

**Ölü-uç modunda çalıştırılan PEM tipi yakıt pili yığnında,
performansı etkileyen su baskını olayının bipolar plakaların
kaplanması ile iyileştirilmesinin sayısal ve deneysel olarak
incelenmesi**

Program Kodu: 3001

Proje No: 216M045

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. İmdat TAYMAZ

Araştırmacı:

Yrd. Doç. Dr. Erman ASLAN

Bursiyer:

Elif EKER KAHVECİ

HAZİRAN 2017
SAKARYA

ÖNSÖZ

Günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakları (Güneş, Rüzgâr, Jeotermal, Hidroelektrik, Biyoenerji, Hidrojen vb.) ve nükleer enerji ele alınmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde önemi gün geçtikçe artan ve üzerinde en çok çalışma yapılan kaynak hidrojen enerjisidir. Dünyanın artan enerji ihtiyacını çevreyi kirletmeden ve sürekli olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu çoğu bilim adamı tarafından kabul edilmiş ve bu alanda yapılan araştırmalar hız kazanmıştır. Hidrojen enerjisini en ekonomik ve en verimli kullanan teknolojilerden biri ise yakıt pili teknolojisidir.

Özellikle son 20 yıldır yapılan çalışmalarda yakıt pilinin performansını etkileyen; işletme parametrelerinden (basınç, sıcaklık, bağıl nem, debi vb.) tasarım parametrelerine (akış kanalı tipi, geometrisi, membran, katalizör, gaz difüzyon tabakası kalınlıkları, malzemeleri, yakıt hücresi yığını tipi, sayısı vb.) kadar birçok parametrenin gerçekte ne gibi sonuçlara neden olacağıın bilgisayar ortamında analiz edilmiş ve bu sonuçlar deney verileriyle kıyaslanmıştır.

Su yönetimi ise sistem performansı üzerine önemli bir etkisi olması sebebiyle PEM yakıt pili araştırma konuları arasında en geniş yere sahiptir. Uygun su yönetimi ise önemli iki ihtiyacın karşılanmasını gerektirir. Bunlar, yeterli miktarda membran nemlendirilmesi ve katalizör/gaz difüzyon tabakası/akış kanallarında su baskını olayından kaçınılmasıdır.

TÜBİTAK - 3001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı tarafından 216M045 proje kodu ile desteklenmiş olan bu projede uygun su yönetimini sağlamak açısından yakıt pili bileşenlerinden olan bipolar plakaların reaktan gazlarının akışının gerçekleştiği yüzeylerin kaplanması ile su baskını olayının performansı nasıl etkilediği incelenmiş ve yakıt pili performansını en yüksek seviyede tutacak uygun malzeme belirlenip, deney tasarım programı kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
TABLolar DİZİNİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT PİLLERİ GENEL TANIMLAMALAR	2
2.1. Yakıt Pili Teknolojisi	2
2.1.2. Sınıflandırılması	2
2.1.2.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili	3
2.1.2.2. Alkalın Yakıt Pili	3
2.1.2.3. Erimiş Karbonat Yakıt Pili	3
2.1.2.4. Katı Oksit Yakıt Pili	3
2.1.2.5. Doğrudan Metanol Yakıt Pili	3
2.1.2.6. Fosforik Asit Yakıt Pili	4
2.2. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri (PEMYP)	4
2.2.1. PEM Yakıt Pillerinin Temel Bileşenleri	4
2.2.1.1. Bipolar Plaka	4
2.2.1.2. Polimer Elektrolit Membran	6
2.2.1.3. Gaz Difüzyon Tabakası	7
2.2.1.4. Katalizör Tabakası	7
2.2.1.5. Akım Toplayıcı Plaka	7
2.2.1.6. Son (Hardware) Plaka	8
2.3. PEM Yakıt Pilleri Çalışma Prensipleri	8
2.4. PEM Yakıt Pilleri Avantajları ve Dezavantajları	9
2.5. PEM Yakıt Pili Performansı ve Termodinamiği	9
2.6. PEM Yakıt Pillerinde Su Yönetimi	11
2.7. PEM Yakıt Pillerinde Yakıt Besleme Mekanizmaları	14
2.7.1. Sürekli Akış Yöntemi	14
2.7.2. Sirkülasyon Yöntemi	15
2.7.3. Ölü-uç Yöntemi	15
3. BİPOLAR PLAKALAR	16
3.1. PEM Yakıt Pillerinde Bipolar Plaka Malzemeleri	16
3.2. PEM Yakıt Pillerinde Bipolar Plaka Kaplama Uygulamaları	17
3.2.1. Temas Açısı ve Su Yönetimindeki Etkisi	19
3.2.2. Bipolar Plakalara Uygulanan Kaplama Yöntemleri	22
3.2.2.1. Elektroforetik Biriktirme (EPD)	22
3.2.2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	22
3.2.2.3. Plazma Nitrasyonu	23
3.2.2.4. Elektro Kaplama	23
3.2.2.5. Islak Toz Püskürtme (WPS)	24

3.2.2.6. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	25
4.1. Bipolar Plaka Kaplama Çalışmaları	26
4.2. PEM Yakıt Pili Test Düzenegi	28
4.3. Kaplamasız ve hidrofobik, hidrofilik kaplamalı plakalara sahip yakıt pilleri için tek bir hücre ile yapılan performans testleri	29
4.4. Üç Hücreli Yakıt Pili Yığını Testleri	31
4.4.1. Kaplamasız Bipolar Plaka Performansı	32
4.4.2. Hidrofobik Özellikte Bipolar Plaka Performansı	34
4.4.3. Hidrofilik Özellikte Bipolar Plaka Performansı	35
4.5. Deney Tasarımı	37
4.5.1. Yanıt Yüzey Yöntemi	37
4.5.2. DOE ile oluşturulan tasarımın performansa etkileri	39
4.5.3. Optimizasyon çalışması	42
4.6. Ölü-uç Yönteminin Uygulanması	43
5. SAYISAL ÇALIŞMA	45
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	47
7. REFERANSLAR	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. PEM yakıt pili bileşenleri	4
Şekil 2. PEM yakıt pilinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon ve suyun oluşumu	8
Şekil 3. PEM yakıt pillinde elektrik üretim aşaması	9
Şekil 4. İdeal ve gerçek voltaj-akım grafiği (polarizasyon eğrisi)	11
Şekil 5. PEM yakıt pilinde suyun iletim mekanizması	13
Şekil 6. Sürekli akış yakıt besleme mekanizması	15
Şekil 7. Sirkülasyon yakıt besleme mekanizması	15
Şekil 8. Ölü-uç yakıt besleme mekanizması	15
Şekil 9. PEM yakıt pilleri için bipolar plaka malzeme sınırlandırması	16
Şekil 10. Açıya bağlı yüzey ıslanabilirliği (Temas açısı)	20
Şekil 11. Su baskını olayının PEM yakıt pili performansına etkisi	21
Şekil 12. Bipolar plakalarda kullanılmış kaplama yöntemleri	22
Şekil 13. Elektroforetik biriktirme (EPD)	22
Şekil 14. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	23
Şekil 15. Plazma nitrasyonu ile kaplama	23
Şekil 16. Elektro kaplama	23
Şekil 17. Islak toz püskürtme (WPS)	24
Şekil 18. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)	25
Şekil 19. Deneysel çalışma iş akış diyagramı	26
Şekil 20. Bipolar plaka akış kanal kesiti	27
Şekil 21. PVD kaplama cihazı	27
Şekil 22. Deneylerde kullanılan polimer kompozit bipolar plaka	27
Şekil 23. Temas açısı ölçüm cihazı(Kruss)	28
Şekil 24. Hidrofobik kaplamalı plakanın temas açısı	28

Şekil 25. Hidrofilik kaplamalı plakanın temas açısı	28
Şekil 26. Tübitak MAM yakıt pili test düzeneği	29
Şekil 27. Tek hücreli yakıt pili	30
Şekil 28. Üç farklı su tutma özelliğine sahip plakalı tek pillerin polarizasyon eğrisi	31
Şekil 29. Üç hücreli yakıt pili yığını	31
Şekil 30. Kaplamasız yığında 430/370L/dk. H ₂ /O ₂ debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının etkisi (a)V-I ,(b) W-I eğrileri	33
Şekil 31. Kaplamasız yığında 60/60°C nemlendirme-pil sıcaklığında. H ₂ /O ₂ debilerinin etkisi (a)V-I ,(b) W-I eğrileri	33
Şekil 32. Hidrofobik kaplamalı yığında 430/370L/dk. H ₂ /O ₂ debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının etkisi (a)V-I ,(b) W-I eğrileri	34
Şekil 33. Hidrofobik kaplamalı yığında 60/ 60°C nemlendirme-pil sıcaklığında. H ₂ /O ₂ debilerinin etkisi (a)V-I ,(b) W-I eğrileri	35
Şekil 34. Hidrofilik kanalda %100 nemli besleme sonucunda meydana gelen su birikmeleri	35
Şekil 35. %100 nemli beslemede hidrofilik 3 hücreli pil yığınının zamanla değişen Akım/Gerilim diyagramı	36
Şekil 36. %60 nemli ve kuru beslemeli hidrofilik 3 hücreli pil yığınının zamanla değişen Akım/Gerilim diyagramı	37
Şekil 37. Güç yoğunluğunun H ₂ ve O ₂ debileri ile değişimini veren eğri	39
Şekil 38. Güç yoğunluğunun (a) nem sıcaklığı -H ₂ debisi,(b) nem sıcaklığı -O ₂ debisi ile değişimini veren eğriler	40
Şekil 39. Güç yoğunluğunun (a) pil sıcaklığı -H ₂ debisi,(b) pil sıcaklığı -O ₂ debisi ile değişimini veren eğriler	40
Şekil 40. Güç yoğunluğunun pil sıcaklığı ve nem sıcaklığı ile değişimini veren eğri	41
Şekil 41. Deneysel olarak ve modelde ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması	41
Şekil 42. Ölü-uç yöntemi uygulanan yakıt pilinde zamanla değişen Akım/Gerilim diyagramı	44
Şekil 43. Gambit programı ile oluşturulan bipolar plaka katı modeli	45
Şekil 44. Bipolar plaka akış kanalları	45
Şekil 45. Modelin ağ yapısı	45
Şekil 46. Çözüm algoritması akış şeması	46
Şekil 47. x-y düzlemi katot akış kanallarında oluşan su miktarı (a)0.8 V, (b)0.6 V, (c)0.4 V Model ve deneysel sonuçlardan elde edilen polarizasyon eğrileri	47
Şekil 48. Model ve deneysel sonuçlardan elde edilen polarizasyon eğrileri	47

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. PEM yakıt pillerinde çeşitli bipolar plaka malzemelerinin avantaj ve dezavantajları	18
Tablo 2. PEM yakıt pillerinde çeşitli bipolar çeşitli kaplamalar ve su tutma özellikleri	19
Tablo 3. Yüzey temas açısı ölçüm sonuçları	27
Tablo 4. Tek bir yakıt pilinin genel özellikleri	30
Tablo 5. Üç hücreli yakıt pili yığınının genel özellikleri	32
Tablo 6. ANOVA(Analysis of Variance) sonuçları	38
Tablo 7. Optimizasyon parametre aralıkları	42
Tablo 8. Optimizasyon çözüm	42

ÖZET

Yakıt pillerinde bipolar plakalar, piller arasında elektrik iletimini, ısı iletimini sağlayan, pil içinde reaktan gazları dağıtan, pilleri birbirinden ayıran ve pil içinde su yönetimini sağlayan elemandır. Her bir akış alanı plakası, MEÜ'nin gaz ile temasını maksimum seviyede sağlamak için, kıvrımlı bir gaz kanalından oluşur. Genel olarak bipolar plakalarda olması gereken özellikler, güç kaybını en aza indirmek için elektriksel olarak iletken olmalı, piller arasında sıcaklık farkı oluşmasını engellemek için ısılarak iletken olmalı, reaktan gazların birbirine karışmasını önlemek için gözeneksiz olmalı, pil içinde su oluştuğundan dolayı da neme karşı dirençli olmalıdır. Bu sebeplerle PEM yakıt pili performansını etkileyen parametrelerin başında yer alan bipolar plakaların özellikle su yönetiminde önemli rolü vardır. Eğer üretilenden daha fazla su tüketilirse anottan gelen gazın nemlendirilmesi gerekir, çok fazla nemlendirme olursa da elektrot taşar ve kanalları tıkararak su baskını meydana getirir. Bu nedenle anotta su baskını olayını önlemek için yapılan çalışmalardan biri de bipolar plakaların akış kanallarının hidrofilik veya hidrofobik malzemelerle kaplamaktır.

Bu projede toplamda 150 cm² aktif alana sahip 3 hücreli PEM tipi yakıt pili yığınının akış kanalları, farklı su tutma kapasitelerine sahip PTFE ve SiO₂ malzemeleri ile PVD yöntemi kullanılarak kaplanmış ve su yönetiminde en önemli parametre olan su baskınının pil performansına etkisi, kaplanmamış PEM yığını ile kıyaslanarak incelenmiştir.

Öncelikle kaplama işlemleri tamamlanan hidrofobik (temas açısı=120°) karakterde PTFE plakaları ve hidrofilik (temas açısı=30°) karakterde SiO₂ plakalarının ayrıca kaplanmamış plakaların montaj işlemleri yapılarak, PEM yakıt pili test düzeneğinde değişken pil sıcaklığı ve akış debisi ile girilen Voltaj değerinde akım değerleri ölçülmüş, sonuç olarak polarizasyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen eğrilerden bu üç pil yığınının en yüksek performansı alınan pil yığını için deney tasarım programı olan Design Expert 11.02(deneme sürümü) ile yanıt yüzey yöntemi (Response Surface Methodology) kullanılarak deneyler yapıp verilen işletme şartlarında optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.

Anot çıkışına uygulanan ölü-uç yönteminde ise kuru besleme yapılarak nemli beslenen şartlarda alınan performans ile kıyaslanmış ve herhangi bir düşüş gözlemlenmemiştir. Bu ise kuru beslemede su yönetimine olumlu etki yaptığı anlamına gelmektedir. Katot çıkışına

uygulanan ölü-uç yönteminde ise voltaj-zaman eğrisinde su yönetimi açısından performans düşüklüğünü gösteren ciddi dalgalanmalar oluşmuştur.

Anahtar Kelimeler: PEM yakıt pili, su yönetimi, su baskını, bipolar plaka, kaplama

ABSTRACT

Bipolar plates in fuel cells are the elements that provide electric transmission and heat conduction between cells, distribute the reactant gas inside the cells, separate the cells and provide water management. Generally characteristics which are required in the bipolar plate, must be electrically conductive to minimize power dissipation, must be heat conductive to prevent the temperature difference between cells, must be nonporous to prevent intermixture of reactant gases, must be moisture-resistant .because water occurs in the cells. Therefore bipolar plate which is located at the beginning of the parameters affecting the performance of PEM fuel cell has particularly an important role in water management. If more water is consumed than produced, the gas from the anode must be humidified. If electrode is too much humidified, the electrode overflows and excessive water blocks the channels. This causes flooding too. Consequently gas diffusion problems occurred in electrodes. Therefore, several studies have been made to prevent flooding with the back diffusion water generated in the anode channels. One of these is based on the principle of the removal of water by coating flow channels of the bipolar plate with hydrophilic or hydrophobic materials.

In this project, the flow channels of the 3-cell PEM type fuel cell stack with a total area of 150 cm² were coated with PTFE and SiO₂ materials with different water-holding capacities using PVD method and the effect of water flooding on the cell performance, which is the most important parameters in water management was investigated comparing with uncoated bipolar plate of PEM stack

First of all, PTFE plates with hydrophobic character ,SiO₂ plates with hydrophilic character and uncoated plates were assembled and measured current value with the voltage value entered by variable cell temperature and flow rates in PEM fuel cell test system, polarization curves were formed as a result. From the obtained curves, experiments were performed using Design Expert (trial version), which is the experimental design program for the highest performance in these three PEM fuel cell stacks and optimum operating conditions were determined in the operating conditions.

In the dead-end method applied to the anode outlet, it was compared with the performance obtained under conditions of dry feeding and humidity conditions, and no decrease was

observed. This means that it has a positive effect on dry water management. In the dead-end method applied to the outlet of the cathode, serious fluctuations were occurred in the voltage-time curve showing the poor performance in terms of water management.

Keywords: PEM fuel cell, water management, flooding, bipolar plate, coating

1.Giriş

Dünyada kullanılan enerji kaynaklarının başında %60 ile fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğalgaz vb.) gelmektedir ve nüfus artışı ile mevcut rezervler hızla tükenmektedir. Hatta son yıllarda yapılan bazı araştırmalarda bu rezervlerin yaklaşık 50 ila 60 yıllık ömrünün kaldığı tartışılmaktadır. Hızla tükenebilirliğinin yanı sıra bu yakıtların yanması ile açığa çıkan emisyon gazlarının ekolojik dengeye ve insan sağlığına verdiği zararlar da göz önüne alınmalıdır. Bu zararların küresel anlamda en önemli çıktısı da CO₂ gazının yol açtığı sera etkisidir. Sera etkisi ile CO₂ gazının atmosferdeki yoğunluğunun artması sonucu güneş ışınlarının yerküreden yansımaları engelleyerek ısınmaya ve sıcaklık artışına neden olması iklim değişikliklerinin temel sebepleri arasında ilk sıralardadır. Dikkate alınması gereken bu önemli ve sonuçlarının geri dönüşü olmayan sebeplerden dolayı alternatif olarak, yenilenebilir, çevre dostu yakıtlara ve enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak bahsedilen bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik, biyoenerji ve hidrojen girmektedir. Bu alternatif kaynaklarından istenen özelliklerin başında yüksek ısı değeri, emisyon gazlarının minimum düzeyde olması, ekonomiklik, uygulanabilirlik ve diğer enerji sistemleri ile birlikte kullanılabilirliği gelmektedir. Fakat hidroelektrik santraller geniş göl alanlarına ve baraj inşaatı gerektirmekte, jeotermal kaynaklar belli coğrafi alanlarda yer almakta, rüzgâr ve güneş enerjisi ise geniş alanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Böylelikle yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde hidrojen enerjisinin önemi gün geçtikçe artmakta ve üzerinde en çok çalışma yapılan kaynak durumuna gelmektedir. Dünyanın artan enerji ihtiyacını çevreyi kirletmeden ve sürekli olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu günümüzde çoğu bilim adamı tarafından kabul edilmiştir. Hidrojen enerjisini en ekonomik ve en verimli kullanan teknolojilerden biri ise yakıt pili teknolojisidir. Yakıt pilleri, kesintisiz olarak dışarıdan anot tarafına sağlanan yakıtla ait enerji ile reaksiyonların gerçekleşmesi için yine dışarıdan devamlı olarak katot tarafına beslenen oksitleyiciye ait enerjinin elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Bu dönüşüm sonucu yanma ürünü olarak sadece su ve ısı açığa çıkmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanımı halinde reaksiyon sonrası emisyon olarak yalnızca su oluşması da oldukça çevre dostu bir enerji kaynağı olduğunu, yakıt sağlandığı sürece çalışarak elektrik üretebilmesi de sürekli bir enerji kaynağı olduğunu göstermektedir. Yüksek verimlilik, yakıt pili tipine bağlı olarak düşük çalışma sıcaklığı (100 °C'nin altında), hareketli parça içermemesi ve bu nedenle titreşimsiz çalışma, hızlı cevap süresi ve az mekanik aksam temel üstünlükleri olarak sayılabilir. Tek bir yakıt pilinin gerilimi 1 volttan daha az olması nedeniyle, gerekli elektrik enerjisini üretmek için

seri veya paralel bağlanmak üzere birden fazla yakıt pili kullanılmalıdır. Literatürde bu yakıt pili grubu, yığın olarak adlandırılır.

Performans ve dayanımı arttıracak yeni malzemeler üretimi veya mevcut kullanılan ve uygunluğu belirlenmiş malzemelerin alternatiflerini geliştirmek üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda başı çeken konu ise uygun bir su yönetimi olmuştur. Su yönetiminde sadece çalışma koşullarının ele almaktan ziyade ayrıca membran, elektrot ve akış kanallarının su tutma özelliklerini de incelemek gerekir. Bu proje kapsamında da yakıt pilinin en önemli bileşenlerinden olan bipolar plakaların akış kanallarının farklı temas açısına sahip malzemeler ile kaplanarak su yönetimi incelenmiştir.

2. Yakıt Pilleri Genel Tanımlamalar

2.1. Yakıt Pili Teknolojisi

Yakıt pili, kimyasal reaksiyonla elektrik üreten bir cihazdır. Yakıt pilleri yüksek verimlilik, düşük emisyon, sessizlik ve basitlik gibi önemli avantajlarından dolayı otomotiv ve batarya endüstrisi gibi çeşitli uygulamalar için ideal bir güç kaynağı olarak önerilmiştir. Aynı zamanda yakıt pilleri geleneksel içten yanmalı motorların yerini alacak araçlarda kullanılacak derecede kabul görmüştür. Son yıllarda yakıt pili teknolojisinde performans, dayanıklılık, istikrar, maliyet, sistem açısından iyileştirmeler ve diğer enerji sistemleri ile entegrasyon konularında sayısız çalışmalar mevcuttur. Ancak, hala esas olarak ticarileşme açısından daha yüksek verim ve daha düşük maliyet elde etme gerekliliği ve çok karmaşık bir güç sistemine sahip olmasından dolayı mevcut teknolojinin çok ötesindedir.

Yakıt pili teknolojisindeki enerji üretimi, taşıt sanayi ve taşınabilir cihazlarda kullanım gibi uygulamaya yönelik tercihler için farklı türler geliştirilmiştir. Bunlar kullanılan elektrolit malzemesine, yakıt türüne, işletme sıcaklığına göre değişen aynı zamanda kullanım alanlarına göre de sınıflandırılan türlerdir.

Bir yakıt pili elektrolit ve elektrolit ile temas halinde olan geçirgen ve gözenekli yapıdaki anot ve katot elektrotlardan oluşur. Yakıt pilinin anot tarafına yakıt, katot tarafına ise hava veya oksijen olan oksitleyici gönderilir. Gönderilen yakıt ve oksitleyici elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda potansiyel farkını meydana getirir. Reaksiyon sonrasında ise ısı ve su açığa çıkar.

2.1.2. Sınıflandırılması

Yakıt ve oksitleyici türü, yakıtın yakıt pilinin dışında veya içinde işlenişi, elektrolit tipi, işletme sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi gibi parametrelerin değişimi farklı türleri ortaya çıkarmıştır. Yakıt pili uygulamada işletme sıcaklığı, elektrolit tipi ve yakıt tipine göre sınıflandırılmaktadır.

2.1.2.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

PEM yakıt pillerinde, elektrolit olarak su ile ıslatıldığında çok iyi bir proton iletici haline gelen katı polimer membran kullanılır. PEM yakıt hücreleri düşük sıcaklıklarda (80°C) çalışmaları sebebiyle pahalı platin katalizörlerin kullanımı gereklidir. Hızlı cevap süresi, yüksek güç yoğunluğu taşıt uygulamalarındaki temel tercih nedenleridir. Verimleri ise %50 seviyesindedir.

2.1.2.2. Alkalın Yakıt Pili (AYP)

Alkalın yakıt pillerinde elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılır. İçerdiği KOH miktarına göre yüksek sıcaklıklarda(%85) veya düşük sıcaklıklarda (%35) çalışabilirler. İşletme sıcaklığı yaklaşık 80°C olup güç üretim verimlilikleri %40-70 arasında değişmektedir. KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO₂ zehirlenmesine aşırı duyarlı olmaları nedeniyle mobil uygulamalarda kullanımı pek pratik değildir.

2.1.2.3. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

İşletme sıcaklığı olan 650 °C olan ve iyonik iletkenliği sağlayan karbonatlar, elektriksel olarak yüksek bir eriyik oluştururlar. Yüksek sıcaklıkta çalıştığından reaksiyonlar için gerekli ısı sağlanması sebebiyle katalizör olarak pahalı soy metallerin kullanımına gerek kalmaz. Erimiş karbonat yakıt pillerinin yaklaşık verimlilikleri %50 civarındadır ve düşük yatırım maliyeti, daha küçük tesis alanı, hızlı inşa imkânı ve atık gazlardan ısının geri kazanılmasına olanak sağladığından, elektrik üretim ihtiyacını karşılamak için uygundur.

2.1.2.4. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

Katı oksit yakıt pilleri elektrolit olarak yaklaşık 800-1000°C aralığında çalıştığından oksijen iyonlarının hareketli olduğu gözeneksiz metal oksitler kullanılır. Atık gazlar, elektriksel verimi arttırmak için bir gaz türbinine gönderilerek oluşturulan kojen sistemlerde verim %70'lere kadar çıkabilir. Pil üretimi zor ve maliyeti yüksek sıcaklığa dayanımlı ve aynı genleşme katsayısına sahip malzemeler kullanılması gerektiğinden oldukça yüksektir.

2.1.2.5. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)

PEM yakıt pillerinin bir çeşidi olup, elektrolit olarak polimer membran, yakıt olarak ise hidrojen yerine metanol kullanılır ve 50-100°C arasında işletme sıcaklığına sahiptir. PEMYP de olduğu gibi yüksek hacimde hidrojen depolama sistemine ihtiyaç duymadan, metanolün doğrudan su ile bileşimi sıvı olarak kullanımına olanak sağlar. % 40'lara ulaşan verimliliğe sahiptir ve genellikle düşük ölçekli taşınabilir cihazlarda kullanılabilir.

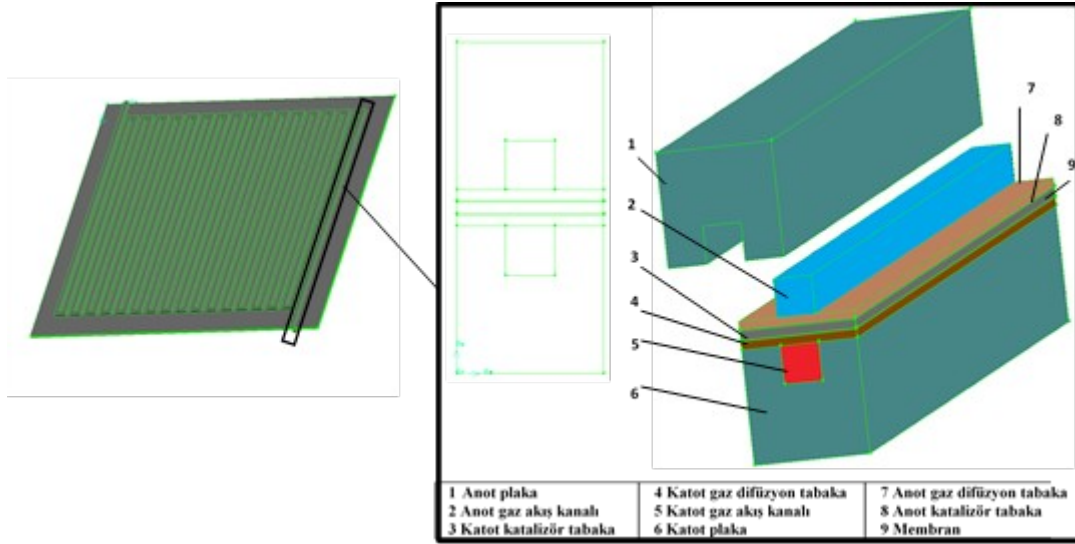
2.1.2.6. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

Elektrolit olarak düşük sıcaklıklarda iyonik iletkenliği düşük olan sıvı fosforik asit kullanıldığından, çalışma sıcaklığı 150-220°C arasındadır. Verimleri % 41 civarındadır. PEM yakıt pillerinde olduğu gibi maliyeti arttıran pahalı platin katalizörüne ihtiyaç duymaktadır.

2.2. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri (PEMYP)

2.2.1. PEM Yakıt Pillerinin Temel Bileşenleri

Yakıt pili bileşenleri ve genel reaksiyon sürecinde oynadıkları rol, sistemin güç optimizasyonu ve performansa etkisi açısından oldukça önemlidir. Aşağıdaki Şekil 1'de PEM yakıt pilinin temel bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 1. PEM yakıt pili bileşenleri

2.2.1.1. Bipolar Plaka

Bipolar plaka iletken olarak işlev gören ve gözenekli bir malzeme olan gaz difüzyon tabakası ile temas halinde olan yakıt pili bileşenidir. Membran elektrot grubunun her iki tarafındaki iki plaka halinde bulunan bipolar plakalar bir elektrik iletkeni olarak işlev görür, akış alanı kanallarını (reaktiflerin içinden geçtiği gaz kanalını) barındırarak gazları difüzyon ve konveksiyon yoluyla taşır, yakıt pili yığına yapısal destek sağlar ve anot-katot taraflarındaki gazları birbirinden ayırır. Bipolar plakaların çok işlevli olması nedeniyle, malzemenin seçimi genellikle bir optimizasyon sürecine dayanır. Temel olarak, kimyasal gazlara ve korozyona dayanıklı malzemelere karşı geçirimsiz olmalıdırlar. Aynı zamanda pili verimliliği için bipolar temas direncinin minimum, elektriksel iletkenliğinin ise maksimum olması istenir. Grafit, metaller, metal kompozitler ve polimer kompozit türlerinin bipolar plaka malzemesi olarak

kullanılması, akış alanı tasarımı ve uygun su yönetimi konularında çok sayıda çalışma yapılmıştır. (Oh vd., 2004; Kim vd., 2015; Cho vd., 2005)

Paralel akış alanı tasarımında en çok karşılaşılan problem bitişik kanallar ve gaz blokajları arasında basınç eşitsizliklerinin ortaya çıkmasıdır. Serpantin tipi akış kanalları ise başlangıçtan sona kadar süreklidir. Serpantin plakanın bir avantajı, yol üzerinde su zerresi gibi bir engelin akışı engellememesidir. Tıkanık bir serpantin kanalında tepken gazlar, akım toplayıcı plakaların altındaki akışla kanalı geçmeye zorlanır ve gözenekli alana doğru geçerek yan kanal ile birleşir. Bu yan geçiş ile gazlar tıkanıklığın olduğu bölgeye doğru yayılabilir. Bu tıkanıklığın net etkisi ile artan bir basınç düşümü olacak fakat aktif alan kaybı olmayacaktır. Serpantin akış kanalının aksine paralel akış kanalı durumunda bir kanaldaki engel, tıkanıklığın alt bölgesinde bir ölü bölge oluşturacaktır. Bu ölü bölge içerisinde tepken bulunmayacak ve aktif olmayacaktır. .

Dutta ve ark.(2001)oluşturdukları üç boyutlu nümerik modelde, parçalı akış kanallarına sahip bir yakıt hücrelindeki kütle transferini incelemişlerdir. Çeşitli yük karışımları için Navier-Stokes denklemleri çözülmüştür. Anot ve katot tarafında bulunan kanallardaki akış ile membran elektrot birleşimindeki tüketim ilişkilendirilmiştir. Su iletiminin elektro-osmotik akı ve difüzyonla gerçekleştiği kabul edilmiştir. Sonuçta düz akış kanallarında basınç azalmasının gerçek değerlerinden daha düşük olduğu bulunmuştur.

He ve ark.(2004) parçalı tip kanal geometrisi kullanarak oluşturdukları modelde iki fazlı inceleme yapmış; basınç farkı, elektrot kalınlığı, kanal sayısının değişimi, kanal/plaka oranının değişiminin performansa etkilerini incelemişlerdir.

Lobato ve ark.(2010) üç boyutlu, 50 m² aktif alanlı bir yakıt hücresi modeli oluşturarak hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) yöntemi ile inceleme yapmışlardır. Oluşturdukları bu modelde, yakıt hücrelini düşük oksijen debileri ile beslediklerinde kütle transferi ve düşük akım yoğunluğu sorunları ortaya çıkmıştır. Ayrıca giriş hızını kademeli olarak arttırdıklarında belli bir değerden sonra performansın çok fazla artmadığı görülmüştür.

Shimpalee ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada, farklı serpantin gaz akış kanal kesit alanlarının hücre performansına ve hücre içindeki reaksiyona giren gazların konsantrasyon dağılımına etkilerini sayısal olarak incelemiştir. Bir PEM yakıt hücresindeki reaksiyona giren gazların konsantrasyonlarındaki değişiklik, PEM yakıt hücresinin yerel akım yoğunluğu, sıcaklığı ve oluşan suyun konsantrasyon dağılımını etkilemektedir. PEM yakıt hücresindeki reaksiyona giren gazların konsantrasyonlarındaki değişikliğe en büyük etkenlerden biri de hücre geometrisidir. Gerekli analizler yapılmadığı takdirde, yakıt hücresinin farklı bölgelerinde gerilmeler meydana gelebilir. Bu gerilmeleri azaltmanın en etkili yöntemlerinden biri akış

alanının boyutlarını değiştirmektedir. Yapılan bu çalışma ile de uygun kanal geometrisi belirlenerek hücre performansının artırılması amaçlanmıştır. Ayrıca akış yönünün, hücre performansı ve reaksiyona giren gazların konsantrasyon dağılımlarına etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak, PEM yakıt hücresinin sabit kullanım alanlarında dar kanallı ve kanallar arası mesafenin fazla olmasının daha uygun olduğu, hareketli kullanım alanlarında ise, geniş kanallı ve kanallar arası mesafenin az olmasının daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Roshandel ve ark.(2012) alışmalarında üç boyutlu düzlemsel yaprak akış kanallı PEM yakıt hücresi modeli kullanmıştır. Sonuç olarak deneysel verilerle de kıyaslayarak diğer akış kanallarına göre daha az basınç düşüşü daha düzenli hız ve basınç dağılımları elde etmişlerdir.

Scholta ve ark.(2006) bu çalışmasında paralel akış kanal tasarımında sahip PEM yakıt pilinde 0.7 ile 1 mm aralığındaki kanal genişliğinin pil yığınının performansını nasıl etkilediğini üç boyutlu model geliştirerek incelemiştir. Elde ettiği sonuçlarda daha geniş boyutlarda kütle transferinin etkisi ve kanallardaki iletkenliğin belirgin olduğunu, daha küçük boyutlarda ise suyun kanalları tıkama sorunları ile karşılaşıldığını görülmüştür. Genel olarak dar akış kanalları yüksek akım yoğunluklarında daha iyi iken, geniş akış kanalları ise düşük akım yoğunluklarında tercih edilmiştir.

Muthukumar ve Karthikeyan (2016) farklı işletme parametreleri ve kanal geometrisinde PEM yakıt pilinin performansını incelemiştir. Denediği dört farklı akış kesitinde elde ettiği en yüksek akım 0.55 V değerinde dikdörtgensel kesitli yakıt pili modelindedir.

Shimpalee ve ark.(2016) yaptıkları bu çalışmada grafit ve SS304L,SS430 elik bipolar plaka malzemelerinin pil sıcaklığı, nemlendirme sıcaklığı basınç ve stokyometri oranları gibi farklı işletme şartlarında performansı nasıl etkilediğini deneysel olarak araştırmıştır. Sonuç olarak nemlendirme şartları yüksek tutulduğunda bipolar plaka direncinin performans üzerine etkisinin daha az olduğu ve en iyi performansı ise SS304L verdiğini, ayrıca malzemelerin yüzey pürüzlülüğünün suyu pilden uzaklaştırmayı kontrol ettiğini ve su baskını olayı yüksek olduğunda pil performansı kontrolünde anahtar etken olduğunu göstermiştir.

2.2.1.2. Polimer Elektrolit Membran

PEM yakıt pilinde kullanılan adını da bu malzemeden aldığı polimer membranın en temel işlevi anot ile katot arasında hidrojenin pozitif iyonlarının geçişini sağlayarak reaksiyonlar için gerekli döngüyü tamamlamaktır. Aynı zamanda anot ve katot tarafında bulunan reaktan gazları ayırarak birbirine karışmasını engellemektir. Proton iletkenliğinin nem ile birlikte artmasında dolayı membrandaki su yönetimi oldukça önemlidir. Meng (2006) alışmasında

membrandaki en uygun su iletimini incelemek için gaz kanallarında, gaz difüzyon tabakasında ve katalizör tabakasında korunum denklemlerini uygulayarak farklı anot ve katot reaktan gazları nem şartlarında üç boyutlu bir model geliştirmiştir.

2.2.1.3. Gaz Difüzyon Tabakası

Gaz difüzyon tabakası kalınlığı 200 ve 300 µm arasında değişebilen karbon kumaş benzeri gözenekli geçirgen malzemedir. Temel işlevi katalizör tabakasına yapısal destek olmakla birlikte katalizör tabakasına elektron transferine imkân sağlamaktadır. Aynı zamanda ısının uzaklaştırılmasında ve pilin su yönetiminde önemli rol oynamaktadır. Su yönetimindeki öneminden dolayı gaz difüzyon tabakası ile ilgili yapılan en yaygın çalışmalardan birisi su tutma özelliği bakımından hidrofobik karakterde olan PTFE içeriğinin performansa etkisinin incelenmesidir. Maslan ve ark.(2016) yaptığı 3 boyutlu modelleme çalışmasında %0,%5 ve %20 PTFE içeriğindeki şartlarda en yüksek pil performansını %5 de elde etmiştir. Daha çok PTFE içeriği ise elektriksel iletkenliği ve gaz geçirgenliğini düşürdüğü için optimum değer seçilmiştir. Bir diğer çalışma ise su yönetimini geliştirmektir. Gaz difüzyon tabakası ile ilgili üzerinde durulan bir diğer konu ise gözenekliliğinin etkisidir. Wei ve Zhu (2011) geliştirdikleri 3 boyutlu izotermal olmayan matematiksel modelde GDL gözenekliliğinin akım yoğunluğuna etkisini kütle, momentum enerji ve türlerin korunumu denklemlerini hesaba katarak incelemiştir. Yüksek gözenekliliğe sahip GDL kanaldan tabakaya oksijen iletimini arttırdığı için daha iyi bir performans elde edildiğini göstermiştir.

2.2.1.4. Katalizör Tabakası

Yakıt pillerinin işletme sıcaklığı ve ömürleri, pilin yapısında kullanılan malzemelerin özelliklerine bağlıdır. Katalizör kimyasal reaksiyon esnasında hidrojenin pozitif ve negatif iyonlarına ayrılmasını sağlayan ve bu işlem sonunda da yapısı bozulmadan kalan malzemelerdir. Bu nedenle kullanılan yakıtı göre reaksiyon hızını arttıracak katalizör yakıt pillerinde kullanılmalıdır. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde kimyasal reaksiyonların yavaş olmasında dolayı reaksiyonu hızlandırmak ve pil verimini arttırmak için genellikle pahalı olan platin kullanılır. Bu da pil maliyetini arttırmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri için ise işletme sıcaklığı reaksiyonu hızlandırmak için yeterli olduğundan daha ucuz malzemeler kullanılabilir.

2.2.1.5. Akım Toplayıcı Plaka

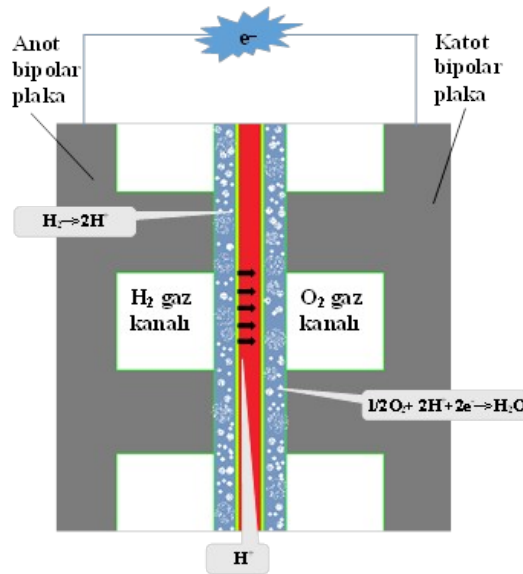
Akım toplayıcılar, bipolar plaka ile son (hardware) plaka arasında olan genellikle elektriksel olarak yüksek iletkenliğe sahip saf bakır veya altın kaplamalı bakırdan yapılmış yakıt pili bileşenidir.

2.2.1.6. Son (Hardware) Plaka

Owejan ve ark.(2007) çalışmasında 50 cm² aktif alanlı iki farklı akış kesit alanına sahip yakıt pilinde GDL özelliği ve su birikmesini incelemiştir. Bu amaçla su birikmesini görüntülemeyi en yüksek kalitede gerçekleştirebilmek için uygun son plaka (hardware) tasarımını yapmıştır.

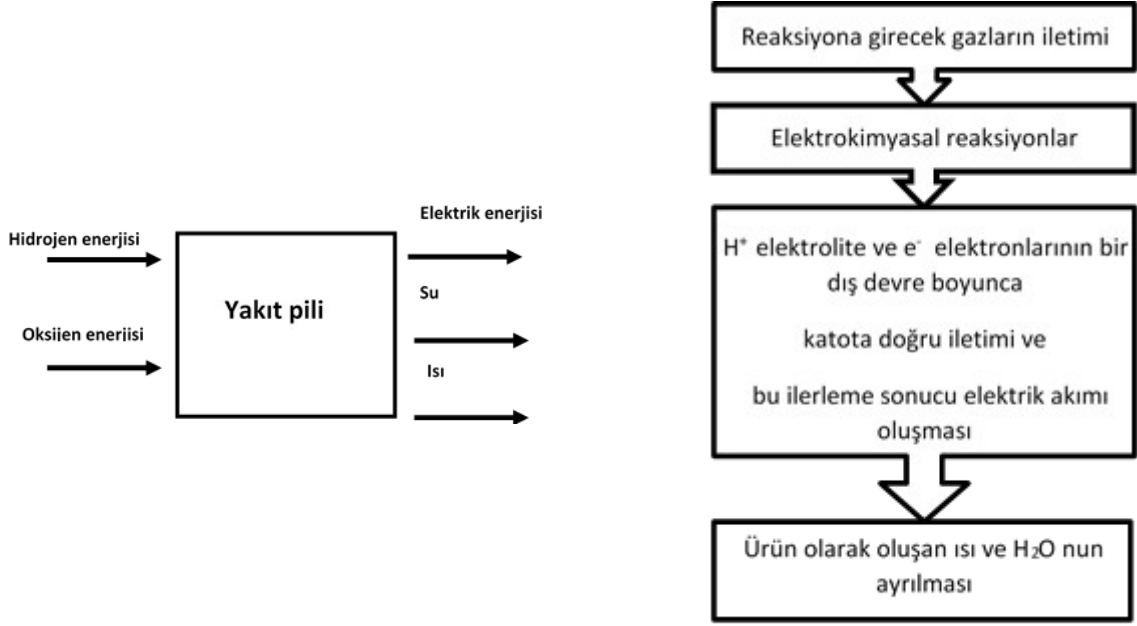
2.3. PEM Yakıt Pilleri Çalışma Prensibi

Hidrojen içeriği zengin olan yakıt anottaki gaz akış kanalından girerken, oksijen de sisteme katottaki gaz akış kanalından girmektedir. Anotta bulunan platin katalizör sayesinde, yakıtın içindeki hidrojen molekülleri proton (+) ve elektronlarına (-) ayrılmaktadır. Anot ve katot katalizör tabakaları arasında bulunan membran sadece hidrojenin katalizörde ayrılan pozitif yüklü iyonlarının katota geçmesine izin vermektedir. Hidrojenin negatif yüklü elektronları katota bir dış devre boyunca ilerleyerek geçmektedirler. Bu ilerleme sonucu da elektrik akımı oluşmaktadır. Katotta bulunan katalizörde, sisteme katot tarafından giren oksijen ile anot tarafından gelen hidrojen protonları elektrokimyasal bir reaksiyona girmektedirler. Katottaki pozitif yüklü hidrojen iyonları ile oksijen moleküllerinin birleşmesi sonucu su oluşturmaktadırlar. Bu da yakıt hücrelerinin çevre dostu bir enerji kaynağı olduğunu göstermektedir. Şekil 2 de katot tarafında oluşan reaksiyon gösterilmektedir.



Şekil 2. PEM yakıt pilinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon ve suyun oluşumu

Yakıt pillerinde elektrik üretiminin temel aşamaları ise Şekil 3'de verilmiştir.



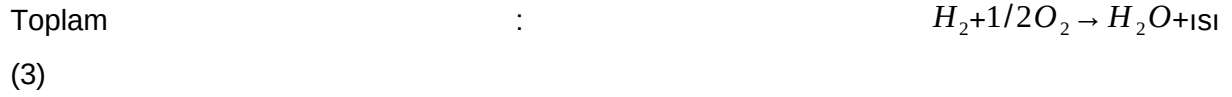
Şekil 3. PEM yakıt pilinde elektrik üretim aşaması

2.4. PEM Yakıt Pilleri Avantajları ve Dezavantajları

PEM yakıt pillerinin hareketli parçalarının olmadığından gürültü kirliliği, atık gaz emisyonlarından CO, NO_x gibi zararlı bileşenleri olmadığından çevre kirliliği oluşturmamaları sebebiyle alternatif enerji üretim sistemleri arasındadır. Verimlerinin yüksek olması, düşük sıcaklıkta çalışabilmesi de avantajları arasındadır. Tüm bunların yanında platin katalizör, polimer membran ve bipolar plaka malzemelerinin yüksek maliyetli olmasından dolayı oldukça pahalı ve bunları maliyet ve performans açısından optimize etmek için çok fazla bilgi birikimi ve teknoloji gerektiren sistemlerdir.

2.5. PEM Yakıt Pili Performansı ve Termodinamiği

PEM yakıt pili elektrotları üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



Bir PEM yakıt pilinin üretebileceği ideal voltaj, Gibbs serbest enerjisinin tarif edildiği termodinamik analiz kullanılarak hesaplanır. Gibbs serbest enerjisinin değişimi, sıcaklığın bir fonksiyonu olan entalpi ve entropinin değişimi terimleri ile tanımlanır. Yukarıdaki reaksiyon sonucunda elde edilen ısı ise (entalpi), ürünlerin ve reaktan gazların oluşum ısıları arasındaki farktır. Sıvı su üreten hidrojen/oksijen yakıt hücreleri için reaksiyon entalpisi $\Delta H = -286$ kJ/mol (25 ° C'de). Bu aynı zamanda hidrojen üst ısı değeri yani yanması sonucu üretilen enerji miktarı olarak tanımlanır. 25 ° C'deki Gibbs serbest enerjisi ise -237,34 kJ/mol dir.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

(4)

Elektrik işi yük ve potansiyelin bir ürünüdür.

$$W_{elek} = q \cdot V$$

(5)

W_{elek} elektrik işi (J/mol) , q yükü (C/mol), V potansiyeli (volt) ifade eder. Hidrojenden mol başına transfer edilen toplam yük ise;

$$q = n N_{avg} q_{el}$$

(6)

Burada n transfer edilen elektron sayısını(2), N_{avg} mol başına molekül sayısını(6.022×10^{23} molekül/mol), q_{el} ise 1 elektronun yükünü (1.602×10^{-19} C/elektron) ifade eder. Avogadro sayısı ve 1 elektronun yükü ise Faraday sabiti ($F = 96,485$ C/elektron-mol) olarak bilinir. Böylelikle elektrik işi;

$$W_{elek} = n \cdot F \cdot V$$

(7)

olur. Eğer Gibbs serbest enerjisinin tamamı elektrik enerjisine dönüşüyor ise;

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot V_{teorik}$$

(8)

$$V_{teorik} = \frac{-\Delta G}{nF}$$

(9)

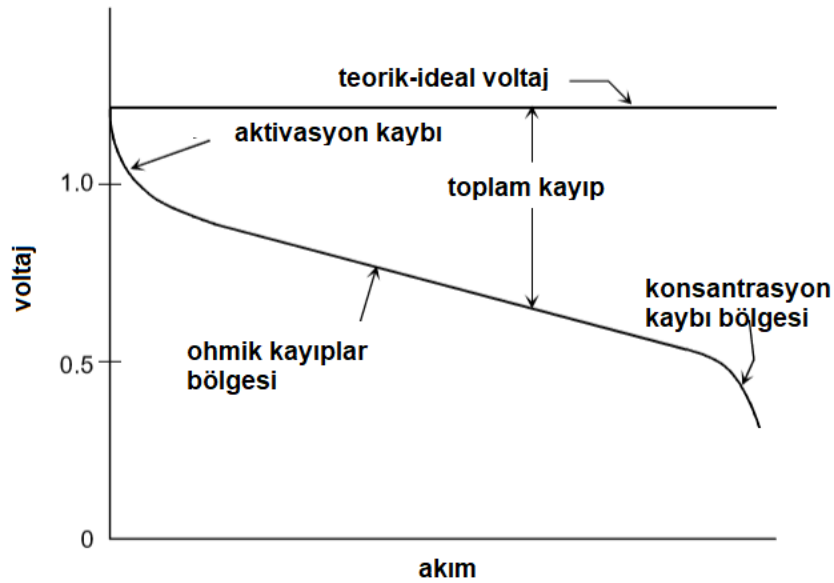
olur. V teorik pil voltajını ifade eder ve yukarıdaki denklem kullanılarak 1.229 V voltaj elde edilir. Ancak tersinmez kayıplar yüzünden bu değer elde edilemez.(Şekil 4) Bu kayıplar ise,

- 1.Aktivasyon kaybı (Kimyasal reaksiyonlar sebebiyle)
- 2.Ohmik kayıplar(Hücre bileşenleri, iç bağlantıların dirençleri ve proton-elektron iletimi sırasında gösterdiği direnç yüzünden meydana gelen kayıplar)
- 3.Konsantrasyon kaybı (Kütile taşınım kayıplar)

Gerçek pil potansiyeli(voltajı) teorik pil potansiyelinden aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıplarının çıkarılmasıyla elde edilir.

$$V_{pil} = V_{teorik} - (\Delta V_{aktivasyon} + \Delta V_{ohmik} + \Delta V_{konsantrasyon}) \quad (10)$$

Bu kayıplar sonrasında yakıt pilinin ideal potansiyeli azalır ve yaklaşık olarak 0,60 - 0,70 V arasında bir gerilim elde edilir. Gerilim arttıkça hücreden çekilebilecek akım azalmaktadır. Yakıt pillerinde performansı belirlemede kullanılan diyagram, gerilim-akım diyagramı olarak bilinir ve genellikle y düzleminde belirli gerilim(V) değerine karşılık gelen akım değerini x düzleminde gösteren V-I eğrileri ile açıklanır. Bu eğri aynı zamanda polarizasyon eğrisi olarak da adlandırılır. Ancak akım değeri ifade edilirken elektrik üretimi yakıt pili boyutuna göre değiştiği için, aktif alan ile bölünerek akım yoğunluğu (A/m^2) tanımı kullanılır.



Şekil 4. İdeal ve gerçek voltaj-akım grafiği (polarizasyon eğrisi)

Bir sistemin verimliliği enerji çıktısının enerji girişine oranı olarak tanımlanır. Yakıt pillerinde üretilen elektrik enerji çıkışı, reaktan gazı olan hidrojenin üst ısıl değeri de enerji girişidir. Eğer yine Gibbs serbest enerjisinin tamamı elektrik enerjisine dönüşüyor ise yakıt pilinin

$$\text{teorik verimi; } \eta_{\text{teorik}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \%83$$

(11)

olur.

2.6. PEM Yakıt Pillerinde Su Yönetimi

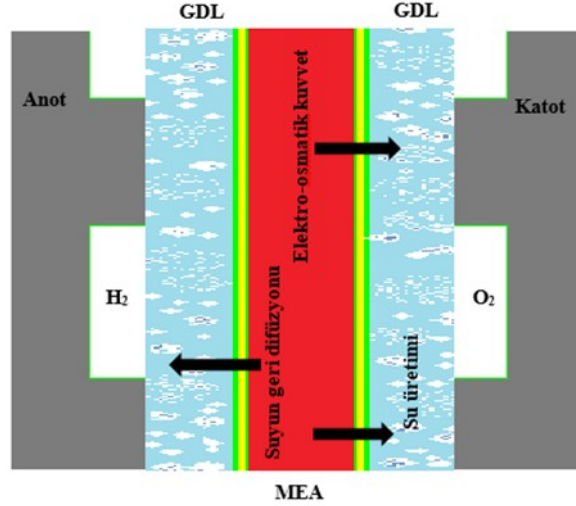
100°C'nin altında çalışmaya ve atmosferik basınca bağlı olarak su sıvı olarak üretilir. Özellikle yüksek akım yoğunluklarında bol miktarda su bulundurulmalıdır. Çünkü kütle iletimi su oluşumuyla ilişkilidir. Membran tamamen doygun olduğunda elektrolitin iletkenliği yüksektir. Bu da yakıt hücresinin verimini etkiler. Böylelikle hücre performansını etkileyen parametrelerin başında katot katalizör tabakada reaksiyon sonucu oluşan su gelmektedir. Sistemde oluşan suyun kontrolü ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Çünkü oluşan suyun miktarı ve kontrolü uygun şartları sağlayamaz ise, yakıt hücresinin performansı düşebilir. Bunun ile ilgili dikkat edilmesi gereken husus, literatürde belirlenen kritik değerlerin üzerinde herhangi bir değerde oluşursa, açığa çıkan su geri difüzyon sebebiyle anot katalizöre, difüzyon tabakasına ve gaz akış kanalına kadar geri dönüş yapabilir. Bu geri dönüş sırasında katot difüzyon tabakasının gözenekleri kapanarak, membran içine yeteri kadar hidrojen protonu girmeyebilir. Bu da hücre performansını azaltması sebebiyle, PEM uygulamalarında istenilmeyen bir durumdur. Yeterli su yönetimi olmadığında, su üretimi ve hücreden su taşınmasında bir dengesizlik olur. Su iletimine katkıda bulunan faktörler;

- Hücre içindeki su sürüklenmesi,
- Katottan geri difüzyon,
- Suyun anot içindeki yakıt buharından difüzyonudur.(Şekil 5)

Su iletimi sadece çalışma koşullarının bir fonksiyonu değil ayrıca membran ve elektrot özelliklerinin bir fonksiyonudur. Su sürüklenmesi proton ile osmotik hareket sonucu çekilen su miktarıdır. Çalışma sırasında anodun katottan daha kuru olduğu yerlerde bir konsantrasyon farkı oluşur. Bu koşullarda, su katottan anoda geri difüzyona uğrar. Membran kalınlığı da önemli bir faktördür. Membran ne kadar ince olursa suyun anoda geri iletimi de o kadar büyük olur. İdeal koşullarda net sıfırlık bir su değişimi olmalıdır. Çok fazla su olduğunda elektrotları su basabilir, reaksiyona giren maddeler seyrelebilir ve membran az da olsa su kaybedebilir. Membranın elektrota yapışması su kaybı olursa ters olarak etkilenebilir.

Elektrotlar ve elektrolit membran arasında yakın temas olması önemlidir. Çünkü iletken köprü oluşturacak sıvı elektrolit yoktur. Kuru koşullar altında çalışmak membran ömrünü olumsuz etkiler.

Sürekli akış kanalı tasarımı ve uygun çalışma koşulları ayarları temel alınarak güvenli su yönetimi yöntemleri geliştirilmiştir. Eğer üretilenden daha fazla su tüketilirse anottan gelen gazın nemlendirilmesi gerekir, çok fazla nemlendirme olursa da elektrot taşar. Bu da elektrotta gaz difüzyonuyla ilgili sorunlar çıkarır. Akış kanalının girişi ve çıkışı arasındaki sıcaklık artışı suyu hücre içinde tutmak için buharlaşmayı artırır.



Şekil 5. PEM yakıt pilinde suyun iletim mekanizması

Hsieh ve ark.(2011) geliştirdikleri zamana bağlı 3 boyutlu modelde katot tarafında farklı işletme sıcaklıklarında ve kütleli akış oranlarında basınç düşüşünün su birikmesini nasıl etkilediğini incelemiştir. Dört farklı kanal tasarımından en yüksek basınç düşüşünün içiçe geçmiş kanal tasarımında olduğunu ve su baskını olayının tamamen katot akış hızına ve kanal tipine bağlı gerçekleştiğini göstermiştir.

Lu ve ark.(2011) paralel kanallı PEM yakıt pillerinde yüzey ıslanabilirliğinin ve gaz akış kesit alanının etkisini iki fazlı akış olarak deneysel çalışmıştır. Her bir deneyde akışın kanallardaki yayılımını ve basınç düşüşünü akışı görüntüleyerek analiz etmiştir. Yüzey ıslanabilirliğinin etkisini kanalları farklı temas açısına sahip malzemelerle kaplayarak incelemiştir. Hidrofilik karakterdeki kanal yapısına sahip pillerde diğer kaplamasız ve hidrofobik karakterdeki plakalı pillere göre daha düzgün su yayılımı göstermiştir. Kanal geometrisi incelemesinde ise dikdörtgen ve trepoze kanallar benzer özellikler göstermesine karşılık, iki fazlı akışta sinusoidal kanallı plakalı pilde GDL ile daha küçük açı sağlamasından dolayı sürekli kanal profili olarak nitelendirilebilir. Ayrıca hidrofilik kanal yüzeyine sahip pilde kaplamasız kanala kıyasla daha istikrarlı ve yüksek performans elde edilmiştir.

Wang ve ark.(2007) 200 W güce 100 cm² aktif alana sahip PEM yakıt pilinde pil ve reaktan gazların nemlendirme sıcaklığı değişkenlerinin su baskınına etkisini deneysel olarak incelemiştir. Yüksek akım ve akış debisi şartlarında katot tarafında daha düşük su baskını

görülmüş ve sonuç olarak 0.55 W/cm^2 gibi yüksek performans elde edilmiştir. Diğer taraftan düşük akım ve akış debisi şartlarında su üretimi artmış ve bu da gaz kanallarında difüzyon tabakasında tıkanmalara sebep olarak pil performansını düşürmüştür.

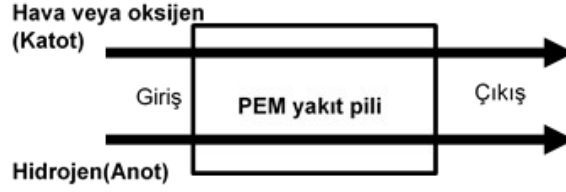
2.7. PEM Yakıt Pillerinde Yakıt Besleme Mekanizmaları

Düşük sıcaklıkta çalışan PEM yakıt hücrelerinde ekstra maliyetten kaçınmak ve yüksek güç yoğunluğu sağlamak için anot ölü uç yöntemi kullanılacaktır. Bu modda çalıştırılan yakıt hücrelerinde dışarıdan nemlendirme olmaksızın hidrojen kuru beslenir ve çıkışı kapatılan anotta düşük debide gönderilen gaz nedeniyle kayıplar en aza indirilir. (NASA, 2010) Fakat bu yöntem biriken fazla suyun ve reaksiyona girmeyen gazların belirli aralıklarla boşaltılmasını gerektirmektedir. Jang ve ark. (2015) 40 hücreli $112,85 \text{ cm}^2$ aktif alanlı kW derecesindeki yakıt hücresinin anot tarafında ölü uç yöntemi ile deneylerini yaparak dinamik hücre performansını incelemiştir. Hidrojen kullanımı artırmak ve yakıt hücresi yığını su baskınını azaltmak için, anot çıkışındaki selenoid vananın açma kapamasını kontrol edilerek yapılır. Boşaltma zamanı olarak adlandırılan selenoid vananın açılma periyodu her bir çalışma için 1s, 3s ve 5s olarak ayarlanmıştır. Gomez ve ark.(2014) ölü uç modunda çalıştırılan 24 hücreli 300 cm^2 aktif alanlı PEM yakıt hücresi yığnında, su ve gaz yönetiminde etkin işletme parametrelerinden olan giriş nemlendirmesi, stokyometri ve işletme akımının etkisini farklı boşaltma mekanizmalarında incelemiştir. Çalışmalarının sonucunda, daha iyi gaz ve su yönetimi için düşük işletme akımının daha uzun işletme zamanı sağlayabildiği, katottan anoda azot geçişini en aza indirmek için düşük katot stokyometri oranı kullanılması ve daha iyi su yönetimi sağlamak için anot ve katot girişlerinin nemlendirilmesi gerektiğini göstermişlerdir

2.7.1. Sürekli Akış Yöntemi

Sürekli akışlı PEM yakıt hücre teknolojisi (Şekil 6), yakıt hücre yığnınının her bir hücre içinde, katot yüzeyinde oluşturulan ürün suyu ayıran bir çevrimli oksijen akışı ile karakterize edilir. Bu sistemde çeşitli cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar genellikle pompa, enjektör, selenoid vana, basınç düzenleyicisi ve membran su ayırıcısı gibi cihazlardır. Sürekli akışlı yakıt hücresi sistemlerinde performans kaybına neden olan anot tarafındaki fazla suyun ve azotun uzaklaştırılması için hidrojen yüksek debilerde gönderilir. Hidrojenin bu şekilde yüksek debilerde gönderilmesinden kaynaklanan sorunları çözmek için kanal sonlarında hidrojenle çıkan suyun ayrıştırılması, devir daim ile birlikte ayrıştırılan saf hidrojen tekrar anot tarafına beslemeye gönderilmesi, aynı zamanda anot tarafına gönderilen hidrojenin tekrar nemlendirilmesi için ek ekipmanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ekipmanlar ise hem yakıt

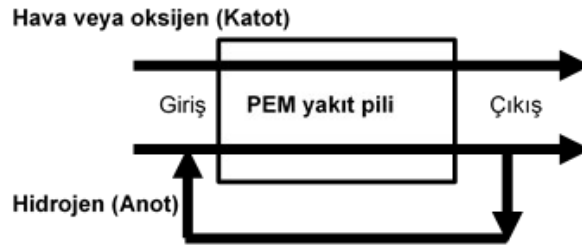
hücre sistemini daha karmaşık hale getirecek hem de maliyetini yükseltecektir. Literatürde yapılan çalışmalarda çeşitli deneyler yapılarak sistemlerin verimliliklerini kıyaslanmıştır. (Hwang ve ark. 2013)



Şekil 6. Sürekli akış yakıt besleme mekanizması

2.7.2. Sirkülasyon Yöntemi

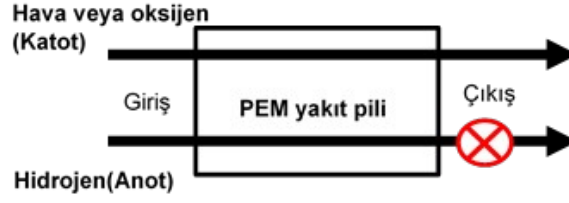
Bu mekanizma anot çıkışına yerleştirilen ekipmanlarla, reaksiyonda kullanılmayan atık hidrojen gazının anot girişine tekrar kullanılmak üzere geri gönderilmesi esasına dayanır. (Şekil 7)



Şekil 7. Sirkülasyon yakıt besleme mekanizması

2.7.3. Ölü-uç Yöntemi

Ölü uç (dead-ended) yöntemi (Şekil 8) ile çalıştırılan yakıt hücrelerinde katot tarafında sürekli hava akışı varken anot tarafında hidrojen gazı çıkışı kapalıdır. Reaksiyonlar gerçekleşmeye devam ederken zamanla voltajda (hücre potansiyeli) azalma meydana gelecektir. Bunun sebebi ise katot tarafından nemli gönderilen havanın reaksiyonları sonucunda oluşan fazla suyun anot tarafına geri difüzyonu ile 'su baskını' olayını gerçekleştirmesi, katot tarafından anoda doğru geçiş yapan azotun basınç düşüşlerine yol açması ve düşük hidrojen akış hızıdır. Bu sebeple anot çıkışına yerleştirilen selenoid vana yardımı ile hücre potansiyeli (volta) 0.4 V düşmeden önce vana açılıp, gönderilen gazın basıncı ile anotta biriken bu maddeler süpürülür.

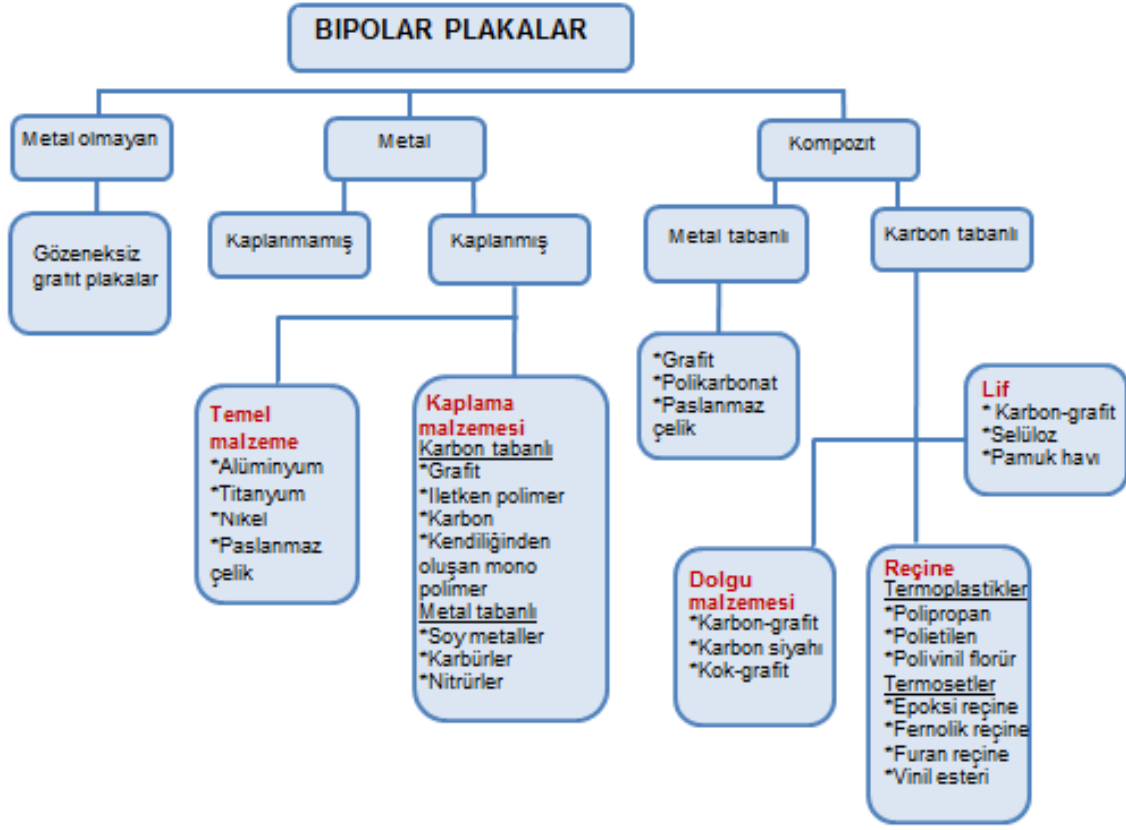


Şekil 8. Ölü-uç yakıt besleme mekanizması

3. Bipolar Plakalar

3.1. PEM Yakıt Pillerinde Bipolar Plaka Malzemeleri

Bipolar plaka üretiminde çok sayıda ve çeşitte malzeme kullanılmıştır.(Şekil 9) Grafit, metaller, metal kompozitler ve polimer kompozit türlerinin bipolar plaka malzemesi olarak kullanılması üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. (Oh vd., 2004; Kim vd., 2015; Cho vd.,2005) Grafitin işlenmesi otomatik olarak yapılabilir fakat kesme pahalı makinelerle birlikte yapılan zaman alan bir işlemdir. Aynı zamanda grafit kırılğan bir malzemedir ve oluşturulmak istenen pilde dikkatli montaj gerektirir. Grafitin gözenekli yapısından dolayı plakalar gaz kaçağını(hidrojen, oksijen veya hava) önlemek için biraz daha kalın yapılmalıdır ki bu da sonuç olarak bipolar plakaların ağır olmasını sağlar. Şu anda, grafit bipolar plakaları yüksek korozyon direnci ve nispeten düşük bir yüzey temas direnci nedeniyle endüstride standart malzeme olarak kabul edilir. Ancak, grafitin kırılğanlığı, gazlara karşı yüksek geçirgenliği ve nispeten pahalı yüksek hacimli üretim maliyeti nedeniyle, alternatif malzemelerden üretilmiş bipolar plakalar çeşitli araştırmacılar tarafından test edilmiştir. Tablo 1 de bipolar plaka malzemelerinin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.



Şekil 9. PEM yakıt pilleri için bipolar plaka malzeme sınırlandırması(Hermann vd.,2005)

Kimyasal ve ısıl kararlılıkları sebebiyle yaygın olarak kullanılan grafit bipolar plakaların yerine maliyet, hacim ve ağırlıkları düşürmek için son zamanlarda metalik özellikteki plakalar üzerine yoğunlaşmıştır. Çok ince gaz kanallarını içeren bipolar plakalarda üretim maliyetinin yüksek olması da grafit plakaların uygulama kullanılmasını sınırlandırmıştır. Metalik bipolar plakalar iyi mekanik dayanım, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek gaz sızdırmazlığı, kolay üretim ve düşük maliyetleri sebebiyle grafit plakalara alternatif olmuşlardır. Ancak metal plakaların korozyona maruz kalmalarından dolayı çeşitli kaplama malzemeleri ile bu sorunun çözülmesine çalışılmıştır.(Fu vd., 2009; Mawdsley vd., 2013). Ayrıca grafit plakalara bir diğer alternatif ise düşük ağırlık, korozyon direnci, kimyasal dayanım, sızdırmazlık, yüksek elektriksel iletkenlik maliyet gibi özellikleri bünyesinde bulunduran polimer kompozit bipolar plakalardır. (Lim vd., 2014; Lee vd., 2011). Ay ve Arslan (Ay ve Arslan, 2010) ürettikleri plakaların, su tutma kabiliyetinin tespiti için seramik tozu olarak grafit-polimer kompozit plakalara ilave edilen, fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi için kullanılacak bir dolgu malzemesi olan sodyum esaslı bentonit kullanmışlardır. Yapılan çalışmalarda bentonitin yüksek miktarda su tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Böylece su tutma özelliğine sahip bentonitin, PEM tipi yakıt hücresi uygulamalarında gaz difüzyon tabakası (GDL) yüzeyinde oluşabilecek su birikintilerini emerek, akış kanallarında ve katalizör

yüzeyinde meydana gelebilecek olası bir su baskını (flooding) da önleyeceği düşünülmektedir. Polimer kompozit bipolar plakalı yakıt pili ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada, içerisine farklı oranlarda organik ve inorganik malzeme ekleyerek hidrofilik ve hidrofobik özelliğini temas açısı ölçülerek incelenmiştir (San ve Gülsac,2013).

3.2. PEM Yakıt Pillerinde Bipolar Plaka Kaplama Uygulamaları

Bipolar plakalar üzerinde su yönetimi ile ilgili yapılacak çalışmalardan biri de akış kanallarının su tutma kapasitelerine göre kaplanmasıdır. Korozyondan korunmak, elektriksel iletkenliği arttırmak ve su yönetimini iyileştirmek amacıyla plakalar koruyucu kaplama tabakaları ile kaplanırlar. Kaplamalar iletken ve alt tabakayı korozyon ortamına maruz bırakmadan ana malzeme ile uyumlu olmalıdırlar. PEM yakıt pilleri bipolar plakaları için genel olarak iki tür kaplama incelenmiştir. Bunlar karbon tabanlı grafit, iletken polimer, karbon ve organik monopolimerler diğeri ise metal tabanlı soy metal metal nitritler ve metal karbürlerdir.

Tablo 1. PEM yakıt pillerinde çeşitli bipolar plaka malzemelerinin avantaj ve dezavantajları

BİPOLAR PLAKA MALZEMESİ	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Grafit	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Yüksek elektrik iletkenliği ✓ Korozyon direnci ✓ GDL ile düşük temas direnci ✓ Emdirme ile yüksek sıcaklık dayanımı 	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Gereken akış kanalı üretimi zorluğu(pahalı) ⊗ İnce olmalı ⊗ Hidrojen geçirgenliği(emdirme gerektirir) ⊗ Kırılgan yapısı
Metal	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Yüksek elektrik iletkenliği ✓ Yüksek ısı iletkenlik ✓ Yüksek dayanım ✓ Yüksek çalışma sıcaklığı ✓ İnce plaka ✓ Üretim çeşitliliği ✓ Gaz sızdırmazlığı ✓ Kolay geri dönüştürülme 	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Korozyon ⊗ Korozyon direnci için kaplama zorunluluğu ⊗ Korozyon direncine sahip metallerin pahalılığı
Kaplanmış metal	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Yüksek elektrik iletkenliği ✓ Yüksek ısı iletkenlik ✓ Yüksek dayanım ✓ Yüksek çalışma sıcaklığı ✓ İnce plaka ✓ Üretim çeşitliliği ✓ Gaz sızdırmazlığı ✓ Kolay geri dönüştürülme 	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Fazladan işlem ⊗ Pahalı
Karbon-karbon kompozit	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Yüksek elektrik iletkenliği ✓ Yüksek ısı iletkenlik ✓ Hafiflik ✓ Yüksek çalışma sıcaklığı ✓ Yüksek dayanım 	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Uzun ve pahalı kimyasal işlemler

	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Yüksek korozyon ve kimyasal direnç ✓ Gaz sızdırmazlığı ✓ Kolay geri dönüştürülme 	
Polimer(termoset)kompozit	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Termoplastikden daha yüksek çalışma sıcaklığı ✓ Düşük temas direnci ✓ Düşük ağırlık ✓ Korozyon direnci, ✓ Kimyasal dayanım, ✓ Sızdırmazlık 	⊗ Düşük elektriksel iletkenlik
Polimer(termoplastik)kompozit	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Düşük temas direnci 	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Çalışma sıcaklığında sınırlama ⊗ Düşük elektriksel iletkenlik ⊗ Termosetden daha düşük kimyasal kararlılık

Yapılan literatür araştırmasında çeşitli bipolar plaka akış kanallarının farklı özellikteki hidrofilik ve hidrofobik malzemelerle kaplandığı görülmüştür.(Tablo 2) Wang ve ark. (2012) çalışmalarında katot tarafı süperhidrofobik özellikteki silika partikülü/PDMS kompozit malzemesi ile kaplanmış grafit bipolar plakayı, süperhidrofilik silika partikülü ile kaplanmış grafit bipolar plaka karşılaştırmıştır. Sonuç olarak süperhidrofobik kompozit malzeme ile suyun kanallardan en kolay şekilde uzaklaştırıldığını ve en iyi performansı bu malzeme ile kaplı hücreden elde edildiğini göstermiştir. Feng ve arkadaşları (Feng vd., 2010) paslanmaz çelik üzerine karbon kaplayarak, kaplanmamış paslanmaz çeliğe göre daha yüksek kontak açısı ile daha hidrofobik yüzey elde etmiştir. Fu ve arkadaşları (Fu vd., 2008) 100x100 mm² lik aktif alanlı paslanmaz çelik bipolar plaka yüzeyini Ag-PTFE (gümüş-teflon) kompozit malzemesi ve saf Ag ile kaplayarak hidrofobik yapı elde edip su yönetimi açısından önemli olan temas açılarını kıyaslamıştır. Sonuçlarında Ag-PTFE kompozit kaplamasının saf Ag kaplamasına göre temas açısı daha büyük çıkarak daha hidrofobik yüzey elde edilmiştir. Taniguchi ve arkadaşları (Taniguchi vd., 2005) 10 cm² aktif alanlı tek hücre ile yaptığı deneylerinde kaplamalı ve kaplamasız titanyum ve paslanmaz çelik bipolar plakaların su temas açılarını kıyaslamıştır. Karşılaştırdığı plakaları kumlama ve plazma polimerizasyon yöntemi ile hexafluoropropylene (HPF) kaplayarak en uygun temas açısını ve akım yoğunluğunu düşük oksijen debisinde elde etmiştir. Nowak ve arkadaşları (Nowak vd., 2012) çalışmasında 50 cm² aktif alanlı paslanmaz çelik bipolar plaka üzerine hidrofilik özellik gösteren BTSE(1,2-bis(triethoxysilyl) ethane), PSA (phenylsulfonic acid) ya da COOH (carboxylic acid) içerikli BTSE, grafit, silika ve titan ile kaplanmış temas açılarını ve dirençlerini kıyaslamıştır. Kuru ve ıslak şartlarda en iyi ıslatma performansını 3 µm kalınlığındaki titan kaplamalı test pili vermiştir. Ayrıca BTSE ye eklenen PSA ve COOH içerikleri temas direncinde ve hidrofilik özellikte artış meydana getirmiştir.

Tablo 2. PEM yakıt pillerinde çeşitli bipolar çeşitli kaplamalar ve su tutma özellikleri

Plaka malzemesi	Kaplama malzemesi	Kaplama yöntemi	Elde edilen özellik
SS	Karbon tabaka (3 µm)	magnetron sputtering	Hidrofobik
SS	1,2-bis(triethoxysily)ethane(BTSE)	-	Hidrofilik
SS	Hexafluoropylene(HPF)	Plazma polymerization	Hidrofobik
SS	Ag (CA:73°) -----Ag-PTFE(CA:114°)	-	Hidrofobik
SS	TiN-SBR(elastic styrenebutadinerubber) (50 nm)	Electrophoretic deposition	Hidrofobik
SS	Carbon/SiO ₂ (50 nm)	-	Hidrofilik
SS	C-Cr film	Pulsed bias arc ion plating	Hidrofobik
Grafit	SiO ₂ /Au (100nm)	Plazma polymerization	Hidrofilik
Alüminyum	HDFS(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetra hydrodecyl)	-	Süperhidrofobik
Alüminyum	Poly-propylene	-	Hidrofobik
Alüminyum	Ni-P	-	Hidrofilik

3.2.1. Temas Açısı ve Su Yönetimindeki Etkisi

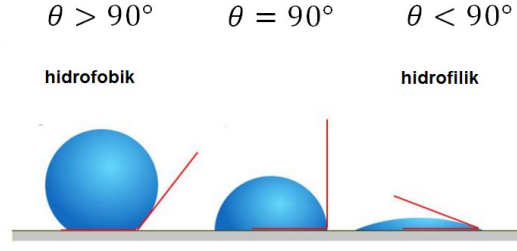
Bir sıvı damlası katı yüzey ile temas halinde söz konusu olduğunda, bir dereceye kadar bir yüzeyi ıslatacaktır. Yüzey ıslatması temas açıları ile ifade edilebilir. Katı ve sıvı fazın sınırlarının ara yüzey gerilimleri Young denklemi ile ilgilidir:

$$\gamma_L \cdot \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (12)$$

γ_S katı yüzeyin, γ_L sıvı yüzeyin ve γ_{SL} ise katı sıvı arayüzey yüzey gerilimidir. Eğer katı arayüzü bir katı-sıvı arayüzünden daha yüksek bir gerilim varsa ($\gamma_S > \gamma_{SL}$) bu durumda $\cos\theta$ pozitif değer alır ve $\theta < 90^\circ$ olur. Temas açısının 90° den düşük olduğu durumlarda sıvı faz katı fazı iyi ıslatma özelliği gösterir. Ve bu özelliği taşıyan malzemeler hidrofilik malzemelerdir. (suyu seven) Eğer katı arayüzü bir katı-sıvı arayüzünden daha düşük gerilim varsa ($\gamma_S < \gamma_{SL}$) bu durumda $\cos\theta$ negative değer alır ve $\theta > 90^\circ$ olur. Bu durumda ise katı yüzey sıvı tarafından ıslatılamaz. Bu malzemeler de hidrofobik özellik gösterir (suyu sevmeyen). Farklı maddelerin yüzey enerjisi, su temas açısı ölçülerek değerlendirilebilir. Yüksek temas açısı, bir malzemenin düşük yüzey ıslatılabilme kabiliyeti ve yüksek yüzey enerjisi ya da yüzey geriliminin bir göstergesidir. (Şekil 10)

Su yönetiminin pil performansına etkisini incelemede en etkin yöntemler GDL, katalizör veya plakalarda hidrofobik malzeme kullanmak veya reaktan akış debilerini kontrol etmektir.

Bipolar plakalarda hidrofilik/hidrofobik özelliğin su baskını olayına etkisi Cho ve arkadaşları (Cho vd.,2005) tarafından incelenmiştir. Paslanmaz çelik bipolar plakanın TiN kaplama sonucunda ömründe önemli gelişme gözlenmiştir. Ayrıca, düşük yüzey enerjisi, düşük su temas açısı $< 90^\circ$ ve yüksek yüzey ıslanabilirliğin bipolar plakaların katot tarafı su baskını olayında olumlu katkıda bulunduğu belirtilmiştir.

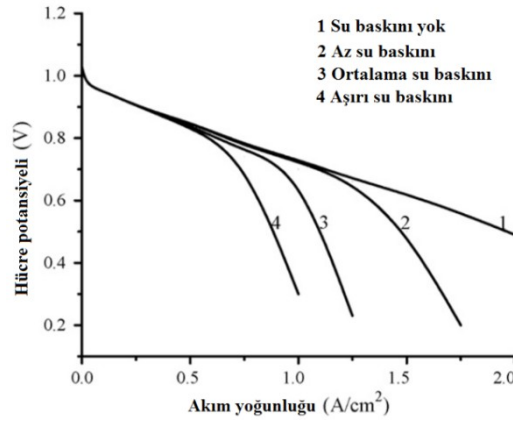


Şekil 10. Açığa bağlı yüzey ıslanabilirliği (Temas açısı)

Gaz difüzyon tabakasının da suyun uzaklaştırılması ve membran nemliliğini sağlamak gibi su yönetimi konusunda önemli görevleri vardır. Üretilen su gaz difüzyon tabakasında katalizöre, oradan da akış kanallarına doğru transfer edilir. Reaktan gazlarının geçişlerinin olduğu bu gözenekli yüzeylerde herhangi su birikimi olursa su baskını olayı gerçekleşebilir. Bu yüzden gaz difüzyon tabakası yüzeyleri teflon (PTFE) gibi hidrofobik (su sevmeyen) malzemelerle kaplanır ve su baskınının önüne geçilir (Shimpalee vd., 2007). Gaz difüzyon tabakasında akış kanallarına geçiş yapan su yakıt hücresinden atık olarak dışarıya atılır. Bu nedenle su yönetimi akış kanallarında da incelenmesi gereken bir konudur.

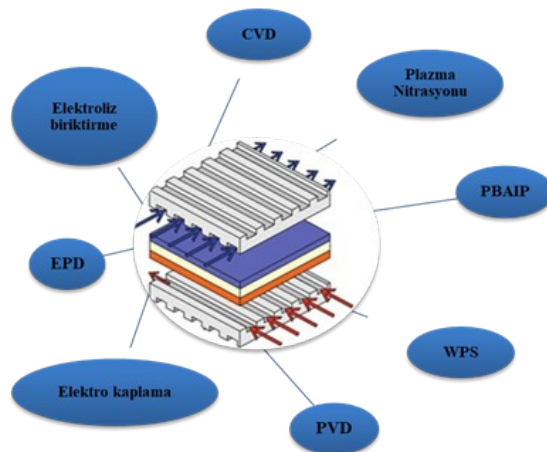
PEM yakıt pili teknolojisinde iki ana bileşen olan elektrot ve bipolar plakalar üretimi ve malzemesi bakımından en pahalı bileşenlerindedir. Akış kanalını bünyesinde bulunduran bipolar plakalar ise bir yakıt hücresinin ağırlıkça ve hacimce en büyük çoğunluğunu oluşturduklarından, güç yoğunluğunu arttırmak ve maliyeti düşürmek için yapılan çalışmalarının odak noktası olmuşlardır. Akış kanalı tasarımı olarak su baskını olayı incelendiğinde paralel akışlı yakıt hücresi plakası tasarımı, sıvı su birikip performansı düşürme olasılığından dolayı yalnızca yüksek gaz akış debilerinde ve düşük basınç düşüşlerinde kullanılan uygulamalar için uygundur. En yüksek su içeriğine sahip olmakla birlikte, düşük performans ve belirli akım yoğunluğunda kararsız bir işletme sergilediği görülmüştür. Suyun yavaş bir şekilde uzaklaştırılmasının nedeni ise düşük kanal hızı dolayısıyla düşük Reynolds sayısı ve hücre boyunda oluşan basınç farkıdır. İç içe geçmiş akış kanallarında ise gelen reaktan gazları gaz difüzyon tabakasında katalizör tabakasına doğru geçişine zorlanır. Bunun sonucunda elde edilen yüksek gaz geçiş oranı ise performansı iyileştirmesinin yanında gaz difüzyon tabakasına doğru zorlanmış gazların iletilebilmesi için gereken yüksek basınç ise güç kaybına yol açar. Daha yüksek su içeriğine sahip olmasına rağmen hemen hemen serpantin tip hücre gibi en yüksek akım yoğunluklarında en iyi performansını gerçekleştirir. Ayrıca katalizör tabakasına doğru gazların yüksek geçiş oranı, düşük akım yoğunluklarında membranda kuruluğa neden olur. Diğer akış kanalı çeşidi olan serpantin kanal tasarımında akış kanal boyunca olduğundan yüksek basınç düşüşleri ve konsantrasyon kayıpları gözlenir, paralel kanallı hücreden yaklaşık 4 kat daha az su içeriğine sahiptir. Ayrıca paralel ve iç içe geçmiş akış alanlarında

hücre performansını etkileyen en önemli parametre yüksek akımda aşırı anot su baskınlarıdır.(Spernjak vd.,2010) En uygun su yönetimi için bipolar plaka malzemesinin yapılan literatür araştırması sonucunda yakıt pili performansını önemli derece etkilediği görülmüştür (Lu vd.,2011;Kinumoto vd.,2010). Reaktan gazlarının akışının gerçekleştiği bipolar plakaların malzeme sınıflandırılması Şekil 9'da görülmektedir. Su baskını olayı incelenirken bipolar plakada üzerinde duracağımız konu kanalların hidrofobik ve hidrofilik özellikte olmalarıdır. Hidrofobik yüzeylerde suyun uzaklaştırılmasına katkı sağlayacak, hidrofilik yüzeylerde ise su, kanalı enine bir şekilde kaplayarak gaz akış hacmini daraltacaktır. Su baskınının performansa olan etkisi Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. Su baskını olayının PEM yakıt pili performansına etkisi (Li vd., 2008)

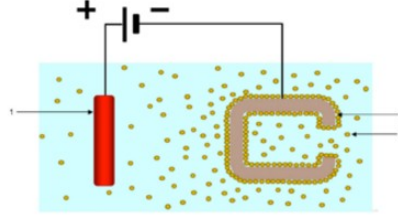
3.2.2. Bipolar Plakalara Uygulanan Kaplama Yöntemleri



Şekil 12. Bipolar plakalarda kullanılmış kaplama yöntemleri

3.2.2.1. Elektroforetik Biriktirme (EPD)

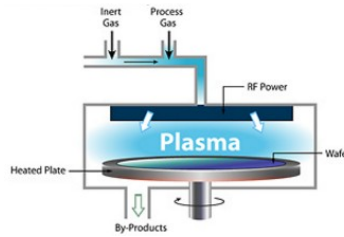
Sıvı bir ortam içinde süspansiyon haline getirilmiş parçacıkların, elektrik alanında hareketi ile birlikte bir elektrot etrafında toplanması işlemidir.(Şekil 13) Kolay kaplama, düşük maliyet karmaşık parçalara uygulanabilirliği ve kaplama kalınlığının kontrol kolaylığı avantajları arasındadır. Elektrik iletkenliğini arttırmak için TiN ve styrene-butadiene rubber (SBR) nanoparçacıkları paslanmaz çelik üzerine bu yöntem ile kaplanmıştır.(Myung vd.,2008; Kumagai vd.,2008)



Şekil 13. Elektroforetik biriktirme (EPD)

3.2.2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

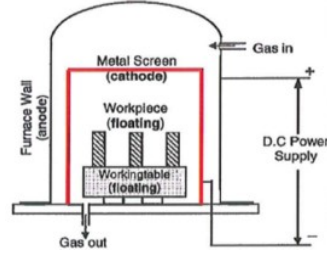
Kaplama ortalama kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin, buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir malzeme ile kaplanması yöntemidir.(Şekil 14) Kaplama sıcaklığının yüksek ve işlem süresinin uzun olması deavantajları arasında yer alırken kaplama yüzeyinin boşluksuz olması avantaj olarak sayılır. (Chung vd.,2008).Show çalışmasında elektriksel olarak iletken olan a-C filmini Ti bipolar plaka üzerine kaplayarak temas direncini düşürerek bu yöntemin yakıt pillerinde verimi arttıran bir yöntem olduğunu göstermiştir. (Show,2007)



Şekil 14. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

3.2.2.3. Plazma Nitrasyonu

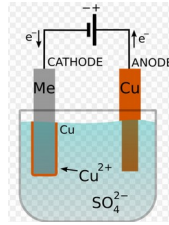
Azot, hidrojen ve tercihe bağlı olarak karbon içerikli gazların kullanıldığı modern bir termokimyasal işlemdir (Şekil 15). Genel olarak metal malzemedен üretilmiş bipolar plakalarda kullanılmasının amacı korozyonu önlemektir.(Lee vd.,2008;Tiana vd.2008)



Şekil 15. Plazma nitrasyonu ile kaplama

3.2.2.4. Elektro Kaplama

Genellikle (iki elektrot, elektrolit ve dış kaynaklı akım) bir elektrolitik hücre kullanılır (Şekil 16)

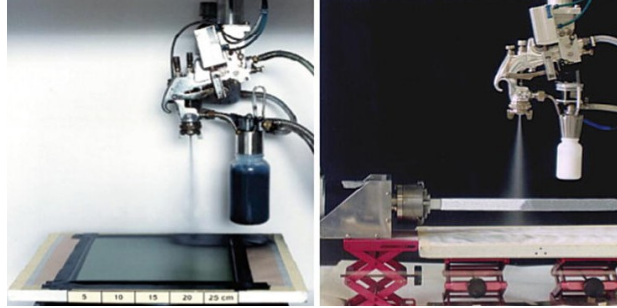


Şekil 16. Elektro kaplama

3.2.2.5. Islak Toz Püskürtme (WPS)

Basınçlı püskürtme tabancası, karıştırıcı, kaplanacak partikül malzemesi ve karışım sıvısı (su veya alkol) den oluşan işlemdir (Şekil 17). Islak toz püskürtme yönteminde toz süspansiyonu kaplanacak yüzeye püskürtülür daha sonra sıvının buharlaşması için kurumaya bırakılır ardından saplanan toz malzemesinin istenen mekanik ve fiziksel özelliklerini gösterebilmesi için belirli sıcaklıklarda kurutma işlemi gerçekleştirilir. Islak toz püskürtme yöntemi Katı Oksit yakıt pillerinde elektrolit üretimi için Carpanese ve ark. elektriksel olarak iletken olan $BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{2.925}$ (BCY) malzemesini kullanmıştır. Elektrolitler, ucuz ve uygulaması kolay olan bu kaplama yöntemi ile kaplandıktan sonra maksimum 1400°C ye kadar sinterlenmiştir. Bu tekniğin uygulanmasından sonra karşılaştıkları iki temel sorunlardan birincisi püskürtülen süspansiyonun kararlılığı, ikincisi ise elde edilen yüzey morfolojisindeki kalınlık farklarıdır. Bir başka katı oksit kaplama çalışması ise Zhang ve ark.(2014) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada üç katmanlı olacak şekilde elektrolit/AFL/ASL sırası ile ıslak toz püskürtme

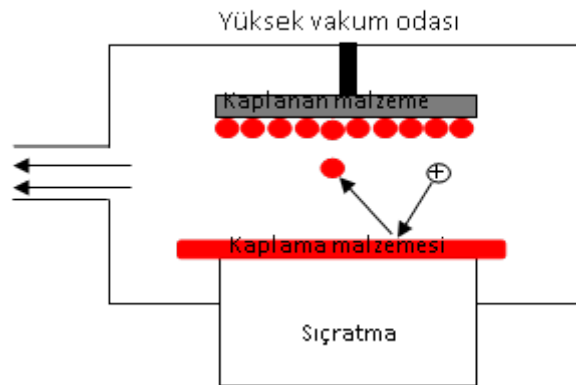
yöntemi uygulanarak oluşturulmuştur. Sinterleme sıcaklığının elektrokimyasal performansa etkisi incelenmiş olup, en iyi performansın 1350°C de sinterlenmiş tek hücrede 750°C çalışma sıcaklığında 0.46 W/cm² güç yoğunluğu ile elde edilmiştir.



Şekil 17. Islak toz püskürtme (WPS)

3.2.2.6. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

PVD ile kaplama tekniği; katı haldeki ham maddenin yüksek enerji ile plazma haline getirilerek, kontrollü olarak, kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması işlemidir.(Şekil 18) Ana malzemeler katı halden gaz hale dönüştürülür ve ark işleminde olduğu gibi ısı enerjisi veya püskürtme (sputtering) sürecinde olduğu gibi kinetik enerjiye maruz bırakılarak iyonlarına ayrılır. Daha düşük bir kaplama sıcaklıkları ile mükemmel kaplama yapışması, seri üretime uygun yüksek üretim, farklı bileşen şekil, boyut ve miktarlarda esneklik gibi avantajları varken işlemin yüksek basınç altında gerçekleştirilmesi dolayısıyla kaplanacak malzemenin basınca dayanıklı özellikte istenmesi dezavantajdır. Korozyonu önlemek ve temas direncini düşürmek için, TiN kaplamalarında sıklıkla kullanılan yöntemdir.(Turan vd.,2012;Wang vd.,2007;Orsi vd.,2015)

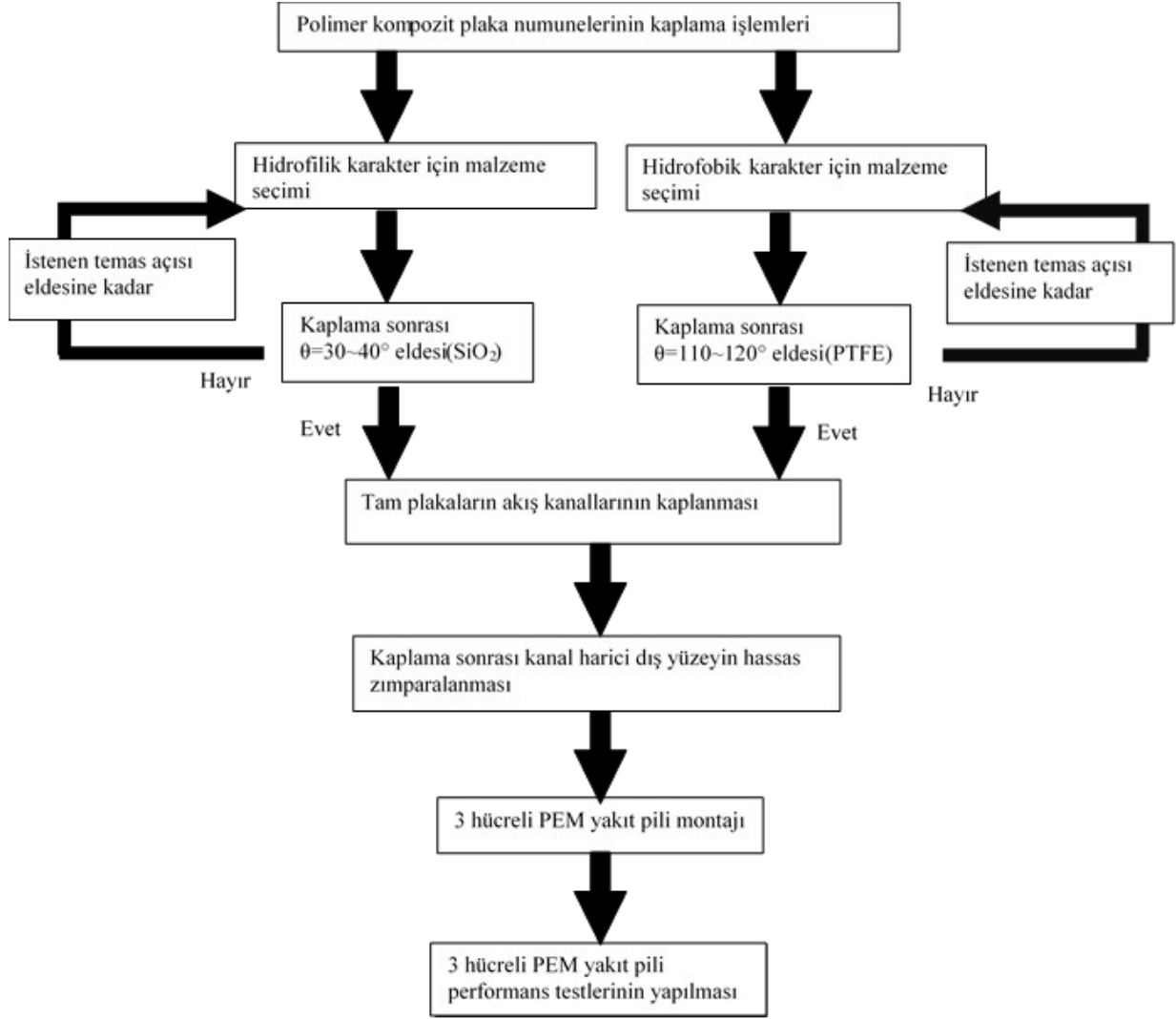


Şekil 18. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

4. Deneysel Çalışma

Yakıt pillerinde üretilen suyun bipolar plaka akış kanallarını tıkamadan pil dışına uzaklaştırılması gerekmektedir. Eğer bu üretilen ve gazlarla birlikte nemli su akış kanallarından geçmez ise belli bir süre sonra tamamen dolması ile birlikte yakıt pilinde “flooding” adı verilen su baskını gerçekleşecek ve bu da pil performansında düşüslere sebep olacaktır. Hidrofobik (su sevmeyen) yüzeyler suyun uzaklaştırılmasına katkı sağlarken hidrofilik (su seven) yüzeylerde ise su, kanalı kaplayarak akış hacmini daraltacaktır. Ancak hidrofilik yapıdaki akış kanalları eğer gazlar yeterli nemli beslenmez ise gaz difüzyon tabakasından basınçla geçerek membran nemlendirmesine katkı sağlayacaktır. Bu projede bahsedilen hidrofobik ve hidrofilik kanal özelliklerinin eldesi için mevcut polimer kompozit bipolar plakalar kaplanmış ve ölçümleri yapılarak istenen temas açısı elde edildikten sonra yakıt pili testlerine geçilmiştir.

Yakıt pili testlerinde öncelikle kaplaması tamamlanmış bipolar plakaların tek pil deneyleri yapılmış ve elde edilen sonuçlardan polarizasyon eğrileri oluşturulmuştur. Daha sonra 3 hücreli montajlar tamamlanmış ve belirlenen akış debisi ve sıcaklık değerlerinde testler gerçekleştirilmiştir. Önce tek pil ardından 3 hücreli yığın testlerinin yapılmış olması su baskını olayını incelemede her iki tür için kıyas yapma olanağı sağlamıştır. Deneysel çalışmada işlem aşamaları Şekil 19 da gösterilmiştir.



Şekil 19. Deneysel çalışma iş akış diyagramı

4.1. Bipolar Plaka Kaplama Çalışmaları

Projede deneysel çalışmanın ilk aşamasını polimer kompozit bipolar plakaların kaplama işlemleri oluşturmaktadır. Kullanılan tek serpantin akış kanalına sahip plaka Şekil 22'de gösterilmektedir. Plakaların kaplama işlemleri için projede bahsedilen ıslak toz püskürtme (WPS) yöntemi uygulanacaktı ancak yapılan denemeler sonucunda plaka malzemesinin polimer içerikli olması ıslak toz püskürtme sonrasında uygulanacak yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemi için uygun olmadığı ve grafitin püskürtülen tozları tutamadığı görülmüş ve Sakarya Üniversitesi Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan PVD cihazı ile fiziksel buhar biriktirme kaplama yöntemi kullanılmıştır.(Şekil 21)

Literatürden yapılan araştırmalar ve çeşitli denemelerden sonra hidrofilitik özellik için SiO₂, hidrofobik özellik için de PTFE (teflon) da karar kılınmıştır. Plakaların elektrik iletkenliğini koruyabilmeleri için GDL tabakası ile temas eden yüzeylerin kaplanmaması, mevcut özelliğini

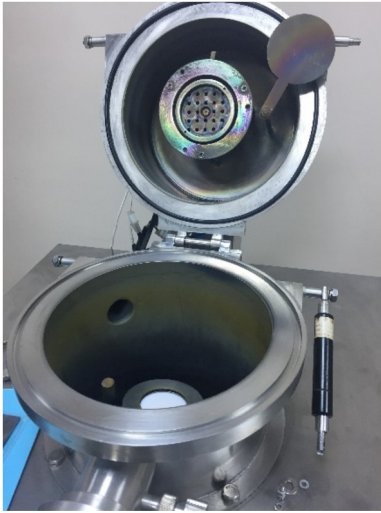
kaybetmemesi gerekir. Kaplama işlemi yapılırken kanalların boyutunun çok küçük (1x1x1mm) olmasının yarattığı zorluk nedeni ile plakanın gaz difüzyon tabakası ile temas eden yüzeylerine maskeleyme işlemi uygulanamamıştır. Bu sebeple PVD cihazına plakalar bütün halinde koyulmuş, kaplama yapılmış ve ardından üst yüzeyler(GDL ile temas eden) hassas zımpara ile zımparalanmıştır. Şekil 20’de kaplanan akış kanalları gösterilmiştir.

GDL ile temas eden yüzeyler

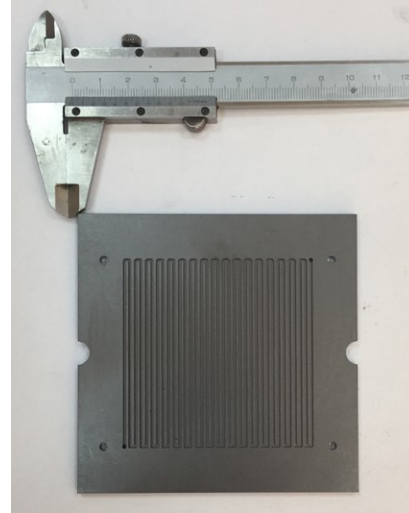


Kaplanan gaz akış kanal yüzeyleri

Şekil 20. Bipolar plaka akış kanal kesiti



Şekil 21. PVD kaplama cihazı

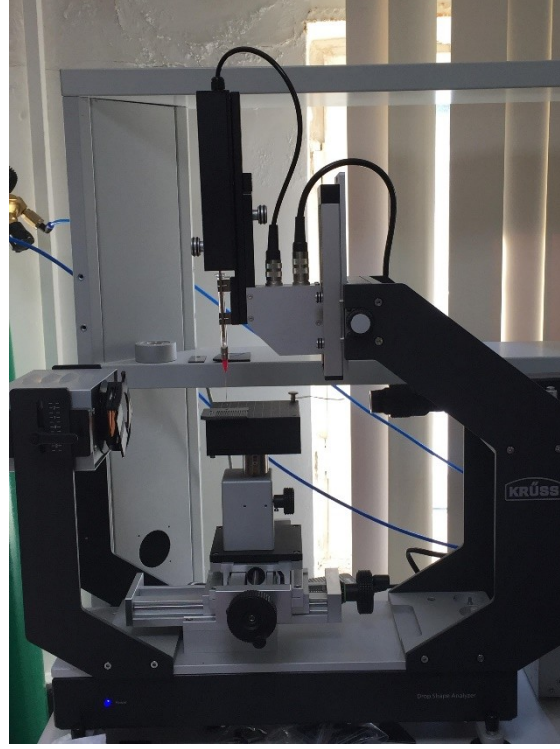


Şekil 22. Deneylerde kullanılan polimer kompozit bipolar plaka

Kaplama işlemleri tamamlandıktan sonra yüzey temas açısı ölçümleri Şekil 23 de görülen KRUSS marka cihaz ile yapılmış ve sonuçlar Tablo 3’de verilmiştir.

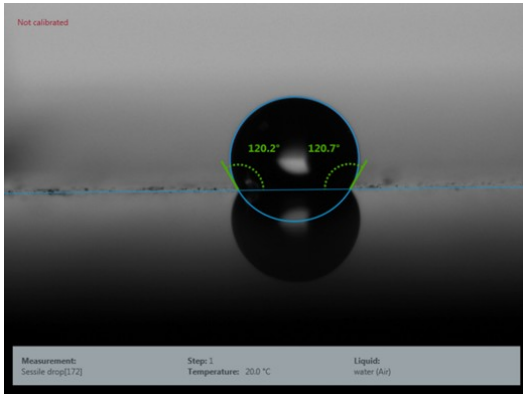
Tablo 3. Yüzey temas açısı ölçüm sonuçları

PEM Yakıt pili yığıcı	Kaplama malzemesi	Yüzey özelliği	Temas açısı (θ)
1	SiO ₂	Hidrofilik	34±2°
2	Kaplamasız	-	89±2°
3	PTFE	Hidrofobik	115±5°

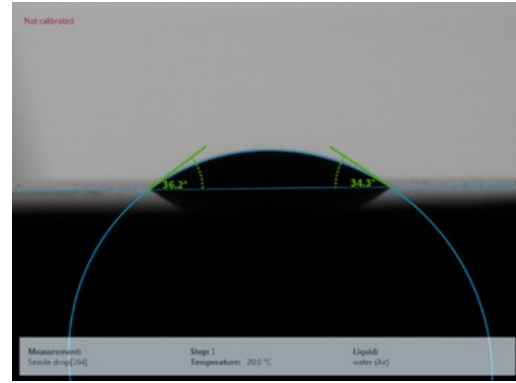


Şekil 23. Temas açısı ölçüm cihazı(Krüss)

Temas açısı görselleri PTFE için Şekil 24 de, SiO₂ için ise Şekil 25'de verilmiştir. Hidrofobik yüzey eldesi için 120° lik, hidrofilik için ise 35° lik temas açısı istenen değerler arasındadır.



Şekil 24. Hidrofobik kaplamalı plakanın temas açısı



Şekil 25. Hidrofilik kaplamalı plakanın temas açısı

4.2. PEM Yakıt Pili Test Düzeneği

Kaplama işlemleri PVD tekniği kullanılarak Sakarya Üniversitesi Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında tamamlanmıştır. Kaplaması tamamlanan bu plakaların yakıt pili performansını nasıl etkilediğinin görülebilmesi amacıyla testleri yapılmıştır. Yakıt pili için MEA Tübitak MAM laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Katalizör olarak Vulcan (%20) Pt katalizör, gaz difüzyon tabakası olarak SIGRACET 29BC kodlu ticari karbon kâğıt, membran olarak ise Nafion XL kullanılmıştır. Membranın anot ve katot tarafları aynı özellikte katalizör ile

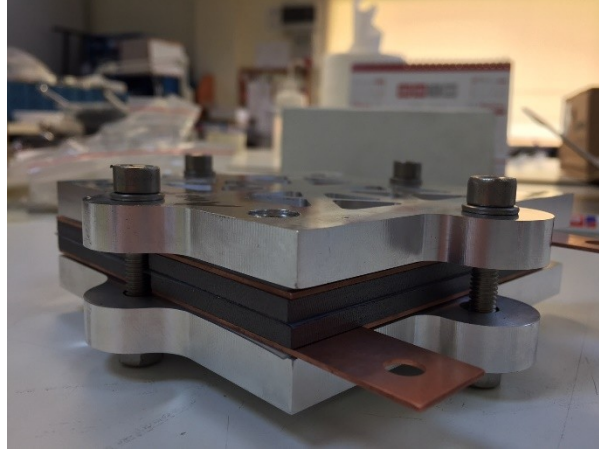
kaplanmıştır. MEA'ların katalizör yükü sabit olup $0,6 \text{ mg/cm}^2$ 'dir. Pil performans testleri için Tübitak MAM Yakıt Pili Grubu laboratuvarlarında 3 hücreli pil yığınının montajı yapılmış ve buradaki mevcut test düzeneği kullanılmıştır. Düzenek yaklaşık 2 KW a kadar tek pil veya pil yığını şeklinde ölçüm yapabilmektedir. Test sisteminde reaktan gaz olarak hidrojen, oksijen ve hava kullanılabilmekte bu gazlar içinde sıcaklık kontrolü yapılabilen nemlendiriciden geçirilerek nemli şartlarda pile gönderilebilmektedir. Ana ekranda anot ve katot nem, anot ve katot hat sıcaklığı ve pil sıcaklık kontrol paneli, aynı zamanda giriş gaz debilerinin ayarlandığı panel, sistemden akım çekilmesini sağlayan elektronik yük ve test datalarının toplandığı bilgisayardan oluşan test sistemi Şekil 26'de görülmektedir.



Şekil 26. Tübitak MAM yakıt pili test düzeneği

4.3. Kaplamasız ve hidrofobik, hidrofilik kaplamalı plakalara sahip yakıt pilleri için tek bir hücre ile yapılan performans testi

Kaplamaları tamamlanmış hidrofilik ve hidrofobik karakterdeki plakaların 3 hücreli yakıt pili yığını testlerine başlamadan önce montaj ve deney esnasında yaşanabilecek olumsuzluklara karşılık çeşitli sıcaklık ve gaz debi değerlerinde tek hücre performans testleri yapılmıştır. Bu performans testlerindeki esas amaç ise su yönetiminin tek bir pil ile yakıt pili yığınının farklı sonuçlar doğurabileceğidir. Aşağıdaki Şekil 27'de tek hücrenin montaj resmi, Tablo 4'de de geometrik özellikleri ve işletme şartları verilmiştir.

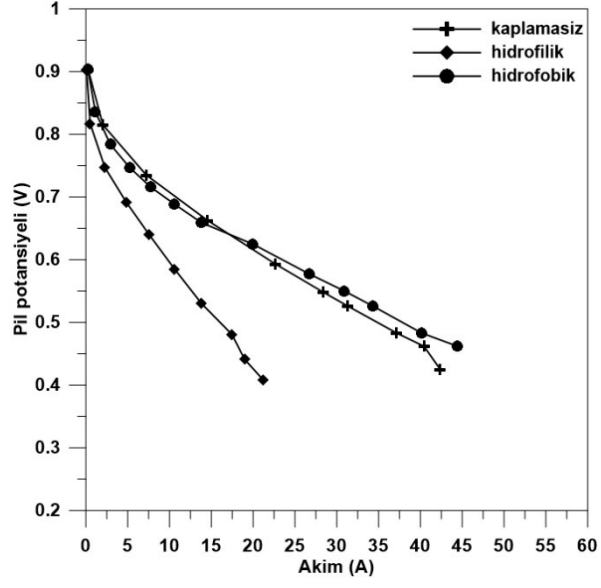


Şekil 27. Tek hücreli yakıt pili

Tablo 4. Tek bir yakıt pilinin genel özellikleri

Akış alanı	Tek serpantin
Bipolar plaka malzemesi	Polimer kompozit grafit
Bipolar plaka ölçüleri	100mmx100mmx4mm
Akış kanalı sayısı	34
Aktif alan	70x70 mm ²
Kanal genişliği	1 mm
Akım toplayıcı plaka malzemesi	Bakır
Hardware malzemesi	Alüminyum 7000
Nemlendirme sıcaklığı	60°C
Pil sıcaklığı	60°C
H ₂ debisi	370 L/dk.
O ₂ debisi	430 L/dk.
Basınç	1 bar

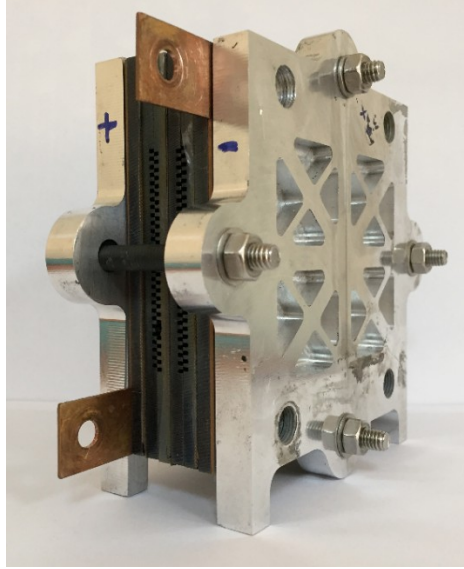
Deneyler esnasında 0,9 V ile 0,4 V arasında ölçümler yapılarak akım-potansiyel eğrisi elde edilmiştir. Yapılan deneylerin karşılaştırmalı sonuçları aşağıdaki Şekil 28'de verilmiştir. Görüldüğü gibi yapılan testler sonucunda kaplamasız plakalı tek hücre ile hidrofilik ve hidrofobik kaplamalı tek hücrelerin 60°C nemlendirme 60°C pil sıcaklığı ve 430 L/dk. O₂ debisi, 370 L/dk.H₂ debisi işletme şartlarında en yüksek akım değeri hidrofobik kaplamalı test pilinde elde edilmiştir. Grafikte 0,65 V değerine kadar kaplamasız plakalı pilin akım değeri daha yüksek çıkarken, voltaj değeri düştükçe reaksiyon hızı artmakta dolayısıyla pilde üretilen ısı ve suyun artması hidrofobik kaplamalı pilin performans değerinde yükselmelere sebep olmuştur. Hidrofobik karakter yüksek akım değerlerinde akış kanallarında oluşan suyun atılmasını sağlamıştır. 0,48 V değerinde maksimum 45 A akım elde edilmiştir. Bu da 21,6 W elektrik gücüne denk gelmektedir.



Şekil 28. Üç farklı su tutma özelliğine sahip plakalı tek pillerin polarizasyon eğrisi

4.4. Üç Hücreli Yakıt Pili Yığını Testleri

Tek hücre ile yapılan testlerden sonra sırası ile kaplamasız, hidrofobik ve hidrofilik kaplamalı bipolar plakalı pillerin montajı ve performans testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 29'de 3 hücreli montajı yapılmış deney yakıt pili gösterilmektedir.



Şekil 29. Üç hücreli yakıt pili yığını

Tablo 5. Üç hücreli yakıt pili yığınının genel özellikleri

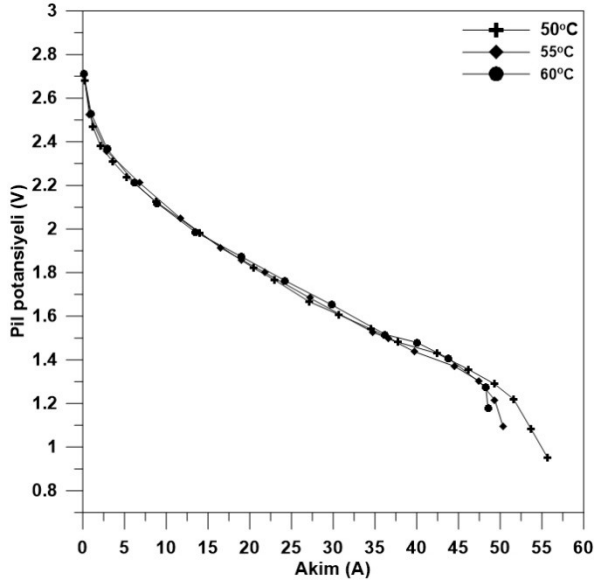
Hücre sayısı	3
Aktif alan	3x50 cm ²
Sıcaklık	Değişken
Basınç	1 bar
Akış debisi	H ₂ =değişken O ₂ =değişken
Soğutma yöntemi	Hava soğutmalı
Toplam ağırlık	2350 g
Toplam güç	50 W

Önce kaplamasız plakaların montaj işlemleri tamamlanmıştır. Yakıt pilinin tek bir hücre yerine 3 hücreli yığın şeklinde de incelenmesinin sebebi; su baskınıyla tıkanan kanallardaki reaktan gazların diğer hücrelere geçemeyecek olması ve bunun da yüksek kapasiteli sistemlerde (örneğin 25 yığın şeklinde 1 kW ılık güç üretim sistemi) pil performansında ciddi düşüşler meydana getirmesidir. 3 hücreli pil yığınının genel özellikleri ve işletme şartları Tablo 5 de verilmiştir.

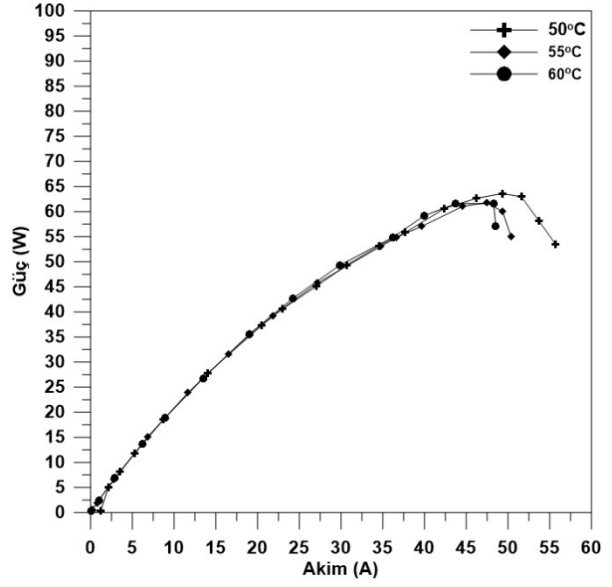
4.4.1. Kaplamasız Bipolar Plaka Performansı

Potansiyel – Akım (V-I) grafiğinde 0,4-0,7 V arasındaki bölge ohmik kayıpları göstermektedir. Ohmik (direnç) kayıplar ise membrandaki iyon akışına (hareketine) ve elektriksel olarak iletken yakıt pili bileşenleri aracılığıyla elektron hareketine karşı direnç nedenleriyle oluşur ve bu kayıp genellikle H⁺ iyonlarının membrandan geçişinin engellenmesinden kaynaklandığı bilinmektedir. Yoğunlukla polimer membran nemlilik durumuna bağlıdır. Membranın ise ne aşırı nemli olması ne de kuru olması istenmektedir. Pil çalışma sıcaklığının artması ile performansı artarken, sıcaklığın azalması ile birlikte yakıt pil performansı kötüleşmektedir. Bu durumun temel nedeni elektrokimyasal reaksiyonlara ait akım yoğunluklarının pildeki anot ve katot kısımlarındaki katalizör katmanlarının sıcaklığının artışı ile birlikte artması ve bununla beraber gaz difüzyonunu da arttırmasıdır. Şekil 30(a)'da 1,5 V değerine kadar maksimum akım 60°C sıcaklığında elde edilmiştir. Sıcaklığın artması ile artan reaksiyonlar sonucunda oluşan su, yüksek akım değerlerinde 1,5 V dan sonra performansı düşürmüştür.(Şekil 30(b))

Şekil 31(a) ve 31(b) de sabit pil ve nemlendirme sıcaklıklarında değişken H₂/O₂ debilerinin pil performansına etkisi görülmektedir. Yaklaşık 2 V pil potansiyeline kadar 1.07 L/dk-1.1 L/dk. H₂/O₂ debilerinde en performans elde edilirken, yüksek akımda ise bu debi değerlerinde performans 1.29L/dk-1.1 L/dk. ye göre daha düşüktür. Yani katot tarafı O₂ debisinin artması performansı düşürürken, anot tarafındaki H₂ debisinin artması ise yüksek akım değerlerinde daha etkin olmuş, performansı arttırmıştır.



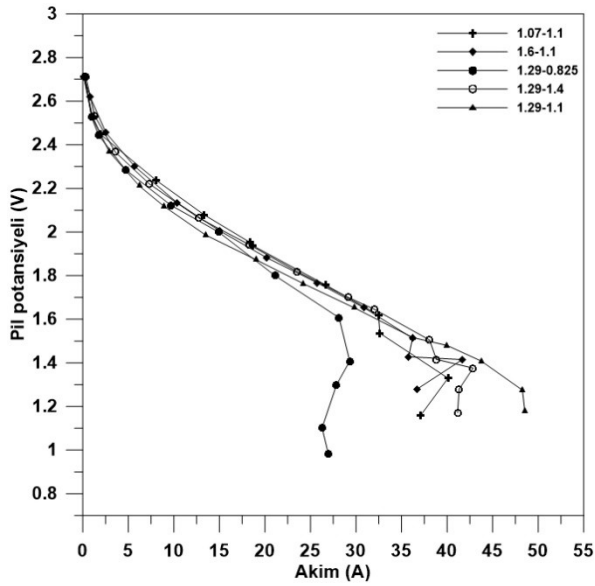
(a)



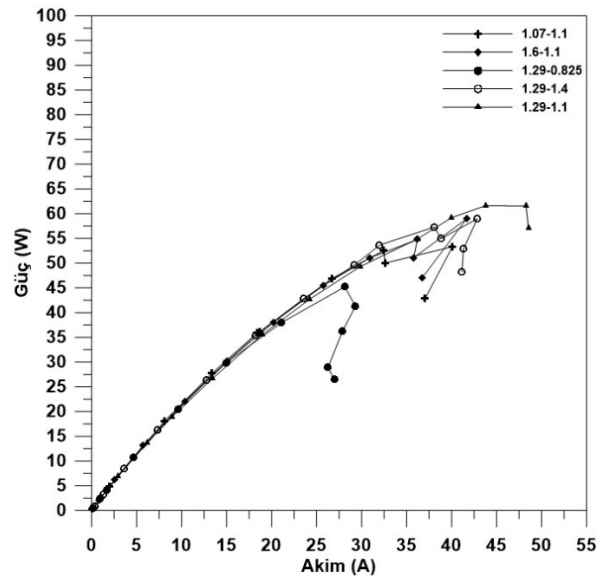
(b)

Şekil 30. Kaplamasız yığında 430/370L/dk. H₂/O₂ debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının etkisi (a)V-I ,(b) W-I eğrileri

Aynı zamanda grafikten de görüleceği üzere 1.6 V değerinden sonra düşük 0.825 L/dk. O₂ debisinde akım değerlerinde dalgalanmalar ve düşüşler vardır. Nedeni ise yüksek akımda artan reaksiyonlara yetersiz kalan O₂ miktarı olduğu söylenebilir.



(a)

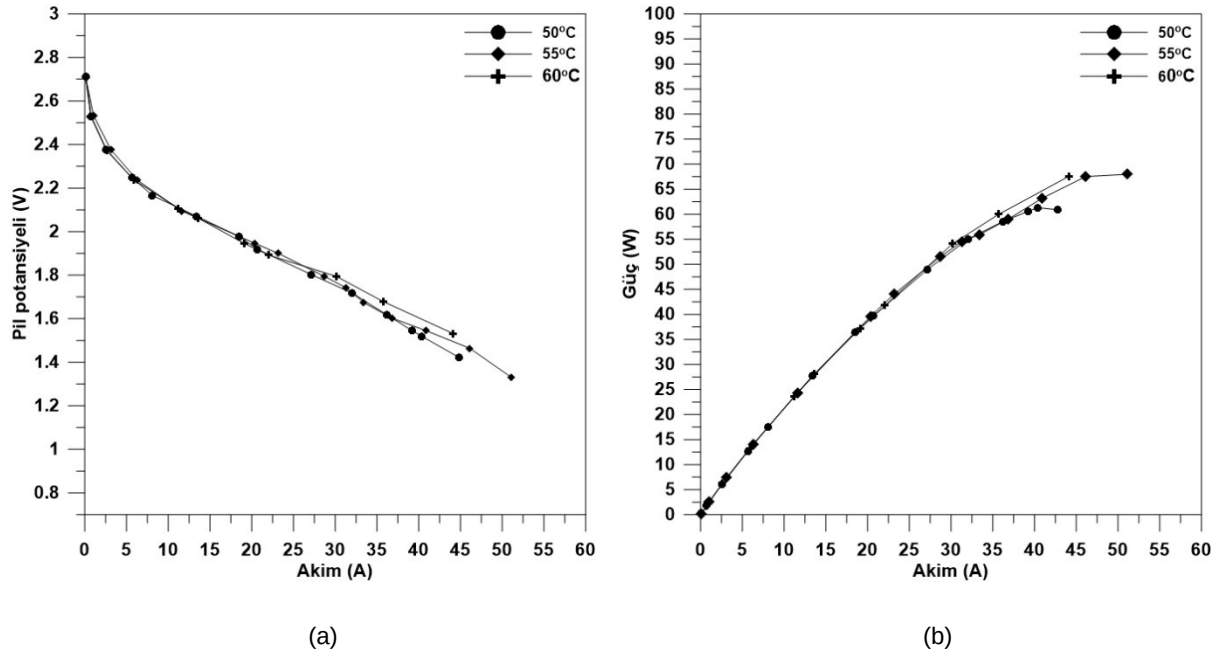


(b)

Şekil 31. Kaplamasız yığında 60/ 60°C nemlendirme-pil sıcaklığında H₂/O₂ debilerinin etkisi (a)V-I ,(b) W-I eğrileri

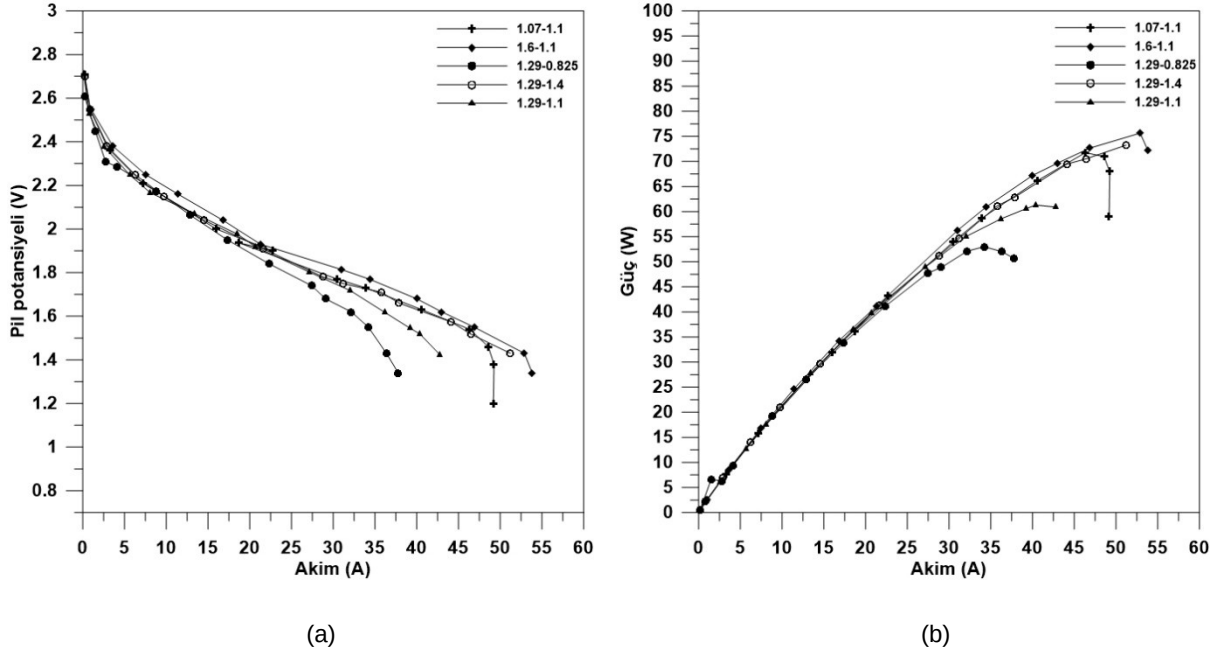
4.4.2. Hidrofobik Özellikte Bipolar Plaka Performansı

Yakıt pili testleri esnasında artan sıcaklıkla birlikte reaksiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisinin azalması ve performansın artması beklenir. Ancak kaplamasız bipolar plakalı pil yığınının 60°C sıcaklığa ulaştığında yüksek akım değerlerinde performans düşüklüğü görülmüştür. Nedeni ise oluşan suyun uzaklaştırılamaması olduğu düşünülmektedir. Aynı işletme şartlarında bu deneyler hidrofobik malzeme SiO₂ kaplamalı bipolar plakalı yakıt pili yığınının yapıldığında sıcaklığın artması ile performansın arttığı görülmektedir (Şekil 32(a)-Şekil 32(b)). Bu da yüksek akım değerlerinde sıcaklığın artması ile artan reaksiyonlar sonucunda oluşan suyun kaplamasız plakalı yığına kıyasla hidrofobik yüzeyde daha kolay uzaklaştırılabildiği ve dolayısıyla daha yüksek performans elde edildiği anlamına gelmektedir.



Şekil 32. Hidrofobik kaplamalı yığınının 430/370L/dk. H₂/O₂ debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının etkisi (a) V-I, (b) W-I eğrileri

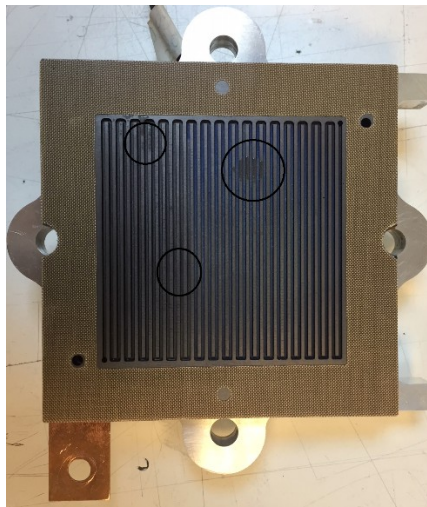
Şekil 33(a) ve 33(b) de sabit pil ve nemlendirme sıcaklıklarında değişken H₂/O₂ debilerinin pil performansına etkisi görülmektedir. Sabit H₂ debisi ele alındığında O₂ debisinin azalması daha düşük akım değerleri elde edilmesine neden olmuştur. Sebep olarak ise yine katot tarafında oluşan suyun süpürülmesine ve artan reaksiyon hızına yetersiz kalan O₂ gösterilebilir. Sabit O₂ debisi ele alındığında ise H₂ debisinin yüksek olması avantaj olarak görülmektedir. Ayrıca kaplamasız plakalı pil yığınının yüksek akım değerlerinde V-I eğrisinde görülen dalgalanmalar hidrofobik kaplamalı bu yığınının görülmemiş, daha stabil akım değerleri elde edilmiştir. Bu da yine hidrofobik kaplamalı pil yığınının daha uygun su yönetimi gerçekleştirdiği anlamına gelmektedir.



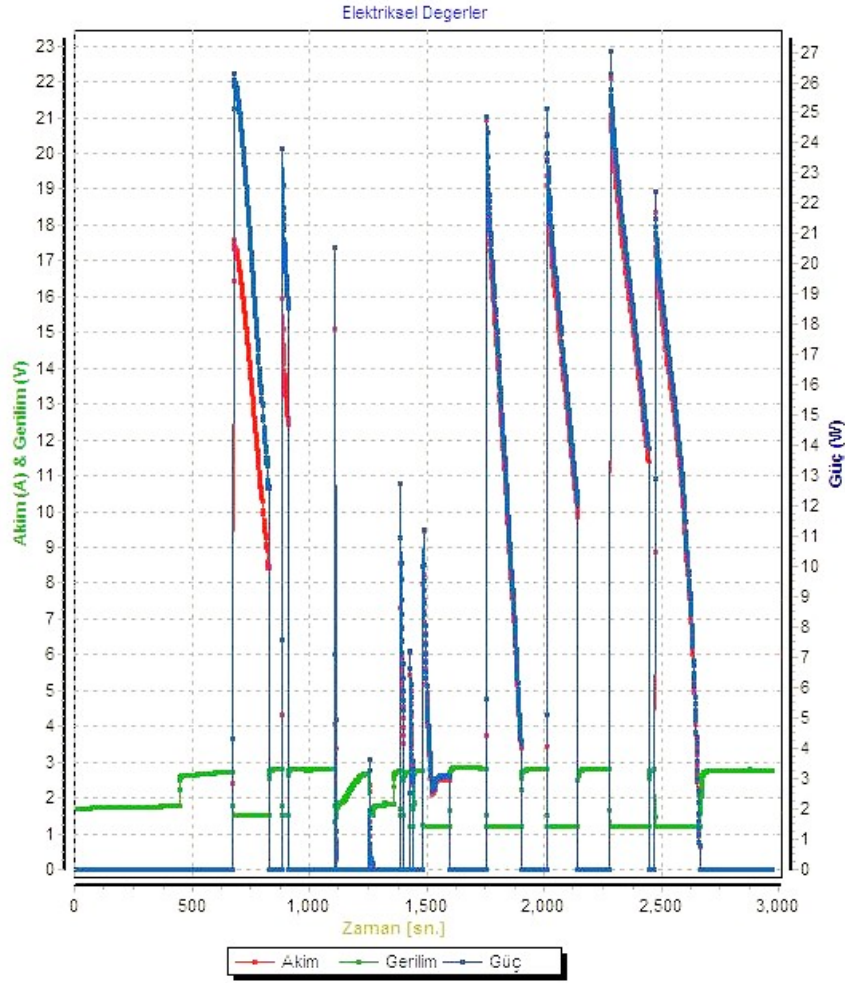
Şekil 33. Hidrofobik kaplamalı yığında 60/ 60°C nemlendirme-pil sıcaklığında. H₂/O₂ debilerinin etkisi (a)V-I ,(b) W-I eğrileri

4.4.3. Hidrofilik Özellikte Bipolar Plaka Performansı

Hidrofilik kaplamalı PEM yakıt pili yığını testlerinde %100 nemli gaz beslemelerinde sonuç alınamamıştır. Zamana bağlı çekilen akım değerlerinde sabit kararlı değer elde edilmesi gerekirken, ani düşüşler meydana gelmiştir. Aşağıdaki Şekil 35'de 1700-2600sn zaman aralığında akım ve güçteki bu düşüşler net olarak görülmektedir. Sonuç olarak kanalların filik yapısı ve ayrıca gazların %100 nemli gönderilmesi tıkanıklığa (su baskınına) sebep olmuştur. Şekil 34'de test sonrasında açılan yakıt pili yığınının katot bipolar plakası akış kanallarında biriken ve performanstaki ani düşüşlere sebep olan fazla su görülmektedir.



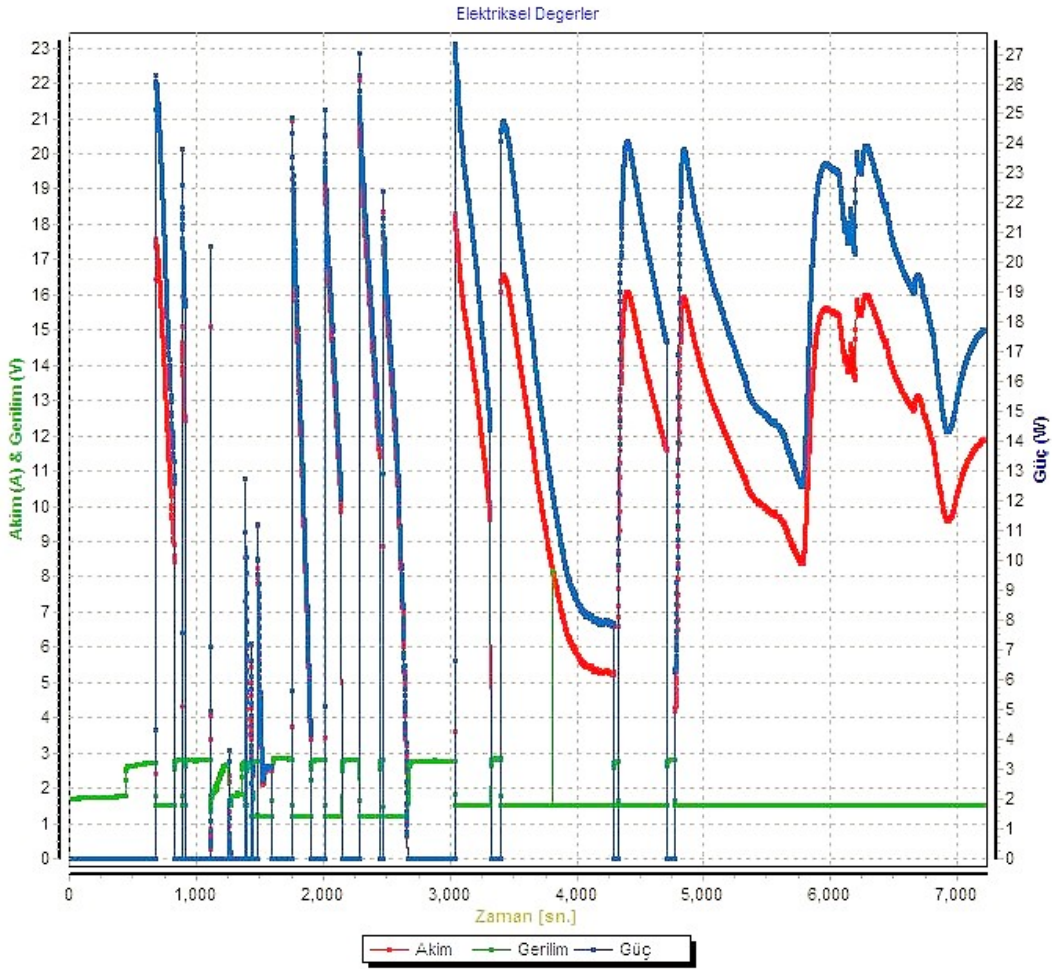
Şekil 34. Hidrofilik kanalda %100 nemli besleme sonucunda meydana gelen su birikmeleri



Şekil 35. %100 nemli beslemede hidrofilik 3 hücreli pil yığınının zamanla değişen Akım/Gerilim diyagramı

Bu nedenle önce %60 bağıl nem değerinde daha sonra ise kuru gaz beslemesi ile testler yapılmıştır. Şekil 36'de görülen 3000-5800 sn aralığında %60 değerinde de düşüşler biraz daha yatay olacak şekilde meydana gelmiş ve akım değerleri ölçülememiştir. Ardından aşağıdaki grafikte 5800-7000 sn aralığında da görüleceği üzere %0 nem ile kuru besleme şartında düşüşler yine gerçekleşmiş ancak sonra sistem kararlı hale gelip akım ve güç değerleri ölçülebilmıştır. Kuru gaz besleme şartı kaplamalı, hidrofobik ve hidrofilik özellikteki pil yığınları performans kıyaslamasında deneylerin başında belirlediğimiz işletme şartı olmadığından, bu 3 pil yığını için performans kıyaslaması yapılamamıştır. Ancak %100 nemli besleme ile hidrofilik yığında gerçekleşen potansiyel düşüşleri akım alınamaması Şekil 35 ve Şekil 36 da gösterilmiştir.

Sonuç itibari ile 3 pil yığını için yapılan testlerde su yönetimi açısından en iyi performans hidrofobik PTFE kaplamalı yakıt pili yığınınında elde edilmiştir.



Şekil 36. %60 nemli ve kuru beslemeli hidrofilik 3 hücreli pil yığınının zamanla değişen Akım/Gerilim diyagramı

4.5. Deney tasarımı

4.5.1. Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt yüzey yöntemi, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntemdir (Myers ve Montgomery). Yanıt modellerini oluşturmak için gerekli veriler genellikle tam faktöriyel, D-optimal tasarım veya merkez kompozit tasarım (Central Composite Design) vb. gibi deney tasarımı yöntemleri ile elde edilir. En yaygın kullanılan tasarım çeşidi ise merkezi kompozit tasarımdır. Bu tasarım genellikle matematiksel olarak doğrusal modellerin uygun olmadığı durumlarda ikinci derece polinom model tasarımında kullanılır. Seçilen yöntem sonrasında belirlenen değişkenler ile yapılacak deney sayısı ortaya çıkar. Yanıt yüzey oluşturmanın amacı ise yapılan deneysel çalışmada elde edilen sonuç üzerinde etkisi olan birden çok parametrenin o deney üzerindeki optimum noktasını tahmin etmektir. Aynı zamanda deneysel tasarım az sayıda deneyi planlayarak nasıl yapılacağına ve bu optimum noktaların belirlenmesine de imkan

sağlamaktadır. Bu aşamada deney tasarım programı olan Desing Expert (deneme sürümü) kullanılmış, ardından yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler bu programa girilerek analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda oluşturulan matematiksel model aşağıdaki gibidir;

Güç Yoğunluğu = -2684,85698 +77,17805 Pil sıcaklığı +37,43471 Nem sıcaklığı +211,43029 Hidrojen debisi -274,00952 Oksijen debisi +0,158117 Pil sıcaklığı * Nem sıcaklığı -0,385417 Pil sıcaklığı * Hidrojen debisi +2,67042 Pil sıcaklığı * Oksijen debisi +2,40917 Nem sıcaklığı * Hidrojen debisi +5,24639 Nem sıcaklığı * Oksijen debisi -60,97917 Hidrojen debisi * Oksijen debisi -0,843705 Pil sıcaklığı² -0,487513 Nem sıcaklığı² -91,02919 Hidrojen debisi² -19,14030 Oksijen debisi²

Yanıt yüzey analizi için yapılacak ilk adım, varyans analizi (ANOVA) tabloları sonuçları ile R², regresyon katsayıları gibi sonuçların değerlendirilmesidir. Bu sonuçlar sırasıyla Tablo 6'da verilmiştir. Kurulan matematiksel modeldeki girdilerin varyans analizi ise F testi ile belirlenir. Diğerleri ise Adj-R² değeri ile kıyaslama yapılarak belirlenir.1 değerine yakın olması kurulan modelde girilen değişkenlerin deney sonucu olan çıktı ile arasındaki ilişkinin ne kadar doğru olduğunu gösterir.

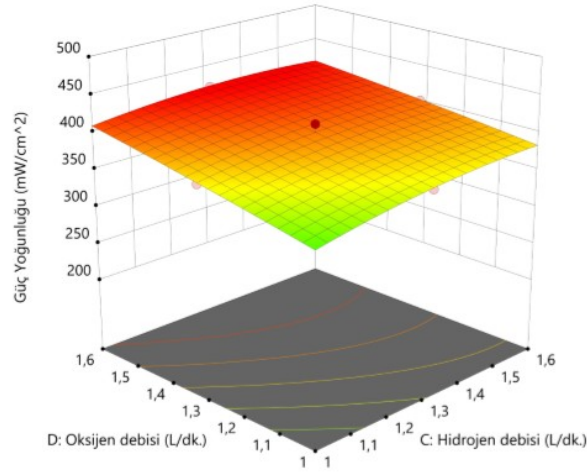
Tablo 6. ANOVA(Analysis of Variance) sonuçları

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	Source
Model	58122,09	22	2641,91	29,52	0,0333	significant
A-Pil sıcaklığı	816,08	1	816,08	9,12	0,0944	
B-Nem sıcaklığı	3052,93	1	3052,93	34,11	0,0281	
C-Hidrojen debisi	212,18	1	212,18	2,37	0,2635	
D-Oksijen debisi	1073,70	1	1073,70	12,00	0,0742	
AB	562,52	1	562,52	6,29	0,1290	
AC	5,35	1	5,35	0,0598	0,8297	
AD	256,72	1	256,72	2,87	0,2324	
BC	470,13	1	470,13	5,25	0,1490	
BD	2229,49	1	2229,49	24,91	0,0379	
CD	481,91	1	481,91	5,38	0,1461	
A ²	1133,05	1	1133,05	12,66	0,0707	
B ²	1915,17	1	1915,17	21,40	0,0437	
C ²	170,94	1	170,94	1,91	0,3011	
D ²	7,56	1	7,56	0,0844	0,7987	
Residual	178,99	2	89,50			
Cor Total	58301,08	24				
Std. Dev.	9,46		R²	0,9969		
Mean	359,11		Adjusted R²	0,9632		
C.V. %	2,63		Predicted R²	-0,0390		

			Adeq Precision	18,4846		
--	--	--	-----------------------	---------	--	--

4.5.2. DOE ile oluşturulan tasarımın performansa etkileri

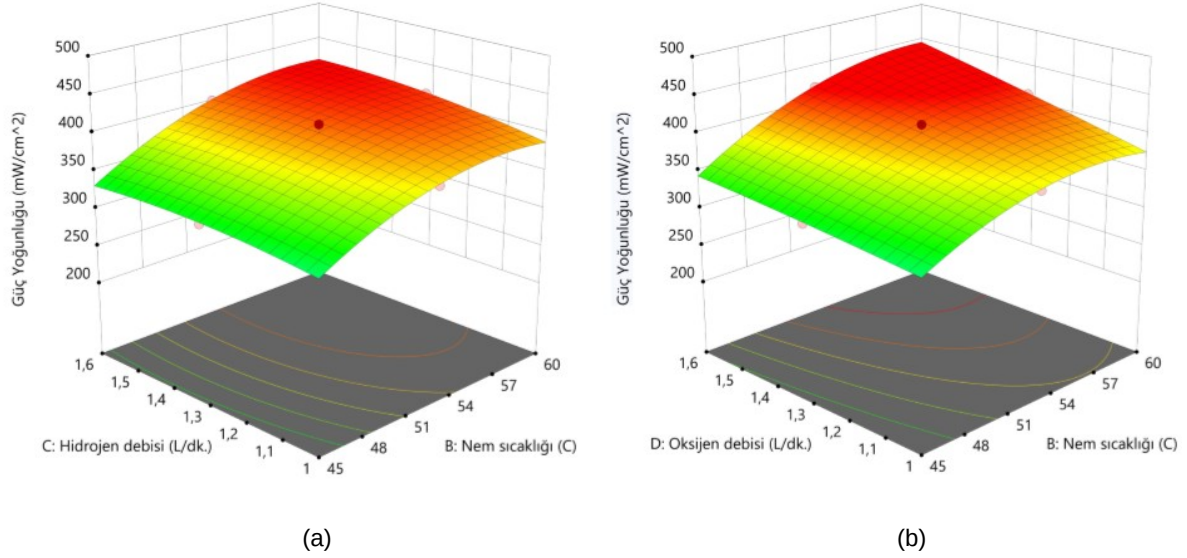
Belirlenen işletme şartları aralığında Desing of Expert (deneme sürümü) programına girilen veriler ile oluşturulan tasarımına göre toplamda 25 deney yapılmıştır. Burada girilen bağımsız değişkenler pil sıcaklığı, nemlendirme sıcaklığı, H₂ debisi ve O₂ debisi, elde edilen cevap ise güç yoğunluğudur. Güç yoğunluğunu hesaplarken deney sistemi ara yüzüne girilen 2.5-1.3 arasındaki Voltaj değerleri göre okunan akım değerleri not edilmiş, sonrasında tamamlanan tüm deneylerden 1.8 V değerinde elde edilen akım değeri sonuçları ile güç hesaplanmıştır (W), ardından 3 hücreli yakıt pili yığını aktif alanına bölünerek mW/cm² cinsinden güç yoğunluğu yazılmıştır. Şekil 37 de sabit pil ve nem sıcaklığında H₂ ve O₂ debisinin güç yoğunluğuna etkisi gösterilmiştir. Her iki debi miktarının da yüksek olması durumunda güç yoğunluğu en yüksek değer ulaşmıştır. Ancak şekilden de görüleceği üzere O₂ debisi güç yoğunluğunu arttırmada daha etkindir.



Şekil 37. Güç yoğunluğunun H₂ ve O₂ debileri ile değişimini veren eğri

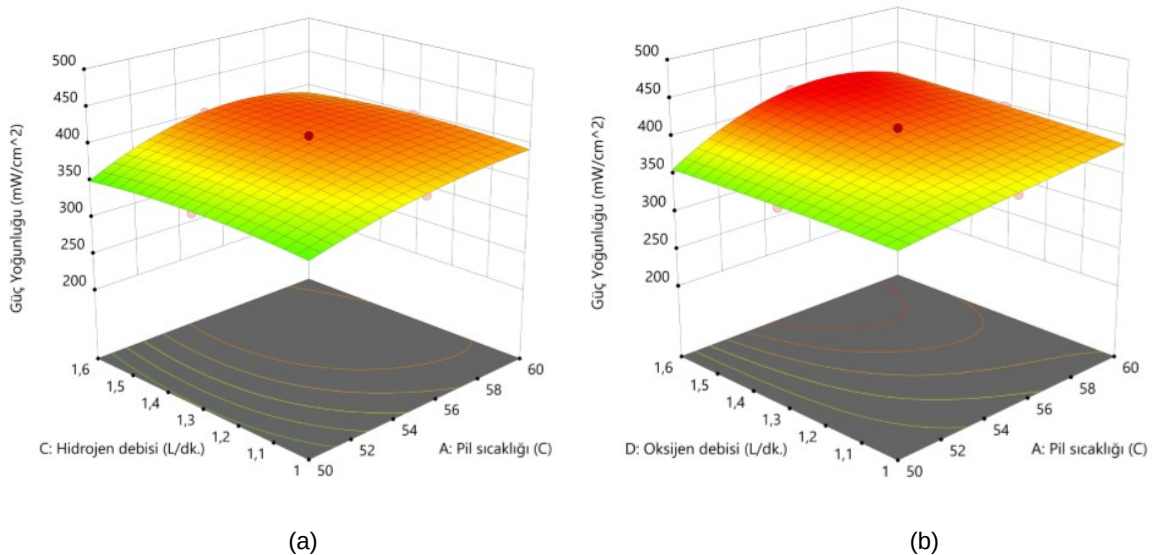
Şekil 38(a) ve Şekil 38(b) de güç yoğunluğunun bağımsız parametre olarak seçilen nem sıcaklığı ile H₂ -O₂ debilerinin değişimini veren yüzey eğrileri gösterilmektedir. Şekil 38(a) da artan nemlendirme sıcaklığı ile birlikte güç yoğunluğu 57°C ye kadar artmaktadır. Düşük nemlendirme sıcaklığında, H₂ debisinin herhangi bir etkisi görülmez iken nemlendirme sıcaklığı 57°C sonrasında yüksek debi değerlerinde daha yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir. Yani bu şartlar altında nemlendirme sıcaklığı güç yoğunluğunda daha etkili bir değişkendir. Yine aynı şekilde Şekil 38(b) de O₂ debisindeki artışın güç yoğunluğu üzerinde yaklaşık 51 °C nem sıcaklığına kadarki artışta gözle görülür bir etkisi olmaz iken daha yüksek

nem sıcaklığında 1.6 L/dk. debisinde maksimum değerine ulaşmıştır. Her iki şekilden de görüleceği üzere düşük gaz debilerinde nemlendirme sıcaklığının 57 °C ye kadar artmasında güç yoğunluğu artmış sonrasında ise azalma meydana gelmiştir. Yüksek debiler değerinde ise yüksek nemlendirme sıcaklığında maksimum değerlere ulaşmıştır.



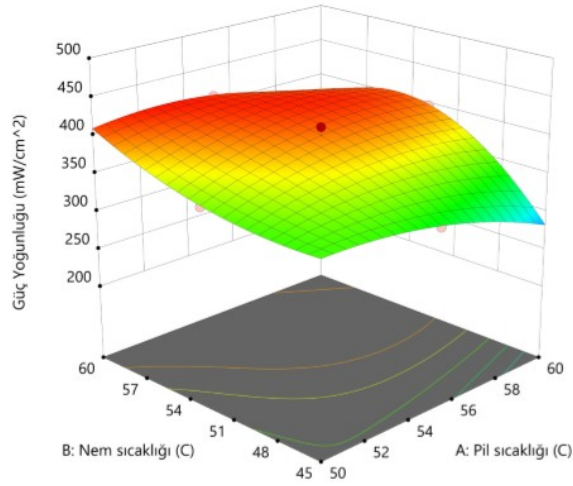
Şekil 38. Güç yoğunluğunun (a) nem sıcaklığı -H₂ debisi,(b) nem sıcaklığı –O₂ debisi ile değişimini veren eğriler

Şekil 39(a) ve Şekil 39(b) de güç yoğunluğunun bağımsız parametre olarak seçilen pil sıcaklığı ile H₂ -O₂ debilerinin değişimini veren yüzey eğrileri gösterilmektedir. Her iki şekilde de düşük debi değerlerinde pil sıcaklığının artışı performansta çok bir artış oluştururken, debilerin artması ile birlikte performans 56°C ye kadar artmış, sonrasında ise pil sıcaklığın yükselmesi güç yoğunluğunu düşürmüştür. Bunun sebepleri yüksek pil sıcaklığında membranın kuruması, yüksek debilerin ile reaksiyonlar sonucunda oluşan suyun süpürülmesine neden olup membran nemlendirmesine etkisi olmaması söylenebilir.



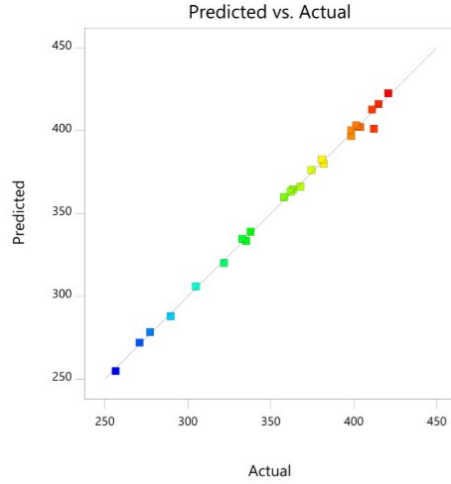
Şekil 39. Güç yoğunluğunun (a) pil sıcaklığı -H₂ debisi, (b) pil sıcaklığı -O₂ debisi ile değişimini veren eğriler

Şekil 40 da güç yoğunluğunun pil sıcaklığı ve nem sıcaklığı ile değişimini veren eğri gösterilmektedir. Nemlendirme sıcaklıklarından yüksek pil sıcaklıklarında membran kuruması gözlenir. Bu durum performans düşüklü ile sonuçlanır. Örneğin 50 °C ye kadar düşük nem sıcaklıklarında pil sıcaklığının artması güç yoğunluğunu düşürmüştür. Düşük pil sıcaklığında ise nemlendirme sıcaklığının 45°C den 60°C ye kadar artması ile performans artmıştır. Maksimum güç yoğunluğu değerlerine 54°C pil sıcaklığında ve bundan daha yüksek nemlendirme sıcaklıklarında ulaşılmıştır. Fakat 60 °C nem sıcaklığından sonra 54°C pil sıcaklığından sonraki artışlar güç yoğunluğunu düşürmüştür. Bu düşüşler yüksek nem değerinin ve yüksek sıcaklıkta reaksiyon hızına bağlı olarak oluşan suyun fazlalığının kanallarda su baskınına sebep olması söylenebilir.



Şekil 40. Güç yoğunluğunun pil sıcaklığı ve nem sıcaklığı ile değişimini veren eğri

Şekil 41 ise deneysel değerler ile modelden hesaplanan değerlerin çok fazla dağılmadığı göz önüne alındığında önerilen modelin uygun kabul edileceğini göstermektedir.



Şekil 41. Deneysel olarak ve modelde ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması

4.5.3 Optimizasyon Çalışması

Design Expert(deneme sürümü) programı yardımı ile optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu Tablo 7’de bağımsız ve bağımlı parametrelerin değer aralıkları görülmektedir. Güç yoğunluğu için maksimum, H₂ debisi için minimum değer seçilirken, diğer bağımsız parametreler deney aralığında alınmıştır. Program, sonuç olarak 20 farklı noktayı çözüm sunmuştur.(Tablo 8) Optimum nokta için pil sıcaklığını 51,205, nemlendirme sıcaklığını 59.995°C ve oksijen debisini 1,558 L/dk. olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda güç yoğunluğu değeri ise 423,584 mW/cm² olarak verilmiştir.

Tablo 7.Optimizasyon parametre aralıkları

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Pil sıcaklığı	is in range	50	60	1	1	3
B:Nem sıcaklığı	is in range	45	60	1	1	3
C:Hidrojen debisi	minimize	1	1,6	1	1	5
D:Oksijen debisi	is in range	1	1,6	1	1	3
Güç Yoğunluğu	maximize	256,53	420,8	1	1	5

Tablo 8.Optimizasyon çözüm

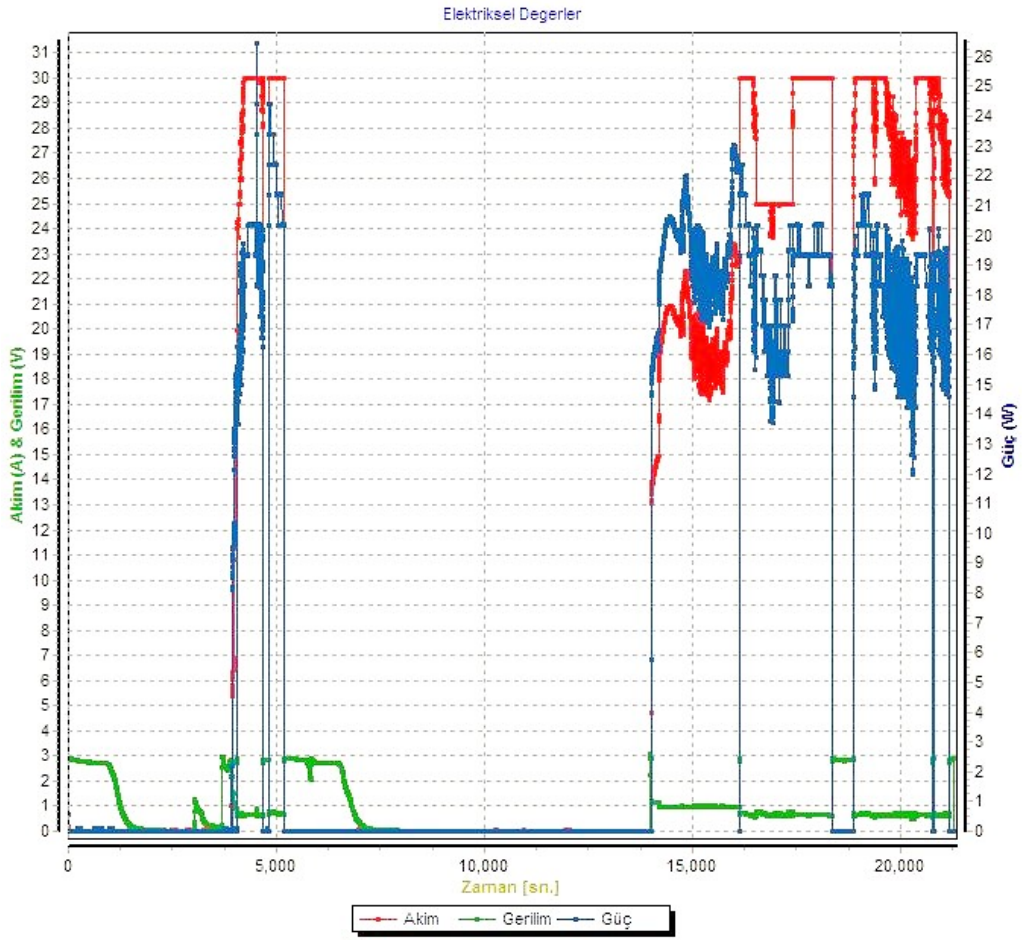
Number	Pil sıcaklığı	Nem sıcaklığı	Hidrojen debisi	Oksijen debisi	Güç Yoğunluğu	Desirability	
1	51,205	59,995	1,000	1,558	423,584	1,000	Selected
2	57,826	56,151	1,000	1,587	432,398	1,000	
3	53,048	59,289	1,000	1,568	429,841	1,000	
4	59,110	57,208	1,000	1,593	426,220	1,000	
5	55,780	55,705	1,000	1,546	425,318	1,000	
6	59,831	56,265	1,000	1,599	424,294	1,000	
7	57,729	58,209	1,000	1,526	421,116	1,000	

8	53,070	58,873	1,000	1,552	425,991	1,000	
9	51,476	59,203	1,000	1,579	420,941	1,000	
10	54,660	57,932	1,000	1,550	428,298	1,000	
11	57,348	59,425	1,000	1,586	427,394	1,000	
12	59,631	57,691	1,000	1,600	420,862	1,000	
13	54,160	56,947	1,000	1,530	420,825	1,000	
14	51,214	59,670	1,000	1,591	423,667	1,000	
15	56,619	57,770	1,000	1,538	427,397	1,000	
16	59,940	55,493	1,000	1,579	422,442	1,000	
17	57,703	58,101	1,000	1,537	423,240	1,000	
18	57,357	53,730	1,000	1,557	422,087	1,000	
19	59,606	55,890	1,000	1,546	420,918	1,000	
20	56,306	56,376	1,000	1,537	426,821	1,000	

4.6. Ölü-uç Yönteminin Uygulanması

Ölü uç (dead-ended) yöntemi ile çalıştırılan yakıt pillerinde katot tarafında sürekli hava akışı varken anot tarafında hidrojen gazı çıkışı kapalıdır. Reaksiyonlar gerçekleşmeye devam ederken zamanla voltajda (hücre potansiyeli) azalma meydana gelecektir. Bunun sebebi ise katot tarafından nemli gönderilen havanın reaksiyonları sonucunda oluşan fazla suyun anot tarafına geri difüzyonu ile 'su baskını' olayını gerçekleştirmesi, katot tarafından anoda doğru geçiş yapan azotun basınç düşüşlerine yol açması ve düşük hidrojen akış hızıdır. Bu sebeple anot çıkışına yerleştirilen selenoid vana yardımı ile belirlenen frekans değerlerinde e vana açılarak gönderilen gazın basıncı ile anotta biriken bu maddeler süpürülür. Yüksek akım yoğunluklarında daha yüksek su üretim oranı gerçekleştiğinden, anot gazı akışında su birikmesi daha hızlı gözlenir. Eğer bu durumda gazlar nemli gönderilirse oluşan bu su birikmesinin atılması ile gerçekleşecek performans iyileşmesi sağlıklı bir şekilde görülmez. Bu nedenle ölü –uç yönteminde gazlar kuru beslenir. Şekil 42 de ölü-uç yöntemi uygulanan yakıt pilinde zamanla değişen Akım/Gerilim diyagramı verilmiştir. Önce 14000 ile 19000 sn aralığında anot çıkışına yerleştirilen vana ile bu yöntem uygulanmış, 19000 sn den sonra da katot çıkışı ölü-uç denenmiştir.14000 ile 16000 s aralıklarında farklı açık ve kapalı kalma süreleri denenmiş ve voltaj-akım değerlerinde şekilden de görüleceği üzere dalgalanmalar meydana gelmiştir. Son olarak selenoid vanayı 100ms açık 6900ms kapalı şartlarında ayarladığımızda sistem kararlı hale gelmiştir. Burada ölü-uç yöntemi uygulanarak kuru beslemede 60°C pil sıcaklığı ve 1.29/1.1 L/dk. H₂/O₂ debilerinde 1.7 V değerinde elde edilen akım değeri 29.969 A iken, sürekli akışta nemli besleme aynı işletme şartlarında elde edilen akım değerine 32.070 A dir.

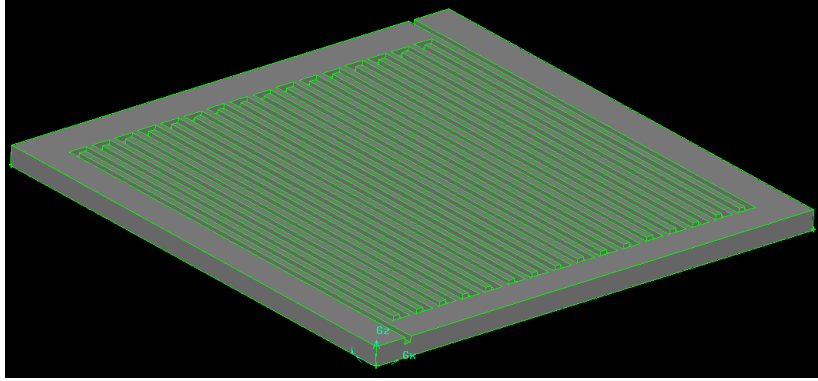
19000 sn sonrasında katot tarafına ölü-uç yöntemi uygulanmıştır. Şekilden de görüleceği üzere ciddi dalgalanmalar meydana gelmiştir. Dolayısı ile herhangi akım ve voltaj değerleri ölçülememiş, katot çıkışına uygulanan ölü-uç yöntemi iyileşme sağlamamıştır.



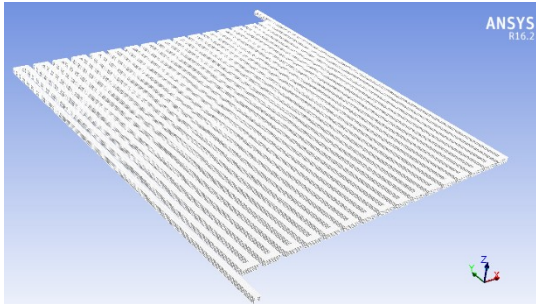
Şekil 42. Ölü-uç yöntemi uygulanan yakıt pilinde zamanla değişen Akım/Gerilim diyagramı

5. Sayısal Çalışma

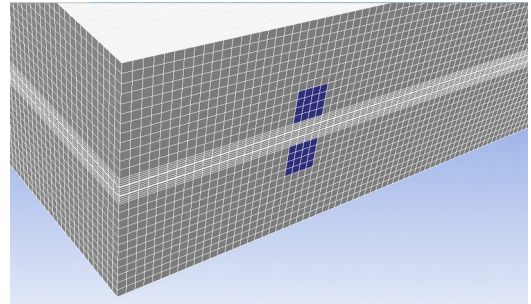
Çalışmanın bu bölümünde Gambit programı ile oluşturulan 3 boyutlu PEM yakıt pili modelinde deneysel çalışmada kullanılan debi ve sıcaklık değerlerinde doğrulama yapılmıştır. Şekil 43 de oluşturulan katı model, Şekil 44 de akış kanalları, Şekil 45 de ise oluşturulan modelin ağ yapısı gösterilmiştir. Üç boyutlu modelin sayısal çözümü için Ansys-Fluent 16.2 yazılımı kullanılmıştır. Yakıt pilinin sayısal analizinde kullanılan çözüm algoritması Şekil 46'da verilmiştir



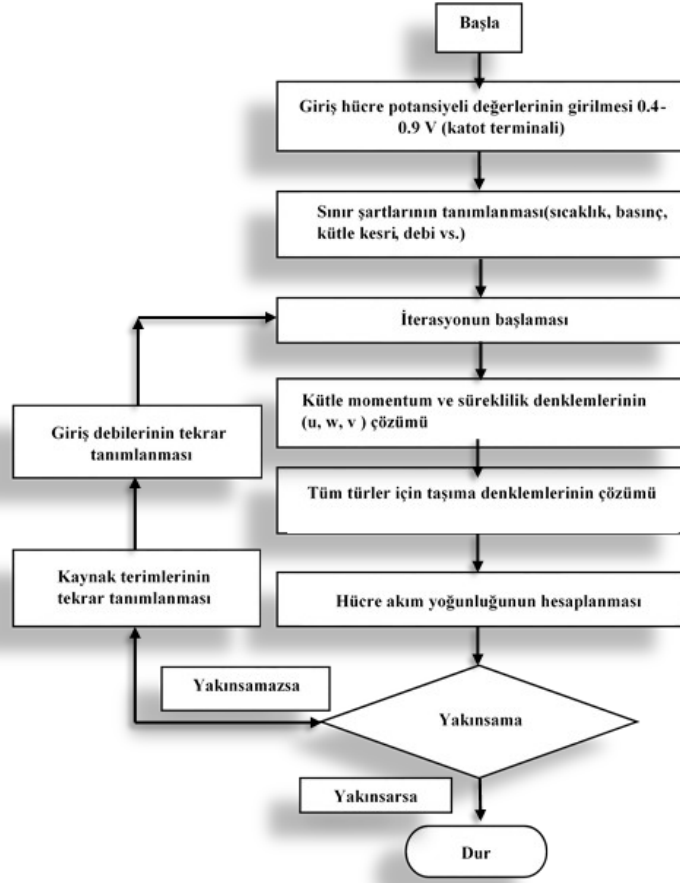
Şekil 43. Gambit programı ile oluşturulan bipolar plaka katı modeli



Şekil 44. Bipolar plaka akış kanalları

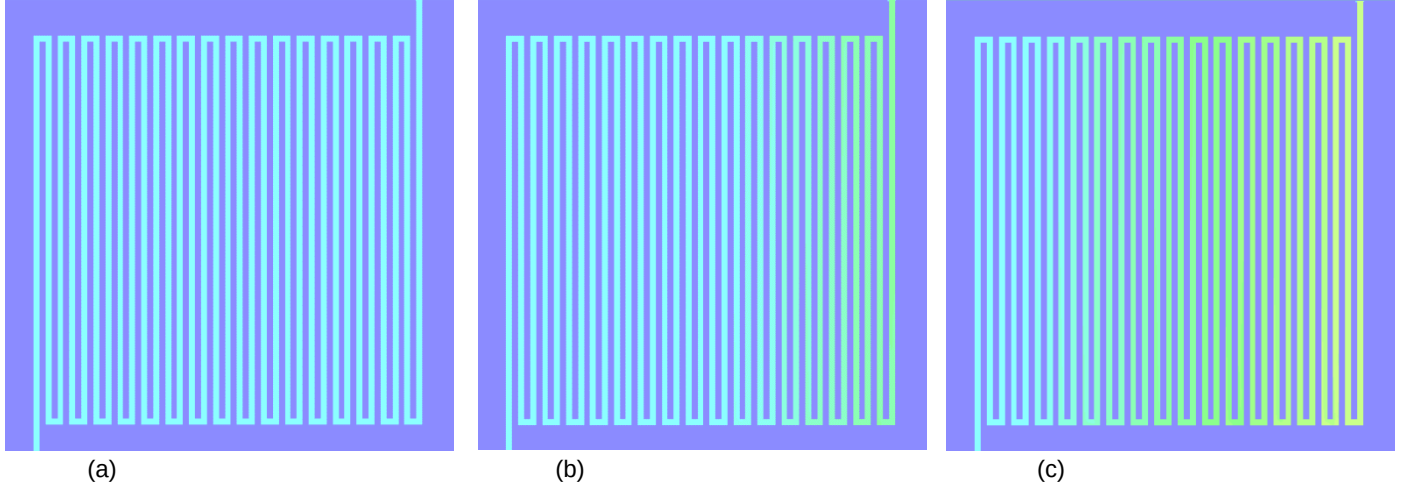


Şekil 45. Modelin ağ yapısı

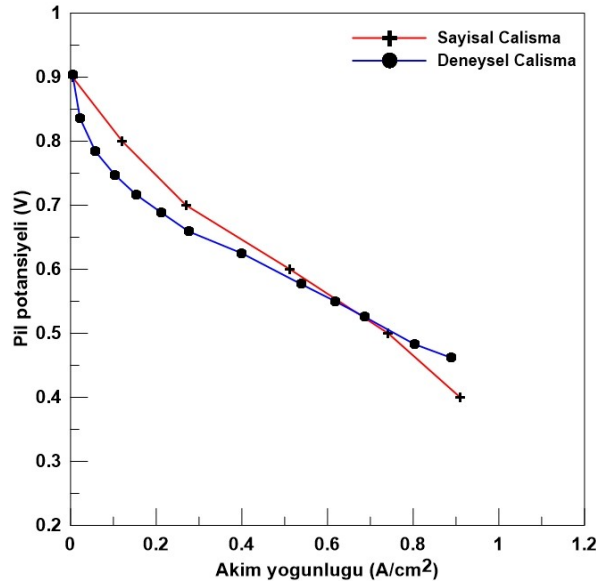


Şekil 46. Çözüm algoritması akış şeması

Tek hücre yakıt pili testlerinde en yüksek pil performansı 60°C nemlendirme(%100 gaz bağıl nemi) , 60°C pil sıcaklığı ve 430 L/dk.(7,16x10⁻³ m³/s.) O₂ debisi, 370 L/dk.(6,16x10⁻³ m³/s.) H₂ debisi işletme şartlarında elde edilmiştir. Bu şartlar Fluent PEM yakıt pili modülünde sınır şartları olarak girildiğinde iterasyon sonucunda farklı voltaj değerlerine göre katot akış kanallarında oluşan su Şekil 47 de gösterilmiştir.0.6 V potansiyel değerinde yakıt pilinden elde edilen akım yoğunluğu 0.5123 A/cm² iken deneysel çalışmada elde edilen akım yoğunluğu değeri 0.4776 A/cm² dir. Sayısal ve deneysel sonuçların kıyaslanması Şekil 48 de verilmiştir.



Şekil 47. x-y düzlemi katot akış kanallarında oluşan su miktarı (a)0.8 V, (b)0.6 V, (c)0.4 V



Şekil 48. Model ve deneysel sonuçlardan elde edilen polarizasyon eğrileri

6. Tartışma ve sonuç

Yapılan bu çalışma, PEM yakıt pillerinin performans artırılmasına katkıda bulunulmasına yönelik bir çalışmadır. Yakıt pillerinde en kritik problemlerden biri su baskını olayıdır. Su baskını ise uygun bir su yönetimi ile engellenebilir. Bu amaçla projede polimer kompozit bipolar plakaların reaktan gazlarının akışının gerçekleştiği yüzeylerin kaplanması ile su baskını olayı incelendi, performansı en yüksek seviyede tutacak uygun malzeme belirlenmiştir.

Önce hidrofilik özellikte SiO₂, sonra da hidrofobik özellikte PTFE akış kanallarına PVD yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplaması tamamlanan bu plakaların ve kaplamasız plakanın montajları yapılmış ardından da pil testlerine geçilmiştir. Yapılan deneylerde en yüksek akım değerinin dolayısı ile güç değerinin en uygun su yönetimini gerçekleştiren hidrofobik kaplamalı pil yığınının olduğu görülmüştür.

Hidrofilik karakterdeki pil yığınının ise akış kanallarının aşırı tıkanmasından dolayı testler esnasında gerçekleşen ani düşüşler sebebiyle herhangi voltaj ve akım değerleri ölçülemediği. Dolayısı ile diğer pil yığınlarında nemli besleme yapılmışken hidrofilik pil yığınının önce %60 nemli sonra da kuru gaz beslemesi ile testler gerçekleştirilmiştir. Burada yine %60 nemli beslemede düşüşler daha yatay bir şekilde oluşmuş, kuru beslemede ise belli bir süre sonunda sistem stabil hale gelmiş akım ve voltaj değerleri okunabilmiştir.

Deney tasarımı ve optimizasyon çalışmasında, yapılan kıyaslama testleri sonucunda en yüksek pil performansı elde edilen hidrofobik pil yığını kullanılmıştır. Deney tasarım programı olan Design Expert(deneme sürümü) tarafından oluşturulan toplam 25 deney sonucunda pil sıcaklığı, nemlendirme sıcaklığı, H₂ ve O₂ debilerinin güç yoğunluğuna etkisi incelenmiştir. Güç yoğunluğunu maksimum H₂ debisini minimum tutularak yapılan optimizasyon çalışmasında en uygun değerler pil sıcaklığı 51,205°C, nemlendirme sıcaklığını 59.995°C ve oksijen debisini 1,558 L/dk. işletme şartlarında 423,584 mW/cm² güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir.

Ölü-uç yöntemi en yüksek pil yığını performansını elde ettiğimiz hidrofobik pil yığınının hem anot çıkışına hem de katot çıkışına uygulanmıştır. Bu yöntem uygulanarak kuru beslemede 60°C pil sıcaklığı ve 1.29/1.1 L/dk. H₂/O₂ debilerinde 1.7 V değerinde elde edilen akım değeri 29.969 A elde edilmiştir. Aynı işletme şartlarında ancak nemli besleme elde edilen akım değerine 32.070 A dir. Yani burada ölü-uç yöntemini kuru besleme yaparak uygulandığında sürekli akış yöntemindeki nemli besleme ile hemen hemen aynı sonuçlar elde edildiği, kuru beslemede gerekli membran nemliliği ölü-uç yöntemi kullanarak sağlanması ile yeterli olduğu görülmüştür.

Sayısal çalışma kısmında deneylerden ve optimizasyon çalışmasında elde edilen en yüksek işletme şartlarında doğrulama yapılmıştır. Oluşturulan 3 boyutlu tek pil modeli deneysel çalışma ile yaklaşık %7.26 hata ile kıyaslanmıştır.

7.Referanslar

Ay, F., Arslan, M.A. 2010. "PEM tipi yakıt hücreleri için Grafit-Polimer kompozit bipolar plaka geliştirilmesi", *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(2), 73-79.

Cho, E.A., Jeon, U.S., Hong, S.A., Oh, I.H., Kang, S.G. 2005. "Performance of a 1kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates", *Journal of Power Sources*, 142, 177–183.

Chung, C.Y., Chen, S.K., Chiu, P.J., Chang, M.H., Hung, T.T., Ko, T.H. 2008. "Carbon film-coated 304 stainless steel as PEMFC bipolar plate", *Journal of Power Sources*, 176, 276–281.

Dutta, S., Shimpalee, S., Van Zee, J.B. 2001. "Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44, 2029-2042.

Feng, K., Cai, X., Sun, H., Li, Z., Chu, P.K. 2010. "Carbon coated stainless steel bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells", *Diamond and Related Materials*, 19, 1354–1361.

Fu, Y., Hou, M., Xu, H., Hou, Z., Ming, P., Shao, Z., Yi, B. 2008. "Ag-polytetrafluoroethylene composite coating on stainless steel as bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Power Sources*, 182, 580–584.

Fu, Y., Lin, G., Hou, M., Wu, B., Shao, Z., Yi, Y. 2009. "Carbon-based films coated 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 405-409.

Gomez, A., Raj, A., Sasmito, A.P., Shamim, T. 2014. "Effect of operating parameters on the transient performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack with a dead-end anode", *Applied Energy*, 130, 692–701.

He, W., Yi, J.S., Nguyen, T.V. 2004. "Two-phase flow model of the cathode of PEM fuel cells using interdigitated flow fields", *Materials, Interfaces and Electrochemical Phenomena*, 46, 2053-2064.

Hsieh, S.S., Her, B.S., Huang, Y.J. 2011. "Effect of pressure drop in different flow fields on water accumulation and current distribution for a micro PEM fuel cell", *Energy Conversion and Management*, 52, 975–982.

Hwang, J.J. 2013. "Effect of hydrogen delivery schemes on fuel cell efficiency", *Journal of Power Sources*, 239, 54-63.

Jang, J.H., Yan, W.M., Chiu, H.C., Lui, J.Y. 2015. "Dynamic cell performance of kW-grade proton exchange membrane fuel cell stack with dead-ended anode", *Applied Energy*, 142, 108–114.

Kinamoto, T., Nagano, K., Tsumura, T., Toyoda, M. 2010. "Thermal and electrochemical durability of carbonaceous composites used as a bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Power Sources*, 195, 6473–6477.

Kim, M., Choe, J., Lim, J.W., Lee, D.G. 2015. "Manufacturing of the carbon/phenol composite bipolar plates for PEMFC with continuous hot rolling process", *Composite Structures*, 132, 1122–1128.

Lee, Y.B. , Lee, C.H. , Kim, K.M., Lim, D.S. 2011. "Preparation and properties on the graphite/polypropylene composite bipolar plates with a 304 stainless steel by compression molding for PEM fuel cell ",International Journal of Hydrogen Energy, 36, 7621-7627.

Lee, H.Y.,Lee, S.H., Kim, J.H., Kim, M.C., Wee, D.M. 2008. "Thermally nitrated Cu–5.3Cr alloy for application as metallic separators in PEMFCs",International Journal of Hydrogen Energy,33,4171-4177.

Lim, J.W., Kim, M., Lee, D.G.2014. "Conductive particles embedded carbon composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells", Composite Structures, 108, 757–766.

Lobato,J., Canizares,P., Rodrigo, M.A., Pinar,F.J., Mena,E., Ubeda,D.2010" Three-dimensional model of a 50 cm² high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence", International Journal of Hydrogen Energy, 35, 5510-5520.

Lu, Z., Rath, C., Zhang, G., Kandlikar, S.G. 2011. "Water management studies in PEM fuel cells, part IV: Effects of channel surface wettability, geometry and orientation on the two-phase flow in parallel gas channels", International Journal of Hydrogen Energy, 36, 9864-9875.

Maslan,N.H., Gau,M.M., Masdar,M.S., Rosli,M.I.2016,"Simulation of porosity and PTFE content in GDL on PEMFC performance", Journal of Engineering Science and Technology, 11, 85 – 95.

Mawdsley, J.R., Carter, J.D., Wang, X., Niyogi, S., Fan, C.Q., Koc, R., Osterhout, G. 2013. "Composite-coated aluminum bipolar plates for PEM fuel cells",Journal of Power Sources, 231, 106-112.

Meng,H. 2006."A three-dimensional PEMFC model with consistent treatment of water transport in MEA", Journal of Power Sources, 162, 426-435.

Muthukumar, M., Karthikeyan, P.2016. "Effect of different cross-sections of single flow channel on the performance of PEMFC" Int J Adv Engg Tech. ,7,302-305

Myung, S.T., Kumagai, M., Asaishi, R., Sun, Y.K., Yashiro,H. 2008 "Nanoparticle TiN-coated type 310S stainless steel as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell",Electrochemistry Communications, 10, 480–484.

NASA Glenn Research Center. "A Comparison of Flow-Through Versus Non-Flow-Through Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems for NASA's Exploration Missions".

<http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20100023189>

Son erişim tarihi: 04 Eylül 2015.

Nowak, A.P., Salgueroa T. T., Kirby, K. W., Zhongb,F. , Blunk, R.H.J. 2012. "A conductive and hydrophilic bipolar plate coating for enhanced proton exchange membrane fuel cell performance and water management",Journal of Power Sources,210,138-145.

Oh, M.H., Yoon, Y.S., Park, S.G.2004. "The electrical and physical properties of alternative material bipolar plate for PEM fuel cell system", Electrochimica Acta, 50, 777–780.

Orsi, A., Kongstein, O.E. , Hamilton, P.J., Oedegaard, A., Svenum, I.H., Cooke, K. 2015. "An investigation of the typical corrosion parameters used to test polymer electrolyte fuel cell

bipolar plate coatings, with titanium nitride coated stainless steel as a case study“, *Journal of Power Sources*, 285 , 530-537.

Owejan, J.P., Trabold, T.A., Jacobson, D.L., Arif, M., Kandlikar, S.G. 2007 “Effects of flow field and diffusion layer properties on water accumulation in a PEM fuel cell”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4489–4502.

Roshandel, R., Arbabi, F., Moghaddam, G.K. 2012. “Simulation of an innovative flow-field design based on a bio inspired pattern for PEM fuel cells”, *Renewable Energy*, 41, 86-95.

San, F.B., Gulsac, I.I. 2013. “Effect of surface wettability of polymer composite bipolar plates on polymer electrolyte membrane fuel cell performances“, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 4089-4098.

Scholta, J., Escher, G., Zhang, W., Küppers, L., Jörissen, L., Lehnert, W. 2006. “Investigation on the influence of channel geometries on PEMFC performance“, *Journal of Power Sources*, 155, 66-71.

Shimpalee, S., Beuscher, U., Van Zee, J.W. 2007. “Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance“, *Electrochimica Acta*, 52, 6748–6754.

Shimlalee, S., Lilavivat, V., McCrabb, H., Khunatorn, Y., Lee, H.K., Lee, W.K., Weidner, J.W. 2016 “Investigation of bipolar plate materials for PEMFC“, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 13688-13696.

Show, Y. 2007. “Electrically conductive amorphous carbon coating on metal bipolar plates for PEMFC“, *Surface & Coatings Technology*, 202, 1252–1255.

Spernjak, D. , Prasad, A.K. , Advani, S.G. 2010. “In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single-serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells“, *Journal of Power Sources*, 195, 3553–3568.

Taniguchi, A., Yasuda, K. 2005. “Highly water-proof coating of gas flow channels by plasma polymerization for PEM fuel cells“, *Journal of Power Sources*, 141, 8–12.

Tiana, R., Suna, J., Wang, J. 2008. “Study on behavior of plasma nitrided 316L in PEMFC working conditions“, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7507-7512.

Turan, C., Cora, O.N., Koc, M. 2012. “Contact resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEM fuel cells e investigations on the effect of manufacturing “, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 18187-18204.

Wang, Y., Northwood, D.O. 2007. “An investigation of the electrochemical properties of PVD TiN-coated SS410 in simulated PEM fuel cell environments“, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 895 -902.

Wang, Y., Shakhshir, S.A., Li, X., Chen, P. 2012. “Superhydrophobic flow channel surface and its impact on PEM fuel cell performance“, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 0, 1-12.

Wei,Y., Zhu,H.2011."Model and simulation of proton exchange membrane fuel cell performance at different porosity of diffusion layer" I.J.Modern Education and Computer Science, 2, 22-28.

Zhang,L.,Li,M.,Song,X.,Guo,T.,Zhu,S.,Ji,W.,Wang,H.2011. "Preparation of half-cell by bi-layer wet powder spraying and tape casting for anode-supported SOFCs", Journal of Alloys and Compounds, 586, 10-15.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. İMDAT TAYMAZ
Proje No:	216M045
Proje Başlığı:	Ölü-Uç Modunda Çalıştırılan Pem Tipi Yakıt Pili Yığınının, Performansı Etkileyen Su Baskını Olayının Bipolar Plakaların Kaplanması İle İyileştirilmesinin Sayısal Ve Deneysel Olarak İncelenmesi
Proje Türü:	3001 - Başlangıç AR-GE
Proje Süresi:	10
Araştırmacılar:	ERMAN ASLAN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	SAKARYA Ü. MÜHENDİSLİK F. MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/03/2017 - 15/04/2018
Onaylanan Bütçe:	89140.0
Harcanan Bütçe:	49512.85
Öz:	<p>Yakıt pillerinde bipolar plakalar, piller arasında elektrik iletimini, ısı iletimini sağlayan, pil içinde reaktan gazları dağıtan, pilleri birbirinden ayıran ve pil içinde su yönetimini sağlayan elemandır. Her bir akış alanı plakası, MEÜ'nin gaz ile temasını maksimum seviyede sağlamak için, kıvrımlı bir gaz kanalından oluşur. Genel olarak bipolar plakalarda olması gereken özellikler, güç kaybını en aza indirmek için elektriksel olarak iletken olmalı, piller arasında sıcaklık farkı oluşmasını engellemek için ısıl olarak iletken olmalı, reaktan gazların birbirine karışmasını önlemek için gözeneksiz olmalı, pil içinde su olduğundan dolayı da neme karşı dirençli olmalıdır. Bu sebeplerle PEM yakıt pili performansını etkileyen parametrelerin başında yer alan bipolar plakaların özellikle su yönetiminde önemli rolü vardır. Eğer üretilenden daha fazla su tüketilirse anotta gelen gazın nemlendirilmesi gerekir, çok fazla nemlendirme olursa da elektrot taşar ve kanalları tıkayarak su baskını meydana getirir. Bu nedenle anotta su baskını olayını önlemek için yapılan çalışmalardan biri de bipolar plakaların akış kanallarının hidrofilik veya hidrofobik malzemelerle kaplamaktır.</p> <p>Bu projede toplamda 150 cm² aktif alana sahip 3 hücreli PEM tipi yakıt pili yığınının akış kanalları, farklı su tutma kapasitelerine sahip PTFE ve SiO₂ malzemeleri ile PVD yöntemi kullanılarak kaplanmış ve su yönetiminde en önemli parametre olan su baskınının pil performansına etkisi, kaplanmamış PEM yığını ile kıyaslanarak incelenmiştir.</p> <p>Öncelikle kaplama işlemleri tamamlanan hidrofobik (temas açısı=120°) karakterde PTFE plakaları ve hidrofilik (temas açısı=30°) karakterde SiO₂ plakalarının ayrıca kaplanmamış plakaların montaj işlemleri yapılarak, PEM yakıt pili test düzeneğinde değişken pil sıcaklığı ve akış debisi ile girilen Voltaj değerinde akım değerleri ölçülmüş, sonuç olarak polarizasyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen eğrilerden bu üç pil yığınının en yüksek performansı alınan pil yığını için deney tasarım programı olan Design Expert 11.02(deneme sürümü) ile yanıt yüzey yöntemi (Response Surface Methodology) kullanılarak deneyler yapıp verilen işletme şartlarında optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.</p> <p>Anot çıkışına uygulanan ölü-uç yönteminde ise kuru besleme yapılarak nemli beslenen şartlarda alınan performans ile kıyaslanmış ve herhangi bir düşüş gözlemlenmemiştir. Bu ise kuru beslemede su yönetimine olumlu etki yaptığı anlamına gelmektedir. Katot çıkışına uygulanan ölü-uç yönteminde ise voltaj-zaman eğrisinde su yönetimi açısından performans düşüklüğünü gösteren ciddi dalgalanmalar oluşmuştur.</p>
Anahtar Kelimeler:	PEM yakıt pili, su yönetimi, su baskını, bipolar plaka, kaplama
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır