekanik özellikler düşüşe uğrar, bu yüzden bu bileşimde bir uzlaşma gereksinimi vardır. Kompozit plakalar en az %50 en fazla %80 grafit içerirler. Bu iki değer arasında grafit miktarı değiştirilip en optimum durum yakalanılmaya çalışılır. Çünkü iletkenlik azaldıkça ancak bükülme ataleti inmeye yüz tutar.

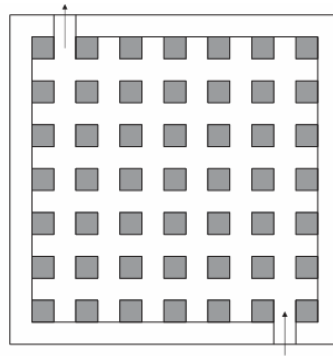
Kısaca bu kompozit bipolar plakalar masraf yönünden \$10/kw değerini yakalayabilmiş fakat mekanik özellikler yada elektriksel iletkenlikleri ile sınıfta kalmışlardır. Günümüzde yapılan çalışmalar bu maliyeti düşük plakaların kullanıma uygun özelliklere ulaşmasını sağlamaya yöneliktir [43].

5.2. Bipolar Plakaların Yüzey İşlemlerinde Tercih Edilen Desenler

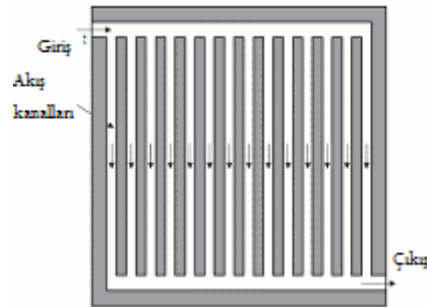
Günümüzde plaka üretici firmaların yaptıkları araştırmalar sonucu sıcaklık ve akışın aktif alana dağılımlarını en iyi sağlayan akış kanalı desenleri aşağıdaki şekillerde belirlenmiş ve ortaya konmuştur. Bu özellikleri içeren desen işletme fiyatlarının da

uygun olması gerekir dolayısıyla en optimum fiyat ve aktif özelliklere sahip olan plakanın kısa sürede üretilebilme şartına göre bu şekiller tercih sebebi olmuştur.

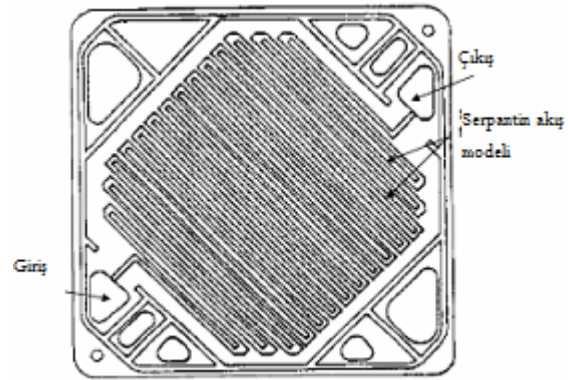
1. İğne tipi akış alanı
2. Seri-paralel akış alanı
3. Serpantin akış alanlı
4. Entegre akış alanlı
5. İnterdijitasyonlu akış alanlı



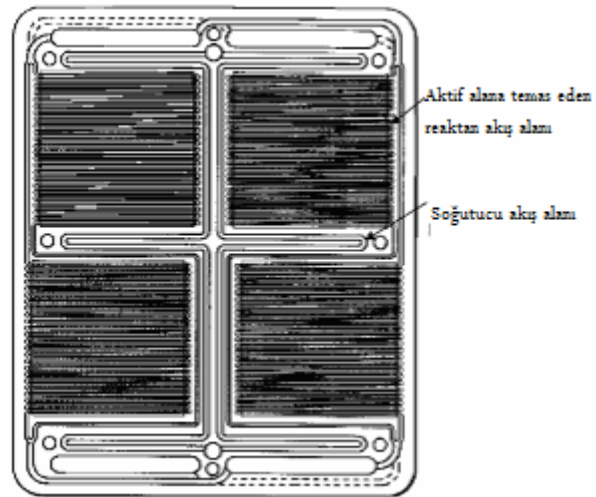
Şekil 5.2. İğne Tipi Akış Alanı



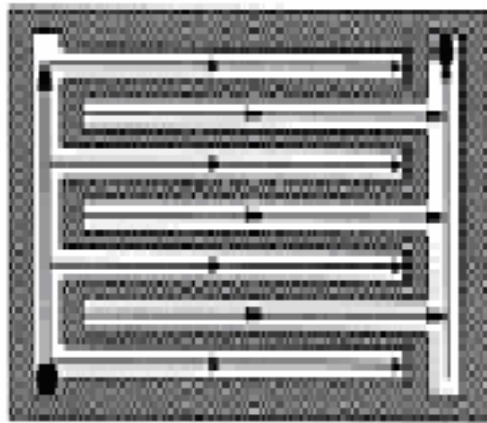
Şekil 5.3. Seri-Paralel Akış Alanı



Şekil 5.4. Serpantin Akış Alanı

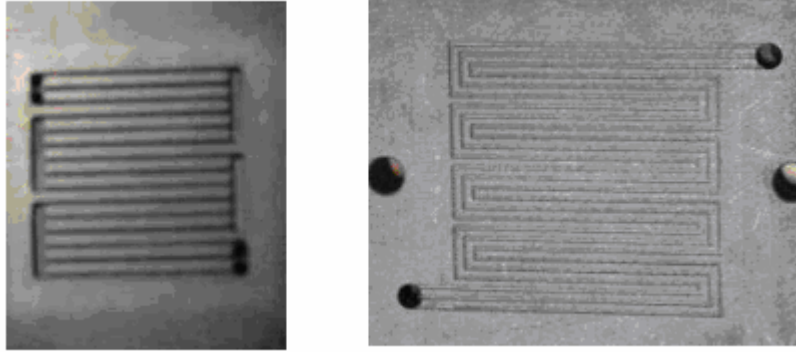


Şekil 5.5. Entegre Akış Alanı



Şekil 5.6. İnterdijitasyonlu Akış Alanı

Bu plakalar geometri açısından kendi aralarında farklılık gösterebilirler. Örnek olarak serpantin akış kanallı bipolar plakalar tek yollu, çift yollu, üçüz yollu olmak üzere farklı varyasyonlarla üretilmektedirler (Şekil 7.7) [44].



Şekil 5.7. İki Yolu Ve Üçüz Yollu Serpantin Akış Alanlı Bipolar Plaka Örnekleri

5.3. Plakaların Kanal Boyutlarının Belirlenmesi

Dinamik su dengesi ve yönetimi yakıt pili dizayn ve işletimine tesir etmekte ve direk performansını ve ömür uzunluğunu etkilemektedir. Su dengesi ve yönetiminin önemi polimer membran elektrolitin sürekli performans ve uzun ömürlüğü için sürekli hidrasyon gerektiren yakıt pillerinde kullanılmasına dayanır, sürekli işletim şartlarında membran hidrasyonunun garantisi hem anota hem katoda tamamen nemli reactant gaz akışı desteği ile büyük bir başarı oranı ile sağlanmıştır. Halbuki su katotta elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşturulur ve su anottan katoda elektrolit membranının içinden elektroosmatik çekme etkisiyle transfer olmaktadır. Suyun transferi basıncın ve konsantratin yerel radyanından ötürü oluşmaktadır. Sonuçta eğer su pilden(katottan) uygun bir şekilde transfer olmazsa, akışkan su taşması meydana gelebilir. Su taşması yakıt pilinin performansına kararsızlık, tekrarsızlık ve sağlıksızlık olmak üzere etkide bulunur. Suyun fazla olması ya da az olması her türlü, pilin performans ve ömrünü etkilediğinden dolayı su yönetimi hassas bir konu haline gelmiştir.

Su idaresi sorununu çözmek için bir takım aktif ve pasif metodlar üretildi. Fakat bunların en başarılı olanı akış alanı levhalarının üzerine akış kanalları dizayn etmektir.(1,7,8). Akış kanalı düzeninin üretilmesinden öte endüstriyel standart olarak belirtilen serpantin akış kanalı düzeni en bilinen ve kullanılan türdür ki, aynı dizayn koşullarında serpantinli akış kanallı PEM yakıt pillerinde en iyi performans, dayanıklılık ve güvenilirliğe sahip olanıdır. Bunun yanında serpantin akış kanalları, akış kanalı yapılandırmasındaki en ideal fikir değildir ve birçok probleme sahiptir. Öncelikle, uzun tepki veren akış yolu ile sonuçlanır, büyük basınç düşüşlerine ve katot hava deposuyla bütünleşen güçlü parazitik güç düşüşüne sebep olur (yaklaşık %35 çıktı gücünün üzerinde bir değer). İkinci olarak, akış kanallarının girişinden çıkışına kadar olan mesafede olan etkileşim konsantrasyonunun önemli ölçüde düşüşüne sebep olur ve bu sonuç büyük boyuttaki hücrelerdeki Nernst kaybının da nedenidir. Hepsinden daha önemlisi, gaz kaçağı ve akış kanallarındaki gaz toplamıyla yol boyunca oluşan fazla miktardaki sıvı su yüzünden kanal çıkışında sıvı su taşması meydana geldiği sırada, bu serpantin akış kanalının kullanımı kanal girişindeki zar dehidrasyonuna sebep olur.

Bütün bu konular, küçük hücreler için iyi performans başarısı, büyük boyuttaki aynı hücreler için düşük performans başarısı ve PEM yakıt pilleri için yeni kurallar oluşturmadaki zorluk için sorumlu tutulma gibi fenomenlere yol açar. Araştırmacılar tarafından fark edildiği üzere, her bir serpantin akış kanalındaki etkileşim gazının nem oranının %100 den az olması, düşük akım yoğunluğundaki kayba yol açar ki bu da zar dehidrasyonunun göstergesidir. Kuru reaktantlar için ya da %100 den az nem oranına sahip işlemler için olan akış alanları için düşük hücre performansının ve yüksek platin miktarının fiyatı kadar önerilmektedir, daha doğrusu istenmektedir. Aynı zamanda, akış kanalı düzeninin yanında, kanal boyutlarının ve diğer hücre içeriklerinin suyun yer değiştirmesinde ve hücre performansında etkili olduğunun da önemle belirtilmesi gerekmektedir.

Soğutucu akış kanalları, anot ve katot reaktant gaz kaçakları kadar aynı olmasa da, önemli oranda aynı miktarda saklanır. Bunun yanında, reaktant gaz kaçakları ve soğutucu akış için olan serpantin akış kanalları, kanal girişinde düşük ısı alanları, kanal çıkışlarında da yüksek ısı alanları oluşturur. Bu akış kanallarındaki ısı eğilimi,

sadece hücre performansını etkilemekle kalmaz, su yönetimini karmaşılaştırır ve termal yönetim ve hücre mühürlemesinde zorluğa neden olur. Bütün bunlar şunun için gerçekleşiyor ki, bütün yakıt pilleri, tüm pil aynı ısıdayken en iyi performansı gösteriyor ve yüksek ısı, hücre çeperi etrafındaki materyallerin mühürlenme ömrünü kısaltıyor. Buna ek olarak, ideal akış kanalı; reaktantların ortak konsantrasyonunu sağlamalı, elektrot yüzeyinde ortak ısı sağlamalı, parazitik kayıpları minimize etmek için kanal girişinden çıkışına kadar olan alanda düşük miktarda basınç düşüşleri sağlamalı, kanal girişindeki zar dehidrasyonundan kaçınmalı, kanal çıkışındaki hücrelerde meydana gelen su taşmasını önlemek için elektrot gözeneklerindeki sıvı suyun normal şekilde yer değişmesi için bir mekanizma sağlamalı. Bu çalışmada kanal düzenini, konfigürasyonu, kanal kesit alanını ve kanal uzunluğunu içeren PEM yakıt hücreleri için olan akış kanallarının dizaynı için yeni metotlar geliştirilmiştir.

5.3.1 Akış kanallarının dizaynı

Bipolar plaklar için çok çeşitli şekilde gelişmiş ve patentli akış alanı planları bulunmaktadır fakat açık literatürde dizayn prosedürüyle veya kanal uzunluğu ve çapraz bölgelere ait boyutlarla alakalı basıncı en iyi şekilde düşürerek akışı iyileştirmek amaçlı çok fazla bilgi bulunmamaktadır.

Bu bölümde, akış dizaynı için genel bir prosedür olarak akışın dikdörtgen biçimli borulardan geçiş sisteminin temelleri, aktif alanda PEM yakıt hücrelerinin tanımlayıcı örnekleriyle açıklanacaktır. PEM yakıt hücrelerinin işletme koşulları dizayn prosesinin içerisinde bulunmak zorunluluğundadır.

5.3.2. Kanal yerleşimi: genel

Kanal dizaynında ilk ve en önemli koşul akış kanalı yerleşimi ve konfigürasyonudur. Literatür içeriğinde ve deneysel bilgilerde, birçok paralel akış kanalının seriler şeklinde bağlanması olarak açıklanabilen kıvrımlı kanalların yerleşimi; mükemmel hücre performansı ve suya dayanım kabiliyetini beraberinde getirir. Bundan dolayı kıvrımlı akış kanalları bu çalışmada dizayn prosedürüyle bağlantılı açıklanacaktır.

5.3.3. Çapraz bölge kanalları: şekil ve boyut

Bir akış kanalı çapraz bölgenin şekli için sonsuz sayıda seçenek barındırabilir. Basit dikdörtgen veya kareden üçgen piramit, tripazoidal, yarım daire şekline kadar bir çok farklı geometride çalışılabilir. Konveksiyonel bipolar plakalar için malzeme olarak genellikle grafit kullanılır, sert ve kırılabilir olduğu için akış kanallarını makineyle işlemek zordur.

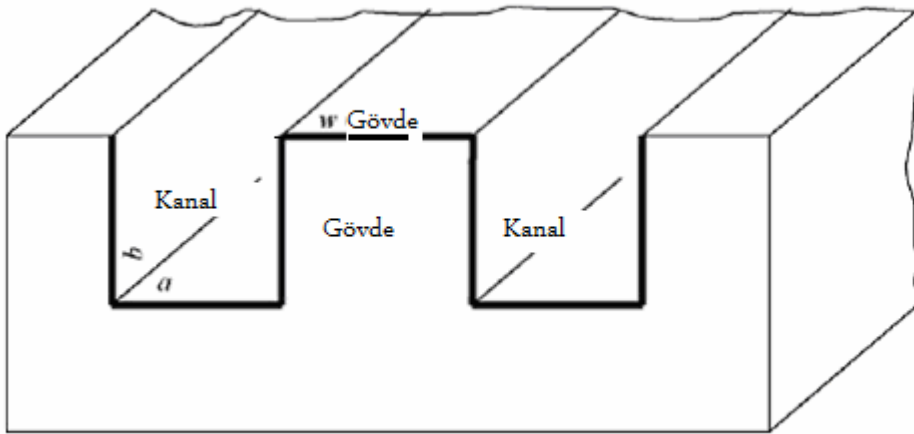
Sonuç olarak akış kanalı imali zaman alıcı ve pahalı bir süreçtir ve büyük miktarlarda tamamlanmış bipolar plakalar üretmenin tutarı PEM yakıt hücresi istif tutarını önemli ölçüde etkiler.

Tutar ve fabrikasyon kanalı dayanımı göz önüne alındığında çapraz bölge kanal geometrisi kare veya dikdörtgen seçilmelidir. Bu geometrilerin akış kanalı dizayn prosedüründe en uygun geometrilerdir. (Şekil 5.8)

Kanal genişliği olarak tanımlanan 'a'; aktif hücre yüzeyine reaktif gaz çıkışını göz önüne alarak belirlenir ve kütle transferi için ideal olan genişliğin fazla tutulmasıdır. Kanal ve alan genişliği 'w' arasındaki mesafe elektron transfer ihtiyacına bağlı olarak tasarlanır ki elektron transferi için geniş bir tasarım her zaman daha avantajlıdır.

Elektron transferi için geçerli iki proses ve reaktif gaz ve/veya katalizör yüzeyler elektrot yapım yöntemlerine göre özelliklerde değişim gösterirler ki bu özellikteki yüzeyler gaz –difüzyon yüzeyleri olarak adlandırılırlar.

Kanal derinliği 'b', akış rejimi ve koşulları, kanal uzunluğu, basınç düşüş bölgeleri vs. temel alınarak belirlenir. Bu nedenle dizaynda veya akış kanalı boyutlarını seçimi için hücre çalışma koşulları hücrenin yapısal parametreleri kadar iyi olmalıdır. Tipik olarak GDL bipolar plaka malzemeleri kontrollü biçimde yavaş reaktif gaz transferi sırasında yüksek elektrik iletkenliğine sahiptirler. Bu nedenle alan genişliğinin kanal genişliğine oranı genel olarak 0,8–1,0 oranları arasında değişir [45].



Şekil 5.8. En Uygun Kanal Şekli (kare kesit)

5.3.4. Kanal uzunluğu hesabı

Yakıt pillerinin akış kanallarındaki gibi iç akışlarda reynold sayısı geleneksel yolla tanımlanır:

$$\text{Re}_{D_h} = \frac{\rho V D_h}{\mu} \quad (5.1)$$

Burada ρ yoğunluk, μ akış kanalındaki gazın viskozitesi ve V kütleli kanalındaki ortalama hızıdır, ve şöyle ifade edilir:

$$V = \frac{\dot{m}}{\rho A_C} \quad (5.2)$$

Burada ise \dot{m} kanaldaki kütleli debi, D_h kanalın hidrolik çapıdır. Dairesel olmayan kanal yüzey alanı akış kanalı için mesela dikdörtgen kesitli kanal için D_h şöyle bulunur. (Şekil 5.8' de dikdörtgen kesitli kanal mevcuttur).

$$D_h = \frac{4A_C}{P} \quad (5.3)$$

Yüzey alanı kenar uzunlukların çarpına eşittir.

$$A_c = ab \quad (5.4)$$

ve ıslak çevre ise şöyle ifade edilir:

$$P = 2(a + b) \quad (5.5)$$

Akışın laminar akış bölgesinde kalmasını garantilemek için reynolds sayısının 2000 civarında tutmak gerekmektedir. Diğer taraftan uygun akış ısı yayılımını sürdürebilmek için 100 ve yukarısında tutmak gerekir. Laminar akış için, hidrodinamik giriş uzunluğunu gösteren bir bağıntı kabul edilmiştir:

$$\frac{L_e}{d} \approx 0.06 \text{Re} \quad (5.6)$$

Evvelden bahsettiğimiz gibi akış kanalı yüzey alanı ölçüleriyle tipik tarzda küçüktür, 1mm x 1mm ya da daha küçük boyutlardır, ve tipik tarzda uzundur 1 metre ve daha uzunda olabilir. Bu nedenle reynolds sayısı yüksek mertebelerde olduğu için akış kanalı dizayn hesaplamalarında giriş bölgesi ihmal edilebilir.

Akışkanlar mühendisliğinde basınç düşümü kanalın uzunluğu olan L parametresi ile şu ifadedeki gibi gösterilir:

$$\Delta p = f \frac{L}{D_h} \frac{\rho V^2}{2} \quad (5.7)$$

buradaki f sürtünme faktörü olarak adlandırılır ve kare kesit alanlı kanallarda da sürekli gelişen laminar akım için şu ifadeyle temsil edilir:

$$f = \frac{56.91}{\text{Re}_{D_h}} \quad (5.8)$$

5.7 denkleminde yerine koyar ve 5.1 ile 5.5 denklemlerle birleştirecek kare kesit alanlı akış kanallarındaki akış için basınç düşümü şöyle yazılabilir:

$$\Delta p = 28.455 \left(\frac{\mu m}{\rho} \right) \left(\frac{L}{a^4} \right) \quad (5.9)$$

Burada ki kanalın uzunluğu belirtilebilir yine kare kesit alanlı kanal için (a=b):

$$L = \frac{\Delta p \rho a^4}{28.455 \mu m} \quad (5.10)$$

Benzer şekilde dikdörtgen kesit alanlı kanal için uzunluk:

$$L = \frac{8 \Delta p \rho (ab)^3}{C \mu m (a+b)^2} \quad (5.11)$$

Bura da ki C kenar oranı bir fonksiyonudur “a/b” tabi ki dikdörtgen kesitli kanallar içindir ve literatür de kullanılmaktadır ayrıca şu eşitlik mümkündür.

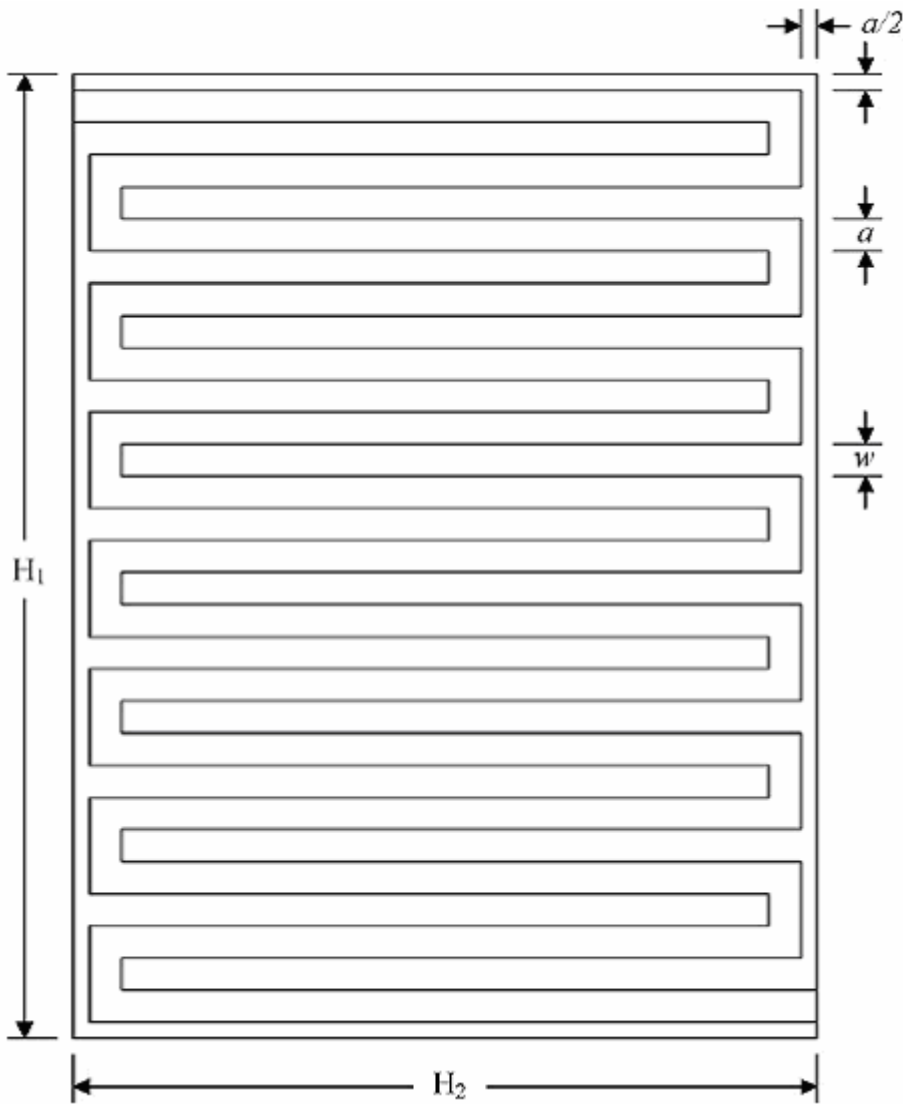
$$C = f \text{Re}_{D_h} \quad (5.12)$$

Bu şekilde akış kanalı uzunluğu denklem 5.10 ve 5.11 den yararlanılarak bulunabilir eğer kanal yüzey alanı ölçüleri, yakıt pilinin işletim şartlarında basınç düşümü kadar iyi bir şekilde yakıt piline uygulanan reaktantın kütleli debisi de biliniyorsa.

Kanalın yüzey alan ölçüleri önceki bölümünde karar verilmişti.

5.3.5. Kanal yerleşiminin geometrisi

Şekil 5.9’ da ki gibi kenar uzunlukları H_1 ve H_2 olarak aktif alanı belirlenmiş bir PEM yakıt pili düşünelim. Basit bir serpantin akış kanalı aktif pil alınının iç tarafından $a/2$ kadar mesafelerde dönerek ilerler ($a/2$ tüm çevreden sınırında).



Şekil 5.9. Serpantin Akış Kanallı Plaka Çizimi

Hatırladığımız gibi a kanalın eni ve w ise kanalların arasındaki yerin eni olarak tanımlanmıştı. Önceden gösterdiğimiz gibi söz konusu serpantin akış kanalı birbirine bağlanmış birçok kanal serisi olarak düşünülebilir, serpantin kanalları için bu birbirine bağlanmış kanalların sayısı dönüşlerin sayısına eşittir. Toplam kanalın boyu tüm paralel bağlanmış bu kanalların boylarından oluşur, kanal dönüşündeki ya da

bağlantı kısımlarındaki uzunluk ekstra kanal uzunluğu olarak giriş ve çıkış bölgeleriyle birleştirilir. Ve geometrik olarak şöyle ifade edilebilir:

$$L = (H_2 - 2a)n_{ch} + (w + a)(n_{ch} - 1) + 2a \quad (5.13)$$

n_{ch} serpantin kanalının dönüşlerinin sayısıdır, ve aktif pil alanının kenar uzunluğu H_1 olarak düşünecek olursak n_{ch} yi yine geometrik olarak bulabiliriz:

$$H_1 = an_{ch} + w(n_{ch} - 1) + a \quad (5.14)$$

Ya da;

$$n_{ch} = \frac{H_1 - a + w}{a + w} \quad (5.15)$$

başka bir taraftan, toplan kanal uzunluğu denklem (5.11) ve (5.13) eşitlenir ve bu koşul ile kanalın derinliği olan b parametresi de sağlanır.

5.3.6. Dizayn hesaplamalarının prosedürü

Dizayn hesaplamaları pilin aktif ölçülerinin (H_1, H_2), ve pilin çalışma koşullarının (sıcaklık, basınç, hem hidrojen hem de oksijen için stegeometri ve bunların yanında pilin akım yoğunluğu) belirlenmesiyle başlar. Uygun basınç düşüm ihtiyacı hesaplanır, ikinci adım kanal genişliği a ' nın ve kanal arası yerlerin genişliği olan b ' nin seçimi gelir (w/a oranının seçimi, pilin mekanik bütünlüğünün yanında kütle ve elektron transferinin önemine ilişkin düşünülmesine dayanır). Kanal derinliği b , toplam kanal boyunun denklem 5.11 ve 5.13' ün birbirlerine eşitlenmesiyle bulunur. Akış reynold sayısının hakikaten laminar bölgede kaldığını kontrol etmemiz şarttır bu dizayn hesaplamalarının prosedürü kolay gibi görünse de, gerçekte iterativ hesaplamalara ihtiyaç duyarız bir çok nedenden ötürü. Birincisi; akış kanalındaki basınç düşüşü sadece sürtünmeye bağlı kayıplarla oluşmuyor, lakin kanalın dönüşlerinde oluşan suyun akış yönünün değişmesiyle doğan küçük kayıplarda vardır. İkincisi; sürtünme kayıp katsayısı f , reaktant gazının elektrotta kimyasal

reaksyon amacıyla girmesi ve su buharının elektrot yüzeyine dışardan gelmesiyle elektrot yüzeyinde oluşan kütle emiliminden ya da enjeksiyonundan (içeri alınma) etkilenir. Üçüncüsü; elektrotta oluşan net bir miktar su dinamik su transferi ve elektrokimyasal reaksiyonlardan etkilenir, ve bunu hesaplayabilmek baya bir efor gerektirir. Bütün bu etkiler birçok dizayn ve çalışma koşullarına bağlıdır, mesela kullanılan elektrotun özelliklerine (kalınlık, deliklilik oranı, hidrolik geçirgenliği...), çalışma sıcaklıklarına, basınçlarına, stegeometrisine, akım yoğunluğuna vb. Bu yüzden spesifik PEM yakıt pili yada yığın dizaynı ve işletimi için öncelikle genel teori formüle edilir, sonrasında spesifik modifiye düşünceler irdelenir [45].

BÖLÜM 6. GRAFİT SON PLAKANIN AKIŞ VE YAPISAL ANALİZİ İLE ÖMÜR HESABI

Bu çalışmada amaçlanan yakıt pilinin anot tarafında H₂ gazının geçtiği son plakanın gerçek akış modelinin çıkartılması ve çıkan gerçek basınç dağılışının yapısal analizde kullanılması suretiyle sıcaklık ve basınç etkisiyle deforme olan plakanın incelenmesi ve ömür analizi yapılmasıdır.

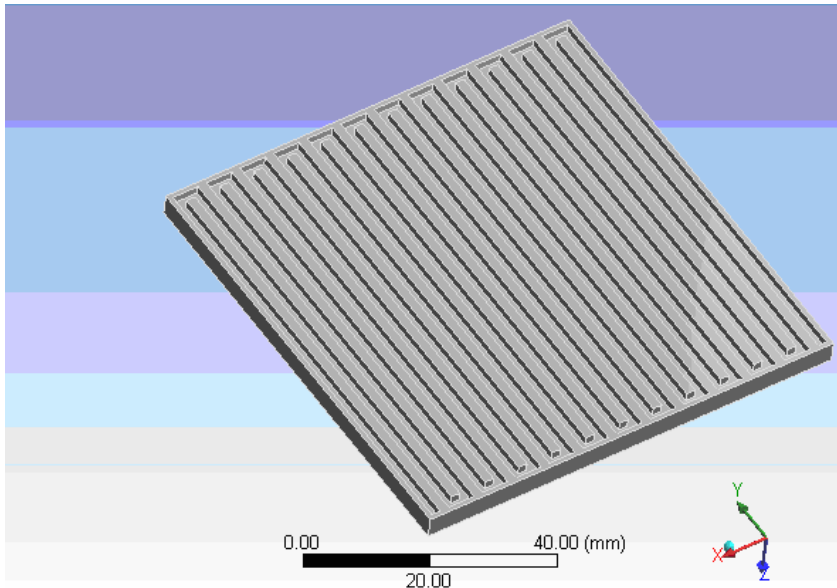
6.1. Plakanın Dizayn Parametreleri

Hem teorik hem de pratik olarak kullanılan bir örnek plaka üzerinde çalışma yapılmıştır. Plakanın gerekli parametreleri Tablo 6.1' de verilmiştir.

Tablo 6.1. Serpantin akış kanalı için dizayn ölçüleri [49]

Dizayn Ölçüleri	
Aktif Alan	58 cm ² (Kare)
Kanal Derinliği	1.5875 mm
Kanal Genişliği	1.5875 mm
Gövde Genişliği	1.5875 mm
Geçen Gaz	Hidrojen
Durum	Kararlı durum, Sabit ve İzotermal
Sıcaklık	80 °C
Giriş Basıncı	202 KPa
Kütleli Debi	4x10 ⁻⁶

Bu parametrelere göre çizilen serpantin akış son plakası aşağıdaki gibidir.



Şekil 6.1. Analiz Edilecek Plakanın Çizimi

6.2. Plakanın Akış Analizi

Tasarlanan bu son plakanın kullanılacağı yakıt pilinde ki çalışma şartları aşağıdaki gibi ele alınmıştır.

$$\text{Hücre çalışma gerilimi; } 0,65 \text{ V} \quad (6.1)$$

$$\text{Hücre akım yoğunluğu; } 0,56 \text{ A/cm}^2 \quad (6.2)$$

Plakadan ayrılıp gaz difüzyon tabakasından geçip reaksiyona giren H_2 miktarını;

$$n_{H_2} = \left(\frac{1 \text{coulomb/sec}}{1A} \right) \left(\frac{1e^-}{96,487 \text{coulombs}} \right) \left(\frac{1 \text{gmol}H_2}{2e^-} \right) \left(\frac{3600 \text{sec}}{1hr} \right) = 0,018655 \frac{\text{gmol}H_2}{hrA}$$

$$m_{H_2} = \left(0,018655 \frac{\text{gmol}H_2}{hrA} \right) \left(\frac{2,0158g}{1 \text{gmol}H_2} \right) \left(\frac{1kg}{1000g} \right) = 0,037605 \frac{\text{kg}H_2}{kA}$$

denklemlerinden yararlanarak buluruz. [24]

Hücre akım yoğunluğu ($0,56 \text{ A/cm}^2$) değeri plakanın aktif alanıyla (58cm^2) çarpılınca elde edilen akım değeri yukarıdaki reaksiyona giren H_2 debisini veren denklemin sonucuyla çarpılır, ayrıca bu sonuç saat başına olduğu için saniye olarak 3600'e bölündüğünde aşağıdaki sonuç elde edilir;

$$(\text{reaksiyona giren } \text{H}_2 \text{ debisi}) m_{\text{H}_2, \text{reaks}} = 0,339 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s} \quad (6.3)$$

Bu değer kısa yoldan aşağıdaki Tablo 6.2 sayesinde de bulunabilir.

Tablo 6.2. Reaktanların tüketimi ve su yönetimi (amper ve hücre başına) [50]

	Hidrojen Tüketimi	Oksijen Tüketimi	Su Yönetimi
mol/s	$5,18 \times 10^{-6}$	$2,59 \times 10^{-6}$	$5,18 \times 10^{-6}$
g/s	$10,4 \times 10^{-6}$	$82,9 \times 10^{-6}$	$93,3 \times 10^{-6}$
cm³/s	0,1225	0,06125	$93,3 \times 10^{-6}$
slpm	0,00735	0,003675	N/A
Nm³/h	$0,418 \times 10^{-3}$	$0,209 \times 10^{-3}$	N/A

58 cm^2 aktif alan için hücrenin amper değeri;

$0,56 \text{ A/cm}^2$ (hücre akım yoğunluğu) x 58 cm^2 (aktif alan) şeklinde bulunur.

Tablodaki amper başına reaksiyona girmesi gereken hidrojen miktarı ile çarpılınca yine önceden bulduğumuz $0,339 \times 10^{-6} \text{ kg/s}$ sonucu elde edilir.

Serpantin plakanın çıkışındaki debi ise aşağıdaki şekli alır;

$$m_{\dot{c}} = m_{\dot{g}} - m_{\dot{reaks}} = 4 \cdot 10^{-6} - 0,339 \cdot 10^{-6} = 3,661 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s} \quad (6.4)$$

Analiz etmeden akışın özelliğini belirlemek açısından Re sayısını bulmak gerekir.

Yakıt pillerinin akış kanallarındaki gibi iç akışlarda reynold sayısı geleneksel yolla tanımlanır. Re sayısı için formül yine bir önceki bölümde tanımlanmıştı;

$$\text{Re}_{D_h} = \frac{\rho V D_h}{\mu} \quad (6.5)$$

$$V = \frac{m}{\rho A_C} \quad (6.6)$$

$$D_h = \frac{4A_C}{P} \quad (6.7)$$

$$A_C = ab \quad (6.8)$$

$$P = 2(a + b) \quad (6.9)$$

a = b için yukarıdaki denklemleri birleştirirsek:

$$Re = m/(a.\mu) = 4.10^{-6} / (1.5875.10^{-3} \times 1,05.10^{-5}) = 240 \quad (6.10)$$

80 °C ‘ de H₂’ nin dinamik vizkositesi için formül yazılacak olursa; [54]

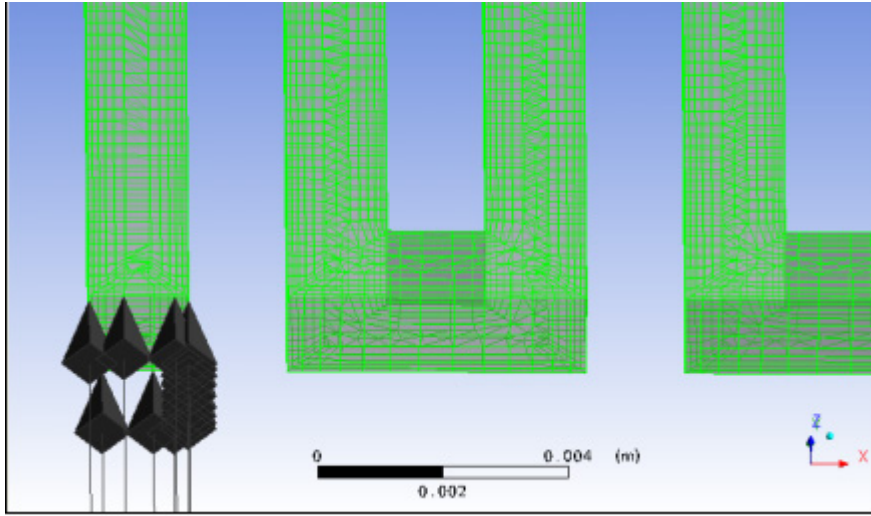
$$\mu_g = 9.05 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{293} \right)^{0.68} \quad (6.11)$$

buradan da sonuç 1,05 x10⁻⁵ kg/ms (Pas) çıkmaktadır.

Re = 240 çıktığından ötürü yapılacak olan analiz laminar olarak ele alınmış ve çözülmüştür.

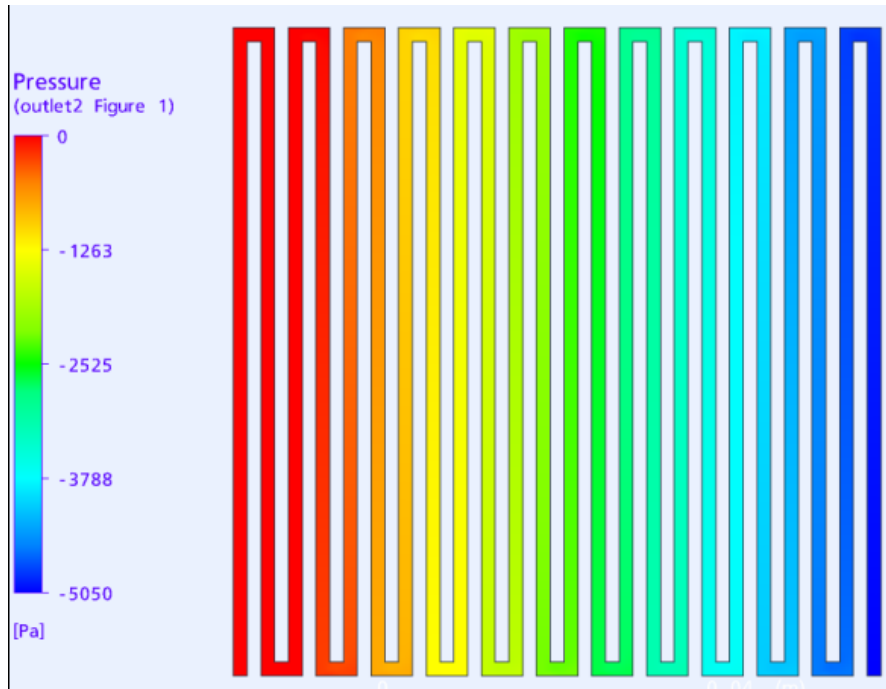
202 KPa basınç ve 80 °C sıcaklıkta 4.10⁻⁶ kg/s debi giriş şartı, kanalın sonundan 3,661.10⁻⁶ kg/s ve plaka yüzeyinden reaksiyon için ayrılan 0,339.10⁻⁶ kg/s çıkış şartı, laminar akış özelliği ile hidrojenin akış analizi için geriye plakaya meş atmak kalmıştır;

Yapılacak akış analizi için atılan mesh aşağıdaki Şekil 6.2’ de gösterilmiştir. Toplam 685080 node, 635720 element ve 514450 hexahedra atılmıştır.

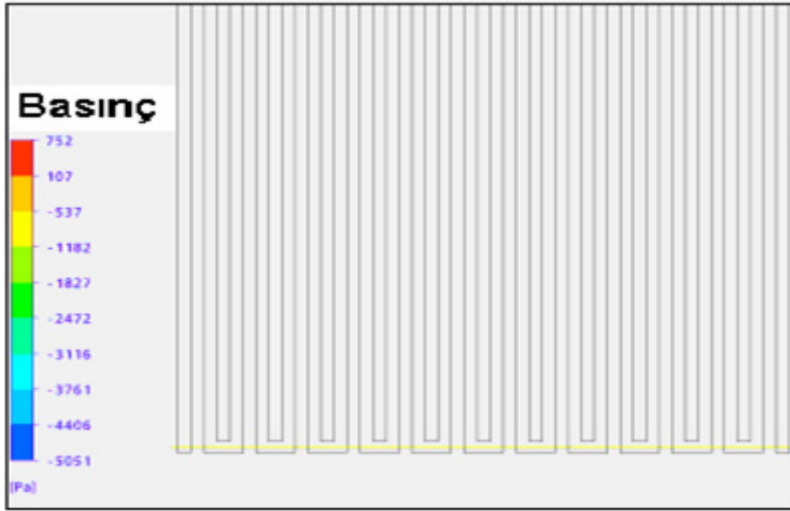


Şekil 6.2. Akış Analizi İçin Atılan Meşin Resmi

Bu şartlarda analize verilmiş plakanın sonuçları aşağıdaki Şekil 6.3' teki gibidir;

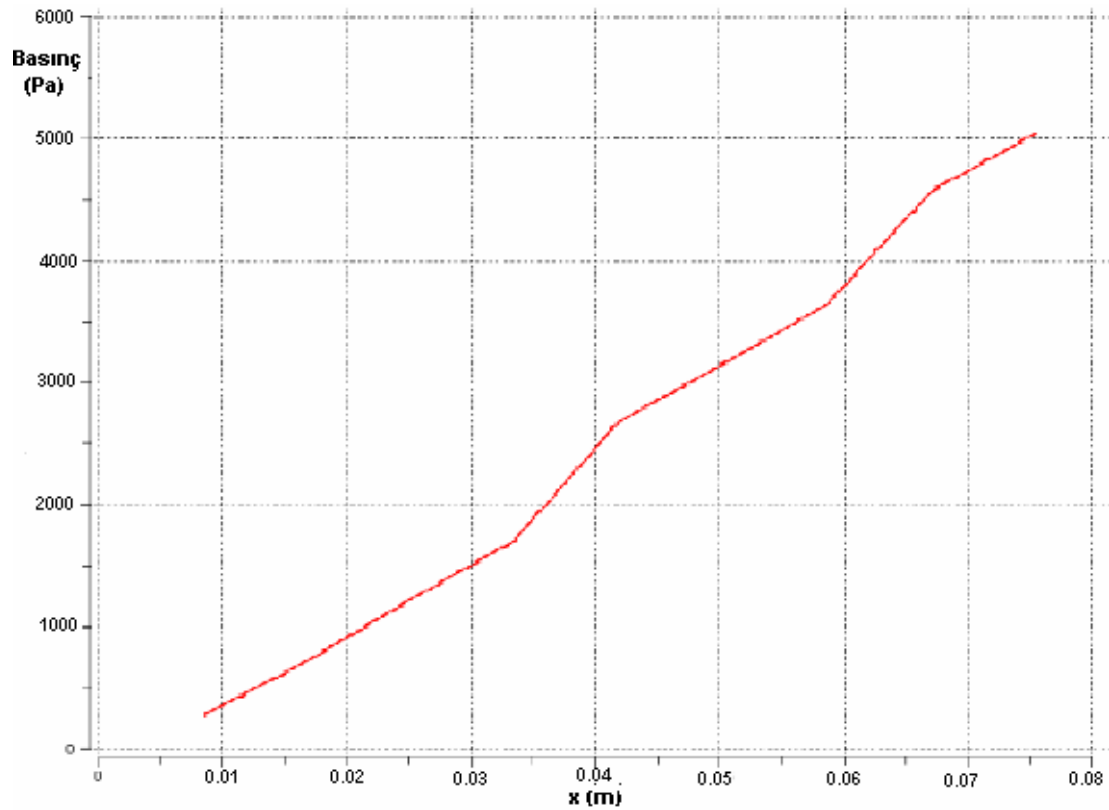


Şekil 6.3. Akış Boyunca Basınç Düşümü



Şekil 6.4. Basınç Düşümünü Gösteren Grafik İçin Baz Alınan Çizgi

Basınç düşümünü grafiksel olarak göstermek için plakaya girişi ve çıkışı aynı anda içine alan bir çizgi atılmış (Şekil 6.4) ve bu çizgi boyunca basınç düşümü gösterilmiştir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5. Toplam Basınç Düşümünün Grafiksel Gösterimi

Akış analiz için gerekli tüm şartları oluştuktan sonra geriye akış analizinin doğruluğunu ispatlamak açısından çıkış basıncı hesabı yapılmalıdır. Bir önceki bölümde kanal uzunluğu, derinliği ve akışkanın akış özelliklerine göre basınç kaybını hesaplamak için bir takım formüller incelenmiştir. O formüllere göre basınç kaybı;

$$\Delta P = 28,455 \left(\frac{m\mu}{\rho} \right) \left(\frac{L}{a^4} \right) = 28,455 \left(\frac{4.10^{-6} \times 1,05.10^{-5}}{0,0674} \right) \left(\frac{1,8304}{(1,5875.10^{-3})^4} \right) \cong 5110 Pa \quad (6.12)$$

Burada ;

$$m_g = 4.10^{-6} \text{ kg/s} \quad [49]$$

$$\rho_{H_2, 80^\circ C} = 0,0674 \text{ kg/m}^3 \quad [56]$$

$$\mu = 1,05 \times 10^{-5} \text{ Pa.s} \quad [56]$$

L = 1,8304 m (plakanın toplam kanal uzunluğu)

a = 1,5875 x 10⁻³ (kare kesitli kanalın kenar uzunluğu)

sonuç olarak;

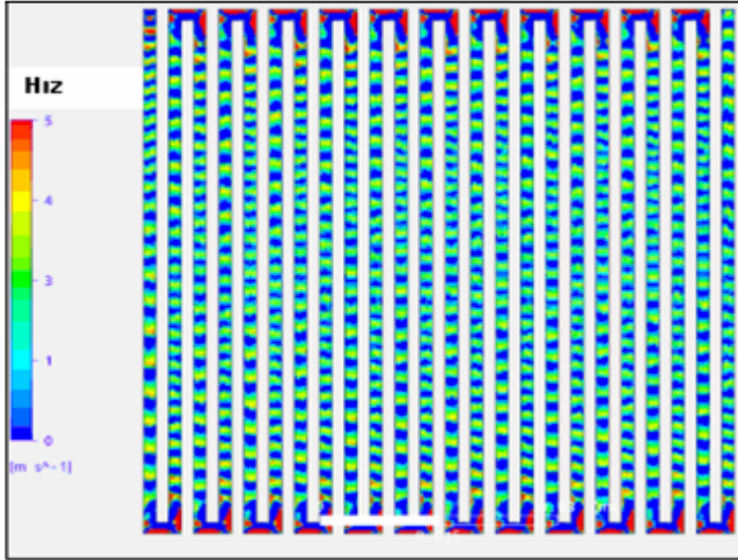
Matematiksek yolla basınç düşümü = $\Delta P = 5110 \text{ Pa}$

Analiz sonucu çıkan basınç düşümü = $\Delta P = 5050 \text{ Pa}$

Yapılan hata = %1.174

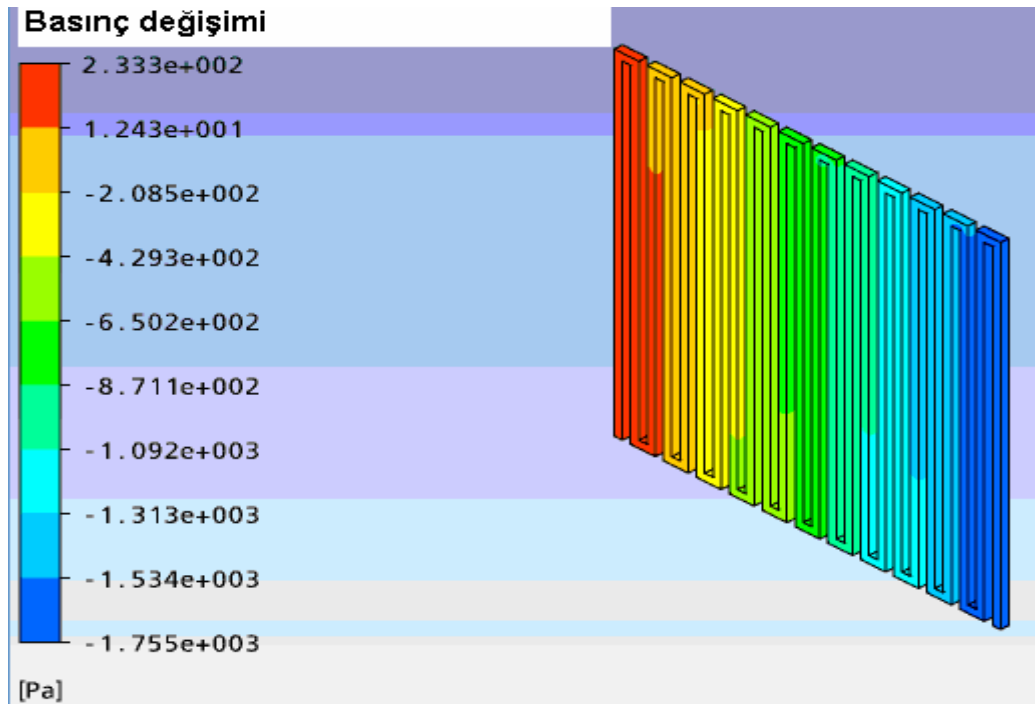
Bulunmuştur. İhmal edilebilecek kadar küçük bir hata ile hidrojen akış analizinin doğruluğu kanıtlanmıştır.

Analiz sonucu elde edilen bir başka akış verisi ise hidrojenin hızıdır. Akış hattı boyunca hız değişimi aşağıda Şekil 6.6' da resmedildiği gibidir. Toplam kütleli debinin yaklaşık onda birinin, plakanın reaksiyon bölgesine bakan tarafından kopup ayrılması nedeniyle noktasal şekilde hız artış bölgelerinin olması doğaldır. Zaten günümüzde de bu yüzeye sınır olarak porozif gaz difüzyon tabakası gelmektedir. Köşelerin kare kesit olması yani yuvarlatılmaması nedeniyle hızın en çok o bölgelerde artması da yine mantıklı bir sonuçtur.



Şekil 6.6. Hidrojenin Akış Boyunca Hız Değişimi

Geçerliliği makul olan akış analizinin gerçek basınç dağılımlarını yapısal analize soktuğumuz takdirde (FSI sıvı katı etkileşimi ile hidrojen akışının plakaya etkileyen basınç) elde edilen sonuçlar aşağıdaki Şekil 6.7' de görülmektedir.



Şekil 6.7. Plaka Boyunca Görülen Basınç Değişimi

6.3. Plakanın Yapısal Analizi

H₂ akış analizi için yeterli parametreler sağlanmıştır. Oluşacak bu akış modeli yapısal analizle birleştirilecektir. Yapısal analiz için grafit plakanın fiziksel özellikleri Tablo 6.3' de yer almaktadır. Ayrıca yapısal analiz için programda solid186 tipi seçilmiş, 16666 node ve 8723 element atanmıştır.

Tablo 6.3. Grafit plakanın fiziksel özellikleri [51]

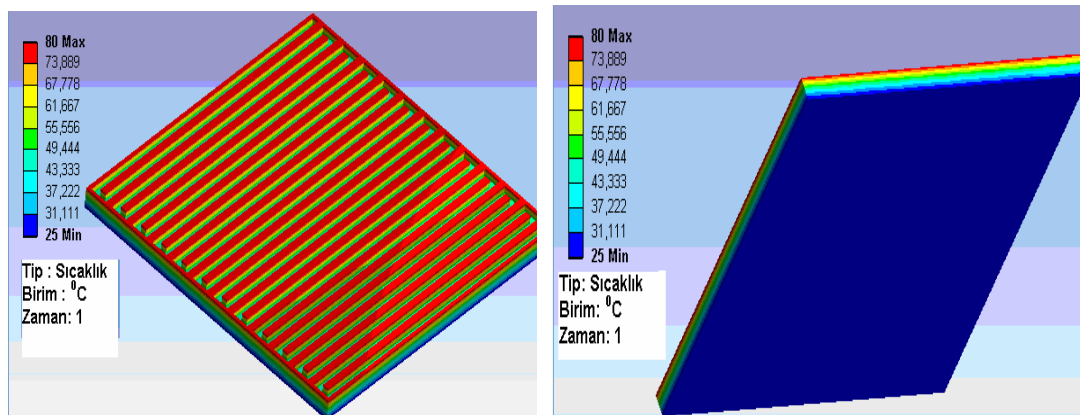
ÖZELLİKLER	GRAFİT PLAKA
Ağırlık (g)	112,25
Kalınlık (mm)	4
Bükülme Ataleti (MPa)	40
Sıkıştırma Ataleti (MPa)	50
Termal İletkenliği (WmK ⁻¹)	>50

Ayrıca tabloda olmayan ama analiz için gereken parametreler olan grafitin yoğunluğu ve young modülü;

$$\rho_{\text{grafit}} = 2,26 \text{ g/cm}^3 \quad [53]$$

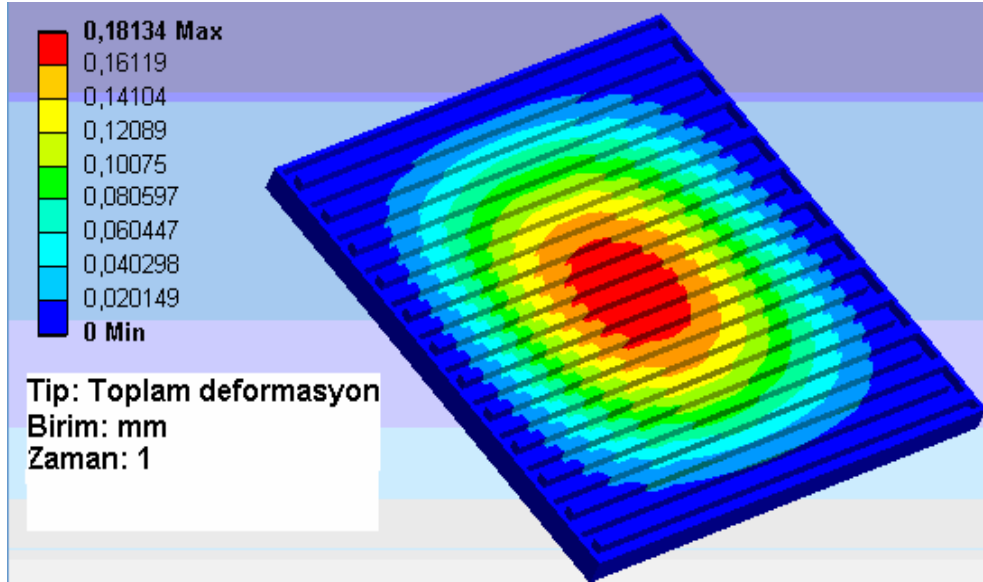
$$\varepsilon = 10 \text{ GPa} \quad [52]$$

Verilen şartlarda oluşan H₂ akış analizi, sıcaklıklarında etkisi ile birleştirilip yapısal analize sokulmuştur. Akış basıncının plakaya etkilemediği haldeki sıcaklık dağılımı aşağıdaki Şekil 6.8' de görülmektedir;



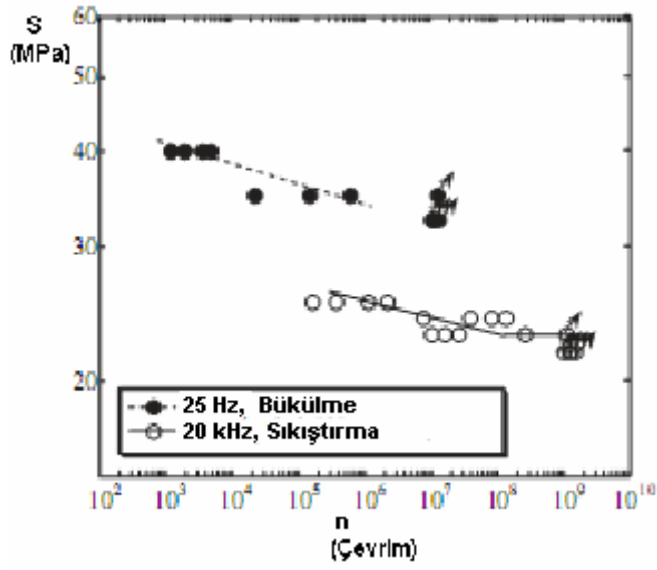
Şekil 6.8. Plakanın Sıcaklık Dağılımı

En başından beri hedeflediğimiz şey akış analizi sonucu akışkan basıncının katı plakaya etkisi ile sıcaklığın bir arada plakaya nasıl bir deformasyon oluşturduğunu görmektir. Bu deformasyon Şekil 6.9’ da açıkça görülmektedir;



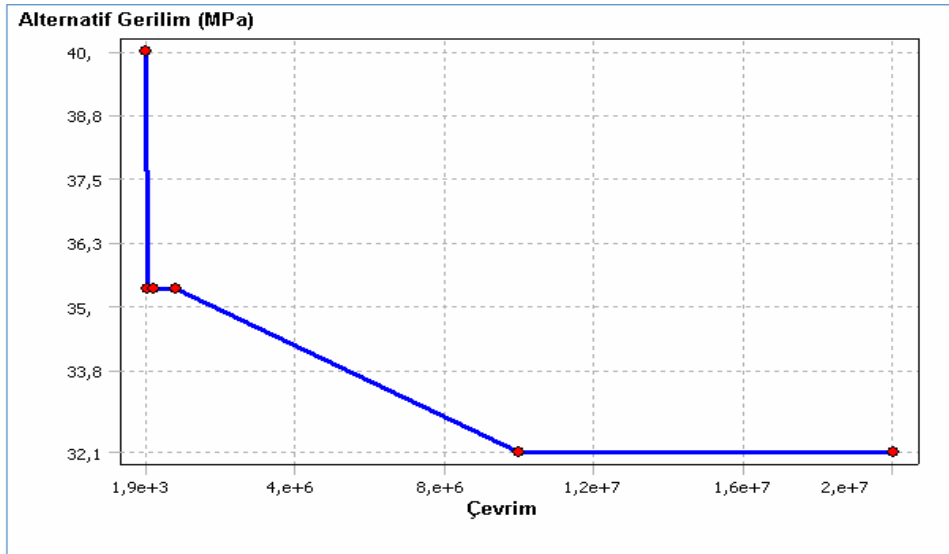
Şekil 6.9. Plakada Basınç ve Sıcaklık Etkisiyle Oluşan Deformasyon

Bu son plakaya hidrojenin içeri girmesi, reaksiyonların başlaması ve 80 °C sabit sıcaklığa ulaşması dahilinde etkiyen bir gerilmeler söz konusu olacaktır. Bu gerilmelerden ötürü plaka yukarıdaki gibi deformasyona uğrayacaktır. Yakıt pili belirli zaman çalıştıktan sonra hidrojen akışı kesilip yakıt pili durağan hale gelince çevrimi tamamlamış olacaktır. Tüm bu çalışma zamanına 1 çevrim deriz çünkü tüm çalışma anında tüm sıcaklık ve basınç parametreleri değişmez. Eğer bu grafit plakanın yorulma eğrisini analiz programına atılırsa, sonuç olarak her çalıştırıldığında bu etkiye maruz kalacak olan bu son plakanın verimli bir şekilde kaç çevrim yapabileceğini yani ömrünü hesaplamak mümkün olacaktır. Analiz programına atanacak yorulma eğrisi Şekil 6.10’ da görülmektedir;

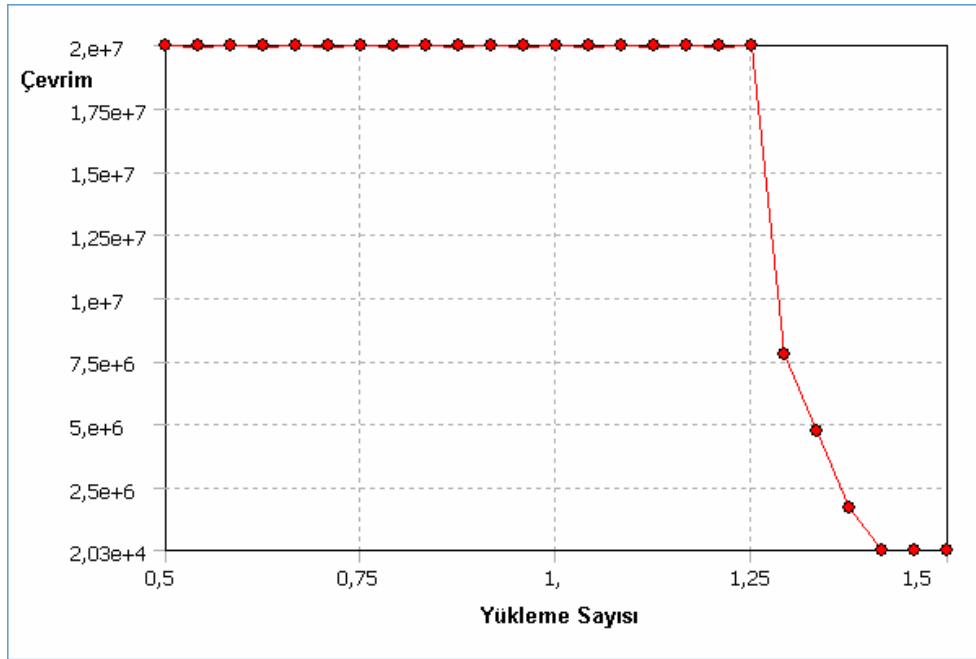


Şekil 6.10. Grafit Malzemenin S-N eğrisi [57]

Bu yorulma değerleri sayesinde yukarıdaki çalışma şartlarına maruz kalan son plaka için ömür analizi yapılmıştır. Sonuçlar aşağıda belirgin olarak görülmektedir;



Şekil 6.11. Plakanın Ömür Eğrisi



Şekil 6.12. Plakaya Uygulanacak Yüke Göre Ömür Değişimi

Yukarıdaki Şekil 6.11' den görüldüğü üzere grafit son plakanın belirlediğimiz çalışma şartlarında verimli olarak yapabileceği çevrim sayısı $2 \cdot 10^7$ ' dir. Ömür analizi gayet mantıklı çıkmıştır. Şekil 6.12' de ise eğer çalışma şartlarını 1.5 katına çıkarırsak çevrim bakımından ömrün $2,03 \cdot 10^4$ e kadar düşeceği görülmektedir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuç olarak bu çalışmada dünyanın geleceği için enerji kaynağı olarak hidrojenin ne kadar önemli olduğu, hidrojenin günümüzde taşıtlarda kullanılması için üzerinde çalışılan yakıt pili teknolojisinin gün geçtikçe önem kazandığı, içten yanmalı motorlar teknolojisine göre daha temiz ve duyarlı olduğu anlaşılmıştır. Piyasaya atılamamasının en önemli nedenleri açıklanmıştır. Bu nedenler termal yönetim, su yönetimi ve maliyettir. Bu üç sıkıntı için günümüzde yapılan çalışmalar ve sorun giderme yöntemlerine değinilmiştir.

Maliyeti artıran en önemli neden yakıt pilinde bulunan reaktanların akışını sağlayan plakaların olduğu saptanmış ve bu plakaların çeşitlerine maliyet indirmek için yapılan çalışmalara değinilmiştir. İlk önerilen plaka malzemesi grafit olup çok pahalıya mal olmaktadır. Lakin üzerine metalik malzemeler, polimer malzemeler önerilmiş maliyet düşürülmüştür fakat plakadan istenilen korozyona dayanıklılık, elektrik iletkenliği, dayanım gibi faktörlerde zaaflar açığa çıkmıştır. Dolayısıyla hala günümüzde en çok tercih edilen plaka malzemesi grafitir.

Çalışmanın sonunda örnek bir son plaka ele alınmış gerçek hidrojen akış analizi yapılmış ve analizin doğruluğu ispatlanmıştır. Bu analiz sonucu elde edilen basınç dağılışı sıcaklık etkisiyle birleştirilmiş ve plakanın deformasyonu incelenmiştir. Ardından bu deformasyona ve yüklere bağlı olarak bir ömür analizi yapılmıştır. Ömür olarak bir sıkıntı çıkmamaktadır. $2 \cdot 10^7$ cycle dayanıma sahiptir. Uygulanan yükün 1,5 katı yük uygulandığı takdirde $2,03 \cdot 10^4$ cycle dayanıma sahip olacağı gibi ömür ile yük arasındaki ilişkilendirmeler yapılmış, sonuç olarak grafik haline getirilmiştir.

Bir yakıt pilinde verimin artması için sıcaklık ve basıncın artırılması istenir. Fakan mevcut kullanılan polimer membran $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den sonra kurumaya çatlamaya ve görevini yerine getirememeye başlar. dolayısıyla membranı nemli tutmak istenilir

ama yinede 80 °C' den yukarıya çıkılamıyor. Günümüzde çoğu araştırmacı ya membranı nemli tutup su yönetimini kontrole alarak yüksek sıcaklığa dayanabilme gibi yöntem aramakta ya da direk polimer membran yerine kullanılabilcek basıcaklığa ve basınca dayanıklı yeni membran aramaktadırlar.

Bu yapılan çalışmada çıkan sonuç ise çok çarpıcı eğer membran bulunur yada yüksek sıcaklığa çıkmak için bir yöntem bulunursa max sınır 100 0C olmaktadır çünkü en son ettiğimiz grafiğe göre ancak sıcaklık gibi etkiyen faktörlerin 1.25katı yük olarak uygulanırsa ömür olarak plakalar dayanabilmekte lakin 1.5 katına çıkarılırsa yani sıcaklık 120 0C olduğu zaman direk $2 \cdot 10^7$ olan çevrim ömrü $2,03 \cdot 10^4$ e kadar düşüyor. Büyük bir düşüm var. Kısacası sıcaklığın yükselmesi verimi arttırdığı gibi sayıca çok fazla olan ve maliyeti yüksek olan plakaların ömrünü azaltmaktadır. Verimi artırmanın çaresi membranı geliştirmekten ibaret değil, yanında kesinlikle hafif, termal ve yapısal olarak dayanıklı, işlenme maliyeti düşük plakalarında geliştirilmesi zorunluluktur.

KAYNAKLAR

- [1] Yakıt Hücreleri : Tarihsel Gelişimi, Teknolojisi, Çeşitleri ve Dünyadaki Uygulamaları, Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni, Ankara, 1-2 (1998).
- [2] NORBECK, J. M., “Fuel Cells”, Hydrogen Fuel for Surface Transportation, PA 15096-0001, University of California Riverside, U. S. A., 75-90 (1996).
- [3] LEE, H. C., HONG, H. S., KIM, Y. M., CHOI, S. H., HONG, M. Z., LEE, H. S., KIM, K., “Preparation and Evaluation of Sulfonated-Fluorinated Poly(arylene ether)s Membranes for A Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)”, Electrochimica Acta, 49, 2315-2323 (2004).
- [4] SMITHA, B., SRIDHAR, S., KHAN, A. A., “Synthesis and Characterization of Proton Conducting Polymer Membranes for Fuel Cell”, Journal of Membrane Science, 225, 63-76 (2003).
- [5] <http://www.emuhendis.com/content/view/19/28/>
- [6] <http://www.mmoistanbul.org/yayin/scripts/prodView.asp?idproduct=309>
- [7] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen>
- [8] <http://www.uslanmam.com/turizm-amp-gezi-amp-tatil/185109-fosil-yakitlar-kuresel-icinma-ve-asit-yagmurlari.html>
- [9] http://tr.wikipedia.org/wiki/Yak%C4%B1t_h%C3%BCresi
- [10] <http://www.frmtr.com/jeoloji-jeofizik/799387-motorlarda-kullanilan-alternatif-yakitlar.html>
- [11] http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/yakit_pilleri/yakit_pilleri.htm
- [12] http://www.genbilim.com/index.php?option=com_content&task=view&id=1472
- [13] http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen_depolama
- [14] http://www.emo.org.tr/resimler/ekler/f369b3d166fd762_ek.doc
- [15] http://www.konyaliotogaz.com/icerik_20_yakit_pilleri.html

- [16] <http://www.ttb.org.tr/eweb/yatagan/3.html>
- [17] http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2006/aramlik/08_yakitpilleri.pdf
- [18] AR, İ., ERŞAN, K., TÜKEK, S., SARIDEMİR, S.,“ Laboratuvar şartlarında geliştirilen ve denemesi yapılan elektrolit-elektrot çiftinin yakıt pillerinde kullanılarak paket haline getirilmesi ve içten ynamalı motor ile karşılaştırılması
- [19] SÖNMEZ, Ö., Polimer elektrot membranlı yakıt pilleri – otomobillerdeki uygulamaları ve üretimi, yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Haziran-2003
- [20] Dr. L. TURHAN, Doc. Dr. F. AKGÜN, Doc. Dr. M. TIRIS, “Elektrikli araçlar”, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, enerji sistemleri ve çevre araştırma enstitüsü, Eylül,2003.
- [91] BARNAK, M., Ergimiş karbonatlı yakıt pilinin modellenmesi, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü., 2004.
- [22] HOOGERS, G., Fuel Cell Technology Handbook, Mechanical Engineering Series, Trier University of Applied Sciences, Umwelt Campus Birkenfeld, 2003.
- [23] LINDEN D., “Handbook of Batteries and Fuel Cells”, Mc-Graw Hill Publishing Company, New York, 1984.
- [24] Fuel Cell Handbook (Fifth Edition), U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, October2000.
- [25] ÇETİNKAYA, M., KARAOSMANOĞLU, F., Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilleri, İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü, 80626, Maslak-İstanbul.
- [26] MUSTAFA KILIÇ, Esas tahrik unsuru yakıt pili olan elektrikli araç uygulaması ve konfigürasyonu, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü., 2002.
- [27] ORAL, E., ÇELİK, V., Hidrojen yakıtlı motor teknolojisi, Mühendis ve Makine dergisi, sayı:540, Ocak 2005
- [28] J. T. PUKRUSHPAN, ANNA G, Stefanopoulou and Huei Peng, Control of fuel cell power system, 2004.
- [29] ÖZKAN, İ., KELLEGÖZ, M., PEM (Proton Değişim Zarlı) Yakıt Hücresinin Çalışma İlkesi ve Uygulama Alanları, II. Ulusal Ege Enerji Sempozyumu ve Sergisi Bildiri Kitabı, 26-27-28 Mayıs 2004, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya.

- [30] HAYASHI, A., KOSUGI, T., YOSHIDA, H., Evaluation Of Polymer Electrolyte Fuel Cell Application Technology R&Ds Bygert Analysis, International Journal Of Hydrogen Energy 30 (2005) 931-941.
- [31] Prof. Dr. İ. EROĞLU, Hidrojen Eğitim Semineri, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü, 2-3 Haziran 2007, Ankara
- [32] THOMAS, S., ZALBOWITZ, M., Fuel Cell Green Power, Los Alamos National Laboratory in Los Alamos, New Mexico
- [33] <http://www.fuelcells.org/>
- [34] BESMANN, T.M. KLETT, J.W. and HENRY, J.J., “Carbon Composite Bipolar Plate for PEM Fuel Cells”, Metals and Ceramics Division Oak Ridge National Laboratory, June 7-8, 2000.
- [35] NEVILLE PERKINS, “Thermal management of proton Exchange membrane fuel cell by air cooling”, Farmingdale State University, Fast Program, Brookhaven National Laboratory, July 29, 2006
- [36] O.L. ADRIANOWYCZ, Next Generation Bipolar Plates for Automotive PEM Fuel Cells, III. MEA Conference, August 21, 2007, Dayton Ohio
- [37] E. MIDDELMAN, W. KOUT, B. VOGELAAR, J. LENSSEN, E. De WAAL, Bipolar Plates for PEM Fuel Cells, Journal of Power Sources 118 (2003) 44-46
- [38] A. HEINZEL, f. MAHLENDORF, O. NIEMZIG, C. KREUZ, Injection Moulded Low Cost Bipolar Plates for PEM Fuel Cell, Journal of Power Sources 131 (2004), 35-40.
- [39] İSA BAR-ON, RANDY KIRCHAIN, RICHARD ROTH, Technical Cost Analysis for PEM Fuel Cells, Journal of Power Sources 109 (2002), 71-75.
- [40] A. MÜLLER, P. KAURANEN, A. von GANSKI, B. HELL, Injection Moulding of Graphite Composite Bipolar Plates, Journal of Power Sources 154 (2006), 467-471.
- [41] ED ANDRUKAITIS, Bipolar Plates studies for PEM Fuel Cells, Defence R&D Canada, DND, September 4, 2006.
- [42] JAMES DAYTON, Bipolar Plate Fabrication, International Fuel Cells, LLC, September 27, 1999.
- [43] Dr. DONALD G. BAIRD, Dr. JUDY S. RIFFLE, Dr. JACK LESKO, The Development of Compression Moldable Polymer Composite Bipolar Plates for Fuel Cells, Blacksburg, Virginia, February 5, 2007.

- [44] XIANGUO LI, İMRAN SABİR, Review of Bipolar Plates in PEM Fuel Cells: Flow-Field Designs, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005), 359-371.
- [45] XIANGUO LI, İMRAN SABİR, JAEWAN PARK, A Flow Channel Design Procedure for PEM Fuel Cells with Effective Water Removal, *Journal of Power Sources* 163 (2007), 933-942.
- [46] <http://www.bilgiustam.com/hidrojen-yakit-pili-cesitleri/>
- [47] JOANN MILLIKEN, TED BESMANN, KEN BUTCHER, Carbon/Carbon Composite Material Lowers Cost of Bipolar Plates for PEM Fuel Cells, energy Efficiency and Renewable Energy, Office of Transportation Technologies, September 2007.
- [48] J. WIND, R. SPAH, W. KAİSER, G. BÖHM, Metallic Bipolar Plates for PEM fuel Cells, *Journal of Power Sources* 105 (2002), 256-260.
- [49] KUMAR, A., Materials, Design and Modelling for Bipolar/End Plates in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Submitted in Partial Fulfilment of The Requirements for The Degree of Doctor of Philosophy in The Department of Metallurgical and Materials Engineering in The Graduate School of The University of Alabama, 2004.
- [50] FRANO BARBIR, PEM Fuel Cells Theory and Practice, Elsevier Academic Press, February 2005.
- [51] K. JAYAKUMAR, S. PANDİYAN, N. RAJALAKSHMI, K.S. DHATHATHREYAN, Cost-Benefit Analysis of Commercial Bipolar Plates for PEMFC'S, *Journal of Power Sources* 161 (2006), 454-459.
- [52] <http://www.fuelcellstore.com/en/pc/viewPrd.asp?idcategory=0&idproduct=561>
- [53] HUGH O. PIERSON, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Properties, Processing and Applications, Consultant and Sandia National Laboratories (retired) Albuquerque, New Mexico
- [54] ADAM ST. JOHN, Development of a Hydrogen Generating Thermal Control for Chemical Hydrogen Storage, Thesis submitted to the Department of Mining Engineering in conformity with the requirements for the degree of Master of Science (Engineering), Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, December 2007.
- [55] Prof. Dr. VELİ ÇELİK, Arş. Gör. ERDAL ORAL, Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi, *Tütev dergisi*, Şubat 2006.

- [56] F. BARRERAS, A LOZANO, L. VALINA, C. MARTÍN, A. PASCAU, Flow Distribution in a Bipolar Plate of Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Experiments and Numerical Simulation Studies, *Journal of Power Sources* 144 (2005), 54-66
- [57] H. MAYER, M. PAPAKYRIACOU, Fatigue Behaviour of Graphite and Interpenetrating Graphite-Aluminium Composite up to 10^9 Load cycles, *Carbon* 44 (2006), 1801-1807

ÖZGEÇMİŞ

Alp Noyan GÜREL, 20.02.1984' te Kocaeli' de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İzmit' te tamamladı. 2002 yılında 24 Kasım Anadolu Lise' sinden mezun oldu. 2002-2006 yıllarında Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünü okudu. Bu sırada TÜBİTAK yüksek lisans burs programına hak kazandı ve 2006-2008 öğrenim yıllarında Sakarya Üniversitesi' nde Makine Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans öğrenimini tamamladı.