T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANOT DESTEKLİ SİLİNDİRİK KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİNİN SAYISAL MODELLENMESİ VE PERFORMANSININ ANALİZİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Mehmet Fatih KAYA

Danışmanlar
Yrd. Doç. Dr. Nesrin KAYATAŞ DEMİR
Prof. Dr. Hüseyin YAPICI

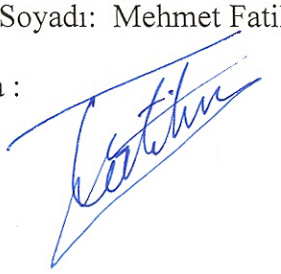
Bu çalışma, Türkiye Cumhuriyeti Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Sanayi Tezleri, San-Tez 00775.STZ.2011-1 kodlu ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FBY-12-3884 kodlu projeler tarafından desteklenmiştir.

Aralık 2012
KAYSERİ

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı: Mehmet Fatih KAYA

İmza :



"ANOT DESTEKLİ SİLİNDİRİK KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİNİN SAYISAL MODELLENMESİ VE PERFORMANSININ ANALİZİ" adlı Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Mehmet Fatih KAYA

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Nesrin Kayataş DEMİR

Makine Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. İbrahim UZMAY

Yrd. Doç. Dr. Nesrin KAYATAŞ DEMİR danışmanlığında **Mehmet Fatih KAYA** tarafından hazırlanan "**ANOT DESTEKLİ SİLİNDİRİK KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİNİN SAYISAL MODELLENMESİ VE PERFORMANSININ ANALİZİ**" adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

02 /12/2012

(Tez Savunma Sınav Tarihi)

JÜRİ:

Başkan	: Prof. Dr. Şenay YALÇIN	.....
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Nesrin Kayataş DEMİR	.....
Üye	: Prof. Dr. S. Orhan AKANSU	.....

ONAY :
Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun .02/01/2013 tarih ve 2013/01-04.. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...02../.01..../ .2013.

Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyerek beni cesaretlendiren değerli danışman hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Nesrin KAYATAŞ DEMİR'e, çalışmalarımın başarılı bir şekilde yürümesi için her türlü olanağı sağlayarak deneyimleriyle ve üstün bilgi birikimiyle her türlü konuda bizlere ışık tutan ikinci danışman hocam Sn. Prof. Dr. Hüseyin YAPICI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Hiçbir zaman desteğini esirgemeyerek değerli fikirleri ve bilgi birikimiyle çalışmalarımın çeşitli aşamalarına eleştirileriyle, sabırla yön veren Sn. Öğr. Gör. Dr. Gülşah ÖZIŞIK'a, tez çalışmam boyunca moral ve motivasyon konusunda her zaman yanımda olan, bilgi paylaşımlarını eksik etmeyen, maddi, manevi her türlü desteklerinden ötürü hocalarım, Sn. Doç. Dr. Gamze GENÇ ve Sn. Doç. Dr. Serdar GENÇ'e, aynı laboratuvarı paylaştığımız değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Selçuk SARIKOÇ, Arş. Gör. Muhammet ÇELİK'e ve Okan ÖZTÜRK'e, her türlü desteğiyle yanımda olan ve proje deneyimleri ile beni proje bazlı çalışmalara teşvik eden sevgili dostum T.C. Avrupa Birliği Bakanlığından Uzm. Yrd. Ünsal GENÇ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi destekleriyle yanımda olan ve proje çalışmalarımızın ilerlemesinde deneyimleriyle bizlere yol gösteren arkadaşlarım Dr. Handan ÖZLÜ ve Uzm. Soner ÇAKAR'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Türkiye Cumhuriyeti Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na (Proje No: SAN TEZ, 00775-STZ.2011-1), Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FBY-12-3884) sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca; bu güne kadar ki bütün çalışmalarım süresince sabır göstererek, beni daima destekleyen ve yanımda olan çok değerli aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Fatih KAYA

Kayseri, Kasım 2012

ANOT DESTEKLİ SİLİNDİRİK KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİNİN SAYISAL MODELLENMESİ VE PERFORMANSININ ANALİZİ

Mehmet Fatih KAYA

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Kasım 2012

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nesrin KAYATAŞ DEMİR

KISA ÖZET

Enerji üretim yarışındaki ülkeler sürekli yeni teknolojiler geliştirerek mevcut ve kısıtlı olan kaynakların en verimli kullanımı, bunların sonucu olarak da sürdürülebilir enerjiyi sağlamak amacını taşımaktadırlar.

Bu tez çalışmasında, temiz ve yüksek verimli enerji üretim sistemlerinden birisi olan anot destekli silindirik bir katı oksit yakıt hücresi için sayısal modelleme yapılarak performans analizi yapıldı. İlk olarak katı oksit yakıt hücreleri için çalışma şartları ve parametreleri ile ilgili olarak kapsamlı bir literatür çalışması yapıldı. Çalışmalar sonucu elde edilen parametreler irdelenerek, model geometrisine uygulanabilmesi için matematiksel modellemeleri yapıldı. Matematiksel modelleme çalışmasında korunum denklemleri ve elektrokimyasal modelleme ile ilgili denklemler detaylıca açıklandı. Yakıt hücresi temelini oluşturan bilgiler ve denklemler açıklandı, hücre performansı etkileyen polarizasyon kayıpları için oluşturulan eğri beş bölgeye ayrılarak bu bölgeler detaylıca incelendi ve denklemler modele uygulandı. Kullanılan giriş şartları literatür değerleri ile kıyaslanarak modelin doğrulanması ve gridlerden (ağ örgü yapısından) bağımsızlığı kanıtlandı. İlgili sınır şartlarında çözümler yapılarak hücre içerisindeki hız dağılımları, konsantrasyon dağılımları gibi akış davranışı ve türlerin dağılımlarını içeren parametreler ile hücre temel bileşenleri için elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan akım yoğunluğu ve potansiyel değişimi dağılımları incelendi. Yapılan çalışmada hücre performansını etkileyeceği öngörülen bazı parametreler değiştirilerek optimum hücre parametreleri belirlendi. Bu parametrelerin hücre performansına etkileri ile ilgili çözümler yapılarak bu etkilerin sebepleri ortaya koyuldu. Son olarak ortaya koyulan optimizasyon parametreleri ile çözümler yapılarak model parametrelerinin karşılaştırmaları yapıldı, elde edilen sonuçlarda performans analizi için gerçekleştirilen sayısal modelleme çalışmasında optimizasyonun önemi belirtildi.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Enerjisi; Yakıt Hücreleri; Katı Oksit Yakıt Hücreleri; Sayısal Modelleme; Optimizasyon

NUMERICAL MODELLING ANODE SUPPORTED TUBULAR SOLID OXIDE FUEL CELL AND PERFORMANCE ANALYSIS

Mehmet Fatih KAYA

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, November 2012

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Nesrin KAYATAŞ DEMİR

ABSTRACT

Countries which are in the race of energy production always developing new technologies to use available energy more efficiently, as a result of them carry the purpose of providing sustainability of energy.

In this thesis, clean and highly efficient energy production systems, which is one of a tubular anode-supported solid oxide fuel cell performance analysis with the numerical modeling was performed. Firstly, comprehensive study was performed in literature about the working conditions and parameters for solid oxide fuel cells. The parameters which are results of these studies mathematically modeled to apply the fuel cell model geometry. Mathematical modeling study, equations about conservation and electrochemically modeling explained in detail.

Information and equations which are the form the basis of the fuel cell are explained and polarization curve that shows the cell performance generated and divided into five regions were examined in detail and applied to the model. Inlet conditions of model compared with literature data to validate model and grid (mesh) independency of model is proved. At the related boundary conditions, velocity distributions inside the cell and the concentration distribution of species parameters with current density and potential distributions which are the result of electrochemical reactions are investigated. In this study some predicted parameters, effecting the cell performance, changed and optimal cell parameters are investigated. Solutions are made for these parameters and reasons of cell performance effect are explained. Numerical modeling conducted for the performance analysis of the fuel cell, importance of cell parameter optimization is investigated.

Keywords: Hydrogen Energy; Fuel Cells; Solid Oxide Fuel Cells; Numerical Modeling; Optimization

İÇİNDEKİLER

ANOT DESTEKLİ SİLİNDİRİK KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİNİN SAYISAL MODELLENMESİ VE PERFORMANSININ ANALİZİ

Sayfa
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI ... ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI ... iii
KABUL VE ONAY SAYFASI ... iv
ÖNSÖZ ... v
ÖZET ... vi
ABSTRACT ... viii
İÇİNDEKİLER ... x
KISALTMALAR VE SİMGELER ... xiv
TABLOLAR LİSTESİ ... xvi
ŞEKİLLER LİSTESİ ... xvii

GİRİŞ ... 1

1. BÖLÜM

ENERJİ

1.1.Enerjinin Tanımı ... 3
1.2.Enerji Kaynakları ... 4
1.2.1.Fosil Enerji Kaynakları ... 4
1.2.2.Yenilenebilir Enerji Kaynakları ... 5
1.3.Türkiye'nin Enerji İhtiyacı ... 6
1.4. Tezin Amacı ve Kapsamı ... 7

2. BÖLÜM

HİDROJEN ENERJİSİ

2.1.Hidrojen ... 7
2.2.Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ... 9

2.3.Hidrojenin Üretimi ve Depolanması 10
2.4.Hidrojenin Kullanım Alanları 14

3. BÖLÜM

HİDROJEN YAKIT HÜCRELERİ

3.1.Yakıt Hücreleri İle İlgili Genel Bilgiler 15
3.2.Yakıt Hücresi Türleri 16
3.3.Katı Oksit Yakıt Hücreleri 17
3.3.1.Düzlemsel Katı Oksit Yakıt Hücreleri 22
3.3.2.Silindirik Katı Oksit Yakıt Hücreleri 24
3.4.Katı Oksit Yakıt Hücresini Oluşturan Bileşenler 25

4. BÖLÜM

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN TEMELLERİ

4.1.Literatür Özeti 31
4.1.1.Mikro Modelleme 32
4.1.2.Makro Modelleme 32
4.2.Silindirik Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensipleri 39
4.2.1.Açık Devre Voltajı 41
4.2.2.Polarizasyon Kayıpları 42
4.2.3.Aktivasyon Kayıpları 44
4.2.4.Ohmik Kayıplar 45
4.2.5.Konsantrasyon Kayıpları 46
4.2.6.Hücre Potansiyelinin Belirlenmesi 47
4.2.7.Hücre Verimi 47

5. BÖLÜM

SİLİNDİRİK KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİNİN MODELLENMESİ

5.1.KOYH'nin Matematiksel Modellenmesi 49

5.1.1.Model Geometrisinin Oluşturulması 50
5.1.2.Kimyasal Reaksiyonlar..... 51
5.1.3.Matematiksel Modelin Oluşturulması 51
5.1.3.1.Momentum ve Kütlenin Korunumu Kanunları 51
5.1.3.1.1.Kütlenin Korunumu 51
5.1.3.1.2.Momentumun Korunumu 52
5.1.3.1.3.Türlerin Korunumu..... 52
5.1.3.2.Yüklerin Korunumu 54
5.1.4.Nümerik Çözüm Metodu..... 55
5.1.4.1.Sonlu Elemanlar Metodu..... 56
5.1.4.2.Sonlu Elemanlar Metodunun Uygulanışı..... 57
5.1.4.3.Malzeme ve Çözüm Parametreleri..... 58
5.1.4.4.Modelin Doğrulanması 60
5.1.4.5.Nümerik Sonuçlar ve Parametrik Çalışma..... 61
5.1.4.5.1.Akış Davranışı ve Türlerin Dağılımları 61
5.1.4.5.2.Elektrokimyasal Özellikler ve Akım Dağılımlarının İncelenmesi..... 65
5.1.4.5.3.Hücre içerisindeki Aktivasyon Kayıpları..... 67
5.1.4.5.4.Parametrik Çalışmalar 69
5.1.4.5.4.1.Giriş Hacimsel Debisinin Hücre Performansına Etkisi 69
5.1.4.5.4.2.Hücre Çalışma Sıcaklığının Performansa Etkisi 70
5.1.4.5.4.3.Hücre Çalışma Basıncının Performansa Etkisi..... 70
5.1.4.5.4.4.Katot Elektrotu Porozitesinin Performansa Etkisi..... 71
5.1.4.5.4.5.Elektrot Geçirgenliğinin (Permability) Performansa Etkisi..... 72
5.1.4.5.4.6.Akım Toplayıcının Hücre Reaktant Girişine Uzaklığının Performansa Etkisi..... 73
5.1.4.5.4.7.Değişken Akım Yoğunluğunun Hücre Performansına Etkisi 74
5.1.4.5.4.8.Optimizasyon Sonrası Hücre Performansı 76

6. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1.Değerlendirme..... 77
KAYNAKLAR 79

ÖZGEÇMİŞ 90

KISALTMALAR VE SİMGELER

Sembol	Anlamı	Birimi
ΔH	Entalpi Değişimi	(kJ/mol)
ΔS	Entropi Değişimi	(kJ/mol)
Gf	Gibbs Enerjisi	(kJ/mol)
N	Avagadro Sayısı	--
F	Faraday Sabiti	(C/mol)
V	Voltaj	(Volt)
I	Akım	(Amper)
n	Transfer Edilen Elektron Molü	--
R	İdeal Gaz Sabiti	(8.3145 J/(mol K))
R_{ohmik}	Ohmik Kayıplar	(Volt)
R_{akt}	Aktivasyon Kayıpları	(Volt)
R_{kon}	Konsantrasyon Kayıpları	(Volt)
R_{mix}	Karışım Oranı	--
P	Basınç	--
E_0	Standart Hücre Potansiyeli	(Volt)
i	Değişken Akım Yoğunluğu	(A/m^2)
C_R	İndirgenen Konsantrasyon Değeri	(mol/m^3)
C_0	Yükseltgenen Konsantrasyon Değeri	(mol/m^3)
φ_{rev}	Tersinir Hücre Potansiyeli	(Volt)
$\varphi_{electrode}$	Elektrot Potansiyeli	(Volt)
φ_{ele}	Elektrolit Potansiyeli	(Volt)
η	Polarizasyon Kaybı	(Volt)
R	Direnç	(Ohm(Ω))
$D_{i,j}$	Difüzyon Katsayısı	(m^2/sn)
$N_{i,j}$	Molar Akış Oranı	(cm^2/s)
δ	Difüzyon Mesafesi	--
A	Aktif Yüzey Alanı	(A/cm^2)
$\mu_{yakıt}$	Yakıt Tüketim Verimi	--
η_{cell}	Hücre Verimi	--

ρ	Yoğunluk	(kg/m^3)
u	Hız Vektörü	(m/sn)
ω_i	Kütle Akısı	
R_i	Üretim ve Tüketim Oranı	--
j_i	Kütle Ortalama Hızına Bağlı Kütle Akısı	(kg/m^2s)
ε	Porozite	--
M_i,M_j	Molar Kütle	(kg/mol)
S_i	Kaynak Türler	--
μ	Dinamik Viskozite	(Pa.s)
K	Geçirgenlik	(m^2/sn)
rp	Poroz Boşluk Çapı	(m^2)
D_K	Knudsen Difüzyonu	(m^2/sn)
$D_{i,eff}$	Etkili Difüzyon Değeri	(m^2/sn)
β	Yük Sabiti	--
σ	İletkenlik	(S/m)
T	Sıcaklık	(^oC)
$\vec{n}$	Sınır Duvarlara Dik Vektör	--
$J(u^n)$	Jakobyen Matrisi	--
dj	Kütle Sabiti	--
Γ_j	Akış Bölgelerinde Akışı İfade Eden Eşitlik	--
MKYH	Molten Karbonat Yakıt Hücresi	--
FAYH	Fosforik Asit Yakıt Hücresi	--
AYH	Alkali Yakıt Hücresi	--
EKYH	Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi	
ISKOYH	İleri Sıcaklık Katı Oksit Yakıt Hücresi	--
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol	--
KOYH	Katı Oksit Yakıt Hücresi	--
PEMYH	Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi	--

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Dünya genelinde bir yılda üretilen hidrojenin sektörlerde kullanım miktarları [10] 9
Tablo 2.2. Hidrojenin yakıt olarak bazı özellikleri 10
Tablo 3.1. Yakıt hücrelerinin türlerinin karşılaştırmaları [23]. 17
Tablo 5.1. Poröz bölge parametreleri 58
Tablo 5.2. Hücre sınır parametreleri 59
Tablo 5.3. Transfer parametreleri 59

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Yıllara göre milyon ton olarak dünya genelinde enerji üretimi dağılımı [1]..... 5
Şekil.1.2. Yıllara göre Türkiye'nin öncelikli enerji tüketimi miktarı [5]..... 7
Şekil 2.1. Reformasyon işleminin blok diyagramı 12
Şekil 3.1. Bir yakıt hücresinin çalışma prensibi 16
Şekil 3.2. KOYH çalışma prensibi 20
Şekil 3.3. KOYH yığın örnekleri [36]. 21
Şekil 3.4. Nano Dynamic firması tarafından geliştirilmiş taşınabilir bir KOYH [36]. 22
Şekil 3.5. Düzlemsel bir KOYH geometrisi ve yığın görünümü [38]. 22
Şekil 3.6. Elektrolit, anot ve katot destekli düzlemsel KOYH [30] 24
Şekil 3.7. Silindirik KOYH yığını [40]..... 25
Şekil 3.8. KOYH oluşturan temel bileşenlerin SEM görüntüleri [42] 26
Şekil 3.9. KOYH bileşenlerinin görünümleri..... 26
Şekil 3.10. Bazı elektrolit malzemelerin sıcaklığa bağlı iletkenlik grafikleri [43,44]..... 27
Şekil 3.11. $(La_{1-x}\ Sr_x)MnO_{(3+d)}$ için 1 bar basınç altında iletkenliğin sıcaklıkla değişimi [48]. 29
Şekil 4.1. Farklı çalışma sıcaklıklarında model ve deneysel olarak hücre performansının karşılaştırılması [76]..... 34
Şekil 4.2. Düzlemsel KOYH modeli: (a) paralel akış; (b) zıt akış; (c) dik akış [78] 35
Şekil 4.3. Silindirik bir KOYH için modelin görünümü [86]. 37
Şekil 4.4. Katot Yüzey alanının hücre performansına etkisi [88]. 38
Şekil 4.5. Elektrolit iletkenliğinin hücre performansına etkisi [88]. 38
Şekil 4.6. Anot değişken akım yoğunluğunun hücre performansına etkisi [88]. 39
Şekil 4.7. Silindirik KOYH Bileşenleri 40
Şekil 4.8. Bir silindirik KOYH'nin 3 boyutlu görünümü ve gerçekleşen reaksiyonlar..... 41
Şekil 4.9. Yakıt hücresi voltaj değerinin elektrik benzeşim modeli [94]..... 43
Şekil 4.10. Polarizasyon Eğrisi..... 43
Şekil 5.1 Hücre geometrisinin oluşturulması 50
Şekil 5.2.Bir sonlu eleman modelinde düğüm noktaları ve elemanlar [106]..... 56
Şekil 5.3. Silindirik KOYH modelinin ağ örgü yapısı..... 58
Şekil 5.4. Modelin yapılan çalışmalarla karşılaştırılması 60

Şekil 5.5. Çözümün ağ örgü yapısından bağımsız hale getirilmesi 61
Şekil 5.6. a) 2D Olarak Hücre içerisindeki hız dağılımı; b) 3D Olarak hücre içerisindeki hız dağılımı 62
Şekil 5.7. a)Hücre içerisinde H2'nin molar oranının değişimi; b) Hücre içerisinde O_2'nin molar oranının değişimi; c) Hücre içerisinde H_2O'nun molar oranının değişimi 62
Şekil 5.8. a) Hücre İçerisindeki Hidrojen Konsantrasyonunun Değişimi; b)Hücre İçerisindeki Su Konsantrasyonunun Değişimi; c) Hücre içerisinde katot tarafindaki O2 konsantrasyonunun değişimi 63
Şekil 5.9. Hidrojen ve suyun konsantrasyonu ile akım yoğunluğu değişimi 64
Şekil 5.10. a) Elektrolit Potansiyelinin değişimi, b) Hücre içerisinde 0.8 Voltta potansiyel değişimi 65
Şekil 5.11. a) Hücre içerisinde elektrottaki akım yoğunluğu değişimi, b) hücre içerisinde elektrottaki akım yoğunluğu değişimi. 66
Şekil 5.12. Sıcaklığın anot elektrolit ve akım toplayıcı yüzeylerde akım yoğunluğuna etkisi 67
Şekil 5.13. Katot aktivasyon kaybının 2 cm' lik hücre içerisindeki değişimi 68
Şekil 5.14. Anot aktivasyon kaybının 2 cm' lik hücre içerisindeki değişimi 68
Şekil 5.15. Hız değişiminin hücre performansına etkisi 69
Şekil 5.16. Sıcaklık değişiminin hücre performansına etkisi 70
Şekil 5.17. Basınç değişiminin hücre performansına etkisi 71
Şekil 5.18. Porozite değişiminin hücre performansına etkisi 72
Şekil 5.19. Geçirgenlik değişiminin hücre performansına etkisi 73
Şekil 5.20. Akım toplayıcı yüzeyin –r eksenine uzaklığı 74
Şekil 5.21. Değişken akım yoğunluğunun hücre performansına etkisi 75
Şekil 5.22. Optimize edilmiş model için performans eğrisi 76

GİRİŞ

Enerji temel anlamıyla iş yapabilme yeteneği olarak bilinmektedir. Hızla gelişmekte olan dünyada artan nüfusa bağlı olarak enerji ihtiyacı ve sanayi devriminin de bir sonucu olarak ortaya çıkan enerji gereksinimi, fosil yakıtların tükenmeye başlaması ile enerjinin sürdürülebilirliği adına insanları yeni arayışlara yöneltmiştir. Temel olarak günlük hayatta ve sanayide kullandığımız enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için belli kaynaklardan faydalanmak gerekmektedir. Bu kaynakları yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynakları olarak ayırmak mümkündür. Dünya enerji ihtiyacının büyük kısmını yenilenemeyen enerji kaynaklarından olan fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Fosil yakıtların çevreye vermiş olduğu yadsınamayan zararlar ve bunların sonucu olarak ortaya çıkan doğal afetler insanlığı ve tüm canlıların geleceğini tehdit edecek bir unsur olarak ortaya çıkmaktadır. Fosil yakıtların yakın gelecekte tükeneceği gerçeği, bilim insanlarını enerjiyi daha temiz, yenilenebilir ve yüksek verimde üretme çabasına itmiş, bu da bilim çevrelerini yenilenebilir enerji kaynaklarına yönlendirmiştir.

Tüm enerji kaynaklarının ana kaynağını oluşturan güneş, yenilenebilir ve temiz olarak nitelendirdiğimiz rüzgârdan elde edilen enerjinin, dalga enerjilerinden elde edilen enerjinin, hidrojenin kimyasal enerjisinin ve diğer tüm yenilenebilir enerji kaynaklarının temelini oluşturmaktadır. Hidrojen enerjisi birincil bir enerji kaynağı olmayıp bir enerji taşıyıcısı olarak petrol ve doğalgazın taşıdığı bütün özellikleri fazlasıyla taşımakta, üstelik enerji dönüşümü esnasında çevreye herhangi bir emisyon yaymamaktadır. Günümüzde kullanılan başlıca enerji kaynaklarından olan hidrojen enerjisine yönelik çalışmalar da hızla artmakta ve hidrojenden elektrik üretimi için kullanılan en güzel yollardan birisi olan yakıt hücrelerine olan ilgi tükenen petrol rezervleri göz önüne aldığında çok iyi bir ivmelenme göstermektedir.

Son otuz yıldır, hidrojen enerji sistemlerinin çeşitli yönleri ve uygulamaları giderek daha fazla araştırılmıştır. Birçok kullanım alanı bulunan yakıt hücreleri savunma, havacılık, uzay sanayi, ev uygulamaları ve daha genel olarak da sanayi uygulamalarında yaygın olarak kullanılmakta ve enerji üretimi konusunda çok iyi bir alternatif enerji üretim sistemi olarak anılmaktadır. Sanayi uygulamalarında tercih edilen yakıt hücresi türlerinden birisi olan Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH) yüksek verimleri, endüstriyel uygulamalarının yüksek oluşu ve kullanılan seramik malzemelerden dolayı hem daha düşük maliyet hem de dayanıklılık ve uzun ömürler sağlaması sebebiyle büyük avantaj sergilemektedirler. Ayrıca KOYH'ler saf hidrojenin yanı sıra hidrokarbonların direk elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi ile yıllar geçmesine rağmen verimlerini bir türlü arttıramadığımız içten yanmalı motor sistemlerine göre çok yüksek verimde çalışmakta ve daha uzun ömür sağlamaktadırlar.

KOYH'ler genel olarak geometrik yapılarına göre düzlemsel ve silindirik olarak ikiye ayrılmaktadır. Silindirik KOYH'ler düzlemsel KOYH'lere göre sızdırmazlık contaları gerektirmemeleri ve daha yüksek akım yoğunluğuna ulaşabilmeleri sebebiyle oldukça avantajlıdırlar.

Yapılan tez çalışmasında silindirik KOYH için sayısal bir model hazırlanmıştır. Model oluşturulmadan önce matematiksel olarak silindirik KOYH içerisindeki reaksiyonlar modellenmiş ve bu denklemler Comsol Multipysics programına uygulanmıştır. Yapılan çözümler sonucunda hidrojen ve oksijenin tüketim miktarları, hücre içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar, voltaj değişiminin oluşan akım yoğunluklarına olan grafikleri incelenerek, sıcaklık, basınç, hız, değişken akım yoğunluğu, sıcaklık, porozite, geçirgenlik, akım toplayıcı tabakanın eksenel uzaklığı gibi hücre performansını etkileyen parametrelerin hesaplamaları, optimizasyonları yapılarak oluşturulmuş geometri ve şartlar için optimum hücre parametreleri belirlenmiştir.

1. BÖLÜM

ENERJİ

1.1. Enerjinin Tanımı

Genel olarak enerji iş yapabilme kabiliyetidir. Doğada olan bütün olayların temelinde enerji vardır. Doğadaki bütün canlılar yaşamlarını sürdürebilmek için enerjiye gereksinim duymaktadırlar. Enerji korunumlu bir büyüklüktür ve biçim değiştirebilir. Bunun en sıradan örneği hidroelektrik santrallerinde elektrik enerjisine dönüştürülen, suyun potansiyel enerjisidir. Enerji doğada bazı biçimlerde bulunabilmektedir; ses, ışık, kimyasal, nükleer, elektrik, ışık, biyoenerji gibi birçok çeşidi vardır ve enerji, bu biçimler arasında dönüşüm yapabilir. Enerjinin bu biçim değiştirebilme özelliği sayesinde canlılar doğada bulunan enerjiyi kendi ihtiyaçları doğrultusunda karşılama yeteneği kazanmışlardır. Canlıların yaşamlarını sürdürmeleri için enerjiye ulaşma çabaları beraberinde bütün dünyayı kapsayan enerji ihtiyacına sebep olmuştur.

Enerji ihtiyacı hemen hemen bütün dünyada büyük bir hızla artmaya devam etmektedir. Giderek büyüyen ekonomiler ve bu ekonomilerdeki birçok endüstriyel üretim alanında enerjiye duyulan çok büyük çaplı ihtiyaçlar gibi faktörlerden dolayı enerji, işletmeler için üretimin en temel girdilerinden birisi durumundadır. Bu bağlamda enerji, gerek sanayi kuruluşları gerekse ülkeler için stratejik bir kaynak konumundadır. Ayrıca, nihai tüketicilere yönelik olarak geliştirilen enerjinin ulaşım araçlarından dayanıklı tüketim mallarına kadar geniş bir yelpazedeki binlerce ürünün enerjiye bağımlı olması, enerjiye duyulan ihtiyacın derecesini önemli ölçüde arttırmıştır. Günümüzde enerji, nihai tüketiciler ve endüstriyel alıcılar için dünyada en fazla ihtiyaç duyulan ürünlerden birisi durumuna gelmiştir, bu da enerjinin ülkeler için stratejik bir değer kazanmasına sebep olmuştur. Ülke politikalarında enerji genellikle ilk sıralarda yer alarak ekonomiye yön

vermektedir. Ülkelerin bağımsızlıkları enerjilerinde dışa bağlılığı azaltmaları ile sağlanabilmektedir. Günümüzde azalan enerji kaynakları ile talep edilen enerji arasındaki farklılıklar ve yukarıdaki bahsi geçen önemli faktörler insanları farklı arayışlara yönlendirmiştir.

1.2. Enerji Kaynakları

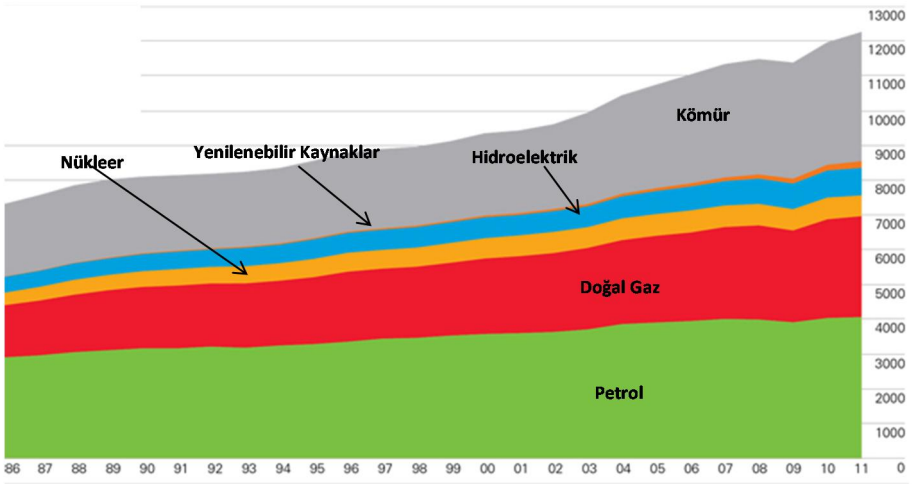
İnsanların enerji ihtiyaçlarını karşılamak için doğada var olan veya dolaylı yollarla elde edilebilen enerji kaynaklarından faydalanmaları gerekmektedir. Bu enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynakları olarak sınıflandırılabilirler.

Örneğin; rüzgar ve güneş enerjisi yenilenebilir enerji, fosil yakıtlar ve radyoaktif elementler yenilenemez enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji, gücünü güneşten alan ve hiç tükenmeyeceği düşünülen ve çevreye zara vermeyen enerji kaynaklarıdır. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının bu şekilde isim almalarının nedeni kullandıkça bitmeleri ve milyonlarca yıl önce yaşamları sona ermiş bitki ve hayvan gibi organik kalıntıların fosillerinden oluşmalarıdır. Bu sebeple de yenilerinin gelmesi çok uzun süre almaktadır.

1.2.1. Fosil Enerji Kaynakları

Günümüzde en çok kullandığımız enerji kaynağı fosil enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtlar genelde içeriklerinde karbon bulunduran ve bu karbonun oksijenle birleşerek yakılması sonucu enerji elde edilen yakıtlardır. Yaygın olarak petrol, doğalgaz ve kömür olarak üç ana başlık altında incelenebilirler. Günlük hayatta özellikle petrolün kullanım alanları gerek sanayi gerekse enerji üretiminde oldukça yaygındır. Petrol plastik sanayinin hammaddelerinden birisiyken rafinerilerde işlenerek LPG, asfalt, mazot, fuel oil, benzin, gaz yağı, parafin ve katran gibi türevlerine ayrıştırılarak farklı kullanım alanlarında tüketilmektedir. Fosil enerji kaynakları tükenebilen ve rezervleri çok sınırlı olan kaynaklardır. Dünya genelinde artan enerji ihtiyacı göz önüne alındığında bu kaynaklara olan talepte hızla artmaktadır, bu da beraberinde milletlerarası anlaşmazlıklara yol açmaktadır. Kömür, petrol ve doğalgaz santrallerinin kuruldukları bölgede yerel olarak tahribatları bulunmakta bunun yanında küresel olarak tüm dünyayı tehdit eden etkileri de bulunmaktadır. Fosil yakıtların yol açtığı olumsuzlukların başında ise açığa çıkan CO ve CO_2 gazlarının atmosferdeki sera gazı

yayılımlarını arttırarak önemli bir çevre kirliliğine yol açması ve son yıllarda kendisini daha da çok hissettiren küresel ısınmaya sebebiyet vermeleridir.



Şekil 1.1. Yıllara göre milyon ton olarak dünya genelinde enerji üretimi dağılımı [1].

1.2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları, yeryüzünde ve doğada çoğunlukla herhangi bir üretim prosesine ihtiyaç duymadan temin edilebilen, fosil kaynaklı (kömür, petrol ve karbon türevi) olmayan, elektrik enerjisi üretilirken CO_2 emisyonu az bir seviyede gerçekleşen, çevreye zararı ve etkisi konvansiyonel enerji kaynaklarına göre çok daha düşük olan, sürekli bir dönüşümle yenilenen ve kullanılmaya hazır olarak doğada var olan, hidrolik, rüzgâr, güneş, jeotermal, biyokütle, biyogaz, dalga, akıntı enerjisi ve gel-git, hidrojen gibi enerji kaynaklarını ifade eder. Yenilenebilir enerji kaynaklarının ana kaynakları güneştir, yenilenebilir kaynaklar kendilerini doğal yollar ile sürekli yenileyebilen kaynaklardır. Yenilenebilir enerji kaynakları doğal yollardan ve teknik dönüşüm yöntemleri ile elde edilebilmektedirler.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının çevreye olumlu ya da olumsuz etkileri olabilmektedir. Örneğin su gücünden yararlanılan bir hidroelektrik santralinde baraj içerisindeki balık göçleri etkilenebilirken, yeni bir yabani yaşam ortamı da yaratılabilir.

Yenilenebilir enerji kaynakları, ülkelerin refah seviyelerinin yükselmesi adına önemli bir yere sahiptir. Zira yüzyıllardan beri enerji rezervlerinin çoğunluğuna sahip bulunan ve bunu yeni teknolojilerle kullanan ülkeler dünyada en çok söz hakkına sahip olan ülkeler olmuşlardır. Şekil 1.1'de 2011 yılı itibariyle yenilenebilir enerji kaynağı kullanımında hızlı bir ivmelenme görülmüştür. Yenilenebilir enerji kaynaklarının artan bir ivmeyle önem kazanması göz önünde bulundurulursa, bu alanlardaki yatırımlar ülkemiz adına ne derece önem arz ettiği görülebilmektedir.

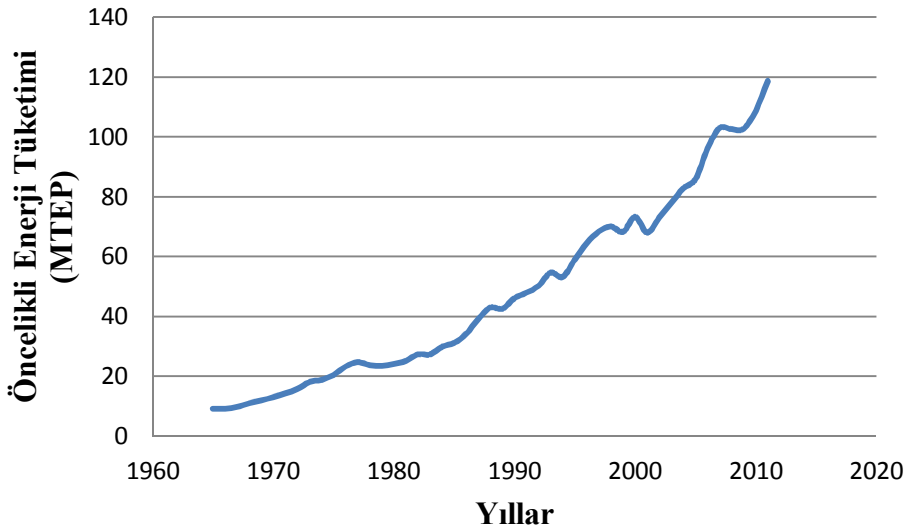
1.3. Türkiye'nin Enerji İhtiyacı

Türkiye coğrafi konumu sebebiyle birçok yenilenebilir enerji kaynağının gelişmesi için uygun koşullar taşımaktadır. Yağışlı fakat ılık iklim kuşağında yer almasıyla Türkiye, Avrupa ile Batı Asya'nın ortasında bulunmaktadır [2].

Türkiye'nin birincil enerji tüketimi ve elektrik enerji tüketimi kalkınmakta olan ve nüfusu hızla artan bir ülke olması nedeniyle hızla artmaktadır. Ülkemizin kalkınma, toplumsal refahı yakalama ve sanayideki uluslararası rekabet düzeyine gelme çabaları beraberinde enerji gereksinimlerini de arttırmaktadır. 2010 yılında 109.27 milyon ton petrol eşdeğerini (milyon TEP) geçen yıllık enerji arzı bir önceki yıla nazaran yaklaşık %3'lük bir artışa tekabül etmektedir. 2015 yılında 170 milyon TEP, 2020 yılında ise 222 milyon TEP düzeyine ulaşacağı beklenmektedir. En son verilere göre (2010 yılı) enerji arzında %31.9 ile doğalgaz en büyük paya sahipken, bunu %30.7 ile kömür, %26.7 ile petrol izlemiş, geri kalan %10.7'lik bölüm ise başta hidrolik olmak üzere yenilenebilir ve diğer kaynaklardan (odun) karşılanmıştır. Enerji kaynakları bakımından net ithalatçı ülke konumunda olan Türkiye'de 2010 yılında enerji arzının petrolde %93, doğalgazda %98, taş kömüründe %90 olmak üzere toplamda %72.9'luk bölümü ithalat ile karşılanmıştır.

Türkiye'nin enerji üretimi 2006 verilerine göre 26763 bin TEP değerindedir. Bu artıştaki en önemli pay sahibi, üretimi 6.7 kat artan linyittir. 2006 yılında enerji üretiminin kaynaklar bazında dağılımına bakıldığında en fazla paya (%43) linyitin sahip olduğu görülmektedir. 2006 yılında enerji talebimizin yaklaşık %73.3'ü ithalat ile karşılanırken ancak %26.7'sı, yerli üretimden sağlanabilmiştir [3,4]. Türkiye bulundurduğu akarsulardaki hidroelektrik potansiyelini de yeterince kullanamadığından enerjisi dışa bağlı bir ülkedir. Bu bağımlılığı tamamen ortadan kaldırabilmek için

ülkemiz yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına önem vermeli ve coğrafi olarak barındırdığı potansiyeli çok iyi kullanmalıdır.



Şekil 1.2. Yıllara göre Türkiye'nin öncelikli enerji tüketimi miktarı [5].

1.4. Tezin Amacı ve Kapsamı

Enerjinin tanımında açıklandığı gibi, enerji ve enerjinin yenilenebilir enerji kaynaklarından üretimi bir ülkenin geleceğinde çok önemli bir yere sahiptir. Bu sebeple bu tez çalışmasında günümüzde çok önemli bir yere sahip olan ve yaygınlaşmakta olan yakıt hücresi teknolojileri ile ilgili sayısal bir çalışma yapılmıştır. Yapılan sayısal çalışmada literatür bilgilerinden faydalanılarak anot, elektrolit ve katot tabakalarının malzemeleri seçilmiş ve bu malzeme özelliklerinde sınır şartlar belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda çalışan (600-1000^{o}C) katı oksit yakıt hücresi (KOYH) çeşitlerinden silindirik KOYH için hazırlanan modelde bu sistemin çalışma, performans ve verim parametreleri incelenerek uygun parametre değerleri ortaya koyulmuştur.

2. BÖLÜM

HİDROJEN ENERJİSİ

2.1. Hidrojen

Günümüzde temiz, yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarından elektrik üretimi çözülmesi gereken en önemli mühendislik sorunlarından birisidir. Hidrojen enerjisi çözümü sağlayabilecek yenilenebilir enerji kaynaklarından en önemlilerindendir. Bu enerji doğada hazır olarak bulunmamasına rağmen çeşitli hidrokarbonlar ve sudan elde edilebilmektedir.

Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanı sıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Günümüzde kullanılan başlıca enerji kaynaklarından olan hidrojen enerjisine yönelik çalışmalar da hızla artmakta ve hidrojenden elektrik üretimi için kullanılan en güzel yollardan birisi olan yakıt hücrelerine olan ilgi tükenen petrol rezervleri göz önüne aldığında çok iyi bir ivmelenme göstermektedir. Dünyadaki teknolojik gelişmeler hidrojenin direkt yakıt olarak kullanılabildiği yakıt hücreleri doğrultusunda yer almaktadır [6].

Hidrojen evrenin temel enerji kaynağı olup, güneş ve diğer yıldızların termonükleer reaksiyonlar girdiği tepkimede temel yakıt hidrojendir. Birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen, 2.1 kg doğal gaz ve 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir, birim enerji başına hacmi ise yüksektir. Petrol ve türevlerine göre %33 daha verimlidir ve reaksiyonları sonucu su buharı dışında hiçbir gaz çıkmamaktadır. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharıdır. Hidrojen dünyada en çok bulunan elementlerden biridir. Su, hidrojen ve oksijenden oluşur ve akarsu ve denizlerde çok miktarda bulunmaktadır. Hidrojen doğada saf halde bulunmaz ancak bir enerji taşıyıcısı olarak çeşitli yöntemlerle elde

edilebilir. Bu özelliğinden dolayı yenilenebilir bir yakıttır [7]. Hidrojen diğer yakıtlardan üç kat daha pahalı olmasına karşın bu maliyetin üretim, depolama, taşınmadan kaynaklandığı bilinmektedir. İleriki yıllarda hidrojen kullanımının yaygınlaşması ile bu maliyetleri düşürücü teknolojik gelişmeler ortaya çıkacağı öngörülmektedir. Ayrıca günlük hayatta kullandığımız elektriğin depolanma sorunları olmasına karşılık hidrojene dönüştürerek enerjiyi depolama yöntemi alternatif bir yöntem olarak kullanılabilmektedir. Bu şekilde depolanmış hidrojenin taşınabilir uygulamaları da yakıt hücreleri sayesinde çok daha kolay hale gelmiştir [8]. Şu anda ABD'de her yıl 9 milyon ton civarında hidrojen ihtiyacı olup, bunun 1.5 milyon tonu santral ve rafinelere satılmaktadır, dünya genelinde ise üretilen hidrojenin sektörlerdeki dağılımları Tablo2.1'de gösterilmiştir [9].

Tablo 2.1. Dünya genelinde bir yılda üretilen hidrojenin sektörel bazda kullanım miktarları [10].

Sektör	**Yıllık Kullanım Miktarı**
Suni Gübre Sanayi	25.000 m³
Bitkisel Yağ (margarin) Üretimi	16.000 m³
Rafineriler	1.200 m³
Petrokimya Endüstrisi	30.000 m³
Hidrojen Hayvansal Yağ Üretimi	200-300 m³
Gaz veya Sıvı Hidrojen Üretimi	6.000 m³

2.2. Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Fiziksel olarak; hidrojen renksiz, kokusuz, doğadaki en basit atom yapısına sahip elementtir. Soğutmada hidrojen sıvı halde -253°C'de ve katı halde -259°C'de yoğuşmaktadır. Havadan 14.4 kez daha hafif, yoğunluğu havanın 1/14'ü, doğal gazın ise 1/9'u, sıvı halede benzinin 1/10'dur. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. 1 kg hidrojen 2.1 kg doğal gaz veya 2.8 kg petrolün sahip

olduğu enerjiye sahiptir. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1.33 kat daha verimli bir yakıttır. Yakıt olarak kullanıldığında atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve çevresinde yalnız bir elektron bulunur. 5000 hidrojen atomunun birinin çekirdeğinde birde nötron bulunur (döteryum).

Kimyasal olarak ise; hidrojen atomu normal oda sıcaklıklarında reaktiftir, bu yüzden doğada serbest halde bulunamamakta, bileşikler halinde bulunabilmektedir. Moleküler hidrojeni atomik hidrojene dönüştürmek için çok yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Örneğin 5000 K'de bile ortamda %5'lik ayrışmamış hidrojen bulunabilmektedir. Hidrojen doğada karbon ve oksijen atomlarıyla birleşik halde bulunmaktadır. Hidrojeni doğal bileşiklerden elde edebilmek için enerji harcanması gerekmektedir. Bu yüzden kimyasal olarak enerji taşıyıcısıdır. Atomik hidrojen oda sıcaklığında dahi güçlü bir indirgen madde olarak bilinmektedir. Örneğin gümüş, bakır, kurşun, bizmut ve civa gibi birçok metalin oksitleri ve kloritleriyle serbest metal üretmek için reaksiyona girebilmektedirler. Nitratlar, nitritler ve sodyum ve potasyumun siyenitleri gibi bazı tuzları indirgeyerek metal veya ametal birçok elementle NH_3, NaH, KH ve PH_3 gibi hidritleri üretmek için reaksiyona girerler [11].

Tablo 2.2. Hidrojenin yakıt olarak bazı özellikleri.

Özellik	**Değer**
Yoğunluk, kg/m^3	0.084
Hava içindeki difüzyonu, cm^2/sn	0.61
Sabit basınçtaki özgül ısısı, J g/K	14.89
Havada ateşleme sınırı, %hacim	4.0 - 75.0
Havada ateşleme enerjisi, mJ	0.02
Ateşleme sıcaklığı,°C	585
Havada alev sıcaklığı, °C	2045
Patlama enerjisi, g TNT kJ	0.17
Alev emisivitesi (yayılganlığı), %	17 - 25

2.3. Hidrojenin Üretimi ve Depolanması

Hidrojenin kimyasal özelliklerinde de açıklandığı gibi hidrojen aktif bir element olduğundan doğada karbonlu (hidrokarbonlar) veya oksitli (hidroksitler) bileşikler

halinde bulunmaktadır. Hidrojenin kullanımını sağlamak için bu bileşiklerden bazı yöntemlerle ayrıştırmak gerekmektedir.

Hidrojenin geleceğin yakıtı olması için ileri teknolojiler kullanılarak fosil yakıtlarla maliyet bakımından rekabet edebilecek yenilenebilen enerji kaynakları ile hidrojen üretimi geliştirilmektedir. Hidrojen günümüzde fosil yakıtlar, biokütle ve sudan yararlanarak yaygın olarak termal, elektrolitik ve fotolitik yöntemlerle üretilmektedir.

Termal yöntem hidrojenin metandan buhar reformasyonu ile, kısmi oksidasyon ve oto termal reformasyonla üretiminde kullanılmaktadır. Petrol ya da kömür türevleri kullanıldığında ise gazlaştırma yöntemi kullanılmaktadır.

2.3.1. Buhar Metan Reformasyonu ile Hidrojen Üretimi

Buhar reformasyon yöntemi metandan hidrojen ve karbon monoksit sentez gazı oluşturmak için en sık kullanılan metottur. Metodun temel hammaddesi birçok yöntemle elde edilebilen doğalgazdır. Metanın reformasyonu temel olarak dört adımdan oluşmaktadır:

1. Hidrojen sülfit ve diğer kükürt bileşikleri katalizör zehirlenmesini önlemek için ortamdan kaldırılır.
2. Ön reformasyon işlemi uygulanarak karbondioksit oluşumu önlenir ve ihtiyaç duyulacak buhar miktarı azaltılır.
3. İlk reformasyon işleminde buhar ve ısı enerjisi nikel katalizörle 700–830^{o}C reaksiyona girer.
4. İkinci reformasyonda ise yanma sıcaklıkları sonucu ısı üretilerek metanın büyük kısmının sentez gazlarına dönüştürülmesi sağlanmaktadır.

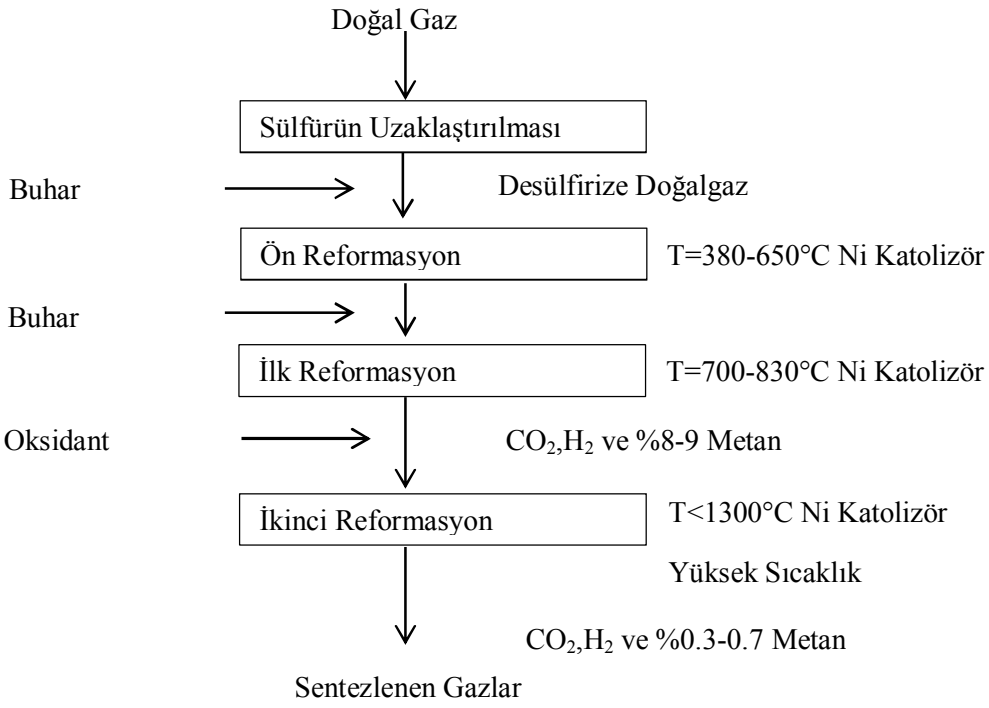
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ $\Delta H = 206$ kJ/ mol

$CO + H_2O \rightarrow CO2 + H_2$ $\Delta H = -41$ kJ /mol

Toplam reaksiyon:

$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ $\Delta H = 165$ kJ /mol

Buhar metan reformasyonu işleminde toplam enerji verimi %86 civarında, ekserji verimi ise %78 civarındadır. Yukarıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi işlem sonucunda çıkan CO_2 çevre kirliliğine neden olmakta ve 700-850°C sıcaklıklara çıkılması işlemi zorlaştırmaktadır [12-14].



Şekil 2.1. Reformasyon işleminin blok diyagramı.

2.3.2. Fuel Oil ve Kömürden Hidrojen Üretimi

Fuel oil ve kömürden hidrojen üretim teknikleri birbirlerine oldukça yakın tekniklerdir. Bu işlemde H_2S hammadde olarak kullanılırsa CO_2, CH_4 petrol hammaddeleri sentez gazlarına dönüştürülmektedir. Yakıt 1200-1500°C'de 30-80 barda oksijen ve su buharına maruz bırakılmaktadır işlem genel çerçevede 3 adımda gerçekleşmektedir:

1. Buhar hidrokarbon zincirlerinin küçülmesini sağlar.
2. Belli bir stokiyometrik orandaki oksijen yakıtın yükseltgenmesini sağlar.
3. Karbon parçacıkları buhar ve CO_2 ile reaksiyona girerek sentez gazlarının oluşmasını sağlarlar.

Aynı şekilde kömürde sentez gazlarının oluşumu için kullanılabilmektedir. Yöntem ön hazırlık, birincil gazifikasyon, ikincil gazifikasyon ve değişim dönüşümü olarak adımlara ayrılmaktadır. Ön hazırlık işleminde sistem içerisine oksijen yollanarak bileşiklerin ortadan kaldırılması ve gazlaştırıcıda birikmesini sağlar. İlk gazifikasyon işleminde 900-1000^{o}C'de CO_2, H_2O, CH_4, N_2 gazları, karbon ve diğer bileşikler oluşurlar. Daha sonra karbon buharla reaksiyona girerek ikinci gazifikasyon işleminde sentez gazlarının oluşumunu sağlar. Son olarak su değişim dönüşümü reaksiyonunda CO_2'den H_2'ye dönüşüm oranı belirlenir. Kömürün gazifikasyonu işleminde enerji verimi %59 iken ekserji verimi %49 civarındadır.

2.3.3. Elektroliz Yöntemiyle Hidrojen Üretimi

Elektroliz işlemi, suyun içerisine doğru akım (DC) gönderilmesi yardımıyla hidrojen ve oksijenine ayrılması işlemidir. Bu yöntem genelde küçük ölçekte hidrojen üretimi işlemlerinde kullanılmaktadır. Elektrolizörlerde hidrojen üretimi esnasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir:

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

$2OH \rightarrow 1/2O_2 + H_2O + 2e^-$

$H_2O \rightarrow H2 + 1/2O_2$

Eski tip elektrolizörler %60-75 verimde çalışırlarken yeni tip elektrolizör hücrelerde düşük ölçekte hidrojen üretebilenler verim değeri %80-85, yüksek ölçeklerde üretebilenler ise %75-80 verim değerlerine sahiptirler [14-15].

2.3.4. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin üretilmesinden sonra ihtiyaç olan yerlere ulaştırılması, kullanılması ve kullanımının azaldığı durumlarda depolanması gerekmektedir. Genel olarak hidrojenin kullanıldığı her yerde depolanmasına ihtiyaç vardır. Hidrojenin depolanması, hidrojenin kullanılacağı ortam ve uygulamaya göre çok hayati bir önem taşımaktadır, hidrojenin depolanabilmesi için yaygın olarak 6 yöntem kullanılmaktadır.

1. 800 Barın üstündeki yüksek basınçta depolama.
2. Kriyojenik tanklarda sıvı olarak depolanma (21 K'de).

3. 100 K altında hidrojenin geniş yüzeylere absorbe ettirilmesi.
4. Ortam sıcaklığı ve basıncında ana metal üzerindeki dokulara depolama.
5. Kimyasal olarak birleştirilmiş kovalent ve iyonik bileşikler yardımıyla depolama.
6. Reaktif metallerle, oksidasyon yöntemiyle depolama.

Hidrojenin depolanması da hidrojen enerjisinin genel kullanımı ile ilgili olarak ekstra bir maliyet getirmektedir, enerji taşıyıcısı olan hidrojenin depolanmasında önemli bir faktör olan kritik sıcaklıklarının 33 K olması bazı zorluklara yol açmaktadır. H_2 hızlı difüze olabilen bir gaz olduğu için genelde karbon kompozit tüpler kullanılarak kütle transferi ve sızıntıların minimuma indirilmesi de depolama hususundaki önemli noktalardan birisidir [14,16].

2.4. Hidrojenin Kullanım alanları

Hidrojenin kullanımı aslında çok eskiye dayanmaktadır. Teknolojileri çok eskiye dayanan balonlar ve zeplin gibi hava araçlarında hidrojen kullanılmıştır. Sanayide petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve metanol üretiminde, metalürji ve gıda sektörlerinde kullanılmaktadır. Evlerde, sanayide ve ulaşımda elektrik üretimi ve yakıt olarak hidrojen kullanımı yaygınlaşmakla birlikte bu konudaki araştırmalar da hala devam etmektedir. Uzay mekiğinin roketlerinin yakıtı da hidrojendir, günümüzde enerji sektöründe sınırsız bir kaynağa sahip olması sebebiyle yakıt hücresi teknolojileriyle elektrik enerjisi üretiminde kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Yakıt hücresi teknolojileri ile elektriğe ihtiyaç duyulan birçok taşınabilir uygulamada prototipler ortaya çıkarılarak bu yeni teknolojinin geliştirilmesi sağlanmaktadır.

3. BÖLÜM

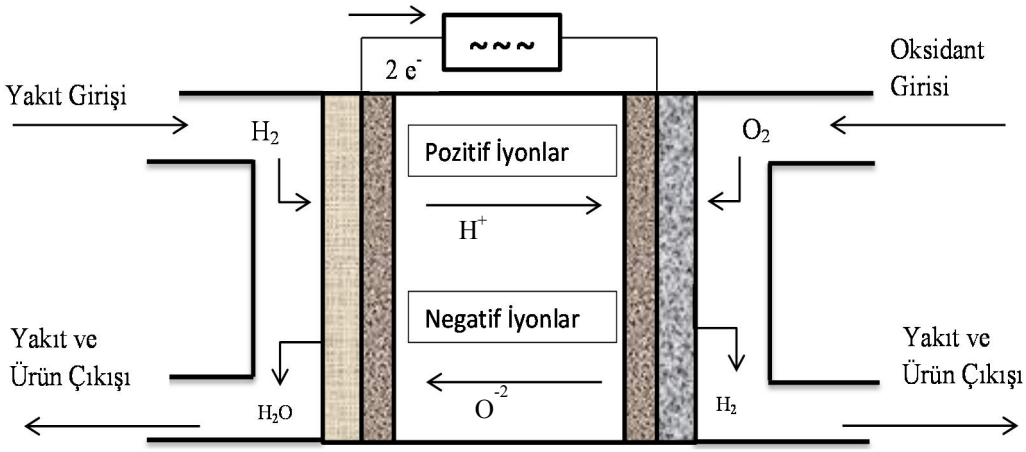
HİDROJEN YAKIT HÜCRELERİ

3.1. Yakıt Hücreleri İle İlgili Genel Bilgiler

1839'da Sir William Grove tarafından keşfedilen yakıt pilleri, bilinen en eski elektrik dönüşüm teknolojilerinden ve günümüzde gelecek için en umut verici güç üretim teknolojilerinden biridir. Veriminin yüksekliği ve çevre kirliliğine etkisinin düşüklüğü en önemli özelliklerindendir [17].

Yakıt pillerinin enerji üretiminde kullanılan diğer sistemlere göre, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu olması sebebiyle, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilmektedir. Yakıt hücrelerinde, yakıt gazlarındaki kimyasal enerji, hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir proseste elektrik enerjisine dönüştürülür [18]. %80'e varan enerji verimleri ile yakıt hücreleri ileriki yıllarda elektrik üretimi konusunda büyük rol oynayacak elektrokimyasal sistemlerden bir tanesidir. Mobil uygulamalarının kolay olması ve güç istasyonları sayesinde daha yüksek akım yoğunlukları elde edilebilmesi sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 3.1'de bir yakıt hücresinin çalışma prensibi görülmektedir.

Pozitif iyonlar anottan elektrolite doğru hareket ederken, negatif iyonlar ise katottan ve elektrolitten geçerek anot elektrolit arayüzeyinde su oluşumunu sağlamaktadırlar. Hidrojenin yükseltgenmesi sonucu oluşan 2e- dış devreden katota doğru hareket ederek oksijenin indirgenmesi reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlamaktadır.



Şekil 3.1. Bir yakıt hücresinin çalışma prensibi.

3.2. Yakıt Hücresi Türleri

Yakıt hücrelerinin yüksek verimlilikleri ve modüler olması sayesinde birçok uygulama alanları bulunmaktadır. Genel olarak konvensiyonel güç istasyonları buhar gücüyle (Rankine) enerji üretim çevrimleri ve gaz türbiniyle (Brayton) enerji üretim çevrimlerinden oluşmaktadır. Bu yüzden maksimum termal verim, bu enerji üretim sistemleri için Carnot çevrimi prensibine dayanmaktadır. Buhar-gaz sıcaklıklarının arttırılmasıyla ya da türbin çıkışındaki depolanma sıcaklıklarının azaltılmasıyla gerçek termal verim arttırılabilmektedir. Ancak son yıllarda gaz türbinlerinin bu avantajlarına yakıt hücresi sistemleri entegre edilerek ticari performans hedeflerine ulaşılabilmesi sağlanmıştır [19]. Gaz türbini-buhar jeneratörü yakıt hücresi entegre edilmiş sistemlerde alt ısıl değerdeki verim değerleri yaklaşık %74 seviyelerindeyken, ısı dönüşümlü buhar jeneratörlerinde alt ısıl değer verimleri %62'ye kadar çıkabilmektedir [20].

Günümüzde farklı türlerde yakıt hücreleri bulunmakta olup bunlar çalışma sıcaklıkları ve özellikle kullanılmakta olan elektrolit malzemeleri, kullanılan yakıtlar (reaktantlar) ve uygulama alanlarına göre farklı türlere ayrılmaktadırlar. En yaygın olarak kullanılan türler PEMYH ve KOYH türleridir. PEMYH esnek polimer hücreler olmalarına rağmen KOYH katı seramik katı oksit elektrolite sahiptirler [21].

Kullanılan elektrolit türüne göre sınıflandırıldığında 5 çeşit yakıt hücresi çeşidi bulunmaktadır:

1. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)
2. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH)
3. Alkali yakıt hücresi (AYP)
4. Eriyik karbonat yakıt hücresi (EKYH)
5. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)

Yakıt hücreleri aynı elektrokimyasal prensipte çalışmalarına rağmen güç yoğunlukları ve yakıt toleransları farklılık göstermektedir.

Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinde (FAYH, PEMYH, AYH) protonlar ve hidroksil iyonları elektrolit içindeki temel elektrik yükü taşıyıcılarıdır. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinde ise (MKYH, ISKOYH, TKOYH) sırasıyla hem karbonat iyonları hem de oksijen iyonları elektrik yükü taşıyıcılarıdır [22].

Tablo 3.1. Yakıt hücrelerinin türlerinin karşılaştırmaları [23].

	PEMYH	FAYH	AYH	EKYH	KOYH
Elektrolit	Polimer Membran	Sıvı H_3PO_4 (durgun)	Sıvı KOH (durgun)	Eriyik Karbonat	Seramik
Taşınan Yük	H^+	H^+	OH^-	CO_3^{2-}	O^{2-}
Çalışma Sıcaklığı	80°C	200°C	60-220°C	650°C	600-1000°C
Katalizör	Platin	Platin	Platin	Nikel	Perovzkit (Seramik)
Pil Bileşenleri	Karbon Yapılı	Karbon Yapılı	Karbon Yapılı	Paslanmaz Çelik Yapılı	Seramik Yapılı
Yakıt Uyumluluğu	H_2, metanol	H_2	H_2	H_2, CH_4	H_2, CH_4, CO

3.3. Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri düşük sıcaklıklarda çalışabildikleri gibi, yüksek sıcaklıklarda da çalışabilmektedirler. Çalışma sıcaklıkları elektrolit malzemelerine göre değişiklik göstermektedir. Günümüzde kullanılan birkaç adet yakıt hücresi türü bulunmaktadır.

Yüksek verimlilik değerleri ile KOYH'ler 600-1000°C çalışma sıcaklığı aralıkları sayesinde birçok avantaja sahiptirler. Yüksek çalışma sıcaklıklarına rağmen KOYH farklı yakıtlardan (hidrojen, doğal gaz, etanol, diğer hidrokarbonlar) sağlanabilen kimyasal enerjiyi kullanabilmektedirler. KOYH'ler elektrokimyasal enerjiyi herhangi bir yanma olmadan elektrik enerjisine dönüştüren ve yüksek sıcaklıkta çalışabilen seramik yapıdaki cihazlardır [19,24-29].

İlk olarak 1899 yılında Nerst tarafından katı haldeki zirconya üzerinden iyonik taşınımın gösterimi ile ortaya çıkmıştır. Daha sonra birçok ülkede KOYH ile ilgili araştırmalar yaygınlaşmıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde BMW, Delphi, Siemens, Mitsubishi gibi birçok patent sahibi bulunmakta ve bu dev kuruluşlar KOYH ile ilgili araştırmalara öncülük etmektedirler. Çoğu KOYH yaklaşık olarak 800-1000°C sıcaklıklarda çalışmaktadır. Malzeme seçimleri ve sızdırmazlık malzemeleri kontrol altında tutulduğunda bu sıcaklık 600°C'ye kadar düşebilmektedir. Sıcaklığın düşüşü KOYH yakıt hücrelerinde oda sıcaklıklarında çalıştırıldıklarında daha hızlı reaksiyon başlangıcı sağlamaktadır. Aynı zamanda sıcaklıktan dolayı oluşan dezavantajları ortadan kaldırıp, üretim fiyatlarının düşük olması sebebiyle sektörde güveni de arttırmaktadır. Yüksek sıcaklık, KOYH'lerin içeriğinin hem zarar görmesini engellemek hem de O_2'nin iyonik taşınım katsayısını arttırmak çalışma performansı için oldukça önemlidir. 0-650°C arasında KOYH'ler için iyonik taşınım neredeyse sıfır mertebelerindedir ve bu sıcaklık aralığı, anot destekli seramik malzeme katkılandırması yapılarak da düşürülebilir. Diğer enerji dönüştürme cihazlarıyla karşılaştırıldıklarında; yüksek verimlilikleri ve küçük taşınabilir uygulamarda da kullanılabilirliği ile cazip bir hale gelmişlerdir. Ayrıca egzost gazları kojenerasyon uygulamaları için yüksek kalitededir. Bu avantajları sayesinde KOYH'ler entegre üretim sistemlerinde kombine ısı–güç istasyonlarında verimli bir şekilde kullanılabilmektedirler [27,30].

Enerji ve çevresel politikalardaki olumlu çalışmalar sayesinde yakıt pilleri ulaşım alanında her geçen gün söz sahibi bir konuma gelmektedir. Araçlarda, spor amaçlı taşıtlarda, kamyonlarda, minibüslerde ve uçaklarda tüketilen enerjinin yaklaşık olarak %97'si halen petrol kökenli kaynaklardan karşılanmaktadır [31-33].

Çevresel şartlar ve çevrimin durumu gibi parametreler taşıtın yakıt performansını etkilemektedir. 21. yüzyılda hidrojen enerjili taşıtların ticarileştirilmesindeki yarış, çeşitli uluslararası ülkelerde çok güçlü rekabet ortamı oluşturmuştur [34].

Günümüzde yaygın kullanılan KOYH üretim yöntemleri ekstrüzyon, bant kaplama, ipek baskı, plazma spreyleme, ıslak toz spreyleme, sinterleme, elektroforetik biriktirme ve vakum slip kaplama yöntemleridir. Bu hücrelerin üretimleri zordur ve termal gerilmelerin yarattığı zararlar ve bozulmalar maliyeti de iyice arttırmaktadır. Diğer birçok yakıt hücresinin aksine KOYH'lerde su buharı KOYH'nin anot-elektrolit ara yüzeyindeki reaksiyonla oluşmaktadır [30].

KOYH'ler silindirik ve düzlemsel olarak üretilebilmektedirler. Silindirik KOYH'ler sızdırmazlık malzemeleri gerektirmemeleri ve yüksek akım yoğunluklarına ulaşabilmeleri sebebiyle düzlemsel olanlara göre avantajlıdırlar. KOYH koruyucu bir kaplama malzemesi olmadan ve bulundurduğu yüksek sıcaklığa dayanıklı ekipmanlar sayesinde malzeme maliyetlerinin azalmasını da sağlamaktadır. Sıcaklığın düşürülmesi ayrıca elektrotlarda sinterleme sıcaklığının düşmesine ve elektrolit-elektrot ara yüzeyindeki difüzyonun artışı ile KOYH bileşenlerindeki termal gerilmelerin de azalmasına yardımcı olmaktadır [18-20,24-25]. Bunlara ek olarak çalışma sıcaklıklarının düşmesi KOYH yığınlarının maliyetlerini azaltarak sistemin kontrol edilebilirliğini de arttırmaktadır, bu sayede daha uzun süreli yığınlar hazırlanabilmektedir [35].

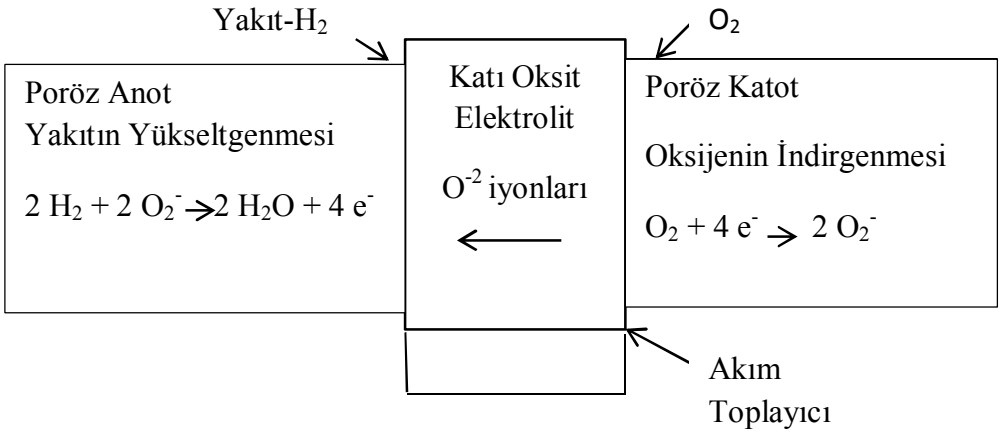
Yakıt hücresinde üçlü faz bölgeleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmekle sorumludur, bu yüzden kalınlık, yoğunluk ve bu parametrelerin karakteristik özellikleri enerjinin verimli üretilmesi için en önemli faktörlerdendir. KOYH'ler elektrokimyasal enerjiyi direkt olarak elektriğe dönüştüren verimi en yüksek olan cihazlardır.

Anot: $2\ H_2 + 2\ O_2^{-} \rightarrow 2\ H_2O + 4\ e^-$

Katot: $O_2 + 4\ e^- \rightarrow 2\ O_2^{-}$

Net Tepkime: $2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi bir KOYH'de iyon geçirgenliği olan ve 600-1000°C sıcaklık aralığında geçirgenliği yüksek olan elektrolit bulunmaktadır (Örneğin YSZ-Yittria Stabilize Zirconya). Bu seramik malzeme oksijen iyonlarının elektronlarla beraber katot yüzeyinden indirgenerek oksit iyonlarına dönüşmesine ve katota doğru yol almasını sağlar.



Şekil 3.2. KOYH çalışma prensibi

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi bir KOYH'de iyon geçirgenliği olan ve 600-1000°C sıcaklık aralığında geçirgenliği yüksek olan elektrolit bulunmaktadır (Örneğin YSZ-Yittria Stabilize Zirconya). Bu seramik malzeme oksijen iyonlarının elektronlarla beraber katot yüzeyinden indirgenerek oksit iyonlarına dönüşmesine ve katota doğru yol almasını sağlar.

Katot bölgesinden hidrojence zengin anot tabakasına geçen O^{-2} iyonları hidrojenle reaksiyona girerek hidrojenin yükseltgenmesine sebep olurlar. Yükseltgenmiş hidrojen 2 e^- vererek akım toplayıcılar aracılığıyla bu elektronun dış devreden katota geçmeleri sağlanmaktadır.

KOYH'de enerji oluşumu katı elektrokimyasal hücreler vasıtasıyla gerçekleşir. Sistem, oksijen iyonlarının katı elektrolit içerisinde hareketli (mobil) olmasına ve hareketi esnasında da elektriksel yükün taşınmasına dayalı bir sistemdir. Bu hareket sayesinde de elektrotun bir kutbu ile diğer kutpu (katot ile anot elektrotlar arasında) arasında elektriksel potansiyel fark oluşabilmektedir. Kısaca, oksijen iyonu elektriksel iletkenliğinden dolayı bir elektrokimyasal enerji üretimi gerçekleşebilmektedir. Bu enerjiye ilave olarak, elektrotlardan birisinde moleküler oksijenin indirgenmesi, diğerinde ise O_2^- iyonlarının yükseltgenmesi nedeniyle uygun reaktif (H_2, CH_4, CO_2, CO, doğal gaz, alkol v.s.) kullanılması durumunda kimyasal enerji de oluşabilmektedir. Bölüm 4'de açıklandığı gibi bazı kayıplar (aktivasyon kayıpları, ohmik kayıplar, vs.) dolayısıyla da ısı enerjisi oluşmaktadır. KOYH'nin diğer avantajı da bu atık ısıyı tekrar kullanabilme kabiliyetidir.



Şekil 3.3. KOYH yığın örnekleri [36].

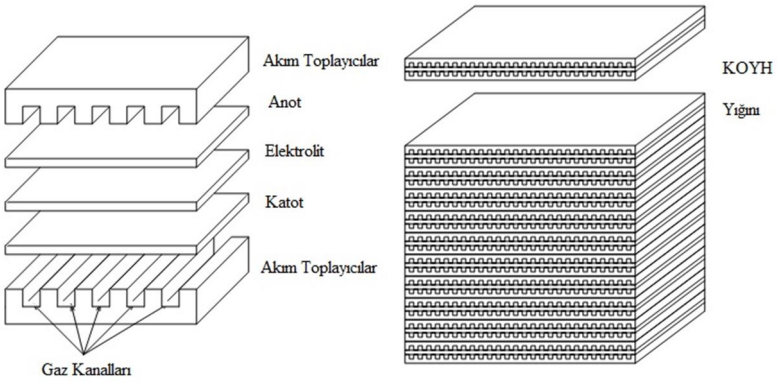
KOYH'lerin diğer yakıt pillerine göre avantajları şunlardır.

1. Tüm yakıt pillerine göre daha yüksek verimlidir. (%50-60) 40.000- 80.000 saat çalışma ömürleri vardır.
2. Platin gibi değerli maddelerden ziyade kolayca elde edilebilen seramik malzemelerden üretilirler.
3. Elektrolitlerin çalışmalarında daha az problem ile karşılaşılır.
4. Yüksek dönüşümlü atık üretirler, sıcaklığın kullanıldığı güç uygulamalarında %80'in üzerinde toplam etkiye sahip olup bu etkiyi arttırırlar.
5. Yakıt esnekliği sağlarlar (H_2, CH_4,C_2H_6, vs.) [37].

Şekil 3.4'de askeri amaçlı olarak üretilmiş olan Nano Dynamic firması tarafından geliştirilerek taşınabilir halde kullanılabilen bir KOYH sistemi görülmektedir. Sistem taşınabilir güç uygulamalarında avantaj sağlayarak istenilen yere enerjinin taşınması ve kimyasal enerjiden direk elektrik enerjisinin üretilmesini sağlamaktadır. Ağırlık olarakta kullanıcılara elektrik depolama ünitelerine göre kolaylıklar sağlamaktadır.



Şekil 3.4. Nano Dynamic firması tarafından geliştirilmiş taşınabilir bir KOYH [36].



Şekil 3.5. Düzlemsel bir KOYH geometrisi ve yığın görünümü [38].

3.3.1. Düzlemsel Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Düzlemsel KOYH'ler plakalar halinde üretilmektedir ve yakıt hücresi yığınları bu plakaları seri olarak birbirlerine bağlanmasıyla oluşmaktadır. Şekil 3.5'de düzlemsel bir KOYH ve yığını şematik olarak görülmektedir.

Düzlemsel KOYH'ler diğer yakıt hücrelerine benzer bir dizayna sahiptirler. Ancak üretilirlerken maksimum elektriksel ve elektrokimyasal performansı sağlayacak şekilde

üretilmeleri gerekmektedir. Güç üretim uygulamalarında çalışma ısısının mekanik ve yapısal geometriyle çok iyi uyum içerisinde olması gerekmektedir [24].

Elektriksel performans için hücre içerisinde ohmik kayıpların en aza indirgenmiş olması gerekmektedir. Bu yüzden akım yolu olabildiğince kısa seçilmelidir. Bileşenler arasında çok iyi bir temas ve yeterli temas yüzeyi bulunmalıdır. Akım toplayıcılar akışı sağlayacak şekilde ve akım dağılımını iyi sağlayacak biçimde tasarlanmalıdır.

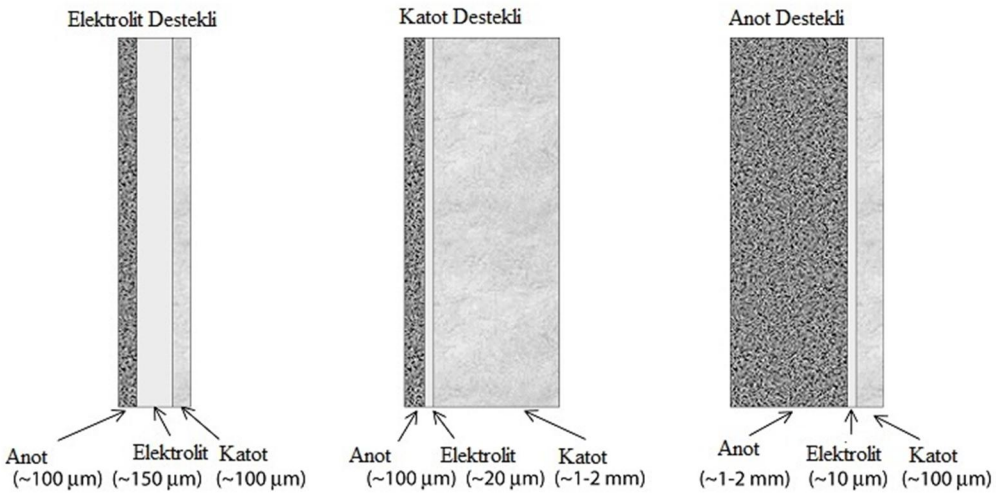
Elektrokimyasal performans, hücre içerisindeki açık devre voltajı ve polarizasyon kayıplarını asgari düzeye indirgereyerek sağlanmaktadır. Gaz sızıntıları, geçiş atlamaları, elektriksel kısa devreler ortadan kaldırılmalıdır. Yığın içerisindeki bütün bileşenlerde yakıt ve oksitleyicinin geçişleri uniform olmalıdır. Gazlar kütle transfer kayıplarını en aza indirgemek için olabildiğince hızlı şekilde reaksiyon alanına ulaşmalıdır.

Termal yönetim ise hücrenin soğuması ve homojen ısı dağılımını sağlamayı amaçlamaktadır. Hücre tasarımları olabildiğince yüksek sıcaklık gradyanlarını sağlayabilmelidir.

Mekanik ve yapısal uyum KOYH yığınları için yeterli montaj mukavemetini ve çalışma esnasında oluşacak termal gerilmelere karşı herhangi bir çatlak, kırık gibi olumsuzlukların olmamasını gerektirmektedir.

Düzlemsel KOYH için reaktantların reaksiyon bölgesine transferlerini sağlamak için bazı akış konfigrasyonları bulunmaktadır. Bunlar zıt akış, paralel akış ve dikine akış olarak ayrılmaktadırlar. Literatürde bu temel akışların dışında geliştirilmiş serpentine, radyal, spiral akış kanalı tasarımları da bulunmaktadır. Gaz kanalları hücre için yeterli basınç kaybını sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır.

Düzlemsel KOYH'ler anot, elektrolit ve katot destekli olarak üretilerek bu yapıların mekanik dayanımları arttırılabilmektedir. Şekil 3.6'da bu yapılar gösterilmektedir. Hücrelerin bu şekilde tasarlanmalarının sebebi kayıpları asgariye indirmek amacıyla çok ince üretilmiş olan tabakaların kendi ağırlıklarıyla kırılmalarını önlemektir. Düzlemsel KOYH için birçok üretim yöntemi bulunmaktadır; buhar depozisyonu, ekstrüzyon, şerit döküm, serigrafik üretim, plazma ve ıslak sprey tekniği, sinterleme, elektroforetik depozisyon, vakum döküm yöntemleridir [34,39].



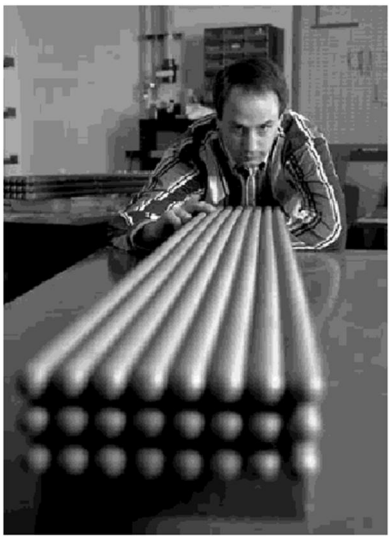
Şekil 3.6. Elektrolit, anot ve katot destekli düzlemsel KOYH [30].

3.3.2. Silindirik Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Silindirik KOYH büyük (>15 mm) ve küçük çapta üretilen (<5 mm) mikro silindirik KOYH'lerdir. Silindirik KOYH'ler bir ucu açık bir ucu kapalı olabildiği gibi, iki ucu açık olarakta üretilebilmektedirler. Günümüzde kullanılan en yaygın silindirik KOYH dizaynı Westinghouse Electric tarafından geliştirilen tasarımdır. Hücre bileşenleri silindir halinde ve ince tabakalarda oluşmaktadır. Genelde hücre geometrisinde düzlemsel KOYH'ye benzer olarak bir destek tüpte yer almaktadır. Destek tüp ekstrüzyon yöntemiyle üretilmektedir. Siemens kullandığı silindirik KOYH'lerde kalsiya stabilize edilmiş zirkonya kullanmıştır. Poroz tüp havanın veya reaktantın hücre içerisine geçişi görevini üstlenirken aynı zamanda mekanik dayanımı da sağlamaktadır. Ancak yapılan çalışmalarda poroz destek tüpü kullanımı hücre performansını azalttığı görülmüştür. Poroz destek tüpünün kullanılmaması aktif hücre uzunluğunu sürekli hale getirerek hücre çıkış gücünün de artmasını sağlamaktadır.

Silindirik KOYH'lerde gönderilen gazın %50-90 gibi bir kısmı elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu tükenmektedir. Artmış olan gazlar hücre içerisinde sirkülasyona uğrayarak tekrar hücre içerisine gönderilmekte ve gaz girişi için ön ısıtma yapılmaktadır. Çıkış gaz sıcaklıkları 600-900°C arasında değişmektedir. Silindirik KOYH'nin 1000°C'de herhangi bir elektriksel performans kaybına uğramadan ve mekanik dayanımında herhangi bir azalma olmadan 1000 kez çalıştırılabilmesi bu hücrelerin ticarileştirilmesi için oldukça avantajlıdır.

Düzlemsel KOYH'ler gibi silindirik KOYH seri bağlanabilirken aynı zamanda paralel bağlanarak da yığın oluşturulabilmektedir.



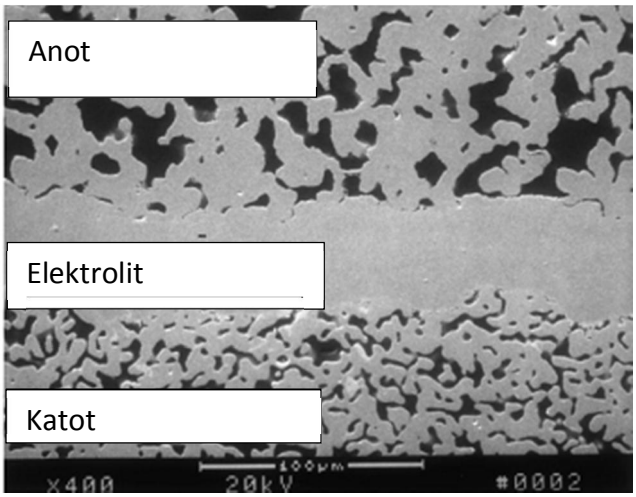
Şekil 3.7. Silindirik KOYH yığını [40].

Silindirik KOYH'lerin düzlemsel KOYH'lere göre avantajları, herhangi bir yüksek sıcaklık sızdırmazlık contalarına ihtiyaç duymamalarıdır. Ancak üretim maaliyetleri daha yüksektir. Volumetrik güç yoğunluklarının düzlemsel KOYH'lere göre düşük olması sebebiyle küçük çap yerine daha büyük çapta üretilmeleri avantajlı olmaktadır. Büyük çaptaki silindirik KOYH'lerin ulaşım ve askeri amaçlı kullanımları çok daha uygundur. Silindirik KOYH'lerin akım yoğunluklarının arttırılması için günümüzde farklı geometrilerde üretimleri gerçekleştirilmekte ve birim uzunlukta daha yüksek akım yoğunluğu ve volumetrik güç yoğunluklarına ulaşılmaktadır [39, 41].

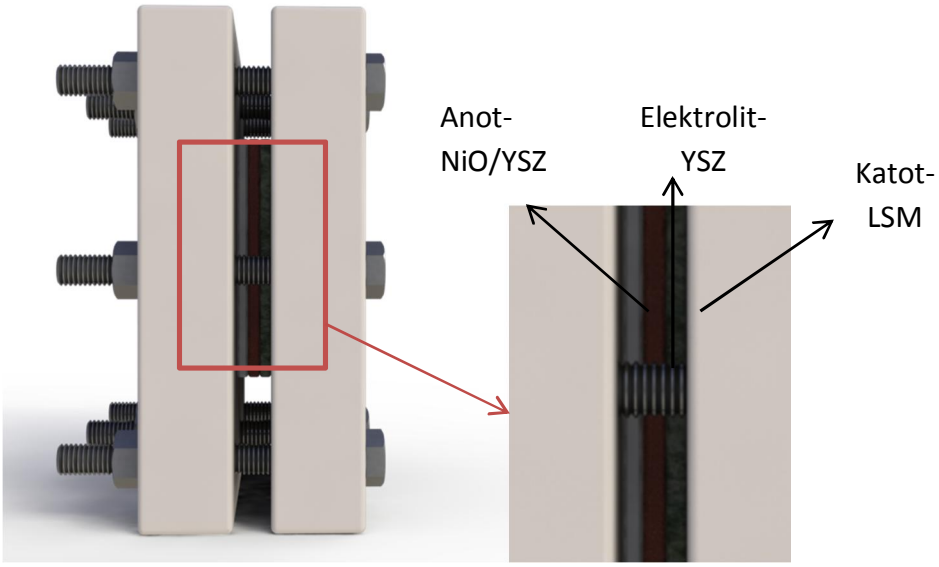
3.4. Katı Oksit Yakıt Hücresini Oluşturan Bileşenler

Şekil 3.8'de görüleceği gibi KOYH üç ana bileşenden oluşmaktadır bunlar; anot, elektrolit ve katot tabakalarıdır. Ayrıca bunların dışında interconnector dediğimiz akım toplayıcı yapılar sayesinde de hücre içerisinde üretilen akımın elektrotlardan toplanarak kullanılması sağlanmaktadır. KOYH hücreleri genel olarak düzlemsel ve silindirik KOYH olarak ayrılmaktadırlar. Düzlemsel KOYH ayrıca sızdırmazlık contaları

gerektirmelerine rağmen silindirik KOYH bu şekilde bir ekipmana ihtiyaç duymamaktadır. 00775.STZ.2011-1 kodlu SAN-TEZ projemizde üretimini gerçekleştirdiğimiz ve toz sentezinden silindir haline gelene kadar tüm adımlarını kendimizin gerçekleştirdiği silindirik KOYH projesinde anot olarak NiO/YSZ sermet, elektrolit olarak YSZ, katot olarak ise $LaMnO_3$ /LSM, kullanılmaktadır.



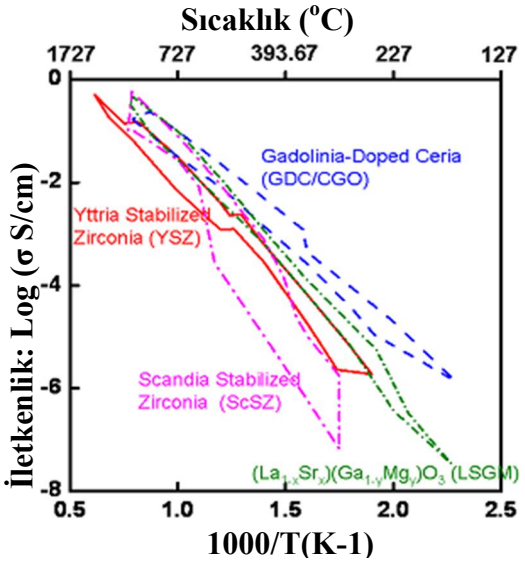
Şekil 3.8. KOYH oluşturan temel bileşenlerin SEM görüntüleri [42].



Şekil 3.9. KOYH bileşenlerinin görünümleri.

KOYH'lerde katı elektrolit olarak genellikle ZrO2, CeO_2, Bi_2O_3, $LaGaO_3$ gibi maddeler kullanılır. En yaygın kullanılan katı elektrolit madde ZrO_2 olup, yüksek sıcaklıkta (~1000°C ve üzeri) yüksek oksijen iyonik özelliğe sahiptir. Elektrolit KOYH'nin ana bileşenidir, oksit iyonlarını, O^{2-}, taşıyabildiği gibi H^+ iyonlarını da taşımaktadır. Bir bileşenin elektrolit olarak kullanılabilmesi için aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması gerekmektedir.

- Yüksek O^{2-} ve proton iletkenliklerine sahip olmalıdır (Kalınlık 1-100 µm için yaklaşık 0.01-0.1 S/cm).
- Düşük elektronik iletkenlik değerlerine sahip olmalıdır, yüksek elektronik iletkenlik değerleri hızlı voltaj kayıplarına ve elektrik üretimi gerçekleşmeden oksijen sızıntılarına sebep olabilmektedir.
- Kimyasal stabilizasyona sahip olmalıdır, elektrolitler hava ve yakıt ortamında oksijen potansiyel gradyantı içerisinde termal stabilizasyona sahip olmalıdırlar.
- Mekanik dayanıma sahip olmalıdır.
- Hammadde ve üretim maliyetlerinin düşük olması.



Şekil 3.10. Bazı elektrolit malzemelerin sıcaklığa bağlı iletkenlik grafikleri [43,44].

Şekil 3.10'da bazı elektrolit malzemelerin sıcaklığa bağlı iletkenlik grafikleri incelendiğinde sıcaklığın 600-1000°C'de olmasıyla iyonik iletkenliğin arttığı görülmektedir. KOYH'de YSZ en yaygın kullanılan elektrolittir. Scandia stabilized zirconia (ScSZ) YSZ'ye göre daha yüksek iyonik iletkenlik göstermesine rağmen elde edilebilirlik ve maliyetten dolayı YSZ kadar kullanılmamaktadır. Düşük çalışma sıcaklıklarında Gadolinia-Doped Ceria (GDC) veya cerium gadolinium oxide (CGO) YSZ ye ve ScSZ'ye göre çok daha yüksek iletkenlik değerleri göstermektedirler. Söz konusu bileşen KOYH'lerinin çalışma sıcaklıklarının düşürülmesinde oldukça büyük öneme sahiptir. GDC elektrolitlerin dezavantajı düşük oksijen kısmi basınçlarında, düşük konsantrasyonlarında ortaya çıkan stabilizasyon sorunlarıdır.

$(La_{1-x}\ Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_3$, (LSGM) diğer bir elektrolit malzemesi olarak düşük sıcaklıklardaki yüksek iyonik iletkenliğiyle dikkat çekmektedir. Joshi ve arkadaşları [45] $(La_{1-x}\ Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_3$, %20 Sr ve %15-20 Mg 'ın maksimum iyonik iletkenlik gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır. Ancak bu elektrolit malzemesi faz stabilizasyonu sebebiyle sınırlı kullanıma sahiptir.

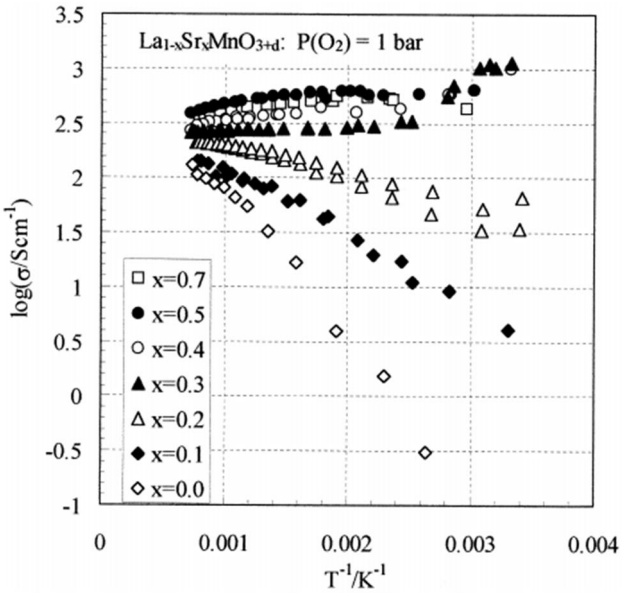
Katot elektrotu, oksijenin oksitleyici ortamda yaklaşık 1000°C'de indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bölgedir. Bu bölge karma iletkenlik değerlerine sahip olduğu için hem iyonik hem de elektronik iletkenliği sağlamaktadır. Oksijen indirgenmesi sonucu oluşan O^{2-} taneciklerinin elektrolite ulaşması sağlanırken elektronlarında dış devreye iletimleri sağlanabilmektedir.

- Oksijen gaz halde oksit iyonlarına indirgenerek bu süreçte 2 elektronunu harcar. Bir katot elektrotta bulunması gereken özellikler aşağıdaki gibi olmalıdır.
- Yüksek elektriksel iletkenlik değerine sahip olmalıdır.
- Kimyasal ve boyutsal olarak hücre çalışması esnasında KOYH'nin diğer bileşenleri ile uyumlu olmalıdırlar.
- Termal olarak uzaması hücrenin diğer bileşenleriyle yaklaşık olarak eşdeğer olmalıdır.
- Katot tabakası temasta olduğu bütün bileşenleriyle uyumlu ve minimum reaktivite değerlerine sahip olmalıdır.

- Moleküler oksijenin elektrot/elektrolit ara yüzeyine transferi için gereken porozite değerlerine sahip olmalıdır.

Katot malzemesi olarak genellikle zirkonya temelli yaklaşık 1000°C'de çalışan $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) oksitleri kullanılmaktadır. Bu bileşik bir perovskit yapıdadır ve yüksek elektriksel ve iyonik iletkenliği ile bilinmektedir. Günümüzde şu anda çalışma sıcaklıklarının 600°C altına çekilmesi amacıyla çalışmalar yürütülmektedir [45-46].

Lantanyum tabanlı malzemelerin yanı sıra Gadelenyum Tabanlı Katot Elektrotları (GSC, GSM), Yiterbiyum Tabanlı Katot Elektrotları (YSCF, YCCF, YBCu), Stronsiyum Tabanlı Katot Elektrotları (SSC, NSC, BSCCu), Prasedyum Tabanlı Katot Elektrotları (PSM, PCM, PBC) olarakta çeşitleri bulunmaktadır [47]. Şekil 3.11.'de $(La_{1-x}\ Sr_x)MnO_{(3+d)}$ için 1 bar basınç altında iletkenliğin sıcaklıkla değişimi verilmiştir.



Şekil 3.11. $(La_{1-x}\ Sr_x)MnO_{(3+d)}$ için 1 bar basınç altında iletkenliğin sıcaklıkla değişimi [48].

Anot elektrotu yakıtın yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrottur. Yakıt bu yüzeye gönderilerek yükseltgenmesi sağlanmaktadır. KOYH'de çok çeşitli yakıtlar kullanılabilmektedir (hidrojen, metan, doğal gaz, hava gazı, LPG, hidrazin, vb.). Bu

sayede saf hidrojene nazaran, yakıt esnekliği sağlanarak daha düşük maliyette enerji üretilebilmesi söz konusu olmuştur. Anot malzemesi olarak genellikle düşük maliyetinden dolayı NiO/YSZ malzemesi kullanılmaktadır, tez çalışmasının bir parçası olduğu SAN-TEZ projesinde de anot olarak şu anda bu malzeme tercih edilmiştir. Ni/YSZ anot mükemmel katalitik aktivite göstermektedir, ayrıca çok iyi kimyasal stabilizasyonu bulunmaktadır [49-51].

O_2 (g) + $4e^-$ → $2O_2^-$ (katot reaksiyonu)

$2H_2 + 2O^{-2}$ → $2H_2O + 4e^-$ (anot reaksiyonu)

KOYH'lerde yakıt olarak H_2'nin yanı sıra hidrokarbonlar da kullanılabilir, yüksek sıcaklıkta gerçekleşen reformasyon prosesi sayesinde yukarıda verilen reaksiyonlar ile KOYH'lerin yüksek güç yoğunluklarında çalışmaları mümkün olmaktadır. Anot malzemesi olarak nikel kullanılmasının bazı dezavantajları da bulunmaktadır, örneğin YSZ den daha yüksek bir termal gerilmeye sahip olması bazı sıkıntıları da beraberinde getirmektedir. Bu tarz problemler YSZ matris parçacıklarının nikel içerisinde şekillendirilmesiyle giderilmektedir [52].

Ni anota sahip KOYH'de hidrokarbonların kullanılması, anot üzerinde karbon birikimi yaratarak hücre performansının olumsuz yönde etkilenmesine sebep olmaktadır. Birikmiş olan karbonlar gaz kanallarının tıkanmasına yol açmaktadır, bu sebeple nikel bazlı anot elektrotların katalitik özelliklerinin değiştirilmeden direk kullanılması uygun değildir [53-56].

Son yıllarda KOYH 'de anot malzemesi olarak kullanılabilecek diğer malzemeler için oldukça fazla çalışmalar yapılmaktadır, bunlardan bir tanesi hücrenin çalışma sıcaklığının düşürülmesini de sağlayacak, iyonik ve elektriksel iletkenliğe sahip olan gadalonyum katkılanmış ceria malzemelerdir (GDC). CeO_2 malzemesi indirgenme koşulları altında yüksek iyonik ve elektriksel iletkenlik değerleri göstermektedir. Ni-ceria, Cu-ceria malzemeleri de son yıllarda kullanılan anot bileşiklerindendir. Ni-ceria bileşikleri içeriklerindeki yüksek nikel oranından dolayı hidrokarbonlarla kullanıma çok uygun değildir. Cu-ceria bileşikleri ise hidrokarbonlarla kullanıma daha uygun olmalarına karşın nikel kadar iyi bir katalist değildirler [53,56-61].

4. BÖLÜM

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN TEMELLERİ

4.1. Literatür Özeti

Depolanmış hidrojen ve hidrokarbonların direkt olarak kullanılabildikleri KOYH yüksek sıcaklıkta çalıştıklarından, teorik çalışmalar da deneysel yapılmış çalışmalar kadar büyük önem taşımaktadır. KOYH'nin yüksek sıcaklıklarda çalışmasından dolayı, sıcaklığın hücre içerisinde çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir. Hücre içerisindeki bileşenlerin termal şekil değiştirme katsayılarının birbirlerine çok yakın seçilmelerine, hücre içerisindeki çatlak ve şekil değiştirme gibi olumsuz faktörleri ortadan kaldırabilmek için dikkat edilmektedir. Son yıllarda KOYH'nin tasarım ve performans kriterlerinin arttırılabilmesine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır [62]. Bu çalışmalar teknik olarak modelleme yapılarak bir öngörü yapılması şeklinde gerçekleştirilmektedir, daha sonra deneysel performansında bu çalışmalar ışığında yapılması sağlanmaktadır.

Literatürdeki bu çalışmalar genellikle maliyetin azaltılması [63] ve deneysel çalışmalar öncesi hücre çalışma şartlarının (basınç, sıcaklık, reaktant hız ve karışım oranları, değişim akım yoğunluğu vb.) optimizasyonu ve performans üzerine etkilerini incelemektedir [64]. Milewski ve arkadaşları [65] KOYH'de yakıt birleşiminin etkisini matematiksel olarak modellemişler, referans yakıt olarak H_2 kullanmışlardır. H_2'yi He, H_2O, CO_2, N_2 gazlarıyla modelleyerek kuru ve seyreltilmiş olarak hücre parametrelerindeki davranışlarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar bütün komponentler için olabildiği gibi her bir hücre bileşeni için detaylı çalışmalar da yapılmıştır [66-69]. KOYH modelleme çalışmaları yapılırken söz konusu hücre çalışma parametreleri makro ve mikro boyutta irdelenebilmektedir.

4.1.1. Mikro Modelleme

KOYH için mikro yapıdaki modellemeler genelde elektrot tabakalarındaki porozite, toz tanecik boyutları, tabakaların kalınlıkları gibi mikro karakteristikteki yapıları incelemek için yapılmaktadır. Nam ve Jeon [70] üçlü faz bölgelerinde yaptıkları mikro modelle ilgili olarak tanecik boyutunun hücre performansı için en önemli parametre olduğunu belirtmişlerdir. Geniş üçlü faz bölgeleri için daha küçük tanecik boyutunun hücre performansını arttırdığı sonucuna varmışlardır. Wechsatol ve arkadaşları da [71] yapmış oldukları benzer bir çalışmada aynı sonuca ulaşmışlar ayrıca elektrotların yapısındaki hacimsel birleşimlerinin de hücre performansında etkili olduğunu ifade etmişler, bu sonuçları da deneysel verilerle doğrulamışlardır. Hamdullahpur ve Farhad [72] yaptıkları mikro modelde Ni-YSZ anot kullanmışlar ve porozite, parçacık boyutu, Ni parçacıklarının hacimsel oranlarını incelemişlerdir. Ni parçacıklarının optimum boyutlarını 0.1 mikrondan küçük olması gerektiğini belirlemişler, daha büyük parçacık boyutlarının da aktif yüzey alanını arttırarak anot tabakasında direnç oluşturduğunu ifade etmişlerdir. Anot malzemesi için gazların geçirgenliğinin bir ifadesi olan porozite değerinin 0.25 civarında olması aktivasyon kayıplarının yüksek olmasına sebep olurken 0.45 değerinden daha büyük porozite değerlerinde kayıpların azalarak anottaki toplam direncin, porozitenin fonksiyonu olarak azaldığını belirlemişlerdir. Costamagna ve arkadaşları [73] geliştirdikleri modelde elektrotların kalınlıklarının ve iç yapısının hücre performansı için çok önemli olduğunu ve aktif yüzey alanına göre optimize edilmeleri gerektiğini belirtmişlerdir. Suzue ve arkadaşları [74] Lattice Boltzman metodu kullanarak mikro yapıyı modellemiş, hücre üretimi esnasındaki sinterleme sıcaklığının mikro yapıyı önemli ölçüde etkilediğini belirterek bu parametrenin etkisini incelemişlerdir.

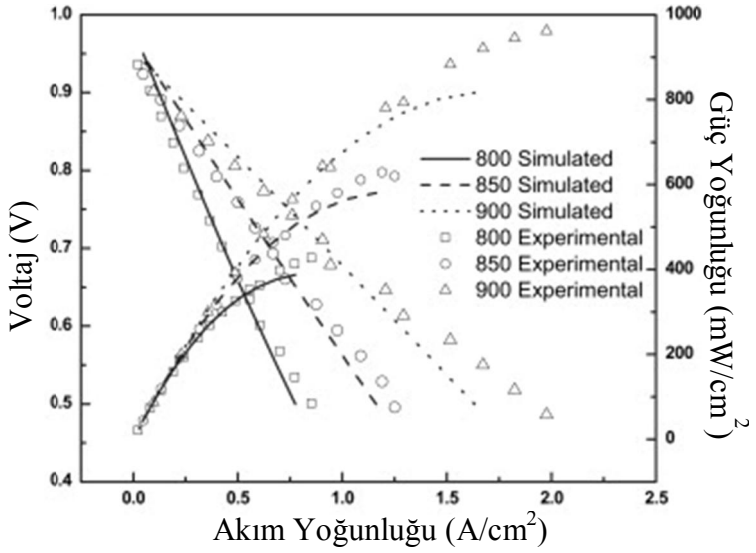
4.1.2. Makro Modelleme

Makro modelleme çalışmaları genel olarak makroskopik boyuttaki akışı, sıcaklık ve elektrokimyasal reaksiyondan dolayı oluşan ürünlerin KOYH içerisindeki davranışlarını incelemektedir. Çalışmalarda genel olarak kütlenin, momentumun, yükün ve enerjinin korunumu denklemleriyle KOYH elektrotlarının modellenmesi için transfer denklemleri kullanılmaktadır. KOYH türleri genelde düzlemsel ve silindirik olarak geometrilerine göre ayrılmaktadırlar. Geometrik olarak farklı olmalarına rağmen yapılan modelleme

çalışmalarında kullanılan transfer denklemleri ve sınır şartları hemen hemen birbirleriyle aynı olmaktadır. Düzlemsel KOYH modelleme çalışmalarında genel olarak düzlem üzerindeki gaz kanalına paralel, zıt yönllü veya dik olarak gönderilen reaktantların kanal üzerinden elektrot yüzeylerine transferleri incelenerek yapılmış olan deneysel çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Yakabe ve arkadaşları [75] düzlemsel bir KOYH tek hücre yapısı üzerinde zıt akışla yaptıkları çalışmada sonlu hacimler metodu kullanarak akış olaylarını simüle etmişlerdir, poroz yapılarda Navier-Stokes denklemlerinden türetilen Darcy Kanunu kullanarak bu bölgelerdeki akışı modellemişler, reaktant ve ürünlerin hücre bileşenleri içerisindeki dağılımlarını hesaplamışlardır. Yapılan modelleme çalışmasında H_2-H_2O-Ar ve CO-CO_2 sistemlerini inceleyerek deneysel çalışmalarla örtüştüğünü belirlemişlerdir. Metan reformasyon gaz sistemlerinde harcanan yakıta bağlı olarak konsantrasyon kayıplarının önemli ölçüde arttığını, değişim reaksiyonunun ise konsantrasyon kayıplarını azalttığını ortaya koymuşlardır.

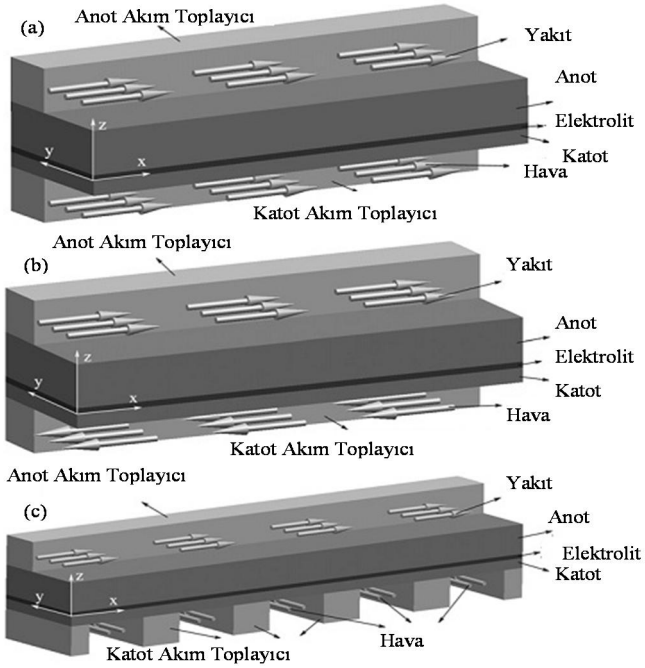
Chen ve arkadaşları [76] geliştirdikleri iki boyutlu elektrolit destekli düzlemsel KOYH modelinde çalışma koşulları ve hücre tasarım parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Anot malzemesi olarak Ni-YSZ, elektrolit olarak YSZ, katot malzemesi olarakta LSM kullanmışlardır. Akım toplayıcı olarak ise Platin tel seçerek bu malzeme için elektriksel iletkenlik değerlerine göre çözüm yapmışlardır. Yaptıkları modeli deneysel verilerle karşılaştırarak Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi yüksek sıcaklık ve düşük akım yoğunluğu değerlerinde çok iyi örtüştüğü sonucuna varmışlardır. Hücre geometrisi ile ilgi olarak simetrik ve asimetrik elektrot durumlarını inceleyerek akım yoğunluğu dağılımları arasındaki farklılıkları incelemişlerdir, ayrıca katot elektrotun kalınlığını 1-3 mm arasında değiştirerek ve elektrolit kalınlıklarını da 30 μm, 300 μm, 500 μm aralıklarında değiştirerek maksimum akım yoğunluğuna ulaşmaya çalışmışlardır. Daha küçük elektrolit kalınlıklarında hücre performansının daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Virkar ve arkadaşları [77] anot tabakasındaki Ni-YSZ'nin mikro yapısının konsantrasyon kayıplarında dolayısıyla hücre performansında önemli bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.



Şekil 4.1. Farklı çalışma sıcaklıklarında model ve deneysel olarak hücre performansının karşılaştırılması [76].

Z. Lina ve arkadaşları [78] yaptıkları düzlemsel KOYH modelinde Şekil 4.2.'de gösterilen kanal içerisindeki paralel, zıt ve dik akışı modellemiş ve deneysel değerlerle karşılaştırmışlardır. Paralel ve zıt akış modellerindeki toplam akım yoğunluklarının aynı olduğunu ancak dik akışta bu oranın %1 mertebesinde azaldığını gözlemlemişlerdir. Kanal genişliğini de farklı kanal parametreleri ile optimize ederek kanal genişliği ve yüksekliği ile ilgili bir parametre oluşturmuşlardır.

Silindirik KOYH modelleme çalışmalarında genelde iki boyutlu olarak bir eksenel simetri ekseninin yanında, gaz kanalları, akım toplayıcı tabakalar, elektrotlar ve elektrolit tabakaları modellenmektedir. Cheng ve arkadaşları [79] bir silindirik KOYH modelleyerek farklı akım toplayıcı parametrelerine göre hücre performansı ve verim etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada akım toplayıcıyı H_2 gazının giriş konumuna göre anot tabakası üzerinde hemen anot tabakası girişine, çıkışına, giriş ve çıkışına ayrıca anot tabakasının tamamına yerleştirmişler, katot tabakasının ise bütün konfigrasyonlarda tamamını seçerek, hücre içerisindeki reaktantların harcanma miktarlarını, potansiyel değişimleri ve hücre verimine etkilerini incelemişlerdir. Cheng ve arkadaşları [80] bu modelin devamı niteliğindeki diğer çalışmalarında ise anot destekli silindirik bir KOYH için ısıl faktörlerin hücre içerisindeki etkileri nümerik olarak incelemişlerdir.



Şekil 4.2. Düzlemsel KOYH modeli: (a) paralel akış;
(b) zıt akış; (c) dik akış [78].

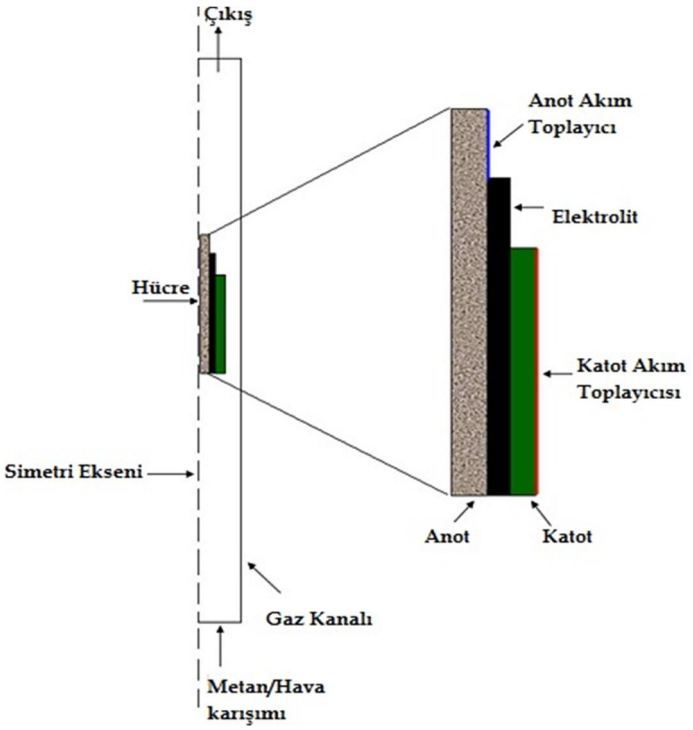
Kelsall ve arkadaşları [81] akım toplayıcının performans üzerine etkilerini incelemişlerdir. Anot olarak NiO-YSZ elektrolit olarak YSZ, katot olarak ise LSM-YSZ kullanarak modelleme parametrelerini bu katmanlara göre ayarlamışlardır. Anot tabakasının olduğu silindirik içi boş kanala %89 H_2 , %11 H_2O karışımı yollayarak modelleme yapmışlardır. Yaptıkları çözümleri Yang ve arkadaşlarının [82] anot destekli içi boş silindirik KOYH için yaptıkları deneysel çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak akım toplayıcıların konumlarına göre 4-9 kA/m^2 arasında değişen akım yoğunluklarına ve 2.5-3.8 kW/m^2 güç yoğunluklarına ulaşmışlardır.

Serincan ve arkadaşlarıda [83] yaptıkları silindirik KOYH modelinde poroz bölgelerdeki transferi incelemek amacıyla Darcy Kanunu, reaktantların akış kanalları ve poroz medyadaki korunum denklemleri için Maxwell-Stafen kullanmışlardır. Modelin sayısal analizlerini sonlu elemanlar metoduna göre çözüm yapabilen Comsol 3.4a programında gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak sıcaklık gibi önemli parametrelerin yanı sıra akış oranları, hız, basınç, gaz kanalındaki yakıt tüketimi parametrelerini incelemişlerdir. Bunlardan sıcaklığın artmasıyla artan katalitik aktivite ve iyonik

iletkenliğin yanında kütle transferi kayıplarının azalmasının sonucu olarak hücre performansının arttığı sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca akış oranını da incelemişler ve çalışma oranına göre ayarlanması gerektiği sonucuna ulaşmışlardır. Basınç artışının anot ve katot tabakalarında farklı etkiler yaptığını, basınç artışının reaktantların poroz elektrotlara geçişlerini azaltırken, katalitik aktiviteyi arttırdığını gözlemlemişlerdir. Serincan ve arkadaşları [84] diğer bir yayınlarında mikro silindirik bir KOYH için geçici rejim analizi yapmışlar ve voltaj değişimlerine karşı hücre içerisinde meydana gelen değişiklikleri incelemişlerdir. Hızlı elektrokimyasal reaksiyon ve düşük kütle transferi faktörlerine karşılık akım yoğunluğundaki değişimi gözlemlemişlerdir. Ayrıca yaptıkları modelde reaktant akımını aniden keserek akış kesilmesi senaryolarında nasıl bir değişiklik olabileceğini de yorumlamışlardır. Lehnert ve arkadaşları [85] hidrokarbonların internal reformasyon prosesi sürecinde hücre içerisinde meydana getirdikleri gerilmelerin homojen olmayan yapıdan dolayı oluşacak kopmalara yoğunlaşmışlardır. Anottaki gaz taşınımının bu etkileri en aza indirmek için çok önemli bir yere sahip olduğunu belirlemişlerdir.

KOYH ile yapılan çalışmalarda tez çalışmasına ışık tutan parametrik çalışmalar deneysel çalışmalarda kullanılması gereken sınır şartlar için oldukça önem taşımaktadır. Parametrik çalışmalar genellikle hücre performansına en çok etki edebilecek sıcaklık, basınç, akım yoğunluğu, tabakaların iyonik ve elektriksel iletkenlikleri, reaktantların giriş hızları, reaktantların karışım oranları vb. üzerine yapılmaktadır.

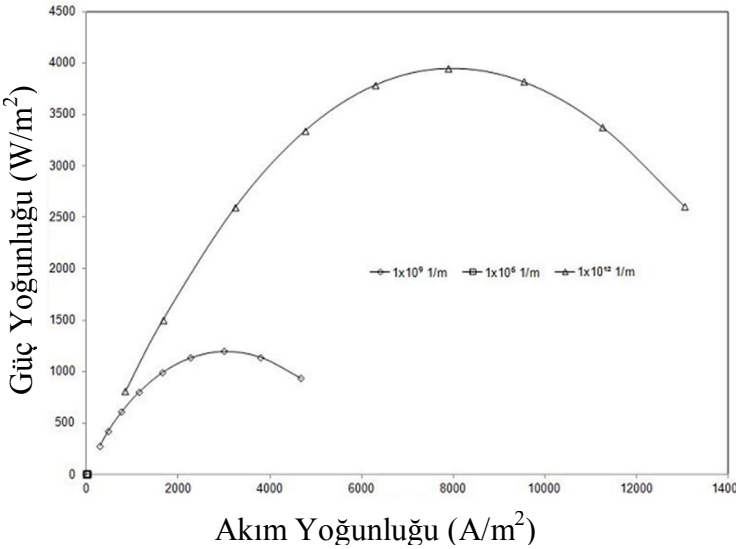
Akhtar ve arkadaşları [86] mikro silindirik bir KOYH için parametrik bir çalışma ortaya koymuşlardır. Yaptıkları modelde Comsol Multiphysics 3.4 programında Şekil 4.3'deki gibi bir model hazırlamışlardır. Hücre için vermiş oldukları sınır şartlara göre giriş hızı, çalışma basıncı, karışım oranı, akım yoğunluğu,porozite, gerçirgenlik, bağıl ışınım yayma gibi parametreleri incelemişlerdir. Bu parametrelerden giriş hızının 0.005 m/sn'den 0.05 m/sn değerlerine değiştirilmesinin performansı arttırdığını ancak çok yüksek hızlarda anot ve katot elektrotlarına transfer olacak reaktantların tüketimi ile ilgili problemlerden dolayı hücre veriminin azaldığını ortaya koymuşlardır. Çalışma basıncının ise 1 bardan 10 bara çıkarılmasıyla hücre güç yoğunluğunda %3.3'lük bir artma gözlemlemişlerdir. Karışım oranı (R_{mix}) parametresinde ise metan-oksijen giriş oranlarını esas almışlardı ve bu oranı 1-4 arasında incelemişlerdir, en yüksek performansın R_{mix}=1 durumunda olduğunu ortaya koymuşlardır.



Şekil 4.3. Silindirik bir KOYH için modelin görünümü [86].

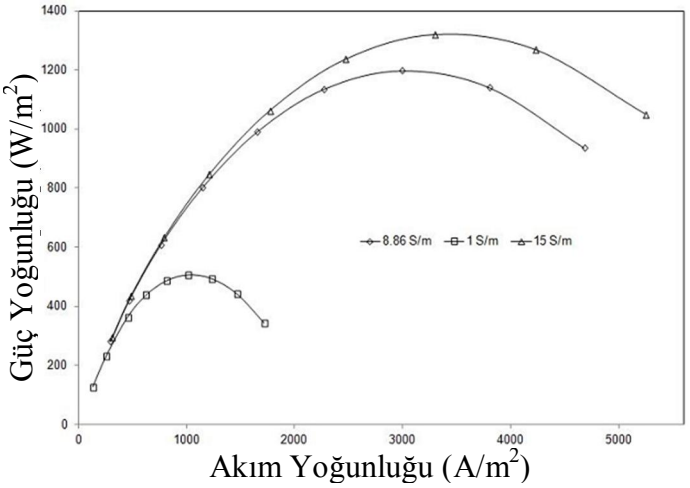
Değişken akım yoğunluğu için ise düşük değerde, hücre performansının yüksek aktivasyon potansiyeli değerine göre düşmesine sebep olduğunu ortaya koymuşlardır. Değişken akım yoğunluğu değerinin 0.0001 A/m^2'den 0.1 A/m^2'ye çıkarıldığında hücre performansında net bir artış görülmüştür. Elektrot porozitesinin artışının hücre performansında en az etkiye sahip olan faktör olduğunu ortaya koymuşlardır, elektrot aktivasyon kayıplarının ise kütle ve difüzyon transferinin artmasıyla azaldığını belirtmişlerdir. Bunların yanında poroz tabakanın akışı geçirebilme özelliğinin artışının hücre performansında çok az bir etkiye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Katot tabakasının bağıl ışınım yayma oranının etkisininde geçirgenlik özelliği gibi hücre performansına çok az bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Badur ve Lemański [87] silindirik bir KOYH için yapmış oldukları parametrik çalışmada elektrotlardaki kütle transferi artışlarının hücre sıcaklığının artmasına sebep olmasının yanında, hücre elektriksel verimini ve voltajı azalttığı sonucuna varmışlardır. KOYH'nin yüksek basınçlarda daha büyük elektirksel verimlere ulaştığından yola çıkarak gaz türbinli hibrit sistemlerde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

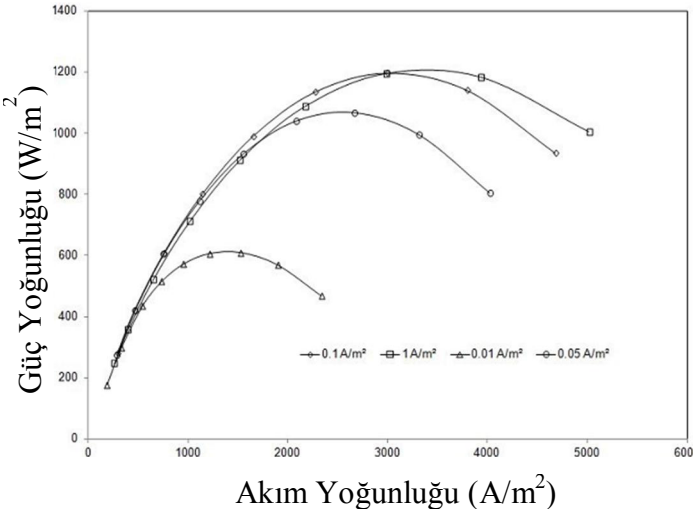


Şekil 4.4. Katot Yüzey alanının hücre performansına etkisi [88].

Aman ve arkadaşları [88] Comsol programını kullanarak yaptıkları modelde katot yüzey alanının değişimi (Şekil 4.4), elektrolit iletkenliğinin değişimi (Şekil 4.4) ve anot değişken akım yoğunluğu (Şekil 4.5) parametrelerini değiştirerek performans değişimini incelemişlerdir.



Şekil 4.5. Elektrolit iletkenliğinin hücre performansına etkisi [88].



Şekil 4.6. Anot değişken akım yoğunluğunun hücre performansına etkisi [88].

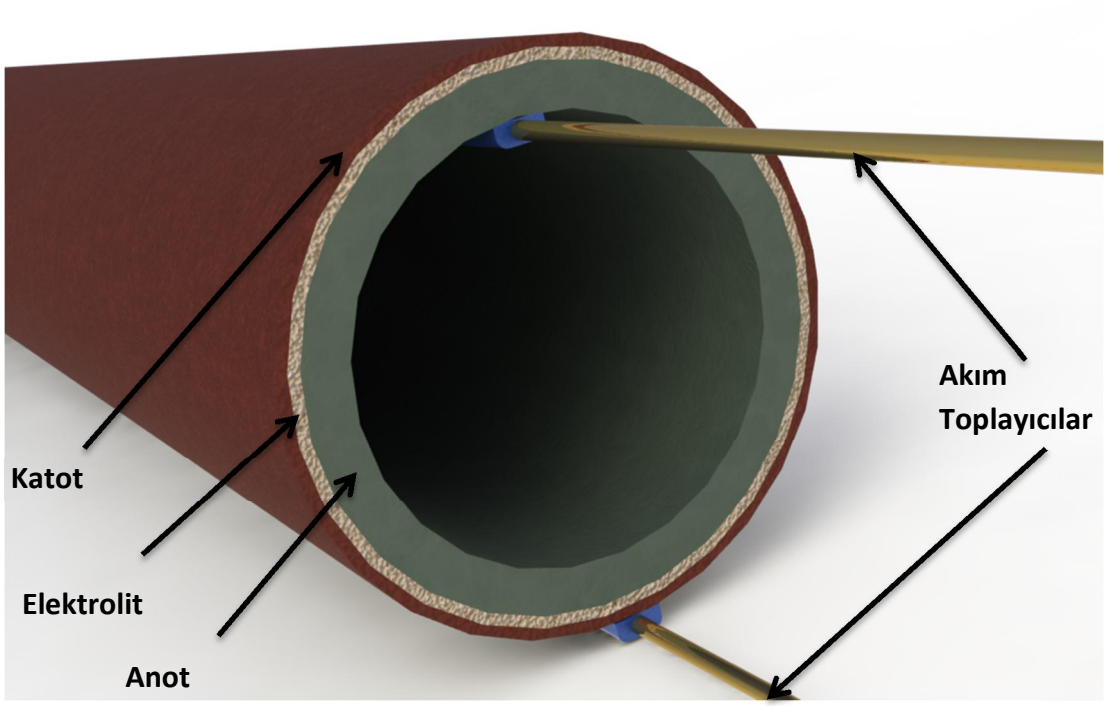
4.2. Silindirik Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensipleri

Bir yakıt hücresinin de termodinamik bir sistem olduğu düşünüldüğünde bu sistem içerisindeki ürünlerin kütlenin ve enerjinin korunumu ilkeleri geçerlidir. Bir KOYH'de O_2 yakıt hücresinin katotunda yer alan üçlü faz bölgesinde O^{2-} iyonlarına ayrışarak, elektrolit tabakasından anota doğru yol alır. H_2 iyonları da anot tabakasında iyonlarına ayrışarak, elektron açığa çıkarırlar ve bu elektronların dış devreden katota doğru yol alması sağlanır. Sonuç olarak bu reaksiyonlar tekrarlanarak elektrik enerjisinin üretimini gerçekleştirirler.

Anotta: $H_2+O^{2-} \rightarrow H_2O+2e^-$

Katotta: $1/2\ O_2+2e^- \rightarrow O^{2-}$

Şekil 4.7'de anot destekli silindirik bir KOYH'nin modeli gösterilmektedir. Model iç çapı anot, ortadaki tabaka elektrolit, en dış tabaka ise katot tabakalarını ifade etmektedir. H_2'nin anot tarafından gönderilerek yükseltgenmesi sağlanmaktadır, O_2 ise katotun bütün yüzeylerinden anota doğru difüze olarak yukarıda açıklanmış olan reaksiyonların gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Reaksiyonlar sonucunda açığa su buharı çıkmaktadır. Suyun buhar halde ortaya çıkması ve reaktantlarında gaz halde hücre içerisine girmesi ile hücre içerisinde tek fazlı bir akış gerçekleşmektedir.



Şekil 4.7. Silindirik KOYH bileşenleri

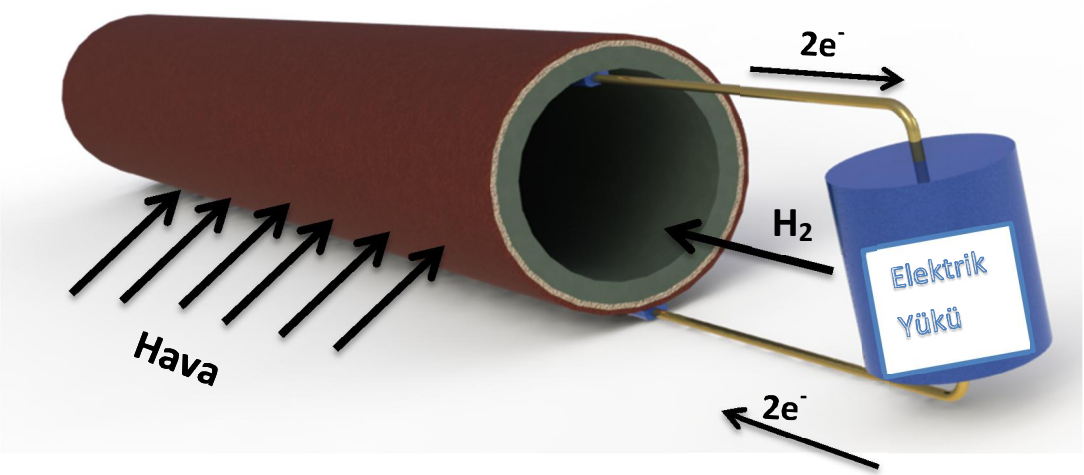
KOYH'lerde genellikle hidrojen ve hava kullanılmasının yanında saf O_2'de kullanabilmektedirler. Hidrokarbonlarla birlikte karbon monoksit gazı da elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonlarında kullanılabilmektedir. Karbon monoksit yükseltgenmesinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir.

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (reformasyon)

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (değişim reaksiyonu)

$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (elektrokimyasal)

CH_4 gazı yüksek sıcaklıkta su buharı ile birleşerek CO ve 3 tane H_2 oluştururlar. Bu sırada çıkan CO gazı da $H_2O(g)$ ile tekrar reaksiyona girerek CO_2 ve H_2 oluştururlar. Yakıt hücresi içerisinde de H_2 gazı O_2 ile $H_2O(g)$ oluştururlar [89]. Bu sayede normalde zehirli bir gaz olan CO hidrojen üretimi için kullanılmış olmaktadır. Reaktantların bu işlemleri hücre içerisinde gerçekleştiğinden buna iç reformansyon (internal reforming) prosesi denilmektedir.



Şekil 4.8. Bir silindirik KOYH'nin 3 boyutlu görünümü
ve gerçekleşen reaksiyonlar.

4.2.1. Açık Devre Voltajı

Yakıt hücresinde anottaki reaktant olarak H_2 kullanıldığı kabul edildiğinde aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.

$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (elektrokimyasal)

Maksimum teorik iş, Gibbs Yasasından elde edilen enerji kadardır. Gibbs yasası entalpi ve entropiyi içeren termodinamik bir yasadır. Tersinir basınç ve sabit sıcaklıkta yapılabilen maksimum işin bir ölçüsüdür. ΔH, teorik olarak elde edilebilen toplam enerji veya entalpi değişimi olarak nitelendirilebilir. T, Kelvin cinsinden sıcaklık değeri, ΔS ise toplam entropi değişimi vermektedir.

$$Gf = \Delta H - (T * \Delta S) \quad (4.1)$$

Yapılan bu iş elektrik enerjisine dönüştürüldüğünde gibbs enerjisini şu şekilde ifade etmek mümkündür.

$$Gf = V * I \quad (4.2)$$

V, hücre voltajını ifade ederken, I ise açık devreden akan akımı ifade etmektedir. Bir mol hidrojen reaksiyona girdiğinde $2e^-$ yaymaktadır, bu da avagadro sayısı ile ifade

edilirse 2N tane avagadro sayısıdır. Akım, avagadro sayısı ve transfer edilen elektron sayısına göre şu şekilde ifade edilebilir.

$$I = -nNe = -2Ne = 2F \tag{4.3}$$

F, Faraday sabitidir ve bir mol elektron yükünü ifade eder, n transfer edilen elektron molünü ifade etmektedir.

$$\Delta Gf = -2 * F * V \tag{4.4}$$

$$V = Erev = E_0 = \Delta Gf^0 = -\frac{\Delta Gf}{2*F} \tag{4.5}$$

Yukarıdaki eşitlik maksimum açık devre voltajını diğer bir deyişle ulaşılabilecek maksimum voltaj değerini ifade etmektedir.

$$aA + bB \longrightarrow cC$$

Yukarıdaki denklemde reaktant ve ürünlerin mol sayıları (a,b,c) göz önüne alındığında Gibbs enerjisi sıcaklık ve basınçla değişiklik gösterdiğinden sabit basınç ve sabit sıcaklıktaki ΔGf değeri ΔGf^0 olarak alınacak olursa ΔGf'i veren aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\Delta Gf = \Delta Gf^0 - RT * \ln\left(\frac{((P_a/P_0)\hat{}a)((P_b/P_0)\hat{}b)}{(P_c/P_0)\hat{}c}\right) \tag{4.6}$$

ΔGf değerinin bu yazılmış şekli Nerst denklemini vermektedir.

$$\varphi_{rev} = E_{nerst} = E_0 + \frac{RT}{2*F} * \ln\left(\frac{P_{H_2} * (P_{O2})^{0.5}}{P_{H_2O}}\right) \tag{4.7}$$

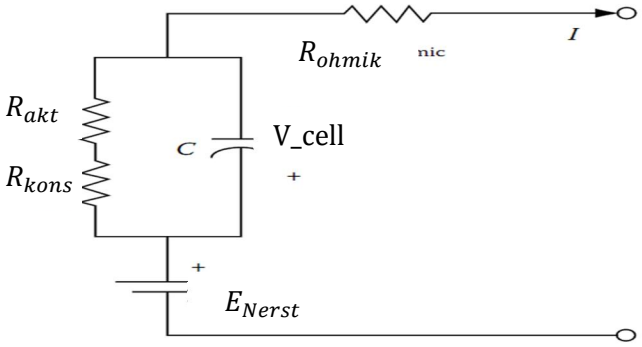
Standart Hücre Potansiyeli şu şekilde ifade edilebilir [91].

$$E_0 = 1.273 - 2.7645 * 10^{-4} * T \tag{4.8}$$

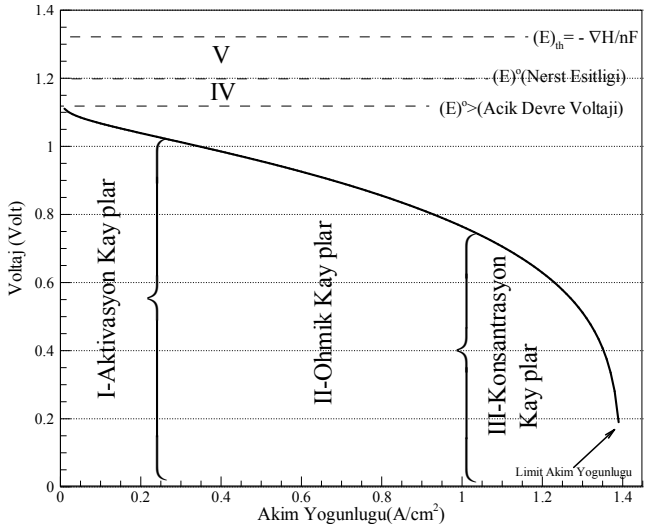
4.2.2. Polarizasyon Kayıpları

Bir yakıt hücresi modelini ele alacak olursak, yapılan model çalışmalarında kayıpların gözlemlenmesini sağlayan polarizasyon eğrilerinde deneysel çalışmalar öncesi bir tahmin niteliği taşıdığı söylenebilir. Polarizasyon eğrisini hücre verimi hücre çalışma şartları ve yakıt hücresinin tasarım parametreleri ile doğrudan etkilendiği bilinmektedir.

Çalışma şartları, çalışma sıcaklığı, reaktantların kısmi basınçları ve reaksiyon oranları ve anot elektrottaki su konsantrasyonu oranları ile doğrudan bağlantılıdır. Yakıt hücresinin tasarım parametreleri porozite, tortuozite, hücre elektrot tabakalarının kalınlıkları (konsantrasyon ve ohmik kayıplar), elektrolit kalınlığı (ohmik kayıplar) ve elektrot- elektrolit ara yüzeyinden (aktivasyon kayıpları) oluşmaktadır [92-93]. Bu sebeple yakıt hücresindeki potansiyel daima Nerst potansiyelinin altında kalmaktadır. Yakıt hücresindeki voltaj değeri birçok parametreye bağlıdır. Başlıca polarizasyon kayıpları Şekil 4.10'da da görüldüğü gibi, aktivasyon kayıpları, ohmik kayıplar ve konsantrasyon kayıpları olarak sınıflandırılır.



Şekil 4.9. Yakıt hücresi voltaj değerinin elektrik benzeşim modeli [94].



Şekil 4.10. Polarizasyon Eğrisi

4.2.3. Aktivasyon Kayıpları

Galvanik bir elektrokimyasal reaksiyonda katalizör seçimi reaksiyonun tetiklenmesi açısından son derece önemlidir, bu içten yanmalı bir motordaki ekzotermik reaksiyonun başlatılması için gerekli olan enerjiye benzetilebilir. Bir elektrokimyasal reaksiyon için ise bu kayıplar voltaj potansiyelinin düşmesine sebep olmaktadır. Bu enerji bir enerji bariyeri olarak nitelendirilecek olursa aktivasyon potansiyelleri enerji bariyerlerini aşmak için gereken ekstra potansiyel olarak nitelendirilmektedir. Aktivasyon kayıpları genelde düşük akım yoğunluklarında gerçekleşmektedir [30]. Şekil 4.10'da I nolu bölgede bu düşük akım yoğunluklarının sebep olduğu kayıplar gözlemlenebilir. Bu kayıpları Butler-Volmer denklemlerinde η_{act} yalnız bırakılırsa, Tafel Kinetiği olarak akım yoğunluğunun bir fonksiyonu şeklinde ifade etmek mümkündür.

$$\eta_{act} = \frac{R*T}{n_e*F} * \ln\left(\frac{i}{i0}\right) \tag{4.9}$$

$$\eta_{act_{cell}} = \frac{R*T}{n_{e_a}*F} * \ln\left(\frac{i_{a,c}}{i_{a,0}}\right) + \frac{R*T}{n_{e_c}*F} * \ln\left(\frac{i_{c,a}}{i_{c,0}}\right) \tag{4.10}$$

Yerel akım yoğunluğunun hesabı için de Butler-Volmer kinetik denklemleri kullanılabilir [94].

Anotttaki yerel akım yoğunluğu değerleri şu şekilde ifade edilebilir.

$$i_{a,c} = ia,0\left(\left(C_R * \exp\left(\frac{\beta\,(n_e F\, n_{Act})}{R_g T}\right)\right) - \left(C_0 * \exp\left(-\frac{(1-\beta)(n_e F n_{act})}{R_g T}\right)\right)\right) \tag{4.11}$$

Katottaki yerel akım yoğunluğu değerleri şu şekilde ifade edilebilir.

$$i_{c,a} = ic,0\left(\left(C_R * \exp\left(\frac{\beta\,(n_e F\, n_{Act})}{R_g T}\right)\right) - \left(C_0 * \exp\left(-\frac{(1-\beta)(n_e F n_{act})}{R_g T}\right)\right)\right) \tag{4.12}$$

$ia,0$, $ic,0$ değerleri değişken akım yoğunluğunu ifade ederken, n_e charge transfer sabitini ifade etmektedir. C_R, C_0 ise indirgenen ve yükseltgenen konsantrasyon miktarlarını ifade etmektedir.

Bu kayıplar genellikle mikro yapının optimizasyonu ile giderilebilir. Örneğin daha büyük alanlar ile daha fazla reaksiyon gerçekleşeceğinden aktivasyon kayıpları azalacaktır. Bir KOYH'de katottaki aktivasyon kayıpları anottaki aktivasyon kayıplarından daha küçüktür. Bunun sebebi kinetik kısıtlamaların, düşük sıcaklıklarda

olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda da (1000°C) H_2'nin yükseltgenmesinin, O_2'nin indirgenmesi hızından yüksek olmasıdır [39].

Genel anlamda formülize edecek olursak bu kayıpları içeren hücre potansiyeli şu şekilde gösterilebilir.

$$\varphi_{cell} = E_0 + \frac{R_j T}{2F} x \ln\left(\frac{{P_{H_2}}^{TPB}({P_{O_2}^{TPB}})^{\frac{1}{2}}}{{P_{H_2O}}^{TPB}}\right) - \eta_{act_{anot}} - \eta_{act_{katot}} \quad (4.13)$$

$$\eta_{act} = \varphi_{rev} - |\varphi_{electrode} - \varphi_{ele}| \quad (4.14)$$

φ_{rev} tersinir hücre potansiyeli, $\varphi_{electrode}$ elektrot potansiyeli, φ_{ele} elektrolit potansiyelini ifade etmektedir.

4.2.4. Ohmik Kayıplar

Bu kayıplar elektrotların elektriksel direnciyle elektrolitte hareket eden iyonların sebep olduğu direnç olarak ifade edilebilir. Bu voltaj düşüşü basit olarak şu şekilde ifade edilebilir.

$$V = I * R \quad (4.15)$$

$$\eta_{ohmik} = i * A * R \quad (4.16)$$

Çoğu yakıt hücresinde dirençler genellikle elektrolitte gerçekleşmesine rağmen akım toplayıcılar ve çift kutuplu plakalardan dolayı oluşacak dirençlerde oldukça önem taşımaktadır [95]. Tüm bu faktörler göz önüne alındığında malzemelerin iletkenlik değerleri ohmik kayıpların belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Hücre içerisindeki toplam direnç kapalı formda şu şekilde ifade edilebilir.

$$R = R_{iyonik} + R_{kontakt} + R_{elektronik} \quad (4.17)$$

Yakıt hücresinin türüne göre yukarıdaki bileşenlerden herhangi birisi ohmik kayıplara sebep olabilmektedir. Örneğin düzlemsel, elektrolit destekli bir KOYH'de iyonik kayıplar baskın durumdayken, silindirik bir KOYH'de hücre içerisindeki dirençlerin toplamı baskındır. Ohmik kayıplar özgül alan direnci ile normalize edilebilmektedir. Özgül alan direnci hücrenin tasarım parametreleri, malzeme seçimi ve üretim tekniğinin

bir fonksiyonudur [18]. Yakıt hücresini bir eşdeğer devre olarak düşündüğümüzde ohmik kayıplar şu şekilde hesaplanır.

$$R_{iyonik} = \frac{l}{\sigma_{iyonik}} \tag{4.18}$$

$$R_{elektronik} = \frac{l}{\sigma_{elektronik}} \tag{4.19}$$

$$R_{kontakt} = \frac{V_{loss}}{i} \tag{4.20}$$

4.2.5. Konsantrasyon Kayıpları

KOYH'de kütle transferi poroz elektrotlardaki boşluklardan gazın difüze edilmesi ile tanımlanmaktadır. Konsantrasyon kayıpları elektrokimyasal reaksiyon sonucunda elektrotlara difüze edilmesi gereken reanktantların yüzey konsantrasyonlarının azalması ile oluşmaktadırlar, bu kayıplar BV denklemlerindeki değişken akım yoğunluğunu ve Nerst denklemlerindeki termodinamik voltajı düşürürler [30, 96-98].

Fick Kanunu'nana göre reaktantların akışı konsantrasyon gradyanıyla orantılı olarak değişmektedir. Bu durum şu şekilde ifade edilebilir.

$$N_{i,j} = D_{i,j} * \frac{C_B - C_S}{\delta} * A \tag{4.21}$$

$$\frac{C_s}{C_b} = 1 - \frac{i}{i_l} \tag{4.22}$$

$N(mol/s)$ reaktantların molar akış oranı, $D_{ij}\left(\frac{cm^2}{sn}\right)$ reaksiyona giren ürünlerin difüzyon katsayısı, $A\left(\frac{A}{cm^2}\right)$ aktif yüzey alanı, δ difüzyon mesafesini vermektedir.

Kararlı halde elektrokimyasal reaksiyonda ürünlerin harcanma oranları difüzyon akısına eşittir o halde denklem şu şekilde ifade edilebilir.

$$N = \frac{I}{nF} \tag{4.23}$$

iki eşitlik kullanıldığında akım yoğunluğunu veren denklem elde edilir.

$$i_L = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \tag{4.24}$$

Reaksiyon yüzeyindeki reaktant konsantrasyonu bu sebepten dolayı akım yoğunluğuna bağlıdır ve yüksek akım yoğunlukları daha düşük konsantrasyon değerlerine sebep olur. Elektrotlarda bulunan poroz bölgelerdeki gaz konsantrasyonunun düşmesi kayıplara yol açarak limit akım yoğunluğu değerinin oluşmasına sebep olurlar. Normal konsantrasyon kayıpları aşırı voltaj düşmelerine sebep olmazken limit akım yoğunluğu değerinde bu maksimum değerine ulaşır [97]. Nerst denklemleriyle birleştirildiğinde hücre konsantrasyon kayıpları aşağıdaki denklemle ifade edilir

$$\eta_{conc} = V_{conc} = \left(\frac{R*T}{n*F}\right) * \ln\left(\frac{i_L}{i_L - 1}\right) \tag{4.25}$$

$$\eta_{conc} = \eta_{an_{conc}} + \eta_{cat_{dif}} \tag{4.26}$$

4.2.6. Hücre Potansiyelinin Belirlenmesi

Katı oksit yakıt hücrelerinde bahsedilen polarizasyonlardan en çok ohmik kayıplar hücre performansını etkilemektedir. Sonuç olarak diğer kayıplar da göz önüne alındığında bir hücre içerisindeki üretilebilecek tüm voltajı şu şekilde ifade edilebilir.

$$V_{cell} = E - \eta_{act_{an}} - \eta_{act_{cat}} - \eta_{conc_{an}} - \eta_{conc_{cat}} - \eta_{conc_{an}} - \eta_{ohmic} - \eta_{diğer} \tag{4.27}$$

4.2.7. Hücre Verimi

Denklem 4.1'de hücre içerisinde Gibbs enerjisinden bahsedilmişti. Bu denklemde ΔH değeri, reaksiyon sonucu oluşabilecek maksimum enerji değerini ifade etmektedir. Yani tüm reaksiyonlar sonucunda hücre içerisine gönderilen hidrojenin tamamının tüketilerek enerjiye dönüştüğünü ifade etmektedir, bu durumda hücre içerisindeki teorik voltaj değeri şu şekilde ifade edilir.

$$V_{teorik} = \frac{\Delta H}{2F} \tag{4.28}$$

Hidrojenin alt ve üst ısıl değerlerinden dolayı yukarıdaki denklemde hesaplanacak teorik hücre voltajları farklı olacağından hücre verimi voltaj oranları denklemine bağlı olarak yazılabilir.

$$\eta_{cell} = \frac{V_{cell}}{V_{teorik}} \tag{4.29}$$

Ancak bu oranın yanında yakıt hücresine giren reaktantların tamamı harcanmamaktadır bu yüzden verim ifadesini tüketilen yakıt faktörü oranlarına göre yazmak gerekmektedir.

$$\mu_{\text{yakıt}} = \frac{\text{Hücre içerisinde tüketilen yakıt miktarı}}{\text{Hücre içerisine gönderilen yakıt miktarı}} \tag{4.30}$$

Bu durumda hücre potansiyeli şöyle ifade edilebilir:

$$\eta_{\text{cell}} = \frac{V_{\text{cell}}}{V_{\text{teorik}}} \mu_{\text{yakıt}} \tag{4.31}$$

5. BÖLÜM

SİLİNDİRİK KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİNİN MODELLENMESİ

5.1. KOYH'nin Matematiksel Modellenmesi

KOYH ile ilgili yapılan nümerik modellemeler gerçekleşen reaksiyonlar arasındaki ilişkileri, farklı giriş koşulları arasındaki problemleri çözmek ve bunların tahminlerini formülize etmeye yararlar. Sayısal modellemenin ana avantajı düşük maliyetli olması ve yüksek hızda sonuçlar alınabilmesidir. Bu sebeple deneysel çalışmaların günümüzde sayısal bir modelle doğrulandıktan sonra yapılması gerekmektedir. Bu sayede deneysel ve teorik optimum denge sağlanmış olacaktır. KOYH'nin yüksek sıcaklıkta çalışması hücre içerisindeki bazı parametrelerin rahatlıkla ölçülememesine sebebiyet vermektedir bu yüzden modelleme çalışmaları için hesaplamalı akışkanlar dinamiği yazılımlarından yardım alınmaktadır. Bu yazılımlar sayesinde farklı çalışma koşulları altında, farklı parametrelerin hücre performanslarına etkilerini inceleyebilecek bir araç sağlanmaktadır.

Şekil 5.1'de modellenmesi yapılan silindirik KOYH şematik olarak görülmektedir. Sistem olarak bakıldığında anotta NiO-YSZ kompozit yapısı, elektrolitte YSZ, katotta LSM kompozit yapıları kullanıldı. Anot tabakasının hemen altında H_2 ve H_2O'nun hücre içerisine difüzyonunu sağlayacak olan gaz kanalı bulunmaktadır. Katot tarafında ise havanın difüzyonu tüm katot yüzeyi boyunca gerçekleşmektedir. Akım toplayıcılar ise anotta gaz girişine yakın bölgede, katotta da tüm elektrot boyuncadır.

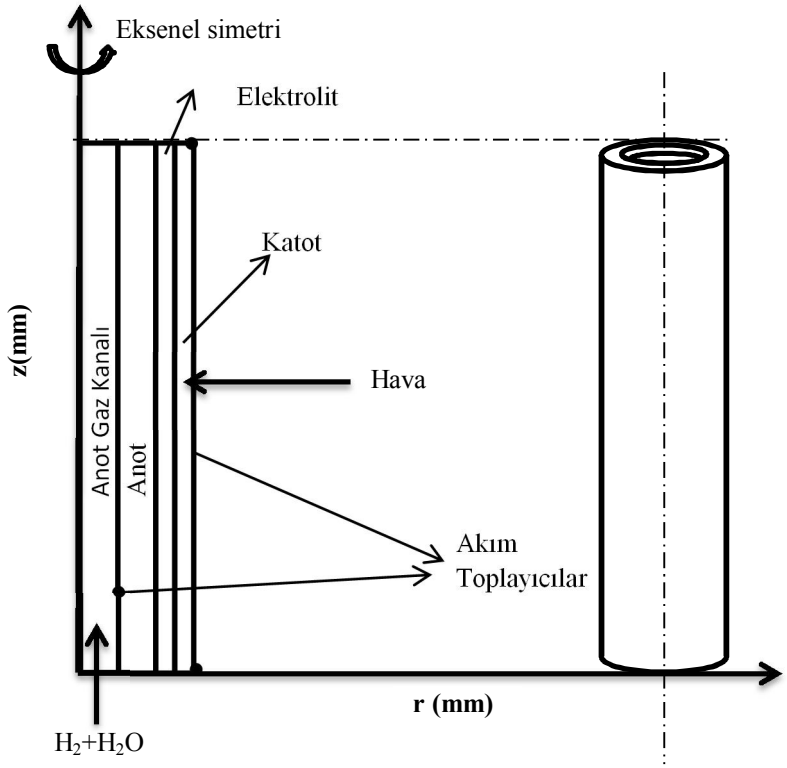
Model için oluşturulmul olan geometri 2D olarak oluşturularak çözümlerin hem daha kolay olması hemde daha az eleman kullanabilmek amacıyla eksenel simetrik bir problem tercih edilmiştir.

Bu çalışmada COMSOL Multiphysics CFD programının, Battery and Fuel Cell Modülü kullanılmıştır. Çalışmada gaz kanalı, anot, elektrolit ve katot tabakalarının geometrileri iki boyutlu olarak modellenerek eksenel simetrik bir model oluşturuldu.

Modelleme için yapılan kabuller şu şekildedir:

- Model kararlı halde olup yakıt olarak H_2-H_2O karışımı anot tarafında kullanılmıştır.
- Kanallar içerisindeki gaz akışı laminer kabul edildi.
- Reaktant gaz karışımları ideal gaz ve sıkıştırılamaz kabul edildi.
- Model izotermal bir yapıda olup hücre çalışma sıcaklığı 800°C'dir.

5.1.1. Model Geometrisinin Oluşturulması



Şekil 5.1. Hücre geometrisinin oluşturulması

5.1.2. Kimyasal Reaksiyonlar

Elektrokimyasal reaksiyonlar anot ve katottaki poroz yüzeylerde oluşmaktadır. Bu yüzeylerde şu reaksiyonlar gerçekleşir.

Anotta: $H_2+O^{2-} \longrightarrow H_2O+2e^-$

Katotta: $1/2\ O_2+2e^- \longrightarrow O^{2-}$

5.1.3. Matematiksel Modelin Oluşturulması

Modelleme çalışmasında kullanılan genel denklemler için Comsol pil ve yakıt hücresi modülü [98] ve kimyasal reaksiyon mühendisliği modülleri [99] kullanılmıştır.

5.1.3.1. Momentum ve Kütlenin Korunumu Kanunları

5.1.3.1.1. Kütlenin Korunumu

Kütlenin korunumu için kullanılan bütün denklemler yakıt hücresi içerisindeki akışkanın hareketi, difüzyonu ve elektrokimyasal reaksiyonlarda geçerlidir. Reaksiyona giren gaz karışımı için sonsuz küçük bir hacimde kütlenin korunumu şu şekilde ifade edilebilir.

$$\nabla(\rho\omega_i\vec{u}) = R_i \tag{5.1}$$

ρ yoğunluk, $\vec{u}$ hız vektörüdür, ω_i kütle oranı, R_i kütle kaynağını veya üretim ve tüketim oranını ifade etmektedir. Gaz kanalları için kütle korunumu şu şekilde ifade edilmiştir.

$$\nabla(\rho\omega_i\vec{u}) = 0 \tag{5.2}$$

Ancak bir KOYH'de gazların gözenekli (poroz) bir bölgede difüze oldukları göz önüne alındığında bu denkleme porozite değeri de eklenmelidir [100].

$$\varepsilon\,\vec{u} \cdot \nabla(\rho\omega_i) = R_i \tag{5.3}$$

ε porozite değerini ifade etmektedir. Anot ve katot tabakalarında gaz yoğunlukları ise ideal gaz denklemlerinden yola çıkılarak hesaplanmıştır.

$$\rho_{i,j} = \left(p * \frac{M_i}{R*T} + p * \frac{M_j}{R*T}\right) \tag{5.4}$$

5.1.3.1.2. Momentumun Korunumu

Sistem içerisindeki laminer akışı hesaplamak için momentumun korunumu denklemlerinden yararlanılmaktadır. Gaz kanalı için sıkıştırılamaz Navier-Stokes eşitlikleri şu şekilde ifade edilebilir.

$$\rho(u\nabla u) - \nabla\mu(\nabla u + (\nabla u)T) + \nabla P = 0 \tag{5.5}$$

Poroz elektrotlardaki momentum korunumu, Navier-Stokes denklemlerinden türetilen Darcy Kanunu, Brinkman Kanunu gibi denklemlerle ifade edilebilir. Darcy Kanunu matematiksel olarak hız, basınç ve viskozite arasındaki bağıntıyı sonsuz küçük boyuttaki poroz bölgeye, ∇P ifadesi eklenerek ifade eder. Model duvarlarındaki poroz yapıdaki akışın modellenmesi için Darcy Kanunu kullanılabilir, ancak Darcy Kanunu kaymanın olmadığı durumları modelleyememektedir. Elektrolit ve elektrot ara yüzeylerine kayma olmadığı kabul edilirse Brinkman Denklemleri kullanılabilir [101-104].

$$\nabla P = \mu\nabla^2 u + \left(\frac{\mu}{K}\right)u \tag{5.6}$$

Model içerisindeki tüm dış duvarlar, adyabatik sınır şartlarına uygun kabul edilmiştir, Elektrik alanında herhangi bir akış durumu uygulanmamıştır. Katı sınırlarında hız değeri bu yüzden sıfır kabul edilmiştir. Bu yüzden momentumun korunumu için gerekli sınır şartları şu şekilde ifade edilmiştir.

$$P = P_{atm} \tag{5.7}$$

$$u \cdot n = u0 \tag{5.8}$$

5.1.3.1.3. Türlerin Korunumu

Birden fazla akışkanın olduğu problemlerde kütle difüzyon katsayıları gerekmektedir. Poroz bir bölgedeki akış genellikle moleküler difüzyon veya Knudsen diffüzyonları ile ifade edilebilir. Yapılan modelde Knudsen difüzyon katsayısından yola çıkılarak elde edilen efektif difüzyon parametrelerine göre çözümler yapıldı [79].

$$D_{i,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau}\left(\frac{1}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_K}\right)^{-1}\left[\frac{m^2}{s}\right] \tag{5.9}$$

$$D_K = 97 * rp \left(\frac{T}{M_i}\right)^{0.5} \left[\frac{m^2}{s}\right] \quad (5.10)$$

Burada rp, poroz boşluk çapı, D_K, Knudsen difüzyon katsayısını, $D_{i,m}$, reaktantların difüzyon katsayısını ifade etmektedir.

Hücre içerisindeki konsantrasyonun tayini için kararlı haldeki difüzyon ve taşınım denklemlerinin çözümü yapıldı. Reaksiyon olmayan bölgelerde kararlı durum difüzyon ve taşınım denklemi şu şekilde ele alındı.

$$\nabla(-D_i \nabla c_i + c_i u)n = 0 \quad (5.11)$$

Anot gaz kanalı çıkışında da bu bölge için kararlı durum denklemleri kullanılmıştır.

$$\left(-D_{kanal,m} \nabla c_i + c_i u\right) n = 0 \quad (5.12)$$

Anot-elektrolit ara yüzeyinde aşağıdaki denklemler uygulanarak reaktant ve ürünler için hücre içerisindeki bileşenlerdeki konsantrasyon dağılımları belirlendi. Anot-elektrolit ara yüzeyinde aşağıdaki denklemler uygulanarak reaktant ve ürünler için hücre içerisindeki bileşenlerdeki konsantrasyon dağılımları belirlendi. Reaksiyon bölgelerinde türlerin korunumu şu şekilde ifade edilmiştir.

$$\left(-D_{H_2 a} \nabla cH_2 + cH_2 u\right) \cdot n = R_{H_2} \quad (5.13)$$

$$\left(-D_{H_2 Oa} \nabla cH_2 O + cH_2 O\, u\right) \cdot n = R_{H_2 O} \quad (5.14)$$

$$Ri = \frac{iA}{nF} \quad (5.15)$$

Katot-elektrolit ara yüzeyinde aşağıdaki denklemler uygulanarak reaktant ve ürünler için hücre içerisindeki oksijenin konsantrasyon dağılımları belirlendi.

$$\left(-D_{O_2 c} \nabla cO_2 + cO_2 u\right) \cdot n = R_{O_2} \quad (5.16)$$

Türlerin korunumları için gerekli sınır şartlar yazılacak olursa anot kanalının girişinde giriş gazlarının konsantrasyonları göz önüne alındığında şu şekilde ifade edilebilir.

$$cH_2 = cH_{2,0} \quad (5.17)$$

$$cH_2 O = cH_2 O_{,0} \quad (5.18)$$

Katot kanalının girişinde ise O_2 giriş konsantrasyonu göz önüne alındı.

$$cO_2 = cO_{2,0} \tag{5.19}$$

5.1.3.2. Yüklerin Korunumu

Akımın üretiminin sadece elektrot–elektrolit ara yüzeyinde olduğu, ohmik kayıpların elektrolit, elektrot ve akım toplayıcı bölgelerde olduğu kabul edilmektedir. O halde anott elektrottaki elektronik yük dengesi şöyle ifade edilebilir.

$$-\nabla(\sigma_{a,c}(\nabla \varphi_{a,c})) = 0 \tag{5.20}$$

Anot-elektrolit ara yüzeyine uygulanan eşitlik şu şekildedir.

$$-\sigma_{a,c}\nabla \varphi_{a,c} \cdot n = -i_{a,c} \tag{5.21}$$

Anot-elektrolit ara yüz sınır şartı şu şekildedir.

$$-\sigma_{ele}\nabla\varphi_{ele} \cdot n = i_{a,c} \tag{5.22}$$

Bileşenler için iletkenlik sıcaklığa bağlı olarak değişeceğinden aşağıdaki iletkenlik denklemleri kullanılmıştır.

Anot tabakasının iletkenlik denklemi;

$$\sigma_{a,c} = \left(\left(\frac{95*10^6}{T}\right) * \exp\left(-\frac{1150}{T}\right)\right)\left[\frac{S}{m}\right] \tag{5.23}$$

Elektrolit tabakasının iletkenlik denklemi;

$$\sigma_{elek} = \left(\left(\frac{3.34*10^4}{T}\right) * \exp\left(-\frac{10300}{T}\right)\right)\left[\frac{S}{m}\right] \tag{5.24}$$

Anot akım toplayıcı sınır şartı şu şekildedir.

$$\varphi_{anode} = 0 \tag{5.25}$$

Anot tabakasının diğer sınırlarını şu şekilde ifade etmek mümkündür.

$$-\sigma_{a,c}\nabla\varphi_{a,c} \cdot n = 0 \tag{5.26}$$

Elektrolitteki iyonik yük sıfıra eşittir.

$$-\nabla(\sigma_{ele}\nabla\varphi_{ele}) = 0 \tag{5.27}$$

Diğer elektrolit sınırlarında ise şu şart geçerli kabul edilmiştir.

$$-\sigma_{ele}\nabla\varphi_{ele} \cdot n = 0 \quad (5.28)$$

Katot elektrottaki elektronik yük sıfıra eşittir.

$$-\nabla(\sigma_{c,a}\nabla\varphi_{c,a}) = 0 \quad (5.29)$$

Katot-elektrolit ara yüzüne şu eşitlik uygulanmıştır.

$$-\sigma_{ele}\nabla\varphi_{ele} \cdot n = -i_{c,a} \quad (5.30)$$

Katot-elektrolit sınırında katot akım yoğunluğu şu şekilde ifade edilir.

$$-\sigma_{c,a}\nabla\varphi_{c,a} \cdot n = i_{c,a} \quad (5.31)$$

Katot akım toplayıcı sınırında ise hücre potansiyeli sınır şartı V_{cell} kadardır.

$$\varphi_{c,a} = V_{cell} \quad (5.32)$$

Katot tabakasının diğer bölgelerinde sınır şartı şu şekildedir.

$$-\sigma_{c,a}\nabla\varphi_{c,a} \cdot n = 0 \quad (5.33)$$

Katotun tabakasının iletkenlik denklemi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir.

$$\sigma_{c,a} = \left(\left(\frac{42*10^6}{T}\right) * \exp\left(-\frac{1200}{T}\right)\right)\left[\frac{S}{m}\right] \quad (5.34)$$

Akım yoğunluğu değerleri ($i_{a,c}$, $i_{c,a}$) ise Bölüm 4' te açıklanan denklem 4.11 ve denklem 4.12'de verilen Butler-Volmer kinetik denklemleri ile hesaplanmıştır.

$$i_{i,j} = i0_{i,j}\left(\left(C_R * \exp\left(\frac{\beta\,(n_e F\, n_{Act})}{R_g T}\right)\right) - \left(C_0 * \exp\left(-\frac{(1-\beta)(n_e F n_{act})}{R_g T}\right)\right)\right) \quad (5.35)$$

i0 Değişken akım yoğunluğu, β şarj transfer sabiti, n_{act} aktivasyon kaybı, n_e reaksiyona giren elektron sayısı, i akım yoğunluğu değerini ifade etmektedir.

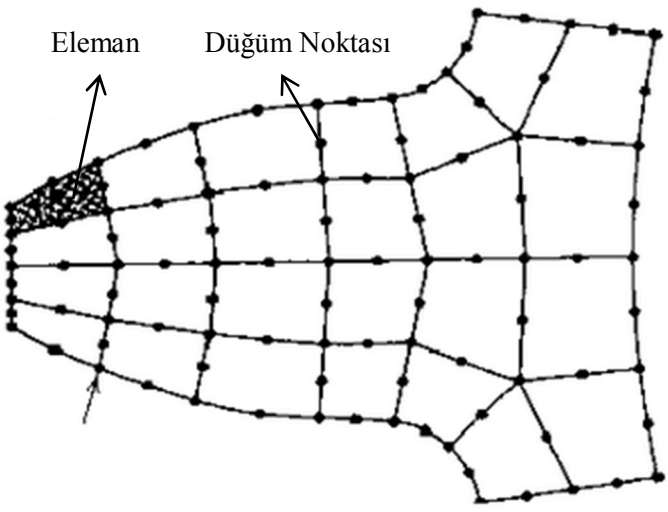
5.1.4. Nümerik Çözüm Metodu

Model için bahsi geçen denklemler, hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) programı olan Comsol Multiphysics yazılımında gerçekleştirilmiştir. Comsol Multiphysics yazılımı sonlu elemanlar yöntemi ile çözüm yapan güçlü bir kısmi diferansiyel denklem

çözüm yazılımıdır. Yapılan modelde akışkanlar için akış kinetiği, ürünlerin transferi, uygun şartlar altında elektrotlarda ürünlerin transferi kısmi diferansiyel denklemleri COMSOL sonlu elemanlar metodu (FEM) yazılımı Battery and Fuel Cell modülünde çözüldü. Bu modül yaygın olarak elektrokimyasal analiz ve termal sürüklenme ile ilgili uygulamalarda tercih edilmektedir.

5.1.4.1. Sonlu Elemanlar Metodu

Sonlu elemanlar yöntemi ya da sonlu elemanlar metodu, kısmi diferansiyel denklemlerle ifade edilen karmaşık yapıları küçük parçalara ayırarak kullanılan bir nümerik tekniktir. Problem çözümü için ilgilenilen bölge sonlu elemanlar topluluğu olarak isimlendirilebilir. Sonlu elemanlardaki yaklaşık fonksiyonlar, araştırılan fiziksel alanın düğüm değerlerindeki terimlerinde belirlenmektedir. Bu yöntemin uygulanması için basit yaklaşım fonksiyonları oluşturulmalıdır. Sonlu elemanlar yöntemiyle, katı mekaniği, sıvı mekaniği, akustik, elektromanyetizma, biyomekanik, ısı transferi gibi alanlardaki problemler çözülebilir. Sonlu elemanlar yönteminde kullanılan elemanlar belli noktalardan birbirleriyle bağlanır, buna düğüm (node) denir. Katı modellerde her bir elementteki yer değiştirmeler doğrudan düğüm noktalarındaki yer değiştirmelerle ilişkilidir [105].



Şekil 5.2.Bir sonlu eleman modelinde düğüm noktaları ve elemanlar [106].

5.1.4.2. Sonlu Elemanlar Metodunun Uygulanışı

Sonlu elemanlar metodunun temel prensibi öncelikle bir elemana ait sistemin özelliklerini içeren denklemlerin çıkartılıp daha sonra tüm sistemi temsil edecek şekilde eleman denklemlerini birleştirerek sisteme ait lineer denklem takımının elde edilmesidir. Genel matris formunu bu durum için lineer olarak yazacak olursak;

$$\mathrm{J}(\mathrm{u}^{\mathrm{n}})\Delta\mathrm{u}^{\mathrm{n+1}} = -\mathrm{R}(\mathrm{u}^{\mathrm{n}}) \tag{5.36}$$

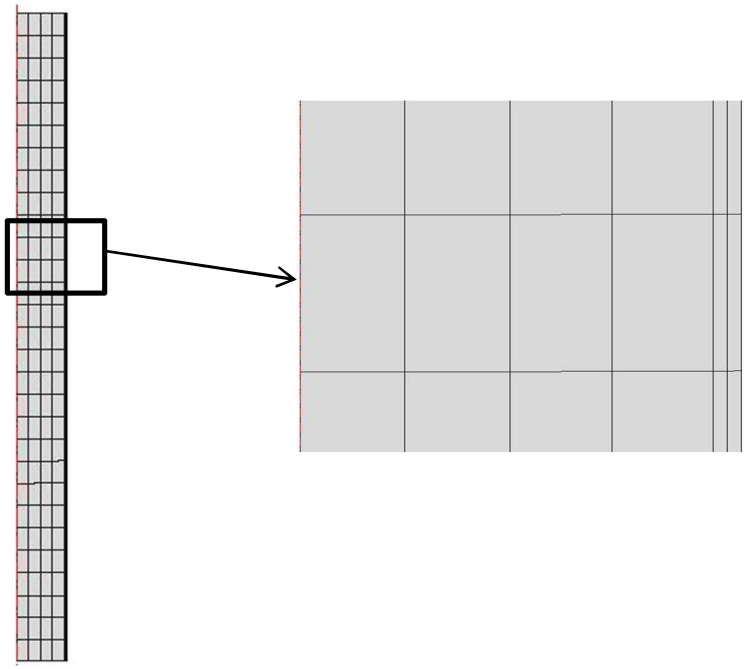
$J(u^n)$ model denklemlerindeki bütün katsayılar için kullanılan Jakobyen matrisi, Δu^{n+1} problemin çözümü sonucu ortaya çıkan tahmin ve doğrulama,$R(u^n)$ ayıklanmış artık eşitliği ifade eder ve hata limitinin elde edilmesinde kullanılır. Matematiksel modellemede verilen denklemler çözümleri yapılırken şu biçimde uygulanmaktadırlar.

$$\nabla\Gamma_{\mathrm{j}} = \mathrm{F}_{\mathrm{j}} \tag{5.37}$$

Γ_j, u'ya bağlı difüzyon ve taşınım akışıdır. F_j kaynak terimleri ifade etmektedir. Denklemdeki ilk kısım zamanla kütle depolanmasını verirken, ikinci terim u' ya bağlı olarak difüzyon ve taşınım akışlarını ifade etmektedir [105].

Tez çalışmasında oluşturulmuş olan modelde COMSOL Multiphysics otomatik Mapped Mesh tekniği kullanarak Şekil 5.3'de görülen toplam 108 elemanla ağ örgü yapısı oluşturulmuştur. Şekil 5.3'de görülen sol taraftaki eksen eksenel simetrinin oluşturulduğu eksendir. Sırasıyla soldan sağa doğru anot, elektrolit ve katot tabakalar bu eksenin sağ tarafında oluşturulmuştur.

Oluşturulan ağ örgü yapısı için farklı elemanlar ve farklı sayıda gridler denenerek çözümün ağ örgü yapısından bağımsız olup olmadığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak problemin eksenel simetrik olduğu göz önüne alındığında otomatik mapped mesh tekniğinin en iyi sonuçlar verdiği belirlenmiş ve çözümlerde bu eleman kullanılmıştır. Comsol programının otomatik meshle daha kararlı çözümler yaptığı bildindiğinden çözümlerde otomatik mesh tercih edilmiştir. Ağ yapısının ilgili sınır şartlarında, 870 serbestlik derecesi ile, parametrik sweep olmadan 15 sn.'de çözüm yapılmıştır.



Şekil 5.3. Silindirik KOYH modelinin ağ örgü yapısı

5.1.4.3. Malzeme ve Çözüm Parametreleri

Elektrolit için YSZ, Anot için NiO-YSZ ve katot için LSM'nin kullanıldığı modelde poroz bölgeler için parametreler Tablo 5.1'de, transferin gerçekleşmesini sağlayan parametrelerle ilgili bilgiler ise Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Poröz Bölge Parametreleri

Bileşen	ε	τ	$K(\mathrm{m}^2)$	$r_p(\mathrm{m})$
Anot	0.3	10	1E-12	5E-7
Elektrolit	0.001	-	-	-
Katot	0.3	10	1E-12	5E-7

ε porozite, K geçirgenlik, r_p geçirgenlik yarıçapı, β yük transfer sabiti, n_e reaksiyon başına düşen elektron sayısı, τ tortuozite'dir. Reaktant gazlar anot tarafında hidrojen nemlendirilmiş olarak yollanmaktadır (%89 H_2 ve %11 H_2O). Katot tarafından ise hava yollanmıştır (%21 O_2 ve %79 N_2).

Tablo 5.2. Hücre Sınır Parametreleri

P(atm)	$V_{cell}(V)$	T(^oC)
1	0.8	800

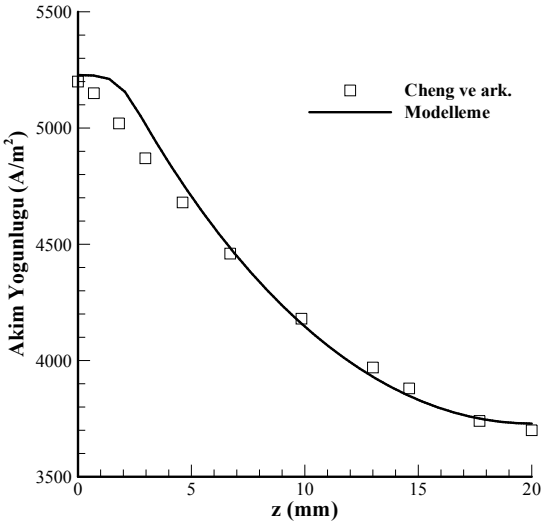
Burada P basınç, F Faraday sabiti, R ideal gaz sabiti, $V_{cell}(V)$ hücre gerilimini ifade etmektedir.

Tablo 5.3. Transfer Parametreleri

Bileşen	$\rho\left(\frac{kg}{m^3}\right)$	μ(Pa.s)	$D_{(i,j)}\left(\frac{m^2}{s}\right)$	$i_{(i,j,0)}\left(\frac{A}{m^2}\right)$	Hacimsel Debi(sccm)	β	n_e
Anot	İdeal Gaz Kanunlarından	Karışım Viskozitesi Denkleminden	H_2=3.14E-5 H_2O=1.39E-5	5300	Kanal Değerine Bağlıdır.	0.5	1
Elektrolit	İdeal Gaz Kanunlarından	Karışım Viskozitesi Denkleminden	-	-	-	-	1
Katot	İdeal Gaz Kanunlarından	Karışım Viskozitesi Denkleminden	O_2=7.588E-6 N_2=7.588E-6	2000	25	0.5	1
Akış Kanalı	İdeal Gaz Kanunlarından	Karışım Viskozitesi Denkleminden	8.506E-4	-	25	-	-

Tabloda, ρ yoğunluk, μ dinamik viskozite, $D_{(i,j)}$ türlerin difüzyon katsayısı, $i_{(i,j,0)}$ değişken akım yoğunluğu, β şarj transfer sabitini, n_e reaksiyon başına düşen elektron sayısını ifade etmektedir.

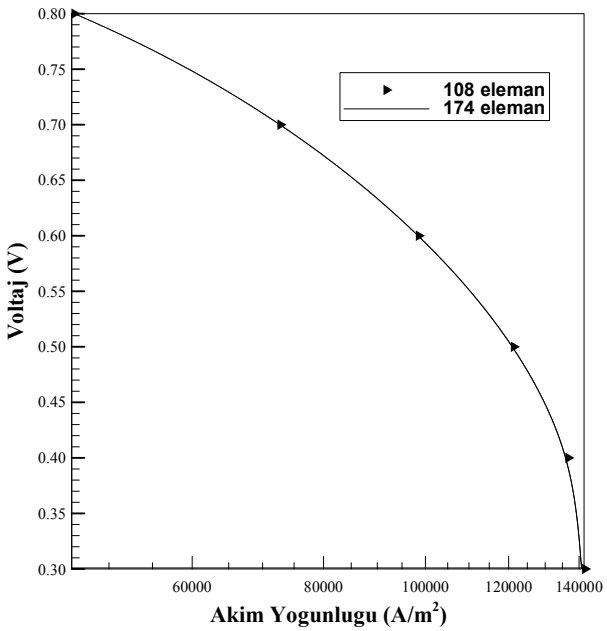
5.1.4.4. Modelin Doğrulanması



Şekil 5.4. Modelin yapılan çalışmalarla Karşılaştırılması

Yapılan model çalışmasında model sınır şartlarını doğrulamak amacıyla Cheng ve arkadaşlarının [79] yapmış olduğu çalışmayla karşılaştırmalar yapılarak aynı hücre geometrisi ve parametreler ile Şekil 5.4'de görüldüğü gibi akım yoğunluğunun z yönündeki değişiminin oluşturulan modeldeki sonuçlarla örtüştüğü görülmüştür.

Modelin örgü yapısından bağımsız olabilmesi için farklı eleman sayılarında çözümler yapılmış ve model için çözümlerin daha hızlı olması sağlanmıştır. Şekil 5.5'de aynı parametreler için farklı eleman sayılarında voltaj akım yoğunluğu değişimleri görülmektedir. Değerlerin 0.8-0.5 V değerlerinde tam örtüştüğü, düşük voltaj değerlerinde ise %1'den az bir değişim gözlemlenmiştir, genelde KOYH çalışmalarında bu çok düşük voltaj değerleri tercih edilmediğinden çözüm meshten bağımsız hale getirilmiştir.



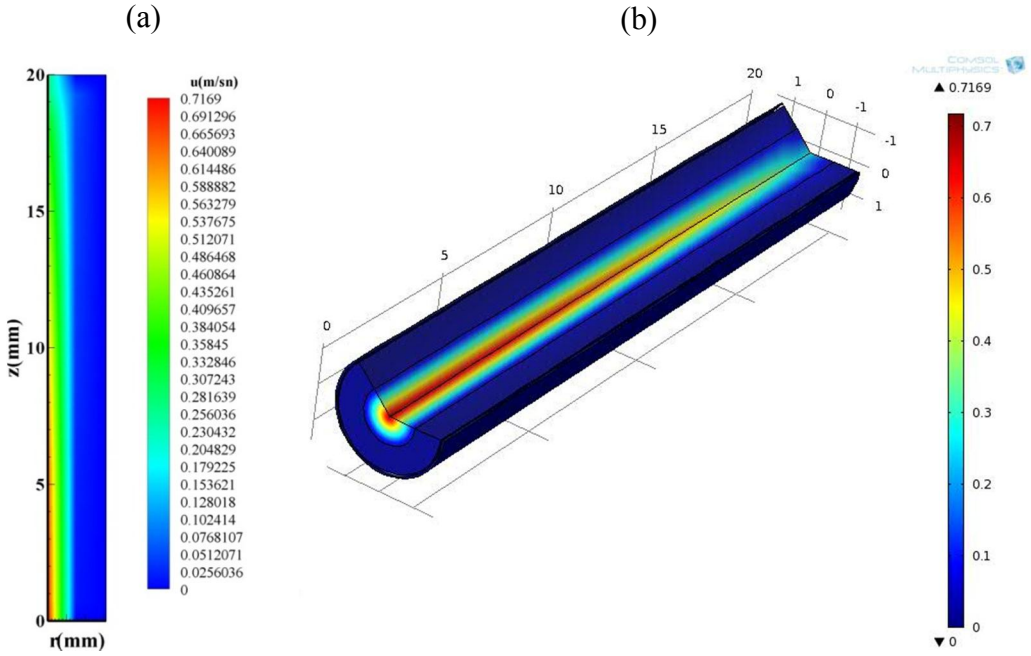
Şekil 5.5. Çözümün ağ örgü yapısından
bağımsız hale getirilmesi

5.1.4.5. Nümerik Sonuçlar ve Parametrik Çalışma

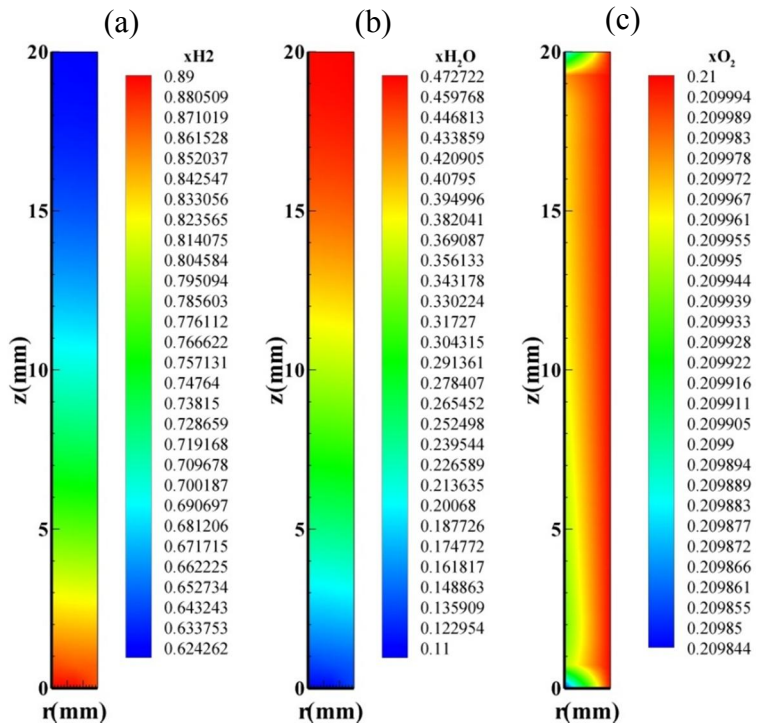
Yapılan nümerik çalışmalarda türlerin reaksiyonları, hücre içerisindeki molar, konsantrasyon, akım, elektriksel potansiyel, hız ve basınç dağılımları incelendi, ayrıca bazı parametrelerin hücre çalışma performanslarına etkileri incelenerek optimum çalışma şartları belirlendi. Sonuç olarak optimizasyon parametreleri ile tekrar çözüm yapılarak model giriş şartları ile optimizasyon parametreleri karşılaştırıldı.

5.1.4.5.1. Akış Davranışı ve Türlerin Dağılımları

Şekil 5.6'da görüldüğü gibi poroz anot bölgesinde hız profilinin 0.7 m/sn'den 0.02 m/sn'ye doğru düştüğü görülmüştür. Sıcaklık sabit ve gazların sıkıştırılamaz olduğu kabul edilmesi -z yönünde hızın yavaşça düşmesine sebep olmuştur. Akış duvarlarına doğru hız, viskoz gerilmelerden dolayı sıfıra doğru yaklaşmıştır. Kanal merkezine doğru akış hızının 0.7 m/sn olduğu ancak kanal çıkışındaki atmosferik basınca doğru hızın sıfıra doğru yaklaştığı gözlemlenmiştir. Hızın yüksek veya düşük oluşu kanal içerisinden poroz bölgeye olan reaktant transferini etkileyeceğinden dolayı KOYH performansını etkilemektedir, yüksek hızlar reaktant transferine ve difüzyona bağlı kayıpları azaltırken, yüksek hızlarda ise yakıt tüketimi sorunları ortaya çıkmaktadır.

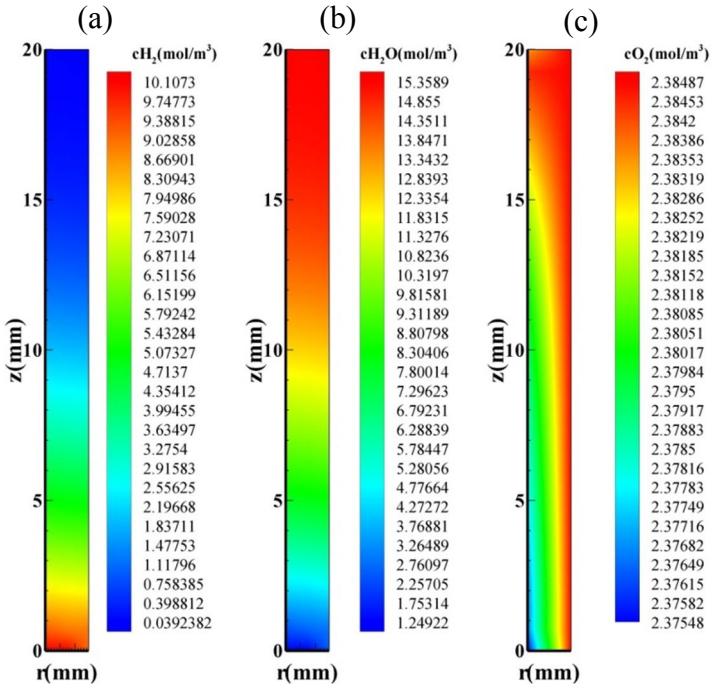


Şekil 5.6. (a) 2 D Olarak hücre içerisindeki hız dağılımı, (b) 3 D olarak hücre içerisindeki hız dağılımı



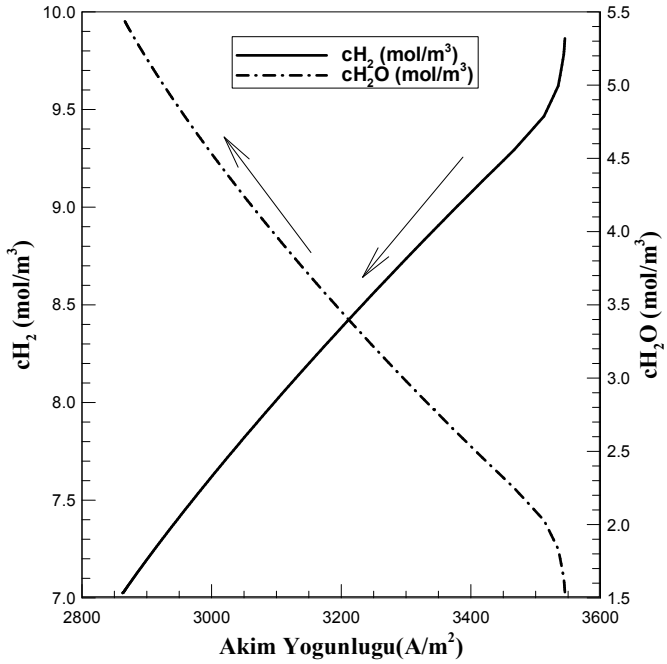
Şekil 5.7. (a)Hücre içerisinde H_2'nin molar oranının değişimi,
(b) Hücre içerisinde O_2'nin molar oranının değişimi,
(c) Hücre içerisinde H_2O'nun molar oranının değişimi.

Şekil 5.7'de reaktatntların hücre içerisindeki molar oranlarının değişimleri görülmektedir. Şekil 5.7.a'da %89 molar oranla kanal içerisine yollanan H_2'nin 2 cm'lik hücre içerisinde anot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlardan dolayı z yönünde 1.5 cm civarında molar oranının %65'lere düştüğü görülmektedir r yönünde ise bu düşüş çok yavaş olmakta ve anot gaz kanalına nemlendirilmiş olarak yollanan H_2 gazı, O_2 ile reaksiyona girerek tükendikçe yine anot-elektrolit tabakasındaki reaksiyonların etkisiyle kanal içerisinde Şekil 5.7.b'de H_2O'nun molar oranı z yönünde %11'den %47'lere ulaşmaktadır. Şekil 5.7.c'de katot tabakası boyunca hücre içerisine difüze olan O_2 miktarı ise r yönünde, H_2'nin hücre içerisine girdiği bölgelerde net bir düşüş gösterirken anot tarafında azalan H_2 molar oranının etkisiyle z yönünde 1.5 cm civarında O_2 molar oranı katot/elektrolit ara yüzeyinde yükselmiştir. Bu sonuçlara göre anot gaz kanalından anot tabakasına difüze olacak olan reaktantların difüzyon hızlarının azalması daha az reaksiyon oranına yol açacağından hücre performansını da azaltacaktır, diğer bir deyişle hücre performansı anot destekli KOYH'de anot tarafından difüzyona uğrayan reaktant miktarına bağlıdır.



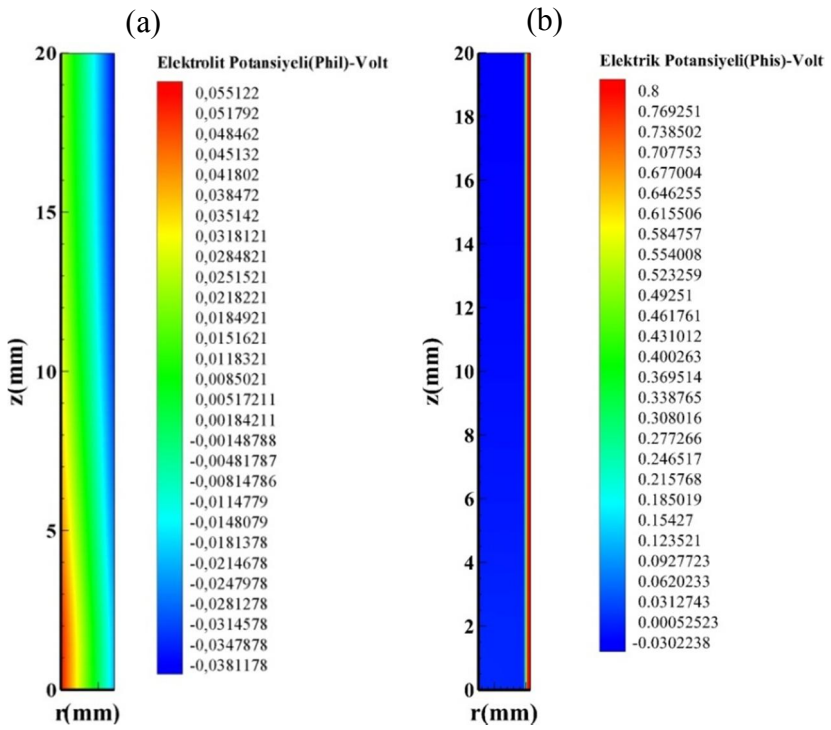
Şekil 5.8. (a) Hücre içerisindeki hidrojen konsantrasyonunun değişimi,
(b) Hücre içerisindeki su konsantrasyonunun değişimi,
(c) Hücre içerisinde katot tarafındaki O_2 konsantrasyonunun değişimi.

Şekil 5.8'de ise anot destekli KOYH modelinde ortaya çıkan konsantrasyon değişimleri görülmektedir. Konsantrasyon birim hacimdeki mol olarak nitelendirildiğinden konsantrasyon değişimleri de molar oranın değişimiyle benzer sebeplerle olmaktadır. Şekil 5.8.c incelendiğinde indirgenme reaksiyonu sonucunda O_2 konsantrasyonu kanal içerisinde katot/elektrolit ara yüzeyinde H_2 ile reaksiyonuna paralel olarak 1.5 cm'lik bir bölgede oldukça azalmakta, r=0 civarında neredeyse tamamen tükenmektedir. Şekil 5.9'da hidrojenin konsantrasyonunun düşmesine bağlı olarak suyun konsantrasyonunun artışı grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekle göre başlangıçta 10.01 mol/m^3 olan H_2 konsantrasyonu reaksiyon sonucunda 0.03 mol/m^3'e düşmekteyken H_2O konsantrasyonu ise anot elektrolit yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon sonucu artarak, 1.24 mol/m^3 değerlerinden 15.35 mol/m^3 değerlerine yükselmiştir. Buradan anlaşılacağı gibi oksijenin hücre içerisindeki konsantrasyonu anot tarafında oluşan reaksiyondan dolayı hidrojenin konsantrasyon değerine bağlıdır. Hidrojenin tüketiminin arttığı bölgelerde oksijen konsantrasyonu da buna paralel olarak düşmüştür.



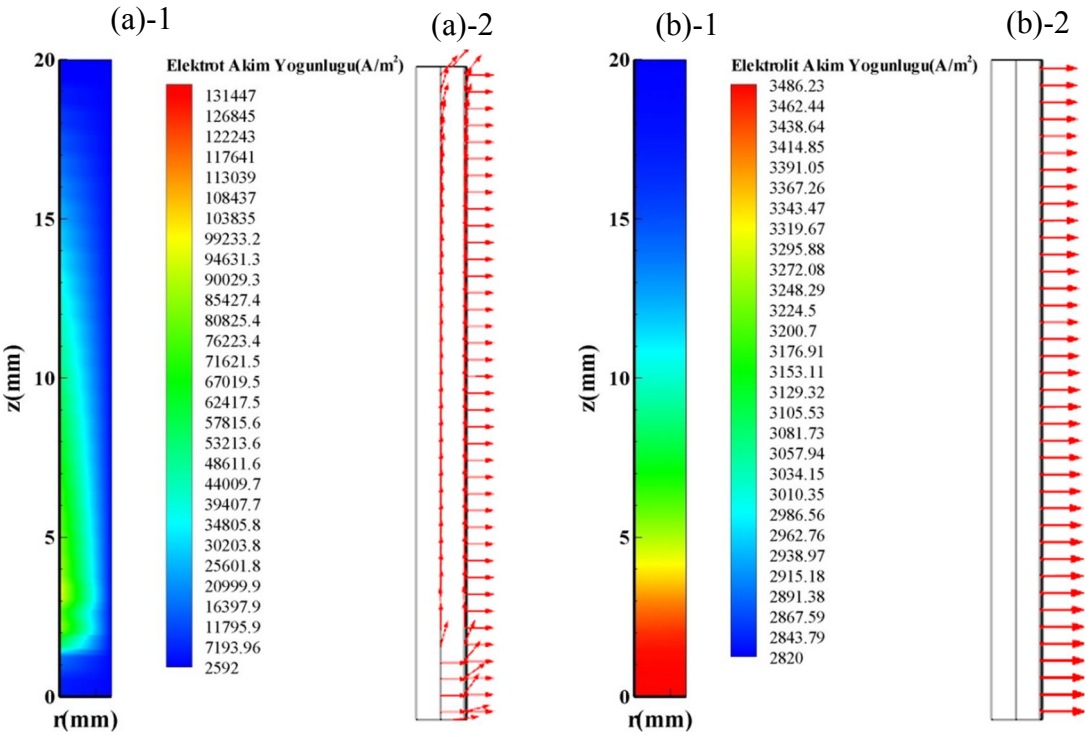
Şekil 5.9. Hidrojen ve suyun konsantrasyonu ile akım yoğunluğu değişimi

5.1.4.5.2. Elektrokimyasal Özellikler ve Akım Dağılımlarının İncelenmesi



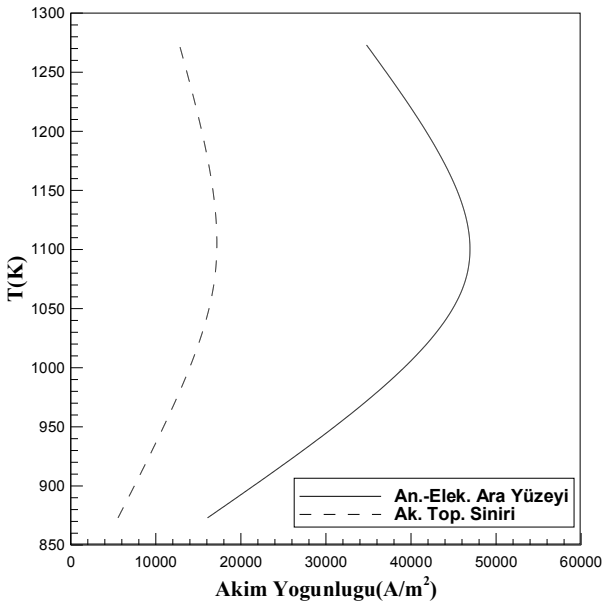
Şekil 5.10. (a) Elektrolit Potansiyelinin değişimi,
(b) Hücre içerisinde 0.8 Voltta potansiyel değişimi.

Şekil 5.10.a'da elektrolit potansiyelinin değişimi görülmektedir, bu değişim r yönünde daha fazla değişirken, z yönünde daha az bir değişim gözlemlenmiştir, elektrolitin potansiyeli elektrolit/anot ara yüzeyinde akım toplayıcının olduğu bölgelerde pozitif değerlerine çıkarken, elektrolit/katot ara yüzeylerinde de maksimum elektriksel potansiyele sahip olan katot potansiyelinin negatif değerlere ulaştığı görülmektedir. Bunun sebebi sınır şartlarda potansiyel farkı oluşturan anot akım toplayıcı üzerindeki sıfır değerine karşılık katot bölgesinde bütün katot boyunca olan potansiyelin maksimum değerde olmasıdır. Benzer biçimde Şekil 5.10.b'de hücre içerisinde potansiyel farkın oluşmasını sağlayan, katota sınır değer olarak girilen katot potansiyeli 0.8 iken anottaki potansiyelin negatif değerlerde olduğu görülmektedir. Anot tabakasının yüksek iletkenlik değerinden dolayı elektrik potansiyelinin mutlak değeri küçük bir değer kalmaktadır.



Şekil 5.11. (a)-1 Hücre içerisinde elektrottaki akım yoğunluğu değişimi,
(a)-2 Akım yoğunluğunun katota doğru hareketi,
(b)-1 hücre içerisinde elektrolitteki akım yoğunluğu değişimi,
(b)-2 elektrolitten katota doğru akım yoğunluğu değişimi.

Şekil 5.11'de hücre içerisinde anot ve elektrolit tabakalarında akım yoğunluğunun değişimi görülmektedir. Şekil 5.11.a'da akım toplayıcı yüzeyin olduğu bölgelerde akım yoğunluğunun maksimum olduğu gözlenmiştir. Anot tabakasındaki akım yoğunluğu değeri vektörel olarak gösterildiğinde ise katota doğru bir ilerleme olduğu Şekil 5.11. a'dan görülmektedir. Elektrolit akım yoğunluğu değeri için yine akım toplayıcının olduğu bölgede potansiyeli maksimum olan katot akım toplayıcıya doğru azalma görülmektedir. Elektrolit tabakası üzerinde z yönündeki akım yoğunluğu değerinin r yönündeki akım yoğunluğu değişim değerine göre çok daha fazla olduğu görülmüştür. Şekil 5.11.a'da hücre içerisindeki H_2 konsantrasyon değeri anot girişinde fazla olduğu bölgelerdeki akım yoğunluklarının da fazla olduğu ancak tükenmeye başladığı hücre çıkışına doğru ise akım yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir.

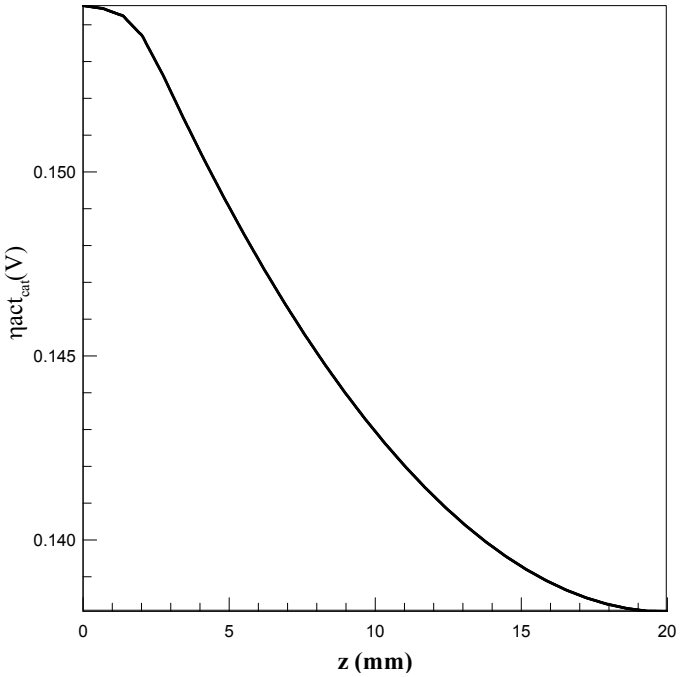


Şekil 5.12. Sıcaklığın anot elektrolit ve akım toplayıcı yüzeylerde akım yoğunluğuna etkisi

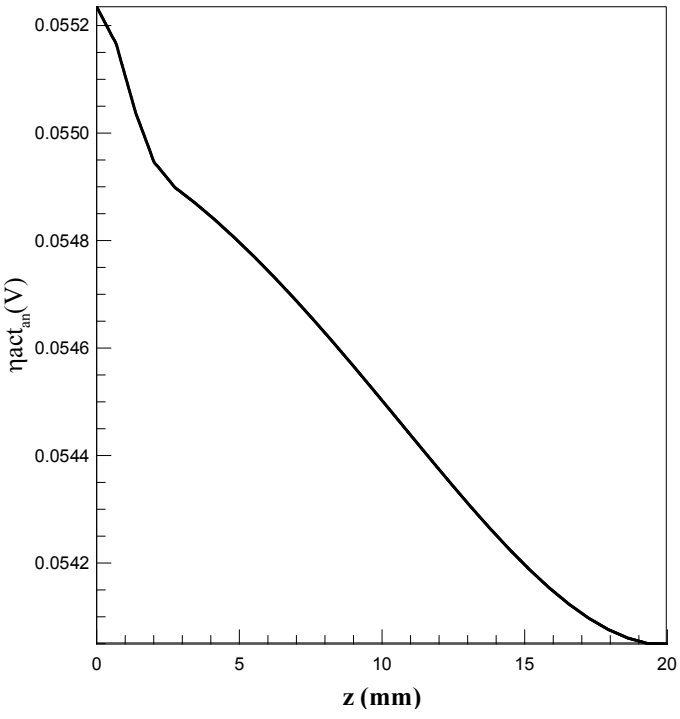
Şekil 5.12'de 600-900°C aralıklarında anot elektrolit ara yüzeyi ve akım toplayıcı sınırları için sıcaklık-akım yoğunluğu grafikleri gösterilmiştir. Grafiğe bakılacak olursa sıcaklık arttıkça aynı sıcaklık aralıklarında anot-elektrolit ara yüzeyinde daha yüksek akım yoğunlukları görülürken, akım toplayıcı sınırlarına doğru akım yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi anot destekli KOYH'nin reaksiyonun anot elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmesi ve akım toplayıcı yüzeyin kalınlığından dolayı oluşan aktivasyon ve ohmik kayıplardır.

5.1.4.5.3. Hücre içerisindeki Aktivasyon Kayıpları

Şekil 5.13'de katot tabakasından dolayı oluşan aktivasyon kayıplarının z ekseni boyunca değişimi görülmektedir. Akım toplayıcı tabakanın katot yüzeyinin tamamında olmasından dolayı aktivasyon kayıpları 20 mm'lik hücre uzunluğu boyunca polinomal olarak azalarak sıfıra yaklaşmaktadır. Katot tabakasında yaklaşık olarak 0.2 Voltluk bir aktivasyon kaybı oluşmaktadır. Şekil 5.14'de de anot tabakasındaki aktivasyon kayıpları görülmektedir. Hücre içerisinde anot tabakasında 2 mm'lik uzunluğa sahip akım toplayıcı yüzey boyunca aktivasyon kayıpları hızla azalırken 20 mm'lik hücre uzunluğu boyunca polinomal bir azalma görülmüştür.



Şekil 5.13. Katot aktivasyon kaybının 2 cm'lik hücre içerisindeki değişimi

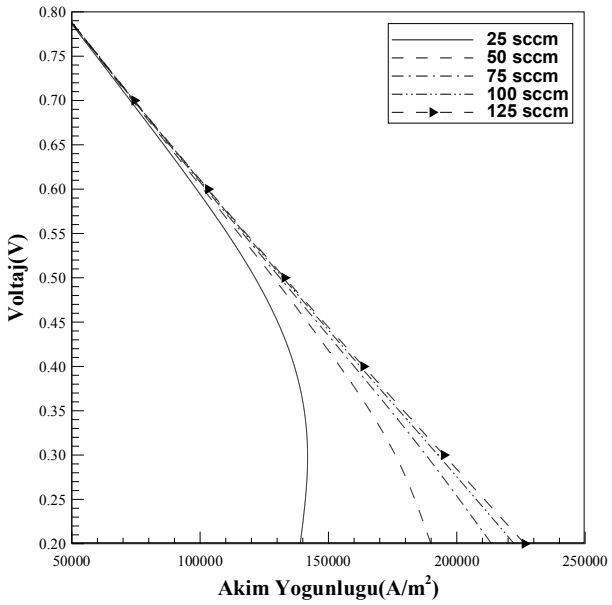


Şekil 5.14. Anot aktivasyon kaybının 2 cm'lik hücre içerisindeki değişimi

5.1.4.5.4. Parametrik Çalışmalar

5.1.4.5.4.1. Giriş Hacimsel Debisinin Hücre Performansına Etkisi

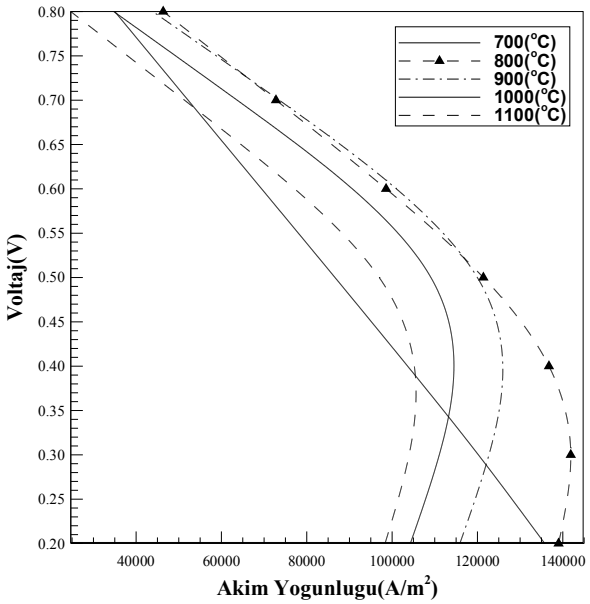
Hücre içerisindeki hacimsel debinin artışı, akış hızının da artmasına sebep olmakta ve akış hızının yarattığı etkiyle aynı etkilere sağlamaktadır. Akış hızının arttırılması difüzyon ve kütle transferinden kaynaklanan kayıpları azaltmaktadır. Akış hızının çok fazla arttırılması da yakıt tüketim problemlerine yol açarak hücre performansını azaltıcı yönde etki etmektedir. Akthar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [107] akış hızının arttırılması hücre performansını arttırmış, ancak hücre verimi yakıt tüketiminin düşmesinden dolayı azalmıştır. Bu tez çalışmasında hazırlanan modelde 25, 50, 75, 100, 125 sccm'lik giriş hacimsel debileri değiştirilerek Şekil 5.15'deki sonuçlar elde edilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi hücre akım yoğunluğu 0.8 Volt değerinde hemen hemen aynıyken, voltaj düşmelerinde belirgin bir performans değişimi gözlemlenmiştir. 25 sccm ile 125 sccm arasında hücre içerisinde oluşan akım yoğunluğu artarken 125 sccm'den 25 sccm'ye kadar akım yoğunluğunda düşme görülmüştür.



Şekil 5.15. Hız değişiminin hücre performansına etkisi

5.1.4.5.4.2. Hücre Çalışma Sıcaklığının Performansa Etkisi

Hücre çalışma sıcaklıklarının arttırılması KOYH için çok önemlidir. Kullanılan seramik malzemelerin maksimum iletkenlikleri 600-1000°C civarındadır. Şekil 5.16'ya bakılacak olursa çalışma sıcaklıklarının artmasıyla 700 den 800°C'a kadar hücre performansında büyük bir artış gözlenirken 900°C yüksek voltajlarda yüksek akım yoğunluğu, düşük voltajlarda ise düşük akım yoğunluğu gözlenmiştir. 900°C üzeri sıcaklıklarda ise hücre performansında azalma görülmüştür. Bu azalmanın sebebi sıcaklığın etkisiyle oluşan gazların viskozite değerinin artması sonucu kanallar içerisindeki akışın zorlaşması, etkili difüzyonun değişimi ve kullanılan seramik malzemelerin yapısal özelliklerinin değişmesi sonucu reaksiyonların gerçekleşmesinin zorlaşmasıdır. Sıcaklığın yükselmesi hücre performansının yanında KOYH için mobiliteyi de azaltarak, yakıt hücresine müdahaleyi de güçleştirmektedir.

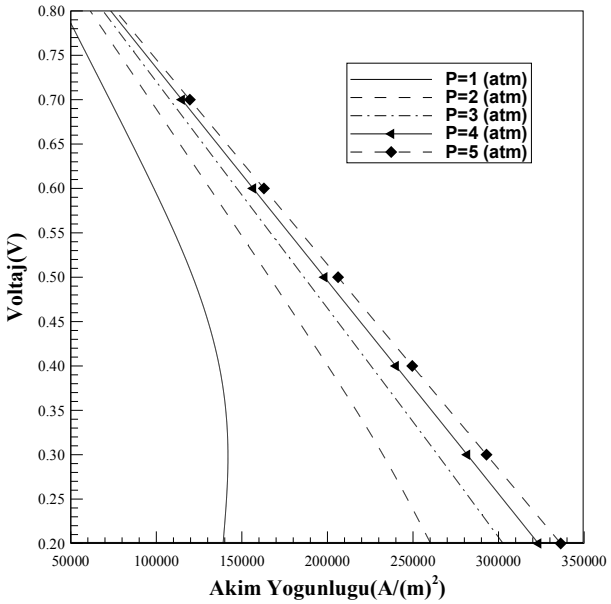


Şekil 5.16. Sıcaklık değişiminin hücre performansına etkisi

5.1.4.5.4.3. Hücre Çalışma Basıncının Performansa Etkisi

Şekil 5.17'de basınç değişiminin hücre performansına etkisi görülmektedir. Hücre çalışma basıncının P=1 atm değerinden P=3 atm değerine çıkarılması ile akım

yoğunluğunun düşük voltaj değerlerinde 150000 A/m^2 değerinden 350000 A/m^2 değerlerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Yüksek voltaj değerlerinde ise değişim 50000 A/m^2'den, 100000 A/m^2 değerlerindedir. Genel olarak basıncın değişimi hücre performansında net bir artış yaratmıştır. Çalışma basıncının artmasıyla artan Nerst voltajı değeri akım yoğunluğunun artmasının en önemli sebeplerinden birisidir. Artan basınç değerine bağlı olarak türlerin difüzyon katsayısı ve konsantrasyonlarının da artışı sağlanmaktadır. Bu değerlerin de artışları performansın pozitif yönde artışına sebep olmaktadır.

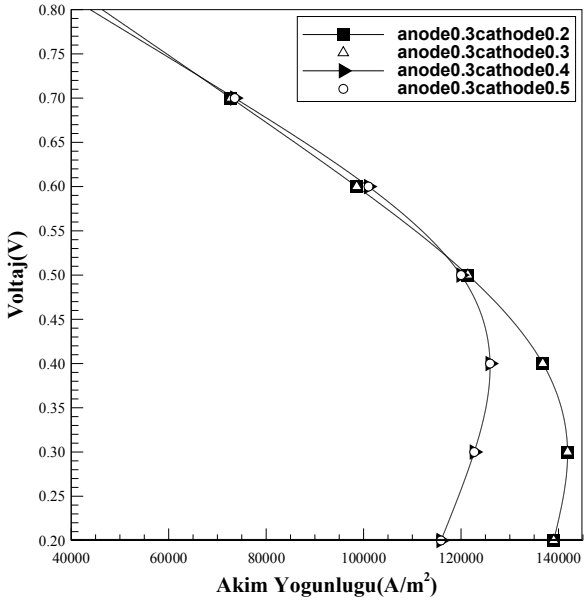


Şekil 5.17. Basınç değişiminin hücre performansına etkisi

5.1.4.5.4.4. Katot Elektrotu Porozitesinin Performansa Etkisi

Hücre içerisinde elektrotlardaki gaz geçirgenliğini ifade eden porozite değerinin değişimi hücre performansnı etkileyen diğer önemli faktörlerdendir. Elektrot porozitesinin artışı hücre performansında en az etkiye sahip özelliklerdendir. Şekil 5.18'de görüldüğü gibi anot porozitesi sabit tutularak katot tabakasının porozitesi

0.2'den 0.5'e kadar arttırıldığında, 0.2 ve 0.3 porozite değerlerinde hücre performansı aynı iken, 0.4 ve 0.5 değerlerinde elektriksel iletkenliği sağlayan taneciklerin arasındaki mesafe arttığından dolayı dolambaçlılık (tortuozite) artmakta bu da ohmik kayıpların ve konsantrasyon kayıpların artışıyla hücre performansının azalmasına yol açmaktadır. Bunlara paralel olarak çok yüksek porozite değeri yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının sonucu oluşan suyun elektrotlar içerisinde artmasına dolayısıyla da, yakıt tüketiminin düşmesine sebep olmakta bu da hücre verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle performans ve gerekli porozite değeri arasında bir bağlantı bulunmaktadır.

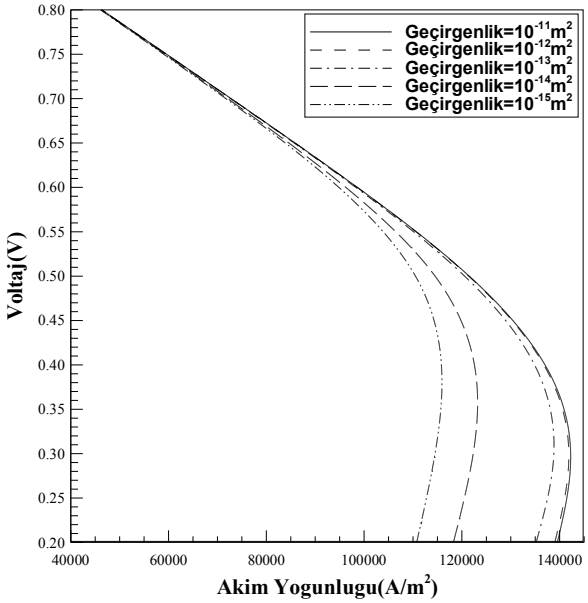


Şekil 5.18. Porozite değişiminin hücre performansına etkisi

5.1.4.5.4.5. Elektrot Geçirgenliğinin (Permability) Performansa Etkisi

Geçirgenlik değerinin hücre performansına etkisi porozite değerlerine göre daha farklıdır. Geçirgenlik değeri hücre içerisinde poroz elektrotların akışkanı geçirebilme özelliğinin bir ölçütüdür. Poroz elektrotun kalınlığı ve basınç düşüşlerinin de bir fonksiyonudur. Poroz bölge içerisindeki parçacıkların dağılımlarının değiştirilmesi ile farklı akış dirençleri oluşmaktadır. Şekil 5.19'da geçirgenliğin poroz bölge içerisindeki

etkileri incelendiğinde geçirgenlik değerinin 10^{-15}'ten 10^{-12}'ye arttırılmasıyla özellikle yüksek akım yoğunluğu veya düşük hücre voltajı değerlerinde performansın arttığı gözlenirken geçirgenlik değerinin 10^{-15} civarındaki değerlerde performansta özellikle yüksek akım yoğunluğu değerleri bölgesinde daha fazla kayıplar oluştuğundan performansın düştüğü gözlemlenmektedir. Bunun sebebi geçirgenliğin artmasıyla azalan akış direncinin azalmasına bağlı olarak, daha fazla reaktantın reaksiyon bölgesine transferinin gerçekleşmesi sonucunda üretilen gücün artmasıdır.

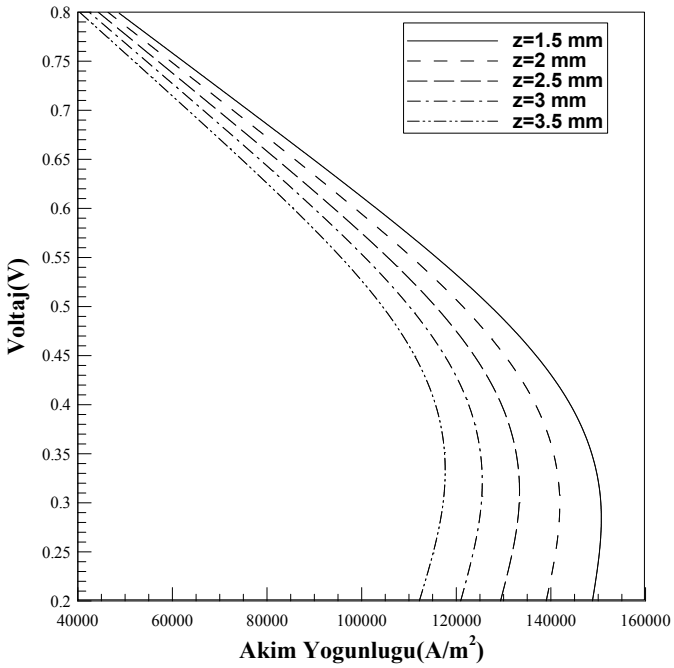


Şekil 5.19. Geçirgenlik değişiminin hücre performansına etkisi

5.1.4.5.4.6. Akım Toplayıcının Hücre Reaktant Girişine Uzaklığının Performansa Etkisi

Şekil 5.20'de gösterilmiş olan yakıt hücresi modelinde akım toplayıcı bir yüzey olarak tanımlanmıştır. Anot tarafındaki potansiyelin sıfır olduğu bölge bu akım toplayıcı yüzeyi iken katot tarafında katot dış yüzeyinin tamamı akım toplayıcı olarak kullanılmıştır. Katot tarafındaki akım toplayıcı yüzey uzunluğu eşit tutularak anot

tabakası için z ekseni boyunca 1.5 mm'den 0.5 mm aralıklarla 3.5 mm'ye kadar akım toplayıcı yüzey uzunluğu değiştirilmiş ve Şekil 5.20'deki sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 1.5 mm'den 3.5 mm'ye kadar uzunluk arttırılırsa gerek yüksek voltaj değerlerinde (0.8 Volt), gerekse düşük voltaj değerlerinde (0.2 Volt) akım yoğunluğunun, uzunluğa ters yönde değiştiği gözlenmiştir. Bunun sebebi akım toplayıcı yüzeyinin anot tabakada daha fazla temas yüzeyi oluşturmasından kaynaklanan ohmik kayıplardır.

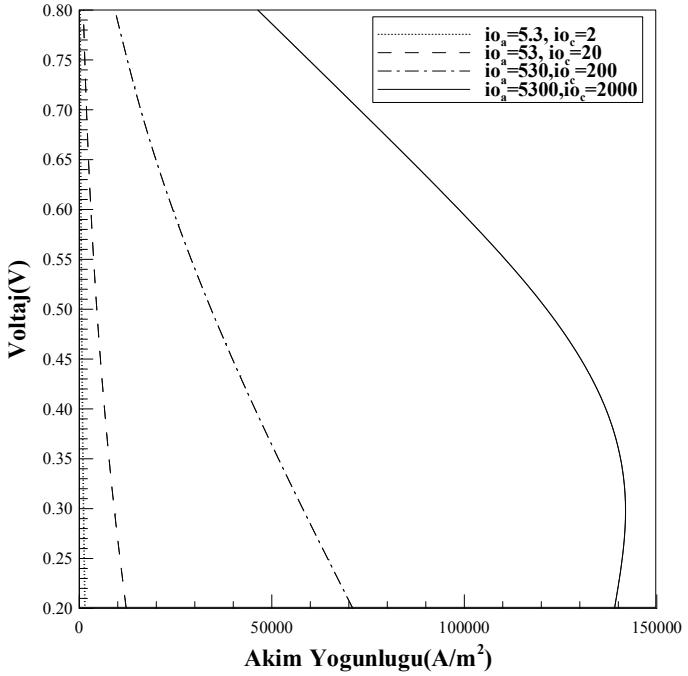


Şekil 5.20. Akım toplayıcı yüzeyin –r eksenine uzaklığı

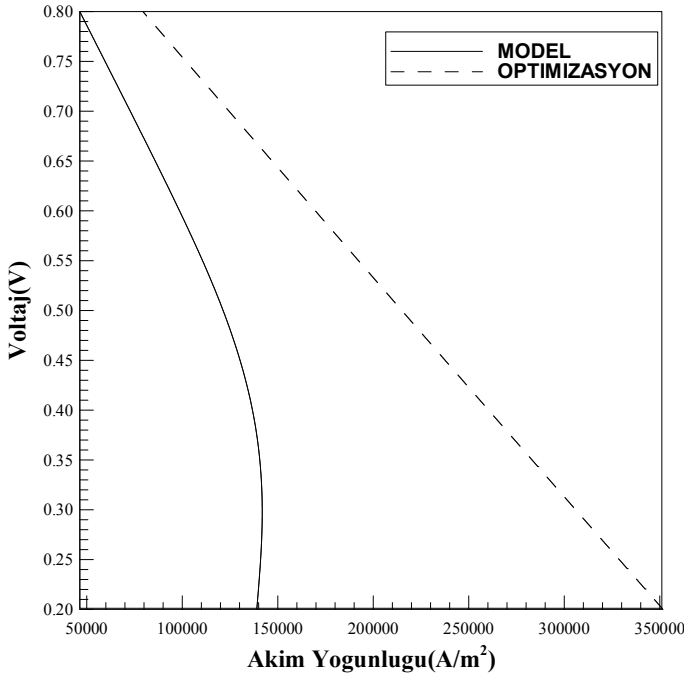
5.1.4.5.4.7. Değişken Akım Yoğunluğunun Hücre Performansına Etkisi

Değişken akım yoğunluğu değeri de yakıt hücresinin performansını kontrol eden diğer en önemli parametrelerden birisidir. Değişken akım yoğunluğu değeri malzeme özellikleri, elektrokimyasal reaksiyonun çalışma prensibi, hücre bileşenlerinin mikro yapıları, sıcaklık ve basınç gibi çalışma parametrelerine bağlı bir değerdir, bu sebeple bu değerin hesaplanması oldukça güçtür ve yoğun deneysel çalışmalar gerektirmektedir. Bu parametrenin yüksek olduğu durumlarda elektrolit aktif yüzey alanı da fazla ise

aktivasyon kayıpları önemli ölçüde düşmektedir. Bu değerin düşük olması ise aktivasyon kayıplarını arttırarak hücre performansının düşmesine sebep olmaktadır. Şekil 5.21'de değişken akım yoğunluğunun anodik ve katodik olarak 10 kat arttırılmasıyla hücre performansının etkileri görülmektedir. Anot için 5.3 A/m^2 katot için 2 A/m^2 değerinde hücre performansı çok düşükken bu değerler yükseldikçe 5300 A/m^2 ve 2000 A/m^2 değerlerine yükseltildiğinde hücre performansında belirgin bir artış gözlenmiştir. Genelde KOYH'de hücre performansı daha çok katodik değişken akım yoğunluğu değeriyle sınırlandırılmıştır, bu sebeple KOYH üretimlerinde katot tabaka yapısı çok önemli rol oynamaktadır. Değişken akım yoğunluğu değeri hücre içerindeki akımı sınırladığından dolayı, iletkenliğin değişimiyle de değişen bir parametredir, dolayısıyla sıcaklığın değişimi değişken akım yoğunluğu değerini değiştiren önemli bir parametredir.



Şekil 5.21. Değişken akım yoğunluğunun hücre performansına etkisi



Şekil 5.22. Optimize edilmiş model için performans eğrisi

5.1.4.5.4.8. Optimizasyon Sonrası Hücre Performansı

Şekil 5.22'de görüldüğü gibi model sınır şartları optimize edildikten sonra performans eğrisinde kayda değer bir artış görülmüştür. Model için girilen sınır değerler optimize edilmiş olan sınır değerlerle değiştirildiğinde hücre performansında özellikle düşük voltaj değerlerinde 2 katın üzerinde bir artış olacağı gözlenmiştir.

6. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Değerlendirme

H_2 konsantrasyonunun fazla olduğu anot gaz kanalı boyunca akım yoğunluğu fazlayken, konsantrasyonun azalması ile birim alana düşen reaksiyon oranı düşeceğinden dolayı güç yoğunlukları da azalmaktadır. Ayrıca kanal içerisinde sürtünme kuvvetlerinin etkisi ile hız azalmaktadır. Kanal içerisine gönderilen reaktantların hızları arttırıldığında hücre içerisindeki akım yoğunlukları artmış ve özellikle düşük voltajlarda daha fazla etkilediği görülmüştür. Yapılabilecek olası deneysel çalışmalarda 125 sccm hacimsel debisinin seçilmesi birim reaktant başına daha fazla güç elde edilmesini sağlayacaktır. Hacimsel debinin çok fazla arttırılması türlerin tüketilmesini zorlaştıracağından hücre verimine etkisi de yüksek olacaktır, bu yüzden giriş debisini performansın fonksiyonu olarak çok iyi tanımlamak gerekmektedir.

Model sonucu ortaya çıkan diğer önemli faktörlerden birisi de çalışma sıcaklığıdır. KOYH genelde 600-1000°C'de çalışmaktadırlar. Bu çalışma için verilen sınır şartlar altında 800-900°C'de hücrede maksimum performans değeri oluşmuştur. Sıcaklığın daha da arttırılması hücre performansını düşürmüştür. Bunun sebebi kullanılan gazların sıcaklığa bağlı olan difüzyon, viskozite, konsantrasyon, yoğunluk, elektrot ve elektrolitin iletkenlik değerlerinin değişmesidir.

Hücre çalışma basıncının sınır değerlerde girilen P=1 atm değeri, bu değer arttırıldıkça artmıştır. Bu değişim özellikle Bölüm 4'de bahsi geçen Nerst açık devre voltajının artarak birim zamanda daha fazla güç üretilmesi sonucu hücre performansını artmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında yüksek basınç değeri, ideal kabul edilen gazların konsantrasyon değerlerini de arttırarak konsantrasyona bağlı olarak

çözülmüş olan Butler-Volmer kinetik denklemlerindeki değişken akım yoğunluğu değerlerini de arttırmıştır. Basınç değerini optimize edecek olursak 5 atm değeri hücre çalışması için uygun bir değer olarak kabul edilebilir.

Porozite değeri KOYH için reaktantların reaksiyon alanına difüze olabilmesi için önemli bir parametredir. Düşük porozite değerlerinde hücre içerisinde reaksiyon oranı azaldığından performans azalırken, yüksek porozite değerinde ise elektrot içerisindeki boşlukların fazla olması suyun elektrot içerisinde artmasına sebep olarak hücre içerisine giren reaktantların tükenmesini engellemekte ve performans düşüşüne sebebiyet vermektedir. Yapılan parametrik çalışmalar sonucunda anot ve katot için ilk seçilen değer 0.3'ün uygun bir porozite değeri olduğu ortaya konmuştur.

Geçirgenlik değeri poroziteden daha farklı olarak poroz elektrotların gaz akışkanı geçirebilme özelliği olduğu düşünüldüğünde, model çalışmasında alınan sonuçlara göre geçirgenlik değerinin yüksek oluşu performansı sürekli olarak arttırmaktadır. Azalan akış direnci daha fazla reaktantın reaksiyon bölgesine transferini sağlayarak birim zamanda daha fazla güç üretilmesini sağlamaktadır. Yapılan parametrik çalışmada 10^{-11} m^2 geçirgenlik değeri optimizasyon değeri olarak belirlenmiştir.

Tez çalışmasında akım toplayıcı yüzeyin r eksenine olan uzaklığının performansa etkisinin zıt yönde olduğu ortaya konmuştur. Akım toplayıcı yüzey özellikle anot elektrotuna değdiği bölgede olabildiğince reaktantların girişine yakın olarak konumlandırılmalıdır. Maksimum gücün r eksenine 1.5 mm uzakta kullanılan akım toplayıcı yüzeyde elde edildiğinden dolayı bu değer optimizasyon değeri olarak seçilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen değişken akım yoğunluğu değerinin fazla olmasının hücre performansında olumlu etki yarattığı görüldü. Ayrıca yüksek değişken akım yoğunluğu değeri anodik ve katodik aktivasyon kayıplarını da azaltmaktadır. Butler-Volmer kinetik denklemlerindeki akım yoğunluğu değerinin artmasına sebep olan değişken akım yoğunluğu parametresi, elektrot türüne bağlı olarak değişkenlik gösterirken, elektrotların mikro yapıları ve hücre çalışma parametrelerine göre belirlenmiş bir değerdir. Yapılan parametrik çalışmada anot için 5300 A/m^2 katot için 2000 A/m^2 değişken akım yoğunluğu değeri optimum değer olarak seçilmiştir.

KAYNAKÇA

1. BP Global, 2011, Web Sayfası: http://www.bp.com/ .

2. Kaygusuz, K., 2002, Renewable and sustainable energy use in Turkey: a review, Elsevier, **The International Journal Renewable and Sustainable Energy Reviews**, California, USA.

3. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, "Mavi Kitap", Ankara-2011.

4. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, "2010 Yılı Genel Enerji Dengesi Tablosu", http://ww.enerji.gov.tr.

5. Statistical Review of World Energy in 2011, Web Sayfası: http://www.bp.com, Erişim Tarihi: Kasım, 2012.

6. Elektrik işleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü (EİE), 2012, Web Sayfası: www.eie.gov.tr.

7. İder, S.K., Temmuz 2003, Hidrojen enerji sistemi, **TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, 134**, 101-105.

8. T.C. Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı, 2012, Web Sayfası: http://www.enerji.gov.tr/.

9. Web Sayfası, http://www.fossil.energy.gov, 2012.

10. T.C. Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı, 2012, Web Sayfası: http://www.enerji.gov.tr/.

11. Pant, K.K., Gupta, R.B., 2008, Fundamentals and use of hydrogen as a fuel, pp. 2-32, Hydrogen Fuel: Production, Transport and Storage, CRC Press, Taylor and Francis Group, London, NY.

12. Rosen, M.A., Scott, D.S., 1998, Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes, **International Journal of Hydrogen Energy**, 23 (8): 653-659.

13. Pant, K.K., Gupta, R.B., 2008, Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel, Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage, CRC Press, US, pp. 3-32.

14. Züttel, A., 2004, Hydrogen storage methods, Naturwissenschaften, 91, 157–172.

15. Sherif, S.A., Barbir,F., Veziroglu, 2005, Towards a hydrogen economy, **The Electricity Journal, 18**(6): 62-76.

16. Zhou, L., 2004, Progress and problems in hydrogen storage methods, **Renewable and Sustainable Energy Reviews , 9**: 395-408.

17. Fuel Cell Handbook. (Seventh Edition), 2004, By. EG&G Technical Services, Inc. Under Contract No. DE-AM26-99FT40575. U.S. Department of Energy, pp.427.

18. Web Sayfası, http://corrosıon-doctors.org/fuelcell/hıstory.htm, 2012.

19. Elangovan S., Hartvigsen J., Khandkar, 1998, A., Privette, R.M., Kneidel, K.E., Planar solid oxide fuel-cell integrated system technology development, **Journal of Power Sources, 71** : 354-360.

20. Lee, G. T., Sudhoff, F. A.,1996, Fuel cell/gas turbine system performance studies, in: proceedings of fuel cells, 1996 Review Meeting, FETC Publications, Department of Energy, USA.

21. Fıçıcılar, B., 2008, Yakıt Pili Türleri ve Yakıt Pilinin Çalışma Süreçleri, Yakıt Pili Araştırma Merkezi, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü.

22. Q.L. Liu, K.A. Khor, S.H. Chan, X.J. Chen, 2006, Anode-supported solid oxide fuel cell with yttria-stabilized zirconia/gadolinia-doped ceria bilayer electrolyte prepared by wet ceramic co-sintering process, **Journal of Power Sources, 162** (2): 1036–1042.

23. Souza, S., Visco, S. J.,Jonghe, L .C. D., 1997, Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low temperature, **Solid State Ionics, 98** (1-2): 57-61.

24. Minh, N.Q., Takahashi, T.,1995, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, New York, 365s.

25. Minh, N.Q., 1993, Ceramic fuel cells, **Journal of American Seramic Society,76:** 563-588.

26. Stöver, D., Hathiramani, D., Vaben, R., Damani, R.J., 2006, Plasma sprayed components for sofc applications, **Surface and Coatings Technology, 201**(5) : 2002-2005.

27. Torabi, A., Etsell T. H., Sarkar, P., 2010, Dip coating fabrication process for micro-tubular SOFCs, **Solid State Ionics**, **192** (1): 372-375.

28. Ivers-Tiffe, E., Weber, A., D. Herbstritt, J., 2001, Materials and technologies for SOFC-components**, European Ceramic Society, 21** (10-11): 1805-1811.

29. Nascimento, A.C., Basaglia, R. M. F., Cunha, F. T. A., Fonseca,C.G. Brant, M.C., Matencio, T., Domingues, R.Z., 2009, Correlation between yttria stabilized zirconia particle size and morphological properties of NiO–YSZ films prepared by spray coating process, **Ceramics International, 35**(8): 3421–3425.

30. Mench, M.M., Fuel Cell Engines, 2008,Wiley, USA, 525s.

31. Ivers-Tiffe, E., Weber, A., D. Herbstritt, J., 2001, Materials and technologies for SOFC-components**, European Ceramic Society, 21** (10-11): 1805.

32. Nascimento, A.C., Basaglia, R.M.F., Cunha, F.T.A., Fonseca, C.G., Brant, M.C., Matencio, T., Domingues, R.Z., 2009, Correlation between yttria stabilized zirconia particle size and morphological properties of NiO–YSZ films prepared by spray coating process, **Ceramics International, 35** (8), 3421–3425.

33. Chan, S.H., Ho, H.K., Tian, Y.J., 2003, Modelling for part-load operation of solid oxide fuel cell–gas turbine hybrid power plant , **Journal of Power Sources, 114** (2): 213-227

34. Solomon, B.D., Banerjee, A., 2006, A global survey of hydrogen energy research, development and policy, **Energy Policy, 34 (**7): 781-792.

35. Schiller, G., Henne, R.H., Lang, M., Ruckdäschel, R., Schaper, S., 2000, Development of vacuum plasma sprayed thin-film SOFC for reduced operating temperature, **Fuel Cells Bulletin, 3** (21): 7–12.

36. Coal-Based SECA Program - FuelCell Energy Inc.11th Annual SECA Workshop Pittsburgh, PA July 27-29, 2010, Hossein Ghezel-Ayagh, FuelCell Energy, Inc., Brian Borglum, Versa Power Systems.

37. Tu, H., Stimming U., 2004. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cell, **Journal of Power Sources, 127** (1-2) : 284–293.

38. Bernier, M., Ferguson, J., Herbin, R., 1998, A 3-dimensional planar SOFC stack model, 3rd European SOFC Forum, Nantes, v1, 315-324.

39. Singhal, S.C., Kendall, K., 2003, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundementals, Design and Applications, Elsevier Ltd., UK, 405 s.

40. Hassmann, K., 2001, SOFC Power Plants, The Siemens-Westinghouse Approach, **Fuel Cells, 1** (1): 78-84.

41. George, R.A., 2002, SECA Solid Oxide Fuel Cell Project, Proceedings of the Third Annual Solid State Energy Conversion Alliance (SECA) Workshop, Washington, DC.

42. Laosiripojana, N., Wiyaratn,W., Kiatkittipong,W., Arpornwichanop, A., Soottitantawat, A., Assabumrungrat, S., 2009, Reviews on solid oxide fuel cell technology, **Engineering Journal, 13**(1): 0125-8281.

43. Fergus, J.W., 2006, Electrolytes for solid oxide fuel cells, **Journal of Power Sources, 162** (1): 30-40.

44. Fergus, J. , 2007, Materials challenges for solid-oxide fuel cells, JOM Journal of the Minerals, **Metals and Materials Society, 59:** 56-62.

45. Basu, R.N., 2007, Materials for Solid Oxide Fuel Cells, in Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Springer, New York, pp. 286-331.

46. Singhal, S.C., 2000, Advances in solid oxide fuel cell technology, **Solid State Ionics, 135** (1-4) : 305–313.

47. Jorgensen, M.J., Holtappels, P., Appel, C.C., 2000, Durability test of SOFC cathodes, **Journal of Applied Electrochemistry, 30** (4): 411–418.

48. Mizusaki, J., Yonemura, Y., Kamata, H., Ohyama, K., Mori, N., Takai, H., Tagawa, H., Dokiya, M., Naraya, K., Sasamoto, T., Inaba, H., Hashimoto, T., 2000, Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, **Solid State Ionics, 132** (3-4): 167–180.

49. Zhu, W.Z., 2003, A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells, **Materials Science and Engineering, 362** (1–2), 228–239.

50. Jiang, S.P., Chen, X.J., Chan, S.H., Kwok, J.T., Khor, K.A., 2006, $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$/YSZ composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells, **Solid State Ionics, 177** (1-2): 149 – 157.

51. Reinhoudt, D.N., Schoonman, J., 2002, Novel Anode Materials For Solid Oxide Fuel Cells, Twente University Press, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, the Netherlands, 155 s.

52. Gubner, A., Landes, H., Metzger, J., Seeg, H., Stübner, R., Stimmimg, U., Singahl, S.C., Tagawa, H., Lehnert E., 1997, W., In SOFC-V, PV97-40, The Electrochem. Society, 1397 s.

53. Reinhoudt, D.N., Schoonman, J., 2002, Novel Anode Materials For Solid Oxide Fuel Cells, Twente University Press, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, the Netherlands,155 s.

54. S. Primdahl, 1999, Nickel/Yttria-stabilised zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells, PhD Thesis, University of Twente, The Netherlands.

55. Sauvet, A.L., Guindet, J., Fouletier, 1999, LaoxSrojCriwsRuoosO3 (LSCRu) as a new anode material for SOFC using natural gas, **Ionics, 5** (1-2): 150-155.

56. Primdahl, S., Hansen, J.R., Grahl-Madsen, L., Larsen, P.H., 2001, Sr-doped $LaCrO_3$ anode for solid oxide fuel cells, **Journal of Electrochemical Society, 148** (1), A74-A81.

57. Murray, E.P., Tsai, T.S., Barnett, A., Nature, 1999, A Direct-Methane Solid Oxide Fuel Cell with Ceria-Based Anode, **Nature, 400**: 649-651.

58. Murray, E.P., Barnett, S.A., in Solid Oxide Fuel Cells VI, S.C. Singhal, M. Dokiya Eds., PV 99-19, The Electrochem. Soc. Proc. Series, Pennington, NJ, 1001, 1999.

59. Park, S.D. , Vohs, J.M., Gorte, R.J. , 2000, Tape cast solid-oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbons, **Journal of Electrochemical Society, 148** (5), A443-A447.

60. Gorte, R.J., Park, S.D. Vohs, J.M., Wang, C.H. , 2000, Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell, **Advanced Material., 12** (19): 1465-1469.

61. Park, S. D, Gorte, R. J, Vohs, J. M, 2000, Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell, **Applied Catalysis, 200** (1), 55-61(7)

62. Kakaç, S., Pramuanjaroenkij, A., Zhou, X.Y., 2007, A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells, **International Journal of Hydrogen Energy, 32** (7), 761–786.

63. Lucchese, P., Varoquaux, A., 2001, High temperature SOFC cells: state of the art and prospects., CLEFS CEA 2001, 44:57–9.

64. Akhtar, N., 2012, A parametric analysis of a micro-tubular, single-chamber solid oxide fuel cell (MT-SC-SOFC), **Chemical Engineering Research and Design, 90** (6), 814–824.

65. Milewski, J., 2011, The influence of fuel composition on Solid Oxide Fuel Cell obtained by using the advanced mathematical model, **Journal of Power Technologies, 91** (4): 179-185.

66. Lehnert, W., Meusinger, J., Thom, F., 2000, Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes, **Journal of Power Sources, 87** (1-2): 57–63.

67. Dusastre, V., Kilner, J.A., 1999, Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications, **Solid State Ionics, 126** (1): 163-174(12).

68. Yakabe, H., , Ogiwara,T., M., Hishinuma, Yasuda, I., 2001, 3-D model calculation for planar SOFC, **Journal of Power Sources, 102** (1–2), 144–154.

69. Huang, J., Yuan, J., Mao, Z., 2010, Analysis and Modeling of Novel Low-Temperature SOFC With a Co-Ionic Conducting Ceria-Based Composite Electrolyte, **J. Fuel Cell Sci. Technol. , 7** (1): 011012-1.

70. Nam, J.H., Jeon, D.H., 2006, A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells, **Electrochimica Acta, 51** (17), 3446–3460.

71. Chinda, P., Chancchanona, S., Brault, P., Wechsatol, W., 2009, A Solid Oxide Fuel Cell Micro – Scale Modeling with Spherical Particle Shaped Electrodes ,**The European Physical Journal Applied Physics, 54**(02): 23411.

72. Farhad, S., Hamdullahpur, F., 2011, Micro-modeling of porous composite anodes for solid oxide fuel cells, **American Institute of Chemical Engineers (AIChE), 58** (6): 1893–1906.

73. Costamagna P, Costa P, Antonucci V., 1998, Micro-modeling of solid oxide fuel cell electrodes, **Electrochimica Acta , 43**: 395–94.

74. Yoshinori, S., Naoki, S., Nobuhide, K., 2008, Micro modeling of solid oxide fuel cell anode based on stochastic reconstruction**, Journal of Power Sources, 184** (1): 52-59.

75. Yakabe, H., Hishinuma, M., Uratani, M., Matsuzaki, Y., Yasuda, I., 2000, Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell, **Journal of Power Sources, 86** (1–2):423–431.

76. Cui, D., Yang, C., Huang, K., Chen, F., 2010, Effects of testing configurations and cell geometries on the performance of a SOFC: A modeling approach, **International Journal of Hydrogen Energy, 35** (19): 10495–10504.

77. Virkar, A.V., Chen, J., Tanner, C.W., Kim, J., 2000, The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells, **Solid State Ionics, 131** (1-2): 189–98.

78. Liua, S., Kongb, W., Lina, Z., 2009, Three-dimensional modeling of planar solid oxide fuel cells and the rib design optimization, **Journal of Power Sources, 194** (2): 854-17.

79. Cui, D., Liu, L., Dong, Y., Cheng, M., 2007, Comparison of different current collecting modes of anode supported micro-tubular SOFC through mathematical modeling, **Journal of Power Sources, 174** (1), 246–254.

80. Cui, D., Cheng, M., 2009, Numerical Analysis of Thermal and Electrochemical Phenomena for Anode Supported Microtubular SOFC, **AIChE Journal, 55** (3), 771–782.

81. Doraswami,U., Droushiotis, N., Kelsall, G.H., 2010, Modelling effects of current distributions on performance of micro-tubular hollow fibre solid oxide fuel cells, **Electrochimica Acta, 55** (11), 3766–3778.

82. Yang, C., Li, W., Zhang, S., Bi, L., Peng, R., Chen, C., Liu, W., 2009, Fabrication and characterization of an anode-supported hollow fiber SOFC, **Journal of Power Sources**, 187 (1): 90-92.

83. Serincan, M.F., Pasaogullari, U., Sammesb, N.M., 2009, Effects of operating conditions on the performance of a micro-tubular solid oxide fuel cell (SOFC), **Journal of Power Sources, 192** (2), 414–422.

84. Serincan, M.F., Pasaogullari, U., Sammesb, N. M., 2009, A transient analysis of a micro-tubular solid oxide fuel cell (SOFC), **Journal of Power Sources, 194** (2), 864–872.

85. Lehnert, W., Meusinger, J., Thom, F., 2000, Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes, **Journal of Power Sources, 87** (1–2), 57–63.

86. Akhtar, N., Decent, S., Kendall, K., 2011, A parametric analysis of a micro-tubular, single-chamber solid oxide fuel cell (MT-SC-SOFC), **International Journal of Hydrogen Energy, 36** (1): 765-772.

87. Lemański, M., Badur, J., 2004, Parametrical analysis of a tubular pressurized SOFC, **Archives of thermodynamics, 25** (1): 53-72.

88. Aman, A., Gentile, R., Xu, Y., Orlovskaya, N., 2012, Parametric Study of Electrolyte-Supported Planar Button Solid Oxide Fuel Cell, Comsol Reference Guide.

89. Faraday, M., 1833, Experimental-untersuchungen iiber elektrizitat ,Reihe Uber ein neues Gesetz der Elektrizitatsleitung, Klassiker der exakten Naturwissenschaften, 86 ,Leipzig, pp. 39-55.

90. Hirschenhofer, J. H. , Stauffer, D. B. , Engleman, R. R. , Klett, M. G., 2002 , Fuel Cells Handbook, EG&GTechnical Services, National Energy Technology Laboratory, P.O, 6th edition.

91. Lee, G.T. , Sudhoff, F.A. ,1996, Fuel cell gas turbine system performance studies, ,Proceedings of Fuel Cells'96 Review Meeting, FETC Publications, Department of Energy, USA

92. Lee, G.T. , Sudhoff, F.A. ,1996, Fuel cell gas turbine system performance studies, ,Proceedings of Fuel Cells'96 Review Meeting, FETC Publications, Department of Energy, USA.

93. Gou, B., Na, W.K., Gou, B., Diong, B., 2010, Fuel Cells Modeling, Control, And Applications, Taylor & Francis Group, 234 sayfa.

94. Berger, C., 1968, Handbook of Fuel Cell Technology, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 607 s.

95. Larminie, J., Dicks, A., 2003, Fuel Cell system explained, John Wiley & Sons Ltd, England, 417 s.

96. S.H. Chan, K.A. Khor, Z.T. Xia, 2001, Complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness, **Journal of Power Sources, 93** (1–2), 130–140.

97. Barbir, F., 2005, PEM Fuel Cells Theory And Practice, Elsevier, USA, 456 s.

98. COMSOL 4.2. , 2011,Multiphysics Batteries and Fuel Cells Module User's Guide , ,Burlington, MA.

99. COMSOL 4.2. , 2011,Multiphysics Chemical Reaction Engineering Module User's Guide, Burlington, MA.

100. Bove, R., Ubertini, S. Modelling solid oxide fuel cells methods procedures and techniques, Springer, 14, 398 s.

101. Haberman, B.A., Young, J.B., 2004, Three-dimensional simulation of chemically reacting gas flows in the porous support structure of an integrated-planar solid oxide fuel cell, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 47 (17-18): 3617–3629.

102. Ji, Y., Yuan, K., Chung, J.N., Chen, Y.C., 2006, Effects of transport scale on heat/mass transfer and performance optimization for solid oxide fuel cells, **Journal of Power Sources, 161** (1): 380–391.

103. Clifford, K.H., Webb, S.W., 2006, Gas transport in porous media , London, 444p.

104. EG&G Technical Services Inc, Fuel Cell Handbook. 7th Edition ed. 2004, Morgantown, West Virginia: National Energy Technology Lab, US Department of Energy.

105. Web Sayfası, http://www.biymed.com ,2012.

106. Arıkan, S.M., Sonlu elemanlar metodunun mühendislikte uygulamaları, MMO dergisi, Cilt 35.

107. Akhtar, N., Decent, S.P., Loghin, D., Kendall, K., 2009, Mixed-reactant,micro-tubular solid oxide fuel cells: an experimental study, **Journal of Power Sources: 193** (1): 39-48.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Mehmet Fatih KAYA
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 05 Eylül 1986, Erzurum
Medeni Durumu: Bekâr
Tel: +90 352 207 66 66/ 32136
Fax: +90 352 437 57 84
email: kayamehmetfatih@erciyes.edu.tr
Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü 38100 Kayseri

EĞİTİM

Derece	**Kurum**	**Mezuniyet Tarihi**
Yüksek Lisans	ERÜ Mühendislik Fakültesi	--
Lisans	ERÜ Makine Mühendisliği	2010
Lise	Çankaya Cumhuriyet Lisesi, Ankara	2004

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görev**
06/2007-07/2007	TeknoTasarım A.Ş.(Otomotiv-Tasarım) BURSA	Stajyer
06/2008-07/2008	Barış Elektrik Endüstrisi A.Ş.(Savunma Sanayii) ANKARA	Stajyer
09/2009-09/2010	Merkezçelik A.Ş. KAYSERİ	Analist Öğrenci (Teknoloji Geliştirme-Ar-Ge)
09/2010-01/2011	Simfer A.Ş. KAYSERİ	Makine Mühendisi (Üretim ve İthalat İşleri)
02/2011-Halen	Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü Enerji Anabilim Dalı	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce, Fransızca