

T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
KOORDİNASYON BİRİMİ

**HİDROJEN TEKNOLOJİSİ, POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI  
YAKIT HÜCRESİ ARAŞTIRMA PROJESİ**

**FOA-10-2885**

**ÖNCELİKLİ ALAN ARAŞTIRMA PROJESİ**

**SONUÇ RAPORU**

**Proje Yürütücüsü**  
Prof. Dr. Hüseyin YAPICI  
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ

**Araştırmacılar**  
Prof. Dr. Nafiz Kahraman  
Prof. Dr. Orhan Türkoğlu  
Doç. Dr. Ferhat Daldaban  
Doç. Dr. Gamze Genç  
Doç. Dr. Nesrin Demir  
Yrd. Doç. Dr. Gülşah Özışık  
Yrd. Doç. Dr. Nurettin Üstkoyuncu

ŞUBAT 2014

KAYSERİ



## İÇİNDEKİLER

|                                                                                          | Sayfa No |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| ÖZET                                                                                     | ii       |
| ABSTRACT                                                                                 | iv       |
| 1. GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM                                                                | 1        |
| 2. GENEL BİLGİLER                                                                        | 3        |
| 3. GEREÇ VE YÖNTEM                                                                       | 10       |
| 3.1. PEM yakıt pilinin matematiksel modelinin oluşturulması                              | 10       |
| 3.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC) Elemanlarının Sentezlenmesinde Kullanılan Teknikler | 21       |
| 4. BULGULAR                                                                              | 30       |
| 4.1. Analitik modelin deneysel doğrulanması                                              | 30       |
| Sıcaklığın PEM Yakıt Hücresinin Performansına Etkisi                                     | 32       |
| Basıncın PEM Yakıt Hücresinin Performansına Etkisi                                       | 33       |
| Bağıl Nemin PEM Yakıt Hücresi Performansına Etkisi                                       | 34       |
| 4.2.4. Stokiyometri ve Kütle Akış Hızının PEM Yakıt Hücresi Performansına Etkisi         | 35       |
| 4.2. Tek faz da PEM yakıt hücresinin sayısal modellenmesi                                | 37       |
| 4.3. Oluşturulan Sayısal Modelin Literatürdeki Deneysel Verilerle Karşılaştırılması      | 42       |
| 4.4. Oluşturulan Sayısal Modelin Literatürdeki Mevcut Sayısal Modelle Karşılaştırılması  | 43       |
| 4.5 SOFC sentezi ile ilgili bulgular                                                     | 48       |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR                                                                  | 50       |

# HİDROJEN TEKNOLOJİSİ, POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT HÜCRESİ ARAŞTIRMA PROJESİ

## ÖZET

Kimyasal enerjiyi direkt bir dönüşümle elektrik enerjisine çeviren bu özelliğinden dolayı yüksek bir verimle çalışan, çevre dostu, güç ihtiyacının olduğu her yerde rahatlıkla kullanılabilen yakıt hücreleri teknolojilerinin önemi ve pazar payı gün geçtikçe giderek artmaktadır. Ancak, yakıt hücrelerinin ticari olarak uygulamasını engelleyen bilimsel alanda bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Proje ekibi bu sınırlamaları anlamak adına proje süresince iki tür yakıt hücresi üzerinde çalıştı. Bu yakıt hücreleri sırasıyla Polimer Elektrolit Membranlı (PEM) yakıt hücresi ve katı oksit yakıt hücresidir. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi performansını analiz etmek için hem sayısal hem de deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Yapılan çalışmalara göre; PEM tipi yakıt hücresi performansı üzerine hücre sıcaklığının, bağıl nemin, reaktant basınçlarının ve stokiometrinin önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Katı oksit yakıt hücresi için yapılan sentez çalışmalarında ise anot, katot ve elektrolit tabakalar istenilen mukavemette ve gözeneklilik boyutunda üretilmiştir.

**Anahtar Kelime:** Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi, Sayısal ve Deneysel Modelleme, Katı Oksit Yakıt Hücresi, Sentez

# **HYDROGEN TECHNOLOGY, THE RESEARCH PROJECT OF POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL**

## **ABSTRACT**

The importance and market share of fuel cell technologies are rapidly increasing because of their high efficiencies since they convert chemical energy directly into electrical energy, environment friendly, ability of working in any system that needs power. However, key fundamental limitations in the scientific knowledge exist which currently prohibit ubiquitous market implementation. In order to understand these limitations, project team have worked on two separate fuel cells during the project. These fuel cells are Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cell and Solide Oxide fuel cell, respectively. Both numerical and experimental studies were carried out to analyze the performance of the Polymer Electrolyte Membrane fuel cell. The performed studies show that the operating temperature, relative humidity, pressures and stoichiometries of reactants have a significant effect on cell performance. For synthesis studies about solid oxide fuel cell, anode, cathode and electrolyte layers were manufactured in desired dimensions in strength and porosity.

**Keywords:** Polymer Electrolyte Fuel Cell, Numerical and Experimental Modeling,  
Solide Oxide Fuel Cell, Synthesis

## 1. GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM

Dünya'da ve Türkiye'de hızla artan enerji ihtiyacı ve bilinen enerji kaynaklarının da hızla tükeniyor olması nedeniyle, enerji alanında faaliyet gösteren kuruluşlar ve bilim insanları alternatif enerji kaynakları arayışına yönelmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda rüzgâr, güneş, jeotermal ve hidrojen enerjileri üzerinde durulmuş ve sürekli olarak artan enerji ihtiyacını karşılamak için en verimli ve en ekonomik çözüm yolunun çağın ve geleceğin enerji taşıyıcısı olarak bilinen hidrojen enerjisinin olacağı kanaatine varılmıştır [1-2]. 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı olarak bilinen Hidrojen yakıt olarak kullanıldığında petrol ve doğalgazın taşıdığı bütün özellikleri fazlasıyla taşımakta üstelik enerji dönüşümü esnasında çevreye herhangi bir emisyon yaymamaktadır. Üstelik hidrojenden güç elde etmek için sadece mevcut içten yanmalı motor teknolojisine veya türbin teknolojisine bağımlı kalınmayıp sadece hidrojene özgü çok daha verimli olan yakıt hücreleride kullanılmaktadır. Zira tüm uğraşlara rağmen içten yanmalı motor teknolojisinde verim %35'lerin üzerine, türbinlerde ise %45 lerin üzerine çıkamazken yakıt hücresi teknolojisinde verim %65'lere çıkmaktadır[3].

Enerji ve çevresel politikalardaki çabalar sayesinde yakıt hücreleri 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 [4]. Çevresel şartlar ve çevrimin durumu gibi parametreler taşıtın yakıt performansını etkilemektedir [5]. 21. yüzyılda hidrojen enerjili taşıtların ticarileştirilmesindeki yarış, Çin, Almanya, Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri gibi çeşitli uluslar arası ülkelerde çok güçlü rekabet ortamını ortaya çıkarmıştır [6]. Otomobil imalatçıları, yolcu taşıtları için çekiş gücü sağlayacak direkt hidrojenle çalışan başta polimer ve katı oksit yakıt hücreleri elektrolitleri olmak üzere yakıt pili sistemlerini geliştirmektedirler [7]. Ülkeler alternatif enerji kaynakları konusunda yapılan araştırmalara bütçelerinden daha fazla pay ayırmaya, üniversiteleri ve araştırma kurumlarını da bu konuda daha fazla araştırma yapmaya teşvik etmektedirler [8]. Dünyada bu teknolojiye çok büyük önem verilmekte üniversiteler ve araştırma kurumlarına çok büyük kaynaklar aktarılmaktadır [9]. Ülkemizin de bu teknolojinin dışında kalmaması gelişmiş ülkelerle rekabet edebilmesi için bu teknolojiyi araştırmaya ve bu konuda yapılan araştırmalara destek vermesi kaçınılmazdır.

Bu amaçla üniversitemiz mühendislik fakültesi de bünyesinde enerji sistemleri mühendisliğini açarak üzerine düşeni yapmış ve ülkemizdeki ilklerden biri olmuştur. Bu bölüme kurulacak yakıt hücresi araştırma laboratuvarı sadece eğitim alan öğrenciler için değil bunun yanında yüksek lisans ve doktora yapan öğrencilere de yakıt hücresi geliştirmeleri için araştırma yapabilecekleri bir laboratuvar ve aynı zamanda bu konuda araştırma yapmak isteyen veya bu konuya yatırım yapmak isteyen sanayicimize de araştırmalarını yapmalarına imkan sağlayacaktır. **Projemiz Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi tarafından desteklenerek gerçekleştirilmiştir.**

## 2. GENEL BİLGİLER

Enerji konusu günümüzde devletlerin sağlık ve eğitimin yanında en fazla önem verdikleri konuların başında gelmektedir. Bir ülkedeki enerji tüketimi tek başına olamasa da bir ülkenin kalkınmışlığının en büyük göstergesidir [10]. Günümüzde enerji kaynağı olarak büyük ölçüde tercih edilen fosil yakıtların rezervleri hızla azalmaktadır. Bilim insanları tarafından 40-50 yıl gibi bir süre içerisinde fosil kökenli yakıtların tükeneceği tahmin edilmektedir. Günümüzde de yoğun bir şekilde kullanımına bağlı olarak dünya petrol rezervlerinin hissedilir bir şekilde azalıyor olması, çevreye yapmış oldukları ciddi zararlı etkileri ve artmakta olan enerji üretim maliyetleri gibi nedenlerden dolayı gün geçtikçe eski önemlerini kaybetmektedirler. Günümüzde bilim insanları tarafından fosil yakıtlara alternatif olabilecek diğer enerji kaynakları araştırılmakta olup, bilimsel çalışmaların son zamanlarda hidrojen gazının yakıt olarak kullanılması, üretilmesi, depolanması, enerjiye dönüştürme uygulamaları ile ilgili yeni teknolojilerin geliştirilmesi gibi alanlarda yoğunlaştığı ve hız kazandığı bilinmektedir [11]. Ayrıca fosil enerji kaynaklarına sahip olma veya olmamanın da ötesinde dünyayı ve ülkemizi daha ciddi bir sorun tehdit etmektedir. Bu da fosil enerji kaynaklarının artık tükeniyor olmasıdır. Mevcut ispatlanmış rezervlerin yıllık tüketime oranına göre yapılan hesaplamalarda petrolün 30–40 yıl, doğal gazın 60–70 yıl ve kömürün 200–228 yıl yetebileceği hesaplanmaktadır [12]. Ülkemizde ise gerek petrol yataklarının az olması gerekse düşük kaliteli kömüre sahip olunması nedeni ile bu daha da endişe verici bir hal almaktadır. Günümüzde dünyada tüketilen enerjinin %90'a yakını fosil kaynaklardan elde edilmektedir. Fosil kaynakların aşırı tüketiminden kaynaklanan sera gazı salınımının neden olduğu küresel ısınma ve iklim değişiklikleri ile fosil kaynakların rezervlerinin sınırlı oluşu ve bir gün tükeneceği endişesi devletleri ve bilim insanları ile araştırma kuruluşlarını yeni sürdürülebilir bir kalkınma için güvenli çevreyi kirlletmeyen temiz alternatif enerji kaynaklarını araştırmaya sevk etmiştir [13].

Tükenmek üzere olan fosil enerji kaynaklarına alternatif olabilecek sürdürülebilir kaynakların bulunması dünyadaki tüm ülkeler için önemli bir çözüm olacaktır. Enerji kaynaklarında sürdürülebilirlik ve enerji kaynaklarına bağımsız ulaşma hedefi ülkeleri yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan araştırmalar rüzgar, güneş, jeotermal ve hidrojen enerjisi üzerine yoğunlaşmış ve ülkeler



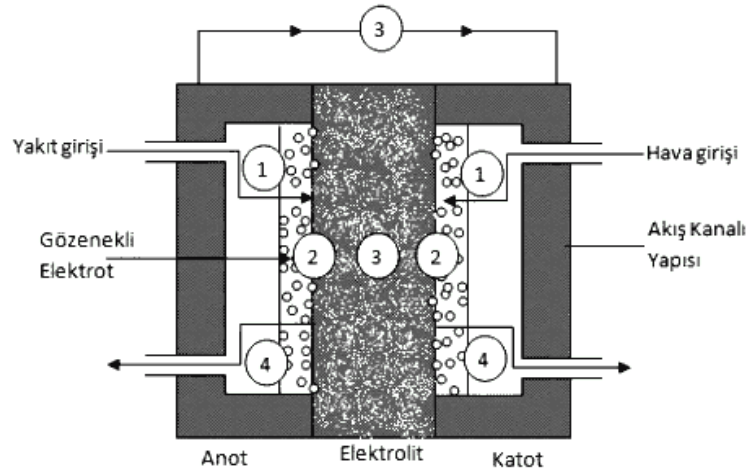
hidrojen ekonomisine geçiş programını başlatmışlardır. Hidrojen enerjisi birincil bir enerji kaynağı olmayıp bir enerji taşıyıcısı olarak petrol ve doğalgazın taşıdığı bütün özellikleri fazlasıyla taşımakta üstelik enerji dönüşümü esnasında çevreye herhangi bir emisyon yaymamakta açığa sadece bildiğimiz su çıkmaktadır. Üstelik hidrojenden güç elde etmek için sadece mevcut içten yanmalı motor teknolojisine veya türbin teknolojisine bağımlı kalınmayıp sadece hidrojene özgü çok daha verimli olan yakıt hücresi de kullanılmaktadır.

Yakıt hücresi; içerisinde yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği ve reaktantların sürekli olarak dışarıdan verilir ürünler dönüşürüldüğü, bu reaksiyonlar sonucu kimyasal enerjiden elektrik enerjisinin üretildiği bir elektrokimyasal hücredir. Öte yandan bilinen klasik elektroliz olayında su, katot elektronunda  $H_2$  anot elektrotunda  $O_2$  gazı olacak şekilde bileşenlerine ayrılır. Bir yakıt hücresinde ise elektroliz olayında gerçekleşen olayın tam tersi meydana gelir ve hidrojen ile oksijen birleşerek suya dönüşürler. Elektriksel akımın oluşumuna yol açan neden ise  $H_2$  gazının  $H^+$  iyonuna yükseltgenmesi esnasında açığa çıkan elektronlardır.  $H^+$  membran veya diğer elektrolitler tarafından katoda iletilirken, kopartılan elektron da dış devreden geçerek elektrik akımını meydana getirmektedir. Yakıt hücresinin çalışabilmesi için gerekli olan hidrojen ve oksijen gazları; bir DC güç kaynağının veya güneş pilinin bağlı olduğu bir elektroliz ünitesinden ve biokütleden de temin edilebilir [14]. Bir yakıt hücresinde bulunan elektrotlar, galvanik ve elektrolitik pillerde bulunan elektrotlardan farklı olarak, herhangi bir tepkimeye girmezler. Bunların işlevi, sadece hücrenin içine ve dışına elektronları iletmek ve çözelti içerisindeki gazlar ve iyonlar arasındaki değişimi kolaylaştırmaktır. Yakıt hücresinin avantajları ise Şekil 1’de gösterilmektedir.



Şekil 1. Yakıt hücresinin avantajları

Bir yakıt hücresinde meydana gelen temel süreçler Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Yakıt hücresinin şematik gösterimi

**1. Aşama - (Reaktant aktarımı):** Yakıt hücresinin elektrik üretebilmesi için; sürekli yakıt ve oksitleyici, yakıt hücresi sistemini beslemelidir. Yakıt hücresinden yüksek akım geçtiğinde çok fazla yakıt ve oksitleyiciye gereksinim olmaktadır. Reaktantlar yakıt hücresine yeterince hızlı beslenemezse, sistem yakıt ve oksitleyici açığı içerisinde olacaktır. Reaktantların verimli bir şekilde aktarılması akış kanalı yapısıyla ve gözenekli elektrotlar aracılığıyla sağlanmaktadır. Akış kanal yapısı pek çok kanal ya da oluk aracılığıyla gazları yakıt hücresi yüzeyine dağılımlı bir şekilde taşınmasını sağlar. Yakıt hücresi performansı kanal yapısı, biçimi ve sayısından dikkate değer oranda etkilenmektedir [15].

**2. Aşama - (Elektrokimyasal reaksiyon):** Reaktantlar elektrotlara taşındığında elektrokimyasal reaksiyon olmaktadır. Yakıt hücresinde üretilen akım bu yarı elektrokimyasal reaksiyonların hızıyla doğrudan orantılıdır. Hızlı reaksiyonlar sonucu yakıt hücresinden daha çok akım elde edilebilmektedir ve tersini de düşünürsek yavaş reaksiyon olursa yakıt pilinden elde edilen akım da düşük olmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırmak ve verimini arttırmak için katalizörler kullanılmaktadır. Doğru katalizör seçimi ve reaksiyon bölgesinin tasarımı yakıt hücresi performansını kritik biçimde etkilemektedir [15].

**3. Aşama - (İyonik ve elektronik iletim):** 2. Aşamada gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar, iyon ve elektronları ya üretmektedir ya da tüketmektedir. Bir elektrotta üretilen iyonlar diğer elektrotta tüketilmektedir. Bu elektronlar için de geçerlidir. Yük dengesini sağlayabilmek için iyonlar ve elektronlar üretildikleri yerden tüketildikleri yere aktarılacak zorundadır. Elektriksel olarak iletken bir yol olduğu sürece elektronlar bir elektrottan diğerine transfer olabileceklerdir [15]. Elektron transferi ile karşılaştırıldığında oldukça verimsizdir. Diğer taraftan, yakıt hücrelerinde kullanılan katı elektrolit içerisindeki iyonik transferden kaynaklı önemli bir direnç artışı ve bu artışa bağlı olarak da performans azalması oluşabilmektedir. Bu etkiyi giderebilmek için iyonik iletim uzaklığının kısa olabilmesi adına elektrolitler olabildiğince ince yapılmaktadır.

**4. Aşama - (Ürün aktarımı):** Yakıt hücrelerinde üretilen elektrokimyasal enerjinin yanı sıra yanıcı ve yakıcı gazların tepkimesinde de bilinen bileşik/bileşikler oluşmaktadır. Örneğin yakıt olarak  $H_2/O_2$  sisteminin kullanılması durumunda elektrotta  $H_2O$  oluşmaktadır. Hidrokarbon yakıt pilleri genelde su ve karbondioksit üretmektedir.

Günümüzde çok çeşitli yakıt hücreleri farklı amaçlar için üretilmektedir. Beslenen yakıt ve oksitleyici bileşimi türüne göre ya da beslenen yakıt hücresinin, hücre dışında "kullanışlı yakıt" dönüştürülmesi ya da bu sürecin hücrenin içinde olmasına göre yakıt hücrelerini sınıflandırmak mümkündür. Bunların dışında, çalışma sıcaklıkları veya kullanılan elektrolitlerin farklılığı da bu ayrımın yapılmasında kullanılan değişkenlerdendir. Yakıt hücrelerini çalışma sıcaklığı, kullanılan membran çeşidi, sistem verimi ve uygulama alanına göre Tablo 1'de verilen verilere göre sınıflandırılmaktadır.

Tablo 1. Çeşitli yakıt hücreleri ve uygulama alanları

| Yakıt Hücresi | Membran            | Çalışma sıcaklığı | Sistem verimi | Uygulama Alanı                |
|---------------|--------------------|-------------------|---------------|-------------------------------|
| PAFC          | Fosforik asit      | ~220°C            | %40           | Sabit Sistemler (200 kW)      |
| AFC           | Potasyum hidroksit | 60-120°C          | %35-55        | Askeri ve Uzay Sistemleri     |
| MCFC          | Potasyum karbonat  | ~650°C            | >%50          | Sabit Sistemler (200-1000 kW) |
| SOFC          | Zirkonyum          | ~1000°C           | >%50          | Sabit Sistemler (200-1000 kW) |
| PEMYH         | Nafyon             | 50-100°C          | %50-60        | Otomotiv ve Taşınabilir       |

|  |  |  |  |           |
|--|--|--|--|-----------|
|  |  |  |  | Sistemler |
|--|--|--|--|-----------|

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC) tipi enerji kaynakları bilinen enerji kaynaklarına göre verimleri yüksek sistemler olarak bilinmektedir ve SOFC tipi hücreler günümüzde oldukça popüler sistemler haline gelmiştir. Birçok yönüyle SOFC tipi hücreler, diğer yakıt hücrelerine göre daha avantajlı sistemler olarak bilinmektedir. Örneğin SOFC'nin enerji üretim verimliliğinin daha yüksek oluşu, endüstriyel uygulamasının daha kolay olması, katı elektrolit olarak kullanılan seramik hücrenin mekanik dayanımlılığının ve termal stabilizasyonun daha yüksek olması, sanayide daha fazla uygulama alanlarına sahip olması gibi birçok üstün yönleri örnek olarak verilebilir. Ayrıca diğer ülkelerde yapılan endüstriyel uygulamalara bakıldığında, tüm yakıt hücreleri yerine SOFC tipi hücrelerin kullanımlarının daha yaygın olduğu, özellikle elektrik üretim santrallerinde SOFC'nin tercihen kullanıldığı da anlaşılmaktadır

PEM tipi sistemlerde enerji üretim verimi %45-55 düzeyindeyken SOFC tipi sistemlerde bu oran katı elektrolitin tipine bağlı olarak, %55-70 düzeylerine kadar çıkabilmektedir. Diğer taraftan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tabanlı katı elektrolitlerde bu oran benzerlerine göre %5-15 oranında daha fazladır. SOFC sistemlerinin diğer üstün olan bazı yönleri, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları, sürekli yüksek performans gösterebilmeleri, zamanla deşarj olmamaları, şarj tekrarı ile kapasite kaybı olmaması, hacimlerinin ve ağırlıklarının düşük olması gibi özellikleri örnek olarak verilebilir. Bu özelliklerden dolayı; örneğin,  $\text{ZrO}_2$  tabanlı katı elektrolitten oluşan bir SOFC sisteminde verim oranı maksimum %60 düzeyinde kalırken,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tabanlı katı elektrolitten oluşan SOFC sisteminde bu oran %70, ek iyileştirmelerle ve sistem dizaynları ile %70'in üstüne de ulaşabilmektedir. Bu ek iyileştirmeler, düşük sıcaklıkta yüksek iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolitin üretimi, verimi artırıcı katot ve anot elektrotlarının üretilmesi, hücreler arası iç bağlantılar (interconnection), ağırlık, elektrolit plaka kalınlığı ve boyut tasarrufu gibi değişkenlerdir.

Katı oksit yakıt hücrelerinde 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 sistem olup, bu hareket sayesinde de elektrolitin bir kutbu ile diğer kutbu (katod 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 moleküller 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.

Yakıt hücresi türleri arasında, polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücreleri yüksek güç yoğunluğu, yüksek enerji dönüşüm verimi, ölçeklendirilebilirlik ve düşük emisyon özelliklerinden dolayı gelecekteki güç ihtiyacını karşılayabilecek güçlü bir aday olarak görülmektedir [16,17]. Bu avantajlarına rağmen, PEM yakıt hücresi teknolojisinin pazarı iki büyük faktörden dolayı sınırlanmaktadır. Bu iki büyük faktör membran ve katalizör malzemesinin özellikleri ile ilişkili olan maliyet ve dayanıklılıktır [16-18]. Günümüzde, performans ve dayanıklılık özellikleri iyileştirilmiş hem dayanıklı hem güçlü bir katalizör ve membran geliştirmek için dünya çapında büyük bir çaba sarf edilmektedir. Performans açısından, PEM yakıt hücresi teknolojisinde büyük gelişim elektrolit olarak perfluorosülfonik asit (PFSA) esaslı polimer membranların (örn:Nafyon®) kullanılmasıyla sağlanmıştır [19-24]. PFSA esaslı membranların gelişmiş özellikleri yüksek güç yoğunluğu(yüksek proton iletimi), düşük sıcaklıkta çalışma, sağlam yapı ve korozyona karşı direnç olup bunlarla sınırlı değildir [23-27]. Performansındaki belirgin bir iyileşmeden dolayı Nafyon esaslı membranların modifiye edilmiş türevlerinden bir kısmı yakıt pili pazarına (Dow Chemical-USA'den Dow membrane, Asahi Glass Co.-Japan den Flemion ve Asahi Chemical Industry Company'den Aciplex) sunulmuştur [28-30]. Bu membranlar genellikle düşük sıcaklıkta (<100 °C) maksimum proton iletkenliği sağlamak için tasarlanmıştır ve bu özellik PEM yakıt pili çalışmaları için hızlı devreye alma/durdurma imkânı sağlamaktadır. Ancak, düşük sıcaklıkta çalışma özelliği de dahil olmak üzere bazı önemli sınırlamalara sahiptir: i) su yönetimi sorunu nedeniyle kritik sistem tasarımı; ii) yakıt atıklarına düşük tolerans göstermesi, özellikle  $CO$ ; iii) dış yakıt işlem ünitesi gereksiniminden dolayı kompleks bir sistem; iv) özellikle çevre sıcaklığı yüksek olduğu zaman yüksek akım yoğunlukları altında yoğun soğutma; ve v) özellikle sabit uygulamalar için genel sistemin düşük verimi sahip olmasından dolayı ısı geri dönüşüm sınırlaması [19, 33]. PFSA esaslı membranlar, özellikle membranı nemli tutmak için su içeriğinin belirli bir düzeyde olması gerektiği hidratlaştırılmış şart altında, yüksek proton iletkenliği göstermektedir [31-34]. Ancak, düşük çalışma sıcaklığı nedeniyle, yakıt pili içerisindeki su doygunluğa ulaşarak yoğunlaşır. Bu sıvı suyun elektrot ve gaz difüzyon tabakasına doğru geçebileceğinden dolayı aktif elektrokimyasal bölgeye oksijenin transferini

engelleyebilir. Bu olay elektrotun taşması olarak bilinir ve yakıt pili performansını etkileyen önemli bir olaydır [35-43]. Bu nedenle, su yönetimi bir hayli karmaşıktır ve detaylı bir araştırmasının yapılması gerekmektedir. Bugüne kadar, PFSA membranlı yakıt hücrelerinde, su yönetimini iyileştirmek için geliştirilmiş tasarımlara bağlı olarak pek çok deneysel ve sayısal çalışmalar mevcuttur.

Enerji kaynaklarına olan ilginin sürekli artmasına bağlı olarak, SOFC türlerinden hem düzlemsel plaka SOFC, hem de silindirik SOFC'leri geliştirmek ve ticarileştirmek için büyük girişimlerde bulunulmuştur. Düzlemsel plaka SOFC'ler ile kıyaslandığında silindirik SOFC'ler daha düşük teorik performansa sahip olmasına rağmen, önemli termal şok dayanımı ve sızdırmaz tasarıma olanak sağlayan benzersiz geometrik avantajları vardır [44]. Bu avantajları sayesinde daha dayanıklı ve uzun ömürlüdürler.

SOFC'lerde elektrolit olarak  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Bi_2O_3$  ve  $LaGaO_3$  v.b. maddeler kullanılır. Elektrolit malzemeleri yüksek iyonik geçirgenlik, düşük direnç, yüksek sıcaklıkta kararlılık, diğer elektrotlar ile uyumlu, düşük porozite gibi özelliklere sahip olmalıdır. Elektrolit olarak en yaygın yitriyum katkılanmış zirkonya (YSZ) kullanılmaktadır. Bunun nedeni termal ve mekanik şoklara karşı yüksek dayanıklılık, yüksek iyonik geçirgenlik, uzun kullanım ömrü ve diğer alternatiflere göre daha ucuz olmasıdır. SOFC'lerde anot olarak  $NiO$ ,  $Ag_2O$ ,  $Ag$ ,  $Cu$  v.b. maddeler kullanılır. Anot elektrotunun yüksek elektronik iletkenlik, porozluk gibi özellikleri olması gerekir. Anot olarak en yaygın  $NiO$  maddesi kullanılırken literatür çalışmalarında  $NiO$ -elektrolit karışımı (sermet) sistemleri de kullanılmaktadır. Bunun sebebi yüksek elektro-katalitik aktivitesi, indirgenme ortamında kararlı olması, kütle transferi kayıplarını önlemek için yeterince ince yapılabilir olması ve en önemlisi de diğer anot materyallerine göre maliyetinin az olmasıdır. SOFC'lerde katot olarak genellikle Lantan tabanlı perovskit malzemeler kullanılır. Katot elektrotunun yüksek elektronik ve iyonik iletkenlik (karma iletkenlik), porozluk gibi özellikleri olmalıdır. Katot elektrotu olarak en yaygın kullanılan malzeme ise Lantan stronsiyum mangan (LSM) perovskit'tir. Katot elektrotu olarak LSM maddesinin tercih edilmesinin nedeni yüksek sıcaklıklarda iyi bir elektronik ve iyonik (karma) iletkenlik göstermesi, elektrot polarizasyonunu düşürmesi, diğer ekipmanlarla uyumlu termal genleşme katsayısına sahip olması ve alternatiflerine göre daha ucuz olmasıdır [45-48].

### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1. PEM yakıt pilinin matematiksel modelinin oluşturulması

PEM yakıt pilinin matematik ve sayısal modelinin oluşturulması iki yaklaşıma göre yapılmaktadır. Bu yaklaşımlardan ilki yakıt pilini tek bir alan olarak ele almaktır. Bu yaklaşımda korunum denklemleri tek bir alan için yazılmakta olup model için gerekli olan kaynak terimleri denklemlere ilave edilmektedir. Sınır şartları ise tek bir alan için verilmektedir. İkinci yaklaşım ise yakıt pilini oluşturan komponentleri çoklu alan olarak ele almak ve model için gerekli olan korunum denklemlerini, sınır şartlarını ve kaynak terimlerini bu çoklu alanlara ayrı ayrı uygulamaktır [49]. Gerçekleştirmiş olduğumuz modellemeler ikinci yaklaşıma göre yapılmaktadır.

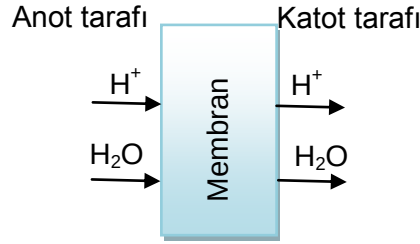
Matematiksel ve sayısal model oluşturulurken bazı varsayımlar yapılmıştır. Bu varsayımlar şu şekildedir:

- Sürekli rejim şartı
- Tek faz (Yakıt, oksidant ve üretilen su gaz fazdadır)
- Yakıt pili içerisindeki gözenekli malzemeler her yönde izotropik ve homojendir (gaz difüzyon tabakaları, katalizör tabakaları, membran)
- İdeal gaz karışımı
- Akış kanallarındaki akış laminar ve tam gelişmiş akış
- Bütün komponentler arasındaki ara yüzeyler mükemmel bir şekilde birbirleriyle kontakt etmekte

#### ***Model denklemleri ve sınır şartları:***

PEM yakıt pili modellemesini kolaylaştırmak için katalizör tabakalar reaktif sınırlar olarak ele alınmaktadır. Model denklemlerini ve sınır şartlarını her bir alan (komponent) için uygulayacak olursak;

**Membran:** Bu alan için korunum denklemleri, kütle ( $H^+$ ,  $H_2O$ ) ve yük korunum ( $H^+$ ) denklemleridir. Şekil 3.1 membrana giren ve çıkan türleri gösteren bir diyagramdır.



Şekil 3.1. Membrana giren ve çıkan türleri gösteren diyagram

Membrana uygulanan kütle korunum denklemi, akışkan bir ortamda türlerin transferini çözmek için Nernst-Planck denklemi ile ifade edilmektedir

$$J = -D_i \cdot \nabla c_i - z_i \cdot u_{m,i} \cdot F \cdot c_i \cdot \nabla \phi + c_i \cdot u \quad (1)$$

Denklemin sağ tarafındaki ilk terim konsantrasyon gradyanlarından kaynaklanan türlerin difüzyonunu, ikinci terim anot ile katot arasındaki potansiyel farkından kaynaklanan türlerin göç ile hareketini, son olarak üçüncü terim ise taşınım ile türlerin hareketini tarif etmektedir. 1 nolu denklemde,  $J$  tür akısı,  $D_i$  türlerin difüzyon katsayısı,  $c_i$  türlerin konsantrasyonu,  $z_i$  türlerin yük numarası,  $u_{m,i}$  iyonik hız,  $\phi$  membrandaki elektriksel potansiyel,  $u$  akışkan hızı ve  $F$  Faraday sabitidir. Nernst-Planck denklemi, membran içerisindeki hidrojen protonu ve su için ayrı ayrı yazılabilmektedir [50]. Bu denklemi membrandaki türler için uygulayacak olursak;

#### ***Hidrojen protonunun transferi:***

Membran içerisinde proton konsantrasyonunun sabit olması ve iyonemere de taşınım ile ilgili bir transport olmadığı için Nernst Planck denklemindeki birinci ve üçüncü terimler ihmal edilebilmektedir. Böylece, Nernst Planck denklemi Ohm's kanununa dönüşmektedir.

$$J = -z_i \cdot u_{m,i} \cdot F \cdot c_i \cdot \nabla \phi \quad (2)$$

$$\sigma = z_i \cdot u_{m,i} \cdot F \cdot c_i \quad (3)$$



Burada  $\sigma$  membranın iyonik iletkenlik katsayısıdır.

$$i_{ion} = -\sigma_m \cdot \nabla \phi \quad (4)$$

$$\nabla i_{ion} = 0 \quad (5)$$

elde edilir. PEM yakıt pilinde kullanılan Nafion Membranın iyonik iletkenliği membrandaki su içeriğine ve hücre sıcaklığına bağlıdır ve iyonik iletkenlik aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\sigma_m = \exp \left[ 1268 \cdot \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot (0.005193 \lambda - 0.00326) \quad (6)$$

Burada,  $T$  hücre sıcaklığını gösterirken  $\lambda$  ise membrandaki su içeriğini ifade etmektedir.

$$\begin{aligned} \lambda &= 0.043 + 17.18 \cdot a - 39.85 \cdot a^2 + 36.0 \cdot a^3 & 0 < a \leq 1 \\ \lambda &= 14 + 1.4 \cdot (a - 1) & a > 1 \end{aligned} \quad (7)$$

Burada  $a$  suyun aktivitesidir, su buharının doyma basıncı ve suyun kısmi basıncına bağlı bir parametredir ve aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$a = \frac{x_{H_2O} \cdot P}{P_{sat}} \quad (8)$$

Su buharının doyma basıncı ise sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\log_{10} P_{sat} = -2.1794 + 0.02953 \cdot (T - 273.17) - 9.1837 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 273.17)^2 + 1.4454 \cdot 10^{-7} \cdot (T - 273.17)^3$$

### ***Membrandaki suyun transferi:***

Nernst Planck denkleminde eşitliğin sağ tarafındaki ikinci ve üçüncü terimler suyun yük numarasının ve iyonemerde taşınımla transferin olmaması durumundan dolayı ihmal

edilmektedir. Dolayısıyla denklem iyonemlerdeki su transferi için Fick's kanununa dönüşmektedir. Nernst Planck denklemini tekrar düzenleyecek olursak;

$$J_{H_2O} = -D_{H_2O} \cdot \nabla c_{H_2O} \quad (9)$$

elde edilir. Membran içerisinde suyun transferi üç şekilde gerçekleşmektedir. Bunlar sırasıyla, difüzyon yolu ile, elektro-ozmotik etki ile ve hidrolik basıncın etkisiyledir. Bu etkileşimleri 9 nolu denkleme ilave ettiğimizde;

$$J_{H_2O} = -D_{H_2O} \cdot \nabla c_{H_2O} + \frac{n_d \cdot I}{F} + \frac{k_{p,m}}{\mu} \cdot \nabla P \cdot c_{H_2O} \quad (10)$$

membran içerisindeki suyun akışını elde ederiz. Burada,  $D_{H_2O}$  suyun difüzyon katsayısı,  $n_d$  su içeriğine bağlı sürüklenme katsayısı,  $k_{p,m}$  membranın geçirgenliği,  $\nabla P$  ise anot ile katot arasındaki basınç farkıdır. Anot ve katot basınçları aynı olduğu zaman hidrolik basıncın etkisi ihmal edilebilmektedir. Bu parametrenin etkisi membran içerisindeki suyun sıvı fazda olması durumunda daha etkilidir. Suyun gaz fazda olması durumu için aşağıdaki şekilde ifade edebiliriz.

$$J_{H_2O} = -D_{H_2O} \cdot \nabla c_{H_2O} + \frac{n_d \cdot I}{F} \quad (11)$$

Suyun difüzyon katsayısı membrandaki su içeriğinin ( $\lambda$ ) ve hücre sıcaklığının ( $T$ ) fonksiyonu olarak ampirik şekilde Motupally ve arkd. tarafından şu şekilde ifade edilmektedir [51].

$$\begin{aligned} D_{H_2O} &= 3.1 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \cdot [\exp(0.28 \cdot \lambda) - 1] \cdot \exp\left(\frac{-2346}{T}\right) & \lambda \leq 3 \\ D_{H_2O} &= 4.17 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda \cdot [1 + 161 \cdot \exp(-\lambda)] \cdot \exp\left(\frac{-2346}{T}\right) & \lambda > 3 \end{aligned} \quad (12)$$

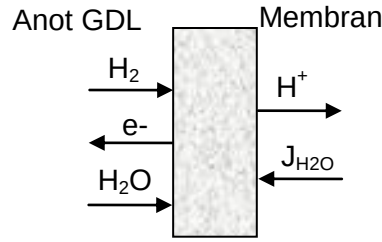
Sürüklenme katsayısı membrandaki su içeriğine bağlı olarak Zawodzinski ve arkd. tarafından ifade edilmektedir [52].

$$n_d = \begin{cases} 0.2 \cdot \lambda & \lambda < 5 \\ 1 & 5 \leq \lambda \leq 14 \\ 0.1875 \cdot \lambda - 1.625 & \lambda > 14 \end{cases} \quad (13)$$

Membrandaki suyun balansı is şu şekilde ifade edilmektedir.

$$\nabla J_{H_2O} = 0 \quad (14)$$

**Anot katalizör tabaka:** Bu alan için korunum denklemleri, türlerin korunum denklemleri ( $H_2$  and  $H_2O$ ), yük korunum denklemleri ( $H^+$ ,  $e^-$ ) ve momentum korunum denklemdir.



Şekil 3.2. Katalizör tabakaya giren ve çıkan türleri gösteren diyagram

***Türlerin korunumu denklemi her bir tür için ayrı ayrı yazılır ( $H_2$  and  $H_2O$ ).***

***$H_2$  için:***

$$\nabla(u \cdot c_{H_2}) - \nabla(D_{H_2}^{eff} \nabla c_{H_2}) = \frac{i_a}{2 \cdot F} \cdot M_{H_2} \quad (15)$$

Eşitliğin sol tarafındaki ilk terim taşınım yoluyla olan türlerin transferini gösterirken ikinci terim ise difüzyon yoluyla türlerin transferini göstermektedir. Eşitliğin sağ tarafındaki terim de anot katalizör tabakadaki tüketilen hidrojenin miktarını vermektedir. Denklemdaki,  $i_a$  akım yoğunluğunu,  $M$  ise hidrojenin moleküler ağırlığını göstermektedir.

***$H_2O$  için:***

$$\nabla(u \cdot c_{H_2O}) - \nabla(D_{H_2O}^{eff} \nabla c_{H_2O}) = J_{H_2O} \quad (16)$$

Burada,  $J_{H_2O}$  membranda geri difüzyonla katottan anoda gelen suyun akısıdır.

***$H^+$  ve  $e^-$  için yük korunum denklemleri ayrı ayrı yazılmaktadır.***

**$e^-$  için:**

$$-\sigma_s \cdot \nabla \phi_s = -i_a \quad (17)$$

Elektronların korunum Ohm's kanunu ile yukarıdaki şekilde ifade edilmektedir. Bu denklem katı faz boyunca elektron transferini vermektedir. Burada,  $\sigma_s$  katı fazın elektrik iletkenlik katsayısı olup  $\phi_s$  ise katı faz potansiyelidir.

**$H^+$  için;**

$$-\sigma_e \cdot \nabla \phi_e = i_a \quad (18)$$

Bu denklem katalizör tabakadaki elektrolit faz boyunca hidrojen protonunun transferini göstermektedir. Katalizör tabaka hem iyonik hem de elektronik iletkenliğe sahiptir. Bu yüzden hem elektron için hem de proton için yük korunum denklemi elektrottaki akıma eşit olacaktır. Burada,  $\sigma_e$  elektrolitin iyonik iletkenliğini ve  $\phi_e$  ise elektrolit faz potansiyelidir. Anot akım yoğunluğu Butler Volmer denklemi ile ifade edilmektedir.

$$i_{a,c} = i_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R_u \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F \cdot \eta}{R_u \cdot T}\right) \right] \quad (19)$$

Burada,  $i_0$  referans akım yoğunluğu,  $\alpha$  yük transfer katsayısı,  $F$  faraday sabiti,  $R_u$  ideal gaz sabiti,  $T$  hücre sıcaklığı ve  $\eta$  ise aşırı potansiyeldir. Anot katalizöründe düşük aktivasyon kayıpları meydana geldiği için anot akım yoğunluğu Linearized yaklaşımı ile hesaplanabilmektedir.

$$i_a = i_0 \cdot \exp\left(\frac{(\alpha_a + \alpha_c) \cdot F \cdot \eta}{R_u \cdot T}\right) \quad (20)$$

Anot aktivasyon aşırı gerilimi ( $\eta$ ) şu şekilde ifade edilmektedir.

$$\eta = \phi_s - \phi_e \quad (21)$$

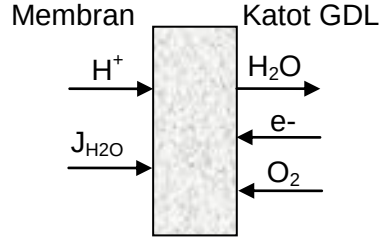
Elektrot (karbon ve Pt partikülleri)/Elektrolit ara yüzeyi boyunca elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon aşırı gerilimi üçlü faz sınırında oluşan elektriksel çift tabakadaki potansiyel farkıdır.

**Momentum korunum denklemi:**

Momentum denklemlerinden süreklilik denkleminin bu alana uygulanması ise şu şekildedir.

$$\nabla(u \cdot \rho) = \frac{i_a}{2 \cdot F} \cdot M_{H_2} + J_{H_2O} \quad (22)$$

**Katot katalizör tabaka:** Bu alan için korunum denklemleri, türlerin korunum denklemleri ( $O_2$  ve  $H_2O$ ), yük korunum denklemleri ( $H^+$ ,  $e^-$ ) ve momentum korunum denklemdir.



Şekil 3.3. Katalizör tabakaya giren ve çıkan türleri gösteren diyagram

**Türlerin korunumu denklemi her bir tür için ayrı ayrı yazılır ( $O_2$  ve  $H_2O$ ).**

**$O_2$  için:**

$$\nabla(u \cdot c_{O_2}) - \nabla(D_{O_2}^{eff} \nabla c_{O_2}) = -\frac{i_c}{4 \cdot F} \cdot M_{O_2} \quad (23)$$

Burada,  $i_c$  katot akım yoğunluğu,  $M$  ise oksijenin moleküler ağırlığıdır. Eşliğin sağ tarafındaki terim katot katalizöründe tüketilen oksijen miktarını göstermektedir.

**$H_2O$  için:**

$$\nabla(u \cdot c_{H_2O}) - \nabla(D_{H_2O}^{eff} \nabla c_{H_2O}) = \frac{i_c}{2 \cdot F} \cdot M_{H_2O} + J_{H_2O} \quad (24)$$

Burada,  $J_{H_2O}$  katota difüzyon yoluyla ve elektro-ozmotik sürüklenme ile iletilen suyun akısıdır. Yukarıdaki denklemin sol tarafındaki birinci terim ise üretilen suyun miktarıdır.

**$H^+$  ve  $e^-$  için yük korunum denklemleri ise aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.**

**$e^-$  için yük korunum denklemi;**

$$-\sigma_s \cdot \nabla \phi_s = -i_c \quad (25)$$

**$H^+$  için yük korunum denklemi;**

$$-\sigma_e \cdot \nabla \phi_e = i_c \quad (26)$$

Katot akım yoğunluğu ise katot aşırı geriliminin çok yüksek olmasından dolayı Tafel yaklaşımı ile hesaplanmaktadır.

$$i_c = i_0 \cdot \left[ \mp \exp \left( \mp \frac{\alpha \cdot F \cdot \eta}{R_u \cdot T} \right) \right] \quad (27)$$

Katot aşırı gerilimi ise aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\eta = \phi_s - \phi_e - V_{oc} \quad (28)$$

Burada  $V_{oc}$  yakıt hücresinin termodinamik açık gerilimidir ve Nernst denklemi ile ifade edilir.

$$V_{oc} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} + \frac{R_u \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{0.5}}{a_{H_2O}} \right) \quad (29)$$

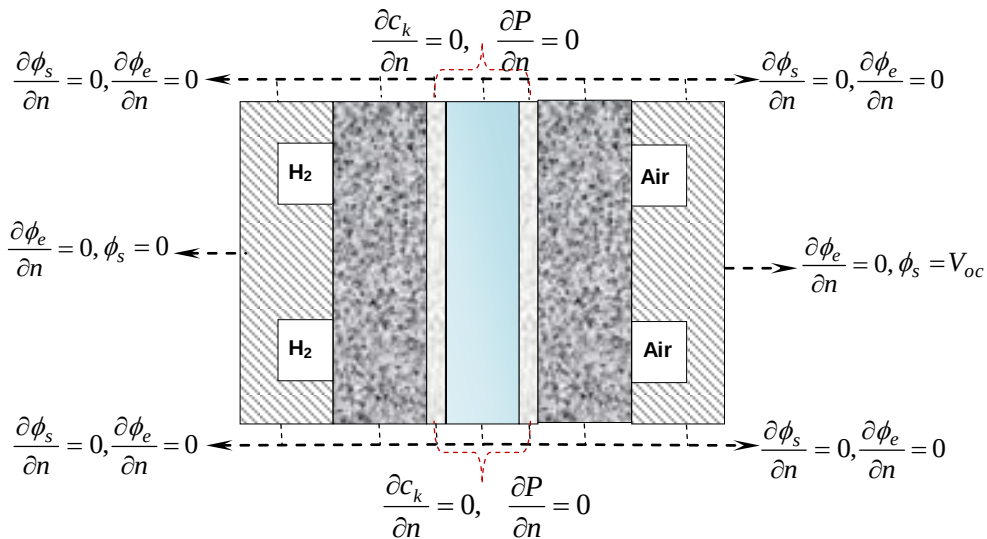
Burada,  $\Delta G$  Gibbs enerjisi,  $n$  yük numarası,  $F$  Faraday sabiti,  $R_u$  ideal gaz sabiti,  $T$  hücre sıcaklığı,  $a$  ise anot/katot basınçları ve türlerin mol yüzdeleri ile ilişkili türlerin aktivitesidir.

### **Momentum korunum denklemi:**

Momentum denklemlerinden süreklilik denkleminin bu alana uygulanması ise şu şekildedir.

$$\nabla(u \cdot \rho) = -\frac{i_c}{4 \cdot F} \cdot M_{O_2} + \frac{i_c}{2 \cdot F} \cdot M_{H_2O} + J_{H_2O} \quad (30)$$

### **Membran, anot/katot katalizör tabakaları için sınır şartları:**



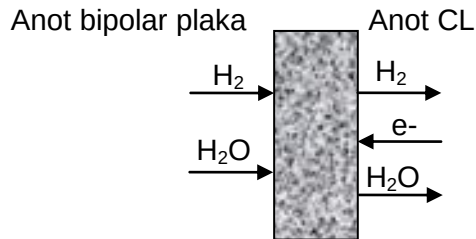
Şekil 3.4. Membran ve katalizör tabakaların sınır şartları

1.  $\frac{\partial \phi_e}{\partial n} = 0$  anot ve katot bipolar plakanın dış sınırlarında
2.  $\frac{\partial \phi_s}{\partial n} = 0$  anot ve katot bipolar plakanın dış sınırlarında (anot ve katot bipolar plakaların sağ ve sol tarafları hariç).
3.  $\phi_s = 0$  anot bipolar plakada.
4.  $\phi_s = V_{oc}$  katot bipolar plakada.

Şekil 5'den de görüldüğü üzere anot ve katot bipolar plakalar arasındaki potansiyel fark oluşturulduğu zaman elektronlar anottan katota doğru akar ve bu esnada elektrik üretilir (bkz Şekil 1).

5.  $\frac{\partial c_k}{\partial n} = 0$  *katalizör tabakaların ve membranın dış sınırlarında.*
6.  $\frac{\partial P}{\partial n} = 0$  *katalizör tabakaların ve membranın dış sınırlarında.*

**Anot Gaz Difüzyon Tabakası:** Korunum denklemleri sırasıyla tür korunum denklemi ( $H_2$  and  $H_2O$ ), yük korunum denklemi ( $e^-$ ) ve momentum korunum denklemidir.



Şekil 3.5. Anot gaz difüzyon tabakaya giren ve çıkan türleri gösteren diyagram

***$H_2$  için tür korunum denklemi:***

$$\nabla(u \cdot c_{H_2} \cdot \varepsilon_{GDL}) - \nabla(D_{H_2}^{eff} \cdot \varepsilon_{GDL} \nabla c_{H_2}) = 0 \quad (31)$$

Burada,  $\varepsilon$  gaz difüzyon tabakasının gözenekliliği,  $D^{eff}$  aşağıdaki şekilde ifade edilen türlerin efektif difüzyon katsayısıdır.

$$D_i^{eff} = D_{ij} \cdot \varepsilon^{1.5} \quad (32)$$

Burada,  $D_{ij}$  binary difüzyon katsayısı olup aşağıdaki şekilde hesap edilmektedir.

$$D_{ij} = D_0 \cdot \left( \frac{P_{ref}}{P} \right) \cdot \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{1.5} \quad (33)$$

Burada,  $D_0$  referans sıcaklık ve basınçta referans binary difüzyon katsayısıdır.

***H<sub>2</sub>O için tür korunum denklemi:***

$$\nabla(u \cdot c_{H_2O} \cdot \varepsilon_{GDL}) - \nabla(D_{H_2O}^{eff} \cdot \varepsilon_{GDL} \nabla c_{H_2O}) = 0 \quad (34)$$

***e<sup>-</sup> için yük korunum denklemi:***

$$\nabla(-\sigma_s \cdot \nabla \phi_s) = 0 \quad (35)$$

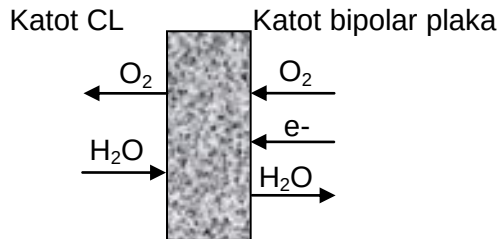
***Momentum korunum denklemi:***

Momentum korunum denklemi olarak gözenekli tabaka için Darcy kanunu kullanılmaktadır.

$$u = -\frac{k_{p,GDL}}{\mu} \cdot \nabla P \quad (36)$$

Burada,  $u$  akışkan hızı,  $k_{p,GDL}$  gaz difüzyon tabakasının geçirgenliği,  $\mu$  akışkanın viskozitesi ve  $\nabla P$  akış kanalının giriş ve çıkışındaki basınç farkıdır.

**Katot Gaz Difüzyon Tabakası:** Korunum denklemleri sırasıyla tür korunum denklemi ( $O_2$  ve  $H_2O$ ), yük korunum denklemi ( $e^-$ ) ve momentum korunum denklemdir.



Şekil 3.6. Katot gaz difüzyon tabakaya giren ve çıkan türleri gösteren diyagram

***O<sub>2</sub> için tür korunum denklemi:***

$$\nabla(u \cdot c_{O_2} \cdot \varepsilon_{GDL}) - \nabla(D_{O_2}^{eff} \cdot \varepsilon_{GDL} \nabla c_{O_2}) = 0 \quad (37)$$



***H<sub>2</sub>O için tür korunum denklemi:***

$$\nabla(u \cdot c_{H_2O} \cdot \varepsilon_{GDL}) - \nabla(D_{H_2O}^{eff} \cdot \varepsilon_{GDL} \nabla c_{H_2O}) = 0 \quad (38)$$

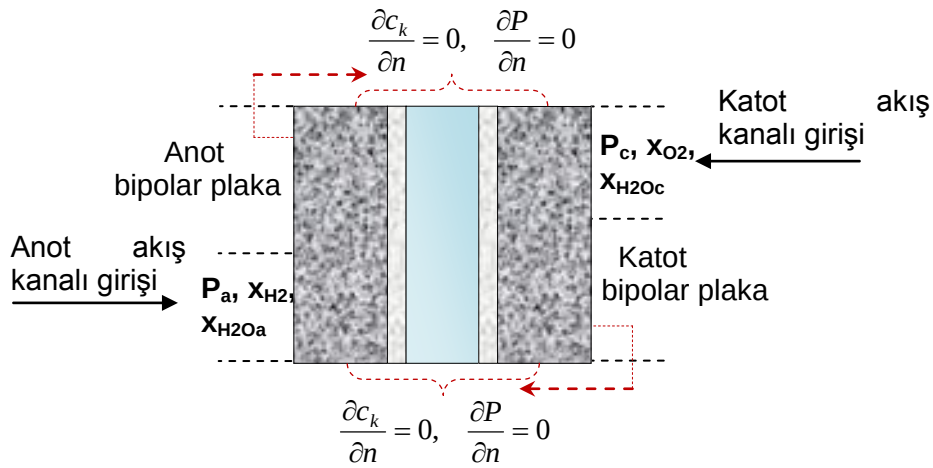
***e<sup>-</sup> için yük korunum denklemi:***

$$\nabla(-\sigma_s \cdot \nabla \phi_s) = 0 \quad (39)$$

***Momentum korunum denklemi:***

$$u = -\frac{k_{p,GDL}}{\mu} \cdot \nabla P \quad (40)$$

**Anot GDL ve Katot GDL için sınır şartları:**



Şekil 3.7.  $P_a$ ,  $x_{H_2}$ ,  $x_{H_2Oa}$ ,  $P_c$ ,  $x_{O_2}$ ,  $x_{H_2Oc}$  için sınır şartları

**Anot GDL için:**

1.  $P = P_a$  *anot akış kanalı girişi*
2.  $x = x_{H_2}$  *anot akış kanalı girişi*
3.  $x = x_{H_2O}$  *anot akış kanalı girişi*
4.  $P = P_{ref}$  *anot akış kanalı çıkışı*
5.  $\frac{\partial c_{H_2, H_2O}}{\partial n} = 0$  *anot tarafı için bütün dış sınırlarda (akış kanalı girişi hariç)*
6.  $\frac{\partial P}{\partial n} = 0$  *anot tarafı için bütün dış sınırlarda (akış kanalı girişi hariç)*

**Katot GDL için:**

1.  $P = P_c$  *katot akış kanalı girişi*
2.  $x = x_{O_2}$  *katot akış kanalı girişi*

3.  $x = x_{H_2O}$  *katot akış kanalı girişi*

4.  $P = P_{ref}$  *katot akış kanalı çıkışı*

5.  $\frac{\partial c_{O_2, H_2O}}{\partial n} = 0$  *katot tarafı için bütün dış sınırlarda (akış kanalı girişi hariç )*

6.  $\frac{\partial P}{\partial n} = 0$  *katot tarafı için bütün dış sınırlarda (akış kanalı girişi hariç )*

### 3.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC) Elemanlarının Sentezlenmesinde Kullanılan Teknikler

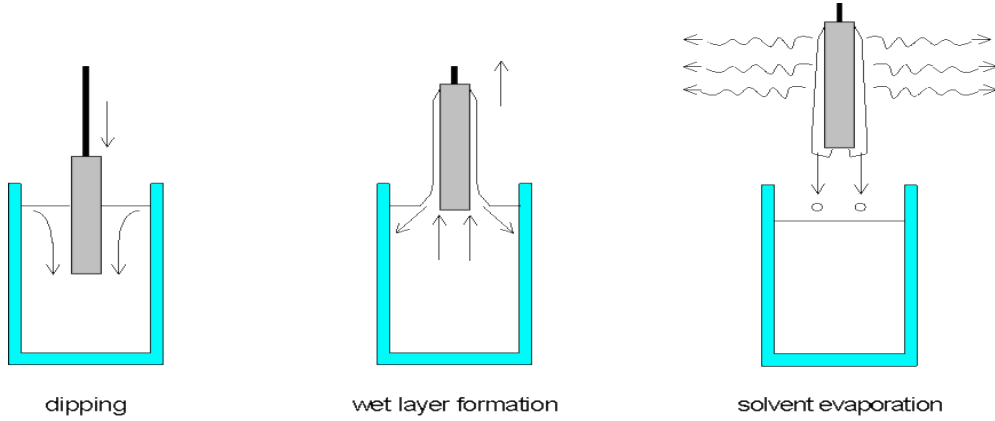
Silindirik SOFC'lerin üretilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar daldırma kaplama, elektrokimyasal buhar depozisyonu, elektroforetik buhar depozisyonu, sprey yöntemi ile kaplama, ultrasonik püskürtme kaplama, elektrostatik toz kaplama yöntemleridir. Bu proje kapsamında üretilmesi düşünülen yakıt hücresi sisteminin düşük üretim maliyetli ve enerji üretim veriminin yüksek olması hedeflenmiştir. Hem ekonomik hem de yüksek performanslı bir ürün elde edebilmek amacıyla proje kapsamında daldırma ile kaplama yöntemi kullanılmış, kaplamaları yapılan numuneler proje kapsamında alımı yapılan sinterleme fırınıyla seramik malzeme haline getirilmiştir.

**3.2.1. Daldırma kaplama tekniği:** Daldırma kaplama tekniği bir çözelti çamurunun içerisine daldırma işlemi ile kalıp üzerine bir kaplama katmanı bırakarak kaplama yüzeyi oluşturma işlemidir. Çalışma prosedürü basit ve efektif zamanlıdır [53]. Daldırma kaplama yönteminin avantajları şunlardır [54]:

- İnsan gücü ve ekipman gereksinimi en az olduğu için basittir.
- Karmaşık donanımı olmadığından daldırma kaplamanın maliyeti düşüktür.
- En az operatör yönlendirmesi olduğu için kontrolü kolaydır.
- Hava baloncukları hariç tutulursa tüm temas yüzeyi iyi bir şekilde kaplanır.
- Benzer parçalar benzer görünüşte ve film kalınlığında kaplama özellikleri taşırlar.

Bu avantajlarından dolayı daldırma kaplama yöntemi SOFC üretiminde anot, elektrolit ve katot yüzeylerinin kaplanmasında kullanılabilecek ucuz ve etkin bir yöntemdir. Daldırma kaplama yönteminde kaplanacak çamur uygun miktarda inorganik toz, bağlayıcı, dağıtıcı ve

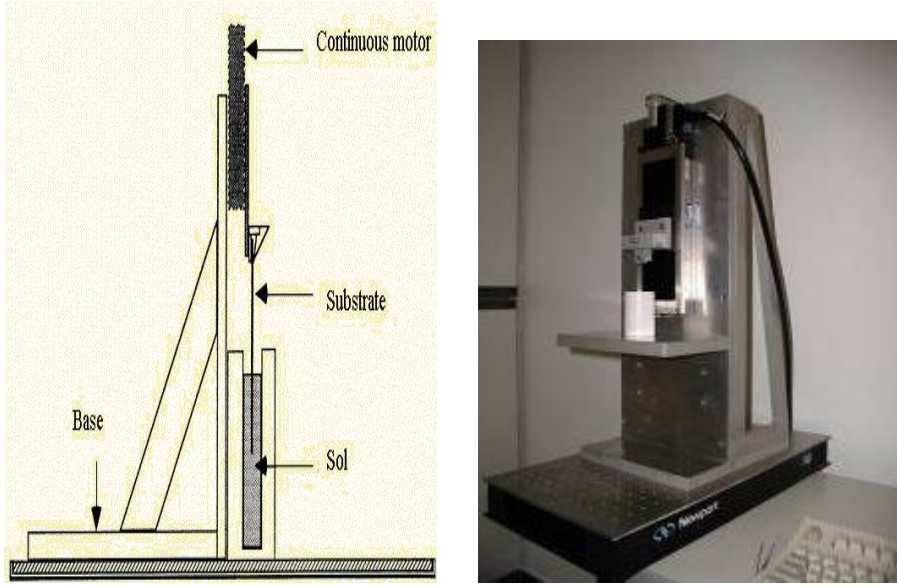
çözücülerinin karıştırılarak hazırlanması ve içerisinde ki gazların giderilmesiyle hazırlanır. Kaplanacak yüzey kaplama çamuru ile dolu bir tankın içerisindeki çözeltiye daldırılıp geri çekildikten sonra yüzeye yapışan kaplama sıvısı oda sıcaklığında kurutulur ve sonrasında uygun sıcaklıkta parça sinterlenerek tabaka oluşturulur (Şekil 3.8). Daldırma kaplama üretim süreci ise Şekil 3.9’da verilmiştir. Örnek bir daldırma kaplama cihazının kesiti ve görüntüsü ise Şekil 3.10’da verilmiştir [55].



Şekil 3.8. Daldırma Kaplama üretim aşamaları



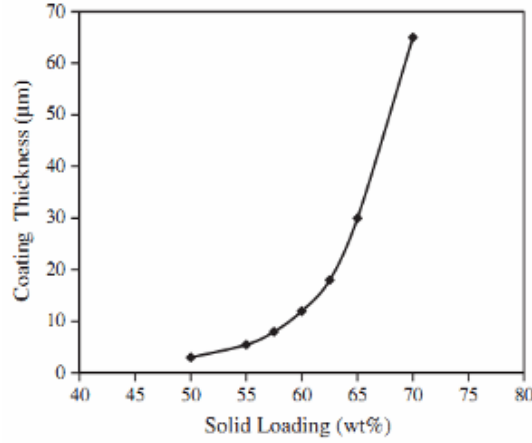
Şekil 3.9. Daldırma kaplama üretim prosesi



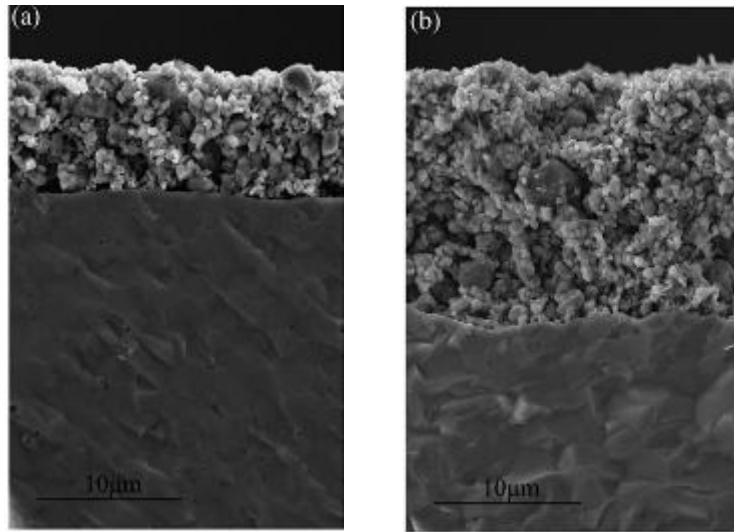
Şekil 3.10. Daldırma kaplama cihazının kesiti ve görüntüsü [15]

Yakıt hücrelerinde elektrolit tabaka ne kadar ince olursa elektrolit tabakasındaki ohmik kayıplar o kadar azalacaktır ve böylece SOFC'nin performansı artacaktır. Bundan dolayı literatürdeki çalışmalar özellikle ince elektrolit film tabakası üzerinde yoğunlaşmıştır. İstenilen kalınlıkta kaplama kalınlığı elde etmek için bazı parametreler kaplama kalınlığını oldukça etkiler. Daldırma kaplama yönteminde özellikle kaplama çamurunun içeriği ve kaplama hızı gibi parametrelerin kaplama kalınlığına etkisi birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır.

Sabit daldırma hızında (0.42 cm/dk) kaplama kalınlığı çamurun katı yüklenmesi ile eksponansiyel olarak arttığı Reed [56] tarafından ortaya konulmuştur ve bu değişim Şekil 3.11'de verilmektedir. Böyle bir artış kaplama çamurunun viskozitesiyle ilgilidir çünkü bu katı yükünden doğrudan etkilenmektedir. Çamurun katı yüklenmesi ağırlıkça %50-70 aralığına ayarlanırsa 5 ila 60  $\mu\text{m}$  kalınlığında uniform tabakalar elde edilebilir. Eğer katı yüklenmesi ağırlıkça %50'nin altına düşerse uniform kaplama elde edilemeyebilir. Aksine kaplama çamuru çok viskoz ise örneğin ağırlıkça %70 değerini geçerse de uniform kaplama kalınlığı elde edilemeyebilir. Çamur içeriği değeri ağırlıkça %57.5 ve %62.5 iken elde edilen bazı SEM mikrogafik görüntüleri Şekil 3.12'de gösterilmiştir. Bu yüzdelere karşılık 8.5 ve 18  $\mu\text{m}$  kaplama kalınlıkları elde edilmiştir [57].

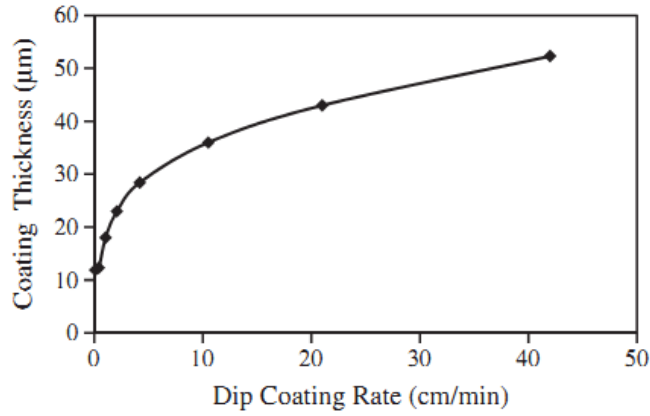


Şekil 3.11. Kaplama kalınlığına katı yüklenmesinin etkisi  
(dağıtıcı = ağırlıkça %4, bağlayıcı= ağırlıkça %10 ve daldırma kaplama hızı =0.42 cm/dk).



Şekil 3.12. Kaplamaların SEM mikrogafikleri ağırlıkça (a) %57.5 ve (b) %62.5 çamurunun katı içeriği (dağıtıcı = ağırlıkça %4, bağlayıcı = ağırlıkça %10 ve daldırma hızı =0.42 cm/dk)

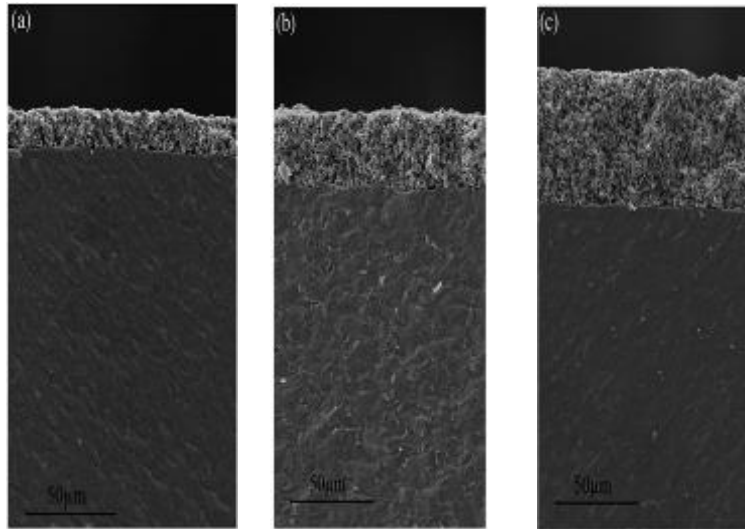
Daldırma kaplama yönteminde kaplama kalınlığı çamurun katı içeriği kadar daldırma hızının ayarlanmasıyla da son derece basit kontrol edilebilir [57]. Böylece düşük maliyetli ekipmanlarla kolayca SOFC bileşenleri kaplanarak istenilen kalınlıkta ince film kaplamalar elde edilerek ve SOFC üretim maliyetleri düşürülebilir. Daldırma kaplama hızı kaplama çamurunun kaplanacak yüzeyden ayrılma hızına denir. Ağırlıkça % 60 sabit katı yüklenmesi durumunda kaplama kalınlığının daldırma hızıyla nasıl değiştiği Şekil 3.13’de verilmiştir.



Şekil 3.13. Daldırma hızının kaplama kalınlığına etkisi

(dağıtıcı= ağırlıkça %4 bağlayıcı= ağırlıkça %10 ve katı yükü= ağırlıkça %60)

Eğer daldırma kaplama hızı düşükse, çözelti bir yağ gibi davranacak ve çamur kaplanacak yüzeyden kolayca akacaktır. İnce film kaplama çok viskoz kaplama çamuru ve daldırma kaplama hızının artırılmasıyla elde edilebilir [57]. Çeşitli daldırma kaplama hızlarında (0.42 cm/dk, 4.2 cm/dk ve 42 cm/dk) elde edilen kaplamaların SEM mikrofotografikleri Şekil 3.14’de verilmiştir. Bu hızlara karşılık kaplama kalınlığı 10 μm ile 20 μm aralığında değişen uniform kaplamalar elde edilmiştir.



Şekil 3.14. Çeşitli daldırma kaplama hızlarında elde edilen kaplamaların SEM mikrofotografikleri

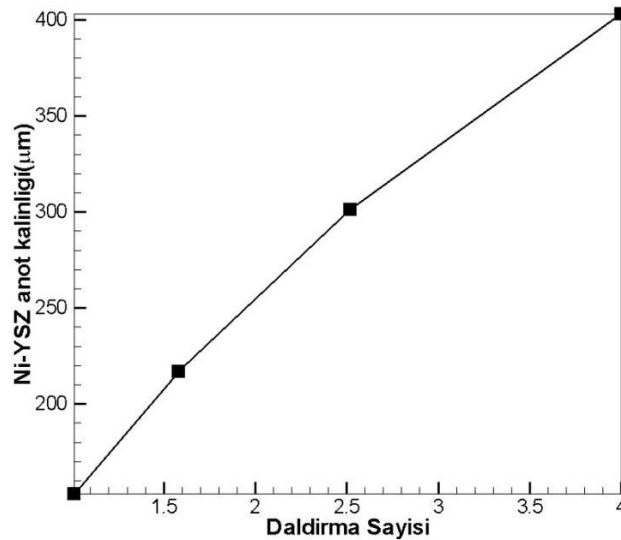
(a) 0.42 cm/dk, (b) 4.2 cm/dk, (c) 42 cm/dk

(dağıtıcı = ağırlıkça %4, bağlayıcı = ağırlıkça %10 ve katı yüklenmesi = ağırlıkça %60)

Zhang ve ark. [58] SOFC uygulamaları için ince yitriya-stabilize zirkonya elektrolit filmlerin daldırma kaplama metoduyla üretiminde 20–30 μm kalınlığı aralığında çatlaksız ve yoğun

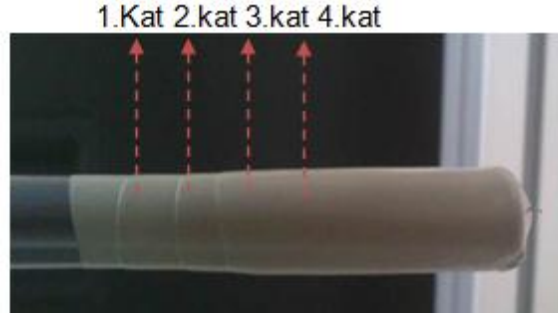
elektrolit film tabakası elde etmeyi başarmışlardır. Torabi ve ark. [57] mikro silindirik SOFC'ler için daldırma kaplama üretim yönteminde kaplama kalınlığını kontrolünü ve kalınlığı etkileyen parametreleri incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda kaplama çamurun katı yüklenmesinin ağırlıkça %50-70 aralığına ayarlandığında 5 ila 60  $\mu\text{m}$  kalınlığında uniform tabakalar elde edildiği bulunmuştur. Bai ve ark. [53] kano şekilli seri segmentli anot destekli silindirik SOFC hücre yığınının yitriya-stabilize zirkonya (YSZ) elektrolit filmi 4 saat 1400°C'de sinterleyerek 35.9  $\mu\text{m}$  kalınlıkta yoğun ve çatlaksız YSZ elektrolit ince filmi daldırma kaplama tekniğiyle başarıyla üretmişlerdir. Orta sıcaklıklı SOFC'lerin uygulaması için daldırma kaplama ile yoğun yitriya-stabilize zirkonya ince filmlerin üretimi çalışmalarında yitriya-stabilize zirkonya (YSZ) ince filmlerinin 20 ile 30  $\mu\text{m}$  kalınlığı arasında yoğun ve çatlaksız olarak üretilebildiği Zhang ve ark. [59] tarafından ortaya konulmuştur. Bai ve ark. [60] Koni şeklindeki anot destekli SOFC üretiminde daldırma kaplama tekniğiyle yakıt pili üretimi çalışmalarında 19.9  $\mu\text{m}$  kalınlığında elektrolit membran ve 23.3  $\mu\text{m}$  kalınlığında katot tabaka elde etmişlerdir.

Hazırlanan çözeltiler destek tüpü olarak seçilen 8 mm kalınlığındaki grafit çubuklar üzerine daldırma kaplama tekniği ile kaplandı. Kplama kalınlığı çamurun katı yüklenmesiyle, katı yüklenmesi ise çözeltinin viskozitesiyle doğrudan ilgilidir. Katı yüklenmesi, daldırma kaplama hızı ve sayısı kaplama kalınlığını etkileyen en önemli parametrelerdir. 800°C'de hidrojenle indirgenmiş Ni-YSZ anot tabakası kalınlığının daldırma sayısı ile değişimi Şekil 3.15'de verilmiştir.



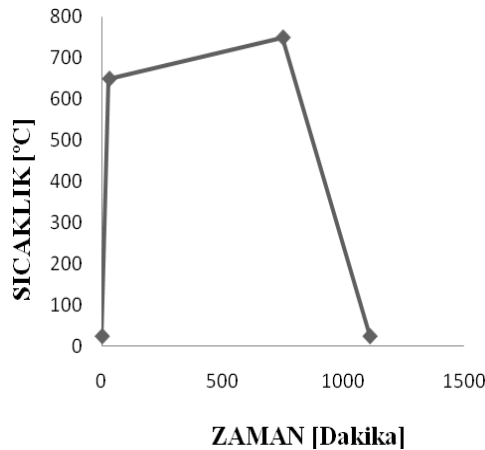
Şekil 3.15. Ni-YSZ anot kalınlığının daldırma sayısı ile değişimi [14]

Daldırma kaplama cihazı ile kaplama yapılırken ilk deneyde grafit çubuk 150 mm/dk hızla çubuğun 40 mm'lik kısmı çözeltiye daldırıldı. 20 saniye çözelti içinde bekletildikten sonra 420 mm/dk hızla çözelti yüzeyinden 140 mm kadar yukarı kaldırıldı. Daha sonra 300 saniye açık havada oda sıcaklığında kurutuldu. Bu işlem 4 kez tekrarlanarak 4 kat anot yüzey kaplaması elde edildi.



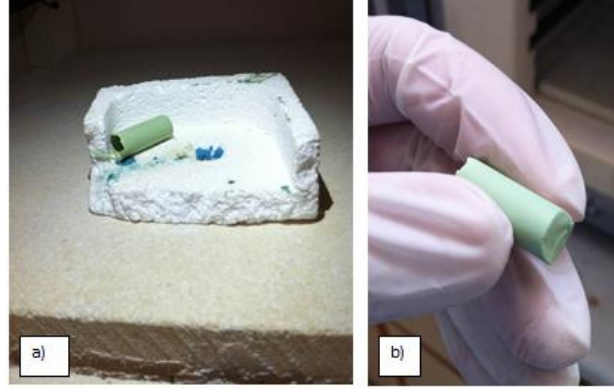
Şekil 3.16. Daldırma kaplama cihazı ile yapılan 4 kat kaplama

Hazırlanan çözeltiler anot destek tüpü üzerine kaplandıktan sonra grafitin uçurulması için ilk olarak ön sinterleme yapılır. Ön sinterleme işlemi sırasında ilk olarak 650°C'de 30 dk ve sonra 750°C'de 720 dk sinterlenerek fırın içerisinde oda sıcaklığına erişene kadar bekletildi. İşlem sırasında zamanla sıcaklığın değişimi Şekil 3.17'de verilmiştir.

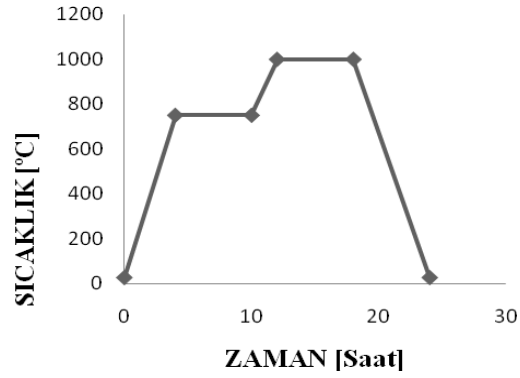


Şekil 3.17. 1. Ön-Sinterleme işlemi sırasında zamanla sıcaklığın değişimi



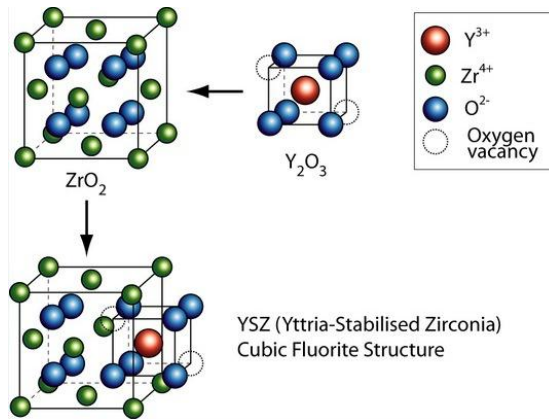


Şekil 3.18. 1. Ön-Sinterleme işlemi sonundaki numune görüntüleri



Şekil 3.19. Ön sinterleme sıcaklık –zaman grafiği

**Elektrolit Denemeleri:** Elektrolit malzemesinin kaplama ve sinterleme işlemleri de benzer şekilde gerçekleşmiştir. Elektrolit malzemesi olarak YSZ toz sentezi kullanılmıştır.



Şekil 3.20. YSZ malzemesi kübik yapısı [1]

YSZ zirkonya bazlı seramik bir malzemedir. Zirkonyuma oda sıcaklığında yitrium oksit ilave edilmesiyle elde edilmektedir. Elektrolit malzemesi olarak proje bünyesinde YSZ tozu kullanılmaktadır ve YSZ malzemesi hazır olarak alındığından taneciklerin homojen dağılımlarını sağlamak ve partikül boyutlarını literatürdeki yer alan değerlere indirmek amacıyla öğütme işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir. Toz malzemelerin çözelti içerisindeki ağırlık oranları ise anot malzemesinin üretimini gerçekleştirdiğimiz oranlar kullanılarak sağlanmış ve kaplamalar bu oranlarla yapılmıştır.

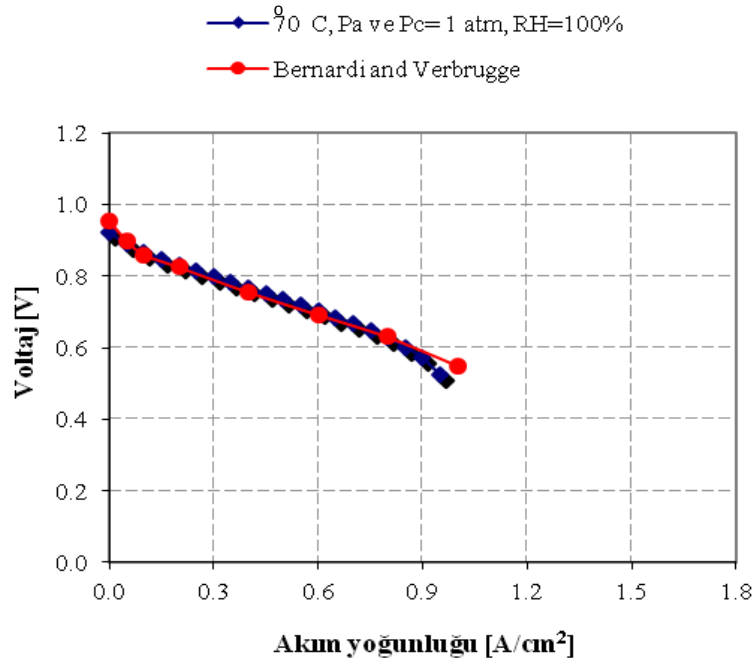
Literatür çalışmalarının da yardımıyla elektrolit malzemesinin üretiminde kullanılan sıcaklık aralığının 1300-1500°C olduğu ve porozitesinin sıfıra yakın olması gerektiği belirlenmiştir. Bundan dolayı projede yapılan deneylerde porozite değerinin % 1 mertebelerine düşürülmesi amaçlanmıştır.

**Katot Denemeleri:** Katot olarak LSM tozu kullanılmıştır. LSM tozunun manyetiklikten etkilenmesi sebebiyle elektrolit ve anot çözeltilerinde kullandığımız manyetik karıştırıcı yerine mekanik karıştırma sistemi kullanılmıştır. Katot tabakası için yapılmış olan denemelerde 1250°C, 1300°C, 1350°C ve 1400°C'lik sinterleme sıcaklıkları kullanılmıştır. Yöntem olarak anot ve elektrolitle aynı şekilde grafit çubuk üzerine kaplamalar yapılmıştır.

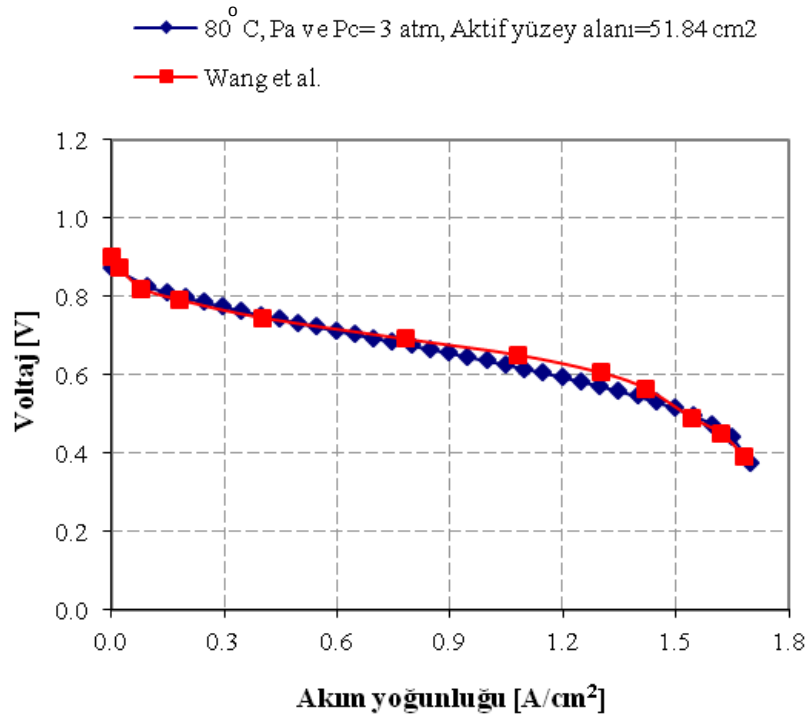
## 4. BULGULAR

### 4.1. Analitik modelin deneysel doğrulanması

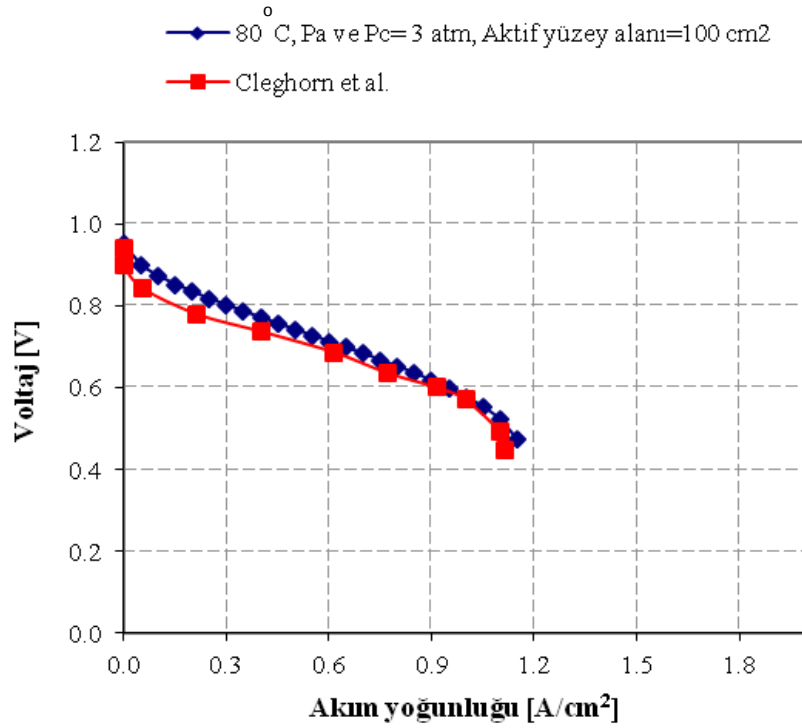
Analitik olarak oluşturulan modelin polarizasyon eğrisini doğru tahmin edip etmediğini belirlemek için Bernardi- Verbrugge [61], Wang ve ark. [62], Cleghom ve ark.'nın [63] yapmış olduğu deneysel çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Bu deneysel çalışmalarda parametreler tek tek sayısal modellere uygulanarak modeller ortaya konmuştur. Yakıt hücresi için özel ve modelleri birbirinden ayıran parametreler Şekiller 4.1-4.3 üzerinde gösterilmektedir. Yapılan karşılaştırmalar Şekil 4.1-4.3'de sırasıyla verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere oluşturulan analitik model polarizasyon eğrisini çok iyi bir şekilde tahmin etmektedir ve yapılan bu çalışmayla modelin doğruluğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.1. Analitik modelin deneysel verilerle karşılaştırılması



Şekil 4.2. Analitik modelin deneysel verilerle karşılaştırılması



Şekil 4.3. Analitik modelin deneysel verilerle karşılaştırılması

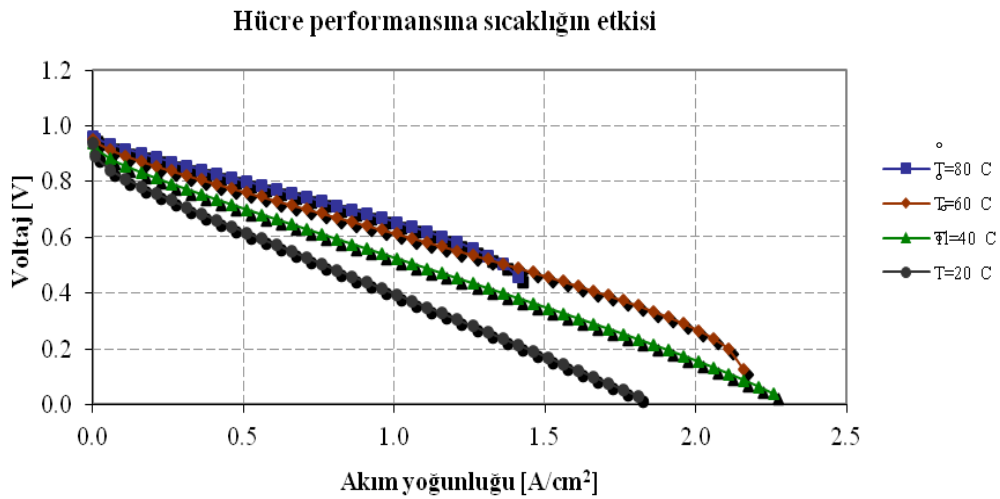
## Sıcaklığın PEM Yakıt Hücresinin Performansına Etkisi

PEM tipi yakıt pilinin performansını etkileyen önemli parametrelerden biri yakıt pilinin çalışma sıcaklığıdır. Çalışma sıcaklığı 30°C'den 80°C'ye artırılarak performansa etkisi araştırıldı. Analiz için çalışma koşulları aşağıdaki gibidir:

### Çalışma koşulları:

|                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| Aktif yüzey alanı    | : 5 cm <sup>2</sup> |
| Anot basıncı         | : 1 atm             |
| Katot basıncı        | : 1 atm             |
| Anot stokiyometrisi  | : 3                 |
| Katot stokiyometrisi | : 4                 |
| Anot bağıl nemi      | : %100              |
| Katot bağıl nemi     | : %100              |

Bu koşullar altında elde edilen performans eğrileri Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Yakıt hücresi performansının çalışma sıcaklığı ile değişimi

Membranın iyonik iletkenliğini ve reaksiyon kinetiğini önemli ölçüde değiştiren çalışma sıcaklığı yakıt pili performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Şekil 4.4'den de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça yakıt pilinin performansı değişken akım yoğunluğunun artmasından

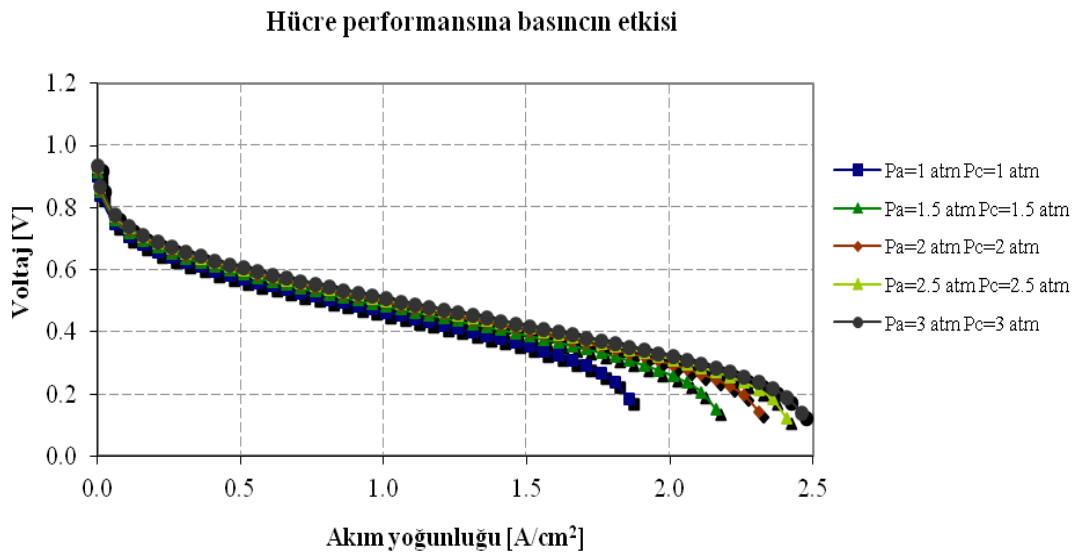
dolayı artmaktadır. Çünkü değişken akım yoğunluğunun artışı aktivasyon kayıplarının azalmasına neden olacaktır. Sıcaklık artışı reaksiyon hızının artışı daha iyi yapmasına rağmen, artan sıcaklık membranın iyonik iletkenliğini olumsuz etkilemektedir. Sıcaklık arttıkça iyonik iletkenliği azalacak buda membrandaki proton transferini ve katotta oluşan suyun geri difüzyonla anota doğru geçişini sınırlandıracaktır.

### Basıncın PEM Yakıt Hücresinin Performansına Etkisi

Çalışma basıncının yakıt pilinin performansına etkisini araştırmak için anot ve katottaki basınçlar kademeli olarak artırılmıştır. Aşağıda verilen çalışma koşulları altında basıncın performansa nasıl etkideği Şekil 4.5'te gösterilmektedir.

#### Çalışma koşulları:

|                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| Aktif yüzey alanı    | : 5 cm <sup>2</sup> |
| Çalışma sıcaklığı    | : 70 °C             |
| Anot stokiyometrisi  | : 3                 |
| Katot stokiyometrisi | : 4                 |
| Anot bağıl nemi      | : %100              |
| Katot bağıl nemi     | : %100              |



Şekil 4.5. Yakıt hücresi performansının basınç ile değişimi

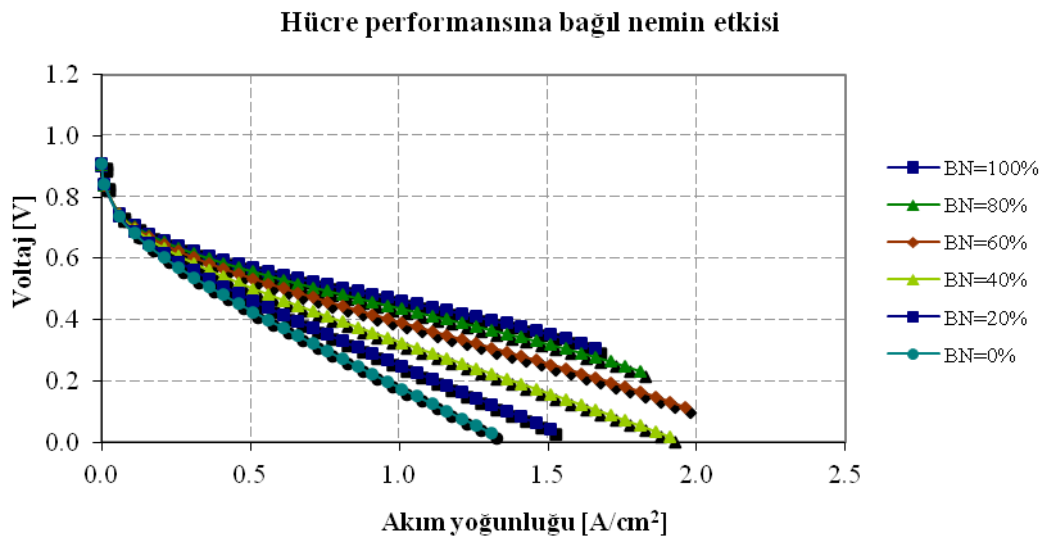
Anot ve katot basıncının artmasıyla hidrojenin ve oksijenin kısmi basınçları artacaktır ve dolayısıyla bu artış elektriksel çift tabakaya etki eden reaktantların konsantrasyonunu artıracaktır. Bu artış açık devre voltajının artmasına dolayısıyla yakıt pilinin performansının artmasına neden olacaktır. Ayrıca basınçtaki artışın reaktantların difüzyonunu artırmasından dolayı sınırlı akım yoğunluğunu artıracaktır.

### Bağıl Nemin PEM Yakıt Hücresi Performansına Etkisi

Bağıl nemin yakıt pili performansına etkisini araştırmak için bağıl nem 0%'dan 100%'e kadar 20'şer 20'şer artırılmıştır. Şekil 4.6'da verilen çalışma koşulları altında bağıl nemin performansa nasıl etkideği gösterilmektedir.

#### Çalışma koşulları:

|                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| Aktif yüzey alanı    | : 5 cm <sup>2</sup> |
| Çalışma sıcaklığı    | : 70 °C             |
| Anot stokiyometrisi  | : 3                 |
| Katod stokiyometrisi | : 4                 |
| Anot basıncı         | : 1 atm             |
| Katod basıncı        | : 1 atm             |



Şekil 4.6. Yakıt hücresi performansının bağıl nem ile değişimi

Bağıl nem yakıt pilinin performansını etkileyen diğer önemli parametrelerden biridir. Bağıl nemdeki değişim reaktantların kısmi basıncını, membranın iyonik iletkenliğini, açık devre voltajını ve kütle transferini etkilemektedir. Su buharının kısmi basıncı bağıl nemin azalmasıyla azalmaktadır buda membran içerisindeki suyun aktivitesini düşürür ve iyonik iletkenliği azaltır. Membran içerisinde protonları taşıyan yeterli asit kümeleri oluşmayacağından dolayı membranın ohmik direnci artmaktadır. Bağıl nemin azalmasıyla reaktantların aktifliği azalacak ve açık devre voltajı artacaktır. Ayrıca bağıl nemin azalmasıyla membran kuruması meydana geleceğinden dolayı membrandaki kütle transferi azalacaktır.

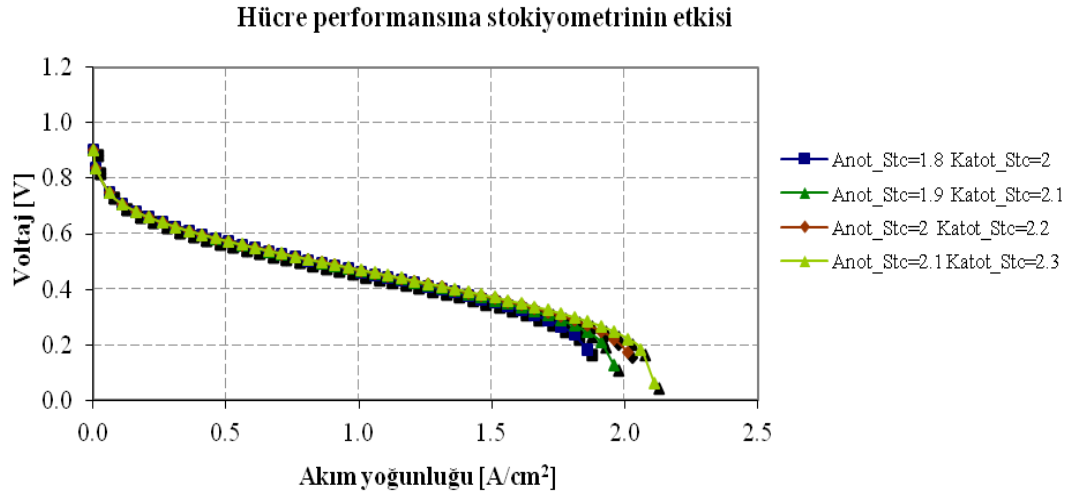
#### **4.2.4. Stokiyometri ve Kütle Akış Hızının PEM Yakıt Hücresi Performansına Etkisi**

Stokiyometri ve kütle akış hızı birbirine bağlı iki parametredir. Dolayısıyla yakıt pili performansına etkileri hemen hemen aynıdır. Stokiyometrilere ve kütle akış hızları kademeli olarak anot ve katot için artırılmıştır. Bu iki parametrenin etkileri Şekil 4.7 ve 4.8’de gösterilmektedir. Her iki parametrenin etkisini analiz etmek için çalışma koşulları aşağıda belirtilmiştir:

##### **Çalışma koşulları:**

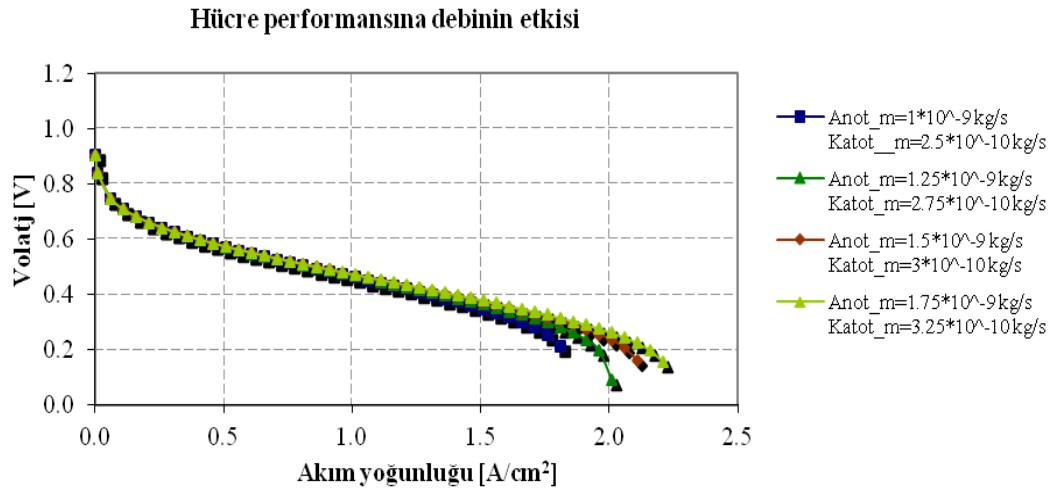
|                   |                     |
|-------------------|---------------------|
| Aktif yüzey alanı | : 5 cm <sup>2</sup> |
| Çalışma sıcaklığı | : 70 °C             |
| Anot bağıl nemi   | : 100%              |
| Katot bağıl nemi  | : 100%              |
| Anot basıncı      | : 1 atm             |
| Katot basıncı     | : 1 atm             |





Şekil 4.7. Yakıt pili performansının stokiyometrinin artışı ile değişimi

Stokiyometri ve kütle akış hızının artması yakıt pili performansını artırmaktadır. Her iki parametrenin artışıyla gaz difüzyon tabakasındaki reaktantların konsantrasyonu artacak ve aktif yüzey alanına daha çok reaktant nüfuz edecek dolayısıyla daha fazla reaksiyon gerçekleşeceğinden yakıt pili performansı artacaktır.



Şekil 4.8. Yakıt hücresi performansının kütle akış hızının artışı ile değişimi

#### 4.2. Tek faz da PEM yakıt hücresinin sayısal modellenmesi

Sayısal modelin gerçekleştirilmesi için *COMSOL Multiphysics 4.1* yazılımı kullanılmaktadır. Modelleme interdigitated akış kanalına sahip yakıt hücresi için gerçekleştirildi. Sayısal modellemede kullanılan çalışma parametreleri şu şekildedir:

##### **Parametreler:**

$V_{oc}$  1.189 [V],  $\sigma_s$  6000 [S/m],

$k_{gdl}$  1.12e-14[m<sup>2</sup>],  $k_{cl}$  1.12e-14[m<sup>2</sup>],

$\mu_a$  1.378e-5[Pa·s]·(T/298[K])<sup>1.02</sup>,  $\mu_c$  1.094e-5[Pa·s]·(T/298[K])<sup>1.05</sup>,

$p_{ref}$  1[atm],  $p_a$  1.5 [atm],  $p_c$  1.5,

$n_d$  1,  $i_{0_a}$  1e3[A/m<sup>2</sup>],  $i_{0_c}$  1e-2[A/m<sup>2</sup>],

$\varepsilon_{gdl}$  0.8,  $\varepsilon_{cl}$  0.6,  $\varepsilon_m$  0.25,  $D_{H_2-H_2O}$  1.5e-4[m<sup>2</sup>/s],

$D_{O_2-N_2}$  1.3e-4[m<sup>2</sup>/s],  $D_{H_2O-N_2}$  8.8e-5[m<sup>2</sup>/s],  $D_{O_2-H_2O}$  1.4e-4[m<sup>2</sup>/s],  $D_{cl-H_2-H_2O}$  1.5e-4[m<sup>2</sup>/s],

$D_{clO_2-N_2}$  1.3e-4[m<sup>2</sup>/s],  $D_{clH_2O-N_2}$  8.8e-5[m<sup>2</sup>/s],  $D_{clO_2-H_2O}$  1.4e-4[m<sup>2</sup>/s],

$M_{H_2}$  2[g/mol],  $M_{O_2}$  32[g/mol],  $M_{H_2O}$  18[g/mol],  $M_{N_2}$  28[g/mol],

$w_{H_2\_in}$  0.1,  $w_{O_2\_in}$  0.176,  $w_{H_2O\_in}$  0.15.

Çalışma sıcaklığının 80'den 50 C'ye kadar 10'ar basamakla azalması durumu için, çalışma basıncının 1,75'den 1 atm'e kadar 0.25'er basamakla azalması durumu için ve bağıl nemin %100'den %70'e kadar 10'ar basamakla azalması durumu için sayısal modellemeler gerçekleştirildi. Yakıt hücresinin geometrik özellikleri ise şu şekildedir.

GDL kalınlığı: 2.5e-4 m, CL kalınlığı:

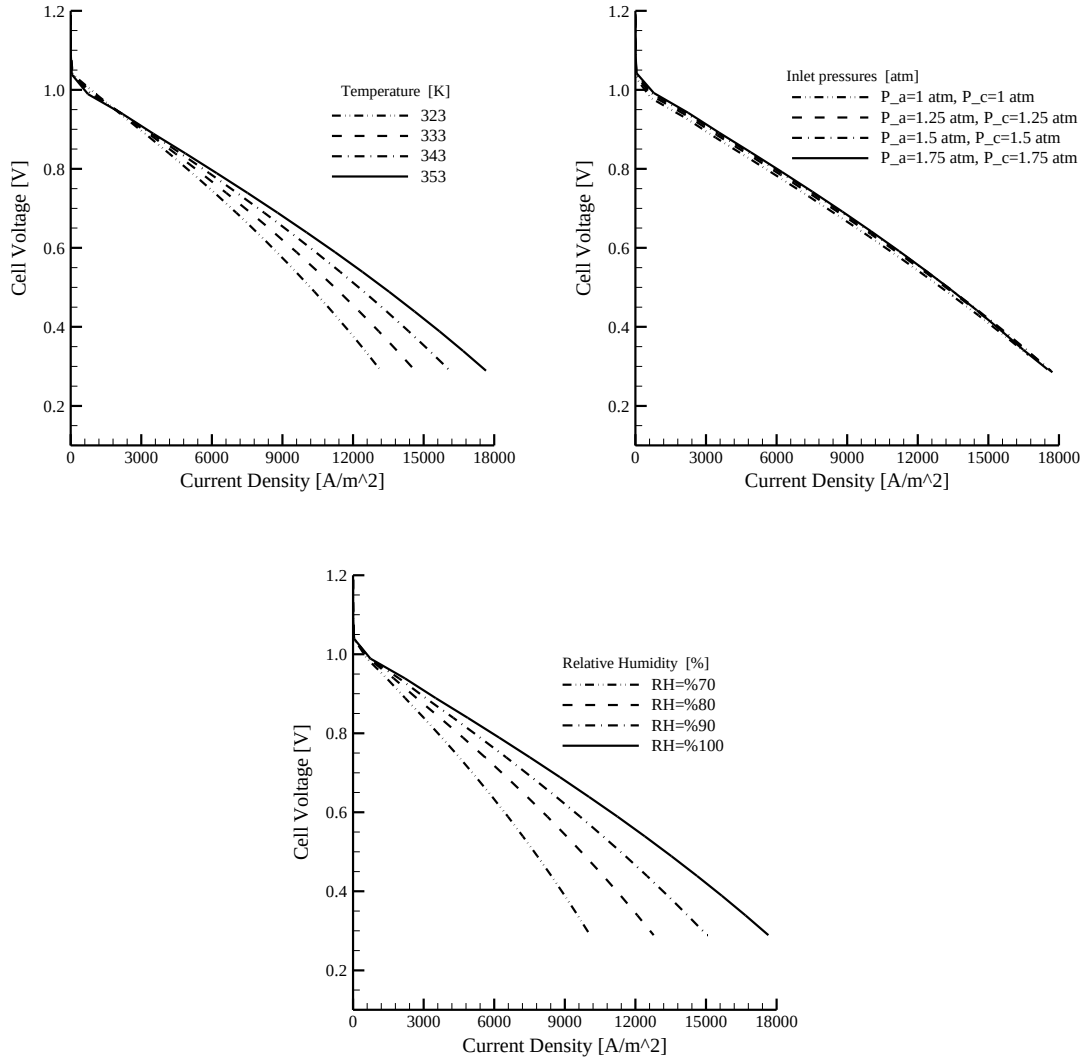
1e-5 m, Membran kalınlığı: 1.25e-4 m

Hücre yüksekliği: 2e-3 m,

Kanal kalınlığı: 1e-4 m,

Kanal yüksekliği: 5e-4 m

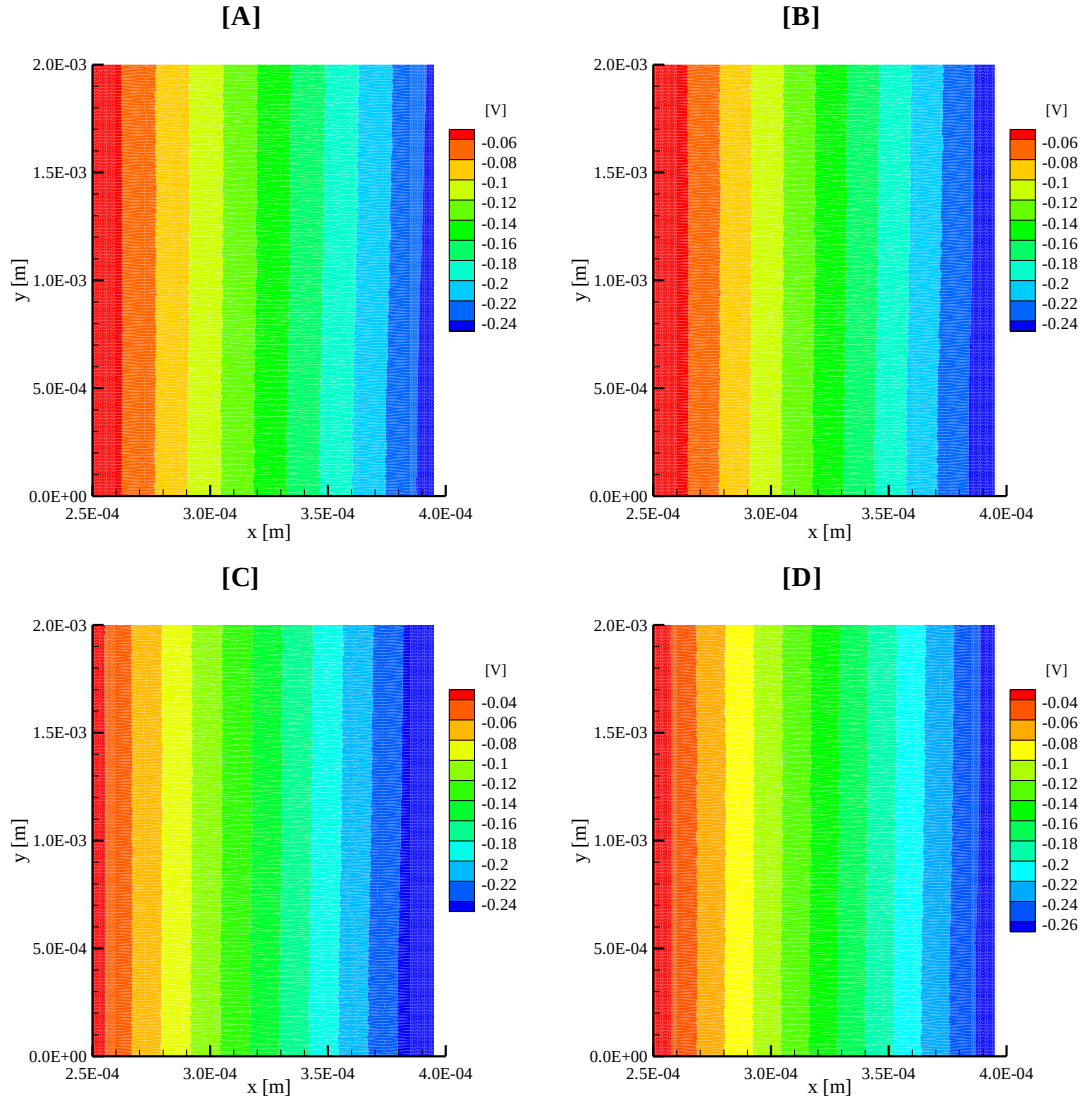
Elde edilen sonuçlar şu şekildedir.



Şekil 4.9. Çeşitli çalışma şartlarına göre polarizasyon eğrileri

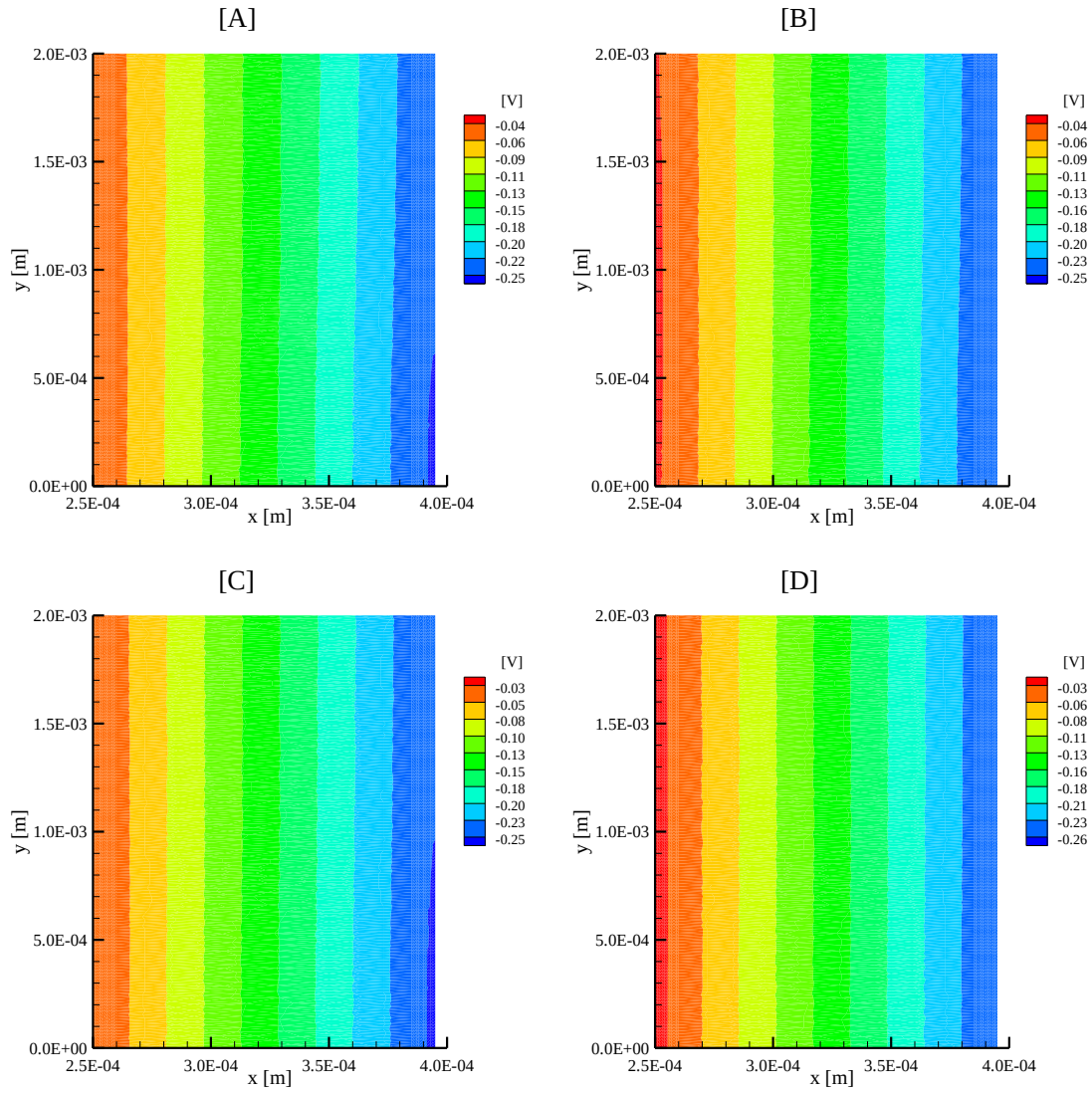
Yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı arttıkça hücreden çekmiş olduğumuz akım daha fazladır. Bunun sebebi sıcaklık arttıkça türlerin difüzyonu artmakta ve kinetic enerjinin artmasından dolayı aktivasyon kayıpları azalmakta ve membranın iyonik iletkenliği arttığı için daha fazla proton katoda iletilmekte ve dahafazla elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Çalışma basınçlarına bakacak olursak, anot ile katot giriş basınçları eşit ve değişken aralığı çok az olduğu için etki çok az görülmektedir. Basınç artışı ile daha fazla türün üçlü faz sınırına transfer edildiği ve reaksiyon sonucu daha fazla akım üretilmektedir. Bağlı nemin etkisi de, en fazla ohmik kayıpların olduğu bölgede görülmektedir. Çünkü bağlı nem en çok iyonik iletkenliği etkilemektedir. Bağlı nem azaldıkça membranın nemi azalmakta dolayısıyla iyonik

iletkenliği azalmaktadır. Buda ohmik kayıpları artırmakta ve dolayıyla bağıl nemin azalmasıyla akım yoğunluğu azalmaktadır.



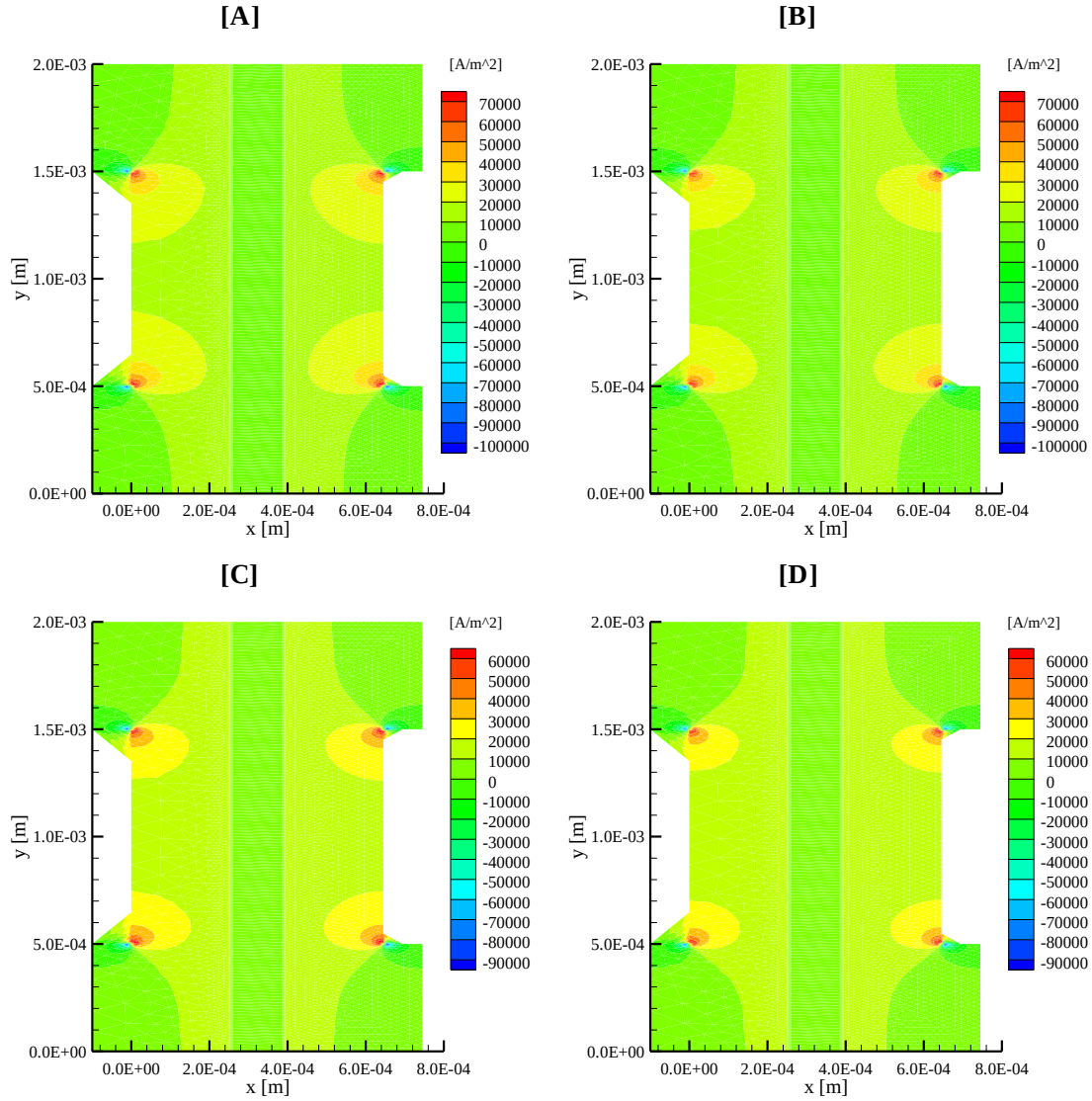
Şekil 4.10. Yakıt hücresinin farklı sıcaklıkları için elektrolit faz poansiyelinin membran, anot ve katot katalizör tabakalarda dağılımı ([A] 80 °C, [B] 70 °C, [C] 60 °C and [D] 50 °C)

Yakıt hücresinin farklı sıcaklıkları için elektrolit faz potansiyelinin membran, anot ve katot katalizör tabakalarda dağılımı Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Yakıt hücresinin sıcaklığı azaldıkça katot katalizöründe elektrolit faz potansiyelinin arttığı görölmektedir. Bunun sebebi membranın ve iyonemirin sıcaklık azaldıkça iletkenliğinin azalması ve dolayısıyla hidrojen protonlarının anottan katota doğru transferinin azalmasıdır.



Şekil 4.11. Yakıt hücresinin farklı bağıl nemleri için elektrolit faz poansiyelinin membran, anot ve katot katalizör tabakalarda dağılımı ([A] %100, [B] %90, [C] %80 and [D] %70)

Yakıt hücresinin farklı bağıl nemleri için elektrolit faz poansiyelinin membran, anot ve katot katalizör tabakalarda dağılımı Şekil 4.11’de gösterilmektedir. Bağıl nemin azalmasıyla yakıt hücresi sıcaklığının azalmasıdaki etkilerinin aynısını göstermektedir. Bunun sebebi iyonik iletkenliğin sadece sıcaklığa ve bağıl neme bağlı olmasıdır.

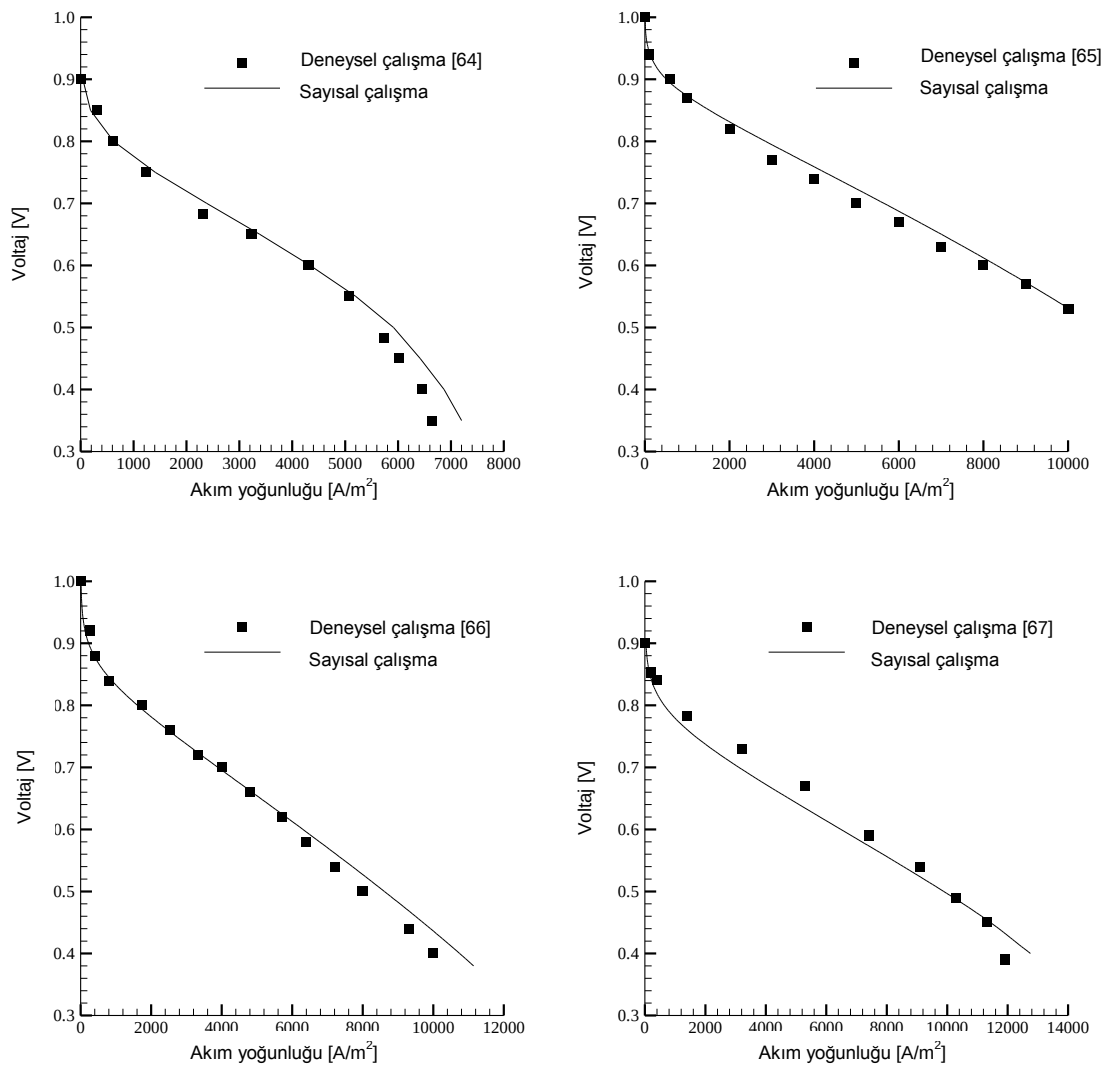


Şekil 4.12. Yakıt hücresinin farklı sıcaklıkları için hücredeki akım yoğunluklarının x yönündeki değişimleri ([A] 80 °C, [B] 70 °C, [C] 60 °C and [D] 50 °C)

Yakıt hücresinin farklı sıcaklıkları için hücredeki akım yoğunluklarının x yönündeki değişimleri Şekil 4.12’de gösterilmektedir. Sıcaklık arttıkça hücrede meydana gelen akım yoğunluğu artmaktadır. Bunun sebebi sıcaklık arttıkça elektronların kinetik enerjisi artmaktadır ve dolayısıyla daha hızlı bir şekilde elektronlar anottan katoda transfer edilmektedir. Lendler ile kanalın birleşim noktalarında akım yoğunluğunun daha fazla olduğu görülmektedir bunun sebebi ise bu noktalarda basınç çok fazla dolayısıyla elektronların konsantrasyonu burada artmaktadır.

### 4.3. Oluşturulan Sayısal Modelin Literatürdeki Deneysel Verilerle Karşılaştırılması

Oluşturulan sayısal modelin literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması Şekil 4.13’de gösterilmektedir [64-67]. Deneysel çalışmaların çalışma parametreleri tek tek sayısal modele uygulanmış ve sonuçlar elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere sayısal olarak elde ettiğimiz polarizasyon eğrileri ile deneysel verilerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu eğriler sayısal modelin deneysel verilerle doğrulandığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.13.Sayısal olarak elde edilen polarizasyon eğrilerinin deneysel verilerle karşılaştırılması

#### 4.4. Oluşturulan Sayısal Modelin Literatürdeki Mevcut Sayısal Modelle Karşılaştırılması

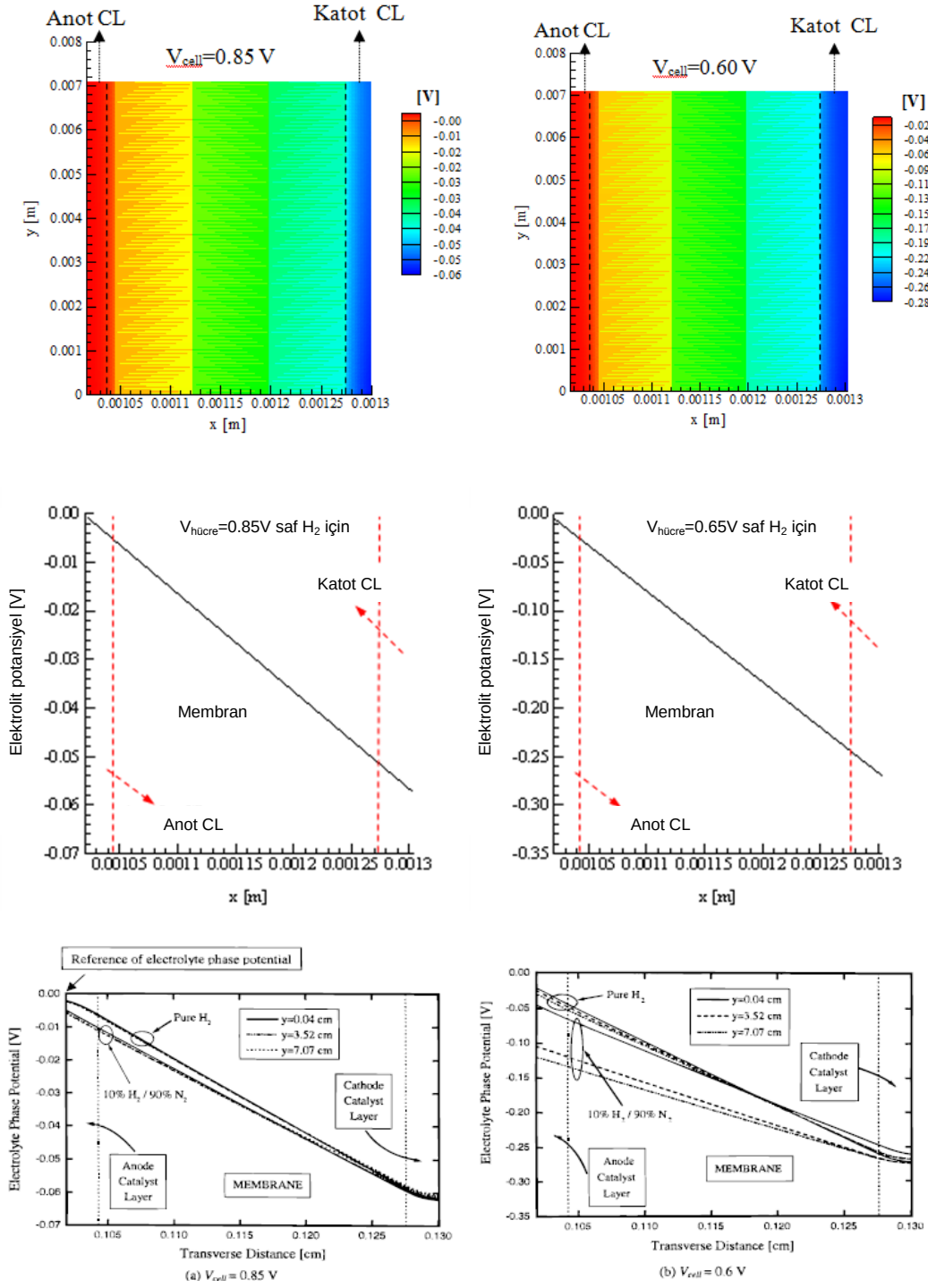
Farklı hücre voltajları için ( $V_{\text{cell}} = 0.85$  ve  $0.60$  V) anot/katot katalizör tabakalarında ve membrandaki elektrolit faz potansiyellerinin dağılımı Şekil 4.14’de gösterilmektedir. Elektrolit faz potansiyeli anot tarafında hidrojen için anot potansiyelinin sıfır olmasından dolayı yaklaşık sıfırdır. Şekilden de görüldüğü üzere, hücre voltajının  $0.85$ ’den  $0.6$  V’a düşürülmesi durumunda elektrolit faz potansiyeli katot yönünde artmaktadır.

Hücre voltajının  $0.6$  V olması durumunda hücreden daha çok akım çekilecek ve dolayısıyla bu üretilen akımla orantılı olan elektro-ozmotik sürüklenmeyle bu alan da daha fazla su ve hidrojen protonu katota doğru transfer edilecektir. Bu durum elektrolit faz potansiyelini artırırken, katot katalizöründe daha fazla suyun üretilmesinden dolayı oksijen transferinde sınırlamalara neden olacak ve katot katalizör tabakadaki aşırı gerilim artacaktır.

Şekil 4.15’de anot gaz difüzyon tabakası ve akış kanalındaki hidrojenin mol yüzdesinin dağılımı gösterilmektedir. Hidrojenin mol yüzdesi anot gaz difüzyon tabakası ve gaz kanalı boyunca girişten çıkışa doğru azalmaktadır. Hidrojen anot gaz kanalının girişinden sisteme verilirken gaz kanalında difüzyon tabakasına nüfuz ederek anot katalizör tabakaya kadar ulaşır ve burada üçlü faz sınırında hidrojen proton ve elektronlarına ayrılır.

Hidrojen protonu anottan katota membran boyunca transfer edilir ve katot üçlü faz sınırında oksijenle olan elektrokimyasal reaksiyon sonucu tüketilir. Dolayısıyla hidrojenin mol yüzdesi anot tarafında kanalın ve difüzyon tabakasının girişinden çıkışına doğru azalır. Her iki model sonucuna bakıldığında mol yüzdelerinin dağılımında benzerlik görülmektedir [68].

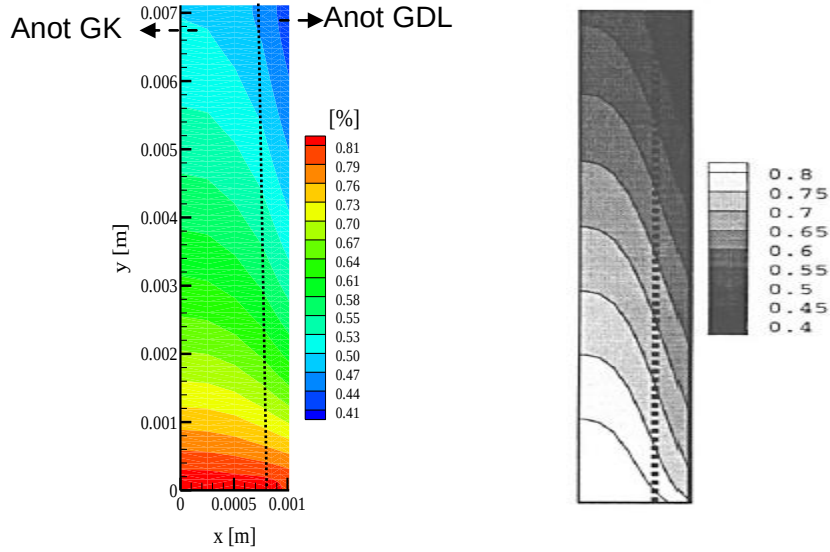




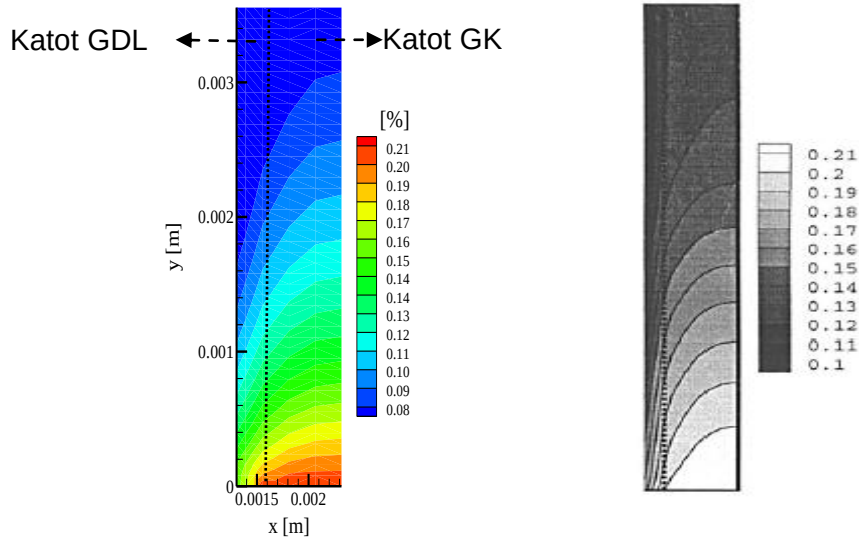
Şekil 4.14. Elektrolit faz potansiyelinin farklı hücre potansiyelleri için dağılımı ( $V_{cell} = 0.85 \text{ V}$  ve  $0.60 \text{ V}$ )

Şekil 4.16’da katot gaz kanalı ve gaz difüzyon tabakası boyunca oksijenin mol yüzdesinin dağılımı gösterilmektedir. Oksijen gaz difüzyon tabakası boyunca difüzyon ve taşınım ile transfer edilerek katotta aktif yüzey alanına gelir. Katotta üçlü faz sınırında elektrokimyasal

reaksiyon sonucu tüketilmesinden dolayı oksijenin mol yüzdesi katot girişinden çıkışına doğru difüzyon tabakasıda ve gaz kanalında azalmaktadır.

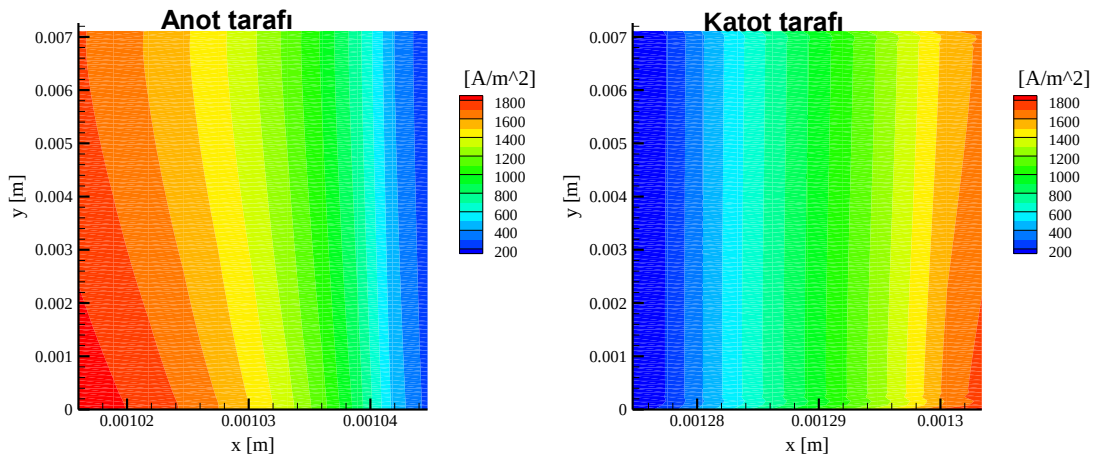


Şekil 4.15. Hidrojen mol yüzdesinin anot gaz kanalı ve gaz difüzyon tabakası boyunca dağılımı



Şekil 4.16. Oksijen mol yüzdesinin katot akış kanalı ve gaz difüzyon tabakası boyunca dağılımı

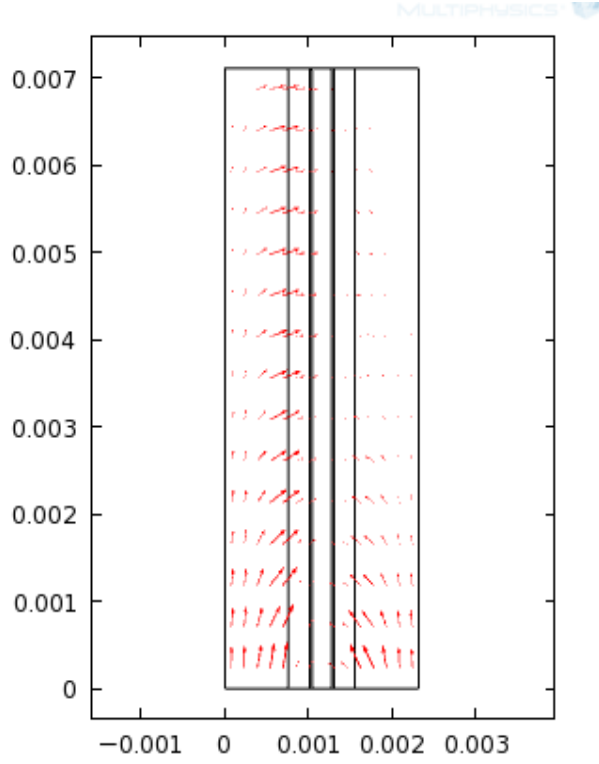
Katalizör tabaka hem iyonik iletkenliğe hem de elektronik iletkenliğe sahip bir komponenttir ve Şekil 4.17’den de görüldüğü üzere daha yüksek elektronik iletkenliğe sahip gaz difüzyon tabakalarına doğru elektron iletimi artmaktadır. Elektrot akım yoğunluğu katotta anoda göre biraz daha düşüktür. Bunun sebebi ise oksijen indirgenme reaksiyonunun hidrojen yükseltgenme reaksiyonuna göre daha yavaş gerçekleşmesidir.



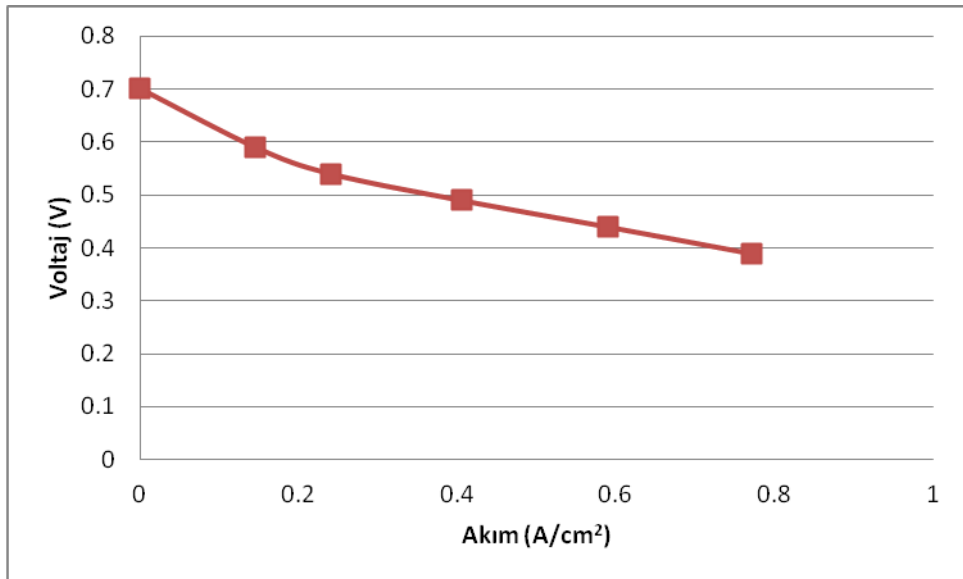
Şekil 4.17. Anot ve katot elektrotlarındaki akım yoğunluklarının dağılımı

H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>’nin gaz kanallarında ve gözenekli tabakalardaki difüzyon yoluyla akışları Şekil 4.18’de gösterilmektedir. Model de kuru hava katot gaz kanalı boyunca akmaktadır. Gaz kanalının girişinden verilen oksijen, su buharı (%0 mol yüzdesi) ve nitrojen gaz difüzyon tabakasından geçerek katot katalizör tabakaya difüze etmektedir.

Oksijen reaksiyon sonucu tüketilirken su oluşmaktadır ve difüzyon tabakası ve kanal boyunca oksijenin mol yüzdesi azalırken suyun mol yüzdesinde katot çıkışına doğru artmaktadır. Şekilden de oksijenin difüzyonunun çıkışa doğru azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi hem oksijenin gitgide tükeniyor olması ve oluşan suyun oksijen transportunu, gaz kanalı ve difüzyon tabakası boyunca sınırlıyor olmasıdır.



Şekil 4.18.  $H_2$  ve  $O_2$ 'nin gaz kanallarında ve gözenekli tabakalardaki difüzyon yoluyla akışları



Şekil 4.19. PEM tipi yakıt hücresinin deneysel performans eğrisi

50 cm<sup>2</sup> aktif yüzey alanına sahip PEM tipi yakıt hücresinin deneysel polarizasyon eğrisi Şekil 4.19'da görülmektedir. Performans testleri hücre çalışma sıcaklığının 160°C reaktant gazların basıncının 2 atm olduğu durum için gerçekleştirilmiştir.

#### 4.5 SOFC sentezi ile ilgili bulgular

Anot tabakası üretimi için kaplama tekniği olarak daldırma kaplama yöntemi kullanıldı ve kaplama işleminde daldırma sayısının ve daldırma süresinin kaplama kalınlığına etkileri belirlendi. Ön-sinterleme sonucu elde edilen tabakada çatlaklar kırıklar oluşmasa bile mukavemetinin düşük olduğu gözlenerek mukavemetini artırmak amacıyla ikinci bir sinterleme işlemi uygulanmıştır. Aynı zamanda sinterleme süresi uzatılarak daha iyi grain bağları oluşması ve böylece daha sağlam yapıların oluşması sağlandı.

Farklı dönme devirlerinde ve öğütme sürelerinde elde edilen anot tozu kullanılarak üretilen tabakaların tanecik boyutu belirlendi. NiO ve YSZ'nin istenilen tanecik boyutuna 400 rpm dönme devrinde ve 1 saat süreyle öğütülen anot tozundan üretilen tabakada yaklaşılmıştır. Ayrıca farklı sinterleme sıcaklıklarının yine tanecik boyutuna etkisi araştırıldı. Yapılan deneyler sonucunda mukavemeti ve yapısı en düzgün tabaka 1100-1250 °C sinterleme sıcaklık aralığında elde edildi.



4.19. Sinterlemeleri tamamlanmış olan anot numuneleri

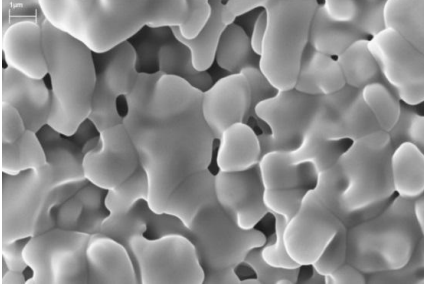
Elektrolit malzemesi için yapılan tüm çalışmalarda ki hedef porozite değerinin % 1 mertebesinde gözlemlenmesinin sağlanmasıydı. Bu amaçla özellikle SEM görüntülerinden faydalanılarak sıcaklığın tanecik boyutları ve grain bağlarına etkileri incelendi.



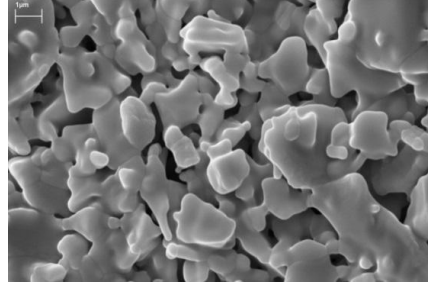
4.20. Sinterlemeleri tamamlanmış olan elektrolit numuneleri

Aşağıdaki sem görüntüleri incelenecek olursa eşit sürede öğütülmüş YSZ tozu ile hazırlanmış elektrolit için porozite değerlerinin 1350 ve 1500 °C'de daha az olduğu görülmektedir.

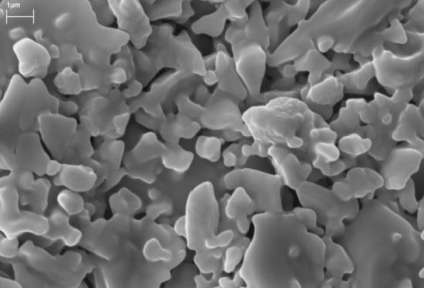
a) 1350°C



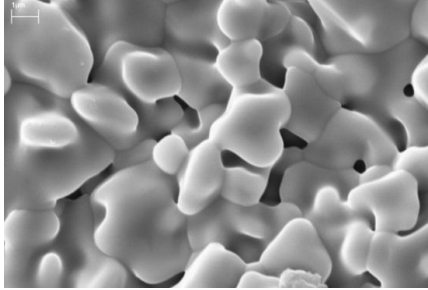
b) 1400°C



c) 1450°C

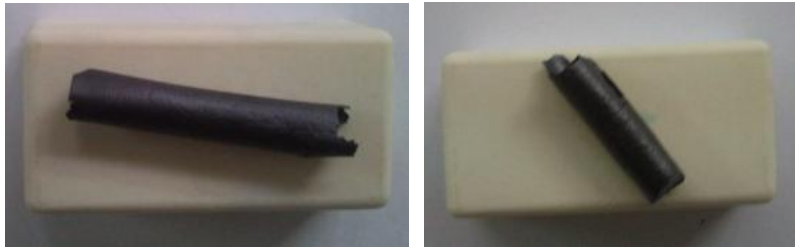


d) 1500°C



4.21. Farklı son sinterleme sıcaklıkları için elde edilen elektrolit kaplamalarının SEM görüntüleri

Katot denemeleri için aşağıdaki gibi sonuçlar alınmıştır. Katot için sinterleme sıcaklığında hemen hemen elektrolitle aynı olarak belirlenmiştir.



4.22 Sinterlemeleri tamamlanmış olan katot numuneleri

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu proje kapsamında polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi ve katı oksit yakıt hücresi ile ilgili araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

PEM yakıt hücresinin belirli çalışma koşulları altında çalışması durumunda sıcaklığın, bağıl nemin, reaktant basıncının, stokiyometrilerinin ve debilerinin hücre performansı üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaç için oluşturulan analitik ve sayısal modeller gerek deneysel gerekse de sayısal modellerle doğrulanmıştır. Bu çalışmaların sonucu olarak;

- Hücre çalışma sıcaklığının ve bağıl nemin PEM tipi yakıt hücresi performansı üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu ortaya konulmuştur. Sıcaklığın ve bağıl nemin artışıyla yakıt hücresi performansı artmaktadır.
- Reaktant stokiyometrisinin ve debisinin aktivasyon ve ohmik kayıplar üzerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı fakat konsantrasyon kayıplarını etkilediği görülmektedir. Reaktant stokiyometrisi ve debisindeki artış konsantrasyon kayıplarını azaltarak hücre performansını artırmaktadır.
- Reaktantların basıncının düşük aralıklarla değiştirilmesi aktivasyon ve ohmik kayıpları az da olsa pozitif yönde değiştirse de konsantrasyon kayıplarında çok etkili olmadığı görülmektedir.
- Sıcaklık ve bağıl nemin artışı elektrolit faz potansiyelini etkilemektedir. Ayrıca sıcaklığın artışı hücre içerisindeki akım yoğunluğu dağılımını artırmaktadır.

Katı oksit yakıt hücresi ile ilgili yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ise şu şekildedir:

- Anot tabakası için NiO ve YSZ'nin istenilen tanecik boyutuna 400 rpm dönme devrinde ve 1 saat süreyle öğütülmüş ve sinterlenerek mukavemet yönünden daha iyi olan tabaka üretilmiştir.
- Elektrolit malzemesi için porozite değerinin % 1 mertebesinde olması sağlanmıştır.
- Katot tabakası da imal edilmiş ve sinterleme sıcaklığının elektrolit tabakanınkiyle aynı olması gerektiği saptanmıştır.

Ayrıca bu araştırma projesinden 1 TÜBİTAK, 1 SANTEZ projesi çıkmış ve halen bu projeler Enerji Sistemleri Mühendisliği bünyesinde bulunan Hidrojen Teknolojileri Laboratuvar'ında sürdürülmektedir. Proje kapsamından " POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT HÜCRESİNDE ELEKTROLİT FAZ POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ" başlıklı 1 adet ulusal bildiri yapılmış ve bu bildiri Türkiye'de akademik camiada çok önemli bir yeri olan Ulusal Isı Bilimi Tekniği Kongresi'nde sunulmuştur.