

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKIŞ KANAL TASARIMININ POLİMER
ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ
PERFORMANSINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Hüseyin KAHRAMAN

Enstitü Anabilim Dalı : **MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ**
Enstitü Bilim Dalı : **ENERJİ**
Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İsmet ÇEVİK**

Temmuz 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKIŞ KANAL TASARIMININ POLİMER
ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ
PERFORMANSINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Hüseyin KAHRAMAN

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ

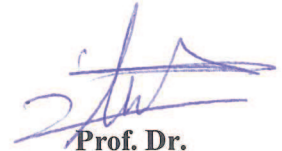
Bu tez 19 / 07 /2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



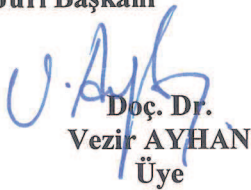
Prof. Dr.
İsmet ÇEVİK
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Hüseyin BAYRAKÇEKEN
Üye



Prof. Dr.
İbrahim MUTLU
Üye



Doç. Dr.
Vezir AYHAN
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Furkan DÜNDAR
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Hüseyin KAHRAMAN

19.07.2016

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam boyunca bilimsel ve ahlaki yönden bana çok katkıları olan danıőmanım Sayın Prof. Dr. İsmet evik'e teőekkürü bir borç bilirim. Bu zgn çalıőmamda bana yüksek lisans eğitimimin baőından itibaren yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Furkan Dündar'a teőekkürlerimi sunarım.

Maddi manevi desteklerini eğitim hayatım boyunca eksik etmeyen anne ve babama, sabırla çalıőmalarımı destekleyen sevgili eőime teşekkür ederim.

Doktora çalıőmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen mesai arkadaőlarıma, laboratuvar çalıőmalarımda birçok konuda bana yardımcı olan Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Makine Mühendisliği Laboratuvarı personeline teőekkürlerimi sunarım.

Eğitimim boyunca sağladığı karőılıksız olanaklardan dolayı Türkiye Cumhuriyeti Devleti'ni, 2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında sağladığı destekten ötürü TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Baőkanlığı birimini, bu tez çalıőmasına BAP 2014-05-04-001 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüğünü minnet ile anıyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Yakıt Hücrelerine Genel Bakış	1
1.1.1. Yakıt hücrelerinin çalışma prensibi	6
1.1.2. Yakıt hücrelerinin türleri	8
1.1.3. Yakıt hücrelerinin uygulama alanları	10
BÖLÜM 2.	
PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ.....	16
2.1. Çalışma Prensibi	16
2.1.1. Temel PEM yakıt hücresi termodinamiği	17
2.1.2. Gibbs serbest enerjisi ile elektriksel iş ilişkisi	18
2.1.3. Gibbs serbest enerjisi ile gerilim ilişkisi	19
2.1.4. Sıcaklığın tersinir gerilim üzerindeki etkisi	20
2.1.5. Basıncın tersinir gerilim üzerindeki etkisi.....	21
2.1.6. Yakıt hücresi verimi	23
2.1.7. Yakıt hücresi kayıpları ve gerçek verim.....	24
2.1.7.1. Aktivasyon kayıpları	26
2.1.7.2. Dirençsel kayıplar	26

2.1.7.3. Kütle transferi/konsantrasyon kayıpları	28
2.1.7.4. İç akımlar ve sızıntı kayıpları.....	29
2.1.7.5. Toplam kayıplar ve gerilim hesabı.....	30
2.2. PEM Yakıt Hücresi Bileşenleri.....	30
2.2.1. Elektrolit.....	31
2.2.2. Elektrotlar.....	34
2.2.3. Bipolar/gaz akış plakaları.....	35
2.2.4. Gaz difüzyon tabakaları	39
2.2.5. Sonlandırıcı plakalar	40
2.2.6. Akım toplayıcı plakalar.....	41
2.2.7. Contalar	42
2.3. Literatür Özeti.....	43
BÖLÜM 3.	
DENEYSEL METOT	45
3.1. Deneysel Düzenek	46
3.2. Bipolar Plaka Üretimi ve Akış Kanal Tasarımı	47
3.2.1. Standart kanal tasarımları.....	49
3.2.2. Doğadan esinlenen kanal tasarımları	53
3.2.3. Akış kanalları içindeki engelleyici bloklar	55
3.2.4. Murray kanununa göre üretilen kanal tasarımı	58
3.3. Membran Elektrot Birleşimi Hazırlama	59
3.3.1. Destek malzemesinin hazırlanması.....	59
3.3.2. Katalizör sentezi.....	60
3.4. Performans Testleri.....	62
3.5. Sabit Akım Deneyleri	64
3.6. Akım ve Sıcaklık Dağılım Ölçümleri.....	65
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR	67
4.1. Performans Test Sonuçları.....	67
4.1.1. Operasyon koşullarının etkisi.....	67

4.2. Sabit Akım Deneyleri Sonuçları	84
4.3. Akım ve Sıcaklık Dağılım Ölçüm Sonuçları.....	87
BÖLÜM 5.	
SONUÇ ve ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	99

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFC	: Alkalın yakıt hücreleri
BFC	: Biyolojik yakıt hücreleri
DMFC	: Doğrudan metanol yakıt hücreleri
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
E	: Elektriksel potansiyel
E^0	: Normal şartlar altındaki tersinir gerilim
e^-	: Elektron
F	: Faraday sabiti
HOR	: Hidrojen oksidasyon reaksiyonu
H^+	: Hidrojen iyonu
H_2	: Hidrojen molekülü
MCFC	: Eriyik karbonat yakıt hücreleri
MEA	: Membran elektrot birleşimi
n	: Mol sayısı
η_{YH}	: Yakıt hücresi verimi
η_{carnot}	: Carnot verimi
ORR	: Oksijen redüksiyon reaksiyonu
O_2	: Oksijen molekülü
PAFC	: Fosforik asit yakıt hücreleri
PCFC	: Protonik seramik yakıt hücreleri
PEM	: Polimer elektrolit membran
PEMFC	: Polimer elektrolit membran yakıt pilleri
Q	: Elektriksel yük

Q_{ISI}	: Çıkan ısı
SOFC	: Katı oksit yakıt hücreleri
6	: Yüksek sıcaklık
6	: Düşük sıcaklık
9	: Elektrik işi
ZAFC	: Çinko hava yakıt hücreleri

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. H ₂ -O ₂ yanma reaksiyonunun şematik gösterimi.	3
Şekil 1.2. İçten yanmalı motor ile yakıt hücresi verim kıyaslaması.....	4
Şekil 1.3. Güç üretim sistemleri verim karşılaştırması.....	5
Şekil 1.4. Başlıca enerji dönüşüm sistemlerinin ekserji verimleri	6
Şekil 1.5. Yakıt pillerinin genel çalışma prensibi.....	7
Şekil 1.6. Yakıt hücrelerinin çeşitleri.....	9
Şekil 1.7. Yakıt hücrelerinin kullanım alanları.....	10
Şekil 1.8. Kaliforniya'da kurulmuş güç santralleri ve kullanılan yakıt hücresi türü. 12	
Şekil 1.9. Beacon Falls'ta önerilen 63.3MW gücünde yakıt hücresi istasyonu.....	13
Şekil 1.10. 2008-2012 yılları arasında satışı gerçekleşen adet.....	14
Şekil 1.11. Enerji sektöründe 2002-2012 yılları arasında alınan patentler.....	15
Şekil 2.1. PEM yakıt hücresinin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.2. Yakıt hücresi kayıpları.....	25
Şekil 2.3. Direnç kaybının yakıt hücresi performansına etkisi.....	27
Şekil 2.4. PEM tipi yakıt hücresi bileşenleri.....	31
Şekil 2.5. Sülfonatlanmış floroetilenin yapısı.....	32
Şekil 2.6. Nafyon'un Yapısı.....	32
Şekil 2.7. Elektrot ve içyapısı.....	35
Şekil 2.8. Güçlendirilmiş sonlandırıcı plaka örnek tasarımları.....	41
Şekil 3.1. Deneysel düzenek.....	47
Şekil 3.2. Deneysel düzeneğin şematik gösterimi.....	47
Şekil 3.3. Akım toplayıcı ve grafit plakaların işlenmesi.....	48
Şekil 3.4. Tasarımı ve üretimi yapılan grafit akış plakaları.....	49
Şekil 3.5. Yaygın olarak kullanılan akış tasarımları	50
Şekil 3.6. Bitki yapraklarındaki damarlar ve akış kanallarına uyarlanması.....	54
Şekil 3.7. Nafion® membranın içyapısı ve iyon iletim mekanizması.....	55

Şekil 3.8. Akış kanalı içindeki yarı silindir blokların akışa etkisi	57
Şekil 3.9. Bitki yaprak damarlarında görülen dallanma, Murray Kanunu.....	58
Şekil 3.10. Destek elemanı olarak Vulcan XC-7.....	60
Şekil 3.11. 50 ml $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ çözeltisinin pH değerinin ayarlanması.....	61
Şekil 3.12. MEA hazırlanmasında kullanılan taşıyıcı kâğıt metodu.....	62
Şekil 3.13. Tipik bir i-V ve i-W grafiği.....	63
Şekil 3.14. Programlanabilir elektronik yük ara yüzü.....	64
Şekil 3.15. Akım-sıcaklık ölçüm kartı ve yakıt hücresine bağlanış şekli.....	66
Şekil 4.1. Stokiyometri değerinin hücre performansına etkisi.....	68
Şekil 4.2. Sıkıştırma torkunun hücre performansına etkisi.....	70
Şekil 4.3. Operasyon basıncının performansa etkisi.....	72
Şekil 4.4. Operasyon sıcaklığının etkisi.....	73
Şekil 4.5. Serpantin tasarımda bağıl nemin hücre performansına etkisi.....	75
Şekil 4.6. Yaprak tasarımda bağıl nemin hücre performansına etkisi.....	76
Şekil 4.7. Yaprak, engelli yaprak, Murray ve serpantin tasarımlarının performans kıyaslaması.....	78
Şekil 4.8. Denklem (1) - (4) için boyut tanımlamaları.....	79
Şekil 4.9. Akış kanal genişliğinin membran sehmine etkisi.....	80
Şekil 4.10. Geniş kanalın sebep olduğu membran deformasyonu.....	80
Şekil 4.11. Engel boyut ve sayısının performansa etkisi.....	82
Şekil 4.12. Azalan akış kanal derinliği.....	83
Şekil 4.13. Kanal derinliğindeki değişimin performansa etkisi.....	83
Şekil 4.14. Serpantin tasarım için sabit akım deneyi.....	85
Şekil 4.15. Yaprak tasarım için sabit akım deneyi.....	85
Şekil 4.16. Engelli yaprak tasarım için sabit akım deneyi.....	86
Şekil 4.17. Serpantin tasarım için farklı akım değerlerindeki akım dağılımı ölçümü.....	87
Şekil 4.18. Yaprak tasarım için farklı akım değerlerindeki akım dağılımı ölçümü.....	88
Şekil 4.19. Elektrot yüzeylerindeki sıcaklık dağılımı.....	90

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Ticari iyon geçirgen membranların bazı özellikleri.....	34
Tablo 2.2. Bipolar plakaların ana fonksiyon ve gereksinimleri.....	36
Tablo 2.3. Bazı grafit/grafit kompozitleri ile metalik bipolar plakaların seçilmiş özellikleri.....	37
Tablo 2.4. Ticari karbon kağıtlarına örnekler ve özellikleri.....	39
Tablo 4.1. Stokiyometri oranı için operasyon koşulları.....	69
Tablo 4.2. Sıkıştırma torkunun etkisi için operasyon koşulları.....	70
Tablo 4.3. Şekil 4.7. için operasyon ve deney koşulları.....	77
Tablo 4.4. Denklem 4.6. için parametreler.....	79
Tablo 4.5. Kanal tasarımları için giriş-çıkış bölgeleri basınç düşme değerleri.....	84
Tablo 5.1. Tasarımlara göre performans gelişim oranları.....	93

ÖZET

Anahtar kelimeler: Enerji, Hidrojen, PEM Yakıt Hücresi, Akış Kanalları

Bu çalışmada 50cm² elektrot yüzeyine sahip PEM tipi yakıt hücresinde, aktif alan üzerindeki akım dağılımının homojen olmasını sağlayacak ve hücre içinde elektrokimyasal reaksiyon sonucunda üretilen sıvı suyun tahliyesini etkin bir şekilde gerçekleştirecek akış kanalı tasarımları yapılmıştır. Tasarım yapılırken doğada bulunan bitki yaprak damarlarının profillerinden esinlenilmiştir. Ayrıca su tahliyesini daha etkin bir şekilde sağlamak amacıyla kanalların içine engelleyici bloklar uygulanmıştır. Akış kanal profilleri grafit akım toplayıcı plakalar üzerine işlenmiş ve bu farklı tasarımların deneysel olarak incelenebilmesi için bir yakıt hücresi test düzeneği kurulmuştur. Kurulan deney düzeneği ile farklı akış kanal tasarımlarına sahip hücrelerin performans, sabit akım ve akım dağılımı ölçümleri yapılmıştır. Yapılan tasarımların performans değerlendirmesini yapabilmek için tüm sonuçlar standart serpantin tasarım ile kıyaslanmıştır. Sonuçlara göre yaprak, engelli yaprak ve Murray tasarımları serpantin tasarıma kıyasla 10-15% gibi bir güç artışı göstermiştir. Ayrıca sabit akım ölçümlerinde bu üç numune 0,4 A/cm² gibi yüksek akım yoğunluğu değerlerinde sabit gerilim üretmektedir. Bu durum tasarımların su tahliye kabiliyetlerini göstermektedir. Son olarak tüm tasarımların akım dağılım ölçümleri incelendiğinde, elektrot yüzeylerinden oldukça homojen akım eldesi sözkonusu olmuştur. Bu şekilde PEM tipi yakıt hücre performansını artıran ve reaktantların daha verimli kullanılmasını sağlayan özgün akış kanal tasarımlarına sahip grafit plakalar elde edilmiştir.

EFFECT OF FLOW FIELD DESIGN TO THE PERFORMANCE OF PEM FUEL CELL

SUMMARY

Keywords: Energy, Hydrogen, PEM Fuel Cell, Flow Fields

In this study, flow field designs inside the PEM type single fuel cell with 50 cm² active area have been used in order to provide homogenous reactant distribution, more even current production and better water removal. While designing the flow fields, inspired from the plant veins found in the nature. Additionally in order to improve the water removal capability of the fuel cell, obstacles have been inserted in to the flow channels. The flow field profiles machined over the graphite plates. For investigating the effect of different flow channels to the PEM fuel cell performance, an experimental setup has been established. With the experimental setup, performance tests, constant current measurements and current/temperature distributions has been measured. In order to evaluate the performance of flow fields, all measurements have been compared with standard serpentine design which could be found commonly in the literature. According to the results nature inspired design, nature inspired design with obstacles and Murray design showed 10-15% better performance than that of standard serpentine design. Furthermore these three designs can produce constant voltage even at the high current density values (0,4A/cm²). This situation shows the water removal capability of the flow fields. Relative to the serpentine design, all samples showed even current distribution over the catalyst layers. Thus, an important amount of performance increment and better water management have been provided.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve dünya nüfusunun artmasıyla, enerji talebi de hızla artmaktadır. Fosil yakıtların kullanılması ile çevre kirliliği, küresel ısınma ve rezervlerin tükenmesi sonuçları karşımıza çıkmaktadır. Bu durum bilim dünyasının ilgisini alternatif enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Dünya düşük kirletici emisyonları olan, enerji dönüşüm verimi yüksek ve sürekli artan dünya nüfusu karşısında tükenmeyen bir enerji kaynağına ihtiyaç duymaktadır. Birçok alternatif enerji teknolojileri araştırılıp geliştirilmektedir. Güneş, rüzgâr, hidroelektrik güç, bio-enerji, jeo-termal enerji vb. alternatif enerji kaynaklarının avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Ayrıca bu enerji teknolojileri taşımacılık ve taşınır elektronik uygulamalarında kullanılmamaktadır. Farklı yenilenebilir enerji kaynakları arasında yakıt hücresi teknolojisi yüksek verim, temiz çalışma ve uygulama yelpazesinin genişliği bakımından öne çıkmaktadır. Alternatif yakıtlardan olan hidrojen, geleceğin enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir. Hidrojenin kimyasal enerjisini yanma olmaksızın, doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yakıt hücreleri, içten yanmalı motorlara alternatif olabilecek bir enerji dönüşüm sistemidir (Spiegel, 2007).

1.1. Yakıt Hücrelerine Genel Bakış

Yakıt hücreleri yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Yanma olmaksızın yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürdüğü için içten yanmalı motorlara kıyasla daha yüksek bir verime sahiptir. Isı makinelerinde söz konusu olan “yakıt kimyasal enerjisi-ısı enerjisi-mekanik enerji” dönüşümü yerini yakıt pilinde, “yakıt kimyasal enerjisi-elektrik enerjisi-mekanik enerji” dönüşümüne bırakmaktadır. Aynı zamanda oluşan reaksiyonun ürünleri ise sadece ısı ve sudur. Düşük çalışma sıcaklığı, bileşenlerinin hareketli parçaları içermemesi, yüksek güç yoğunluğu ve yüksek enerji dönüşüm

verimlerinden dolayı PEM yakıt pilleri gelecek vaat eden enerji üretim sistemleridir (Belchor, 2012).

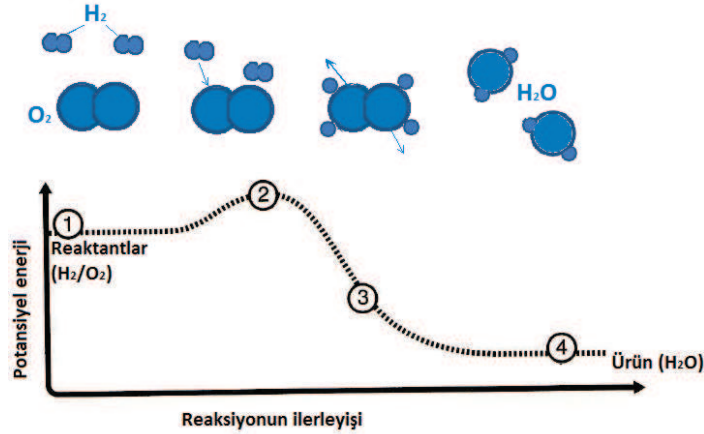
Yakıt hücresi yakıtı alıp elektrik ürününü veren bir “fabrika” olarak düşünülebilir. Bir fabrika gibi yakıt hücresine yakıt sağlandığı sürece elektrik üretmeye devam etmektedir. Bu yakıt hücresini pillerden ayıran en belirgin özelliğidir. Yakıt içindeki depo edilmiş kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Bu açıdan bakıldığında içten yanmalı motorlar da bir fabrika olarak kabul edilebilir. İçten yanmalı motorlar da benzer şekilde yakıtın kimyasal enerjisini faydalı mekanik enerjiye veya daha sonrasında elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Geleneksel içten yanmalı bir motorda yakıt yakılır ve ısı salınımı gerçekleşir. Basit bir örnek olarak hidrojenin yanma denklemi;



şeklinde. Bu denklemin içyapısı incelendiğinde, atomik ölçekteki mesafelerde piko saniyeler içinde hidrojen-hidrojen ve oksijen-oksijen bağları kırılırken, hidrojen-oksijen bağları oluşmaktadır. Bu bağlar moleküller arasında geçiş yapan elektronlar vasıtasıyla oluşup kırılmaktadır. Oluşan suyun bağlanma düzenlemesinin enerji seviyesi başlangıçtaki oksijen ve hidrojen gazlarının bağlanma düzenlemesi enerji seviyesinden düşüktür. Bu enerji farkı ısı olarak salınmaktadır. Başlangıç ve son haldeki enerji farkından dolayı elektronlar bir bağdan diğerine hareket etmektedir. Bu enerji ise sadece ısı olarak geri kazanılabilir. Çünkü atom altı ölçekte bağların yeniden yapılması piko saniyeler içinde gerçekleşmektedir (Şekil 1.1). Elektrik üretimi için bu ısının önce mekanik enerjiye dönüştürülmesi, ardından bu mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi gerekmektedir. Tüm bu adımlar ise karmaşık ve verimsiz olacaktır.

Alternatif bir çözüm olarak yüksek enerjili reaktant bağlarından düşük enerjili ürünlerin bağlarına hareket eden elektronları faydalı hale getirmektir. Aslında bir yakıt hücresi tam da bu işi yapmaktadır. Asıl soru ise atom altı ölçekli bir mesafede piko saniyeler içerisinde geçiş yapan elektronların nasıl kullanılacağıdır. Cevap ise

hidrojen ve oksijen reaksiyonlarını ayırmak ve elektron transferini bağların yeniden yapılanması için daha uzak mesafelerde geçişe zorlamaktır. Böylece elektronlar yakıt ürünlerinden oksidant ürünlerine transfer olurken elektriksel bir akım olarak kullanılabilir.

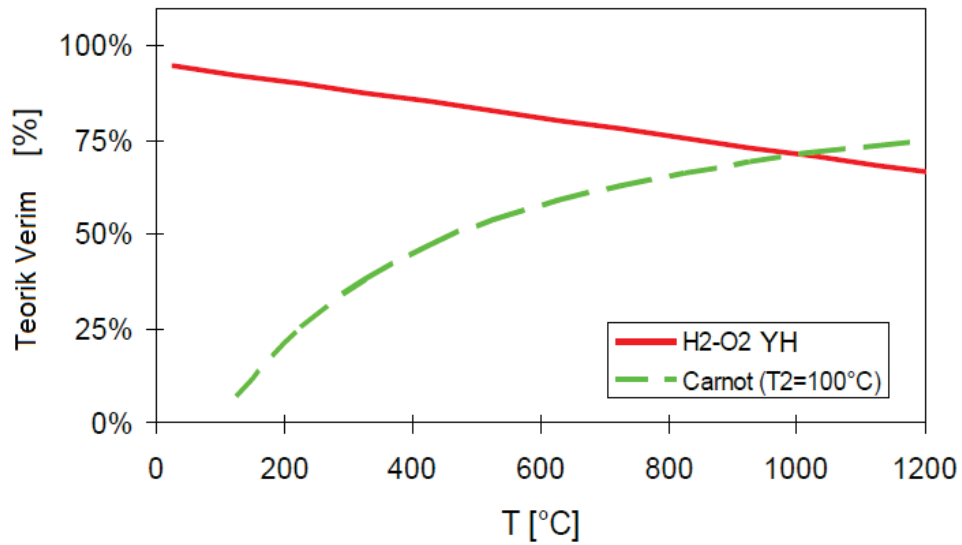


Şekil 1.1. H₂-O₂ yanma reaksiyonunun şematik gösterimi. (1) H₂-O₂ gazları ile reaksiyonun başlaması; (2) hidrojen-hidrojen ve oksijen-oksijen bağlarının kırılması ve verilen aktivasyon enerjisi; (3,4) hidrojen-oksijen bağlarının oluşmasından önce enerji salınımı

Isı makinaları da kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür. Ancak bu dönüşüm esnasında ara basamaklara ihtiyaç vardır. İlk olarak kimyasal enerji yanma ile ısı enerjisine dönüştürülür. Ardından elde edilen ısı mekanik enerjiye dönüştürülür. Son olarak mekanik enerji bir jeneratör vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştürülür. Düşük ve yüksek sıcaklık kaynakları arasında gerçekleşen dönüşüm enerji prosesinin maksimum verimi Carnot yasası ile sınırlıdır (Denklem 1.2) (Xianguo, 2006).

$$\eta_{carnot} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad (1.2)$$

Proses aynı zamanda hareketli parçalar da içermektedir. Zamanla aşınan parçalar bakım maliyetlerini ortaya çıkarmaktadır.

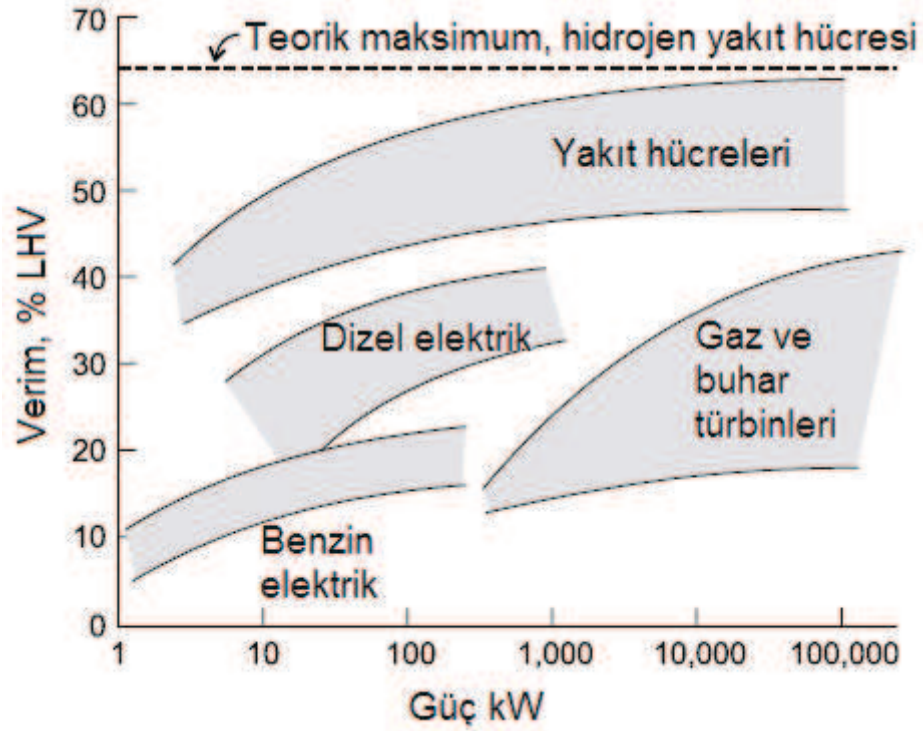


Şekil 1.2. İçten yanmalı motor ile yakıt hücresi verim kıyaslaması

Yakıt hücreleri hareketli parça içermedikleri için çok daha sessiz ve güvenilir bir şekilde çalışmaktadır. Bu durum yakıt hücrelerini düşük bakım maliyetleri ile avantajlı konuma itmektedir. Yakıt hücresi prosesi Carnot ifadesinden bağımsız olduğu için yüksek verimlere ulaşmak için yüksek sıcaklıklara çıkılması zorunlu değildir (Denklem 1.3). Bu avantaj yakıt hücrelerini mobil, taşınır ve sabit uygulamalarda ilgi çekici bir seçenek haline getirmektedir.

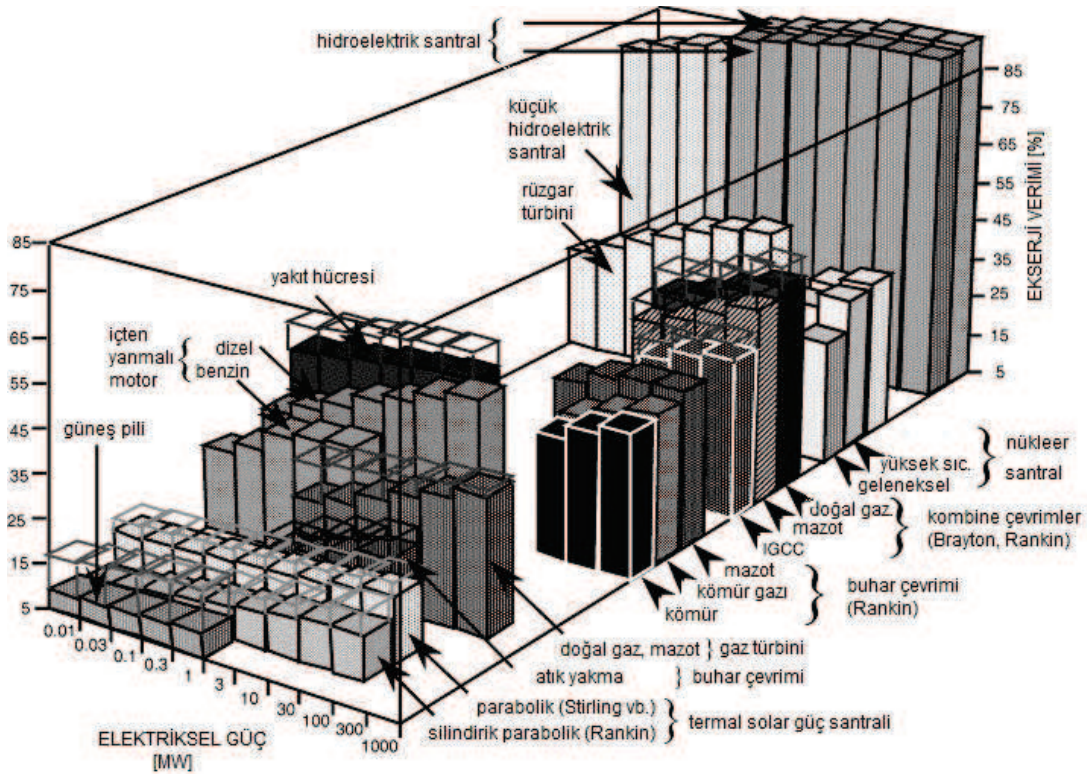
$$\eta_{YH} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1.3)$$

Yakıt hücreleri yanma işlemini kullanmadıkları için elektrokimyasal reaksiyona bağlı olarak verimleri oldukça yüksek değerlerdedir. Ancak tüm yakıt hücresi sisteminin verimi, elektrokimyasal reaksiyon verimi kadar olamamaktadır. Yakıt hücresi sisteminin diğer elektrik güç üretim sistemleri ile kıyaslanması Şekil 1.3.'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Güç üretim sistemleri verim karşılaştırması [Hydrogen fuel cell engines and related Technologies course manual]

Günümüzde kullanılmakta olan başlıca enerji dönüşüm sistemlerin Şekil 1.4.'te karşılaştırılmıştır. Güneş pilleri (fotovoltaik paneller), termal solar güç santralleri, buhar türbinleri, gaz türbinleri, nükleer santraller, kombine Brayton - Rankine çevrimleri içten yanmalı motorlar ve yakıt hücrelerinin ekserji verimlerini gösterilmektedir. Yenilenebilir enerji temelli sistemlerden hidroelektrik güç için ortalama yıllık verim 70-90% civarında iken, bu değer güneş pillerinde 10-11% civarındadır (Spakovsky ve Olsommer, 2002). Şekilde görüldüğü gibi yakıt hücreleri en yüksek ekserji verimine sahip sistemlerdendir.



Şekil 1.4. Başlıca enerji dönüşüm sistemlerinin ekserji verimleri (Sharaf ve Orhan, 2014)'den uyarlanmıştır

1.1.1. Yakıt hücrelerinin çalışma prensibi

Bir yakıt pili temel olarak anot, katot ve bunlarla temas halinde olan elektrolitten oluşur (Şekil 1.5.). Elektrotlar, yüksek gaz geçirgenliğine sahip gözenekli yapıdadır. Tipik bir yakıt pilinde, yakıt anoda (negatif elektrot), oksitleyici (oksijen/hava) ise katoda (pozitif elektrot) sürekli olarak beslenmektedir. Yakıt ile oksijen arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır. Şekil 1.5'te görülen yakıt hücresinin şematik gösteriminde H_2 molekülü bipolar plaka akış kanalları vasıtasıyla anot aktif yüzeyine gelerek elektrokimyasal reaksiyona uğrar (Denklem 1.4).



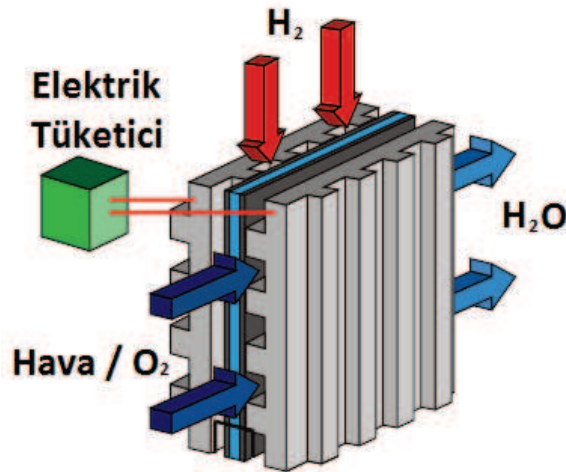
Ortaya çıkan H^+ iyonu elektrolit (polimer elektrolit membran) içinden karşıya geçerken, elektronlar ise bir dış hat vasıtasıyla katoda gelirler. Katotta birleşen elektronlar, iyonlar ve dışarıdan beslenen oksijen gazı reaksiyona girer ve su ürününün ortaya çıktığı (1.5) denklemini gerçekleştirir.



Yakıt hücresinin ısı, su ve elektrik ürettiği toplam reaksiyonu (1.6) aşağıdaki gibidir;



Reaksiyonun ürünlerinden olan sıvı su ve ısı yakıt hücresinden etkin bir şekilde dışarıya atılmalıdır. Su ve ısı yönetimi olarak adlandırılan bu iki konu yakıt hücresi tasarımı yaparken dikkat edilmesi gereken en önemli tasarım parametreleri olarak literatürde yerini almıştır.



Şekil 1.5. Yakıt pillerinin genel çalışma prensibi.

Elektrokimya ile ilgili bir olguyu anlayabilmek için öncelikle oksidasyon, redüksiyon, anot ve katot gibi terimlerin anlaşılması gerekmektedir.

- Oksidasyon (yükseltgenme) elektronların bir elemandan ayrılması işlemidir. Elektronlar bu reaksiyon ile serbest kalırlar.

- Redüksiyon (indirgenme) ise bir elemana elektronun eklendiği işlemdir. Elektronlar reaksiyon tarafından tüketilir.

Mesela bir PEM yakıt hücresinde gerçekleşen yarım elektrokimyasal reaksiyonlar göz önüne alınırsa; Hidrojenin reaksiyonu (1.3) bir oksidasyon reaksiyonudur. Çünkü elektronlar bu reaksiyon sonucunda serbest kalmaktadır. Oksijen reaksiyonu (1.4) ise redüksiyon reaksiyonudur, burada ise elektronlar reaksiyon tarafından tüketilmektedir. Yukarıdaki elektrokimyasal yarım reaksiyonlar hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) ve oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR) olarak bilinmektedir. Anot ise oksidasyonun vuku bulunduğu elektrottur. Genel olarak diyot veya rezistör gibi iki uçlu bir aygıtın anot tarafı elektronların dışarıya aktığı elektrottur.

1.1.2. Yakıt hücrelerinin türleri

Birçok türde yakıt hücresi hâlihazırda kullanılmakta ve araştırılmaktadır. Bu tezde dokuz ana türdeki yakıt hücrelerinin isimleri verilecektir.

- Polimer elektrolit membran yakıt pilleri (PEMFCs)
- Alkalin yakıt hücreleri (AFCs)
- Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFCs)
- Katı oksit yakıt hücreleri (SOFCs)
- Eriyik karbonat yakıt hücreleri (MCFCs)
- Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFCs)
- Çinko hava yakıt hücreleri (ZAFCs)
- Protonik seramik yakıt hücreleri (PCFCs)
- Biyolojik yakıt hücreleri (BFCs)

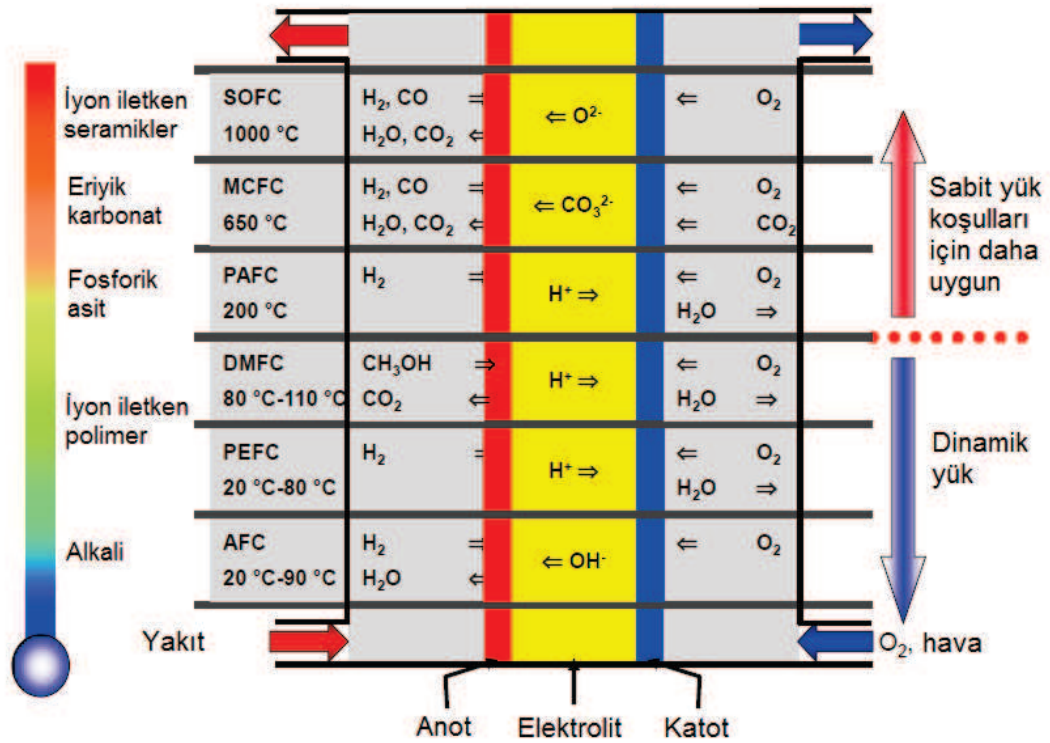
Polimer elektrolit membran veya proton dönüşüm membran yakıt hücreleri ve doğrudan metanol yakıt hücreleri, yapı ve kullandıkları yakıt dışında oldukça benzerdir. Yaygın olan türleri dışında aşağıdaki isimler de literatürde görülebilir:

- Doğrudan bor hidrür yakıt hücreleri
- Metal hidrür yakıt hücreleri
- Formik asit yakıt hücreleri
- Doğrudan etanol yakıt hücreleri
- Rejeneratif yakıt hücreleri

- Mikrobiyal yakıt hücreleri
- Enzimatik yakıt hücreleri

Doğrudan bor hidrür ve metal hidrür yakıt hücreleri, alkali yakıt hücrelerinin alt kategorisidir. Yakıt olarak sırası ile bor hidrür ve metal hidrür kullanılırlar. Formik asit yakıt hücresi PEM tipi ile neredeyse aynıdır, ancak yakıt olarak formik asit ve katalizör olarak platin yerine paladyum kullanır. Doğrudan etanol yakıt hücresi PEM ve doğrudan metanol yakıt hücrelerine benzer, isminden anlaşılacağı üzere yakıt olarak etanol kullanır. Rejeneratif yakıt hücreleri hem PEM tipi hem de tersine PEM (elektrolizör) olarak çalışabilmektedir. Biyolojik yakıt hücrelerinin de birçok türü bulunmaktadır. En yaygın olanları yukarıda isimleri geçen mikrobiyal ve enzimatik yakıt hücreleridir. Biyolojik, protonik doğrudan bor hidrür, doğrudan etanol ve formik asit yakıt hücreleri hala araştırma aşamasındadır. Diğer tür yakıt hücreleri geniş bir alanda kullanılmaktadır.

Kullandıkları elektrolit veya yakıta göre sınıflandırılan yakıt hücreleri Şekil 1.6.'da özetlenmiştir.



Şekil 1.6. Yakıt hücrelerinin çeşitleri

1.1.3. Yakıt hücrelerinin uygulama alanları

Yakıt hücreleri pazarda geniş kullanım alanına sahip oldukları için oldukça yüksek rekabet potansiyeline sahiptir. Yüksek modülerlikleri, geniş güç aralıkları ve değişik türleri arasındaki özellik varyasyonları dolayısıyla bir cep telefonundan büyük bir güç santraline kadar, tüm enerji ihtiyacı olan alanlarda kullanılabilir (Şekil 1.7.). Yakıt hücrelerinin mobil (laptop vs.), taşımacılık (otomobil, forklift vs.) ve sabit (yedek güç üniteleri, güç santralleri vs.) uygulamalarda ticarileşmesi için hala çalışmalar devam etmektedir. Dünya çapında pazarlanan yakıt hücresi sistemleri 2008 ile 2011 yılları arasında %214 artış göstermiştir. Birleşik Devletler, Japonya, Almanya, Güney Kore ve Kanada'nın başı çektiği küresel pazarda yakıt hücresi piyasası, 2020 yılında 19,2 milyar doları aşacağı tahmin edilmektedir.



Şekil 1.7. Yakıt hücrelerinin kullanım alanları

Sabit güç santrallerinde genelde PEM yerine katı oksit veya eriyik karbon yakıt hücreleri tercih edilmektedir. Bu türler yüksek sıcaklıklarda çalışmakta ve verimleri %55 civarındadır. Çalışma esnasında ortaya çıkan kızgın buhar da türbine

gönderilerek, sistem genel verimi %80 civarına yükseltilmektedir. Yüksek verimin yanı sıra, yakıt hücresi güç santralleri hacimsel olarak oldukça az yer kaplamaktadır. Örneğin 20MW güç üreten bir sistem, 20 m² yer kaplamaktadır. Bu özellik enerji ihtiyacının olduğu bölgelerde yakıt hücresi sisteminin kurularak, uzun mesafeler dolayısıyla %10 civarı kayba uğrayan elektrik enerjisinde büyük bir tasarrufa sebep olabilecektir. Dünyanın birçok ülkesinde, özellikle Amerika Birleşik Devletleri'nde geniş yakıt hücresi santrallerinin kurulumu desteklenmektedir (State of the States: Fuel Cells in America 2015). Şekil 1.8.'de Kaliforniya'da kurulmuş güç santralleri ve kullanılan yakıt hücresi türü verilmiştir. 2014 yılından itibaren Birleşik devletlerin sadece Kaliforniya eyaletinde yüz bin evin ihtiyacını karşılayacak 100 MW gücünde yakıt hücresi santrali kurulmuştur. Connecticut eyaletinde 7 milyon dolar değerinde iki yakıt hücresi projesi desteklenmiştir. Bu projenin içeriği şu şekildedir:



Şekil 1.8. Kaliforniya'da kurulmuş güç santralleri ve kullanılan yakıt hücresi türü

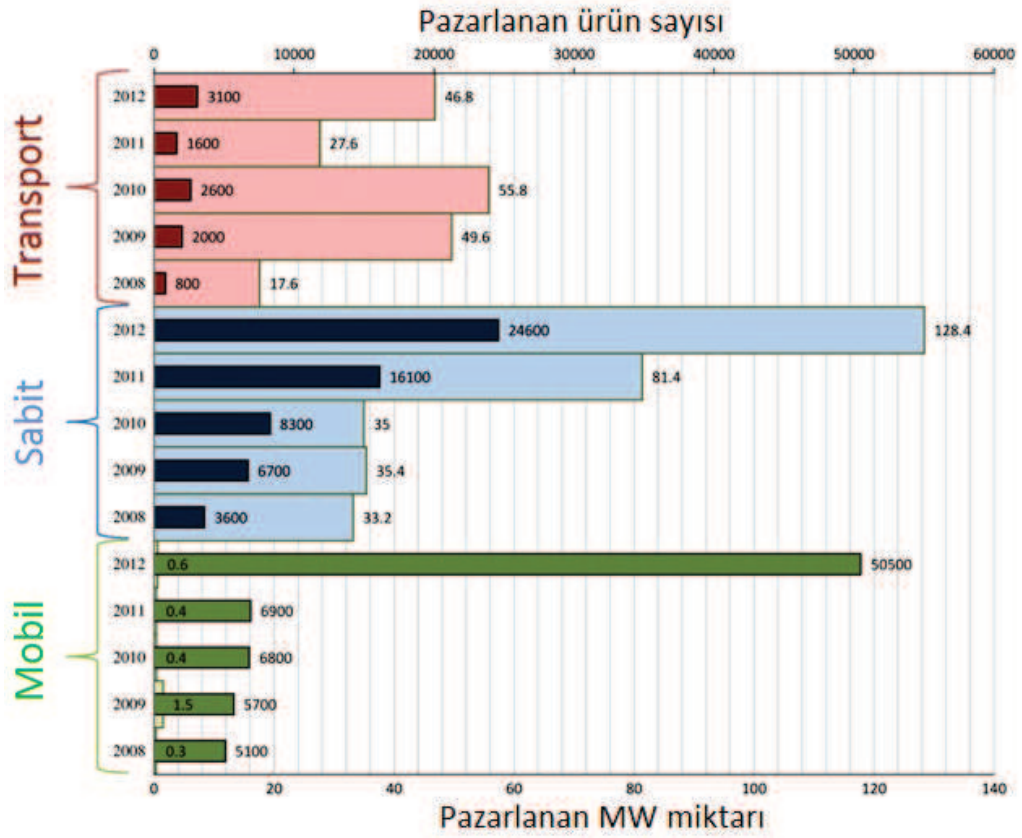
- \$2.144.234 değerinde Connecticut Üniversite kampüsü içine 400-kW yakıt hücresi sistemi, 6.6-kW değerinde güneş sistemi kurulumu;
- \$3.000.000 maliyetinde Woodbridge Polis istasyonu, itfaiye departmanı, Kamu hizmetleri departmanı, lise ve kütüphanelerin enerji ihtiyaçlarını karşılayacak 400-kW yakıt hücresi sistemi ve 1.6-MW doğal gaz kullanılan güç türbini;
- \$2.180.898 maliyetli Bridgeport Üniversitesi için 1.4-MW yakıt hücresi sistemi.

Ayrıca şekil 1.9.'da görüldüğü gibi 23.8 dönümlük arazi üzerine, 63,3 MW'lık güç potansiyeline sahip yakıt hücresi istasyonunun kurulması planlanmaktadır.



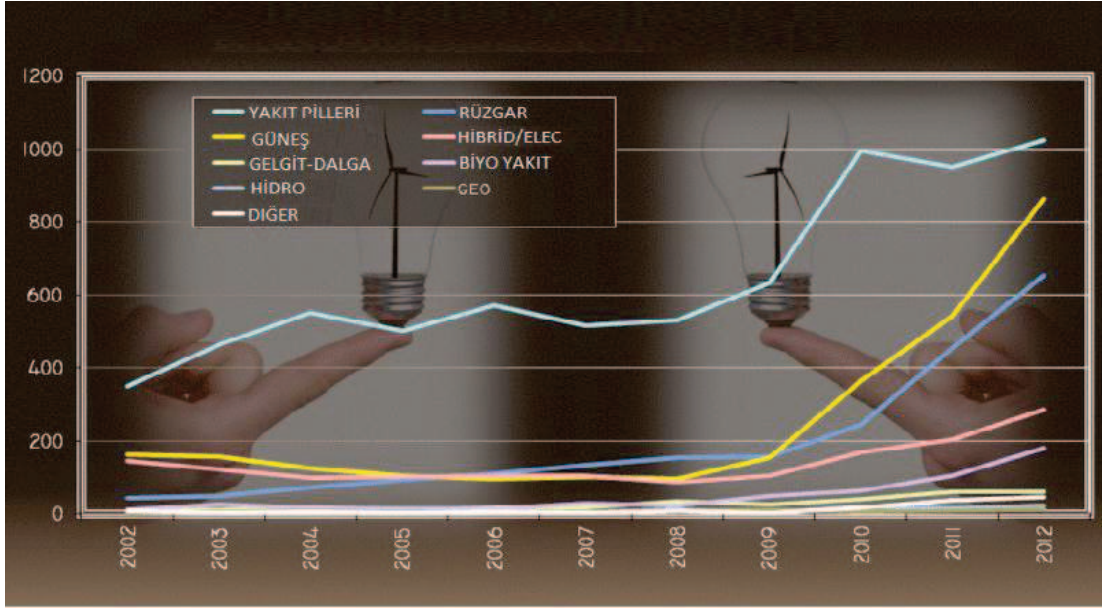
Şekil 1.9. Beacon Falls'ta önerilen 63.3MW gücünde yakıt hücresi istasyonu taslağı

Birleşik Devletler Enerji Departmanının 2013 yılı raporunda, Birleşik Devletlerin yakıt hücresi araştırmaları ve üretimi hususunda dünyada liderliğı elinde tuttuğı ifade edilmektedir. Ayrıca ülke genelinde yakıt hücrelerinin yaygınlaşmasına yönelik politikalar izlendiğı, sadece 2012-2013 yılları arasında toplam 76 MW gücünde sabit yakıt hücresi istasyonu, 1000 adet yakıt hücreli forklift, 49 adet yakıt hücreli otobüsün kullanılmaya başladığı belirtilmektedir. Konuyu daha fazla uzatmamak amacıyla aşağıda sadece ABD'nin Connecticut eyaletindeki yakıt hücreleri ile ilgili bilgiler verilecektir. Bu eyalette 2007 yılından bu yana yakıt hücreli otomobil ve otobüsler kullanılmakta, Connecticut Düşük Emisyon Yenilenebilir Enerji Kredisi (LREC) programı dâhilinde yakıt hücreleri ile ilgili projelere 52 milyon dolarlık destek rapor edilmiştir.



Şekil 1.10. 2008-2012 yılları arasında satışı gerçekleşen birim (küçük barlar) ve MW (geniş barlar) cinsinden yakıt hücresi endüstrisindeki büyüme (Sharaf ve Orhan 2014'den uyarlanmıştır)

Şekil 1.10.'da pazara sunulan ürün miktarına bakıldığında yakın gelecekte hayatımızın birçok alanında yakıt hücreleri ile enerji ihtiyacını karşılayan sistem ve ürünleri göreceğimiz kaçınılmazdır. Şekil 1.11.'de ise 2002-2012 yılları arasında enerji sektöründe alınan patentler görülmektedir. Yakıt hücresi sektörü Temiz Enerji Büyüme İndeksine (Clean Energy Patent Growth Index) göre 1024 patent ile en üst sırada yer almaktadır. Bu verilere dayanarak gelecekte enerji alanından bahsedildiğinde yakıt hücreleri ilk akla gelecek enerji üretim sistemi olacağı söylenebilir.



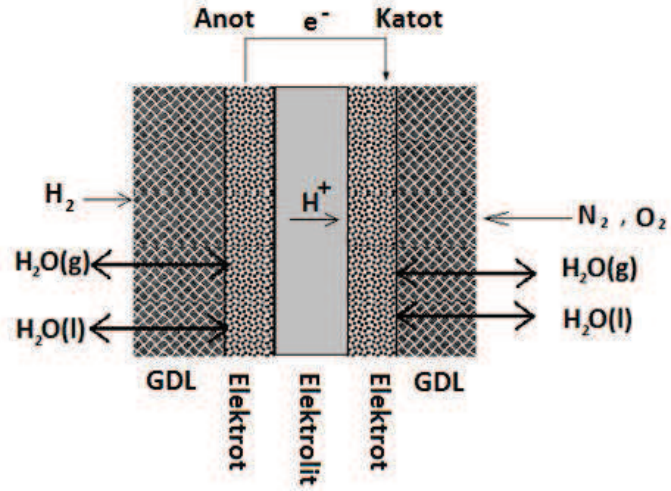
Şekil 1.11. Enerji sektöründe 2002-2012 yılları arasında alınan patentler (Sharaf ve Orhan, 2014)

BÖLÜM 2. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ

Polimer Elektrolit Membran veya Proton Geçirgen Membran olarak isimlendirilen yakıt hücresi çeşidi kısaca PEM tipi yakıt hücresi olarak adlandırılmaktadır. PEM tipi yakıt hücrelerinde elektrolit iyonik olarak iletken ancak elektronik iletkenliği olmayan ve gazların geçişine izin vermeyen polimer bir membran kullanılır. PEM tipi yakıt hücreleri yakıt olarak hidrojen, oksitleyici olarak ise oksijen veya hava kullanılmaktadır. Anotta hidrojen gazı yükseltgenirken katotta oksijen gazı indirgenmektedir (Dündar, 2011).

2.1. Çalışma Prensibi

Bir PEM yakıt hücresi Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi iki elektrot ile bu elektrotlar arasına yerleştirilmiş elektrolitten (membran) meydana gelir. Anoda gönderilen hidrojen, anot üzerindeki gaz kanallarından geçerken protonlara (H^+) ayrışır. Elektrolit sadece protonların geçişine izin verir ve protonlar elektrolit üzerinden katoda geçerler. Elektronlar ise dış devre yoluyla katoda ulaşırlar. Benzer şekilde katottaki gaz kanallarından geçen hava katoda gelir. Katotta oksijen, proton ve elektronların reaksiyona girmesi sonucu su elde edilir. Elektronların dış devre yoluyla iletilmesi ile de elektrik akımı üretilir. Yakıt hücresi içinde gerçekleşen reaksiyonlar daha önceki bölümlerde Denklem 1.4, 1.5 ve 1.6'da verilmiştir.



Şekil 2.1. PEM yakıt hücresinin şematik gösterimi

2.1.1. Temel PEM yakıt hücresi termodinamiği

Bir reaksiyonda toplam enerji, Gibbs serbest enerji değişimi ve toplam entropi değişiminden oluşur. ΔG hesaplandıktan sonra elektriksel iş ($W_{elektrik}$) de hesaplanabilir. Aslında ΔG , ΔH ve ΔS kullanılarak doğrudan hesaplanabilir.

$$G = U + PV - TS \quad (2.1)$$

ve

$$H = U + PV \quad (2.2)$$

olduğundan Gibbs enerjisi;

$$G = H - TS \quad (2.3)$$

olur. Yukarıdaki ifadenin türevi alınır;

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.4)$$

elde edilir. ΔH reaksiyon entalpi değişimi, ΔG Gibbs serbest enerji değişimi, ΔS reaksiyondaki entropi değişimini, T ise reaksiyon sıcaklığını göstermektedir.

2.1.2. Gibbs serbest enerjisi ile elektriksel iş ilişkisi

Gibbs serbest enerji değişimi hesaplandıktan sonra bir yakıt hücresinin iş potansiyeli bulunabilir. Bir yakıt hücresi reaksiyonundan elde edilebilecek maksimum elektriksel işi bulmak için Gibbs enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (2.5)$$

bu ifadeyi, denklem (2.5) içine yerleştirilirse, bu kez ifade hem elektriksel hem de mekanik işi kapsayacak Şekilde genişlemiş olur:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp - \mu_e dq_e \quad ; \quad (2.6)$$

Denklem (2.6), denklem (2.5) içine aktarılırsa

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp - \mu_e dq_e \quad (2.7)$$

elde edilir. Sabit basınç ve sıcaklık için ($dT = 0$ ve $dP = 0$) ifade aşağıdaki hale indirgenir;

$$dG = dU - TdS + pdV + Vdp - \mu_e dq_e \quad (2.8)$$

Bu ifade sabit sıcaklık ve basınçta prosessten elde edilebilecek maksimum elektriksel için Gibbs serbest enerji değişiminin negatif olduğu anlamına gelmektedir.

2.1.3. Gibbs serbest enerjisi ile gerilim ilişkisi

Bir sistemin elektriksel iş yapabilme potansiyeli gerilim (voltaj veya elektriksel potansiyel olarak da adlandırılır) ile ölçülür. Volt birimindeki elektriksel bir potansiyel farkı (E) dolayısıyla hareket eden coulomb birimli bir yükün (Q), yaptığı elektriksel iş;

$$W_{elektrik} = EQ \quad (2.9)$$

Eğer yük, elektronlar tarafından taşınıyor varsayılırsa;

$$Q = nF \quad (2.10)$$

olur. n transfer olan elektronların mol sayısını, F ise Faraday sabitini ifade etmektedir. Denklem 2.8, 2.9 ve 2.10 bir araya getirilirse;

$$\Delta g = -nFE \quad (2.11)$$

meydana gelir. Böylece Gibbs serbest enerjisi, bir elektrokimyasal reaksiyon için tersinir gerilim büyüklüğünü belirleyen bir değer halini alır. Mesela bir H₂-O₂ yakıt hücresinde reaksiyon;



Şeklindedir. Bu reaksiyon, sıvı su üretilen normal şartlarda -237kJ/kmol Gibbs serbest enerjisine sahiptir. Bu koşullar altında bir H₂-O₂ yakıt hücresinde üretilecek tersinir gerilim;

$$E^0 = -\frac{\Delta g_{reaksiyon}^0}{nF} = -\frac{-237,000 \frac{J}{mol}}{\left(\frac{2mole^-}{mol} \text{ reaktant}\right) \left(96,400 \frac{C}{mol}\right)} = +1.23 V \quad (2.13)$$

gerilim değeri elde edilir. Burada E^0 normal şartlar altındaki tersinir gerilimi, $\Delta G_{reaksiyon}^0$ ise reaksiyon için serbest enerji değişimini ifade etmektedir. Bu durumda termodinamik ifadelerle göre, normal şartlar altında bir H₂-O₂ yakıt hücresi 1.23 V değerinin üzerine çıkamamaktadır.

2.1.4. Sıcaklığın tersinir gerilim üzerindeki etkisi

Tersinir gerilimin sıcaklık ile nasıl değiştiğini anlayabilmek için Gibbs serbest enerjisinin diferansiyel formuna tekrar geri dönmek gerekmektedir;

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.14)$$

Bu ifade aşağıdaki gibi de yazılabilir;

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S \quad (2.15)$$

Molar reaksiyon miktarı için ifade şu şekli alır;

$$\left(\frac{d(\Delta G)}{dT}\right)_p = -\Delta S \quad (2.16)$$

Daha önce Gibbs serbest enerjisinin tersinir hücre gerilimi ile ilişkisi çıkarılmıştı;

$$\Delta G = -nFE \quad (2.17)$$

2.16 ile 2.17 denklemlerinin bir araya getirilmesi bize tersinir hücre geriliminin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiğini vermektedir;

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF} \quad (2.18)$$

E_T , herhangi bir T sıcaklığı için tersinir hücre gerilimi olarak tanımlanırsa, aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$E_T = E^0 + \frac{\Delta\hat{s}}{nF} (T - T_0) \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.19'dan anlaşıldığı üzere, bir kimyasal reaksiyon için $\Delta\hat{s}$ pozitif ise, E_T sıcaklık ile doğru orantılıdır. $\Delta\hat{s}$ negatif ise tersinir yakıt hücresi gerilimi artan sıcaklık ile azalmaktadır.

Örnek olarak, H₂-O₂ yakıt hücresi ele alınsın. Ürün olarak gaz fazında H₂O elde edilmesi durumunda reaksiyonun entropi değişimi $\Delta\hat{s}_{reaksiyon}$, termodinamik özellik tablolarından -44.34 J/(mol.K) olarak hesaplanabilir. Bu durumda değişen sıcaklığa bağlı olarak hücre gerilimi aşağıdaki gibi olur.

$$E_T = E^0 + \frac{-44.34 \text{ J/(mol.K)}}{(2)(96,500)} (T - T_0) \quad (2.20)$$

Sonuç olarak her hücre sıcaklığındaki her 100 derece artışa karşılık gerilimin yaklaşık 23mV azaldığı görülmektedir. Bu durumda yakıt hücrelerinin olabilen en düşük sıcaklıklarda çalışıp çalışamayacağı sorusu akıllara gelebilir. Cevap Hayır'dır. Kinetik kayıplar azalan sıcaklık ile artmaktadır. Bu yüzden sıcaklığın artması ile gerçek yakıt hücresi performansı termodinamik tersinir gerilimin azalmasına rağmen artmaktadır.

2.1.5. Basıncın tersinir gerilim üzerindeki etkisi

Sıcaklığın etkisinde olduğu gibi, basıncın hücre gerilimi üzerine etkisini incelemek için Gibbs serbest enerjisinin diferansiyel ifadesinden başlamak gerekir;

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.21)$$

Bu kez ifadeyi aşağıdaki formda yazarsak;

$$\left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V \quad (2.22)$$

İfade molar miktarlara göre aşağıdaki hale dönüşür;

$$\left(\frac{d(\Delta\hat{g})}{dp}\right)_T = \Delta\hat{v} \quad (2.23)$$

Daha önce gösterilen Gibbs serbest enerjisinin tersinir hücre gerilimi ile ilişkisini veren ifade ile denklem 2.23 birleştirilirse, tersinir hücre geriliminin basınç ile değişimini veren aşağıdaki ifade türetilmiş olur;

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = \frac{\Delta\hat{v}}{nF} \quad (2.24)$$

Diğer bir deyişle, tersinir hücre geriliminin basınç ile değişimi, reaksiyonun hacim değişimine bağlıdır. Eğer reaksiyonun hacim değişimi negatif ise (yani reaksiyonda girenlerden daha az mol sayısında gaz üretilmiş ise), hücre gerilimi artan basınç ile artar.

Genellikle sadece gazlar fark edilebilir bir hacim değişimine sebep olurlar. İdeal gaz yasasını kabul ederek 2.24 denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = \frac{\Delta nRT}{nFp} \quad (2.25)$$

Basınç da sıcaklık gibi tersinir gerilime az bir etki yapmaktadır. Bir H₂-O₂ yakıt hücresinde H₂'yi 3, O₂'yi 5 atm değerlerine çıkarmak, tersinir hücre gerilimini sadece 15mV artırmaktadır.

2.1.6. Yakıt hücresi verimi

Verim, η simgesi ile tanımlanmıştır ve yararlı enerjinin reaksiyon sonucu ortaya çıkan toplam enerjiye oranı olarak ifade edilebilir;

$$\eta = \frac{\text{faydalı enerji}}{\text{toplam enerji}} \quad (2.26)$$

Eğer ifadeyi kimyasal bir reaksiyon için yazarsak, verim;

$$\eta = \frac{iş}{\Delta \hat{h}} \quad (2.27)$$

Bir yakıt hücresinde iş yapabilmek için elde edilebilecek maksimum enerji tanımının Gibbs serbest enerjisi olduğu daha önce zikredilmişti. Bu halde tersinir verim ifadesi aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$\eta_{th,yakıthücresi} = \frac{\Delta \hat{g}}{\Delta \hat{h}} \quad (2.28)$$

Oda sıcaklık ve basıncında, H₂-O₂ yakıt hücresi $\Delta \hat{g}^0 = -237.17 \text{ kJ/kmol}$ ve $\Delta \hat{h}_{UID}^0 = -286 \text{ kJ/kmol}$ değerlerini göz önüne alırsak, oda koşullarında tersinir üst ısıl değer verimi aşağıdaki gibi olur;

$$\eta_{th,yakıthücresi} = \frac{-237.17}{-286} = 0.83 \quad (2.29)$$

Bir yakıt hücresinin aksine, bir ısı makinasının maksimum teorik ısıl verimi Carnot çevrimi ile belirlenir. Bu verim ifadesi ise aşağıdaki gibidir;

$$\eta_{carnot} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad (2.30)$$

Bu verim T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki iki ısı depo arasında çalışan bir ısı makinasının sahip olabileceği en yüksek verimdir. Bu sıcaklık sınırları arasında çalışan bütün tersinmez (yani gerçek) ısı makinaların verimleri bu değerden düşüktür.

Eşitlik 2.30'dan anlaşıldığı üzere, bir ısı makinasında operasyon sıcaklığının artması, tersinir verimi de artırmaktadır. Ancak yakıt hücrelerinde durum bunun tersinedir. Yani operasyon sıcaklığının artması, yakıt hücresi tersinir veriminin azalmasına sebep olmaktadır.

2.1.7. Yakıt hücresi kayıpları ve gerçek verim

Gerçek bir ısı makinasının verimi hiçbir zaman en yüksek kuramsal değere ulaşamaz. Çünkü gerçek makinalar ile ilgili tersinmezliklerin yok edilmesi olanaksızdır. Aynı şekilde bir yakıt hücresi içindeki gerçek iş, prosesin içerdiği tersinmezliklerden ötürü, maksimum faydalı işten daima daha düşüktür. Bu tersinmezlikler (tersinmez gerilim kayıpları) aktivasyon (η_{act}), dirençsel (η_{ohm}), ve konsantrasyon (η_{conc}) kayıpları olarak adlandırılmaktadır ve aşağıdaki gibi gösterilmektedir;

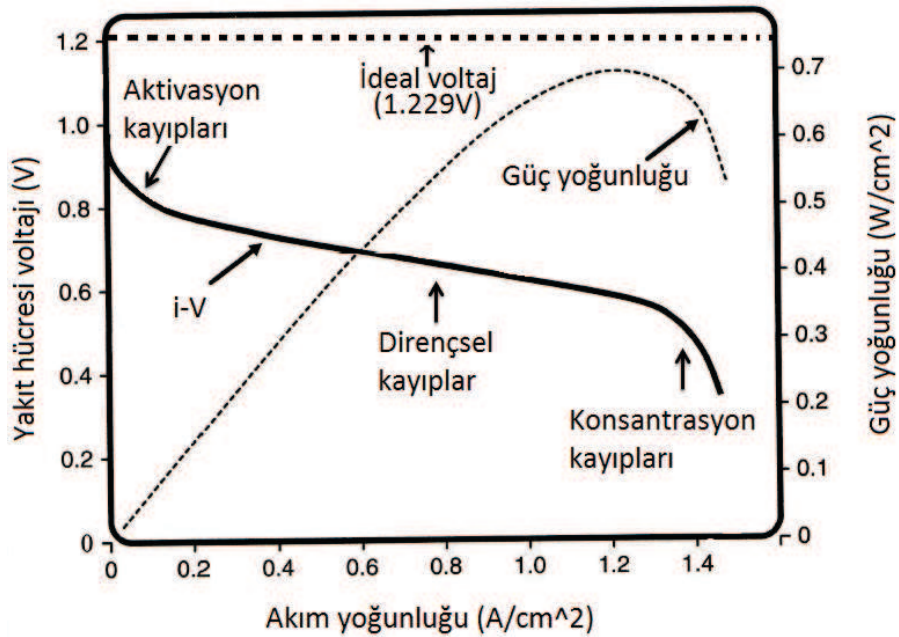
$$\eta_{act} = \frac{E_{L,R} - E_{R,E}}{E_{R,E}}, \quad \eta_{ohm} = \frac{E_{R,E}}{E_{R,E}} \quad (2.31)$$

Daha önce de belirtildiği gibi yüksek akım yoğunluğu değerlerinde yüksek voltaj elde edebilmek oldukça zor bir olaydır. Gerçek bir yakıt hücresinden elde edilen voltaj termodinamik olarak hesaplanan değerlerden çok daha azdır. Bunların üç sebebi bulunmaktadır;

- Aktivasyon kayıpları (elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan kayıplar)
- Dirençsel kayıplar (elektronik ve iyonik iletim kayıpları)
- Konsantrasyon kayıpları (kütle transfer kayıpları)

Şekil 2.2.'de görülen kayıplar termodinamik olarak hesaplanan ideal voltajın (1,229V) hiçbir zaman elde edilemediğini, artan akım yoğunluğu bölgelerinde voltajın düştüğünü göstermektedir.

Sayıdığımız üç ana kaybın Şekil 2.2.'de görülen i-V eğrisinin karakteristiğinin bu şekilde olmasına büyük etkileri vardır. Elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların hızlarına bağlı kayıplar aktivasyon kayıpları olarak adlandırılır. Elektrotlarda reaksiyonun oluşabilmesi için belirli bir enerjiye ihtiyaç duyulur. Bu enerji seviyesine ulaşılması halinde reaksiyon gerçekleşebilir. Direnç kayıpları, hidrojen iyonlarının hareketine karşı membran ve elektrotlardaki dirençlerden meydana gelir. Önemli direnç kaybının oluştuğu membranda; iyonik iletkenliğin artırılması (yüksek iletkenlikte malzeme kullanımı) ve membran kalınlığının azaltılması direnç kayıplarını da azaltacaktır. Aynı şekilde bipolar plakalarda önemli direnç kayıplarının oluştuğu noktalar. Buralarda da benzer önlemlerle direnç kayıpları azaltılabilir. PEM yakıt pilinde elektrotlardaki hidrojen ve oksijenin kullanımı sırasında derişim farklılıkları ortaya çıkmakta bu ise o bölgelerdeki kısmi basınçların azalmasına ve buna bağlı olarak da gerilim düşüşlerine yani kayıplara neden olmaktadır. Sistemden çekilen akım miktarının artması, bu kayıplarında artışına neden olmaktadır (O'hayre vd., 2009).



Şekil 2.2. Yakıt hücresi kayıpları

2.1.7.1. Aktivasyon kayıpları

Yakıt hücresi elektrotlarında reaksiyonların meydana gelmesi için öncelikle reaktantlar aktivasyon enerjisi bariyerini aşmalıdır. İyonların oluşması için gaz içerisindeki bağların kırılması, bir ürün oluşturmak için yeni bağlar oluşması gerekir. Yani reaksiyonların oluşması için aktivasyon enerjisi harcanmalıdır. Reaktantların aktivasyon bariyerini aşabilmesi için elektrotlarda nano boyutlarda katalizörler bulunmaktadır. Reaksiyonlar bu katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu işlemler için gereken enerjiler ve elektron / proton kayıpları aktivasyon kayıplarını oluşturur. Bu tip polarizasyonlar, düşük akım yoğunluğu bölgelerinde baskındır ve belirli bir sıcaklıktaki katalizör verimliliğini göstermektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlarda $v = R_w r F s r \alpha \delta$ olduğu durumlarda, aktivasyon polarizasyonunun sebep olduğu gerilim düşmesi, yarı ampirik bir ifade olan Tafel eşitliği (2.32) ile tespit edilmesi mümkündür;

$$R = \frac{i_0}{i} \exp\left(\frac{\alpha F i}{R T}\right) \quad (2.32)$$

Burada i_0 – denge akım yoğunluğu, R – ideal gaz sabiti, T – sıcaklık, α – yük transfer katsayısı, n – transfer olan elektron sayısı, F – Faraday sabiti ve i – elde edilen akım yoğunluğudur.

2.1.7.2. Dirençsel kayıplar

Direnç kayıpları, iyonların elektrolit (polimer membran) içinden geçişi ve elektronların elektrotlardan, gaz difüzyon tabakasından (GDL), akım toplayıcılardan, temas yüzeylerinden geçişi esnasında karşılaştığı dirençleri ifade etmektedir. Direnç kayıpları akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Elektrolitteki kayıplar daha fazladır. Bu kayıplar elektrolitin iyon iletkenliğini artırarak ve elektrotlar arasındaki mesafeyi kısaltarak, yani daha ince membran kullanılarak azaltılabilir. Elektrot ve elektrolit Ohm yasasına uymak zorunda olduklarından, direnç kayıpları aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

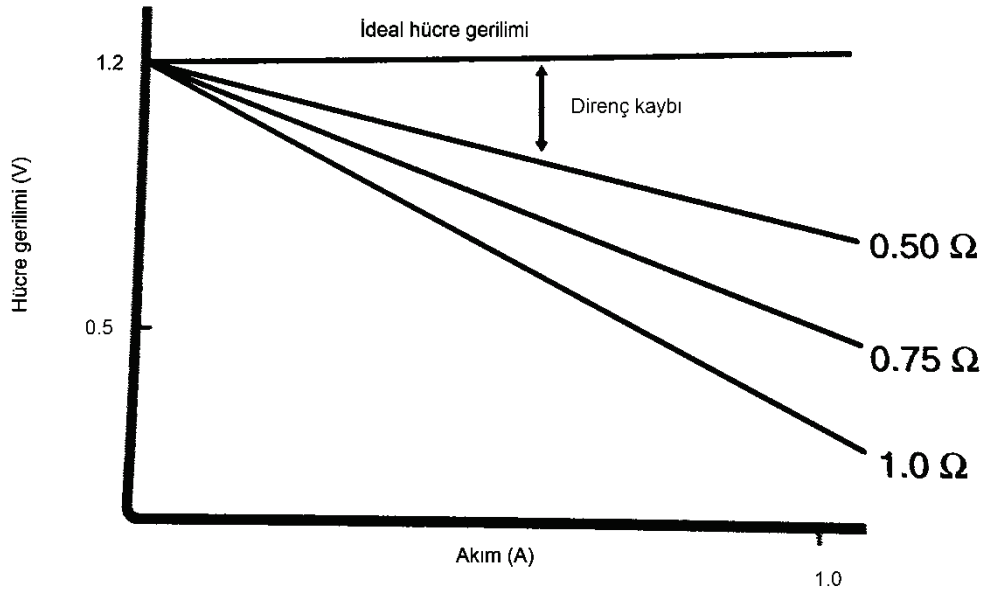
$$v_{direnç} = iR \quad (2.33)$$

i yakıt hücresi içinden geçen akımı, R ise toplam hücre gerilimini göstermektedir. Burada R aşağıda verilen dirençlerin toplamını ifade etmektedir;

$$R = R_{elektronik} + R_{iyonik} + R_{temas} \quad (2.34)$$

Yakıt hücresi tipine göre, bu bileşenlerden herhangi biri dirençsel kayıpların toplamında baskın olabilmektedir (EG&G Technical Services, 2004).

Denklem 2.33 ve 2.34'ten anlaşıldığı gibi hücre akımı arttıkça, iyon transferi yakıt hücresi gerilimini düşürmektedir. Bu etki Şekil 2.3.'te gösterilmiştir. Özet olarak, yakıt hücresi direncinin azaltılması, performansı artırıcı bir etki yapmaktadır.



Şekil 2.3. Direnç kaybının yakıt hücresi performansına etkisi (O'hayre ve ark., 2009).

2.1.7.3. Kütle transferi/konsantrasyon kayıpları

Bir yakıt hücresinde elektrik üretilebilmesi için, hücre sürekli yakıt ve oksidant ile beslenmelidir. Aynı zamanda ürünler de yakıt hücresi içinden tahliye edilmelidir. Yakıt hücresine reaktant sağlanması ve ürünlerin tahliyesi sürecine literatürde “ yakıt hücresi kütle transferi” tabiri kullanılmaktadır. Bir önceki bölümde yüklü taneciklerin karşılaştıkları dirençler sonrasında meydana gelen kayıplardan bahsedilmişti. Bu bölümde ise yüksüz taneciklerin transferi esnasında karşılaştıkları dirençlerden dolayı meydana gelen kayıplar ele alınacaktır. PEM tipi yakıt hücrelerinde elektrotlardaki reaksiyonlar sonrasında açığa çıkan ürünlerin yeni reaksiyona girecek ürünleri engellemesi veya bazı bölgelere yeterli reaksiyona girecek gaz gelmemesi sonucu oluşan kayıplara kütle transferi (konsantrasyon) kaybı denilmektedir. Bu kayıplar yakıt hücresinden çekilebilecek maksimum akım değerinin belirlenmesini sağlar (Dündar, 2011).

Yakıt hücrelerinde elektrot yüzeyine transfer edilen kütlenin akış hızı Fick yasası ile belirlenebilir;

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \quad (2.35)$$

D reaksiyona girenlerin difüzyon katsayısı, C_B bunların yığın derişimi, C_S yüzey derişimi ve δ ise difüzyon katmanının kalınlığını ifade etmektedir. Yakıt hücresinden çekilebilecek maksimum akım değerine limit akım (i_l) denilmektedir ve $C_S = 0$ olduğu durumda;

$$i_l = \frac{nFD C_B}{\delta} \quad (2.36)$$

olur. Denklem 2.35 ile 2.36 sadeleştirilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\frac{C_S}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_l} \quad (2.37)$$

Akımın sıfır olduğu durumda Nernst eşitliği aşağıdaki gibi olur;

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad (2.38)$$

Akımın olduğu var sayılırsa, yüzey derişimi yığın derişiminden daha düşük olur ve Nernst ifadesi aşağıdaki hali alır;

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_S \quad (2.38)$$

Elektrotlarda derişimin değişmesi sonucu meydana gelen potansiyel fark (konsantrasyon polarizasyonu) aşağıdaki gibi olur;

$$\Delta E = v_{kt} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_B} \quad (2.39)$$

Eşitlik 2.37, 2.39'da yerine koyulursa; konsantrasyon gerilim kaybı Denklem 2.40 ile hesaplanabilmektedir

$$v_{kt} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_l}{i_l - i} \quad (2.40)$$

2.1.7.4. İç akımlar ve sızıntı kayıpları

Elektrolit elektriksel olarak iletken olmamasına ve gaz geçirgen olmamasına rağmen bazı elektronlar ve bir miktar hidrojen elektrolit içinden geçiş yapmaktadır. Elektrolit içinden difüze olan hidrojen miktarı ne kadar fazla olursa, dış hattan geçiş yapacak elektron miktarı da o kadar azalmaktadır. Bu kayıplar genellikle çalışma esnasında önemsenmez. Ancak düşük akım yoğunluğu değerlerinde ve açık devre geriliminde etkili olmaktadır. Eğer toplam elektrik akımı hücre içindeki kayıp olan ve kullanılan akımların toplamı olursa;

$$i = i_{iç} + i_{kullanılan} \quad (2.41)$$

Kayıp iç akımların meydana getirdiği gerilim kaybı;

$$v_{kayıp} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_{iç} + i_{kullanılan}}{i} \quad (2.42)$$

olur. Hidrojen sızıntısının ve iç akımların yakıt hücrelerine farklı etkileri olmaktadır. Elektrolit tarafından difüze edilen hidrojen genellikle su oluşturur ve hücre potansiyelini düşürür. Hidrojen sızıntısı, geçirgenlik – kalınlık gibi elektrolit özelliklerinin bir fonksiyonudur. Çok düşük açık devre gerilimi (< 0.9V) hidrojen sızıntısını veya bir kısa devrenin varlığının habercisidir (Spiegel, 2007).

2.1.7.5. Toplam kayıplar ve gerilim hesabı

Yakıt hücresindeki tüm gerilim kayıpları göz önünde bulundurulduktan sonra yakıt hücresinde oluşan gerilimi hesaplamak için Denklem 2.43 kullanılabilir.

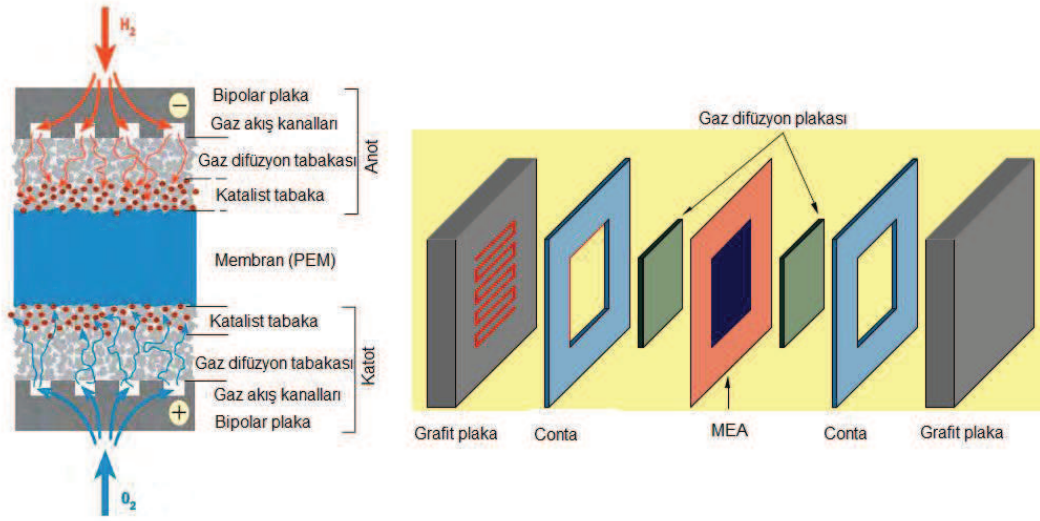
$$v = v_{teo} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_{iç} + i_{kullanılan}}{i} - iR - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_l}{i_l - i} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.43)$$

2.2. PEM Yakıt Hücresi Bileşenleri

Bu bölümün amacı PEM yakıt hücresinin bileşenleri hakkında genel bir bilgi sağlamaktır. Spesifik yakıt hücresi uygulamaları için en uygun materyal geliştirmek, hassas bir araştırma alanıdır. Bu tez kapsamında Nafion temelli elektrolitler ve Pt/C katalistler ağırlıklı olarak ele alınacaktır. Genel olarak bir PEM yakıt hücresi aşağıdaki bileşenlerden oluşur;

- Elektrolit (iyon iletken membran)
- Elektrik iletken gaz difüzyon tabakası
- Membran ve gaz difüzyon tabakası arasında bir elektrot
- Gazları akış kanalları
- Akım toplayıcılar
- Sonlandırıcı plakalar
- Contalar

Takip eden bölümlerde yakıt hücresinin bileşenleri (Şekil 2.4.) incelenecektir.

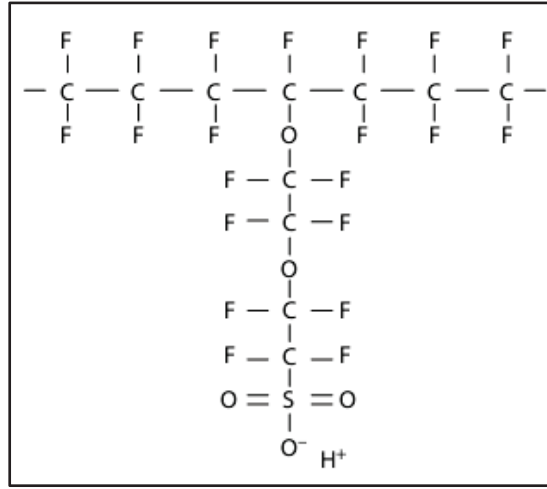


Şekil 2.4. PEM tipi yakıt hücresi bileşenleri

2.2.1. Elektrolit

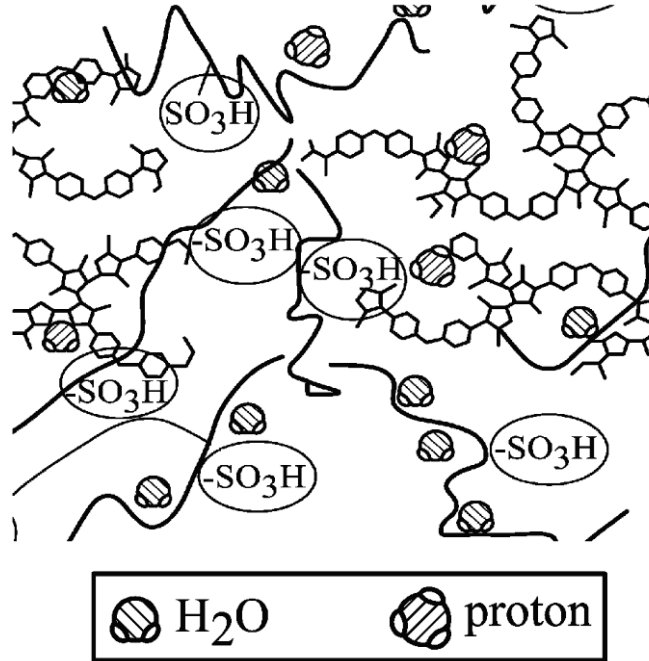
Membranın en önemli fonksiyonu, anot tarafında gerçekleşen ve hidrojen protonları ile elektron ürünlerini veren reaksiyon sonrasında, hidrojen protonlarının anot katalist tabakasından katot katalist tabakasına geçmelerine izin vermesi, elektronların geçişine izin vermemesidir. Bu yüzden membran yüksek proton/iyon iletkenliğine sahip olmalı, gazların birbirlerine karışmaması için gaz geçirmemeli ve yakıt hücresi ortamında mekanik ve kimyasal olarak dirençli (dayanıklı ve inert) olmalıdır. Ayrıca düşük elektrik iletkenliği, üretilebilirlik özelliklerine sahip olurken düşük maliyeti de sağlamalıdır (Spiegel, 2007).

Membran üretiminde yukarıda sayılan özellikleri sağlayan ve yaygın olarak kullanılan malzeme polietilendir. Polietilen, politetrafloroetilen elde edilmek için hidrojen yerine florin ikame edilmesiyle üretilmiştir. Karbon ve florin arasındaki bağlar, membranı kimyasal olarak inert ve mekanik olarak dayanıklı hale getirmiştir. Bu yapı Şekil 2.5.'te görülmektedir. Elektrolit sülfonik asit ile tamamlanmıştır ve HSO₃ iyonik bağ ile bağlanmıştır. Sonuç olarak elektrolit H⁺ iyonlarını çeker hale gelmiştir (Barbir, 2005).



Şekil 2.5. Sülfonatlanmış floretoilenin yapısı

Hidroforb florlu bir polimer olan Teflon'a (PTFE) hidrofil sülfonik yan bağların eklenmesi ile elde edilmektedir. Nafyon'un yapısı Şekil 2.6.'da görülmektedir.



Şekil 2.6. Nafyon'un Yapısı

Nafion, Teflon gibi yan zincirlerin sonunda eksi yüklü hidrofilik (su sever) bölümü SO_3^- olan, flokarbon iskelete (tekrarlayan birim $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$) sahiptir. SO_3^- hidrojen iyonunun (H^+) membran boyunca hareket edebilmesi için boş bir alana

sahiptir. Membranın bu yapısından dolayı iyon geçişi bu alanın su ile dolmasıyla mümkün olabilmektedir. (Larminie and Dicks, 2003). Her bir hidrojen iyonunun membran içinde geçebilmesi için birkaç su molekülü elektro-ozmotik sürüklenme adı verilen mekanizma ile katot tarafına geçmektedir. Eğer membran yeteri kadar nemlendirilmemişse, suyun eksikliğinden dolayı iç direnç artar ve proton transferi yavaşlar. Bu direnci azaltmak için membranın sürekli nemlendirilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde iç direnç artışı hücre geriliminde azalmaya neden olacaktır. Genellikle membranın nemlendirilmesi için hücre içinde elektrokimyasal olarak üretilen su haricinde, hidrojen gazının dış bir kaynak ile nemlendirilmesi söz konusudur. Fakat hücre içine gönderilen gazın nemlendirilmesi ile üniform su dağıtımını sağlamak kolay olmamaktadır. Nemlendirilmiş hidrojenin akım kanalları içindeki debisinin reaksiyonda tüketilen hidrojen debisinden fazla olmasından dolayı membrana su bırakır. Bu da anot çıkışındaki hidrojen gazının daha düşük bağıl nemde olmasını, dolayısıyla bu bölgedeki membranın nemlendirilmesini sağlar.

Katot tarafından anot tarafına suyun geçmesi de söz konusu olabilir. Bu durum katot tarafındaki su konsantrasyonunun anot tarafındakinden fazla olmasıyla gerçekleşebilir. Konsantrasyon farkından dolayı suyun katottan anot tarafına difüzyonu gerçekleşir. Ancak bu olay membranın tamamen nemlendirildiği bir durumda görülebilir. Tablo 2.1’de bazı ticarileşmiş membranların özellikleri özetlenmiştir.

Özet olarak polimer membran aşağıdaki özelliklere sahiptir;

- Kimyasal olarak inert
- Güçlü bağları olduğu için oldukça ince üretilbilirler
- Asidiktirler
- Büyük miktarlarda su emebilirler
- Yeterince nemlendirilirse kendisine çektiği H^+ iyonlarının geçişini sağlarlar.

Tablo 2.1. Ticari iyon geçirgen membranların bazı zellikleri

Membran	Membran kimyası	IEC (mequiv/g)	Jel su (%)	Kalınlık (mm)	İletkenlik (S/cm)*
Asahi Chemical K_101	Sülfonatlı poli arilen	1.4	24	0.24	0.0114
Asahi Glass CMV	Sülfonatlı poli arilen	2.4	25	0.15	0.0051
Asahi Glass DMV	Sülfonatlı poli arilen	---		0.15	0.0071
DuPont Nafion-117	Perflorine edilmiş	0.9	16	0.2	0.0133
DuPont Nafion- 901	Perflorine edilmiş	1.1	5	0.4	0.01053
Ionac 61AZL386	---	2.3	46	0.5	0.0081
Inoac 61CZL386	---	2.7	40	0.6	0.0067
Pall RAI Inc.	Perflorine edilmiş	1.2	20	0.1	0.0333

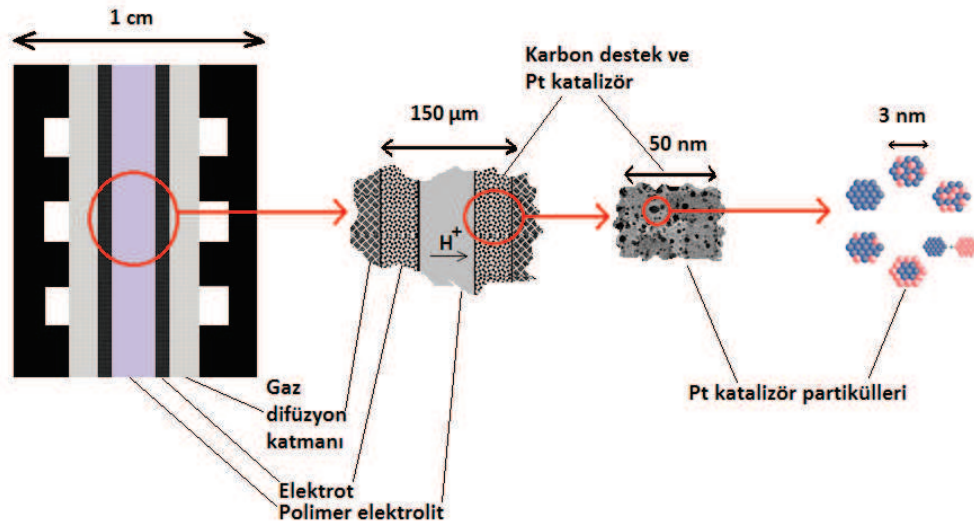
* 30 °C ve 100% bağıl nem

2.2.2. Elektrotlar

Elektrokimyasal reaksiyonlar anot ve katottaki katalizör yüzeyleri üzerinde gerçekleşir. PEM tipi yakıt hücrelerinin anot kısmında hidrojen gazının iyonlarına ve elektronlarına ayrıştığı reaksiyon çok kolaylıkla gerçekleşmekte olup (aktivasyon enerjisi çok düşük) iyi bir katalizör ile yüksek denge akım yoğunluğu elde edilebilmektedir. Katot reaksiyonu ise anot reaksiyonuna göre daha zor gerçekleşen bir reaksiyondur. Bunun için katot tarafında daha etkili katalizörler kullanılmalıdır. Anot ve katot tarafında gerçekleşen reaksiyonların yaklaşık aynı hızda olması istenir. Bu durumda anot tarafında ya daha düşük aktiflikte bir katalizör kullanılır, genelde ucuz olur, ya da anottaki katalizör yükleme miktarı az tutulur. Böylece katot reaksiyonunun sınırlayıcı adım olması engellenir (Dündar, 2011).

Anot ve katot katalizör tabakaları, destek malzemeleriyle beraber katalizör, Nafyon iyonomeri ve boşluklardan oluşmaktadır. Bu tabakalarda reaksiyonlar katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşmektedir. Her iki tabakada da reaksiyonun gerçekleşebilmesi için iyon, elektron ve gazların katalizör yüzeyine ulaşması veya buradan uzaklaştırılması gerekmektedir. Anot tarafında H₂ gazı boşluklardan katalizör yüzeyine ulaşırken, reaksiyon sonucu açığa çıkan H⁺ iyonu bu tabakada rastgele

dağılmış olan Nafyon iyonomerinden Nafyon zarına doğru hareket etmekte olup, yine bu reaksiyon sonrası açığa çıkan elektron karbon destek malzemesinin üzerinden gaz difüzyon tabakasına ulaşmaktadır. Katot tarafında ise O_2 gazı boşluklardan, Nafyon zarından gelen H^+ iyonu katalizör tabakasında rastgele dağılmış Nafyon iyonomerinden, gaz difüzyon tabakasından gelen elektronlar ise karbon desteği üzerinden katalizör yüzeyine ulaşmaktadır. Bu bölgede üretilen su ise boşluklardan bu tabaka dışına atılmaktadır. Reaksiyonların gerçekleştiği hem gaz, hem iyon, hem de elektron iletiminin sağlandığı bu bölgelere üçlü noktalar denmektedir. İyon, elektron veya gaz iletiminin herhangi birinin sağlanmadığı bölgede reaksiyon gerçekleşmemekte ve bu bölge elektrotun ortalama gerilimini düşürmektedir (Dündar, 2011). Şekil 2.7.'de elektrot ve iç yapısı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.7. Elektrot ve iç yapısı

2.2.3. Bipolar/gaz akış plakaları

Membran elektrot birleşimi ile gaz difüzyon tabakaları gaz akış plakalarının arasında olacak şekilde konumlandırılır. Reaktantların aktif bölge üzerinde dağılmasını, üretilen suyun tahliyesini ve hücreler arasında elektriksel bağlantıyı sağlar. Ayrıca çoklu hücrelerin bulunduğu bir yakıt hücresi yığınının omurgasını oluşturur. Üzerlerindeki gaz akış kanallarının yanı sıra soğutucu sıvı kanalları da grafit plakalar

üzerine işlenebilmektedir. Bipolar plakalar yakıt hücresi stak ağırlığının 60%, toplam maliyetinin %30'unu teşkil etmektedir (Li ve Sabir 2005).

Birden çok yakıt hücresinin seri olarak bağlanması istenildiği durumlarda bir hücrenin anoduna ve diğer hücrenin katoduna farklı gazlar aynı plaka üzerinde beslenir. Bu durumda elektron transferi sırasında anot tabakasında üretilen elektron fazladan başka tabakalardan geçmeden en hızlı şekilde ve en az kayıpla bir sonraki hücrenin katoduna hareket edebilir. Bu plakalar bir hücrenin anoduyla aynı yükteyken diğer hücrenin katoduyla aynı yükte, yani bir hücreye bakan tarafı eksi yüklü kutupken diğer hücreye bakan tarafı o hücre için artı yüklü kutuptur. Bu sebeple bu plakalara çift kutuplu plakalar denilmektedir (Dündar, 2011).

Tablo 2.2.'de bipolar plakaların ana fonksiyonları ve bu fonksiyonları sağlamak için ilgili özelliklerle alakalı minimum gereksinimler verilmiştir.

Tablo 2.2. Bipolar plakaların ana fonksiyon ve gereksinimleri

İşlev	İlgili özellik	Gereksinimler
Seri halindeki hücrelerin elektrik bağlantısı	İletken olmalıdır	$> 100 S cm^{-1}$
Bitişik hücrelerdeki gazları ayırır	Gaz geçişini engellemelidir	$< 2 * 10^{-6} cm^3 cm^{-2} s^{-1}$
Yığına mekanik destek sağlar	Dayanıklı ve hafif olmalıdır	$> 2MPa$
Aktif hücrelerden soğutucu hücrelere ısı transferi sağlar	Isı iletkenliği iyi olmalı	$> 20W/mK$
Kimyasal dayanıklılık	Korozyon dayanımı	$< 16 \mu A cm^{-2}$
Ekonomik ve üretilebilir	Ucuz ve seri üretime uygun malzemelerden üretilmeli	$< \$10/kW$

Günümüzde grafit ve kompozitleri düşük yüzey temas dirençleri ve yüksek korozyon dayanımı/direnci sebebiyle en çok tercih edilen çift kutuplu tabaka malzemeleridir. Ne yazık ki grafit ve grafit kompozitleri kırılgan ve gaz geçirgen, işlenmesi ve seri üretimi zor malzemelerdir. Düşük maliyetle ve kolayca işlenebilen alüminyum, paslanmaz çelik, nikel, titanyum vb. malzemeler, PEM yakıt hücrelerinde çift kutuplu plaka malzemesi olarak kullanılmaya aday malzemelerdir. Metaller mekanik gerilme, şok ve darbelere daha dayanıklı, gaz geçirgenliği düşük, karbon-karbon, karbon-polimer olarak adlandırılan karbon tabanlı materyallere kıyaslandığında daha uygun maliyet ve kolay üretilebilirlik göstermektedir. Ancak metal bipolar

plakalarda temel engeller PEM yakıt pillerinin içindeki sert asidik ve nemli ortamın sebep olduğu korozyona karşı metal malzemenin dayanıksızlığı, PEM yakıt pilinin çıkış gücünün düşmesine sebep olan pasif tabakanın oluşması ve plaka yüzeyinden kopup membran ve katalizöre zarar veren metal iyonlardır. Tablo 2.3.'te bazı grafit ve metalik malzemelerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.3. Bazı grafit/grafit kompozitleri ile metalik bipolar plakaların seçilmiş özellikleri

Özellik	Birim	Grafit/Kompozit				Metalik			
		Grafit POCO	BBP4 SGL	PPG 86 SGL	BMC 940 BMC	SS	AL	Ti	Ni
Yoğunluk	$g\ cm^{-3}$	1.78	1.97	1.85	1.82	7.95	2.7	4.55	8.94
İletkenlik	$S\ cm^{-1}$	680	200	56	100	14,000	377,000	23,000	146,000
Isıl iletkenlik	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	95	20.5	14	19.2	15	223	17	60.7
Termal genleşme	$\mu\ m\ m^{-1}\ K^{-1}$	7.9	3.2	27	30	18.5	24	8.5	13
Gerilme Mukavemeti	MPa	60			30	500	90	434	450
Eğilme gerilmesi	MPa	90	50	35	40				
Basma Gerilmesi	MPa	145	76	50		240	760	970	760
Korozyon hızı	$\mu\ m/yıl$	<15	<15	<15	<15	<100	~ 250	<100	>1000

Bipolar plakalar üzerlerinde bulundurdukları akış kanal tasarımları sayesinde reaktantları elektrot yüzeylerinde gezdirirler (Choi ve ark., 2011). Bu fonksiyonları yakıt hücresi performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Reaktant dağılımının elektrot yüzeyinin her santimetre karesine eşit şekilde dağıtılması çok önemlidir. Aynı zamanda yakıt hücresi içindeki elektrokimyasal reaksiyon sonucunda üretilen sıvı suyun hücre içinden etkin bir şekilde tahliyesini sağlamalıdır. Su yönetimi ve

reaktant dağılımını optimize etmek amacıyla günümüzde birçok akış kanal tasarımı kullanılmakta, her birinin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Serpantin akış alanı deseni yüksek su tahliyesi kabiliyetine sahiptir fakat basınç düşme oranı yüksektir. Su tahliye kabiliyetinin sebebi akış için tek kanal olmasıdır. Bu sayede bloke olabilecek kanal basınç kuvvetlerinin etkisiyle reaktantların akışına uygun duruma gelmektedir. Ancak serpantin kanal tasarımının içeriğinde bol miktarda bulunan dirseklerde su birikme eğilimindedir ki bu da bölgesel akım yoğunluğu azalmalarına sebep olmaktadır (Hwnag ve ark., 2008). Basınç düşmesi uzun kanal boylarından dolayı yüksektir. Yüksek basınç düşmesi olduğu zaman hücreye reaktantların beslenmesi için daha yüksek basınca ihtiyaç duyulur. Basıncın artırılması pompa veya fan için gerekli enerji miktarının artırılmasıyla sağlanabilir ki parazitik kayıpların artması demektir. Yüksek basınç düşmesi GDL içine difüzyonun dengesiz olmasına da sebep olmaktadır (Kloess ve ark., 2009). Kanallar arasındaki basınç farkı akışın kanallar arasında GDL içinden taşınım ile transfer olmasına sebep olmaktadır. Yüksek basınç düşmesi ile mücadele etmenin bir yolu da kısa paralel serpantin tasarım kullanmaktır. Bu tasarım avantajlı noktası serpantin kanalların su tahliye kabiliyeti ile paralel kanalların düşük basınç düşme özelliğinin birleşimidir.

Yönlendirmesiz tasarımda giriş çıkışa doğrudan bağlı değildir. Reaktant gazlar kanal altlarından GDL içinden geçmek zorundadır. Bu durumda katalist tabaka yakınlarından transfer edilen kütle miktarı artar dolayısıyla reaksiyon hızı ve akım miktarı artmış olur. Ancak GDL içinden gazın geçebilmesi için gaz basıncının bir hayli yüksek olması gerekir. Bu sebeplerden ötürü yönlendirmesiz tip desene sahip akış kanallarında daha iyi kütle transferinin yanında yüksek basınç düşmesi görülmektedir.

Izgara tip akış deseninde kare veya yuvarlak pimlerin düzenli bir dizilişi söz konusudur. Yapısından dolayı düşük basınç düşmesi görülür fakat reaktant gazlar daha az direnç olan kanalları tercih edeceğinden su biriken kanalları baypas ederek bu bölgedeki su birikmesini tahliye edemez, durgun ve devir daim bölgeleri meydana

gelir. Bu sebeplerden dolayı ızgara tipi akış deseni dengesiz akım yoğunluğu dağılımı ve düşük su tahliye kabiliyetindedir.

2.2.4. Gaz difüzyon tabakaları

Gaz difüzyon tabakaları Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi, bipolar plaka ile katalist tabaka arasına konumlandırılmaktadır. Elektrotlar ve bipolar plaka arasında elektriksel iletimi sağlar ve gazları anot ve katot tabakalarına homojen olarak dağıtır. Ayrıca bipolar plaka ile elektrotlar arasında suya geçitler sağlayarak, reaksiyonda üretilen suyun elektrot yüzeylerinden tahliyesine imkân verir (Kopanidis ve ark., 2011). Gaz difüzyon tabakalarının aşağıda beş ana işlevi verilmiştir:

- Elektronik iletkenlik
- Membrana mekanik destek
- Katalizör için gözenekli ortam
- Reaktantların katalist tabakaya geçişi
- Üretilen suyun elektrotlardan tahliyesi

Yukarıdaki işlevleri yerine getirebilmek için gaz difüzyon tabakaları gözenekli ve iletken malzemelerden üretilir. GDL, su yönetimi ve elektriksel özelliklerini geliştirilmesi için karbon ve floropolimer (PTFE) ile güçlendirilebilir. En yaygın kullanılan GDL malzemesi karbon kumaş veya karbon kâğıttır. GDL'in kalınlığı genellikle 0,01-0,4 mm arasında, gözenekliliği ise 70-80% civarındadır. Tablo 2.4. bazı ticari karbon kâğıtlarını ve özelliklerini özetlemektedir.

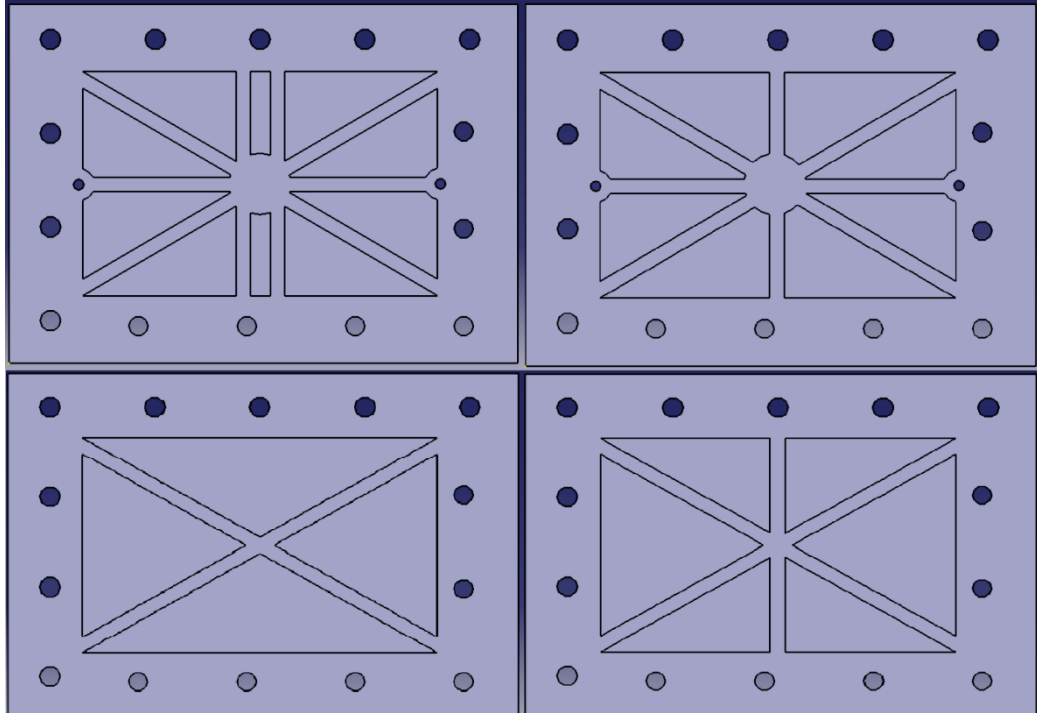
Tablo 2.4. Ticari karbon kâğıtlarına örnekler ve özellikleri

Karbon kâğıt	Kalınlık (mm)	Gözeneklilik (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
Toray TGPH 090	0.30	77	0.45
LyFlex(C332) non-pyrolized	0.33	79.5	0.37
Kureha E-715	0.35	60-80	0.35-0.40
Ballard (AvCarb P50)	0.17	-	0.28
Spectracarb 2050A-1041	0.25	60-90	0.40
SIGRACET (GDL-20BA)	0.22	83	0.29
AvCarb EP40	0.2	-	0.20

GDL PEM yakıt hücresi su yönetiminde önemli bir rolü de üstlenmektedir. Bir miktar suyun membran ile temas etmesine izin vererek membranı nemli tutmaktadır. Katot tarafında üretilen suyun tahliyesine yardım ederek su birikmesini de önler. GDL gözenekli ve gaz geçirgen olduğu için, genel olarak hidrofob (su sevmez) polimerler ile kaplanarak yakıt hücresi içinde su birikmesi önlenmeye çalışılır.

2.2.5. Sonlandırıcı plakalar

Yakıt hücresi elemanlarını bir arada tutmak ve homojen sıkıştırma basıncı uygulamak için sonlandırıcı plakalar hücrenin iki dış yanına konumlandırılır. Sonlandırıcı plakalar işlevlerinden ötürü bazı gereklilikleri sağlamak durumundadır. Bu konudaki en önemli kıstas, direnç kaybını azaltmak için gerekli sıkıştırmayı homojen bir şekilde sağlamaktır. Dolayısıyla sonlandırıcı plaka, deforme olmadan bu etkiyi oluşturmak için yeterli dayanıklılık ve stabiliteye sahip olmalıdır. Endüstriyel bir açıdan bakıldığında, plakanın dayanıklılığı plaka kalınlığına bağlı olduğu bir gerçektir. Daha dayanıklı bir sonlandırıcı plaka için malzeme kalınlığını artırmak, özellikle taşınır ve otomobil uygulamaları için pratik bir çözüm değildir. Bu yüzden daha ince plakalar ile daha yüksek dayanım elde etmek amacıyla Şekil 2.8.'de gösterilen destekli yapılar kullanılmaktadır.



Şekil 2.8. Güçlendirilmiş sonlandırıcı plaka örnek tasarımları

Ayrıca hidrojen oksijen ve soğutma sıvısı ilk olarak bu plaka ile temas etmektedir. Hücreye giren bu gazların değişik kimyasal özellikleri karşısında sonlandırıcı plaka inert olmalıdır. Ayrıca soğutucu sıvının sıfırın altındaki sıcaklıklarda donmaması için içine glikol eklenir. Sonuç olarak sonlandırıcı plakalar korozyona karşı dirençli olmalıdır.

2.2.6. Akım toplayıcı plakalar

Akım toplayıcı plakalar titanyum, bakır, alüminyum ve başka bir çok iletken metalden üretilebilir. Altın kaplamalı bakır da oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Sonlandırıcı plaka ile grafit plaka arasında, elektron toplamak için kullanılırlar. Metaller dışında bazı malzemeler de akım toplayıcı plaka olarak kullanılmaktadır. Özellikle grafiol yüksek performansı ile dikkat çekmektedir (Daniels ve ark., 2014).

2.2.7. Contalar

PEM tipi yakıt hücrelerinde sızdırmazlığı sağlamak için bazı bölgelerde sızdırmazlık elemanlarının kullanılması gerekmektedir. Genellikle kullanılan başlıca conta malzemeleri silikon ve teflondur (Dündar, 2011). Bu malzemeler aşağıdaki gereksinimleri karşıladıkları için tercih edilmektedir. Ayrıca kopolimer reçinesi, sıvı silikon kauçuk, floro silikon kauçuk, etilen propilen monomer kauçuk ve floro elastomer kopolimeri gibi malzemeler ile ilgili çalışmalar da yapılmaktadır (Lin ve ark., 2011).

- Gazların sızmasını engellemek
- Titreşim ve şokları emmek
- Uzun süreli kullanımlarda dahi kimyasal olarak inert
- Asitlere karşı dayanıklı olmak
- Sıkıştırılmaya karşı dayanıklı olmak (200 N/cm²)
- Hidrojen ve oksijenle tepkimeye girmemek
- Erime ve kopmalara karşı dayanıklı olmak
- Katalizörleri zehirleyebilecek malzemeleri içermemek

2.3. Literatür Özeti

Yakıt hücreleri, performansa etki eden parametreler ve akış kanal tasarımları hakkında literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Yakıt hücrelerinin ticarileşmesi, seri üretim ile üretilmesi için aşılması gereken bazı engeller hala bulunmaktadır. Bu bölümde, konu ile alakalı yapılan güncel çalışmalara yer verilmiş, son olarak da bu çalışmalardan farklı olarak bu tez çalışmasında yapılan çalışma özetlenmiştir.

Yakıt hücresi teknolojisi, birçok avantajından dolayı mobil ve sabit uygulamalarda yer almaktadır (Kopanidis ve ark., 2011). PEM tipi yakıt hücreleri ticarileşme potansiyeli en yüksek olan yakıt hücresi türü olarak görülmektedir (Aiyejina ve Sastry, 2012; Wang ve ark., 2007; Kuo ve ark. 2008; Wang ve ark., 2008). mW'tan MW mertebelerine kadar, enerji talebi olan uygulamalarda kullanılabilir (Sharaf ve Orhan 2014). Ancak yakıt hücrelerinin dayanıklılığının artırılması ve

maliyetinin düşürülmesi için hala çalışmalar devam etmektedir. PEM yakıt hücrelerinin performansı mekanik dizayn, operasyon koşulları, kütle transfer olgusu, elektrokimyasal reaksiyon kinetikleri ve üretim prosesleri ile yakından alakalıdır (Wang ve ark., 2010).

Reaktantların iletimi ve ürünlerin tahliyesi de yakıt hücresi performansını ve dayanıklılığını etkileyen önemli bir konudur. Akış kanal tasarımı ise bu konudaki ana aktördür (Spernjak ve ark., 2010). Etkili su tahliyesi ile birlikte homojen akım ve sıcaklık dağılım davranışı, akış kanallarından beklenen özelliklerdir (Shimpalee ve ark., 2006). Hücre içinde üretilen suyun tahliye edilememesi, yani su birikmesi PEM yakıt hücrelerinde akım sınırlayan en etkili olgulardandır (Bunmark ve ark., 2010). Lokal su birikmesi de dengesiz reaktant dağılıma sebep olmakta ve bu da membran üzerinde bölgesel sıcak noktaların oluşmasına sebep olmaktadır (Quan ve Lai, 2007). Başarılı su yönetimi (Belchor ve ark., 2012; Bunmark ve ark., 2010; Su ve ark., 2006; Akhtar ve ark., 2009; Liu ve ark., 2008; Suresh ve Jayanti 2010) ve homojen reaktant dağılımı (Chen ve Peng, 2011; Lobato ve ark., 2011; Peng ve ark., 2011; Ubeda ve ark., 2014) ile MEA üzerinde daha düşük mekanik gerilmeler minimuma indirilmektedir.

Literatürde standart tasarımlar ve bu tasarımların kombinasyonları ile yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Shimpalee ve ark., (2004) 480cm² aktif alana sahip çoklu serpantin tasarımlı yakıt hücresinde, katot reaktantların nemlendirme etkilerini incelemişlerdir. Kuru ve nemli katot reaktantlarının performans üzerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığını ifade etmişlerdir. Ancak elektrokimyasal bakış açısı ile değerlendirildiğinde nemli reaktant kullanılması durumunda membranın daha düşük dirençsel kayıplarından ötürü daha yüksek bir performans sergilediği görülmüştür. Ayrıca kuru reaktant kullanılması durumunda 30% daha az basınç düşmesi gözlemlenmiştir.

Li ve ark., (2007) akış kanalı boyunca uygun bir basınç düşmesi elde edebilmek amacıyla serpantin tasarım yapmışlardır. Bu şekilde kanal içinde sıvı su üretiminin engellemeyi veya hedeflemişlerdir. Deneyler 50, 100, 200, 300 ve 441cm² aktif

alanlara sahip hücreler ile gerçekleştirilmiştir. Nötron görüntüleme tekniği de kullanılarak hücre içindeki su damlaları gözlemlenmiştir. Sonuçlara göre serpantin tasarımın kabul edilebilir bir basınç düşme miktarı ile su tahliyesi yaptığı ifade edilmiştir.

Lin ve Hongtan (2004) 50cm² aktif alana sahip ara geçişli tasarım üzerinde hücre sıcaklığı, nemlendirme, reaktant basıncı ve stokiyometri oranlarının performansa etkisini çalışmıştır. Hsieh ve ark., (2006) serpantin, pin-tipi ve ara geçişli olmak üzere üç farklı geometriyi karşılaştırmıştır. Tüm tasarımlarda yaklaşık aynı performansın elde edildiğini, ara geçmeli tasarımda performansın nispeten daha yüksek olduğunu ancak bu tasarımda da basınç düşmesinin fazla olduğunu belirtmişlerdir.

Tek serpantin, çoklu serpantin, tek paralel ve çoklu paralel tasarımlar arasında karşılaştırmalı bir çalışma da Maharudrayya ve ark., (2006) tarafından yapılmıştır. Daha az basınç düşmesi olan tasarımların üniform olmayan reaktant dağıtım karakteri olduğu vurgulanmıştır. İyi bir hücre performansı elde edilebilmesi konusunda basınç düşmesinin hayati önem taşıdığı vurgulanmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere, standart tasarımların birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Ancak hiçbiri homojen reaktant dağılımı, kabul edilebilir bir basınç düşmesi ve etkili su tahliyesi işlevlerini aynı anda sağlayamamaktadır. Standart tasarımlar Bölüm 3.2.1'de detaylı olarak incelenecektir.

Bu çalışmada standart tasarımlardan farklı olarak doğadaki bitki yapraklarındaki damar profili referans alınarak akış kanalları imal edilmiştir. Yapraklardaki su ve materyal transfer kabiliyetinin, bipolar plaka akış kanallarına kazandırılması hedeflenmiştir. Yaprak damar çapları arasında görülen matematiksel oran üretim esnasında korunmuştur. Ayrıca akış kanalları içine engelleyici bloklar yerleştirilerek, daha etkili su tahliyesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 3. DENEYSEL METOT

Yakıt hücrelerinin performansı çevre şartları, operasyon koşulları ve bileşenlerin etkileri ile değişebilmektedir. Operasyon koşulları dendiğinde, hücre çalışma sıcaklık ve basıncı, reaktantların bağıl nem oranları ve stokiyometrisi, sıkıştırma torku vb. genel olarak akla gelmektedir. Bu parametrelerde yapılan herhangi bir değişiklik ile yakıt hücresi performansı değişiklik göstermektedir. Bu değişiklikleri hücreye uygulamak ve hücre performansını değerlendirebilmek için genellikle tek hücreli yakıt hücrelerinin performans testleri yapılmaktadır. Literatürde operasyon koşullarının yakıt hücresi performansına etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

Ayrıca yakıt hücresi bileşenlerinin tasarımında, uygulanış şeklinde, üretim yöntemlerinde veya tasarımlarında yapılan değişiklikler de performansı etkilemektedir. Bu değişimler sonucunda yakıt hücresinin bu değişimlere performans cevabını incelemek ve bu değişiklikleri uygulayabilmek için bu tez çalışmasında Şekil 3.1. ve Şekil 3.2.'de gösterilen deneysel düzenek kurulmuştur.

Bu tez çalışmasında deneyler, Birleşmiş Devletler Yakıt Hücresi Konseyinin yayınladığı Tek Hücre Test Protokolü'ne göre yapılmıştır. Yakıt hücresinin ilk çalıştırılmasının ve her türlü operasyon şartının değişiminin ardından denge durumuna gelmesi için gerekli prosedürler titizlikle uygulanmıştır. Deneylerin süreleri, akım-gerilim-güç değerleri, bu değerlerin artış miktar ve periyotları yukarıda bahsi geçen protokolün sınırlamaları çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Isıtma ve nemlendirme süreçleri de her deneyin başında yine titizlikle uygulanmıştır.

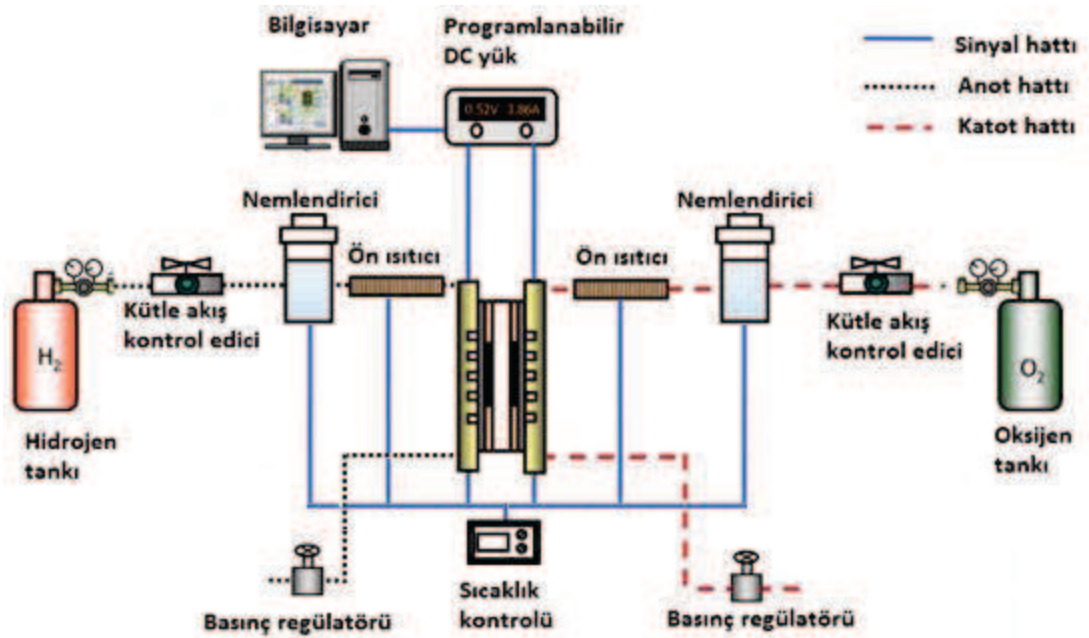
3.1. Deneysel Düzenek

Bu tez çalışmasında kullanılan deneysel düzenek BAP 2010-05-04-009 numaralı “Polimer Elektrolitik Membran (PEM) Yakıt Pilleri için Bipolar Plaka Geliştirilmesi ve Yakıt Pili Performansına Etkisinin Deneysel olarak İncelenmesi” ile BAP2014-05-04-001 numaralı “Biyonik Akış Kanalı Tasarımının PEM Yakıt pili Performansına Etkisi” isimli BAP projeleri ile kurulmuştur. Deneysel düzeneği oluşturan elemanlar ve görevleri şu şekildedir: Hidrojen ve oksijen tüpleri reaktant gazlara depo vazifesi görmektedir. Kütle akış kontrol ediciler yakıt hücresine istenen miktarda gaz gönderilmesine olanak sağlamaktadır. Üzerindeki ayar vidası ile istenen reaktant debisi sağlanmakta ve stokiometrik oranın etkilerini incelememize imkân vermektedir. Anot ve katot tarafında birer adet bulunan nemlendiriciler ise reaktant gazların belirlenen sıcaklığa getirilerek istenilen bağıl nem oranında hücre içine gönderilmesine olanak sağlamaktadır. Nemlendirici ile hücre arasındaki ısıtıcı hat ise gaz sıcaklığının hücre içine girene kadar istenilen değerde sabit kalmasını sağlamaktadır. Kendi tasarımı olan 50cm² aktif alana sahip yakıt hücresi üzerinde fişek rezistanslar bulunmaktadır. Bu rezistanslar yakıt hücresini istenen sıcaklıkta tutmaktadır. Hücre üzerindeki bipolar plakaların akış kanal tasarımları değiştirilerek, yeni tasarımların performansa olan etkileri ve akım yoğunluğu dağılımı incelenebilmektedir. Çıkış hattının sonundaki basınç regülatörleri ise yakıt hücresi çalışma basıncını ayarlamaya yaramaktadır. Sıcaklık göstergeli ayar kutusu tüm sıcaklıkların istenen değerde tutulmasını sağlamaktadır. Programlanabilir DC yük, yakıt hücresinden istenen maksimum güç yoğunluğunu elde edilmesi için hücreye uygulanacak değişken yük miktarını ayarlamaktadır. Bu şekilde değişen yük ile farklı akım yoğunluğu değerlerine karşılık gelen gerilim değerlerinin gösterildiği polarizasyon eğrisi denilen grafikler elde edilmektedir.

Tüm deneylerde 50 cm² aktif alana sahip tek hücre yakıt hücresi kullanılmıştır. Elektrolit olarak Dupont firmasının Nafion[®] HP isimli ürünü ve 200 mikron kalınlığındaki AvCarb EP40 GDL tercih edilmiştir. Anot ve katot elektrotları karbon destek malzemesi üzerine sırası ile 0.4 ve 0.2 mg/cm² platin katalizörü yüklenerek elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel düzenek

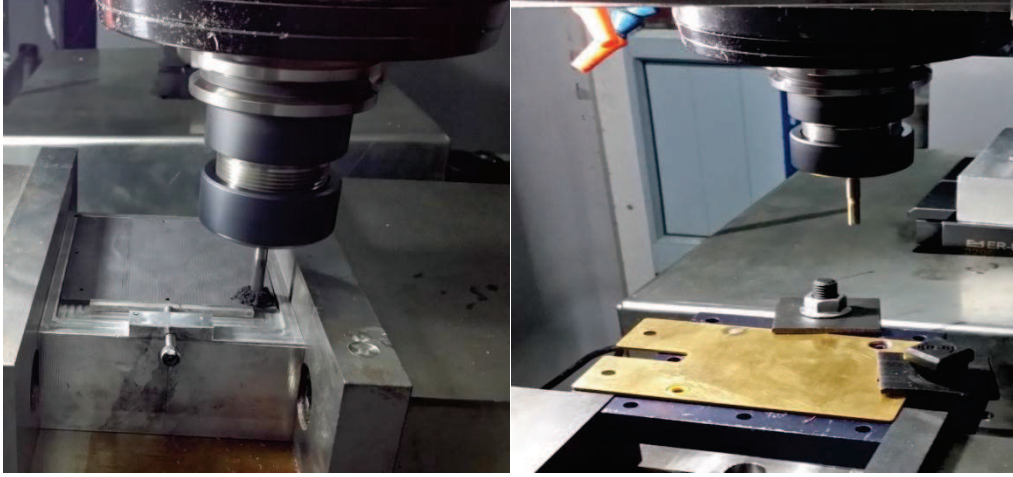


Şekil 3.2. Deneysel düzeneğin şematik gösterimi

3.2. Bipolar Plaka Üretimi ve Akış Kanal Tasarımı

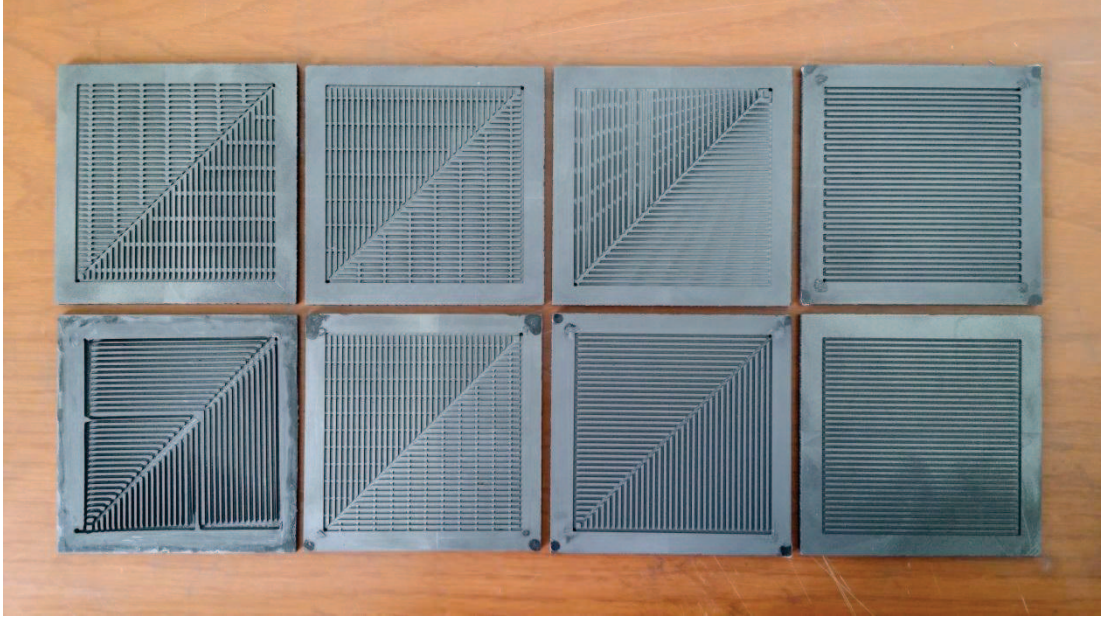
Bu tez çalışmasında farklı tasarımlara sahip grafit akış plakalarının yakıt hücresi performansına yaptığı etki incelenmiştir. Tabakalar halinde satın alınan yüksek yoğunluktaki grafit plakalar uygun boyutlarda kesildikten sonra, yüzeylerindeki eğimin bertaraf edilmesi için her iki taraftan CNC vasıtası ile 0,2 mm talaş kaldırılmıştır. Tüm tasarımlar Dassault Systèmes firmasının CATIA V5R20 paket programı ile hazırlanmıştır. Hazırlanan programlar Sakarya Üniversitesi Teknoloji

Fakültesi Laboratuvarında bulunan CNC tezgâhı ile grafit plaka yüzeylerine işlenmiştir Şekil (3.3.). Ayrıca hücre bileşenlerinden akım toplayıcı ve sonlandırıcı plakalar da bu tezgâhlarda işlenmiştir. Akım toplayıcı bakır plakanın temas direncini azaltmak amacıyla yüzeyine 300 mikron kalınlığında altın kaplama yaptırılmıştır.



Şekil 3.3. Akım toplayıcı ve grafit plakaların işlenmesi

Tez çalışmasında altı farklı akış kanal tasarımı ele alınmıştır (Şekil 3.4.). Bu tasarımlar: standart serpantin, yaprak, engelli yaprak, Murray, daralan kesit ve azalan derinlik tasarımlarıdır. Standart serpantin tasarımı literatürde oldukça fazla kullanılmış ve özgün tasarımlara referans olması amacıyla bu çalışmaya dâhil edilmiştir. Aşağıdaki bölümlerde tüm tasarımlar, karakteristik özellikleri, avantaj ve dezavantajları detaylı olarak açıklanacaktır.

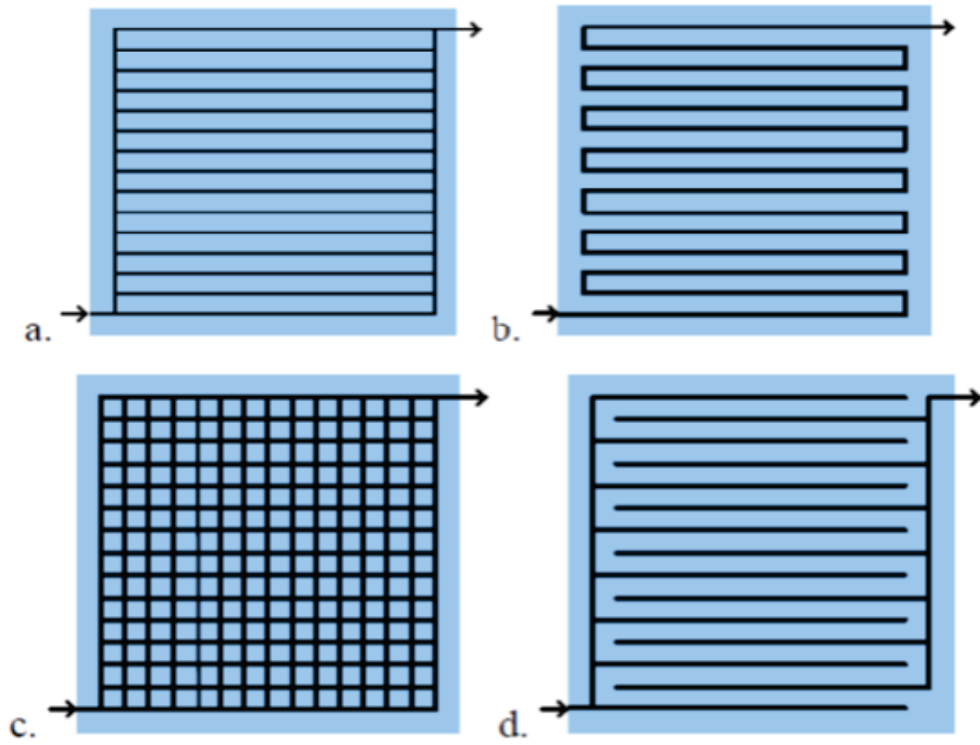


Şekil 3.4. Tasarımı ve üretimi yapılan grafit akış plakaları

3.2.1. Standart kanal tasarımları

Literatürde birçok farklı akış alanı tasarımı önerilmiş ve geliştirilmiştir. Bu bölümde çeşitli akış alan tasarımlarının hücre performansına etkisi tartışılmıştır.

Paralel, serpantin, ızgara tipi ve yönlendirmesiz (interdigitated) tip en yaygın olarak kullanılan akış alanı desenleridir (Şekil 3.5.). Diğer tasarımlar genellikle bu yaygın tipteki tasarımların iki ve ya üçünün birleşimi olduğu gibi tamamen farklı tasarımlar da bulunmaktadır (Wang, 2007). Farklı akış alanı tasarımlarının performansı nasıl etkilendiği ile ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır. Benzer şekilde tek bir tip tasarımın kanal boyutlarının değişimi de incelenmektedir.



Şekil 3.5. Yaygın olarak kullanılan akış tasarımları: a. Paralel, b. Serpantin, c. Izgara tip, d. Yönlendirmesiz tip

Paralel tip genellikle düşük basınç düşmesi ve makul bir akım yoğunluğuna sahip akış deseni olarak tanımlanır. Düşük basınç düşmesi harici ekipmanlardan kaynaklanan parazit kayıpları minimize ettiği için yakıt hücreleri için istenilen bir durumdur. Paralel tasarımda akış kanallarının serpantin kanallara göre kısa olmasından dolayı nispeten daha dengeli akım yoğunluğu dağılımını sağlayabilir ve dolayısıyla çıkışta reaktant konsantrasyonu serpantin tasarıma göre daha yüksek olabilmektedir (Manso, 2012). Paralel tasarımda düşük su tahliye kabiliyetinden dolayı su birikmesi çokça görülebilir. Paralel desende eğer bir kanal biriken su sebebiyle bloke olursa gaz akımı en az direnç olan kanalı tercih edecek ve dolayısıyla bloke olan kanalın arkasında suyu tahliye edecek yeterli basınç olamayacağından su birikmesi reaktantların reaksiyon alanlarına ulaşmasını engellemiş olacaktır (Maharuddrayya, 2005).

Serpantin akış alanı deseni yüksek su tahliyesi kabiliyetine sahiptir fakat basınç düşme oranı yüksektir. Su tahliye kabiliyetinin sebebi akış için tek kanal olmasıdır. Bu sayede bloke olabilecek kanal basınç kuvvetlerinin etkisiyle reaktantların akışına

uygun duruma gelmektedir (Maharuddrayya, 2004). Ancak serpantin kanal tasarımının içeriğinde bol miktarda bulunan dirseklerde su birikme eğilimindedir ki bu da bölgesel akım yoğunluğu azalmalarına sebep olmaktadır (Hwnag et al. 2008). Basınç düşmesi uzun kanal boylarından dolayı yüksektir. Yüksek basınç düşmesi olduğu zaman hücreye reaktantların beslenmesi için daha yüksek basınca ihtiyaç duyulur. Basıncın artırılması pompa veya fan için gerekli enerji miktarının artırılmasıyla sağlanabilir ki parazit kayıpların artması demektir. Yüksek basınç düşmesi GDL içine difüzyonun dengesiz olmasına da sebep olmaktadır (Kloess ve ark. 2009). Kanallar arasındaki basınç farkı akışın kanallar arasında GDL içinden taşınım ile transfer olmasına sebep olmaktadır. Yüksek basınç düşmesi ile mücadele etmenin bir yolu da kısa paralel serpantin tasarım kullanmaktır. Bu tasarım avantajlı noktası serpantin kanalların su tahliye kabiliyeti ile paralel kanalların düşük basınç düşme özelliğinin birleşimidir. Jeon ve ark. (2008) farklı serpantin kanal tasarımlarının etkisini incelemek üzere bir bilgisayar simülasyonu geliştirmiştir. Çalışmalarında dört tip (tek kanal, çift kanal, halkalı tek kanal ve simetrik tek kanal) kanal tasarımı üzerinde durulmuştur. Yüksek ve düşük nemlendirme koşulları incelenmiştir. Yüksek nemlendirme oranlarında çift kanal en iyi akım yoğunluğu dağılımını vermiştir. Düşük nemlendirme oranlarında ise tüm tasarımlar yakın sonuç vermiştir fakat halkalı ve simetrik tasarımda en düşük basınç düşmesi görülmüştür. Kim ve Hong (2008) tarafından tek hücre üzerinde farklı serpantin kanal tasarımlarını denenmiştir. Kanal uzunluk ve genişliğinin etkisini incelenmiştir. Dar kanallar daha geniş kaburga bölgesine sahip olduğundan yüksek temas alanına sahiptir. Uzun kanalların su tahliyesine yardımcı olan yüksek basınç düşmelerine sebebiyet vermesinden dolayı daha iyi performans verdiği tespit edilmiştir. Ancak temas alanının performans üzerinde daha büyük etkisi olduğu saptanmış, daha büyük temas alanının düşük temas direncinden dolayı performansı iyileştirdiği belirtilmiştir.

Yönlendirmesiz tasarımda giriş çıkışa doğrudan bağlı değildir. Reaktant gazlar kanal altlarından GDT içinden geçmek zorundadır. Bu durumda katalist tabaka yakınlarından transfer edilen kütle miktarı artar dolayısıyla reaksiyon hızı ve akım miktarı artmış olur. Ancak GDT içinden gazın geçebilmesi için gaz basıncının bir hayli yüksek olması gerekir. Bu sebeplerden ötürü yönlendirmesiz tip desene sahip

akış kanallarında daha iyi kütle transferinin yanında yüksek basınç düşmesi görülmektedir (Shyam ve ark., 2006).

Izgara (pin) tip akış deseninde kare veya yuvarlak düzlemlerin düzenli bir dizilişi söz konusudur (Reshетенko ve ark., 2013). Yapısından dolayı düşük basınç düşmesi görülür fakat reaktant gazlar daha az direnç olan kanalları tercih edeceğinden su biriken kanalları baypas ederek bu bölgedeki su birikmesini tahliye edemez, durgun ve devir daim bölgeleri meydana gelir. Bu sebeplerden dolayı ızgara tipi akış deseni dengesiz akım yoğunluğu dağılımı ve düşük su tahliye kabiliyetindedir (Lobato ve ark., 2011).

Weng ve ark., (2008) daralan profile sahip akış kanal tasarımı geliştirmiştir. Kanalın derinliği çıkış bölgesinde azaltılarak çıkan gazın basıncı artırılmakta, böylece GDL içine reaktantların transferi iyileşmektedir. Bu yöntemin amacı kanal uzunluğu ve reaksiyon hızının bir sonucu olarak ortaya çıkan reaktif ve kütle kayıplarını azaltmaktır. Tasarım düz kanal kullandıkları bir 3B sayısal benzetim ile test edilmiştir. 0,7V altındaki değerlerde performansın iyileştiği tespit edilmiştir. Ancak daraltılmış kanal düz kanala kıyasla daha fazla basınç düşüş oranı göstermiştir.

Daraltılmış kanala benzer şekilde Liu ve ark. (2006) tarafından konik kanal deseni tasarlanmıştır. Yine tasarımın etkilerini incelemek için sayısal benzetim yöntemi kullanılmıştır. Yakıt hücresinin yüksek güç çalışma bölgesi olan düşük voltaj değerlerinde konik kanal tasarımının hücre performansını iyileştirdiği tespit edilmiştir. Aynı grup yükseklik ve genişlik doğrultusunda konikleştirilmiş kanalların etkinliğini araştırmıştır (Yan ve ark., 2006). Yine yeni tasarımın performansı sayısal benzetim ile tespit edilmiştir. Konik kanal yüksekliği gibi çıkış bölgesine doğru yükseklik doğrultusunda konikleştirildiğinde yakıt tüketimi ve performansın iyileştiği gözlemlenmiştir. Ancak genişlik yönünden incelendiğinde çıkışa doğru oluşan artış daha iyi performans göstermiştir. İyi performansın sebebi GDL ve ile daha fazla temas alanının olmasıdır.

Debe ve Herdtle (2006) çalışmalarında serpantin ve yönlendirmesiz desenlerin birleşimi olan ve membran üzerinde düzenli dağılımı sağlamak için zik-zak çizen serpantin kanal tasarımı kullanmıştır. Bu tasarımda taban genişliği değişmektedir, dolayısıyla gazın taban altından GDL'na doğru dolaşması gereken mesafe değişir. Bu da kanal boyunca akış direncinde değişime sebep olmaktadır. Girişten çıkışa doğru kanal derinliğini de azaltılmıştır. Akışın benzetimi bu değişimlerin GDL içindeki yakıt hızını dengeli hale getirdiğini göstermiştir. Dengeli hız ise hücre içinde dengeli akım yoğunluğu dağılımı anlamına gelmektedir.

Wang ve ark. (2007) tarafından serpantin ve yönlendirmesiz desen kombinasyonu oluşturulmuştur. Bu tasarımda sıradan üçlü serpantin kanalların yanı sıra kanal içine akış basıncını dağılımını değiştirecek ve yönlendirmesiz tasarımda olduğu gibi reaktant gazların taban altına taşınım miktarını artıracak engeller uygulanmıştır. Bu yeni tasarım düşük gerilim (yüksek güç) değerlerinde çok iyi performans sergilemiştir. Yüksek gerilim (düşük güç) değerlerinde ise standart üçlü serpantin kanal tasarım performansına yakın performans göstermiştir. Aynı zamanda blokların sebep olduğu basınç artması ve buna karşılık pompa gücünün artmasının, hücre çıkış gücündeki artışa nispeten önemsiz olduğu gözlemlenmiştir.

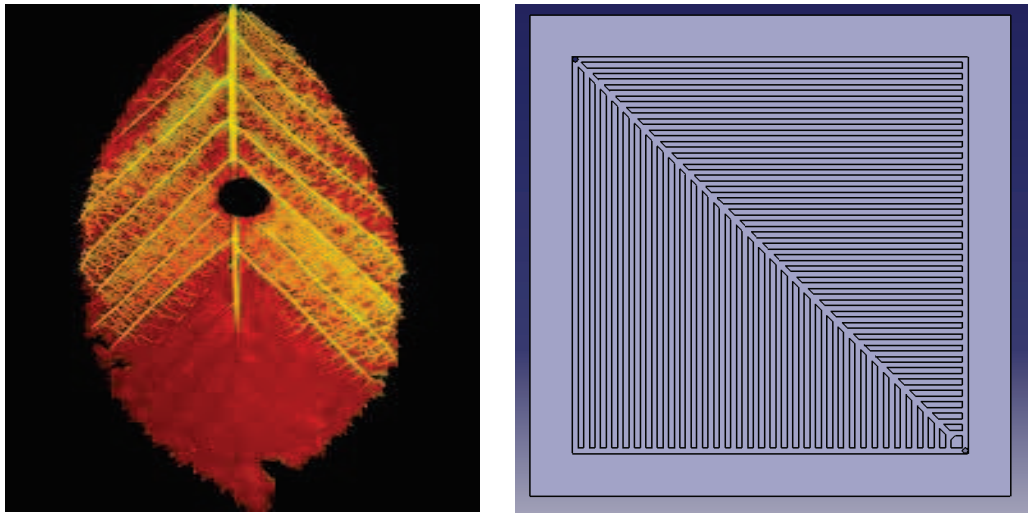
Yukarıdaki literatür araştırmasında görüldüğü gibi, standart tasarımların birçok dezavantajı ve eksik yönleri bulunmaktadır (Spernjak ve ark., 2010). Araştırmacılar bu dezavantajları bertaraf etmek, yakıt hücresi performansını iyileştirmek için çeşitli çalışmalar yapmaktadır. Bu çalışmaların temel amacı aşağıdaki bölümde işlenecek olan homojen reaktant dağılımı ve su yönetimidir.

3.2.2. Doğadan esinlenen kanal tasarımları

Dengeli bir akım yoğunluğu elde etmek için anahtar kelime reaktant gazların dağıtımıdır. Aynı zamanda reaktant gaz dağıtımının su yönetimi hakkındaki etkilerinden önceki bölümlerde bahsedilmiştir.

Tuzlar veya ağır metaller gibi çözünmüş maddeler bitkilerin içinde birikip onlara zarar verebilir. Mısır ve okaliptüs gibi bazı bitkilerde bu çözünenleri tahliye edecek bir mekanizma mevcuttur. Bu bitkilerin yapraklarında en dıştaki damar geniştir, bu genişlik dolayısıyla meydana gelen düşük basınç çözünen maddelerin tahliyesini kolaylaştırmaktadır (Chen ve ark., 2012).

Yakıt ve oksitleyici gaz bitki damarlarındaki özsuyuna benzer olarak kabul edilebilir. Benzer şekilde yakıt hücresinin kanalları içindeki sıvı su da bitki damarlarındaki çözünen maddelere benzetilebilir. Bitkilerde geniş çaplı damar çözünen maddelerin damardan tahliyesini sağlayacak geniş bir yüzey alanı sağlamaktadır. Yakıt hücresinde ise geniş bir akım kanalı suyun membrandan kanal tarafına buharlaşmasını sağlayacak geniş bir yüzey alanı oluşturmaktadır (Roshandel ve ark., 2012).



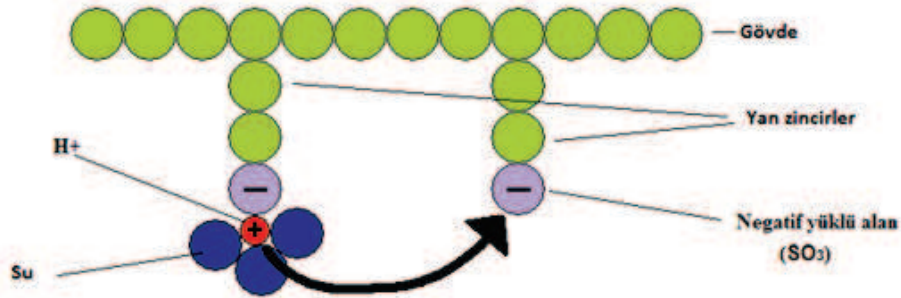
Şekil 3.6. Bitki yapraklarındaki damarlar ve akış kanallarına uyarlanması

Yukarıda bahsedilen düşük enerji kaybı ile madde/sıvı taşınmasına olanak sağlayan bitki yapraklarındaki damar profilleri, yakıt hücresi akış kanallarına uyarlanabilir (Şekil 3.6.). Bu şekilde yakıt hücrelerindeki en önemli performans sınırlaması olan su yönetimi iyileştirebilecek ve elektrot yüzeylerine homojen dağıtılan reaktant gazlar sayesinde aktif yüzeyden homojen akım dağılımı elde edilebilecektir.

3.2.3. Akış kanalları içindeki engelleyici bloklar

Yakıt hücrelerinde su yönetimi en önemli tasarım parametresidir. Membran fonksiyonunu yerine getirebilmesi için suya ihtiyaç duyar. Su hücre içinde gerçekleşen reaksiyon sonucu ortaya ürün olarak çıkar ve membranın proton iletkenliğini artırır. Fakat üretilen sıvı su miktarının aşırıya kaçması reaktantların katot katalist tabakasına akışına önemli ölçüde engel olur. Bu iki önemli durum Membranın nemlendirmesi ve katot su birikmesi olarak literatürde yer almaktadır.

Şekil 3.7.'de görüldüğü gibi Nafion, Teflon gibi yan zincirlerin sonunda eksi yüklü hidrofilik (su sever) bölümü SO_3^{-2} olan, flokarbon iskelete (tekrarlayan birim -CF₂-CF-CF₂-) sahiptir. SO_3^{-2} , hidrojen iyonunun (H^+) membran boyunca hareket edebilmesi için boş bir alana sahiptir. Membranın bu yapısından dolayı iyon geçişi bu alanın su ile dolmasıyla mümkün olabilmektedir.



Şekil 3.7. Nafion® membranın içyapısı ve iyon iletim mekanizması

Her bir hidrojen iyonunun membran içinde geçebilmesi için birkaç su molekülü elektro-ozmotik sürüklenme adı verilen mekanizma ile katot tarafına geçmektedir. Eğer membran yeteri kadar nemlendirilmemişse, suyun eksikliğinden dolayı iç direnç artar ve proton transferi yavaşlar. Bu direnci azaltmak için membranın sürekli nemlendirilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde iç direnç artışı hücre geriliminde azalmaya neden olacaktır. Genellikle membranın nemlendirilmesi için hücre içinde elektrokimyasal olarak üretilen su haricinde, hidrojen gazının dış bir kaynak ile

nemlendirilmesi söz konusudur. Fakat hücre içine gönderilen gazın nemlendirilmesi ile üniform su dağıtımını sağlamak kolay olmamaktadır. Nemlendirilmiş hidrojenin akım kanalları içindeki debisinin reaksiyonda tüketilen hidrojen debisinden fazla olmasından dolayı membrana su bırakır. Bu da anot çıkışındaki hidrojen gazının daha düşük bağıl nemde olmasını, dolayısıyla bu bölgedeki membranın nemlendirilmesini sağlar.

Katot tarafından anot tarafına suyun geçmesi de söz konusu olabilir. Bu durum katot tarafındaki su konsantrasyonunun anot tarafındakinden fazla olmasıyla gerçekleşebilir. Konsantrasyon farkından dolayı suyun katottan anot tarafına difüzyonu gerçekleşir. Ancak bu olay membranın tamamen nemlendirildiği bir durumda görülebilir.

Su katot yüzeyinde iki durumdan dolayı bulunabilir: birincisi katot tarafında reaksiyon sonucu su üretilmesi, diğeri daha önce belirtildiği gibi ile birlikte anot tarafından taşınan su molekülleridir. Su birikmesi katot yüzeyinden taşınan su debisinin üretilen miktardan az olması durumunda gerçekleşir. Fazlalık su reaktantların reaksiyon bölgesine ulaşmasına engel olur. Suyun tahliyesi katot reaktant gazının katot yüzeyinden ya da GDL içinden buharlaşan suyu taşınması ile sağlanabilmektedir. Gaz difüzyon tabakası suyun katot yüzeyinden etkili bir şekilde çekilmesine ve buna müteakip buharlaşmasına izin veren bir yapıya sahiptir. GDL veya GDL/membran ara yüzeyi suyun tahliyesini kolaylaştırmak için genellikle su sevmez bir malzemeyle kaplanır (Larminie and Dicks, 2003). Ancak yüksek akım değerlerinde bu uygulama da su tahliyesi için yeterli olmamaktadır.

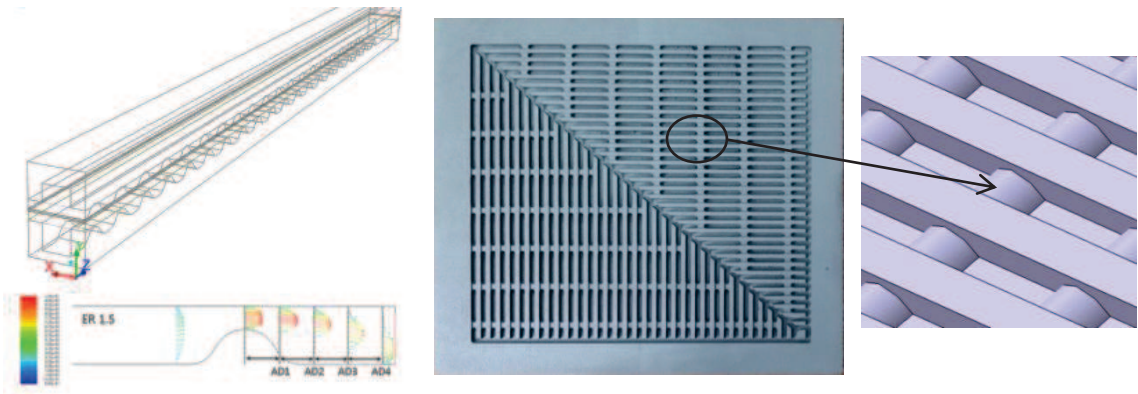
Katot giriş veya çıkış bölgelerinde su birikmesi görülebilir. Girişte reaktant en yüksek konsantrasyon değerine sahiptir ve reaksiyon kinetiği ile belirlenen reaksiyon hızı da benzer şekilde yüksek olabilecektir. Hücre içinde aktif yüzey üzerinde homojen bir reaksiyon hızı arzu edilen bir durumdur.

Katot tarafında tüketilecek yeterli oksijenin gönderilmiş olduğundan emin olmak için yüksek bir akış hızı sağlamak yaygın bir uygulamadır ve bu şekilde reaksiyona bağlı

olan oksijen tüketimi minimuma indirilmiş olur. Fakat bu duruma en yüksek katot stokiyometri oranında bile nadiren ulaşılabilir. Katot akış kanalları boyunca daima oksijen miktarında bir azalma olacaktır. Katot çıkışında her zaman buhar fazında su birikmesi görülmektedir ve buna ek olarak da suyun buharlaşma kabiliyeti çıkışta azalmaktadır. Sonuç olarak su birikmesi suyun buharlaşmamasından dolayı katot çıkışında gerçekleşebilmektedir.

Su yönetiminin bu hassas denge gereksiniminden dolayı bu konuda birçok çalışma yapılmıştır. Yakıt hücresi içinde su birikmesi halen çözümlenmiş değildir ve bu sorunu ortadan kaldırmak için araştırmalar devam etmektedir. Bu tez çalışmasında bitki yaprak damar profilleri grafit akış plakalarına uyarlanarak homojen akım dağılımı elde edilmiştir. Bu bölümde ise bu geliştirmeye ek olarak akış kanalları içine akış engelleyici bloklar yerleştirilerek, reaktif gazları (hidrojen ve oksijen) gaz difüzyon tabakasına doğru yönlendirmek ve gazların elektrotlara ulaşmasını hızlandırmak için uygulanan bir çalışmadır. Her ne kadar bu yöntem gazlar için bir direnç oluşturmakta ve pompalama güç kaybını artırmakta ise de yakıt hücresi performansını %15-20 civarında artırarak bu olumsuz etkiyi bertaraf etmektedir.

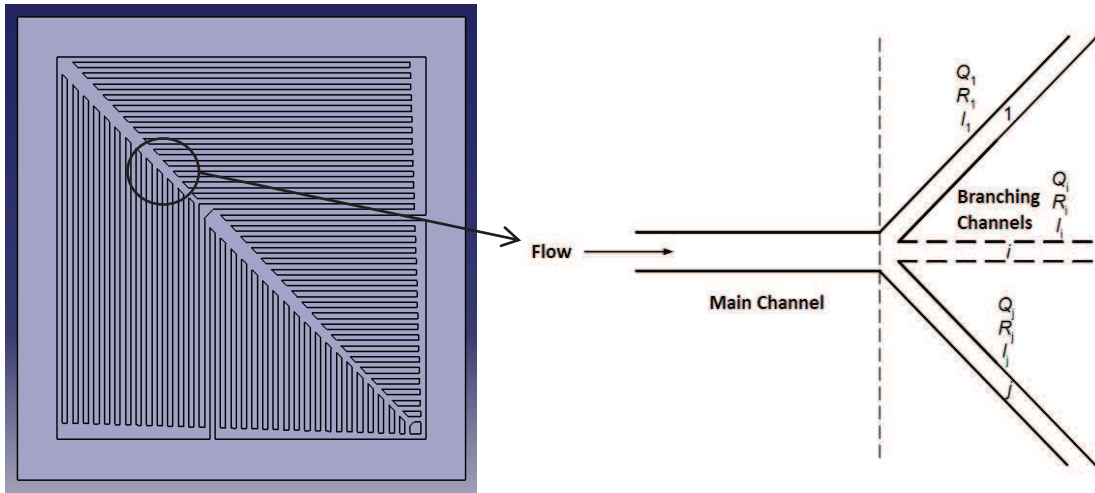
Ayrıca hücre içerisinde üretilen sıvı su, engellerin üzerinde kalan daraltılmış kesit sayesinde, kısılma etkisine uğramakta (Şekil 3.8.) ve hücre içinden daha verimli sıvı su tahliyesi sağlamaktadır.



Şekil 3.8. Akış kanalı içindeki yarı silindirik blokların akışa etkisi (Seong-Ho Han vd., 2014) ve (sağda) Akış kanalları içine yerleştirilmiş engelleyici bloklar (kanal derinliği 1mm, engel yüksekliği iki tasarımda 0,5 ve 0,8mm olarak değişmektedir)

3.2.4. Murray kanununa göre üretilen kanal tasarımı

Murray yasası, dolaşım sistemindeki sıvıların metabolizmaya minimum enerji sarf edilerek dağıtılması esasına dayanmaktadır. Bu durumda dolaşım sistemlerindeki damarların dallanma işlemi, akışa en az direnç gösterecek şekilde gerçekleşmektedir (Guo ve ark., 2014). Murray yasası detaylı olarak referanslarında incelenmiştir (Sherman, 1981; Barber ve Emerson, 2010; Painter ve ark., 2006). Yasa, minimum enerji tüketimi ile dolaşım işleminin sağlanması için ana kanallardan sonra dallanan yavru kanallar (Şekil 3.9.) arasındaki matematiksel oranın aşağıdaki gibi olduğunu ifade eder (Denklem 3.1). Deneysel çalışmamızda kullanılan akış kanalı tasarımlarından birisi de bu yasadaki matematiksel oranlar gözetilerek oluşturulmuştur. Dolaşım sistemlerindeki bu mucizevi oranın yakıt hücresi içindeki akış kanallarına uyarlanması durumunda, hücre performansına nasıl bir etki yapacağı sorusuna cevap aranmıştır. Bölüm 3.2.2.'de gerekli bilgiler verildiği için bu bölümde detaya girilmemiştir.



Şekil 3.9. Bitki yaprak damarlarında görülen dallanma, Murray Kanunu

$$r_p^3 = r_{d1}^3 + r_{d2}^3 + \dots + r_{dn}^3 \quad (3.1)$$

r_p : Ana kanal yarıçapı

r_{d1}, r_{d2}, r_{dn} : Yavru kanal yarıçapları

3.3. Membran Elektrot Birleşimi Hazırlama

Yakıt hücrelerinde reaksiyonların oluşabilmesi için reaksiyon aktivasyon enerjilerini azalacak katalizörlere ihtiyaç duyulur. Katalizörler genel reaksiyonda gözükmeyip sadece ara basamaklar oluşmasını sağlayıp bu reaksiyonların daha kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır. PEM tipi yakıt hücrelerinde katalizör malzemesi olarak genellikle nadir bulunan metaller, yaygın olarak da platin kullanılmaktadır. Daha çok katalizör tanesinin reaksiyona girmesini sağlamak amacıyla katalizörler bir destek malzemesi üzerinde dağıtılırlar. Katalizör olarak kullanılacak malzemeyi elde etmek için kullanılan başlangıç malzemeleri arasından en kolay iyonlaşan ve içinde en az istenmeyen iyonlardan bulunduran başlangıç malzemesi tercih edilmelidir. Platin için hegzakloroplatinik asit başlangıç malzemesi ideal bir başlangıç malzemesidir. MEA hazırlık sürecinde Dr. Furkan Dündar'ın doktora tezinden istifade edilmiştir (Dündar, 2011).

3.3.1. Destek malzemesinin hazırlanması

Bu çalışmada karbon esaslı malzemelerden olan Vulcan XC-72 karbonu katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır (Şekil 3.10.). Vulcan XC-72'nin birçok iyi özellikleri olmasına rağmen zamanla korozyona uğrayabilmektedir. Bu yüzden destek malzemesinin dayanıklılığını arttırmak için karbon-silika kompozit destek malzemesi kullanılmıştır. Sol-jel metoduyla elde edilen silika, karbon ile karıştırılarak yüksek yüzey alanlı kompozit bir destek malzemesi elde edilmiş, karbon yüzeyinin modifikasyonu için yüzeyi çok ince bir silika (SiO_2) tabakası ile kaplanmıştır.



Şekil 3.10. Destek elemanı olarak Vulcan XC-7

C-SiO₂ kompozit destek malzemesi hazırlanmasında Vulcan XC-72 karbonu ve silika başlangıç malzemesi olarak Tetra Methyl Ortho Silikat (TMOS) kullanılmıştır. Vulcan XC-72 karbonun iyice ıslatılması için etanol solüsyonu kullanılmıştır. 1g Vulcan XC-72'ye 60 ml etanol-su solüsyonu (3:2) eklenmiştir. Bu karışıma manyetik balık eklenip çok hızlı bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım 1 saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

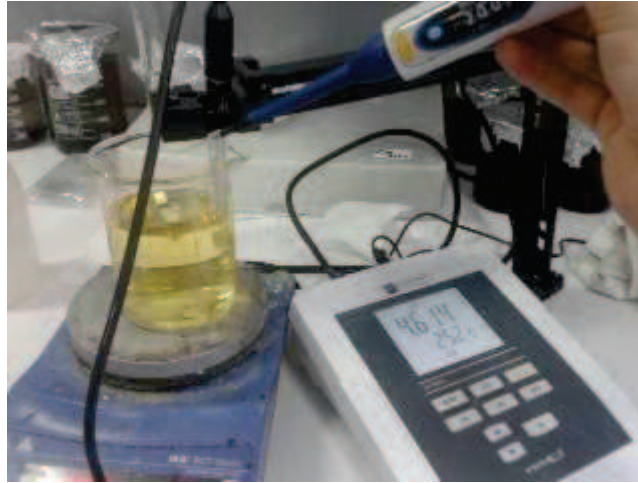
Karışıma son olarak 40ml su eklendi ve karışım ağzı kapalı olarak 96 saat boyunca karışması için manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Hazırlanan solüsyonlar vakum ile Whatman 50 filtre kâğıdı kullanılarak süzölmüştür. Süzöntü 3 kez etanol su karışımı ile yıkanmıştır. Daha sonra filtre kâğıdının üzerinde kalan süzöntü vakumlu etüvde 2 saat kadar kurutulmuştur. Kurutulan malzeme havanda dövülerek ve 60'lık elekten geçirilerek ince toz halinde destek malzemesi elde edilmiştir. Elemeyi hızlandırmak için vortex kullanılmıştır.

3.3.2. Katalizör sentezi

Platin başlangıç malzemesi olarak hegzakloro platinik asit ($H_2PtCl_6 \times 6H_2O$) kullanılmıştır. Toz halinde temin edilen platin başlangıç malzemesinin sulu çözeltisi hazırlanmıştır. 1 g $H_2PtCl_6 \times 6H_2O$ 'nin üzerine su eklenerek 0,5L'lik sulu çözeltisi hazırlanmıştır. İndirgeyici ajan olarak sodyum bor hidrür ($NaBH_4$) kullanılmıştır. 50

ml $H_2PtCl_6 \times 6H_2O$ çözeltisine 100 ml su ve manyetik balık eklenip manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Buna seyreltilmiş amonyum hidroksit (NH_3OH) eklenir. Çözeltinin pH'ı 5.0 oluncaya kadar amonyum hidroksit eklenmeye devam edilir (Şekil 3.11.).

Bu karışım manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken destek malzemesi ve indirgeyici ajanın çözeltileri hazırlanır. 50mg destek malzemesine 10 ml etanol-su (2:3) karışımı eklenmiştir. Bu karışıma manyetik balık eklenip karışım 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda, 10 dakika ultrasonik banyoda ve 1 dakika ultrasonik homojenleştiricide karıştırılır. 5 mg $NaBH_4$ 'e 13ml su eklenip hazırlanan sulu çözelti buzdolabına yerleştirilir.

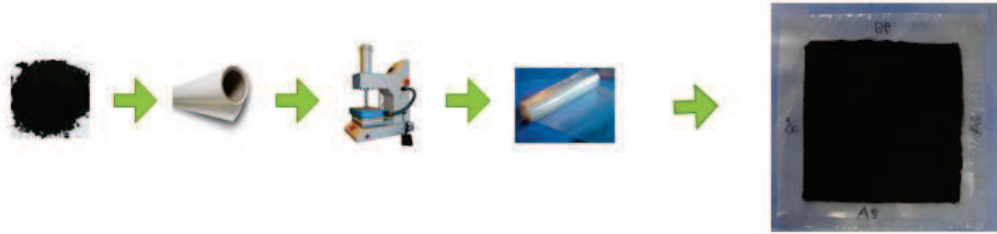


Şekil 3.11. 50 ml $H_2PtCl_6 \times 6H_2O$ çözeltisinin pH değerinin ayarlanması

Çözelti yeterince soğuduktan sonra destek malzemesinin içinde bulunduğu çözelti ile karıştırılır. Bu karışım ultrasonik banyoda buzlu suyun içerisinde 10 dakika karıştırılır. Ultrasonik karıştırıcıda çözeltiler karıştırılırken çözeltinin ısınmamasına dikkat edildi. Karışım son olarak 1 dakikalığına yine buzlu su içerisinde ultrasonik homojenleştiricide karıştırılır. Hazırlanan destek malzemesi ve indirgeyici ajan içeren çözelti, manyetik karıştırıcıda çok hızlı bir şekilde karıştırılan pH'ı 5.0 olan platinik asit çözeltisine bir anda eklenir. Çözelti 1 dakika hızlı karıştırıldıktan sonra hemen 1 dakikalığına ultrasonik banyoya yerleştirilir. Bundan sonra çözelti bir kenara ayrılarak kararlaşması beklenir. Bunun için en az 3 saat beklenmelidir. Bekleme sonrası çözelti vakumla Whatman 50 süzgeç kâğıdından geçirilir. Süzgeç

kağıdında kalan kalıntı 3 kez etanol-su (2:3) karışımı ile yıkanır. Süzgeç kâğıdının üzerinde kalan süzüntü vakumlu etüvde 2 saat kurutulur. Kurutulan malzeme havanda dövülerek ve 60'lık elekten geçirilerek ince toz halinde katalizör elde edilmiştir. Elemeyi hızlandırmak için vortex kullanılmıştır.

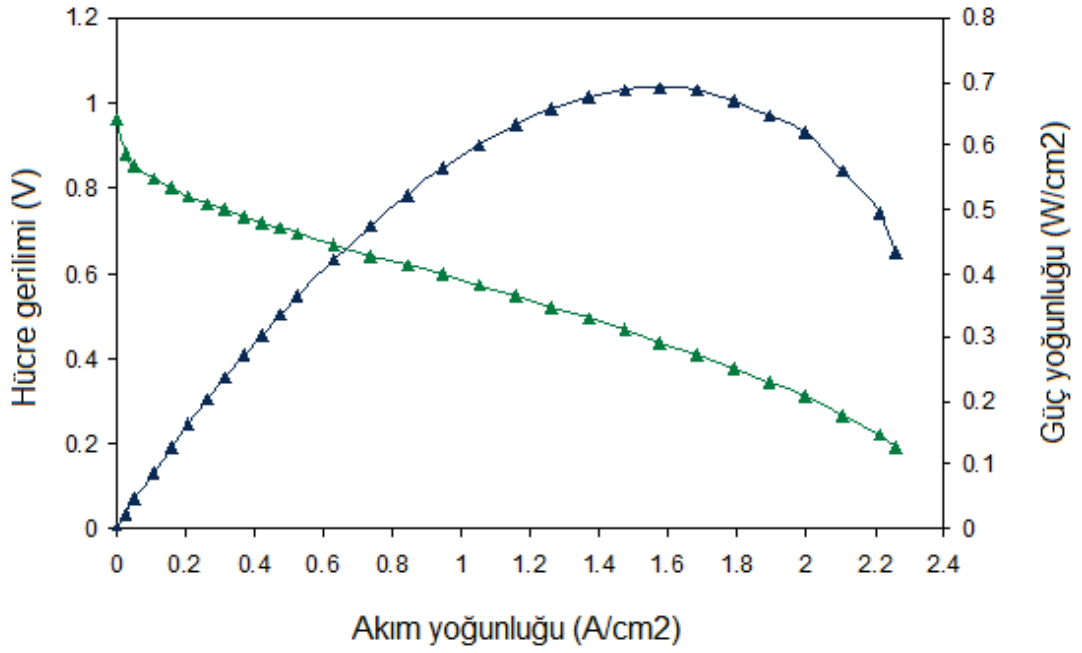
Bu tez çalışmasında taşıyıcı kâğıt metodu ile MEA hazırlanmıştır. Katalizör mürekkebi ilk önce PTFE kâğıt üzerine kaplanmıştır. Daha sonra sıcak baskı kullanılarak teflon kâğıdı üzerindeki katalizörün membrana geçmesi sağlanmıştır (Şekil 3.12.).



Şekil 3.12. MEA hazırlanmasında kullanılan taşıyıcı kâğıt metodunun şematik gösterimi

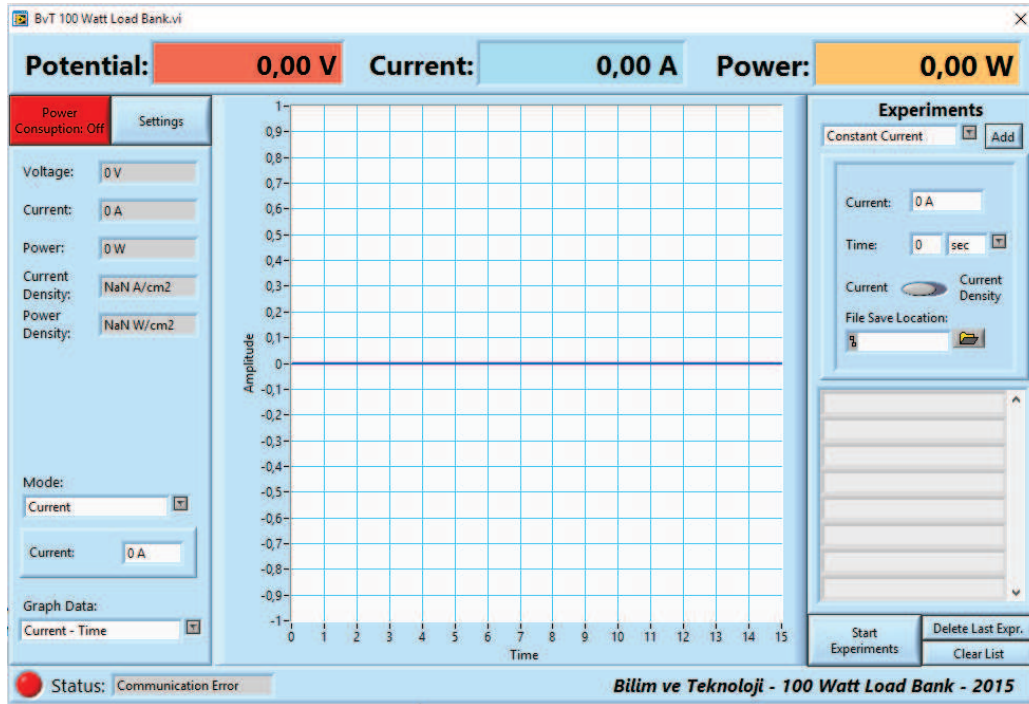
3.4. Performans Testleri

Yakıt hücresi performansını belirlemenin en ideal yolu, hücreden çekilen akım değerine karşılık hücre geriliminin gözlemlenmesi ve akım yoğunluğu-gerilim grafiklerinin oluşturulmasıdır. Aynı zamanda yakıt hücresi akım yoğunluğu ile güç yoğunluğu da performans kıyaslaması yapmak için kullanılan grafik türlerindedir.



Şekil 3.13. Tipik bir i-V ve i-W grafiği

Şekil 3.13.'te tipik bir yakıt hücresi akım yoğunluğu-hücre gerilimi ile akım yoğunluğu-güç yoğunluğu verilmiştir. Bu tez kapsamında iyileştirilmesi düşünülen su yönetimi konusunda, yaptığımız tasarımların yakıt hücresi performansını nasıl etkilediğini, yüksek akım yoğunluğu bölgesindeki grafiğin eğimi ile yorumlayabiliriz. Bu bölgelerde doğrusala yakın bir şekilde azalan gerilim değerinin aniden düşmeye başlaması, kütle transfer kaybı olarak adlandırılmaktadır. Dolayısıyla standart serpantin tasarımda gerçekleşen kütle transfer kaybını, özgün tasarımlarımız ile kıyaslayarak, su yönetimi konusunda yapılan geliştirme i-V eğrileri aracılığıyla incelenebilecektir.



Şekil 3.14. Programlanabilir elektronik yük ara yüzü

Programlanabilir elektronik yük ara yüzü Şekil 3.14.'te görülmektedir. Bu program vasıtasıyla yakıt hücresinin istenilen akım veya gerilim değerinde çalıştırılması mümkün olmaktadır. Sabit akım, sabit gerilim, değişken akım ve değişken gerilim seçenekleri ile hücre gerçek koşullarda olduğu gibi çalıştırılmaktadır. İstenilen süre aralıklarında ve akım-gerilim artışları ile yakıt hücresi performansını değerlendirilebileceği veriler elde edilmektedir.

3.5. Sabit Akım Deneyleri

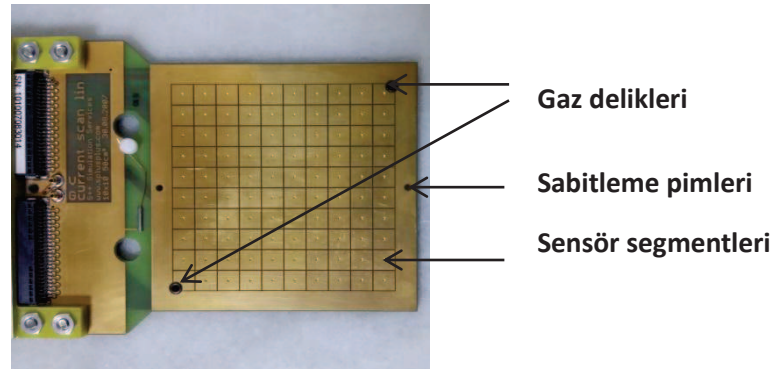
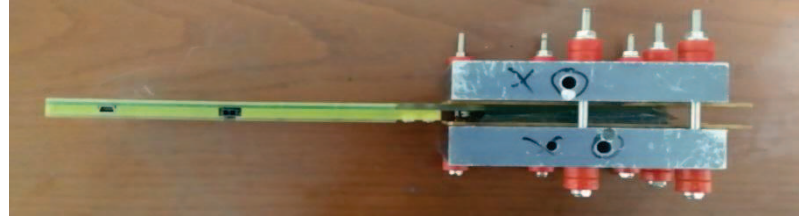
Yakıt hücresinin i-V eğrileri ile yapılan performans analizlerine ek olarak sabit akım deneyleri de yapılmıştır. Bu deneylerde yakıt hücresi belli akım değerlerinde eşit sürelerde çalıştırılmaktadır. Bu çalışmada dört farklı akım değeri seçilmiş, her akım değerinde yakıt hücresi beş dakika bekletilmiştir. 10A, 20A, 30A ve 40A değerlerinde gerçekleştirilen deneylerde amaç, test süresi boyunca yakıt hücresi geriliminin gözlemlenmesidir. Akım değerinin değişmesiyle yakıt hücresi içinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon hızı, dolayısıyla sıvı su üretim miktarı değişecektir. Üretilen su akış kanalları vasıtasıyla tahliye edilecek, aynı zamanda reaktant gazlar da kanallar vasıtasıyla elektrot yüzeylerine gönderilecektir. Yakıt

hücresi akış kanallarının sıvı suyu tahliye edebilme kabiliyetine bağlı olarak, hücre içinde su birikmesi gerçekleşecek veya su başarılı bir şekilde dışarıya tahliye edilecektir. Yakıt hücresi içinde su birikmesi durumunda, gazların katalizör partikülleri ile teması engellenecek ve hücre geriliminde düşüş gözlenecektir. Hücre geriliminin davranışı, akış kanal tasarımının su yönetimi konusundaki etkinliğini ortaya koymuş olacaktır.

3.6. Akım ve Sıcaklık Dağılım Ölçümleri

Yakıt hücrelerinin belli bir aktif alanı bulunmaktadır. Bu alan her bir noktası üzerinde reaktant basınç ve konsantrasyonu homojen olmalıdır. Yani reaktant gazlar tüm elektrot yüzeyine eşit miktarda dağıtılmalıdır. Standart serpantin ve paralel tasarımlarda bu homojenlik yakalanamamaktadır. Bu tez çalışması kapsamında üretilen özgün akış kanallarına sahip grafit plakalar reaktant dağılımını optimize etmek üzere tasarlanmıştır.

Akış dağılımının homojen olması, aktif alan üzerinde her noktadan eşit akım çekilmesi demektir. Bu şekilde membran ve katalizör ömrü uzamakta ve aktif alan verimli bir şekilde kullanılmış olmaktadır. Yakıt hücresinin elektrot yüzeyinde üretilen elektrik akımının dağılımını ölçmek için S++ Simulation Services firmasından temin edilen akım dağılım kartı “Current scan lin” kullanılmıştır. Bu cihazın yüzeyinde 10x10 bölüntüye sahip akım ve sıcaklık ölçümü yapabilen sensörler bulunmaktadır. Bu sensörler hücrenin aktif alanının, yani elektrot yüzeyinin her santimetre karesinden ne kadar akım üretildiğini görselleştirmektedir. Akım üretilen noktalarda ısı üretimi de söz konusu olacağından, sıcaklık ölçümleri de iki veya üç boyutlu grafikler ile görsel hale getirilmektedir. Şekil 3.15.’te akım/sıcaklık dağılımı ölçüm kartı ve yakıt hücresine monte edilme şekli görülmektedir.



Şekil 3.15. Akım-sıcaklık ölçüm kartı ve yakıt hücresine bağlantı şekli

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

Bu tez çalışmasında doğadaki bitki yaprak damar yapısından esinlenerek tasarlanan akış kanallarının, reaktant dağıtımına etkisi ve kanal içindeki akış engelleyici blokların su tahliyesine etkisi incelenmiştir. Yapılan tasarımların amaçlanan hedeflere ulaşip ulaşmadığını gözlemlemek amacıyla yakıt hücresi performans testleri, sabit akım deneyleri ve akım dağılım ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.1. Performans Test Sonuçları

Yakıt hücresi performansını analiz etmek için, hücreden çekilen akıma karşın gerilim değerlerinin belirlenip grafikler vasıtasıyla farklı operasyon şartlarında veya farklı bileşen tasarımlarında elde edilen sonuçların karşılaştırmak en yaygın yöntemdir. Bu bölümde tez çalışması kapsamında yapılan deneysel performans sonuçları verilecektir. Ayrıca performans farklılıklarının sebepleri tüm detayları ile incelenecektir.

4.1.1. Operasyon koşullarının etkisi

İlk olarak deneysel düzeneğin ve ölçüm cihazlarının doğru ve tutarlı ölçüm yaptıklarını ispatlamak ve daha sonraki deneylerin yapılacağı optimum deney şartlarını tespit etmek için, literatürde daha önceden yapılmış operasyon şartları ile ilgili standart bir dizi deney yapılmıştır. Bu sonuçlar beklendiği gibi davranış göstererek, kurulan deneysel düzeneğin sağlıklı bir şekilde çalıştığını ortaya koymuştur. Aşağıda operasyon şartlarının yakıt hücresi performansına etkisi incelenmiştir.

4.1.1.1. Stokiyometri etkisi

Yakıt hücrelerinde stokiyometri; hücreden çekilen anlık yük miktarı için gerekli yakıt miktarı olarak tanımlanır. Rakamla ifade edecek olursak, yakıt hücresinin bir birim akım değeri üretmesi için on birim gaz gerekiyor ve hücreye on birim gaz veriliyor olsun. Bu durumda stokiyometrik değer 1 olmuş olur. Benzer şekilde hücreye yirmi birim gaz verilirse, stokiyometri 2 denilir. Anot ve katot için stokiyometrik değer ayrı ayrı ifade edilir. PEM tipi yakıt hücrelerinde, belli bir akım değeri için gerekli hidrojen ve oksijen miktarları Faraday yasası (4.1) ile bulunabilir.

$$i \times t \times A = n \times z \times F \quad (4.1)$$

i akım yoğunluğunu, A/cm^2

t süreyi, sn

A elektrot yüzey alanının, cm^2

n mol sayısını

z reaksiyondaki elektron sayısını

F ise Faraday sabitini

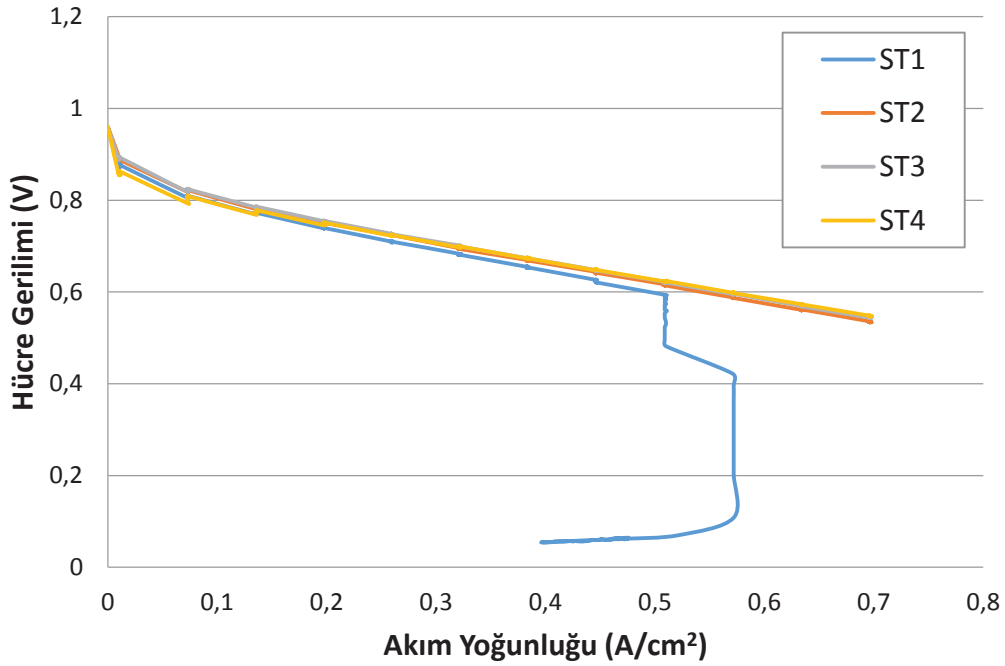
ifade etmektedir. Akım yoğunluğu yerine, denklem (4.2) ifadesi koyulursa;

$$H \quad L \quad (4.2)$$

anot ve katot tarafları için gerekli yakıt miktarları denklem 4.3 ve 4.4 ile bulunabilir.

$$F_g \text{ b p m } H \frac{M}{z F} \quad (4.3)$$

$$F_{i q g} h \frac{M}{z F} \frac{16 - z h e \cdot l d}{6} \quad (4.4)$$



Şekil 4.1. Stokiyometri değerinin hücre performansına etkisi

Tablo 4.1. Stokiyometri oranı için operasyon koşulları

Operasyon sıcaklığı (K)	333
Operasyon basıncı (bar)	1,5
Anot stokiyometrisi	1, 2, 3, 4
Katot stokiyometrisi	1, 2, 3, 4
Bağıl nem (%)	100
Sıkıştırma torku (Nm)	1,6

Şekil 4.1.'de anot ve katot için eşit tutulan stokiyometri değerinin yakıt hücresi performansına etkisi görülmektedir. Deneyler standart serpantin kanal tasarımı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve deneylerin yapıldığı operasyon koşulları Tablo 4.1.'de verilmiştir. Sonuçlardan anlaşıldığı üzere, anot ve katot stokiyometrisi 1 değerinde, yüksek akım yoğunluğu değerlerinde hücre gerilimi oldukça düşmektedir. Gerek katot tarafında üretilen suyun tahliye zorluğu, gerekse reaktantların aktif bölgeye iletim veriminden ötürü yakıt hücrelerinde stokiyometri (özellikle katot stokiyometrisi) 1 değerinde yüksek tutulmalıdır. Diğer stokiyometri değerlerinde

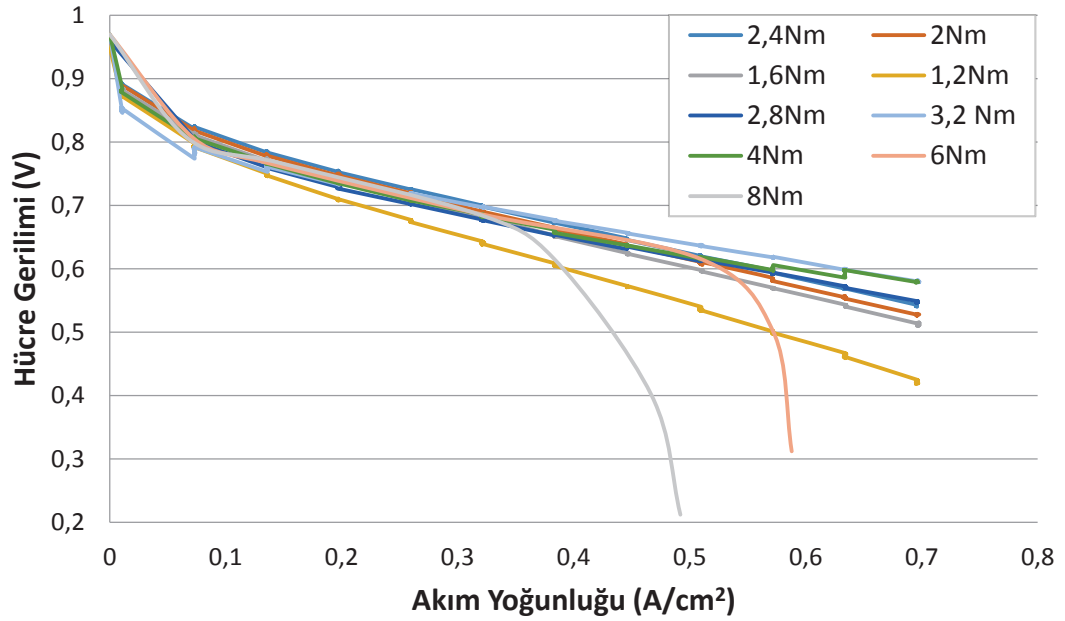
performans oldukça yakındır. Bu tez kapsamındaki deneylerde, yukarıdaki sonuca dayanarak anot ve katot stokiyometri değerleri 2 olarak alınmıştır.

4.1.1.2. Sıkıştırma basıncının etkisi

Yakıt hücresi kompresyon değerinin de performansa etki ettiği de bilinen bir gerçektir. Bu etkiyi incelemek için farklı sıkıştırma değerlerinde performans testleri yapılmıştır. Tablo 4.2.'de bu operasyon şartlarını ve sıkıştırma değerleri verilmiştir.

Tablo 4.2. Sıkıştırma torkunun etkisi için operasyon koşulları

Operasyon sıcaklığı (K)	333
Operasyon basıncı (bar)	1,5
Anot stokiyometrisi	2
Katot stokiyometrisi	2
Bağıl nem (%)	100
Sıkıştırma torku (Nm)	1,2 – 1,6 – 2,0 – 2,6 – 3,2 – 4 – 6 – 8



Şekil 4.2. Sıkıştırma torkunun hücre performansına etkisi

Sıkıştırma basıncının yüzey temas direnci ve gözeneklilik arasında iki zıt etkisi bulunmaktadır;

1. Yüksek sıkıştırma basıncı düşük temas direnci sağlar
2. GDT gözenekliliği artan sıkıştırma basıncı ile azalır

Bu etkilerden temas direncinin azalması hücre iç direncini dolayısıyla dirençsel kayıpları azaltırken, gözenekliliğin azalması ise sistem verimini azaltmaktadır. Yüksek temas direncine sahip omuz bölgesi için düşük sıkıştırma basınçlarında yüzey temas direnci hayati bir önem taşımaktadır. Ancak yüksek sıkıştırma basınçlarında bu tarz bir yüzey ve karbon GDT için temas direnci azalmaktadır. Bu durumda ise güç yoğunluğunun tespit edilmesinde GDT deformasyonu çok önemli bir etkiye sahip olmaktadır.

Bu analizler sonucunda bir yakıt hücresi için optimum sıkıştırma basıncının uygulanması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Güç yoğunluğu artan sıkıştırma kuvveti ile direnç kayıplarının etkisinin GDL gözenekliliğinden kaynaklanan etkilerden küçük olduğu durumda azalmaktadır.

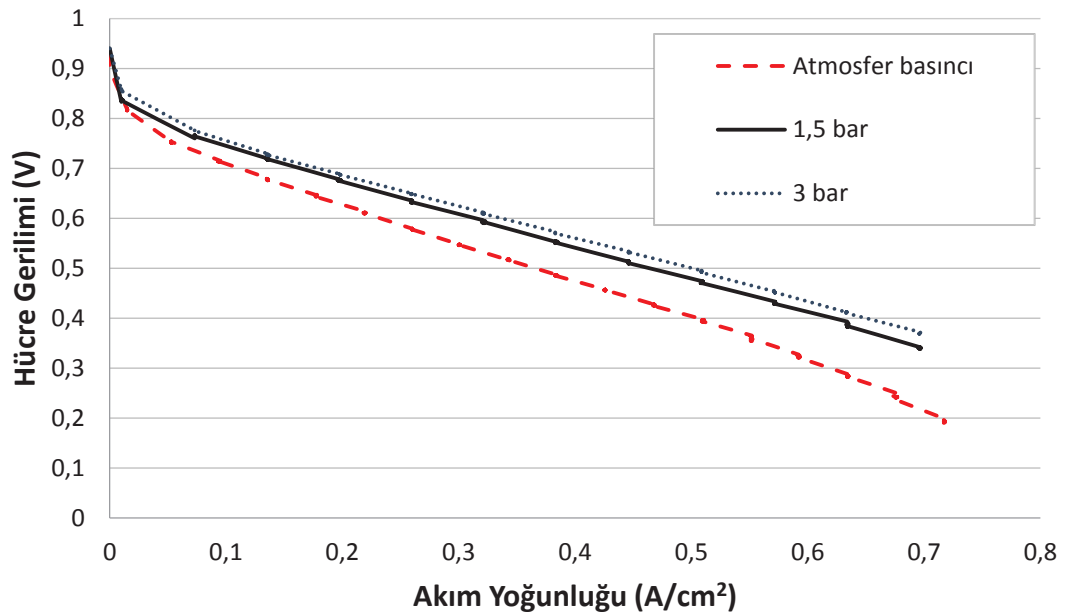
Akım yoğunluğu-güç eğrisindeki maksimum güç yoğunluğuna karşılık gelen akım yoğunluğu, dirençsel kayıp bölgesinin eğimine bağlıdır. Dirençsel kayıp bölgesinin eğimi, sıkıştırma kuvvetinin etkilediği kontak direnci ve transfer direnci tarafından kontrol edilmektedir.

Şekil 4.2. hücrenin değişen sıkıştırma torkları (1,2 - 8 Nm) altındaki polarizasyon eğrisini göstermektedir. Bu tork değerleri 3 farklı polarizasyon bölgesi meydana getirmiştir. Şekilde görüldüğü üzere hücrenin 1,2 – 4 Nm e kadar sıkıştırılması performansı artırırken, daha yüksek kompresyon değerleri performansta ani düşümlere sebep olmuştur. Gözlemlenen düşümler düşük akım yoğunluğu değerlerinde (aktivasyon bölgesi) az olmasına karşın, yüksek akım yoğunluğu değerlerinde (direnç ve kütle transfer kayıpları bölgeleri) oldukça yüksektir. Güç artışı en çok 1,2 – 1,6 Nm arasında gerçekleşmiştir. Sıkıştırma miktarı 8Nm ye

artarken akım yoğunluğundaki maksimum değişim kütle transfer kaybı bölgesinde gerçekleşmiştir.

4.1.1.3. Operasyon basıncının etkisi

Operasyon basıncının performansa etkisi Şekil 4.3.'te incelenmiştir. Atmosfer basıncında çalışan yakıt hücresinin performansı düşüktür. 1,5 bar ve 3 bar değerlerinde performansın birbirine daha yakın olduğu görülmektedir. Basıncın yakıt hücresi tersinir gerilimine etkisi daha önceki bölümlerde, Denklem 2.25'te açıklanmıştır. Yüksek basınçta yakıt hücresini çalıştırmak performansı olumlu etkiler fakat pompa kayıplarını da artırır. Bu çalışmada 1,5 bar operasyon basıncı tercih edilmiştir.

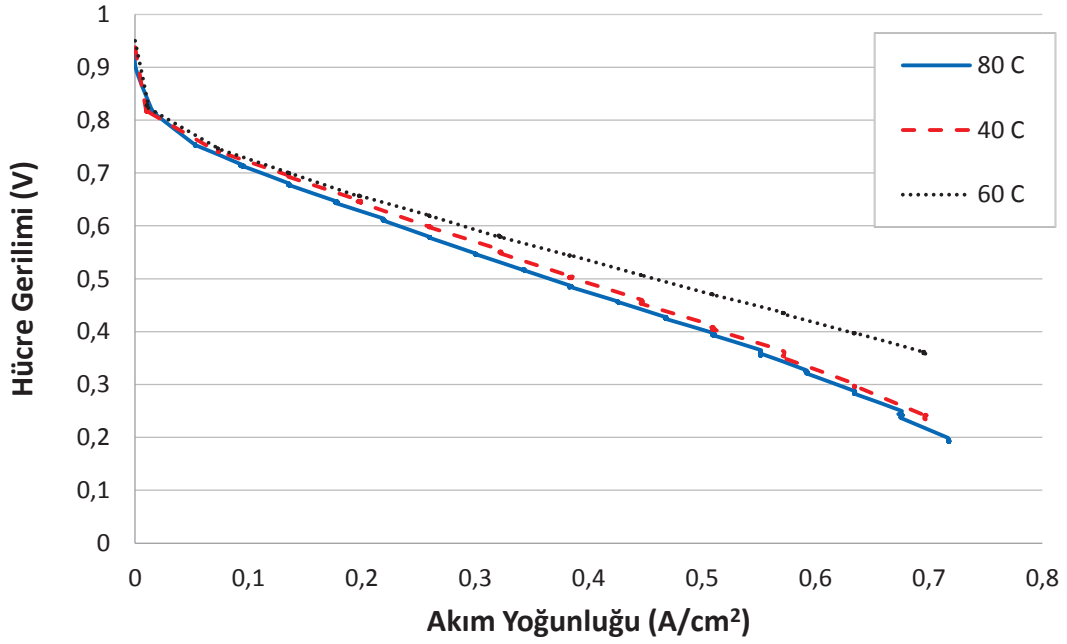


Şekil 4.3. Operasyon basıncının performansa etkisi

4.1.1.4. Operasyon sıcaklığının etkisi

Yakıt hücrelerinde çalışma sıcaklığı performansı önemli ölçüde etkiler. Çalışma sıcaklığının artması ile performansın arttığı bilinen bir olgudur. Sıcaklık artışı ile beraber Gibbs serbest enerji değişimi azalsa da, kayıpların azalıyor olması nedeni ile

yakıt hücresi gerilimi artmaktadır. Yani belirli bir aralık için sıcaklık artışı ile birlikte gerilim de artış göstermektedir. Artan sıcaklık ile sistem içinde elde edilebilecek termal enerji de artmaktadır. Bu etki denklem 2.19'de açıklanmıştır. Şekil 4.4.'te sıcaklığın 40°C'den 60°C'ye artışı ile performans artmıştır. Ancak 80°C'de durum tersine dönmüş ve performans düşmüştür.



Şekil 4.4. Operasyon sıcaklığının etkisi

Gerçekte durum biraz daha karmaşıktır. Yüksek gerilim kaybı söz konusu olduğunda sıcaklığın artması akım yoğunluğunu düşürür. Bu etkiyi denklem 4.5 ile açıklayabiliriz;

$$i = i_0 e^{anF\eta_{aktivasyon}/(RT)} \quad (4.5)$$

Eğer sıcaklık ile ilgili ifadeleri bir araya getirir ve sıcaklıktan bağımsız ifadelere de A dersek;

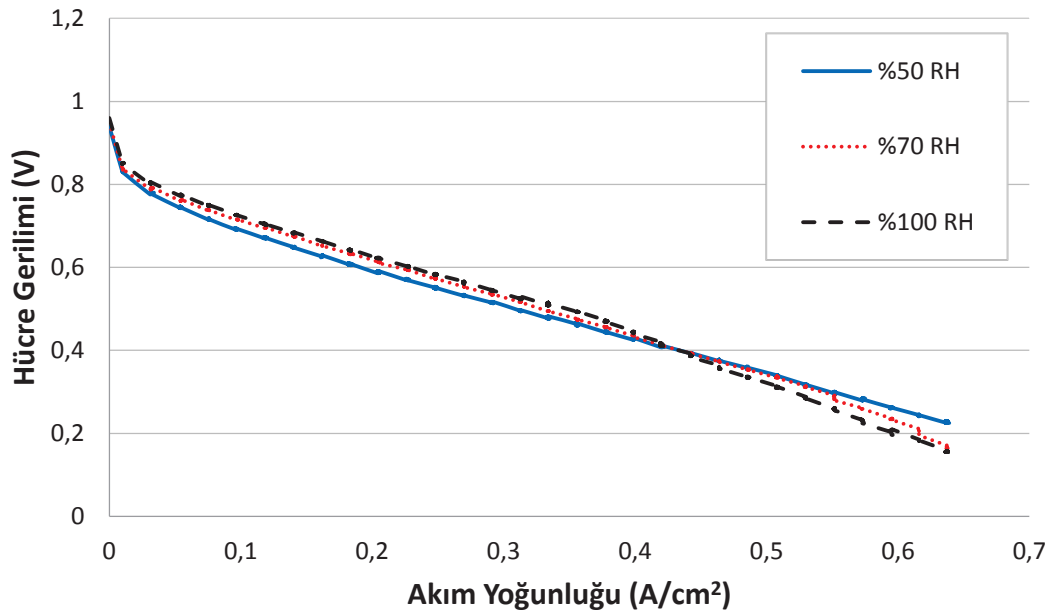
$$i = A e^{-\Delta G/(RT)} e^{anF\eta_{aktivasyon}/(RT)} \quad (4.5)$$

elde edilir. Denklem 4.5 ile akım yoğunluğunun (i), $\alpha nF\eta_{aktivasyon} < \Delta G$ olduğu durumda artan sıcaklık ile arttığı söylenebilir. Fakat $\alpha nF\eta_{aktivasyon} > \Delta G$ durumunda ise akım yoğunluğu i , artan sıcaklık ile azalacaktır. Diğer bir deyişle aktivasyon gerilim kaybı seviyesi $\Delta G/\alpha nF$ ifadesinden daha yüksek olduğu durumlarda, sıcaklığın artırılması performansı daha fazla arttırmamakta, tersine akım yoğunluğunu düşürmektedir.

Bu önemli sıcaklık etkisi, bu çalışmada olduğu (Şekil 4.4.) gibi nadiren deneysel olarak görülebilmektedir. Operasyon sıcaklığının artırılması ile elde edilen diğer avantajlar ile genellikle bu etki bastırılmaktadır. Yine de elektrokimyasal sürecin ne kadar karmaşık olduğunu gözler önüne sermektedir. Deneysel bulgular ışığında, performans testlerinin 60°C’de yapılması uygun görülmüştür.

4.1.1.5. Reaktant bağıl neminin etkisi

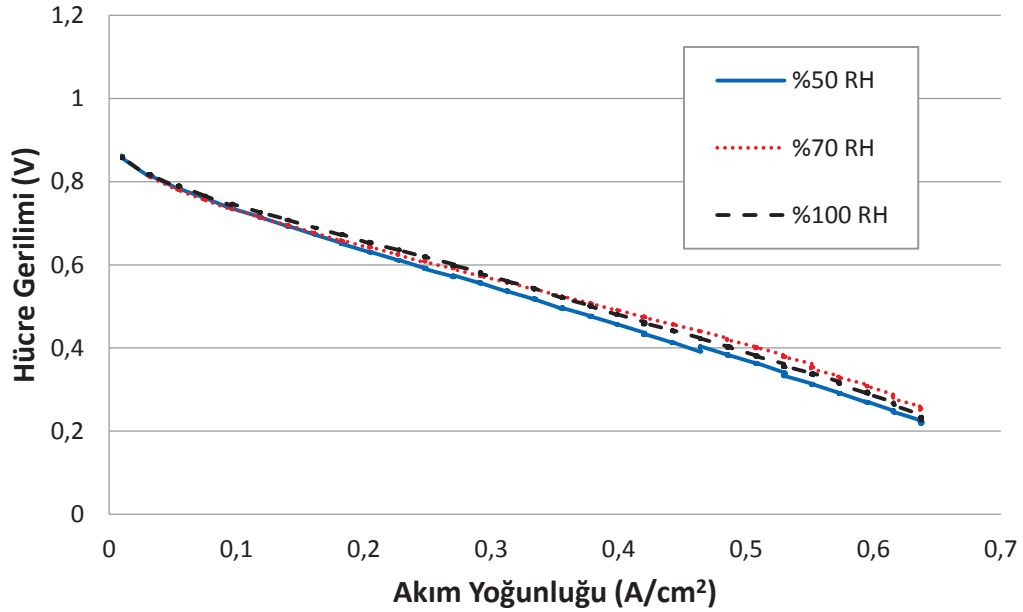
Bağıl nem de yakıt hücresi performansını etkileyen önemli bir parametredir. Polimer membranın iyon iletim mekanizmasının verimli bir şekilde çalışması için membranın yeterince su molekülleri ile doldurulması gerekmektedir. Şekil 4.5.’te serpantin tasarım ile yapılan ölçüm sonuçlarında görüldüğü gibi 0 – 0,4 A/cm² gibi düşük akım yoğunluğu bölgelerinde, bağıl nem oranına göre performans %100 > %70 > %50 şeklindedir. Yakıt hücresi içinde düşük su üretimi olan aktivasyon ve direnç kayıpları bölgelerinde yüksek nem miktarı, membranın iyon iletim katsayısını artırmaktadır. İyon iletimindeki artış ile reaksiyon hızı ve dolayısıyla yakıt hücresi performansı artmaktadır. İletim direncinin, artan membran nemi ile azalması, düşük akım yoğunluğu bölgelerinde performansın iyileşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 4.5. Serpantin tasarımda bağıl nemin hücre performansına etkisi

Ancak akım yoğunluğu arttıkça hücre içinde üretilen sıvı su miktarı artmaktadır. Artan akım ile %100 bağıl neme sahip reaktantlar hücre içindeki su miktarını artıracığından, mevcut su reaktant gazların aktif alana ulaşmasını zorlaştırmaktadır. 0,5 A/cm² ile 0,7 A/cm² değerleri arasında ise hücre performansı bağıl neme göre %50 > %70 > %100 halini almaktadır. Yüksek akım yoğunluğu bölgelerindeki bu gerilim kaybını azaltmak için su yönetimi iyileştirilmelidir. Bu tezin amaçlarından birisi de sıvı su tahliyesini verimli hale getirmektir.

Şekil 4.6.'da farklı bağıl nem değerlerine göre yaprak tasarımının performansı görülmektedir. Şekil 4.5.'te verilen sonuçlar ile aynı şartlarda yapılan deneylerde performans düşük akım yoğunluğu bölgelerinde aynı davranışı göstermektedir. Su yönetimi ve reaktant dağıtımının önemli hale geldiği yüksek akım yoğunluğu bölgelerine gelindiğinde sonuç değişmektedir. Bağıl nemin artmasıyla bu bölgelerde performans düşmesinin aksine %50 bağıl neme göre daha yüksek gerilim değeri gözlemlenmiştir. Bu sonuç serpantin tasarıma göre yüksek akım yoğunluğu bölgesinde daha üstün performans gösteren yaprak tasarımının, su tahliye performansındaki gelişmeyi göstermektedir.



Şekil 4.6. Yaprak tasarımıda bağıl nemin hücre performansına etkisi

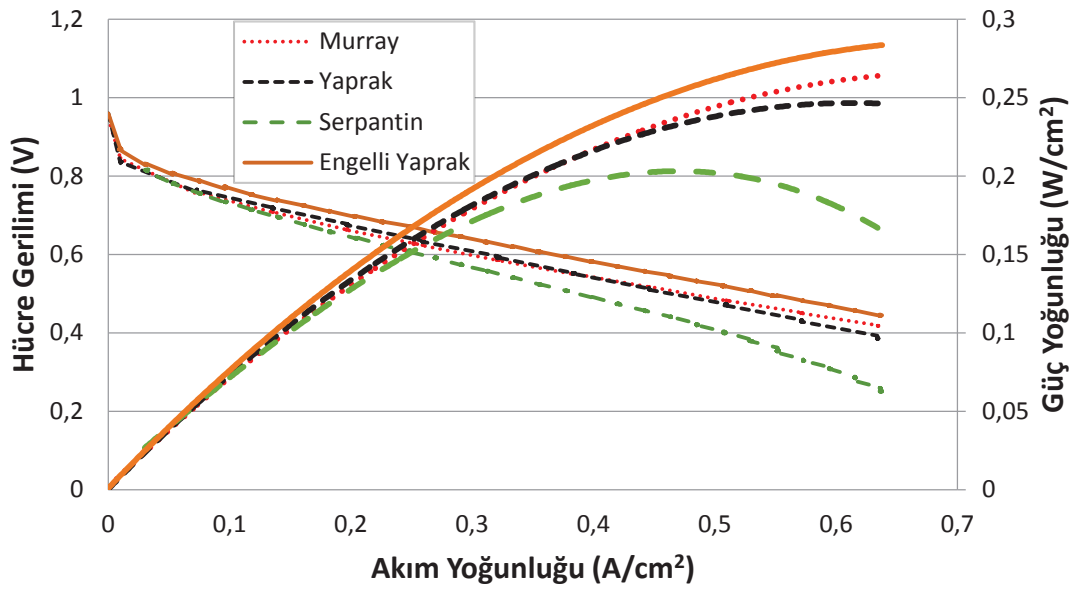
Yukarıdaki açıklamalar doğrultusunda, bu tez kapsamında tasarım ve üretimi yapılan özgün kanal tasarımlarının performans testleri Tablo 4.3.'te verilen operasyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7.'de Yaprak, engelli yaprak, Murray ve standart serpantin tasarımlarının performans kıyaslaması görülmektedir. Sonuçlar 60°C hücre sıcaklığı, 1,5 bar çalışma basıncı, 100% bağıl nem, 1,6 Nm sıkıştırma torku ve anot katot eşit olmak üzere 2 stokiyometrik değerlerinde elde edilmiştir.

Yaprak ve Murray tasarımları standart serpantin tasarımından daha iyi performans göstermişlerdir. Bu fark bilhassa 0,4 A/cm² değerinden sonra daha belirgin görülmektedir. Düşük akım yoğunluğu bölgelerinde (<0,4 A/cm²) akış kanal tasarımının performansa önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Çünkü bu bölgelerde gerçekleşen kayıplar Bölüm 2.1.7.'de açıklandığı gibi aktivasyon ve direnç kayıplarıdır. Fakat yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde reaksiyon sonucu hücre içinde daha fazla reaksiyon gerçekleştiği için üretilen sıvı su miktarı da artar. Dolayısıyla üretilen suyun tahliyesini daha iyi sağlayan akış tasarımı daha yüksek performans göstermektedir. Ayrıca reaktantların aktif bölge üzerinde daha homojen dağıtılması ile yaprak ve Murray tasarımları, serpantin tasarımından daha iyi

performans sonucu vermiştir. Maksimum güç yoğunluğu açısından incelendiğinde serpantin tasarıma göre 10-15% gibi bir güç yoğunluğu artışı söz konusudur. Murray tasarımı da yaprak tasarımına göre daha üstün görülmektedir. Yaprak tasarımının tüm kanal genişlik ve yükseklikleri 1mm olarak işlenmiştir. Ancak Murray tasarımında durum farklıdır. Bu tasarımda dallanan kanalların daralma oranı Bölüm 3.2.4'te açıklanmıştır. Bu daralma oranı ile yakıt hücresi içindeki konsantrasyon kayıpları bir nebze olsun azalmakta ve yaprak tasarıma göre daha yüksek güç değerleri elde edilebilmektedir.

Tablo 4.3. Şekil 4.7. için operasyon ve deney koşulları

Operasyon sıcaklığı (K)	333
Operasyon basıncı (bar)	1,5
Anot stokiyometrisi	2
Katot stokiyometrisi	2
Bağıl nem (%)	50-70-100
Sıkıştırma torku (Nm)	1,6
Hücre akım aralığı (A)	0 - 40
Akım artış miktarı (A)	2
Akım artma periyodu (s)	40



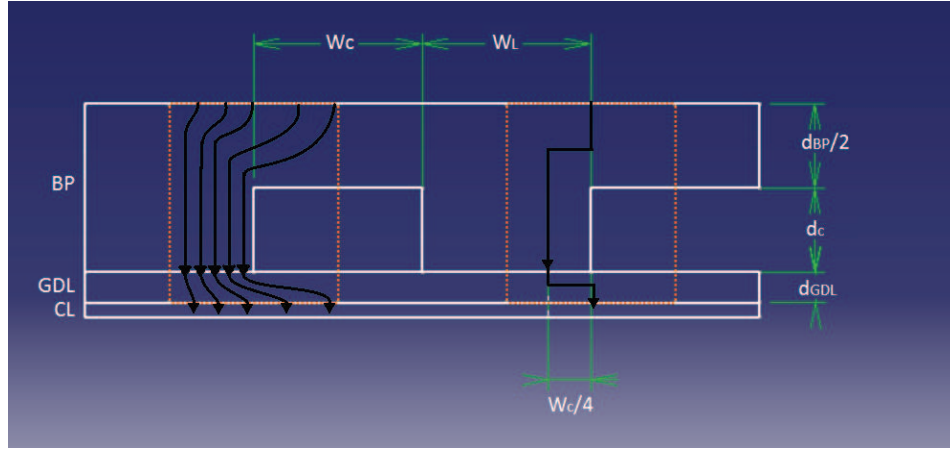
Şekil 4.7. Yaprak, engelli yaprak, Murray ve standart serpantin tasarımlarının performans kıyaslaması

4.1.1.6. Akış kanal tasarım sınırlamaları

Murray tasarımının performansı yaprak tasarımına göre daha iyi olmasına karşın uygulamada bu tasarım yüzünden bazı problemlerle karşılaşmıştır. Genellikle kaburga – kanal oranını belli bir oranın altına indirmek (azalan w_L ve artan w_C) mekanik engellerden dolayı sınırlandırılmaktadır. Mekanik engellemelerden kast edilen GDL'nin kırılması ve membranın geniş akış kanalı içine doğru sehim yapmasıdır. Membranın yaptığı sehim miktarı aşağıdaki matematiksel ifade (Denklem 4.6) ile elde edilir;

$$d_{\text{MEA,max}} = \frac{0.032(1-\nu^2)}{t^3\left(\frac{1}{b^4} + \frac{1}{L^4}\right)} \times \frac{P}{E} \quad (4.6)$$

ν Poisson oranı, P basınç ve E ise Young modülüdür. Ayrıca t membran veya membran elektrot birleşimi (MEA) kalınlığı, b kanal genişliği ve L kanal boyudur (mm). Kanal boyutları ile ilgili parametreler Şekil 4.8.'de tanımlanmıştır. Tablo 4.4.'teki parametreler kullanılarak Şekil 4.9. elde edilir.



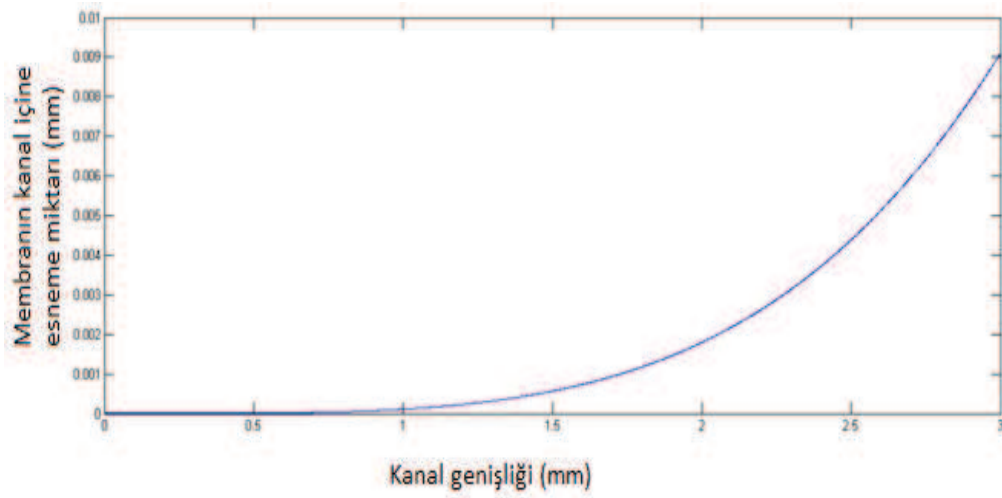
Şekil 4.8. Denklem (1) - (4) için boyut tanımlamaları

Tablo 4.4. Denklem 4.6. için parametreler

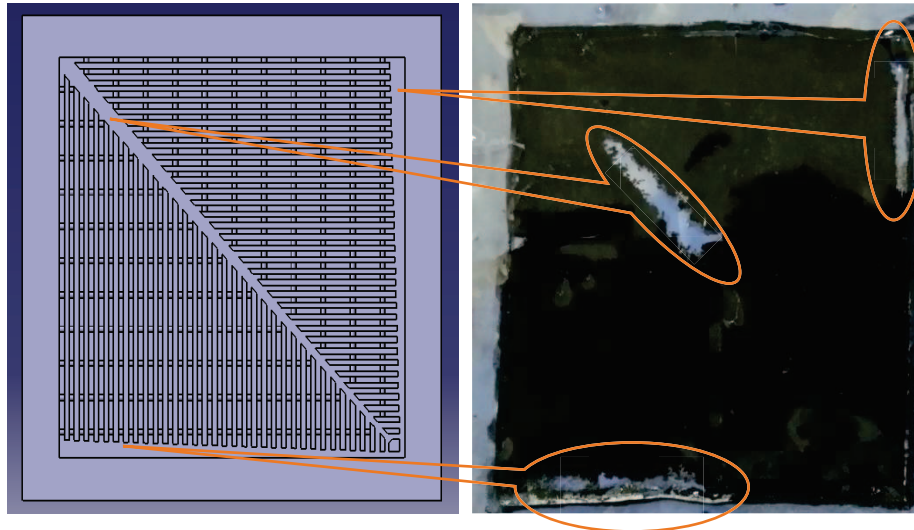
Parametre	Değer	Birim
v	0.3	-
P	101.325	kPa
E	210×10^6	kPa
t	0.05	mm
L	34.7	mm

Artan kanal genişliği ve dolayısıyla azalan kaburga genişliği $L_{toC} = \frac{w_L}{w_C}$ oranı azalmaktadır. Membran altındaki mekanik destek azalmakta, sıkma torku ile uygulanan basınç ile GDL ve MEA akış kanalları arasında BP vasıtasıyla sıkıştırılmaktadır ve MEA kanal içine daha fazla eğilim yapmaktadır. Şekil 4.9.'da görüldüğü gibi kanal genişliğinin değeri 2mm'yi aşmaya başlaması ile sehim miktarı üstel olarak artmaya başlamaktadır. Bu oran 1,5mm altındaki kanal genişliğinde lineere yakındır.

Murray tasarımında giriş kısmında kanal genişliği 3 mm, çıkış kısmında ise 1 mm'dir. Kanal genişliği girişten çıkış yönüne doğrusal olarak azalmaktadır. Yukarıda açıklandığı gibi membranın 3 mm kanal genişliği bölgelerindeki yüksek sehminden dolayı deforme olduğu Şekil 4.10.'da görülmektedir. Yapılan matematiksel hesaplamaların ve deneysel çalışmanın sonucunda kanal genişliğinin belli bir değer üzerine çıkarılmasının membran deformasyonuna sebep olduğu saptanmış ve bundan sonraki kanal tasarımlarında bu durum göz önüne alınarak deneysel numuneler hazırlanmıştır.



Şekil 4.9. Akış kanal genişliğinin membran sehmine etkisi



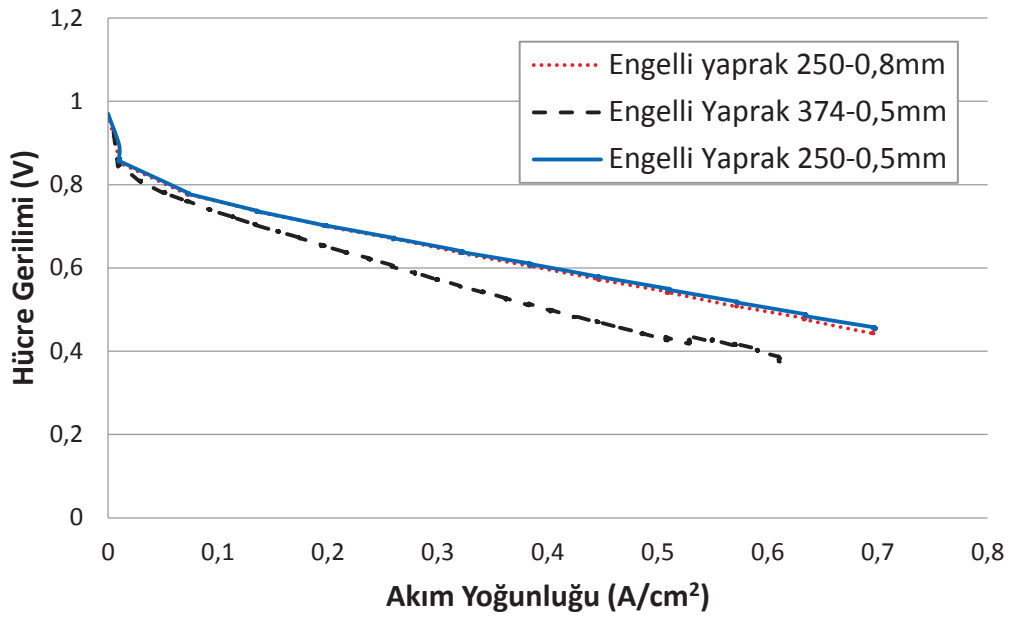
Şekil 4.10. Geniş kanalın sebep olduğu membran deformasyonu

Engelli yaprak tasarımının diğer tasarımlara göre oldukça yüksek performans göstermesi ve yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde ise gerilim değerindeki düşüşün oldukça az olması, bu tez kapsamında yapılan çalışmanın katkısı açısından sevindirici bir gelişmedir. Özellikle yüksek akım yoğunluğu bölgelerindeki yüksek performansın ancak hücre içinde üretilen suyun etkin bir şekilde dışarıya tahliyesi sebebiyle meydana geldiği görülmektedir. Daralan kısımlarda akışın hızlanması ile sıvı su damlacıklarının çıkışa doğru püskürtülmesi söz konusudur. Bu şekilde sıvı su tahliye işlemi daha başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Ayrıca akış kanallarındaki

engeller vasıtasıyla reaktant gazların GDL içine difüzyona zorlanması da reaksiyona giren molekül sayısını artırarak reaksiyon hızını etkilemektedir. Serpantin ve yaprak tasarımlarında yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde, yani konsantrasyon veya kütle transfer kayıplarının fazla olduğu bölgelerde hücre geriliminin düşmesi, engelli yaprak tasarımında ise bu düşüşün nispeten daha hafif olması, yapılan tasarımın su yönetimi üzerine olumlu bir etki yaptığının ispatıdır. Katot tarafında sah O_2 kullanılması, i-V ve i-P grafiklerindeki yüksek akım ve güç yoğunluğu bölgelerinde daha keskin düşüşleri engellemiştir. Katot tarafında hava kullanılması durumunda, serpantin tasarımının performansının bu bölgelerde daha keskin bir şekilde düşeceği şüphesizdir. Ayrıca serpantin tasarımın paralel tasarıma göre daha önceki 3.2.1 bölümünde açıklandığı gibi, su tahliye kabiliyeti daha yüksektir. Tez kapsamında yapılan tasarımların paralel veya ızgara tipi tasarımlar ile karşılaştırılması durumunda, daha büyük farkların ortaya çıkacağını söylemek yanlış olmayacaktır.

4.1.1.7. Engel boyut ve sayısının etkisi

Reaktantların GDL'ye difüzyonunu artırmak ve üretilen sıvı suyun akış kanalları içinden daha etkili tahliye edilmesini sağlamak amacıyla uygulanan engellerin boyut ve kanal boyunca sıklığının performansı nasıl etkilediği de incelenmiştir. Engeller yarı silindirik profilde üretilmiş ve iki farklı boyut (0,5-0,8mm) seçilmiştir. Ayrıca 50 cm^2 aktif alan yüzeyi için toplamda kanallar içinde 250 ve 374 adet olmak üzere iki farklı sayıda engel akış kanallarında uygulanmıştır. Engeller arasında sırası ile 8 ile 6 mm mesafe bulunmaktadır. Şekil 4.11.'de deney sonuçları görülmektedir.



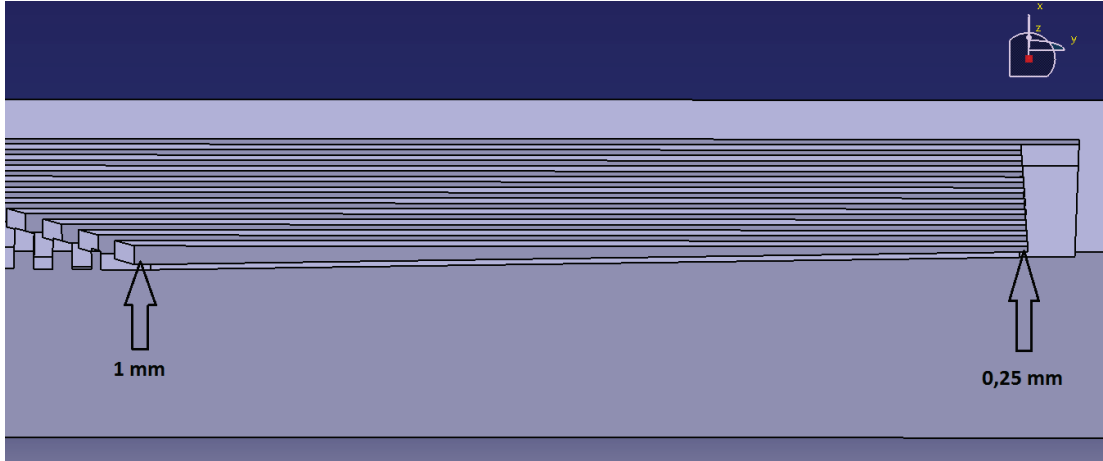
Şekil 4.11. Engel boyut ve sayısının performansa etkisi

Sonuçlar, engel boyutlarının yakıt hücresi performansına çok fazla etki etmediği yönündedir. Bu çalışmada uygulanan 0,5 ve 0,8mm'lik yarı silindirik blokların kullanıldığı akış kanallarına sahip grafit plakalar arasında i-V eğrisinde oldukça yakın gerilim ve akım değerleri görülmektedir. Ancak engel sayısında durum farklıdır. Sonuçlardan anlaşıldığı üzere engel sayısının 250'de 374'e çıkarılması ile performansta bir düşüş gözlemlenmiştir.

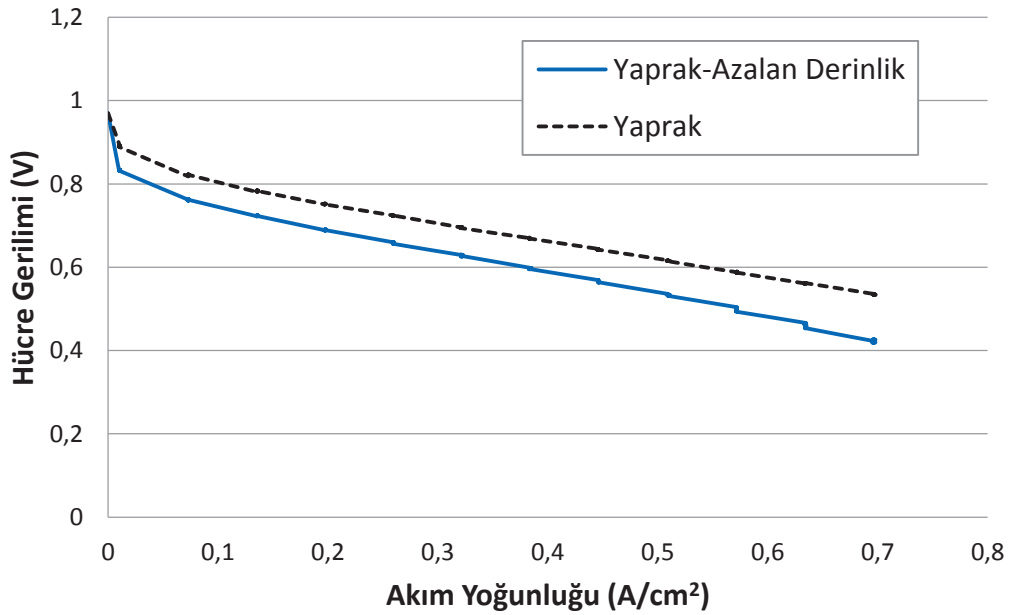
4.1.1.8. Daralan kanal kesitinin etkisi

Yakıt hücrelerinde reaktantların konsantrasyon ve basınçları giriş bölgelerinde yüksek, çıkış bölgelerine yaklaştıkça düşmektedir. Bu durumda giriş bölgeleri çıkışa yakın bölgelere nispeten daha fazla reaktant gazın GDL'ye difüzyonuna sebep olmakta ve dengesiz bir akım üretimine sebep olmaktadır. Dengesiz akım dağılımının dezavantajları daha önceki bölümlerde açıklanmıştır. Bu etkiyi ortadan kaldırmak için Şekil 4.12.'de görüldüğü gibi akış kanal derinliğinin girişten çıkış bölgelerine doğru azaltılmıştır. Bu uygulama ile giriş ile çıkış arasındaki basınç farkını azaltmak amaçlanmıştır. Tasarımda ana dağıtıcı kanal derinliği 1mm,

dallanan kanalların derinliği ise 1mm'den başlayarak 0,25mm'ye kadar düşmektedir. Tabanın girişten çıkış yönüne doğru %75 oranında yükseltilmesi sonucunda yakıt hücresinin davranışı Şekil 4.13.'te görülmektedir.



Şekil 4.12. Azalan akış kanal derinliği



Şekil 4.13. Kanal derinliğindeki değişimin performansa etkisi

i-V grafiğinden anlaşıldığı üzere yakıt hücresi performansı azalan derinlik uygulamasında, normal yaprak tasarımına göre daha düşüktür. Giriş ve çıkış reaktant gaz basınç ölçümlerinde basınç farkının daha az olmasına rağmen (Tablo 4.5) performansın daha kötü olmasının altında su yönetimi yatmaktadır.

Tablo 4.5. Kanal tasarımları için giriş-çıkış bölgeleri basınç düşme değerleri

Tasarım	Anot Giriş Basıncı	Anot Çıkış Basıncı	Katot Giriş Basıncı	Katot Çıkış Basıncı
Yaprak azalan derinlik	1,5 bar	1,3 bar	1,5 bar	1,4 bar
Yaprak	1,5 bar	1,1 bar	1,5 bar	1,3 bar
Serpantin	1,5 bar	0,7 bar	1,5 bar	0,8 bar

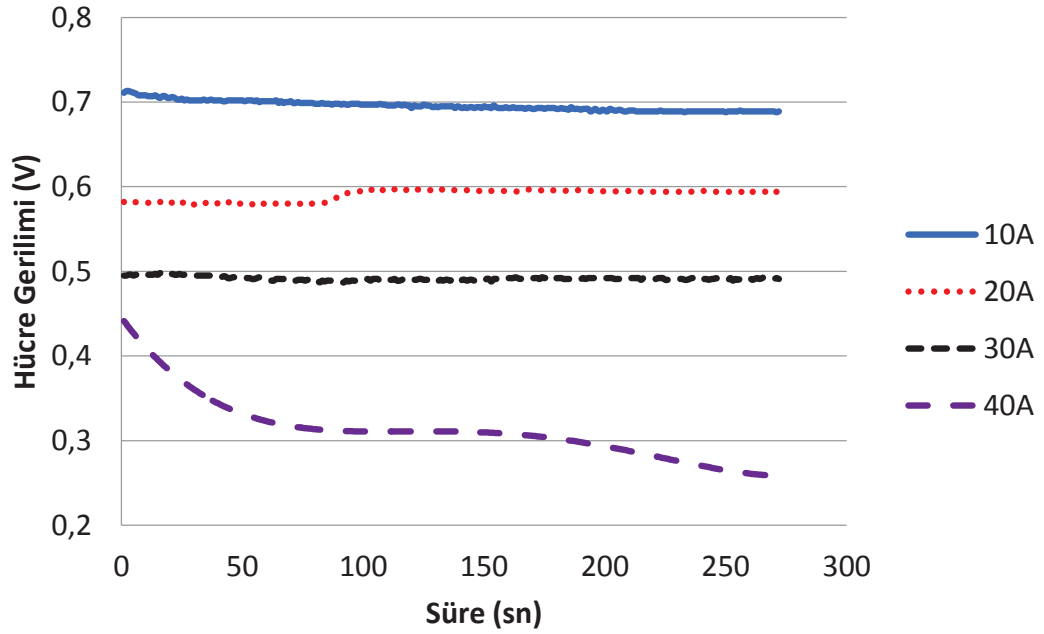
Giriş kısımlarında hızla tüketilen reaktantların çıkış bölgelerinde basınç ve konsantrasyonunun düşmesi, azalan derinlik uygulaması ile bertaraf edilmiştir. Ancak hücre içindeki suyun tahliyesi için geniş kanallara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durumda daralan kesit ile üretilen sıvı su kanal tabanı ile GDL arasında çıkışa yaklaştıkça daha fazla sıkışmaktadır. Dolayısıyla giriş bölgelerinde üretilen ve GDL içinden akış kanalına verilen su, çıkışa yakın bölgelerde daralan kesit ile GDL içine doğru tekrar itilmektedir. Bu su hareketi hem çıkış bölgelerindeki üretilen suyun kanallara yönlendirilmesine engel olmakta hem de geriden gelen suyun elektrot yüzeylerine geçmesine sebep olmaktadır. Su birikmesi olarak tabir edilen bu olay dolayısıyla etrafı su tanecikleri ile sarılan katalizör taneciklerinin, reaktant gazlar ile temas edememesi sonucu reaksiyon gerçekleşmemektedir. Bu durumda deney sonucunda da görüldüğü gibi performans düşmesi gerçekleşmektedir. Yüksek akım yoğunluğu bölgelerine gidildikçe performans farkı daha belirgin bir hal almaktadır.

4.2. Sabit Akım Deneyleri Sonuçları

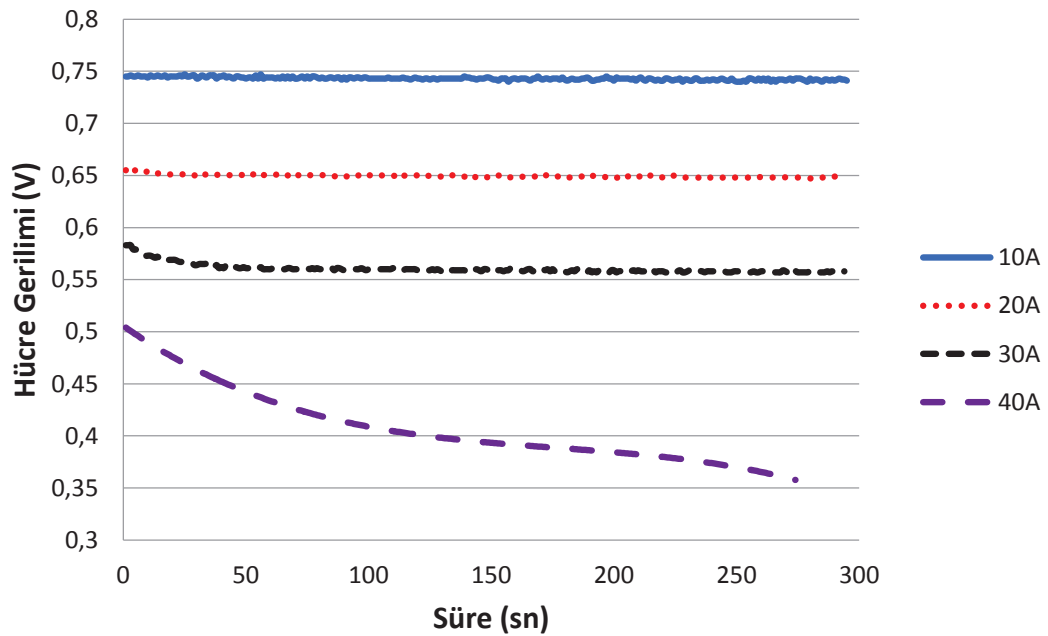
Sabit akım deneyleri, i-V ve i-P grafiklerinde elde edilen sonuçları, bilhassa akım yoğunluğunun $0,4 \text{ A/cm}^2$ değerinden büyük olduğu durumlarda ölçülen hücre değerlerini derinlemesine incelemek amacıyla yapılmıştır. Farklı tasarıma sahip hücreleri, belirlenen akım değerlerinde belli bir süre teste tabi tutarak, hücre gerilimindeki değişim gözlemlenmiştir. Gerilimdeki değişim bize akış kanal tasarımının su tahliye kabiliyetini detaylı bir şekilde anlatmaktadır.

Deneylerde standart serpantin tasarım, yaprak tasarımı ve engelli yaprak tasarımları kullanılmıştır. Üç tasarımın gerilim değerleri grafikler ile kıyaslanmıştır. Deneyler

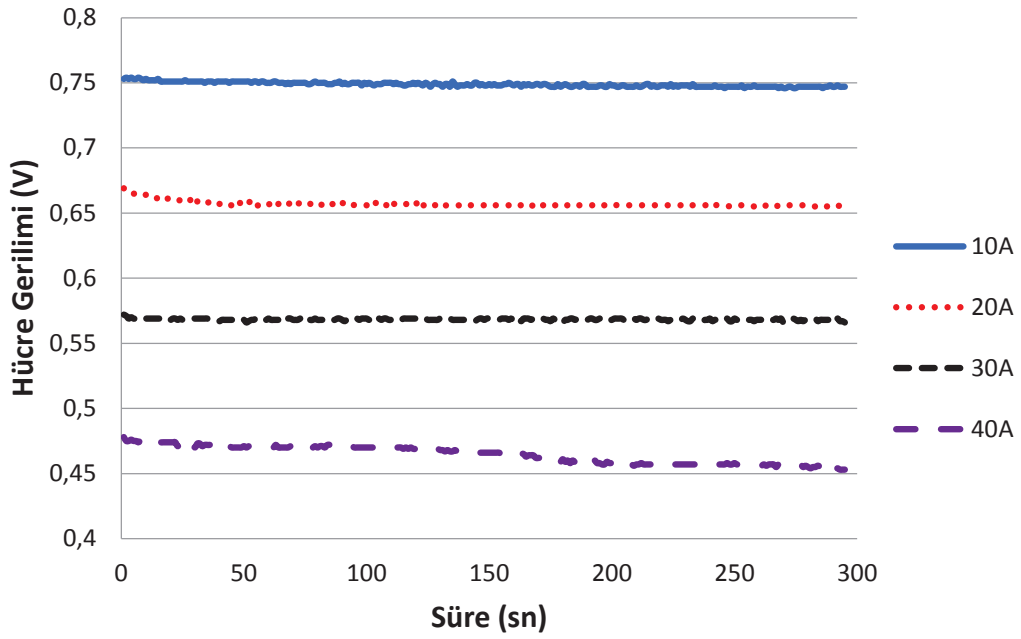
esnasında tüm tasarımlar için hücre sıcaklığı 60°C , bağıl nem 70, stokiyometri anot ve katot 2, sıkıştırma torku 1,6Nm ve geri basınç 1,5 bar olarak alınmıştır.



Şekil 4.14. Serpantin tasarım için sabit akım deneyi



Şekil 4.15. Yaprak tasarım için sabit akım deneyi



Şekil 4.16. Engelli yaprak tasarım için sabit akım deneyi

Şekil 4.14., 4.15. ve 4.16.'da sırası ile serpantin, yaprak ve engelli yaprak tasarımlarının sabit akım deneylerindeki davranışlarını göstermektedir. İlk olarak engelsiz yaprak tasarımı incelendiğinde 10, 20 ve 30A değerlerinde hücre geriliminin neredeyse sabit olduğu görülmektedir. Hücreden çekilen akım miktarı artırılıp $0,8A/cm^2$ değerine gelindiğinde ise yüksek akım yoğunluğu olan bu değerde hücre geriliminin 5 dakika içerisinde 0,5V değerinden 0,36V değerine düştüğü görülmektedir. Bu düşüşün sebebi, 40A gibi yüksek akım değerinde hücre içinde gerçekleşen reaksiyon hızı oldukça yüksek olması ve dolayısıyla katot tarafında üretilen sıvı su miktarının artarak hücre gaz akış kanallarını kısmen bloke etmesidir.

Fakat aynı durum serpantin akış kanal tasarımı için incelendiğinde 40A değerinde hücre gerilimi 0,45V değerinden 0,25 volta kadar düşmektedir ki bu gerilim hücrenin çalışması istenilmeyen bir gerilim değeridir. Dolayısıyla yapraktan esinlenen akış kanal tasarımının hücre içindeki suyu daha etkili tahliye ettiği gözlemlenmiştir.

Son olarak engelli yaprak tasarımının performansına bakacak olursak, sabit 40 amper değerinde 5 dakika içinde gerilim sadece 0,48 volttan 0,46 volta düşmüştür. 0,02 voltluk bu düşüşün standart serpantin akış kanalına göre 7 kat daha az olduğu

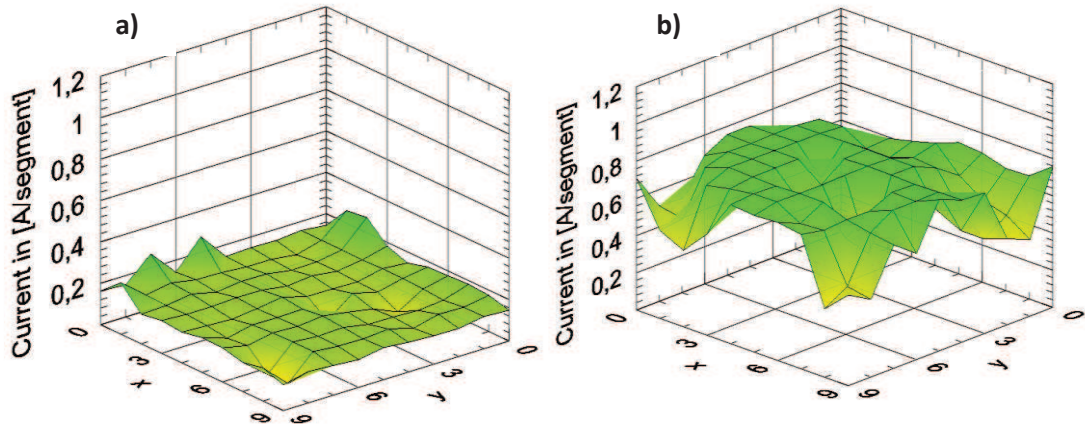
görülmektedir. Ayrıca engelsiz yaprak tasarımından da daha iyi performans göstermiştir. Sonuç olarak doğadaki yapraklarda bulunan dolaşım sisteminden esinlenerek tasarımı yaptığımız monopolar akış plakaları standart serpantin tasarımının çok daha üzerinde performans gösterdiği görülmektedir. Ayrıca yaprak kanalları içine yerleştirilen engel profillerinin hücre içinde üretilen sıvı suyu tahliye etmede oldukça başarılı olduğu açıkça görülmektedir.

4.3. Akım ve Sıcaklık Dağılım Ölçüm Sonuçları

PEM tipi yakıt hücrelerinde akım dağılımı üniform değildir. Yakıt hücresi elektrot yüzeyinin etkin bir şekilde kullanılabilmesi için reaktant gazların bu alanın tüm noktalarına homojen bir şekilde dağıtılması gerekmektedir. Ayrıca reaksiyon ürünü olan ve membranı nemlendirmesi gereken sıvı suyun fazlalık kısmının ise akış kanalları vasıtasıyla hücre dışına atılması gerekmektedir. Su yönetimi olarak adlandırılan bu olay daha önceki bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır.

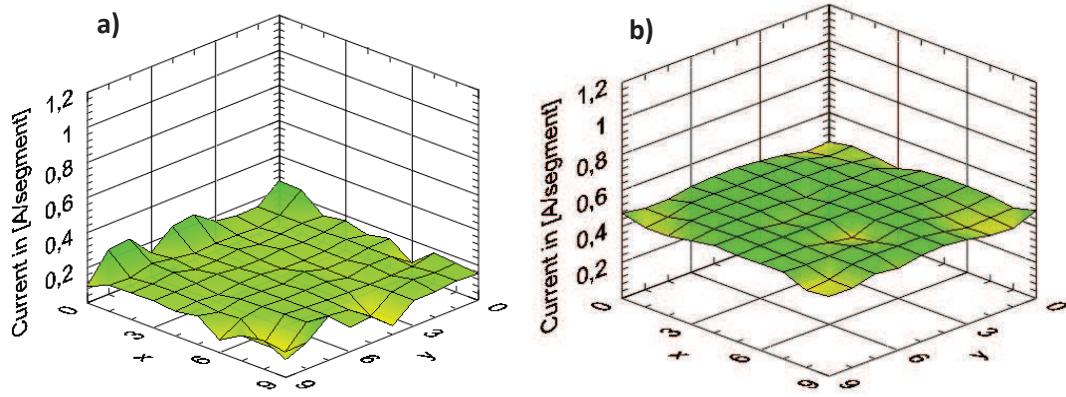
Tasarımı yapılan akış plakalarının yukarıda bahsi geçen görevi etkin bir şekilde yerine getirip getirmediğini anlamanın diğer bir yolu da elektrot yüzeyinde üretilen akımın görselleştirilmesidir. Bu şekilde tüm aktif yüzey üzerinde hangi noktalarda ne kadar reaksiyon gerçekleştiği yani akım üretildiği gözlemlenebilmektedir. Bu gözlem sonucunda akış kanal tasarımının reaktant dağıtım performansı ve su tahliye kabiliyeti gözler önüne serilmiş olmaktadır. Akım dağılım ölçümleri yerel elektrokimyasal reaksiyon şartlarının bir göstergesidir.

Bu tez çalışmasında hücre içine akışı rahatsız etmeyecek şekilde yerleştirilen akım dağılım kartı ile akım ve sıcaklık dağılım ölçümleri yapılmıştır. Yaprak tasarımı için elde edilen akım ve sıcaklık dağılımı ölçümleri yine standart serpantin tasarımın sonuçları ile kıyaslanmıştır.



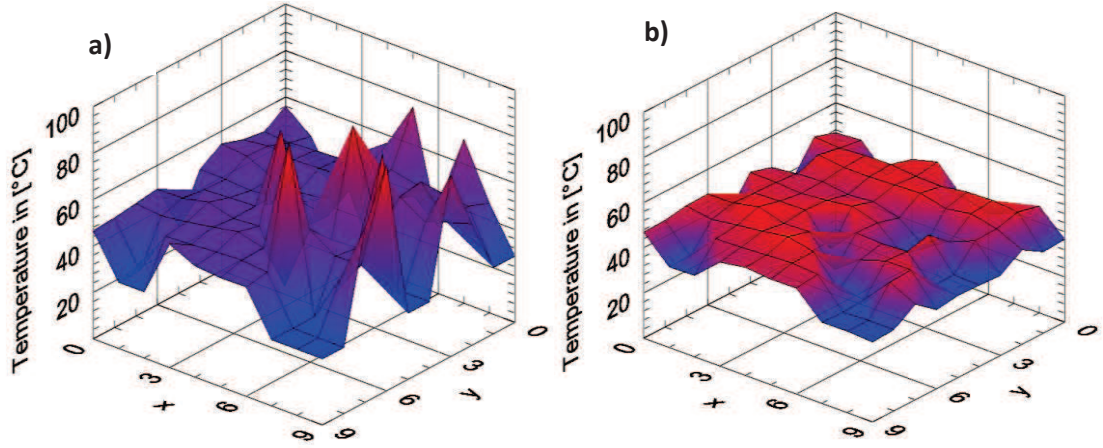
Şekil 4.17. Serpantin tasarım için farklı akım değerlerindeki akım dağılımı ölçümü

Şekil 4.17.'de serpantin tasarımın aktivasyon ve polarizasyon kayıplarının baskın olduğu bölgelerdeki akım dağılım ölçümleri görülmektedir. Düşük akım bölgesinde akım dağılımı homojene yakındır. Bu esnada hücreden 20A akım çekilmekte ve bu değer $0,4A/cm^2$ değerine karşılık gelmektedir. $50cm^2$ aktif alana sahip bir yakıt hücresi için bu değer oldukça düşüktür. Üretilen akımın düşük olması, daha az miktarda reaktantın reaksiyona girdiği ve az miktarda sıvı suyun üretildiği anlamına gelmektedir. Dolayısıyla az miktardaki sıvı su, reaktantları bloke etmeden hücre dışına tahliye edilebilmektedir. Bu yüzden akım dağılımı elektrot yüzeyinden dengeli bir şekilde elde edilmektedir (Şekil 4.17a). Fakat hücre gerilimi artan akım ile düştükçe, serpantin tasarımda elektrot yüzeylerinde üretilen akım homojenliğini kaybetmektedir. Artan akım miktarı, hücre içinde daha fazla reaksiyon demektir. Daha fazla reaksiyon ise daha fazla su üretimi anlamına gelmektedir. Artan reaksiyon hızı ile daha fazla reaktant gazın elektrotlardaki platin katalizör taneciklerine ulaştırılması gerekmektedir. Bu kütle taşınım prosesini hücre içinde üretilen ve serpantin tasarımın karakterinden ötürü dış ortama etkili bir şekilde atılamayan sıvı su olumsuz etkilemektedir. Aktif bölgedeki katalizör taneciklerine ulaşamayan bölgelerde reaksiyon hızı düşmekte ve dolayısıyla Şekil 4.17b.'de görüldüğü gibi akım dağılımı bölgesel olarak farklı değerler göstermektedir. Akım dağılımının homojen olmamasının sonuçları daha önceki bölümlerde detaylı bir şekilde açıklanmıştı. Bu tezin hedeflerinden birisi de akım dağılımının homojen olmasını sağlamaktır.



Şekil 4.18. Yaprak tasarım için farklı akım değerlerindeki akım dağılımı ölçümü

Homojen reaktant dağılımı ve sonuç olarak homojen akım dağılımı sağlama amacıyla tasarımı ve üretimi yapılan yaprak tasarımının akım dağılım grafikleri Şekil 4.18'de verilmiştir. Serpantin tasarımda olduğu gibi yaprak tasarımda da düşük akım değerinde akım dağılımı (4.18a) homojendir. Yaprak tasarımında yüksek akım değerlerinde homojen akım dağılımı hedefinin sağlandığını Şekil 4.18b.'de görebiliriz. Akım değerinin artması ile daha önce bahsi geçtiği gibi, hücre içinde daha fazla hidrojen ve oksijenin reaksiyona girmektedir. Reaksiyon ürünü olan su ise düşük akıma nispeten, daha fazla üretilmekte ve GDL içinden gaz kanallarına doğru transfer edilmektedir. Bu transfer esnasında akım çekilmesine devam edildiği için, yüksek miktardaki reaktant gazların GDL içine difüzyonu devam etmelidir. Eğer üretilen su, hücrenin dışına verimli bir şekilde tahliye edilmezse bu bölgelerde reaksiyon gerçekleşmez veya reaksiyon hızı azalır. Grafikte bu bölgede bir düşüş görülür. Şekil 4.18b incelendiğinde tüm elektrot yüzeyinde reaksiyonların neredeyse eşit hızda gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum tüm yüzey üzerinde homojen akım dağılımının sağlandığı anlamına gelmektedir. Bitki yapraklarındaki damar profillerinden esinlenerek üretilen akış kanalı tasarımının su tahliye kabiliyetinin, dünyada yaygın olarak kullanılan serpantin tasarıma göre oldukça dengeli/homojen olduğu görülmektedir. Kütle transfer kayıplarının azaltılması ile bahsi geçen dengeli akım dağılımı sağlanmıştır.



Şekil 4.19. Elektrot yüzeylerindeki sıcaklık dağılımı

Elektrot yüzeylerinde gerçekleşen reaksiyon sonucu ortaya ısı da çıkmaktadır. Sıcaklığın aktif yüzey üzerindeki dağılımının ölçülmesi de akım dağılımına benzer şekilde yorumlanabilir. Sıcaklığın yoğunlaştığı bölgelerde reaksiyon miktarı fazla, düşük olduğu bölgelerde ise reaksiyona giren reaktant miktarı azdır. Bu durumda Şekil 4.19. incelendiğinde, serpantin tasarımın sıcaklık dağılımının (4.19a) yaprak tasarıma (4.19b.) göre daha fazla sıcaklık farkının elektrot yüzeyinde mevcut olduğu söylenebilir. Bu durum da akım dağılımı ölçümleri ile uyum göstermektedir. Dolayısıyla hem performans testleri, hem sabit akım ölçümleri hem de akım/sıcaklık dağılım ölçümlerinin sonuçları, yaprak tasarımın standart serpantine göre daha homojen akım üretimini sağladığını ve kanal içine yerleştirilen engellerin ise kütle transferini iyileştirdiğini göstermektedir.

BÖLÜM 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Yakıt hücrelerinde bazı olaylar akım yoğunluğunun dengesiz olmasına sebep olur. Bunlardan birisi dengesiz akış dağılımıdır. Akış kanalları reaktant gazları akış kanalı boyunca büyük hız ve basınç gradyeni oluşmadan dağıtılmalıdır. Akış hızı gaz akımının suyu GDT'nden tahliye etmesinin yanı sıra reaktantların ne kadar çabuk ikmal edildiğine de bağlıdır. Basınç bir bölgede diğerine göre çok yüksek olduğunda reaktantların katalizör yüzeyine ve GDT içine girme kabiliyetini etkileyen hızda değişiklikler olmaktadır. Bu durum da reaksiyon hızlarında değişikliklere sebep olur.

Su yönetiminin yetersizliği de dengesiz akım yoğunluğu dağılımına sebep olabilir. Su yönetimi membranın proton iletkenliğini en üst seviyede tutacak kadar suyun membran üzerinde kalması ve reaktant gazların ilgili alanlara ulaşabilmesi için de suyun tahliyesini içermektedir. Eğer membran kurursa proton iletim kabiliyeti azalır ki bunun anlamı katot tarafındaki reaksiyon hızının azalması dolayısıyla akım yoğunluğunun azalması demektir. Benzer şekilde eğer bir bölgede su miktarı artmaya başlarsa, reaktantlar reaksiyon bölgesine ulaşamaz bu durumda da bölgesel akım yoğunluğu düşüşleri görülmektedir.

Yakıt pillerinde dengeli bir akım yoğunluğu dağılımını birçok sebepten dolayı isteriz. İlk olarak bölgesel “soğuk noktalar” mesela reaksiyon hızının ve bununla ilişkili olan ısı salınımının ortalamasının altında olan bölgeler hücre performansını azaltmaktadır. Benzer şekilde reaksiyon hızının ve buna bağlı olan ısı salınımının ortalama değerden yüksek olduğu bölgeler olan “sıcak noktalar” da aynı etkiyi doğurmaktadır. Dengesiz akım yoğunluğu düşük yakıt tüketimi, düşük güç yoğunluğu ve platin katalizörün verimsiz kullanılması anlamına gelmektedir. Fakat en önemlisi dengesiz

akım yoğunluğunun sebep olduğu bölgesel sıcak noktaların önemli ölçüde hücre ömrünü azaltmasıdır. (Hwnag ve ark., 2008).

Yukarıda bahsi geçen olumsuz etkileri ortadan kaldırmak için farklı modellerde akış kanalları tasarlanmış ve bir dizi testler ile bu hedeflere ulaşmadaki tutarlılık gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar bir önceki bölümde detaylı olarak işlenmiştir. Aynı ifadeleri tekrarlamamak için sadece genel bir bakış yapılacaktır.

1. Hücre voltajının 0,5V değerinden düşük olduğu durumlarda, akış kanal tasarımlarının akım yoğunluğu üzerine etkileri belirgin hale gelmektedir.
2. Yaprak tasarımı, serpantin tasarıma göre çok daha yüksek performans göstermiştir.
3. Yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde yaprak tasarımı serpantin tasarıma göre daha homojen akım ve sıcaklık dağılımı göstermiştir.
4. Doğadan esinlenen tasarımların her biri (yaprak, engelli yaprak, Murray tasarımları) serpantin tasarıma göre daha dengeli reaktant dağılımı gerçekleştirmektedir. Bu durumda yeni tasarımların gaz tüketim oranı da daha yüksek olmaktadır.
5. Sabit akım deneylerinde yaprak, engelli yaprak ve Murray tasarımları, serpantin tasarıma göre aynı akım değerinde iken daha yüksek hücre gerilim değerlerine çıkabilmektedir.
6. Akış kanalları içindeki engeller, yalıt hücreleri için çok önemli bir konu olan kütle transfer mekanizmasına olumlu yönde katkı sağlamıştır. Yüksek yoğunluğu bölgelerinde (akım yoğunluğu $> 0,4A/cm^2$) oldukça fayda sağlamıştır. Engelli yaprak tasarımı, yaprak ve Murray tasarımlarına nispeten daha iyi su tahliye kabiliyetine sahip olduğunu göstermiştir.

Tablo 5.1. Tasarımlara göre performans gelişim oranları

Tasarım	Serpantin	Yaprak	Murray	Engelli yaprak
0,4V'ta akım değeri (A/cm ²)	0,508	0,613	0,662	0,722
Artış oranı (serpantine göre)	-	20,6%	30,3%	42,1%

Tablo 5.1. performans geliştirme oranlarını özetlemektedir. 0,4V değerindeki performans testlerine göre, yeni yaprak ve Murray tasarımları serpantin tasarıma göre akım yoğunluğu değerlerinde sırası ile 20,6% - 30,3% oranlarında artış göstermiştir. İçine engeller yerleştirilen yaprak tasarımının 0,4V hücre gerilimi değerinde ürettiği akım değeri ise serpantin tasarıma göre 42,1% oranında fazladır. Akış kanalları içine yerleştirilen engeller 17,8% oranında performans artışı sağlamıştır.

Engel sayısının artırılması ise performansı belli bir noktadan sonra düşürmeye başlamıştır. Ancak engel boyutları performansı gözle görülür ölçüde etkilememiştir.

Akım ve sıcaklık dağılım sonuçlarına göre yaprak tasarım reaktant dağılımı konusunda oldukça başarılıdır. Bu şekilde reaktant gazların aktif elektrot yüzeylerine etkin bir şekilde dağıtılması sağlanmaktadır. Ayrıca homojen reaktant dağılımının sonucu olarak membran elektrot birleşiminin yüzeyinin her noktasında dengeli bir şekilde akım üretilmesi mümkün olmaktadır.

Sonuç olarak iki yenilikçi yaklaşımın (akış kanallarını doğadaki yapılardan esinlenerek üretmek ve kanallarını içine akış engelleyici bloklar yerleştirmek) bir arada kullanılması sonucu ortaya çıkan grafit akış plakaları ile PEM tipi yakıt hücresi performansını önemli ölçüde sınırlayan su yönetimi ve reaktant dağılımı konularında önemli gelişimler sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Aiyejina A., Sastry M. K. S. 2012. PEMFC Flow Channel Geometry Optimization: A Review, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 9 / 011011-1.
- Akhtar, N., Qureshi, A., Scholta, J., Hartnig, C., Messerschmidt, M., ve Lehnert, W. 2009. Investigation of Water Droplet Kinetics and Optimization of Channel Geometry for PEM Fuel Cell Cathodes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 3104–3111.
- Aydın M. 2007. Pem Yakıt Pilinin İki Boyutlu Modellenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Barber RW, Emerson DR. 2010. Biomimetic design of artificial micro-vasculatures for tissue engineering. *ATLA*, 38:67-79.
- Belchor P.M., Madalena M., Forte C. 2012. Carpenter D.E.O.S, Parallel serpentine-baffle flow field design for water management in a proton exchange membrane fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 11904-11911.
- Bunmark N., Sunun L., Michael W. F., Terdthai V., Jeff G. 2010. Assisted water management in a PEMFC with a modified flow field and its effect on performance, *international journal of hydrogen energy* 35, 6887 -6896.
- Chen T., Xiao Y., Chen T. 2012. The Impact on PEMFC of Bionic Flow Field with a Different Branch, *Energy Procedia*, 28, 134-139.
- Chen, Y. S., Peng, H. 2011. Predicting Current Density Distribution of Proton Exchange Membrane Fuel Cells With Different Flow Field Designs, *J. Power Sources*, 196, 1992–2004.
- Choi K.-S., Kim H.-M., Moon S.-M. 2011. Numerical studies on the geometrical characterization of serpentine flow-field for efficient PEMFC, *Int J. Hydrogen Energy* 36:1613-1627.
- Daniels, F.A., et al., 2014. Current collector design for closed-plenum polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 249(0), 247-262.
- Dündar F. 2011. Topaklaşma ve Karbon Korozyonu Sorunlarının Giderilmesi Amacıyla Özgün Yapıda Katalizör Sentezi ve Yakıt Hücresi Çalışma Koşullarının Geliştirilmesi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

- Fuel Cell Handbook 2004. Seventh Edition, BEG&G Technical Services, Inc.
- Hsieh S.-S., Yang S.-H., Kuo J.-K., Huang C.-F., Tsai H.-H. 2006. Study of operational parameters on the performance of micro PEMFCs with different flow fields. *Energy Conversion and Management*, 47:1868-78.
- Hwnag, J.J., Chang, W.R., Peng, R.G., Chen, P.Y. and Su, A. 2008. Experimental and numerical studies of local current density, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 5718-5727.
- Hydrogen fuel cell engines and related Technologies course manual. US Department of Energy. (http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/pdfs/fcm04r0.pdf), Erişim Tarihi:10.06.2016
- Jeon D.H., Greenway S., Shimpalee S., Van Zee J.W. 2008. The effect of serpentine flow-field designs on PEM fuel cell performance *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(3) 1052-1066.
- Kim S., Hong I. 2008. Effects of humidity and temperature on a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14-(3) 357-364.
- Kloess, J.P., Wang, X., Liu, J., Shi, Z. and Guessous, L. 2009. Investigation of bio-inspired flow channel designs for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells." *Journal of Power Sources*. 188: 132-140.
- Kopanidis, A., Theodorakakos, A., Gavaises, M., and Bouris, D., 2011, "Pore Scale 3D Modelling of Heat and Mass Transfer in the Gas Diffusion Layer and Cathode Channel of a PEM Fuel Cell," *Int. J. Thermal Sci.*, 50, pp. 456–467.
- Kuo, J. K., Yen, T. S., ve Chen, C. K., 2008, "Improvement of Performance of Gas Flow Channel in PEM Fuel Cells," *Energy Convers. Manage.*, 49, 2776–2787.
- Larminie J. ve Dicks A. 2003. *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Li X, Sabir I. 2005. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: flow- field designs. *Int J Hydrogen Energy*, 30:359-71.
- Li, X., *Principles of Fuel Cells*, 2006. New York: Taylor & Francis Group.
- Li X., Sabir I., Park J. 2007. A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal. *Journal of Power Sources*, 163:933-42.
- Lin, C.-W., et al., 2011. Dynamic mechanical characteristics of five elastomeric gasket materials aged in a simulated and an accelerated PEM fuel cell environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11) 6756-6767.

- Lin W., Hongtan L. 2004. Performance studies of PEM fuel cells with interdigitated flow fields. *J Power Sources*, 134:185-96.
- Liu, X., Guo, H., Ye, F., ve Ma, C. 2008. Flow Dynamic Characteristics in Flow Field of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 1040–1051.
- Lobato J., Canizares P., Rodrigo M.A., Pinar F.J., Úbeda D. 2011. Study of flow channel geometry using distribution measurement in a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources* 196 4209.
- Maharudrayya S, Jayanti S, Deshpande AP. 2004. Pressure losses in laminar flow through serpentine channels in fuel cells stack in fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 138:1-13.
- Maharudrayya S, Jayanti S, Deshpande AP. 2005. Flow distribution and pressure drop in parallel-channel configurations of planar fuel cells. *Journal of Power Sources*, 144:94-106.
- Maharudrayya S, Jayanti S, Deshpande AP. 2006. Pressure drop and flow distribution in multiple parallel-channel configurations used in proton-exchange membrane fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 157:358-67.
- Manso AP, Marzo FF, Barranco J, Garikano X, Garmendia Mujika M. 2012. Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37:15256-87.
- M.R. von Spakovsky, B. Olsommer, 2002. Fuel cell systems and system modeling and analysis perspectives for fuel cell development, *Energy Conversion and Management*, 43, 9–12, 1249-1257.
- Nannan G., Ming C. Leu, Koylu U.O. 2014. Bio-inspired flow field designs for polymer electrolyte membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39;36, 21185-21195.
- O'hayre R., Cha S, Colella W., Prinz F.B., 2009, *Fuel Cell Fundamentals*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey.
- Omar Z. Sharaf, Mehmet F. Orhan. 2014. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 810–853.
- Painter PR, Eden P, Bengtsson HU. 2006. Pulsatile blood flow, shear force, energy dissipation and Murray's law. *Theor Biol Med Model* 3:31-40.
- Peng, L., Mai, J., Hu, P., Lai, X., ve Lin, Z. 2011. Optimum Design of the Slotted-interdigitated Channels Flow Field for Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Consideration of the Gas Diffusion Layer Intrusion, *Renewable Energy*, 36, 1413–1420.

- Quan P. ve Lai M.-C. 2007. Numerical study of water management in the air flow channel of a PEM fuel cell cathode, *Journal of Power Sources* 164, 222–237.
- Reshетенко T.V., Bender G., Bethune K., Rocheleau R. 2013. A segmented cell approach for studying the effects of serpentine flow field parameters on PEMFC current distribution, *Electrochimica Acta*, 88:571-579.
- 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.
- Seong-Ho H., Nam-Hyeon C., Young-Don C., 2014. Simulation and experimental analysis on the performance of PEM fuel cell by the wave-like surface design at the cathode channel, *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 2628-2638.
- Sherman TF. 1981. On connecting large vessels to small: the meaning of Murray's law. *J Gen Physiol* 78:431-53.
- Shyam Prasad KB, Maharudrayya S, Jayanti S. 2006. Flow maldistribution in interdigitated channels used in PEM fuel cells. *Journal of Power Source* 159:595-604.
- Shimpalee S., Greenway S., Spuckler D., Van Zee JW. 2004. Predicting water and current distributions in a commercial size PEMFC. *Journal of Power Sources* 135:79-87.
- Shimpalee S., Greenway S., Van Zee J.W. 2006. The impact of channel path length on PEMFC flow-field design, *Journal of Power Sources*, 160, 398–406.
- Spernjak D, Prasad AK, Advani SG. 2010. In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources*; 195:3553-68.
- Spiegel, C. 2007, *Designing and building fuel cells*, New York: McGraw-Hill.
- State of the States: Fuel Cells in America 2015, 6th Edition, Fuel Cell Technologies Office December 2015, İnternet: <http://energy.gov/eere/fuelcells/downloads/state-states-fuel-cells-america-2015>, Erişim Tarihi: 17.07.2016
- Su, A., Weng, F. B., Hsu, C. Y., ve Chen, Y. M. 2006. Studies on Flooding in PEM Fuel Cell Cathode Channels, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 1031–1039.
- Suresh, P. V. ve Jayanti, S. 2010. Effect of Air Flow on Liquid Water Transport Through a Hydrophobic Gas Diffusion Layer of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 6872–6886.
- Úbeda D., Cañizares P., Rodrigo M.A., Pinar F.J., Lobato J. 2014. Durability study of HTPMEMFC through current distribution measurements and the application of a model, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 21678-21687.

- Wang X-D, Duan Y-Y, Yan W-M. 2007. Novel serpentine-baffle flow field design for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Source* 173:210-21.
- Wang, X.-D., Duan, Y.-Y., Yan, W.-M. and Peng, X.-F., 2008. "Effects of flow channel geometry on cell performance for PEM fuel cells with parallel and interdigitated flow fields." *Electrochimica Acta*. 53, 5334-5343.
- Wang, X. D., Zhang, X. X., Liu, T., Duan, Y. Y., Yan, W. M., and Lee, D. J., 2010, "Channel Geometry Effect for Proton Exchange Membrane Fuel Cell With Serpentine Flow Field Using a Three-Dimensional Two-Phase Model," *ASME J. Fuel Cell Sci. Technol.*, 7, 051019.

ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin Kahraman, 21.04.1986'da Adilcevaz'da doğdu. İlk eğitimini Aydın, orta ve lise eğitimini İzmir'de tamamladı. 2004-2008 yılları arasında lisans, 2008-2010 yılları arasında yüksek lisans eğitimini Sakarya Üniversitesi Makine Eğitimi Otomotiv Öğretmenliği Bölümü'nde tamamladı. 2010-2011 döneminde Sakarya Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde aldığı bilimsel hazırlığın ardından 2011-2016 yılları arasında doktora eğitimini tamamladı. Şu anda Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.