



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HİDROJEN YAKIT PİLİ MEMBRAN ELEKTROT
BİLEŞKESİNİN TASARIMI VE YIĞINLARININ
İYİLEŞTİRİLMESİ**

**Kimya Müh. Hakkı Evren ERKAN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof. Dr. İsmail BOZ
Ağustos, 2009**

İSTANBUL

Bu çalışma 15/09/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. İsmail BOZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. M.Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 3043 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana her konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. İsmail BOZ'a

Yüksek lisans eğitimim boyunca hem deneysel çalışmalarımındaki yardımları hem de değerli dostlukları için, sevgili arkadaşlarım Gülşah ÖZALP ve İrem FIRTINA'ya,

Varlığıyla beni mutlu eden Nihan ALTIPARMAK'a,

Hayatım boyunca bana her konuda destek olarak bugün bulunduğum yere gelmemi sağlayan canım aileme, özellikle anne ve babama teşekkürü bir borç bilirim.

Ağustos, 2009

Hakkı Evren ERKAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	V
TABLO LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
SUMMARY	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1 YAKIT HÜCRELERİ	3
2.2 YAKIT HÜCRELERİNİN TÜRLERİ	4
2.3 POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİ (PEMYH)	7
2.3.1 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi Bileşenleri ve Özellikleri....	9
2.3.1.1 MEA (Membran Elektrot Bileşkesi) Birimi	9
2.3.1.2 Elektrot	11
2.3.1.3 Çift Kutuplu Tabaka (Bipolar Plate)	11
2.4 POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİNDE KULLANILACAK MEA HAZIRLAMA METOTLARI	12
2.4.1 Gaz Difüzyon Tabakası Esaslı Metot	12
2.4.2 Membran Esaslı Metot	13
2.5 POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ ÇALIŞMA VOLTAJİ VE POLARİZASYON (I-V) EĞRİLERİ	14
2.5.1 Yakıt Hücresi Tersinmezlikleri ve Voltaj Düşüş Sebepleri.....	15
2.5.1.1 Aktivasyon Kayıpları	15
2.5.1.2 Yakıt Geçişi ve Dahili Akımlar	17

2.5.1.3 Ohmik Kayıplar.....	17
2.5.1.4 Kütle Taşınımı ve Konsantrasyon Kayıpları.....	18
2.5.2 Yakıt Hücresi Tersinmezlikleri.....	18
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	19
3.1 MALZEME.....	19
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
3.1.2 Gaz Difüzyon Tabakalarının Hazırlanması ve Membran Elektrot Bileşkesinin (MEA) Oluşturulması.....	19
3.1.2.1 Katalizör Mürekkebinin Hazırlanması.....	19
3.1.2.2 Gaz Difüzyon Tabakalarının Hazırlanması.....	20
3.1.2.3 Membran Elektrot Bileşkesinin (MEA) Oluşturulması.....	21
3.1.3 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi Stokiyometri Hesabı.....	22
3.1.4 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresinde Bağlı Nem Hesabı.....	22
3.1.5 Faraday Kanunu.....	23
3.2 KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR.....	25
3.2.1 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi ve Test Ünitesi.....	25
3.2.2 Statik Optik Teleskop – Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Gonyometre).....	27
3.2.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	28
3.2.4 Yakıt Hücresi Yığın (Stack) Uygulaması.....	30
4. BULGULAR.....	34
4.1 POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ TEST ÜNİTESİ ÖLÇÜMLERİ.....	34
4.1.1 Standart MEA (Membran Elektrot Bileşkesi) Ölçümleri.....	35
4.1.2 Deneysel Çalışmalar Sonucunda Hazırlanan MEA'lara Ait Ölçümler .	39
4.1.2.1 Katalizör ve Mikroporoz Tabaka Miktarlarının Yakıt Hücresi Performansına Etkisi.....	39
4.1.2.2 Katalizör Yüklemesinin Yakıt Hücresi Performansına Etkisi.....	42
4.1.2.3 Mikroporoz Tabaka Yüklemesinin Yakıt Hücresi Performansına Etkisi	47
4.1.2.4 Sadece Katot Elektrotunda Mikroporoz Tabaka Yüklemesinin Hücre Performansına Etkisi.....	51

4.1.2.5 Gaz Difüzyon Tabakasının Yakıt Hücresi Performansına Etkisi	55
4.1.2.6 MEA (Membran Elektrot Bileşkesi) Hazırlama Metodunun Yakıt Hücresi Performansına Etkisi.....	58
4.1.2.7 Hazırlanan MEA'ların Performanslarının Karşılaştırılması	62
4.1.2.8 Bağlı Nemin Hücre Performansına Etkisi	64
4.1.2.9 Çalışma Sıcaklığının Yakıt Hücresi Performansına Etkisi	68
4.1.2.10 Kullanılan Oksitleyicinin Hücre Performansına Etkisi	72
4.2 STATİK OPTİK TELESKOP – OPTİK TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ....	76
4.3 ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS) ÖLÇÜMLERİ.....	79
4.4 YAKIT HÜCRESİ YIĞIN (STACK) UYGULAMASI ÖLÇÜMLERİ	84
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	89
5.1 POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ TEST ÜNİTESİ SONUÇLARI.....	90
5.1.1 Standart MEA Sonuçları.....	90
5.1.2 Deneysel Çalışmalar Sonucu Hazırlanan MEA Sonuçları.....	90
5.2 STATİK OPTİK TELESKOP – OPTİK TEMAS AÇISI ÖLÇÜM SONUÇLARI.....	97
5.3 EMPEDANS ÖLÇÜM SONUÇLARI	98
5.4 YIĞIN (STACK) UYGULAMASI SONUÇLARI.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	105

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Yakıt hücrelerinin genel gösterimi.....	3
Şekil 2.2	: Yakıt hücrelerinin türleri ve reaksiyonları	5
Şekil 2.3	: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi şematik gösterimi	8
Şekil 2.4	: Nafion membranın kimyasal yapısı	9
Şekil 2.5	: Grafit çift kutuplu tabaka	11
Şekil 2.6	: Gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanan	12
Şekil 2.7	: Katalizör tabakasının membrana aktarılmasının şematik gösterimi	13
Şekil 2.8	: Membran esaslı metot ile hazırlanan MEA.....	13
Şekil 2.9	: PEM yakıt hücresi teorik ve gerçek akım-voltaj karakteristiği.....	14
Şekil 3.1	: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi test ünitesi ve tek hücre	26
Şekil 3.2	: Tek hücre (single cell) elemanlarının şematik gösterimi	26
Şekil 3.3	: Electrochem Instruments (E4055) firmasına ait polimer elektrolit membran yakıt hücresi (single cell)	27
Şekil 3.4	: Hidrofobik bir yüzeyde, yüksek temas açısı değeri veren bir su damlası	28
Şekil 3.5	: Optik temas açısı ölçüm cihazı	28
Şekil 3.6	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçüm sistemi	29
Şekil 3.7	: Tasarlanan akış yolları (a) iğne tipi (b) paralel (c) serpantin.....	31
Şekil 3.8	: Tasarlanan akış yolları ve metal dış plakaların toplu gösterimi.....	32
Şekil 3.9	: Tasarlanan yakıt hücresi yığını (stack) (a) kapalı hali (b) açık hali.....	33
Şekil 4.1	: Standart MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri (60°C).....	36
Şekil 4.2	: Standart MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri (75°C)	36
Şekil 4.3	: Standart MEA'ya ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	37
Şekil 4.4	: Standart MEA'ya ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması	38
Şekil 4.5	: MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri.....	40
Şekil 4.6	: 2.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri.....	41
Şekil 4.7	: 1. ve 2. MEA'ya ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması	41
Şekil 4.8	: 1. ve 2.MEA'ya ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	42
Şekil 4.9	: 2. MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrisi.....	43
Şekil 4.10	: 3.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrisi.....	44
Şekil 4.11	: 2. ve 3. MEA karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri	45
Şekil 4.12	: 2. ve 3.MEA'ya ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması.....	46
Şekil 4.13	: Anotta 0,5 mg/cm ² , katotta 1 mg/cm ² mikroporoz tabaka yüklemesine sahip 2.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrisi	48
Şekil 4.14	: Anotta 1 mg/cm ² , katotta 1,5 mg/cm ² mikroporoz tabaka yüklemesine sahip 4. MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrisi	48
Şekil 4.15	: Anotta 2,5 mg/cm ² , katotta 3,5 mg/cm ² mikroporoz tabaka yüklemesine sahip 5. MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrisi	49
Şekil 4.16	: 2., 4. ve 5. MEA'nın karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri.....	50
Şekil 4.17	: 2., 4. ve 5. MEA'nın karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri	51
Şekil 4.18	: 5.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri.....	53

Şekil 4.19	: 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri.....	53
Şekil 4.20	: 5. ve 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri	54
Şekil 4.21	: 5. ve 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri.....	55
Şekil 4.22	: 7.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri	56
Şekil 4.23	: 8.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri.....	57
Şekil 4.24	: 7. ve 8. MEA'ya ait karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri	57
Şekil 4.25	: 7. ve 8.MEA'ya ait karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri.....	58
Şekil 4.26	: 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri.....	60
Şekil 4.27	: 9.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri.....	60
Şekil 4.28	: 6. ve 9.MEA'ya ait karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri	61
Şekil 4.29	: 6. ve 9.MEA'ya ait karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri.....	62
Şekil 4.30	: Hazırlanan MEA'ların karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri.....	63
Şekil 4.31	: Hazırlanan MEA'ların karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri	63
Şekil 4.32	: %51,6 bağıl nem değerinde, 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri	65
Şekil 4.33	: %74,1 bağıl nem değerinde 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri	65
Şekil 4.34	: %24,9 bağıl nem değerinde 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri	66
Şekil 4.35	: Farklı bağıl nem değerlerinde 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri	66
Şekil 4.36	: Farklı bağıl nem değerlerinde 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri	67
Şekil 4.37	: 55°C hücre sıcaklığında 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri..	69
Şekil 4.38	: 65°C hücre sıcaklığında 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri..	69
Şekil 4.39	: 75°C hücre sıcaklığında 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri..	70
Şekil 4.40	: 85°C hücre sıcaklığında 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri..	70
Şekil 4.41	: Farklı sıcaklık değerlerinde 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri	71
Şekil 4.42	: Farklı sıcaklık değerlerinde 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri	72
Şekil 4.43	: Oksitleyici olarak oksijen kullanılan denemeye ait tafel ve polarizasyon eğrileri	73
Şekil 4.44	: Oksitleyici olarak kuru hava kullanılan denemeye ait tafel ve polarizasyon eğrileri.....	74
Şekil 4.45	: Oksijen ve kuru havaya ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması .	74
Şekil 4.46	: Oksijen ve kuru havaya ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması	75
Şekil 4.47	: 1., 2., ve 3.MEA'ya ait katot gaz difüzyon tabakası temas açısı ölçüm fotoğrafları	77
Şekil 4.48	: 4., 5. ve 6.MEAya ait katot gaz difüzyon tabakası temas açısı ölçüm fotoğrafları	77
Şekil 4.49	: 7., 8., ve 9.MEA'ya ait katot gaz difüzyon tabakası temas açısı ölçüm fotoğrafları	77
Şekil 4.50	: Sisteme göre modellenmiş eşdeğer elektrik devresi.....	79
Şekil 4.51	: Katalizör ve mikroporoz tabaka miktarlarının hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri.....	81
Şekil 4.52	: Katalizör yüklemesinin hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri	81

Şekil 4.53	: Mikroporoz tabaka yüklemesinin hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri.....	82
Şekil 4.54	: Sadece katot elektrotunda mikroporoz tabaka yüklemesinin hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri.....	82
Şekil 4.55	: Gaz difüzyon tabakasının hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri	83
Şekil 4.56	: MEA hazırlama metodunun hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri	83
Şekil 4.57	: İğne tipi akış yoluna ait polarizasyon eğrisi.....	85
Şekil 4.58	: Paralel akış yoluna ait polarizasyon eğrisi	85
Şekil 4.59	: Serpantin akış yoluna ait polarizasyon eğrisi	86
Şekil 4.60	: Farklı akış yollarına ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi.....	86
Şekil 4.61	: Farklı akış yollarına ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi.....	87

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Yakıt hücrelerinin anot ve katot kısmında meydana gelen tepkimeler	6
Tablo 2.2	: Yakıt hücrelerinin kullandıkları elektrolit, elektrolitteki mobil iyon, katalizör, çalışma sıcaklığı, güç yoğunluğu, yakıt ve verimleri yönünden karşılaştırılması	7
Tablo 3.1	: Nafion membran türlerinin özellikleri	21
Tablo 3.2	: 75°C sıcaklıktaki bir sistemin % bağıl nem miktarları.....	23
Tablo 4.1	: Standart MEA performans değerleri	38
Tablo 4.2	: Katalizör ve mikroporoz tabaka miktarlarının hücre performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması	39
Tablo 4.3	: Katalizör yüklemesinin hücre performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması	43
Tablo 4.4	: Mikroporoz tabaka yüklemesinin hücre performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması	47
Tablo 4.5	: Sadece katot elektrotunda mikroporoz tabaka yüklemesinin yakıt hücresi performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması	52
Tablo 4.6	: Gaz difüzyon tabakasının yakıt hücresi performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması	56
Tablo 4.7	: MEA hazırlama metodunun yakıt hücresi performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması	59
Tablo 4.8	: Bağıl nemin hücre performansına etkisi deney seti	64
Tablo 4.9	: Çalışma sıcaklığının yakıt hücresi performansına etkisi deney seti.	68
Tablo 4.10	: Oksitleyicinin hücre performansına etkisi deney seti	73
Tablo 4.11	: Hazırlanan MEA'ların katot gaz difüzyon tabakalarına ait ortalama temas açıları	76
Tablo 4.12	: Hazırlanan MEA'ların, oluşturulan eşdeğer devre modeline göre empedans sonuçları	80
Tablo 4.13	: Yığın (stack) uygulaması deneylerinin performansları.....	88

ÖZET

HİDROJEN YAKIT PİLİ MEMBRAN ELEKTROT BİLEŞKESİNİN TASARIMI VE YIĞINLARININ İYİLEŞTİRİLMESİ

Yakıt pili teknolojisi, çevreye zararlı fosil yakıtların yerine öne çıkan en önemli alternatif enerji üretim sistemidir. Bunun başlıca sebepleri; yüksek enerji verimleri, çok çeşitli yakıt (esas olarak hemen hepsi hidrojen veya dolaylı hidrojen kaynağıdır; metanol, etanol vb.) seçeneklere sahip olmaları ve çevreye çok duyarlı olmaları olarak gösterilebilir. Çalışmamız kapsamında hazırladığımız MEA (Membran Elektrot Bileşkesi) yapısı yakıt pilinin ‘kalbi’ olarak da nitelendirilebilir. Bu yapı temel olarak 3 ana kısımdan oluşmaktadır; anot, katot ve elektrolit membran. Anotta, hidrojen ve su katalizör vasıtasıyla proton ve elektrona dönüştürülür. Protonlar membran üzerinden katot tarafına geçerken, elektronlar dış devre üzerinden akarlar. Katotta ise proton ve elektronlar oksijen ya da kuru havanın etkisiyle suya indirgenirler. PEM (Proton Elektrolit Membran) yakıt pilleri için kullanılan en uygun katalizör karbon destek üzerine Pt katalizörüdür. Tez çalışması kapsamında, ticari olarak da yaygın biçimde kullanılan, bu katalizör kullanılmıştır.

MEA yapısını birleştirmek için katalizör kaplı membran yöntemi kullanılmıştır. Bu işlem sıcak baskı cihazıyla gerçekleştirilmiştir. MEA yapısını oluşturmak ve bu yapıyı birleştirmek çok hassas bir süreçtir. İstenen sonuçlara ulaşmak için pek çok parametrenin (nem, sıcaklık, basınç vb.) optimizasyonunu sağlamak gerekmiştir. Çalışma kapsamında, gerekli parametrelerin optimizasyonu sağlanmış, literatürde yapılan çalışmalarda bulunan sonuçlara yakın performans gösteren MEA yapıları oluşturulmuştur. Bunun yanısıra, bir yakıt hücresi yığını tasarımı yapılmış ve tasarlanan farklı yapıdaki akış yollarının performans testleri, karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

SUMMARY

DESIGN OF HYDROGEN FUEL CELL MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY AND OPTIMIZATION OF STACKS

Fuel cell technology seems to be the most important alternative energy production system against harmful fossil fuel technologies. Higher energy efficiencies, having various fuel options as hydrogen source and being sensitive to environment can count as the main reasons for that situation. Our main thesis subject, MEA (Membrane Electrode Assembly) structure, can be described as ‘the hearth of fuel cell’. MEA consists of 3 major components; anode, cathode and electrolyte membrane. At the anode, hydrogen and water are transformed to protons and electrons by catalyst layer. Protons are conveyed to cathode by membrane at which proton is reacted with oxygen at the surface of cathode. Meanwhile, electrons which could not penetrate in membrane, flows on outer circuit. At the cathode side, protons and electrons are reduced to water by the oxygen or dry air. The most proper catalyst for PEM (polymer electrolyte membrane) fuel cells is Pt on carbon support. In our thesis project, this catalyst is used as which generally used in commercial applications.

We used catalyst coated membrane method to associate MEA structure. This process was performed by hot press device. It is a very sensitive process to compose and associate a new MEA structure. We have to optimize too many parameters as humidity, temperature, pressure etc. to reach desirable results. In our thesis project, the optimization of important parameters was ensured and we composed MEA structures which have comparable energy efficiencies in view of literature. In addition, a fuel cell stack design was made and the performance tests of different flow fields were investigated by comparative.

1. GİRİŞ

Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi elektrokimyasal reaksiyonlarla doğrudan elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Özellikle yüksek verimliliğe sahip olmaları, çevreye daha duyarlı teknolojiye sahip olmaları ve çok çeşitli yakıt kaynaklarını (hemen hepsi hidrojen ve dolaylı hidrojen kaynağı olarak da metanol, etanol, formik asit vb.) kullanabilme avantajına sahiptirler. Ayrıca; küresel ısınma, temiz bir çevrede yaşama duyarlılığı, fosil yakıt kaynaklarının tükenmeye yüz tutması ve var olan kaynakların politik olarak kararsız bölgelerde bulunması gibi olumsuzluklar da yakıt pili teknolojisinin alternatif enerji üretim sistemi olarak öne çıkmasına sebep olmaktadır.

Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt pilleri, yakıt olarak hidrojen kullanmaları dolayısıyla diğer yakıt pili çeşitlerinden ayrılırlar. Direkt olarak hidrojen kullanımı hem verimi yükseltmekte hem de diğer yakıt pili türlerine göre çevreye daha az zarar vermektedir. Sistem atığı olarak sadece su ve çalışma sırasındaki enerji kayıplarından kaynaklanan bir miktar ısı mevcuttur.

Yakıt pilleri anot, katot ve elektrolitli membrandan meydana gelmektedir. Yakıt pilinin anot tarafının üst kısmından giriş yapan hidrojen, anotta kullanılan katalizörün yüzeyinde meydana gelen bir elektrokimyasal reaksiyon sonucunda proton ve elektronuna ayrılır. Her hidrojen atomu bir proton ve bir elektrondan meydana gelmektedir. Protonlar katalizör yüzeyinden membrana doğru hareket ederler ve membran aracılığı ile katota geçerler. Elektronlar ise membran yüzeyinden geçemedikleri için dışarıdan dolaşarak bir devre meydana getirirler ve böylece doğrusal akım meydana getirerek katota ulaşırlar. Burada, anot tarafından geçen protonlar, katot tarafından beslenen oksijen ve katota ulaşan elektronların meydana getirdiği reaksiyon sonucu su oluşur. Oluşan su, oksijen fazlası ile birlikte dışarı atılır. [1]

PEM yakıt pillerinde, platin esaslı elektrokatalizörler kullanılmaktadır. Platinin ve membranın yüksek maliyetlerinden dolayı yaygın kullanım engellenmektedir. Pahalı olan platinin daha az kullanımını sağlamak için yüzey alanı geniş destek maddeler üzerine platin parçacıklarının homojen bir şekilde dağılımı sağlanmalıdır. Bu şekilde hazırlanan katalizörlerin, saf platine göre daha yüksek yüzey alanına ve katalitik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir. Bu tez çalışmasında da aktif karbon destek üzerine platin esaslı ticari katalizör kullanılmıştır.

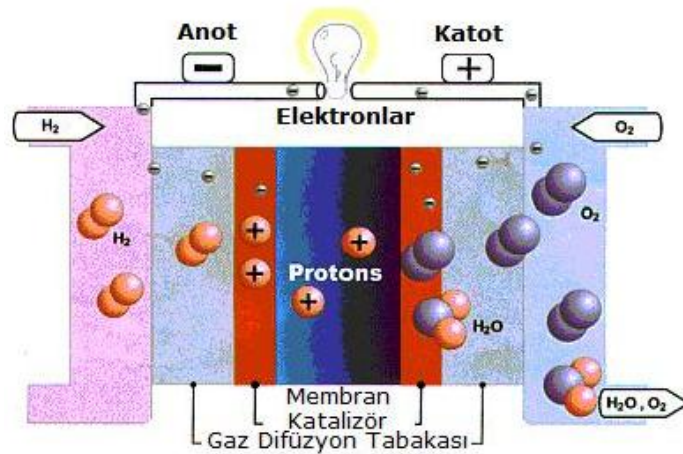
Genel kısımlarda, tez konusuyla ilgili olarak yakıt pilleri ve çeşitleri, polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pilleri ve bileşenleri, membran elektrot bileşkesinin (MEA) hazırlanması ve tasarımı, PEM yakıt pili çalışma voltajı ve çoklu yakıt pili uygulamalarının (yığınlarının) tasarımı ve çalışma voltajı hakkında genel bilgi verilmiştir. Malzeme ve yöntem kısmında ise, tezde kullanılan malzemeler, analiz yöntemleri ve cihazlar hakkında bilgi verilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında, kullanılan ticari Pt/C katalizörler mürekkep haline getirilmiş ve katalizör tabakaları oluşturulmuştur. Daha sonra gaz difüzyon tabakaları ve hazırlanmış olan katalizör tabakalarının arasına membran konularak hazırlanan MEA yapıları, yakıt pili test ünitesinde analiz edilerek performans eğrileri oluşturulmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren, elektrokimyasal enerji dönüşüm sistemleridir. Yakıt hücreleri anot, katot ve elektrolit membrandan meydana gelmektedirler. Elektrik enerjisi; anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar sonucunda oluşan potansiyel fark sayesinde üretilmektedir. Yakıt hücreleri, yüksek verimlilik ile bütün standartların belirttiği emisyonların çok altında çalışmaktadırlar. Çalışmaları pil gibidir, fakat sürekli bir yakıtla beslenmeye ihtiyaçları vardır. Yakıt hücrelerinde pek çok yakıt-oksitleyici kombinasyonu mümkündür. Örneğin hidrojen yakıt hücresinde yakıt olarak hidrojen; oksitleyici olarak da oksijen veya kuru hava kullanılır. Hidrojen sisteme saf halde gönderilmek zorunda değildir. Başka gazlarla karışım halinde (CO_2 , N_2 ve CO gibi) olabileceği gibi; doğalgaz, CH_4 (metan) gibi hidrokarbonların, hatta CH_3OH (metanol) gibi sıvı hidrokarbonların içerisinde de bulunabilir. Yakıtlar bazen doğrudan bazen de bir ara işleyici ile hidrojene çevrilerek sisteme gönderilmektedirler. Oksitleyici olarak, klor ve klor dioksit de kullanılmaktadır. Yakıt, hücrenin anot kısmına; oksitleyici ise hücrenin katot kısmına beslenmektedir. [1]



Şekil 2.1: Yakıt hücrelerinin genel gösterimi [2]

Yakıt hücreleri, hareketli parçalara sahip olmadıkları için geleneksel enerji çevrim sistemlerinden çok daha kompakt yapılı, sessiz ve güvenilirlerdir.

Diğer avantajlarını sıralamak gerekirse:

- Gürültü ve çevre kirliliğine sebep olmazlar.
- Farklı yakıtlarla çalışabilirler.
- Enerji üretim verimleri oldukça yüksektir.
- Çevreye saygılı teknolojiye sahiptirler.
- Yan ürün olarak oluşan ısı geri kazanılabilir.
- Uzun ömürlüdürler.

Dezavantajları ise:

- Gelişimleri için yüksek teknolojiye ihtiyaç vardır.
- Üretim ve araştırmaları pahalıdır.
- Hidrojen, metanol gibi yakıtların dağıtım altyapıları iyi değildir.
- Seri üretimleri henüz gerçekleşmemiştir.
- Kullanım ömürleri sistem içinde kullanılan maddelere bağlıdır.

şeklinde sıralanabilir. [3]

2.2 YAKIT HÜCRELERİNİN TÜRLERİ

Yakıt hücrelerini kullandıkları yakıt türüne, çalışma sıcaklıklarına ve elektrolit sistemlerine göre sınıflandırmak mümkündür.

Yakıt pilleri kullandıkları elektrolite göre;

- Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMFC)
- Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC)
- Alkali yakıt hücresi (AFC)
- Katı oksit yakıt hücresi (SOFC)
- Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)
- Erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC)

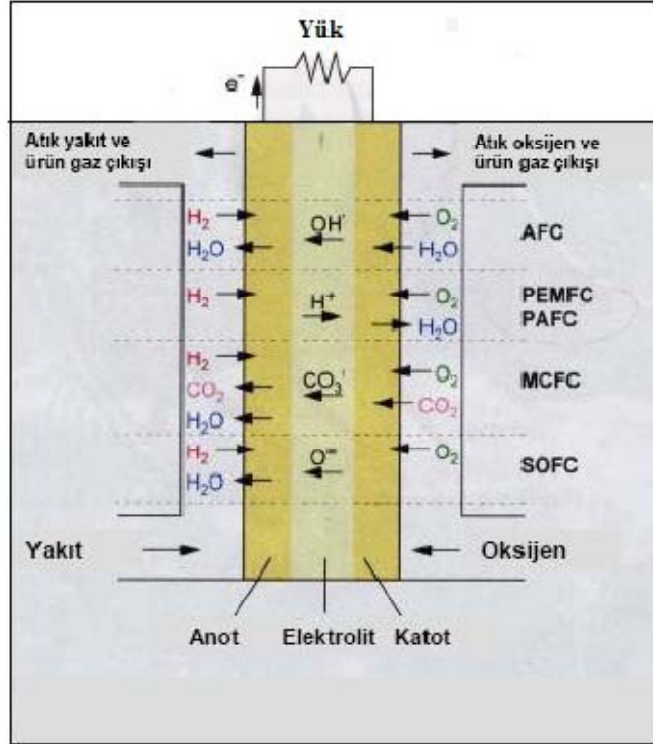
Çalışma sıcaklıklarına göre;

- Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri (25-100°C)
- Orta sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri (100-500°C)
- Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri (500-1000°C)

Kullandıkları yakıt ve oksitleyici cinsine göre;

- Katı yakıtlı (kömür, hidritler vb.)
- Sıvı yakıtlı (alkol, hidrokarbonlar vb.)
- Gaz yakıtlı (hidrojen, kuru hava, oksijen, amonyum vb.)

şeklinde sınıflandırılırlar.



Şekil 2.2: Yakıt hücrelerinin türleri ve reaksiyonları [4]

Tablo 2.1: Yakıt hücrelerinin anot ve katot kısmında meydana gelen tepkimeler [5]

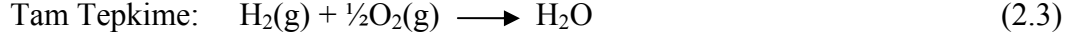
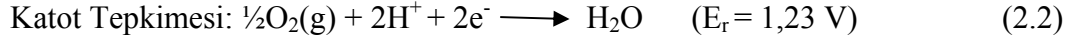
Yakıt Hücresi Türü	Anot Tepkimesi	Katot Tepkimesi	Tam Tepkime
Alkali Yakıt Hücresi (AFC)	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}(\text{aq})$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMFC)	$\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)	$\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}^{2-}$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Tablo 2.2: Yakıt hücrelerinin kullandıkları elektrolit, elektrolitteki mobil iyon, katalizör, çalışma sıcaklığı, güç yoğunluğu, yakıt ve verimleri yönünden karşılaştırılması [5]

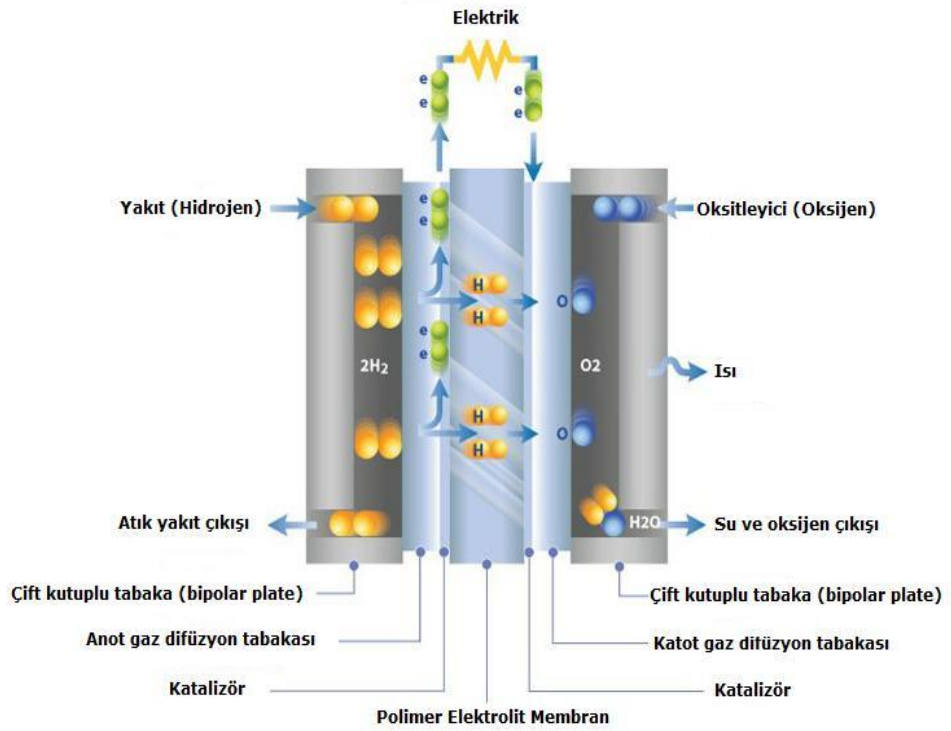
Yakıt Hücresi Türü	Membran	Mobil İyon	Katalizör	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Güç Yoğunluğu (W/kg)	Yakıt	Verim
Alkali Yakıt Hücresi (AFC)	Bazik çözeltiler (KOH, NaOH)	OH ⁻	Nikel, Gümüş	100-250	35-105	H ₂	35-50%
Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMFC)	Nafion	H ⁺	Platin	60-80	350-1500	H ₂	35-50%
Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)	Nafion	H ⁺	Platin	60-80	30-40	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH	25-40%
Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)	Fosforik asit (H ₃ PO ₄)	H ⁺	Platin	150-220	120-180	H ₂	35-50%
Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)	Eriyik alkali karbonatlar (Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃)	CO ₃ ²⁻	Nikel	600-700	30-40	H ₂ , CO	45-60%
Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)	Seramikler (CeO ₂)	O ²⁻	Zirkonyum	500-1000	15-20	H ₂ , CO, CO ₄	45-60%

2.3 POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİ (PEMYH)

PEMYH'nde elektrolit olarak iyi proton iletkenliğine sahip, katı iyon değiştiricili polimerik membran (Nafion) kullanılmaktadır. Bu tür yakıt hücrelerinde yapı içinde sadece sıvı olarak, meydana gelen reaksiyonlar sonucunda oluşan, su bulunduğu korozyon sorunu minimumdur. Hücrenin yüksek performans ile çalışabilmesi için de yapıda oluşan suyun kontrolü çok önemlidir. Membranın sağlıklı bir şekilde çalışması için ıslak olması gerekmektedir. Bu yüzden yapıdaki suyun buharlaşma hızının, oluşma hızından yüksek olmaması gerekmektedir. Bu dengenin sağlanabilmesi için çalışma sıcaklığı genellikle 100°C'nin altında tutulmakta ve tipik çalışma sıcaklığı olarak 60-80°C tercih edilmektedir. Bu tür hücrelerde yakıt olarak zengin H₂ gazı kullanılmaktadır.



Hücre içinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimeler, elektrokatalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. Hücreye anot kısmından beslenen hidrojen gazı katalizör yüzeyinde proton ve elektronuna ayrılmaktadır. Protonlar, polimer elektrolit membran içinden geçerek, oksijen veya kuru hava ile reaksiyon vermek üzere, katot elektrotuna geçerler. Elektronlar ise membrana nüfuz edemedikleri için dış devre üzerinden akarak katot elektrotuna ulaşırlar. Katot katalizörü üzerinde de protonlar ve oksijen ya da kuru hava ile reaksiyona girerler. Meydana gelen reaksiyonlar sonucunda oluşan su molekülleri de oksijen fazlası ile birlikte sistemden dışarı atılır. Bütün bu eş zamanlı reaksiyonların sonucu olarak da, elektronların dış devre üzerinden akması ile birlikte, doğrusal elektrik akımı elde edilir. Hesaplamalar sonucunda bulunan teorik hücre potansiyeli ise 1,23V'tur.



Şekil 2.3: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi şematik gösterimi [6]

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin diğer yakıt hücrelerine göre avantajları;

- Yüksek güç yoğunluğuna sahip olmaları
- Serbest korozif sıvı içermeyişleri
- Hücre imalinin basit olması
- Uzun çalışma sürelerine sahip olmaları olarak sayılabilir.

2.3.1 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi Bileşenleri ve Özellikleri

2.3.1.1 MEA (Membran Elektrot Bileşkesi) Birimi

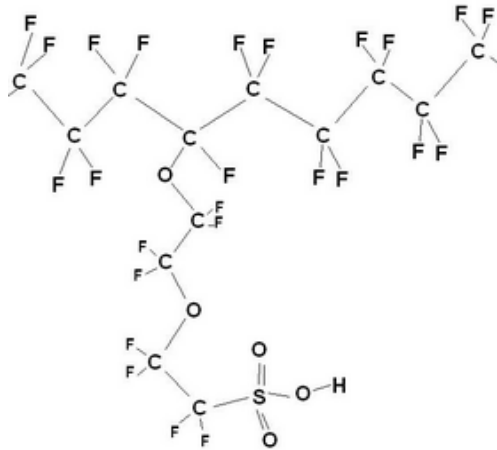
Membran elektrot bileşkesi birimi 3 ana kısımdan meydana gelmektedir.

- 1) Membran
- 2) Katalizör tabakaları
- 3) Gaz difüzyon tabakaları (GDL)

Membran: PEMYH sistemi içinde kullanılan membranlar;

- Yüksek proton iletkenliğine sahiptirler.
- Yakıt ve oksitleyicinin karışmasına engel olurlar.
- Mekanik ve ısı dayanıma sahiptirler.

Membranın yüksek proton iletkenliğini sağlaması için yeterli miktarda nem içeriğine sahip olması gerekir. Kullanılan membranlar perflorokarbon-sülfonik asit iyonomer yapısındadırlar. Bu yapılarından dolayı protonların üzerlerinden geçmelerine izin verirler. En yaygın kullanılan membranlar, DuPont firmasının ürettiği Nafion membranlardır. [1]



Şekil 2.4: Nafion membranının kimyasal yapısı [7]

Katalizör tabakaları: PEMYH sistemlerinde, hem hidrojenin oksidasyonu hem de oksijenin indirgenme reaksiyonları için kullanılan katalizörler platin esastır. Hücrede meydana gelen potansiyel kayıplarını azaltmak için, hücreye gelen reaktan gazların katalizör tabakasına daha iyi nüfuz etmesi gerekmektedir. Bunu sağlayabilmek için olabildiğince ince katalizör tabakası kullanılmalı ve katalizörün metal aktif yüzey alanı artırılmalıdır. Bu yüzden platin partikülleri olabildiğince küçük tutulmalıdır. Daha büyük yüzey alanlarına sahip olmak için genelde karbon destek üzerine, değişik oranlarda platin içeren Pt/C katalizörler kullanılmaktadır. Katalizör tabakaları da bu katalizörlerin çeşitli çözücüler ve Nafion çözeltisi ile mürekkep haline getirilmesi ile oluşturulurlar.

Gaz difüzyon tabakaları: Bu tabaka, katalizör tabakası ile çift kutuplu tabaka arasında yer almaktadır. Doğrudan elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine dahil olmasa da yakıt hücresi açısından çok önemli fonksiyonlara sahiptir.

- Reaktanların akış bölgesinden katalizör tabakasına geçmesini sağlar.
- Reaksiyonlar sonucunda oluşan suyun katalizör tabakasından akış kanallarına geçmesini sağlar.
- Mekanik olarak dayanıklıdır.
- Elektronik ve ısı iletkenliği vardır.

Gaz difüzyon tabakalarının yapımında karbon fiber esaslı malzemeler kullanılmaktadır. En çok kullanılan malzemeler ise karbon fiber kağıtlar ile karbon kumaşlardır. Bu malzemeler, sistemde oluşan suyun daha rahat bir şekilde dışarı atılmasını sağlamak amacıyla, hidrofobik bir malzeme olan PTFE (politetrafloroetilen) ile muamele edilirler.[1]

Gaz difüzyon tabakası üzerine kaplanan mikroporoz tabaka (MPL) ise anot ve katot kısımlarında hidrofobik yapı sağlar. Böylece suyun difüzyon tabakasından giriş ve çıkışına etki edilerek, iyi bir elektriksel iletkenlik sağlanmış olur. Bu tabaka karbon veya grafit parçalarından, bağlayıcı olarak da teflon çözeltisinden (PTFE) oluşmaktadır. MPL yapısı sayesinde gözeneklerde küçülme meydana gelir. Küçük gözenekler, komşu

katalizör tabakası ile elektriksel iletkenliğin gelişmesine yardımcı olurlar. Özellikle katot tarafında, PTFE'nin kazandırdığı hidrofob özellik sayesinde oluşan su etkili bir şekilde katalizör tabakasından difüzyon ortamına gider. [5]

2.3.1.2 Elektrot

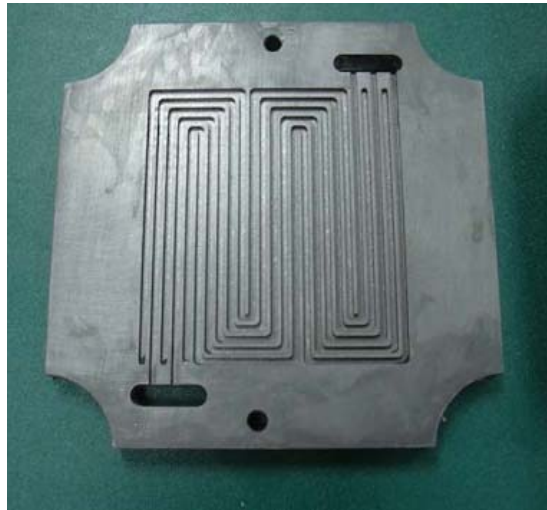
Yakıt hücresi elektrotu; iyonomer membran tabakası ile gözenekli, elektriksel iletkenliğe sahip olan substrat (karbon kumaş ya da karbon kağıt) tabakası arasında yer alan ince tabakadır. Hücre içinde meydana gelen reaksiyonlar katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir ve katalizör tabakası da bu bölgede yer almaktadır. Kısaca; yakıt hücresinde reaksiyonların gerçekleştiği kısımdır. [1]

2.3.1.3 Çift Kutuplu Tabaka (Bipolar Plate)

Yakıt hücresi sisteminde kullanılan çift kutuplu tabakanın görevleri;

- Üzerinde bulunan akış kanalları vasıtasıyla, yakıt ve oksitleyicinin hücre içindeki dağılımını sağlamak
- Hücre içindeki su yönetimini sağlamak
- Oluşan akımın hücreden taşımını sağlamak
- Hücre içindeki ısı dağılımını yönetmek olarak sayılabilir

Çift kutuplu tabaka, metal malzemelerden de yapılabildiği gibi; yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip grafit malzemesinden de yapılmaktadır. Dış kaplamasında ise altın ve gümüş gibi değerli metaller kullanılmaktadır. [5]



Şekil 2.5: Grafit çift kutuplu tabaka [8]

2.4 POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİNDE KULLANILACAK MEA HAZIRLAMA METOTLARI

PEMYH sistemini oluşturan en önemli eleman MEA'dır (membran elektrot bileşkesi). MEA hazırlamada kullanılan katalizör mürekkebinin, karbon kağıdı ya da karbon kumaşı üzerine yüklenmesinde genel olarak iki önemli metot öne çıkmaktadır.

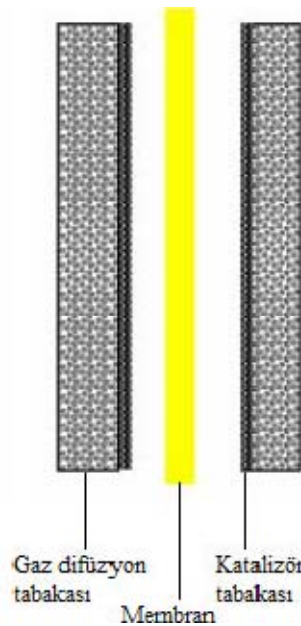
- Püskürtme metodu
- Sıyırma metodu

MEA yapısı hazırlanırken, katalizör tabakasının yüklendiği yer açısından iki farklı metot uygulanmaktadır.

- Gaz difüzyon tabakası esaslı metot
- Membran esaslı metot

2.4.1 Gaz Difüzyon Tabakası Esaslı Metot

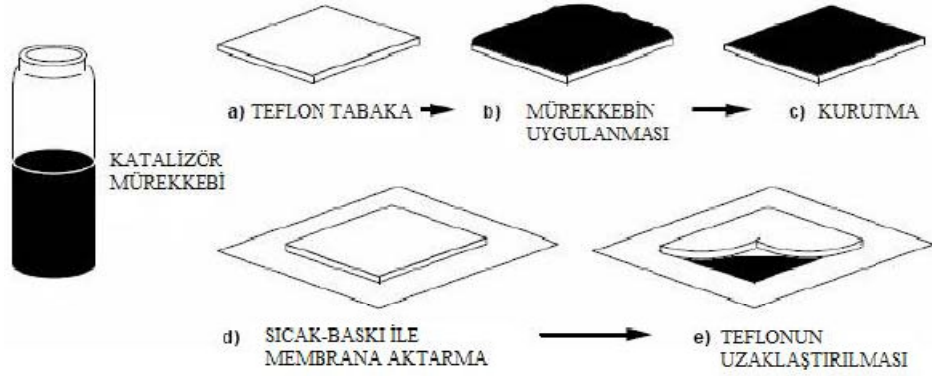
Bu metot; hazırlanan katalizör mürekkebinin doğrudan gaz difüzyon tabakası üzerine yüklenmesi esasına dayanmaktadır. Metodun en büyük avantajı; katalizör mürekkebinin kolay bir şekilde yüklenmesine olanak sağlamasıdır. Yükleme işlemi fırça ile sürme, püskürtme ve kazıma teknikleriyle yapılmaktadır. [9]



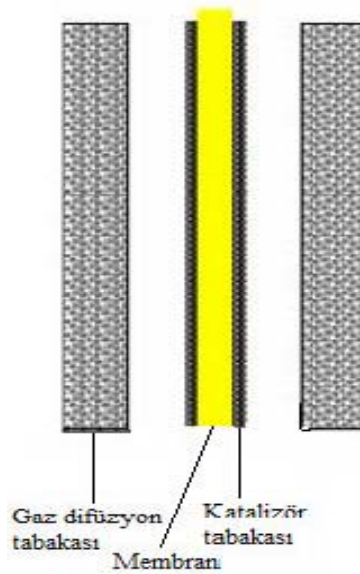
Şekil 2.6: Gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanan MEA [5]

2.4.2 Membran Esaslı Metot

Bu metot literatürde CCM (katalizörle kaplanmış membran) metodu olarak adlandırılmaktadır. Katalizör mürekkebinin doğrudan membran üzerine yüklenmesi esasına dayanmaktadır. Yükleme işlemi püskürtme ya da fırça ile sürme teknikleri ile uygulanmaktadır. Kullanılan bir başka teknik ise; katalizör mürekkebinin önce bir teflon yaprak üzerine sürülüp, kurutulduktan sonra sıcak-baskı uygulanarak, katalizör tabakasının membran üzerine aktarılması esasına dayanmaktadır. Katalizör mürekkebinin teflon yaprağa aktarılması ise ipek baskı tekniği ile gerçekleştirilir. Son olarak da katalizör tabakası ile yüklenen membran, iki gaz difüzyon tabakası arasına yerleştirilerek, tekrar sıcak-baskı işlemi uygulanır ve böylece MEA yapısı oluşturulur.



Şekil 2.7: Katalizör tabakasının membrana aktarılmasının şematik gösterimi [5]

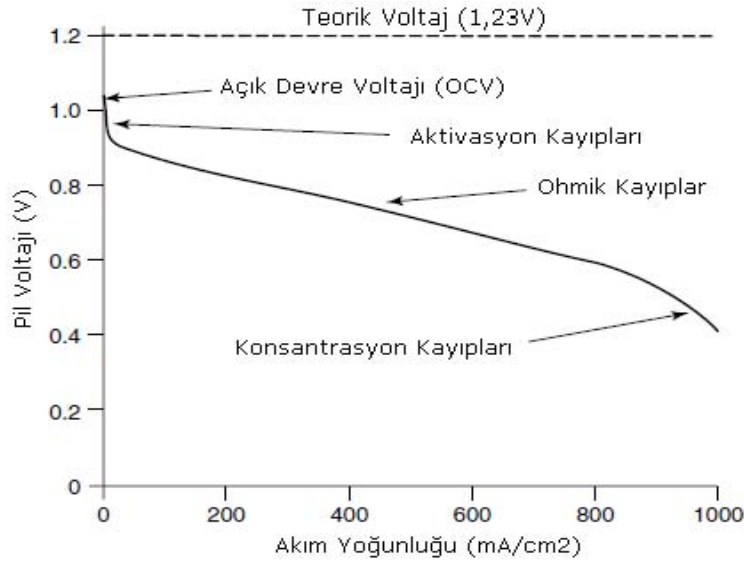


Şekil 2.8: Membran esaslı metot ile hazırlanan MEA [5]

2.5 POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ ÇALIŞMA VOLTAJİ VE POLARİZASYON (I-V) EĞRİLERİ

Voltaj (gerilim) ile akım yoğunluğu arasında çizilen eğri polarizasyon (kutuplaşma) eğrisi olarak adlandırılmaktadır. Yakıt hücreleri için teorik olarak hesaplanan çalışma voltajı değeri ile pratikte elde edilen değer birbirinden oldukça farklıdır. Yakıt hücresi çalıştığında elde edilen voltajın, teorikteki değerden epeyce küçük olduğu görülür. Akım yoğunluğuna karşı pil voltaj grafiğinde (I-V eğrisi) göz önüne alınması gereken noktalar şunlardır:

- Açık devre voltajı teorik voltajdan küçüktür.
- İlk başta voltajda hızlı bir düşüş meydana gelmektedir.
- Daha sonra voltaj doğrusal ve daha yavaş düşmektedir.
- Bazen voltajın hızlıca düştüğü yerde çok yüksek akım yoğunluğu vardır. [10]



Şekil 2.9: PEM yakıt hücresi teorik ve gerçek akım-voltaj karakteristiği [11]

Güç, akım ve voltajın ürünüdür. Güç yoğunluğu ise akım yoğunluğu ile voltajın ürünüdür. Polarizasyon eğrisinden elde edilen sonuçlardan hareket edilerek, güç yoğunluğu ile akım yoğunluğu arasında çizilen bir eğri ile yakıt hücresinin ulaşabileceği maksimum güç yoğunluğu hesaplanmaktadır. [12]

$$W = V \cdot i \quad (2.4)$$

V = Voltaj (V)

i = Akım yoğunluğu (mA/cm²)

W = Güç yoğunluğu (mW/cm²)

2.5.1 Yakıt Hücresi Tersinmezlikleri Ve Voltaj Düşüş Sebepleri

2.5.1.1 Aktivasyon Kayıpları

Aktivasyon kayıpları elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların yavaş gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Üretilen voltajın bir kısmı, elektronların elektrotlara veya elektrotlardan dışarı transferini sağlayan elektrokimyasal reaksiyonları gerçekleştirmesinde kullanılmaktadır.

Aşırı voltaj değerlerinin hesaplandığı Tafel Denklemi (2.5) denkleminde gösterilmektedir. [11]

$$\Delta V_{act} = A \log \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.5)$$

Doğal logaritmik formundaki Tafel denklemi ise;

$$\Delta V_{act} = A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.6)$$

Denkleminde kullanılan A sabiti yavaş gerçekleşen bir elektrokimyasal reaksiyonda daha yüksek iken ; i₀ sabiti (değişim akım yoğunluğu) ise hızlı gerçekleşen bir elektrokimyasal reaksiyon için daha yüksektir. i₀; bir elektrottaki anot ve katot reaksiyon hızlarının bir ölçüsüdür. Aşırı gerilimin sıfırdan harekete başladığı yerde dikkate alınmakta ve Tafel denkleminde sadece i > i₀ olduğu zaman hesaplanabilmektedir.

Mol başına 2e⁻ transfer edilen polimer elektrolit membran yakıt hücreleri için A sabiti;

$$A = \frac{RT}{2\alpha F} \quad (2.7)$$

- α = Şarj transfer katsayısı
 F = Faraday sabiti (96.485 C)
 R = Gaz sabiti (J/mol.K°)
 T = Sıcaklık (K°)

α sabiti elektrik enerjisiyle orantılı olup elektrokimyasal reaksiyon hızı ile değişmektedir. Bu sabitin aldığı değerler, reaksiyona ve elektrot malzemesine göre bağlı olarak 0-1.0 arasında değişmektedir.

Tafel denkleminin logaritmik formdan, eksponansiyel forma düzenlenmiş hali voltajı akıma dönüştürmede kullanılmaktadır. Denklem 'Butler-Vollmer' denklemi olarak bilinmekte ve Tafel denklemine alternatif olarak kullanılmaktadır. Butler-Vollmer denklemi:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{2\alpha F \Delta V_{act}}{RT}\right) \quad (2.8)$$

bağıntısı ile ifade edilmektedir. Elektrot üzerinde aşırı voltaj aktivasyonu dışında kayıpsız bir yakıt pili için voltaj (2.9) denklemiyle hesaplanmaktadır.

$$V = E - A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2.9)$$

Bu denklemdeki E, bütün yakıt pilleri için kullanılan tersinir açık devre voltajıdır.

Değişim akım yoğunluğu olan i_0 değeri, aktivasyon kayıplarının azaltılması için önemli bir faktördür. Yakıt hücresinin performansını artırmak için i_0 'ı artırmak gerekmektedir.

Bunun için aşağıdaki yollara başvurulabilir:

- Çok etkili katalizörler kullanmak
- Sıcaklığı yükseltmek
- Reaktan konsantrasyonu artırmak
- Elektrotların pürüzlülüğünü artırmak
- Basıncı artırmak [10]

2.5.1.2 Yakıt Geçişi ve Dahili Akımlar

Tüm yakıt hücrelerinde, kullanılan elektrolit malzemesinin sadece iyon geçirmesi istenmekte, elektronik iletkenlik istenmemektedir. Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde kullanılan özellikle Nafion membranlar; çok iyi iyonik iletkenliğe sahip olmakla birlikte, az da olsa elektron geçişine izin vermektedirler. Aynı zamanda bir miktar yakıt da anot kısmından katoda geçmektedir. Katot tarafına geçen yakıt, akım üretmek yerine katalizör aracılığıyla doğrudan oksijenle tepkimeye girmektedir. Bu durumda dış devreden geçmesi gereken elektronlar, anottan katoda içten geçen yakıttan elde edilerek, lokal kısa devreye neden olmakta ve hücre performansını düşürmektedir. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinde; yakıt geçişi, açık devre voltajında fark edilebilir düşüslere neden olmaktadır. [10]

2.5.1.3 Ohmik Kayıplar

Elektrotların üzerinde yüksek dirençli bir tabakanın oluşumu ile akımın geçmesine karşı bir direnç göstermesinden kaynaklanan kayıplardır. Voltaj düşüşü miktarı akımla orantılıdır.

Yakıt hücrelerinde, bağlantı noktaları ve çift kutuplu plakalar ohmik kayıpların gerçekleşebileceği bölgeler olsa da direncin ana sebebi elektrolittir. Voltaj kaybının akım yoğunluğu ile bağlantılı denkleminde 1cm^2 'lik hücreye karşılık gelen direnci r olarak simgelersek ohmik kayıplardan kaynaklanan voltaj düşüş miktarı;

$$\Delta V_{ohm} = i \times R \quad (\text{Ohm Kanunu}) \quad (2.10)$$

$$i = \text{Akım yoğunluğu (mA/cm}^2\text{)}$$

$$R = \text{Direnç (ohm.cm}^2\text{)}$$

Hücrenin iç direncini düşürmek için;

- Yüksek iletkenlik özelliğine sahip elektrotlar kullanılmalı
- Hücre bağlantıları ve çift kutuplu plakalar için uygun malzemeler kullanılmalı

Elektroliti yeterince ince seçmek gereklidir. Fakat bu oldukça zordur çünkü elektrolitin, elektrotların ayakta durmasına destek vermek için kalın olması ya da elektrolit akışını dağıtmak için yeterince geniş olması gereklidir. [10]

2.5.1.4 Kütle Taşınımı ve Konsantrasyon Kayıpları

Elektrot yüzeyinde yakıt ve oksijen konsantrasyonunun değişmesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında meydana gelmektedir. Katalitik yüzeyde reaksiyon çok hızlı olduğu için, gözenekli elektrot yapısından dolayı yeterince malzeme taşınamamaktadır. Bu nedenle reaksiyon için gerekenden az yakıt veya oksijen olması, gerektiği kadar voltaj üretilmemesine neden olmaktadır. [5]

2.5.2 Yakıt Hücresi Tersinmezlikleri

Yakıt hücresi çalışma voltajı için bütün tersinmezlikleri bir arada veren denklem aşağıdaki gibidir:

$$V_{hücre} = E_{r(P,T)} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{transfer} \quad (2.11)$$

Bu denklemde;

$E_{r(P,T)}$ = Tersinir açık devre voltajı

ΔV_{ohm} = Ohmik kayıplar

ΔV_{act} = Aktivasyon kayıpları

$\Delta V_{transfer}$ = Konsantrasyon kayıpları

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 MALZEME

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

1,2 propandiol	(Fluka)
İzopropanol	(Alfa Aesar)
Karbon siyahı (Vulcan XC-72R)	(Cabot)
Politetrafloroetilen (PTFE) (%5 w/w çöz.)	(Alfa Aesar)
%95-97'lik H ₂ SO ₄	(Merck)
%30'luk H ₂ O ₂ çözeltisi	(Merck)
%5'lik Nafion çözeltisi	(Alfa Aesar)
%20 Pt içerikli Pt/C katalizör	(Alfa Aesar)
Nafion 117 membran	(DuPont)
Teknik etil alkol	(Sigma)
Deiyonize su	

3.1.2 Gaz Difüzyon Tabakalarının Hazırlanması ve Membran Elektrot Bileşkesinin (MEA) Oluşturulması

3.1.2.1 Katalizör Mürekkebinin Hazırlanması

Bu prosedürün amacı; kullanılan karbon destekli, yüksek yüzey alanına sahip Pt/C katalizörünün mürekkep haline getirilip, MEA yapısındaki elektrotların en etkin şekilde üretiminde kullanılmasıdır.

Kullanılan kimyasallar ve ekipmanlar:

Pt/C katalizör
%5 Nafion çözeltisi
1,2 propandiol
İzopropanol

Prosedür:

%20 Pt/C yaklaşık 50mg katalizör

1. Küçük bir behere yaklaşık 0,4gr %5 Nafion çözeltisinden ilave edilir. Eklenen bu miktar (wNaf) kaydedilir.
2. Standart olan 5:2 (katalizör/Nafion) oranını yakalamak için wNaf 20'ye bölünür ve 5/2 ile çarpılır. Bu işlem sonucunda ihtiyaç olan Pt/C katalizörünün ağırlığını bulmuş oluruz. Bulunan ağırlık kadar Pt/C katalizörü de Nafion çözeltisinin bulunduğu behere eklenir. En az 1 saat karıştırılır.
3. Yaklaşık olarak Nafion çözeltisinin yarısı kadar propandiol ve eklenen propandiol miktarının da 3/4'ü kadar isopropanol eklenir. Bu maddeler çözeltinin kurummasını ve kümelenmesini önlemek için eklenirler. Bu maddeler eklendikten sonra, oluşan karışım en az 1 saat daha karıştırılır.
4. Eğer hala kümeleşme varsa karıştırarak öğütmeye devam edilmeli ve tanelilik kalmayıncaya kadar karıştırılmalıdır.

3.1.2.2 Gaz Difüzyon Tabakalarının Hazırlanması

MEA yapısını oluşturma aşamalarının en önemlilerinden birisi gaz difüzyon tabakalarının üzerindeki makroskobik boşlukların doldurulmasıdır. Katotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan suyun bir kısmı geri difüzyon yoluyla membran üzerinden anot elektroduna geçer. Oluşan su buharı miktarı fazlaştığı zaman, kondenzasyon meydana gelmekte ve su buharı sıvı faza geçmektedir. Oluşan su damlaları hem gaz difüzyon tabakasının gözeneklerini tıkayarak gaz giriş çıkışına engel olmakta hem de gaz kanallarına geçerek gaz akışını engellemektedir. Bu olayları engellemek amacıyla oluşturulan mikroporoz tabaka (MPL) sayesinde, kullanılan karbon kumaşlarının yüzeyinde üniform bir mikro gözeneklilik sağlanmış olur. Bunun için karbon kumaş üzerine karbon yüklemesi yapılmaktadır. Karbon yüklemesi; hem anotta hem de katotta kullanılacak olan karbon kumaş için; PTFE iyonmer çözeltisi ile karbon siyahının karıştırılması sonucunda hazırlanan mürekkeplerin, karbon kumaş üzerine bir fırça yardımıyla sürülmesi esası ile gerçekleştirilir. Hazırlanan mürekkeplerdeki PTFE çözeltisinin ağırlıkça oranı yaklaşık %30 olacak şekilde ayarlanmıştır ve bu şekilde karbon siyahı ile karıştırılmıştır. [13]

Bu aşamanın ardından, anot ve katot katalizörü olarak kullanacağımız ticari Pt/C katalizörü ile daha önce anlatılan şekilde katalizör mürekkepleri hazırlanmıştır. Hazırlanan mürekkepler, mikro gözenekli bir yapı haline gelen karbon kumaşı üzerine yüklenmiştir. Yükleme işlemi daha önceden anlatılan metotlarla (gaz difüzyon tabakası esaslı metot ve membran esaslı metot) gerçekleştirilmiştir. Yüklenen platin miktarları bulgular kısmında gösterilmiştir.

3.1.2.3 Membran Elektrot Bileşkesinin (MEA) Oluşturulması

Membran elektrot bileşkesi (MEA); Nafion membranın, anot ve katot kısımlarında kullanılmak üzere hazırlanan iki gaz difüzyon tabakasının arasına konularak, sıcak baskı yöntemiyle sıkıştırılmasıyla oluşturulur. Sıcak baskı yönteminde; anot ve katot gaz difüzyon tabakaları aralarında Nafion membran olacak şekilde, sıcak baskı cihazının alt ve üst çeneleri arasına konur. Bu işlem yaklaşık 132°C’de ve 75 kg/cm² basınç altında, 60 saniye süre boyunca gerçekleştirilir. Böylelikle sıcak baskı işlemi uygulanmış olur.

Tablo 3.1: Nafion membran türlerinin özellikleri [5]

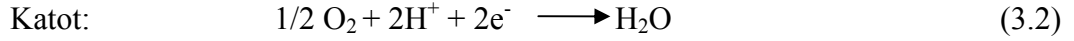
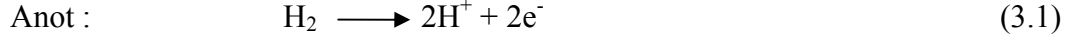
Membran	Kalınlık (µm)	Su miktarı (%)	Geçirgenlik (C/cm)
Nafion 112	60	36	0,10
Nafion 115	100	35	0,05
Nafion 117	175	34	0,02

Yukarıdaki tabloda Nafion membran türlerine ait özellikler verilmiştir. Bu çalışmada Nafion 117 (NR 117) membran kullanılmıştır.

Kullanılacak membran önce bir takım şartlandırma işlemlerine tabi tutulur. İlk olarak ağırlıkça %5’lik H₂O₂ içeren bir kaba daldırılır. Ardından destile su dolu başka bir kaptayıkandır. Daha sonra 0,5M H₂SO₄ ile muamele edilir. Son olarak tekrar destile su dolu kaba alınarak yıkandır. Her bir kademe yaklaşık 1 saat sürmektedir. [14]

3.1.3 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi Stokiyometri Hesabı

(3.1) ve (3.2) denklemlerinde yakıt hücresinin anot ve katot elektotlarında meydana gelen reaksiyonlar gösterilmektedir. Anot tarafından beslenen hidrojen 50 ml/dk'lık bir hızla, katot tarafından beslenen oksijen ise 150ml/dk'lık bir hızla sisteme gelmektedir.



Buna göre;

Hidrojenin yoğunluğu = 0,08988 gr/L

0,08988 gr/L / 2 gr/mol = 0,04494 mol/L

Dakikada hücreye beslenen hidrojen miktarı;

0,04494 mol/1000mL x 50mL/dk = 2,247 x 10⁻³ mol/dk

Reaksiyon denkleminde de görüldüğü gibi hidrojenin yarısı kadar oksijen reaksiyona girmektedir. Böylece dakikada hücreye beslenmesi gereken oksijen miktarı;

2,247 x 10⁻³ mol/dk x 0,5 = 1,1235 x 10⁻³ mol/dk

Normal şartlar altında (0°C ve 1atm) 1 mol oksijen 22400 mL hacim kaplıyor ise;

V = 1,1235 x 10⁻³ mol/dk x 22400 mL = 25,17 mL/dk

Stokiyometri = 6 alınırsa;

V = 25,17 x 6 = 151,02 mL/dk ≈ 150 mL/dk (Hücreye beslenmesi gereken oksijen miktarı)

3.1.4 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresinde Bağlı Nem Hesabı

Bağılı nem kısaca; sistemin su buhar basıncının doymuş suyun buhar basıncına bölünmesiyle elde edilen bir büyüklük olarak ifade edilmektedir. Bahsi geçen bu parametreleri hesaplamak kolay değildir. Fakat herhangi bir sistemin doymuş su buhar basıncı, o sistemin sıcaklığının bir fonksiyonudur. Böylece; sistemin sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığı (çiy oluşma sıcaklığı) biliniyorsa, bu büyüklüklerden yola çıkarak sistemin bağlı nemini de hesaplamak mümkündür. [15]

Sıcaklıktan Yola Çıkararak Doymuş Buhar Basıncının Hesaplanması :

$$\text{Doymuş Buhar Basıncı} = \left(\frac{11,247xC}{\sqrt{(B^2-4AC)}-B} \right)^4 \quad (3.3)$$

$$A = T^2 + 1713 T - 330882 \quad (3.4)$$

$$B = (-17,07) T^2 + 2694 T - 1222898 \quad (3.5)$$

$$C = 14,9 T^2 + 3325 T + 200461 \quad (3.6)$$

$$\text{Bağıl Nem (\%)} = 100 \times \left(\frac{\text{Nemlendirme Sıcaklığının Doymuş Buhar Basıncı}}{\text{Hücre Sıcaklığının Doymuş Buhar Basıncı}} \right) \quad (3.7)$$

Örnek tabloda hücre sıcaklığı 75°C olan bir sistem için hesaplanan değerler gösterilmektedir. Görüldüğü gibi sistem sıcaklığı 75°C iken nemlendirme sıcaklığı da 75°C ise bağıl nem %100 olmaktadır.

Tablo 3.2: 75°C sıcaklıktaki bir sistemin % bağıl nem miktarları [15]

Bağıl Nem (%)	Buhar Basıncı (kPa)	Nemlendirme Sıcaklığı (°C)
10	3,9	28,4
20	7,7	40,8
30	11,6	48,7
40	15,4	54,6
50	19,3	59,3
60	23,2	63,3
70	27,0	66,7
80	30,9	69,8
90	34,7	72,5
100	38,6	75,0

3.1.5 Faraday Kanunu

Reaktanların yakıt hücresine giriş hızları, hücre içindeki harcanma hızlarına en azından eşit ya da daha fazla olmalıdır. Hidrojen ve oksijenin yakıt hücresi içindeki harcanma hızlarını bulmak için 'Faraday Kanunu'ndan yararlanır. [1]

Akım yoğunluğu, birim alan başına harcanan reaktan ve transfer edilen yük ile orantılıdır. [11]

$$N = \frac{i}{nF} \quad (\text{Faraday Kanunu}) \quad (3.8)$$

N = Harcanma hızı (mol/s)

i = Akım (A)

n = Transfer edilen yük

F = Faraday Sabiti

Faraday sabiti; Avogadro sayısı ($6,022 \times 10^{23}$) ile bir elektron yükünün ($1,602 \times 10^{-19}$ kulomb/elektron) çarpılmasıyla elde edilmektedir. [1]

$$F = 6,022 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} = 96485 \text{ (kulomb/elektron.mol)}$$

PEM yakıt hücresinde;



Hidrojen için;

$$N_{\text{H}_2} = \frac{1}{2 \times 96485} = 5,182 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$$

P.V = n.R.T (Normal şartlar altında; 0°C ve 1atm); V = 22,4 lt/mol

Hidrojenin dakikadaki volümetrik akış hızı;

$$V_{\text{H}_2} = 22,4 \times 60 \times 5,182 \times 10^{-6} = 6,97 \text{ ml/dk} \quad ; \quad 1 \text{ Amper} \approx 7 \text{ ml/dk H}_2$$

Oksijen için;

$$N_{\text{O}_2} = \frac{1}{4 \times 96485} = 2,591 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$$

Oksijenin dakikadaki volümetrik akış hızı;

$$V_{\text{O}_2} = 22,4 \times 60 \times 2,591 \times 10^{-6} = 3,48 \text{ ml/dk} \quad ; \quad 1 \text{ Amper} \approx 3,5 \text{ ml/dk O}_2$$

3.2 KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR

3.2.1 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi ve Test Ünitesi

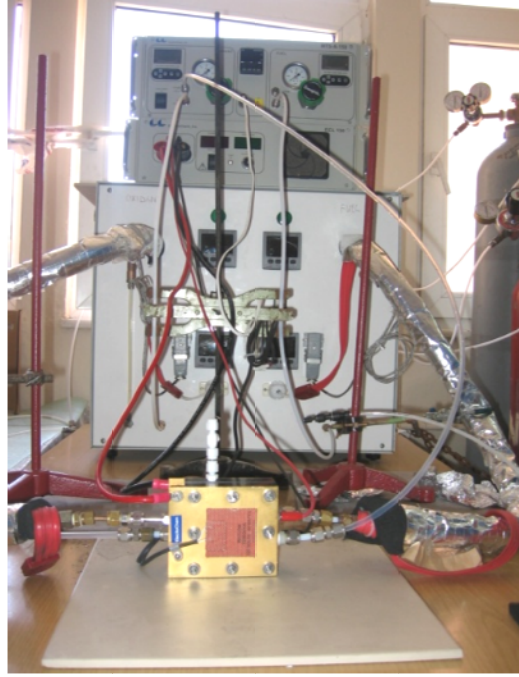
Deney çalışmaları kapsamında hazırlanan membran elektrot bileşkelerinin (MEA) performans analizlerinin yapıldığı sistem temel olarak bir test ünitesi düzeneği ile bu üniteye bağlı bir tek hücreli (single cell) yakıt pilinden meydana gelmektedir. Tek hücreli yakıt pili sistemi; iki adet çift kutuplu (bipolar) grafit tabaka, bu tabakaların arasında sızdırmazlık elemanı olarak kullanılan silikon gasketler ve en dış tabaka olarak kullanılan, akım toplayıcı uçların bağlandığı metal plakalardan oluşmaktadır.

Hazırlanan MEA, çift kutuplu grafit tabakaların arasına, 2 tarafında da sızdırmazlık amacıyla kullanılan gasketler olacak şekilde yerleştirildikten sonra, en dışa metal plakalar konularak sıkıştırılır. Sıkma işleminde 8 adet vida kullanılmakta ve bu vidalar çapraz sıkma yöntemiyle sıkılmaktadır. Her vidanın eşit sıkılabilmesi için; elle sıkma işleminden sonra torkmetre yardımıyla bütün vidaların sıkma işlemi tamamlanmaktadır.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresi test ünitesi 2 parçadan meydana gelmektedir. Test ünitesinin üst kısmı; yakıt ve oksitleyicinin hücreye giriş hızlarının ayarlandığı elektronik bir debi ölçer, geri basıncın ayarlandığı 2 adet vana ve sıcaklığın ayarlandığı termokupl (thermo couple) elemanlarından oluşmaktadır. Ünitenin alt kısmı ise hücreye yük uygulanarak, akımın çekildiği bölgedir. Bu kısımda bulunan göstergeler üzerinden akım ve voltaj değerleri okunmaktadır. Test ünitesinden gelen termokupl; çift kutuplu grafit tabakaya, akım toplayıcı uçlar ise en dıştaki metal tabakalara bağlanmaktadır. Bu sayede uygulanan akıma karşı voltaj değerleri sisteme aktarılarak, yakıt hücresinin performansı ölçülmektedir.

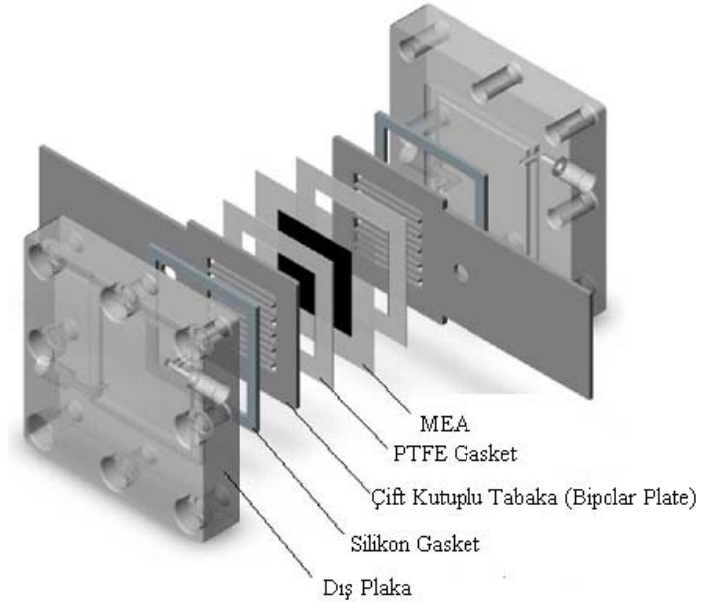
Sisteme beslenen hidrojen gazı; test ünitesinden kontrollü bir şekilde hücrenin anot kısmına yollanmaktadır. Anot kısmının üst tarafından beslenen hidrojen, alt tarafından çıkarak hücreyi terk etmektedir. Çıkan gaz doğrudan atmosfere salınmaktadır. Sisteme beslenen oksijen ise yine kontrollü bir şekilde hücrenin katot kısmının üst tarafından hücreye girmekte ve alt tarafından çıkmakta; geri basınç uygulamasıyla birlikte tekrar test ünitesine gönderilmektedir.

Şekil 3.1’de polimer elektrolit membran yakıt hücresi test sistemi ve tek hücre (single cell) birlikte gösterilmektedir.

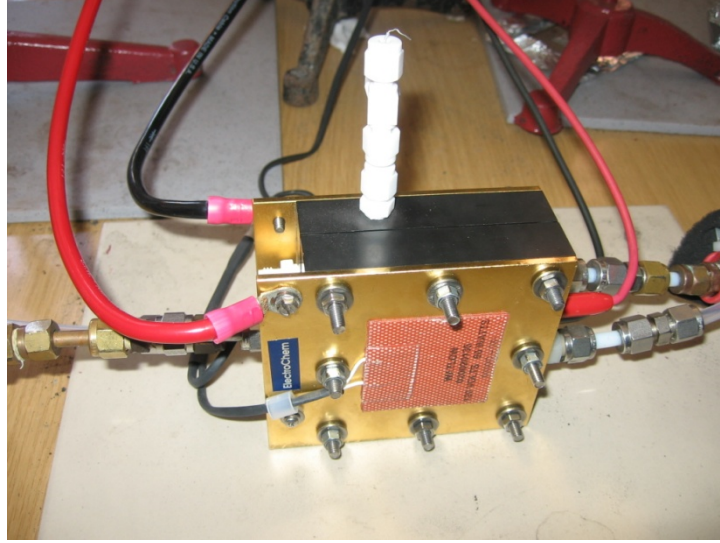


Şekil 3.1: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi test ünitesi ve tek hücre

Bu çalışmada Electrochem Instruments (E4055) marka test ünitesi ve 5cm² aktif yüzey alanına sahip tek hücre (single cell) kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Tek hücre (single cell) elemanlarının şematik gösterimi [16]



Şekil 3.3: Electrochem Instruments (E4055) firmasına ait polimer elektrolit membran yakıt hücresi (single cell)

3.2.2 Statik Optik Teleskop – Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Gonyometre)

Hazırlanan MEA yapılarının suya karşı olan davranışlarının belirlenmesi adına optik temas açısı ölçüm cihazıyla ölçümler yapılmıştır.

Gonyometrik yaklaşımın temeli, damla profilinin saptanmasına dayanmaktadır. Katı bir yüzey üzerindeki durgun bir damlanın temas açısı; uygun büyütme lensine sahip, çektiği resimde tanjant değerini belirleyen resim-analiz yazılımı ile bilgisayar kontrollü bir video kamera kullanılarak ölçülmektedir.

Temas açısının gonyometrik olarak ölçümünde; katı yüzey üzerindeki damla profili video kamera ile fotoğraflanır ve üçlü faz temas noktasındaki durağan damlanın tanjantı alınarak temas açısı hesaplanır. Bu ölçüm yönteminde ölçüm almaya yeterli derecede düz olan ve cihaza yerleştirilebilecek şekildeki herhangi bir katı ile ölçüm alınabilir. Denemeler çok az miktarda sıvı kullanılarak yapılabilir. Ancak ölçümler esnasında bilgisayar ekranından ayarlanan tanjant çizgisinin belirlenmesinde dikkatli davranılmalıdır. Aksi takdirde alınan ölçümler hatalı olabilir.

Su damlası temas açısı, yüzeyin ıslanma karakteristiğinin bir ölçüsüdür. Temas açısı 90° 'den küçük bir yüzey ıslanan ya da hidrofilik; temas açısı 90° 'den büyük bir yüzey ise ıslanmayan ya da hidrofobiktir. Hidrofobik materyaller “su itici” olarak

nitelendirilir. Yani; su ve yüzey molekülleri arasındaki etkileşim, su molekülleri arasındaki etkileşimden daha zayıftır. Düşük temas açısı değerleri ise, güçlü bir katı - sıvı etkileşimini göstermektedir. Bu durumda sıvı katıyı iyi ıslatır ve katı üzerinde yayılır.



Şekil 3.4: Hidrofobik bir yüzeyde, yüksek temas açısı değeri veren bir su damlası

Çok fazla uçucu olmadıkça, düşük bir viskoziteye sahip olan herhangi bir sıvı damlası, damlama deneyinde kullanılabilir. Yapılan ölçümlerde KVS Instrument firmasına ait Cam-200 model cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.5: Optik temas açısı ölçüm cihazı

3.2.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans (öz direnç) spektroskopisi; yakıt hücresinin bir elektrik devresi gibi modellenerek, sistemde meydana gelen aksaklıkların ve performans düşüşüne neden olan faktörlerin incelenmesi esasına dayanan bir ölçüm tekniğidir.

Bu yöntemde; belirli bir genlik ve frekans aralığındaki AC (alternatif akım) sinyaller yakıt hücresine gönderilir ve hücreden, bu sinyallere karşılık gelen cevaplar kaydedilir. Yollanan sinyaller çok farklı frekans aralıklarında tekrarlanabilir. Böylece sistem empedansının (öz direnç), yollanan sinyalin frekansına olan bağılılığı ölçülebilir.

I akımı yakıt hücresi içinden geçerken; hücre potansiyeli olan V , denge değeri olan V_o açık devre voltajı değerinden sapmalar gösterir. Meydana gelen sapma ($V_{pol} = V_o - V$) ve hücreden geçen I akımından dolayı sistem üzerinde polarizasyon direnci (R_{pol}) meydana gelmektedir. Doğrudan akım sistemlerinde polarizasyon direncini tanımlamak zordur. Fakat, yakıt hücresi sistemi AC (alternatif akım) yollanarak uyarıldığı zaman hücre içindeki bağlantı noktalarında oluşan AC voltaj değeri; uyarılma karşısında bir faz değişimine uğrayarak, cevabın kazandığı genlik ve faz açısına bağlı olan kopleks bir değer olan Z empedans (öz direnç) değerine dönüşmektedir.

Deneysel çalışmalar sonucunda hazırladığımız MEA yapılarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümlerinde, Solartron firmasına iat 1260A model empedans faz analizörü ve 1287A model potansiyostat kullanılmıştır.



Şekil 3.6: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçüm sistemi

3.2.4 Yakıt Hücresi Yığın (Stack) Uygulaması

Yakıt hücresi test ünitesinde yapılan denemelerde, Elektrochem firmasına ait 5 cm²'lik tek hücre (single cell) kullanılmıştır.

Tek hücreli bir yakıt hücresinden daha fazla güç elde etmek için, o hücreden daha fazla akım elde edilmesi gerekmektedir. Bunun olabilmesi için de, hücrenin çok daha fazla aktif alana (gaz akış kanallarının toplam alanı) sahip olması gerekmektedir. Ayrıca, uygulanan yük ile yakıt hücresi arasındaki dirençlerden kaynaklanan kayıpları da en aza indirmek için de çok daha kalın kablolar kullanılmalıdır. Bu değişikliklerin yerine; birden fazla yakıt hücresini art arda dizip, birbirine seri bağlayarak bir yakıt hücresi yığını (stack) oluşturmak çok daha pratiktir.

Tez çalışması kapsamında yapılan denemelerde daha yüksek güç yoğunluğu değerlerine ulaşabilmek için bir yakıt hücresi yığınının (stack) tasarlanmasına karar verilmiştir.

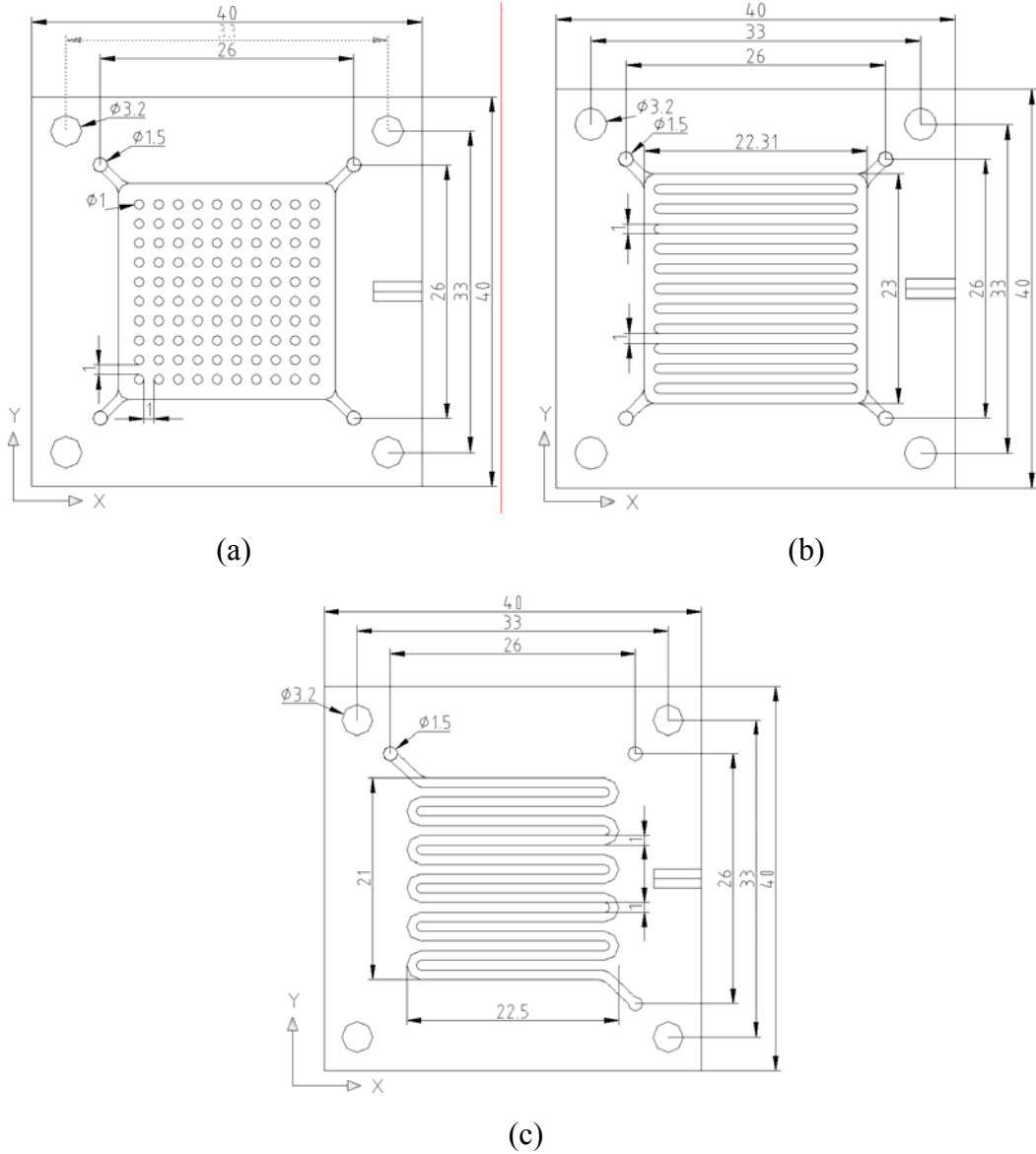
Oluşturulacak yığın yapısının birbirine seri bağlı, 3 adet yakıt hücresinden meydana gelmesi planlanmıştır. Gaz akış kanallarının hücre performansına olan etkilerinin gözlenmesi amacıyla da, 3 farklı tip akış yolu tasarlanmıştır. Akış yolları; iğne tipi, paralel ve serpantin olarak belirlenmiştir. Böylelikle 3 adet MEA yapısının, her seferinde farklı akış yollarında testleri gerçekleştirilerek, gösterdikleri performans değerleri kaydedilecektir.

Yakıt hücresi yığnında kullanılacak, üzerlerine akış yolları çizilecek olan çift kutuplu tabakalar (bipolar plate), Grafcell firmasından temin edilmiştir. Plakaların kalınlıkları 4 mm, en ve boyları ise 4x4 cm'dir. Plakalar üzerine kanal açma işlemi ise, TÜBİTAK-MAM Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Enerji Enstitüsü'nün Yakıt Pili Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Burada bulunan CNC (computer numerical control) torna tezgahında, 26000 devir/dakika hızla işlem gerçekleştirilmiştir. İşlenen 3 tip kanalın da; kanal derinliği 0,9 mm, kanal ve sırt genişlikleri ise 1 mm olarak seçilmiştir.

Jang ve diğ. [17] yapmış olduğu bir çalışmada, gaz akış yollarının hücre performansına olan etkileri incelenmiştir. Bulunan sonuçlara göre; kanal sayısını azaltmanın, bununla

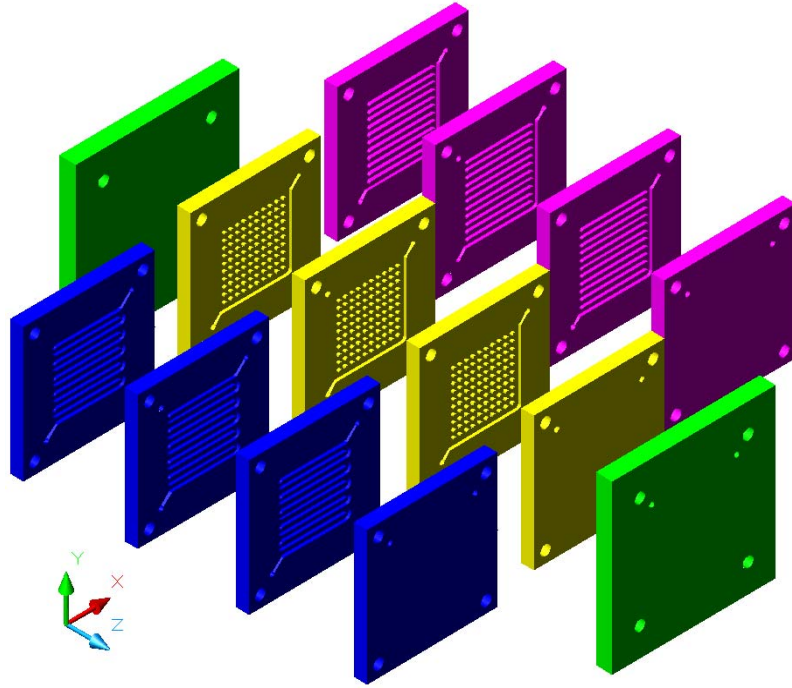
birlikte kanalların dönüş sayısını ve uzunluğunu artırmanın hücre performansını artırıcı bir etkisi olduğu görülmektedir. Akış kanalları hazırlanırken bu veriler dikkate alınmış ve her 3 akış yolu tipinde de 1 tane akış kanalı kullanılmıştır. Ayrıca, kanal olabildiğince uzun ve fazla dönüşe sahip olarak tasarlanmıştır.

Tasarlanan bütün akış yollarının, aktif yüzey alanları yaklaşık 5 cm^2 'dir. Her bir akış alanının gaz giriş ve çıkış delikleri de, çapı 1,5 mm olan matkap ucuyla delinerek açılmıştır. Ayrıca, üzerlerinde akış yolları bulunan her bir çift kutuplu tabakanın 4 köşesine de vidalama delikleri açılmıştır. Açılan deliklerin çapları 3,2 mm'dir. Şekil 3.7'de, tasarlanan akış yolları tipleri ve bu yolların ölçüleri gösterilmektedir.



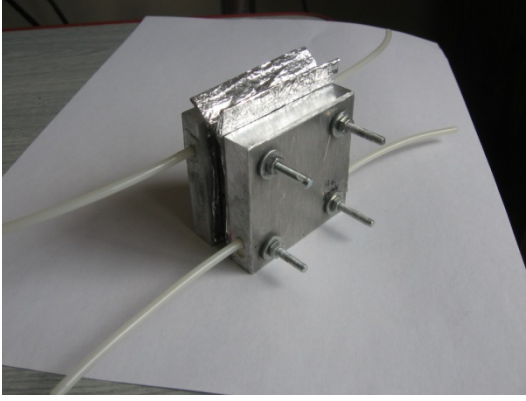
Şekil 3.7: Tasarlanan akış yolları (a) iğne tipi (b) paralel (c) serpantin

Metal dış tabakaların tasarımı ve işlenmesi ise Baykar Makine A.Ş. firmasında gerçekleştirilmiştir. Bu alüminyum levhalar, 10 mm kalınlıkta ve 5x5 cm boyutundadır. Levhalar, 7000 devir/dakika hızla firmaya ait CNC torna tezgahında işlenmiş ve üzerlerine gaz giriş-çıkış ve vidalama delikleri açılmıştır. Bu delikler, daha önceden çift kutuplu tabakalara işlenen deliklerle uyumlu olacak şekilde işlenmişlerdir. Böylelikle; sistemden gelen anot ve katot gazları, bu metal levhaların üzerindeki deliklerden girecek ve ardından aynı boyuttaki çift kutuplu tabaka deliklerinden geçerek, akış kanallarına ulaşacaktır. Ardından da karşı taraftan sistemi terk edeceklerdir. Şekil 3.8’de, tasarlanan 3 farklı akış yolu ve metal dış plakalar toplu bir şekilde gösterilmektedir.

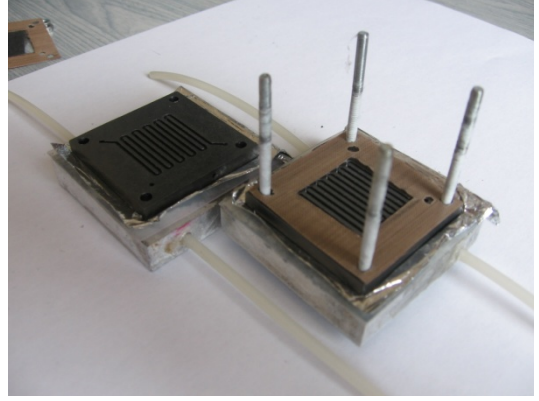


Şekil 3.8: Tasarlanan akış yolları ve metal dış plakaların toplu gösterimi

Metal dış plakalar ile çift kutuplu tabakalar arasında alüminyum folyodan oluşan tabakalar yerleştirilmiştir. Bu tabakalara da test ünitesinden gelen akım toplaçları bağlanmıştır. Voltaj değerleri ise son çift kutuplu tabakalar üzerine açılan deliklere bağlanan toplaçlar vasıtasıyla okunmaktadır. Çift kutuplu tabakaların arasında ise sızdırmazlık elemanı olarak görev yapan teflon kağıtlar yerleştirilmiştir. Bu kağıtların kalınlığı 0,13 mm’dir.



(a)



(b)

Şekil 3.9: Tasarlanan yakıt hücresi yığı (stack) (a) kapalı hali (b) açık hali

Yakıt hücresi yığın yapısını oluşturan bütün elemanlar bir araya getirildikten sonra, test ünitesi ile gerekli bağlantılar sağlanmıştır. Ardından test aşamasına geçilmiştir. Bulunan sonuçlar, bulgular kısmında gösterilmektedir.

4. BULGULAR

4.1 POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ TEST ÜNİTESİ ÖLÇÜMLERİ

Tez çalışması kapsamında hazırlanan MEA yapılarının performans analizlerinin yapılması amacıyla polimer elektrolit membran yakıt hücresi test ünitesi kullanılmıştır.

Test ünitesinde ilk önce; standart, ticari bir MEA ile ölçüm yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda karşılaştırma yapabilmek için, hazırlanan MEA'ların ölçümlerinde, standart MEA'nın da çalışıldığı şartlardan bir tanesi kullanılmıştır.

Test ünitesinin anot tarafına 50 ml/dk'lık bir hızla saf hidrojen gazı, katot tarafına ise 150 ml/dk'lık bir hızla saf oksijen gazı beslenmiştir. Böylece stokiometrik oran 6 olarak ayarlanmıştır. Katot çıkışına uygulanan geri basınç 2 atm olarak belirlenmiştir. Hücrenin dengeye gelebilmesi ve böylece düzgün sonuçlar elde edebilmek amacıyla 4 saat boyunca ön çalışma yapılmış ve hücrenin şartlandırması tamamlanmıştır. Ertesi gün alınan ölçümler ise deney sonuçları olarak kaydedilmiştir.

Yakıt hücresinin anot tarafına üst kısımdan verilen hidrojen; anot katalizörü üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar ile proton ve elektronuna ayrılmaktadır. Oluşan protonlar membrana nüfuz ederek katot tarafına geçerler. Katot üzerinde; katoda beslenen oksijen ve dış devre üzerinden katoda ulaşan elektronlar ile reaksiyona girerek su oluştururlar. Oluşan su katot tarafının alt kısmından çıkarak test ünitesine gönderilmekte ve bu sayede geri basınç uygulanmaktadır.

Reaksiyonlar sonucunda oluşan termodinamik potansiyeller yakıt pilinin akım toplayıcı plakaları üzerinde elektrik üretilmesini sağlamaktadır. Deney setinde anot ve katot bölgelerini oluşturan çift kutuplu grafit plakalara temas eden iki metal plakanın üzerine takılan akım toplayıcı uçlar aracılığıyla akım, grafit çift kutuplu plakalar üzerine takılan

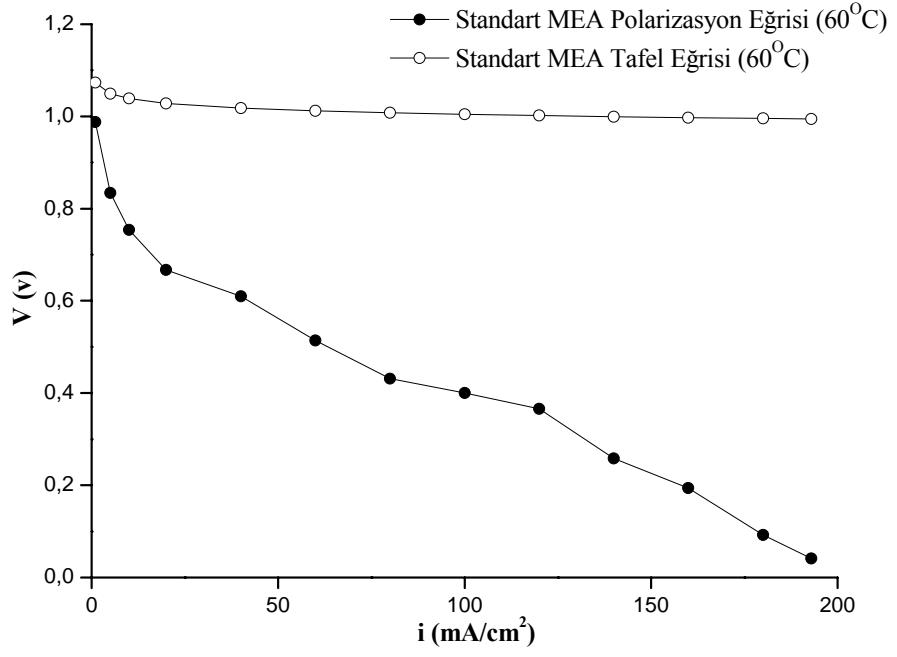
uçlar aracılığıyla da voltaj değerleri elektrokimyasal test ünitesine aktarılır. Buradan alınan verilerle I-V eğrileri çizilmiş olur. [9]

4.1.1 Standart MEA (Membran Elektrot Bileşkesi) Ölçümleri

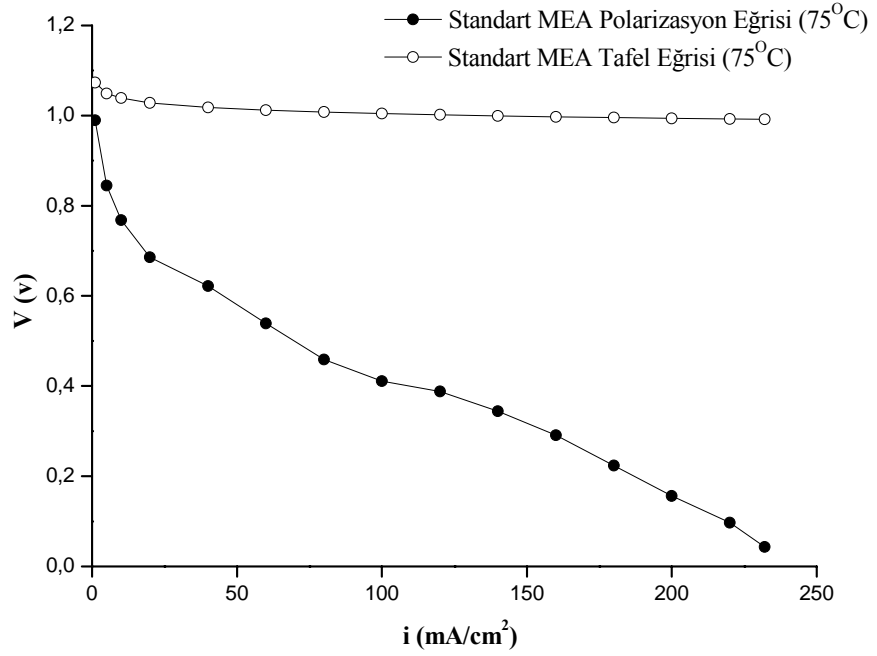
Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde denenmek üzere, Lynntech Inc. firmasına ait LIM 05 Cus 115XX isimli, 5 cm² aktif yüzey alanına sahip ticari MEA yapısı, standart MEA olarak kullanılmıştır. Bu yapı, diğer sistem parametreleri sabit tutularak sadece farklı sıcaklıklarda test edilmiştir. Böylece çalışma sıcaklığının hücre performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu deneyden çıkan sonuçlar da sonraki deneyler için aydınlatıcı olmuştur. Gerekli şartlandırma süreci sonrasında denemeler yapılmış ve elde edilen veriler kaydedilmiştir.

Yapılan çalışmada; anot kısmına beslenen hidrojenin akış hızı 150 ml/dk ve katoda beslenen oksijenin akış hızı ise 50 ml/dk'dır. Katot çıkışına ise 2 atm'lik geri basınç uygulanmıştır. Kullanılan ticari MEA yapısının anot ve katot kısmındaki Pt metali yüklemesi 2 mg/cm²'dir. Polimer elektrolit membran olarak ise DuPont firmasına ait ticari bir ürün olan Nafion-115 bulunmaktadır. Anot ve katotta kullanılan gaz difüzyon tabakası ise ağırlıkça %10 PTFE (teflon) içeren karbon kumaştır. MEA yapısı mikroporoz tabaka ise içermemektedir. Standart MEA yapısı, tek hücre (single cell) yapısının içerisine konulmuştur. Hücre içinde bulunan akım toplayıcı grafit tabakaların üzerinde 5 cm²'lik aktif yüzey alanı bulunmaktadır. Hücrenin dış kısmında ise altın kaplama tabakalar mevcuttur.

Gerekli bağlantılar yapıldıktan sonra denemeler, sırasıyla 60°C ve 75°C çalışma sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Her iki çalışma sıcaklığında da bağıl nem oranı yaklaşık %50 olarak ayarlanmıştır. Bu yüzden 60°C çalışma sıcaklığında, sisteme beslenen anot ve katot gaz sıcaklıkları 46°C olarak ayarlanmıştır. Bu da %50,8 bağıl nem değerine tekabül etmektedir. 75°C çalışma sıcaklığında ise anot ve katot gaz sıcaklıkları 60°C olarak ayarlanmıştır. Bu da %51,6 bağıl nem değerine tekabül etmektedir. Şekil 4.1 ve 4.2'de sırasıyla 60 ve 75°C çalışma sıcaklıklarında test edilen standart MEA yapısına ait tafel ve polarizasyon eğrileri gösterilmektedir.

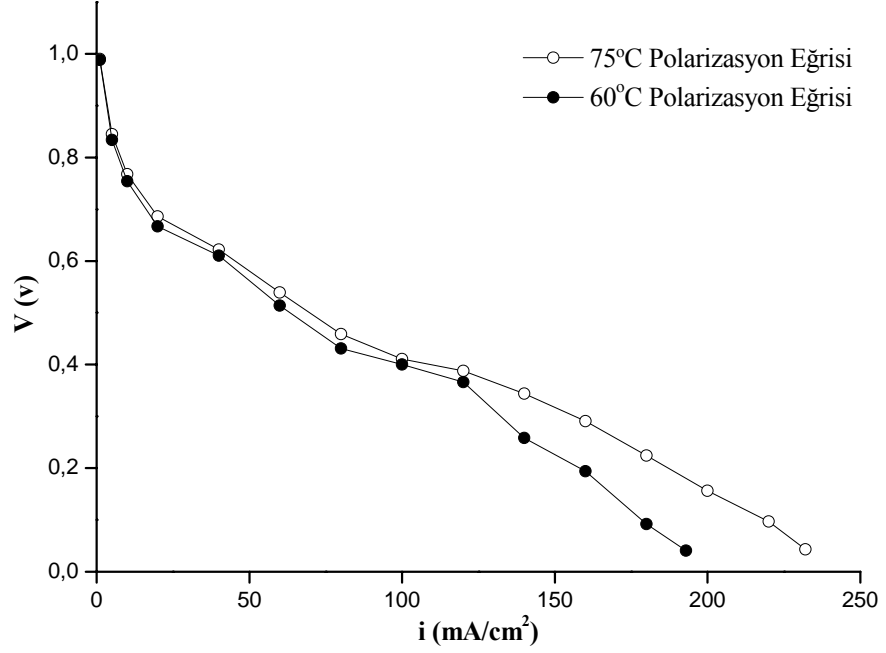


Şekil 4.1: Standart MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri (60°C)



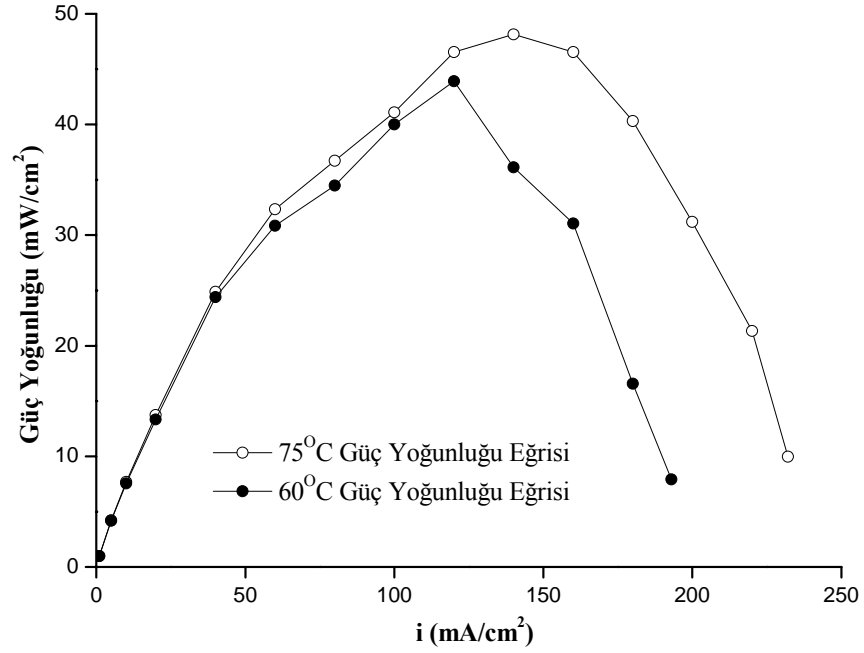
Şekil 4.2: Standart MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri (75°C)

Şekil 4.3'te farklı çalışma sıcaklıklarında elde edilen, standart MEA'ya ait polarizasyon eğrileri karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.3: Standart MEA'ya ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi, 75°C çalışma sıcaklığında ulaşılan akım yoğunluğu değeri, 60°C 'de ulaşılan akım yoğunluğu değerinden daha yüksektir. 75°C'de 232 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşılırken; 60°C'de 193 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.4: Standart MEA'ya ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.4'te ise farklı çalışma sıcaklıklarında, standart MEA'ya ait güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 75°C çalışma sıcaklığında daha yüksek güç yoğunluğuna ulaşıldığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta ulaşılan güç yoğunluğu değeri 48,1 mW/cm² iken, 60°C'de ulaşılan değer 43,9 mW/cm²'dir. Elde edilen sonuçlardan da anlaşıldığı üzere; yüksek çalışma sıcaklığının, hücre performansını artırıcı bir etkisi olduğu gözlemlenmektedir. Tablo 4.1'de ise standart MEA'ya ait karşılaştırmalı performans değerleri gösterilmektedir.

Tablo 4.1: Standart MEA performans değerleri

MEA	Çalışma Sıc. (°C)	Açık Devre Voltajı (v)	Maksimum Akım Yoğ. (mA/cm ²)	Maksimum Güç Yoğ. (mW/cm ²)
Standart	60	0,98	193	43,9
Standart	75	0,99	232	48,1

4.1.2 Deneysel Çalışmalar Sonucunda Hazırlanan MEA'lara Ait Ölçümler

Deneysel çalışmaları kapsamında toplam 9 adet MEA hazırlanmıştır. Hazırlanan bu yapılar üzerinde farklı yapısal parametrelerin etkisini incelemek üzere 6 farklı deney seti oluşturulmuştur. Daha sonra ise yapılan deneyler sonucunda en iyi performansa ulaşan MEA'nın farklı sıcaklık ve nem değerleri ile farklı oksitleyici beslemesi altındaki performansı incelenmiş ve bu parametrelerin de MEA performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Hazırlanan bütün MEA'larda DuPont firmasının bir ticari ürünü olan Nafion-117 membran kullanılmıştır. Ayrıca anot ve katot katalizörü olarak da Alfa Aesar firmasına ait ticari %20Pt/C katalizör kullanılmıştır. Mikroporoz yapı (MPL) içeren MEA'larda ise; hazırlanan MPL yapılarındaki PTFE (Teflon) oranı ağırlıkça yaklaşık %30 olacak şekilde ayarlanmıştır.

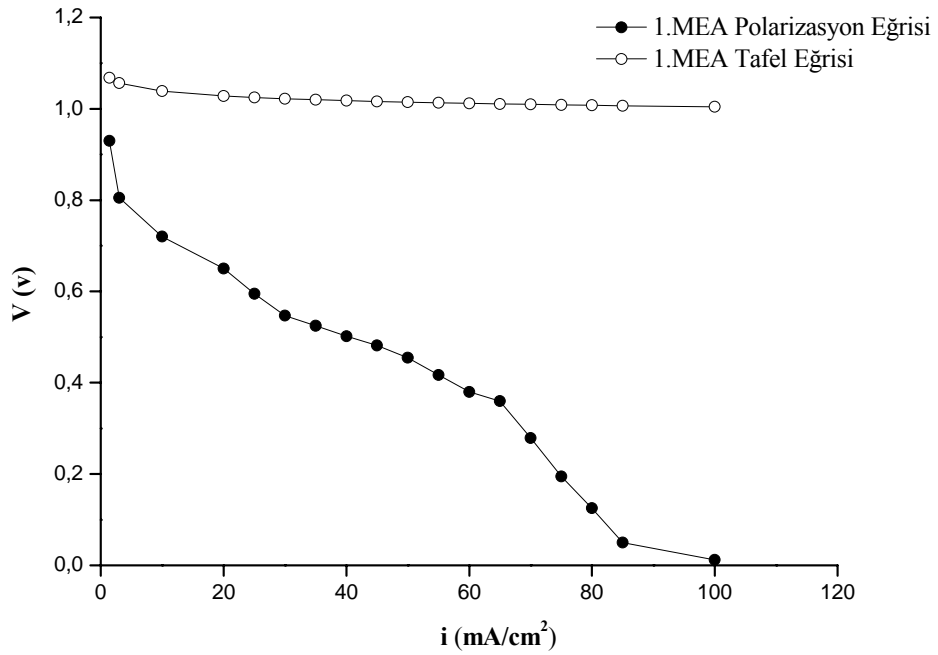
4.1.2.1 Katalizör ve Mikroporoz Tabaka Miktarlarının Yakıt Hücresi Performansına Etkisi

MEA yapısı içinde bulunan katalizör ve mikroporoz tabaka yüklemelerinin hücre performansına olan etkilerini incelemek üzere, farklı yükleme miktarlarına sahip iki MEA'dan (1. ve 2. MEA) oluşan bir deney seti hazırlanmıştır. Hazırlanan MEA'lara ait hazırlama metodları, anot ve katot elektrotundaki katalizör ve mikroporoz yapı yükleme miktarları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

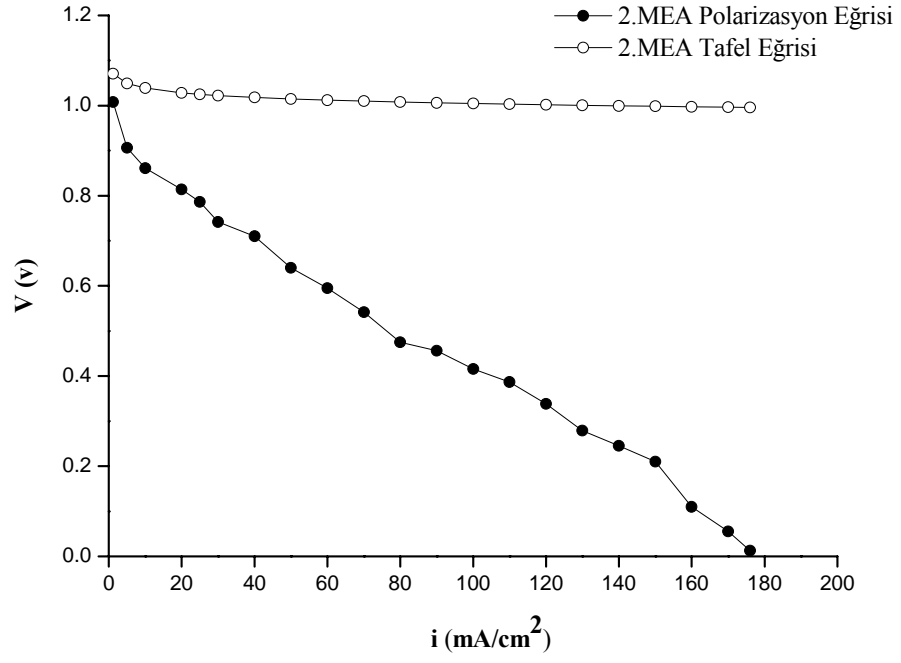
Tablo 4.2: Katalizör ve mikroporoz tabaka miktarlarının hücre performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması

MEA No.	Hazırlama Metodu	ANOT		KATOT	
		Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)	Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)
1	Membran Esaslı Metot (CCM)	3	2	2	2,5
2	Membran Esaslı Metot (CCM)	0,3	0,5	0,3	1

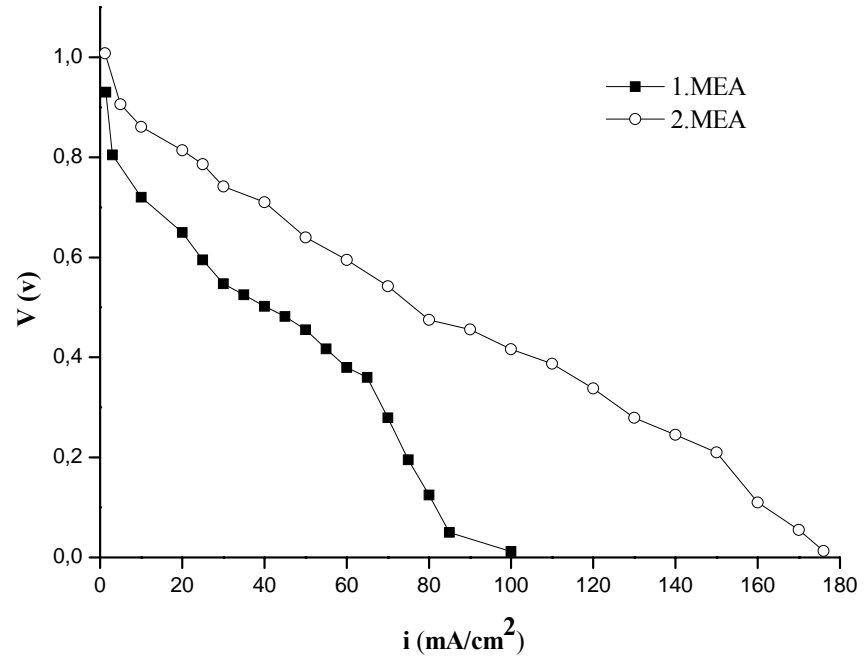
Hazırlanan her iki MEA yapısının hem anot hem de katot elektrotlarında ağırlıkça %10 PTFE (Teflon) içeren Electrochem firmasına ait ticari karbon kumaş gaz difüzyon tabakaları kullanılmıştır. Ayrıca her iki MEA yapısında da membran olarak Nafion-117 kullanılmıştır. Her iki MEA'nın ölçümleri de 75°C sistem sıcaklığında ve %51,6 bağıl nem değerinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlama metotları da aynı olan bu MEA yapılarından elde edilen performans değerlerinin farklı olmasının en önemli sebebi ise farklı miktarda katalizör ve mikroporoz tabaka yüklemelerine sahip olmalarıdır.



Şekil 4.5: 1. MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri

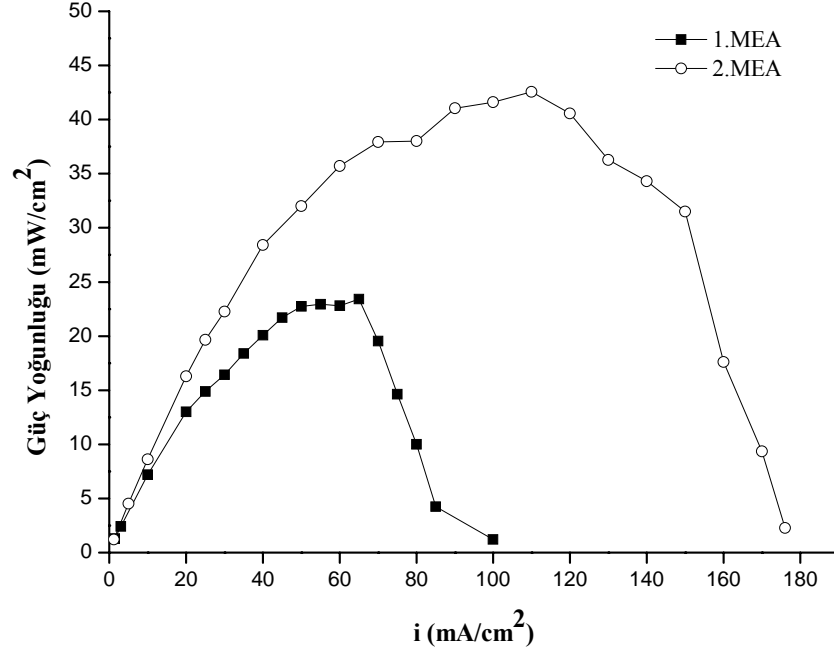


Şekil 4.6: 2.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri



Şekil 4.7: 1. ve 2. MEA'ya ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.7’de de görüldüğü gibi, 2. MEA yapısının açık devre voltajı değeri (OCV) ile ulaşabildiği maksimum akım yoğunluğu değeri; 1.MEA yapısının ulaştığı değerlerden daha yüksektir. 1. MEA’nın açık devre voltaj değeri 0,93 V ve ulaşabildiği maksimum akım yoğunluğu 100 mA/cm^2 iken; 2. MEA’nın açık devre voltaj değeri 1,008 V ve maksimum akım yoğunluğu değeri 176 mA/cm^2 ’dir.



Şekil 4.8: 1. ve 2.MEA’ya ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.8’de de görüldüğü üzere, 1.MEA yapısının sahip olduğu maksimum güç yoğunluğu değeri; 65 mA/cm^2 akım yoğunluğuna sahip olduğu anda ulaştığı $23,4 \text{ mW/cm}^2$ ’dir. 2. MEA’nın maksimum güç yoğunluğu değeri ise; 110 mA/cm^2 akım yoğunluğuna sahip olduğu anda ulaştığı $42,57 \text{ mW/cm}^2$ ’dir.

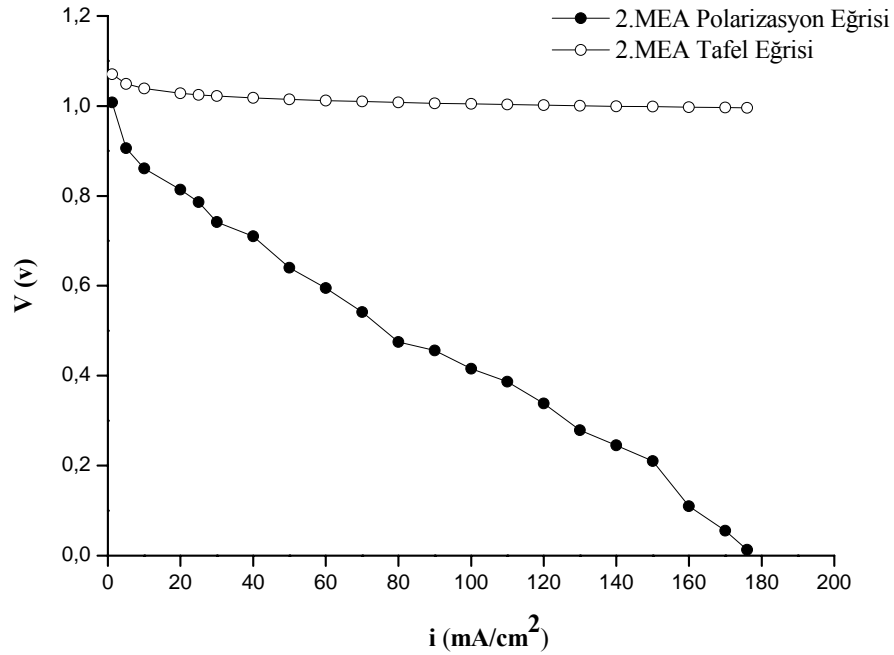
4.1.2.2 Katalizör Yüklemesinin Yakıt Hücresi Performansına Etkisi

MEA yapısı içerisine yüklenen anot ve katot katalizörü miktarlarının, hücre performansına olan etkilerini incelemek üzere 2 ve 3 numaralı MEA yapılarından oluşan bir deney seti hazırlanmıştır. Hazırlanan MEA’ların katalizör yüklemeleri hariç performansı etkileyen diğer bütün parametreleri aynıdır. Tablo 4.3’te bu MEA’ların anot ve katot katalizör yüklemeleri, mikroporoz yapı yüklemeleri ve MEA hazırlama metotları gösterilmiştir.

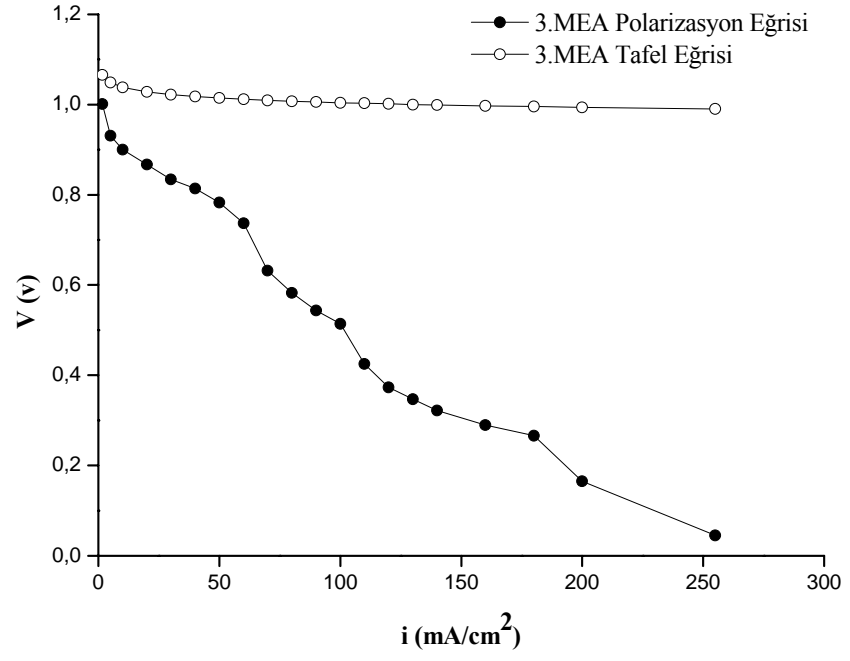
Tablo 4.3: Katalizör yüklemesinin hücre performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması

MEA No.	Hazırlama Metodu	ANOT		KATOT	
		Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)	Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)
2	Membran Esaslı Metot (CCM)	0,3	0,5	0,3	1
3	Membran Esaslı Metot (CCM)	1	0,5	1	1

Hazırlanan her iki MEA yapısının hem anot hem de katot elektrotlarında ağırlıkça %10 PTFE (Teflon) içeren Electrochem firmasına ait ticari karbon kumaş gaz difüzyon tabakaları kullanılmıştır. Ayrıca her iki MEA yapısında da membran olarak Nafion-117 kullanılmıştır. Her iki MEA'nın ölçümleri de 75°C sistem sıcaklığında ve %51,6 bağıl nem değerinde gerçekleştirilmiştir.

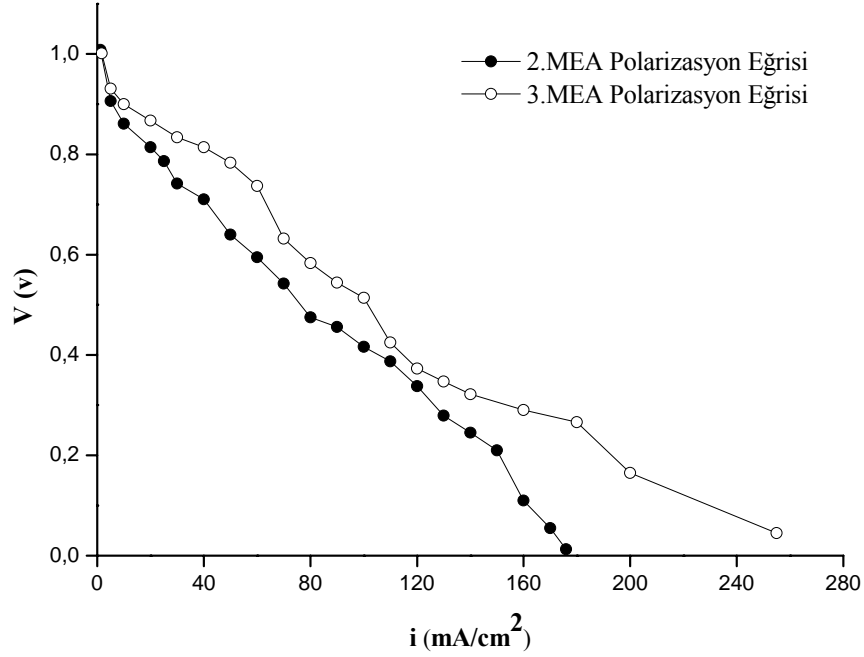


Şekil 4.9: 2. MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrisi



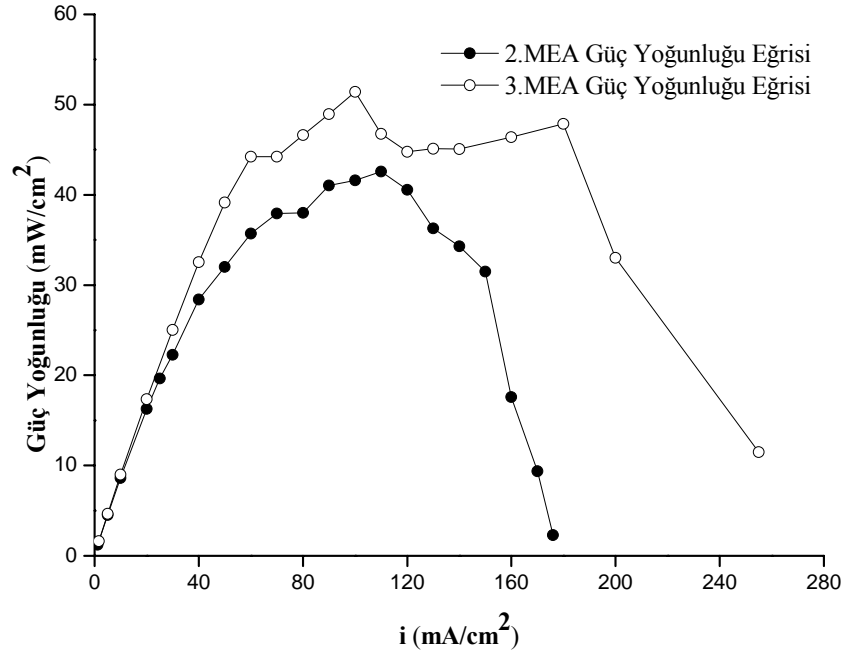
Şekil 4.10: 3.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrisi

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de; önceki grafiklerde polarizasyon eğrileri ve tafel eğrileri gösterilen, deney setini oluşturan MEA yapılarının polarizasyon eğrileri ve gösterdikleri performansa bağlı olarak ortaya çıkan güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.11: 2. ve 3. MEA karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri

Şekil 4.11’de de görüldüğü gibi; anot ve katot elektrotunda 1 mg/cm² Pt yüklemesi bulunan 3. MEA, 255 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşırken; anot ve katot elektrotunda 0,3 mg/cm² Pt yüklemesi bulunan 2. MEA ise 176 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşmaktadır. Fakat 2. MEA yapısının sahip olduğu açık devre voltajı değeri (OCV) 1,008 V iken, 3.MEA’nın OCV değeri ise 1,001 V’tur.



Şekil 4.12: 2. ve 3.MEA'ya ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.12'de de görüldüğü gibi 3. MEA 100 mA/cm² akım yoğunluğunda maksimum 52 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşırken; 2. MEA ise 110 mA/cm² akım yoğunluğunda 43 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşmaktadır. Buradan da; 3. MEA yapısı, 2.MEA'dan çok daha fazla katalizör yüklemesine sahipken, iki yapının maksimum güç yoğunlukları arasındaki çok fazla fark olmadığı sonucunu çıkarmaktayız.

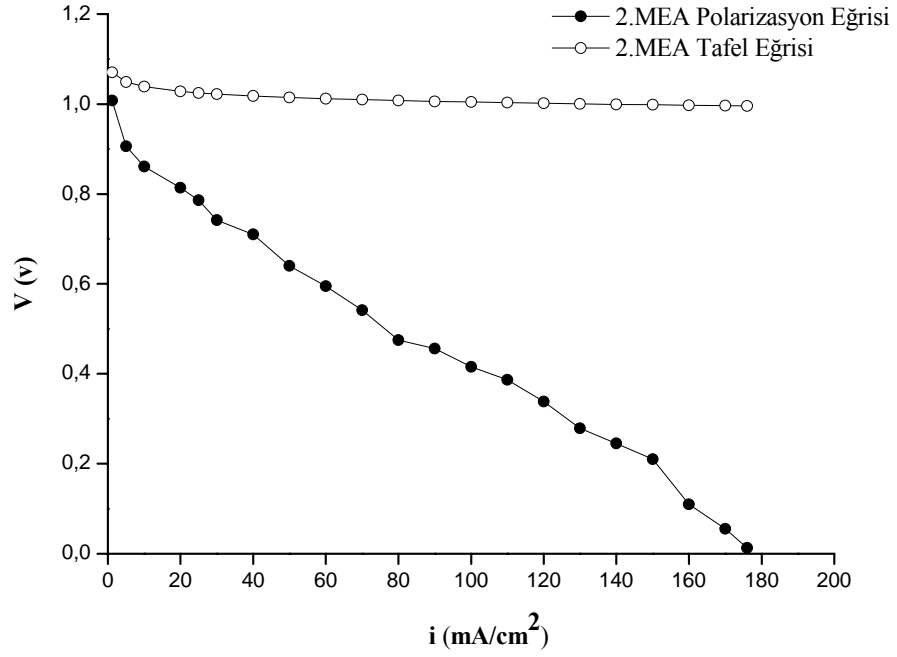
4.1.2.3 Mikroporoz Tabaka Yüklemesinin Yakıt Hücresi Performansına Etkisi

Hazırlanan deney setinde; hücre içindeki su yönetimini daha iyi hale getirmek ve böylece performans düşüşünü engellemek amacıyla gaz difüzyon tabakalarının üzerine yüklenen hidrofobik mikroporoz tabakaların (MPL) etkileri incelenmektedir. Deney setini oluşturan MEA'ların mikroporoz tabaka yükleme miktarları, metal yükleme miktarları ve hazırlama metotları Tablo 4.4'te karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

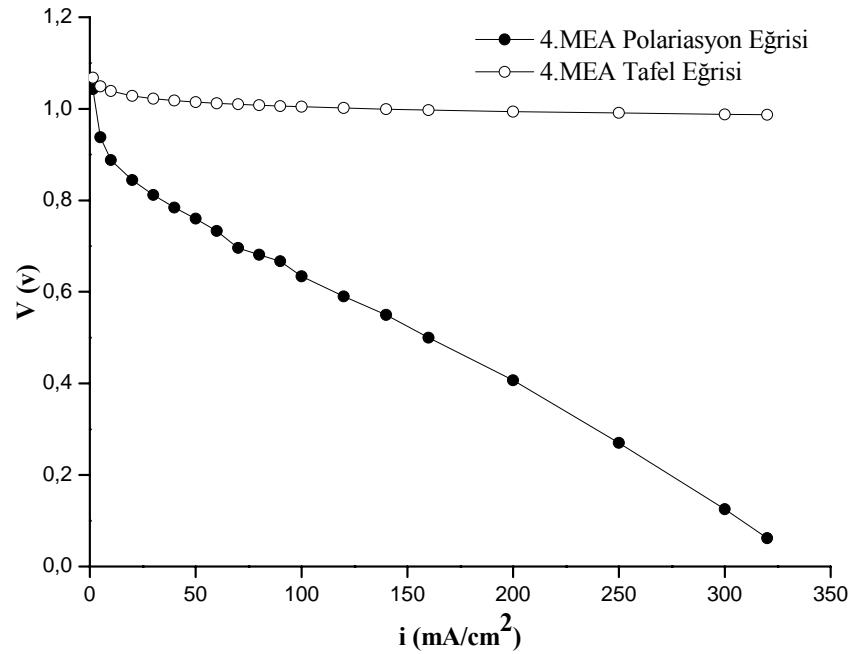
Tablo 4.4: Mikroporoz tabaka yüklemesinin hücre performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması

MEA No.	Hazırlama Metodu	ANOT		KATOT	
		Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)	Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)
2	Membran Esaslı Metot (CCM)	0,3	0,5	0,3	1
4	Membran Esaslı Metot (CCM)	0,3	1	0,3	1,5
5	Membran Esaslı Metot (CCM)	0,3	2,5	0,3	3,5

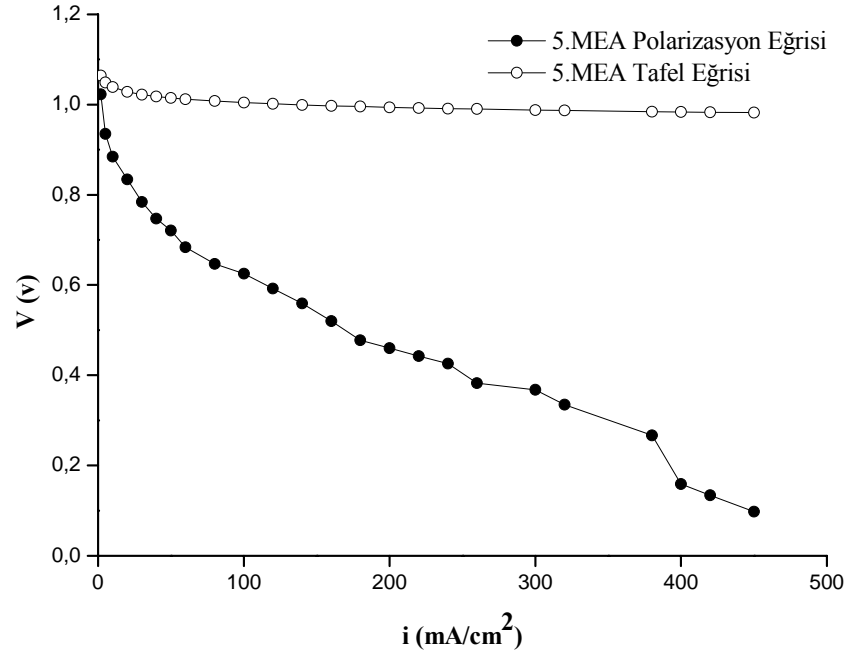
Hazırlanan her üç MEA yapısının hem anot hem de katot elektrotlarında ağırlıkça %10 PTFE (Teflon) içeren Electrochem firmasına ait ticari karbon kumaş gaz difüzyon tabakaları kullanılmıştır. Ayrıca her iki MEA yapısında da membran olarak Nafion-117 kullanılmıştır. Her iki MEA'nın ölçümleri de 75°C sistem sıcaklığında ve %51,6 bağıl nem değerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13: Anotta 0,5 mg/cm², katotta 1 mg/cm² mikroporoz tabaka yüklemesine sahip 2.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrisi

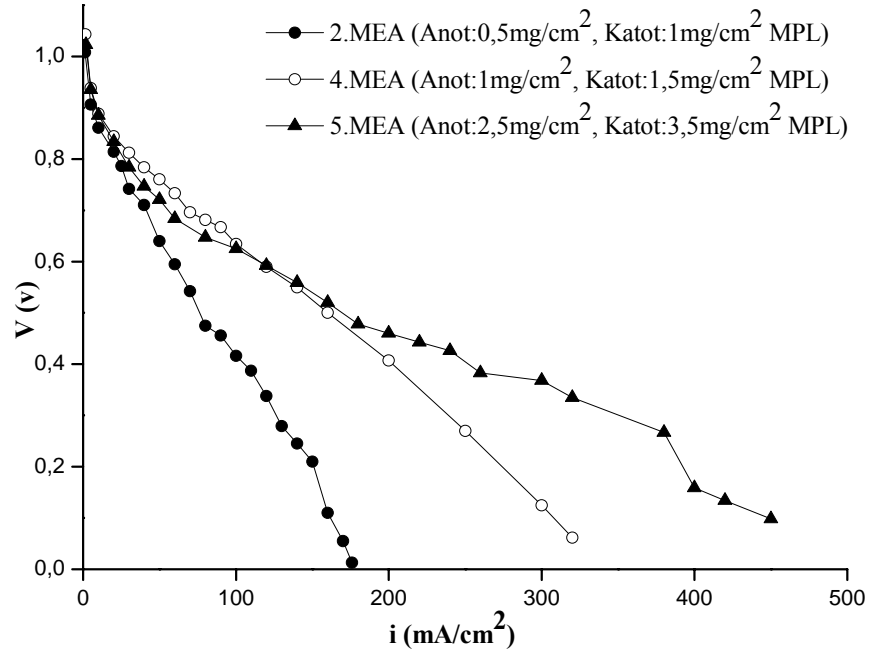


Şekil 4.14: Anotta 1 mg/cm², katotta 1,5 mg/cm² mikroporoz tabaka yüklemesine sahip 4.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrisi



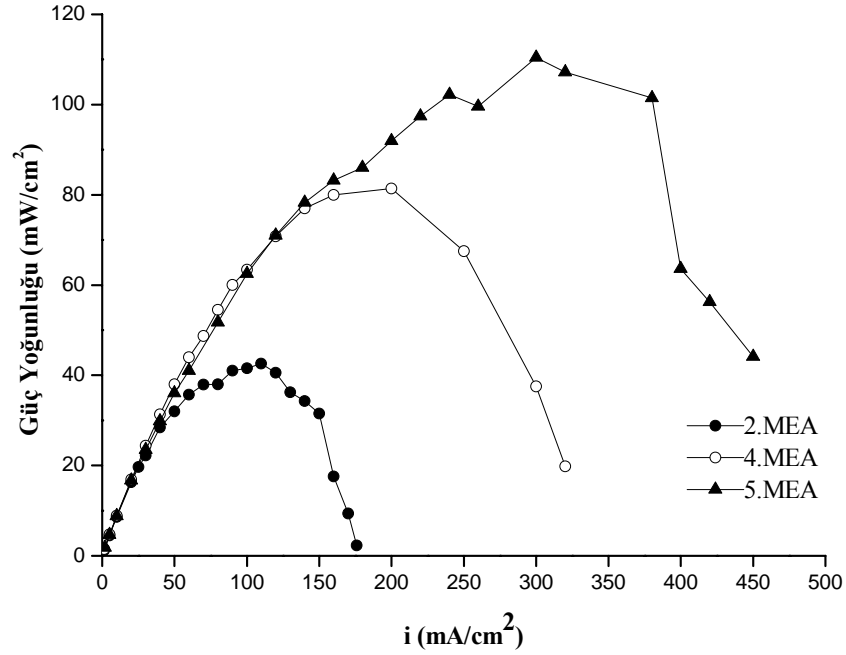
Şekil 4.15: Anotta 2,5 mg/cm², katotta 3,5 mg/cm² mikroporoz tabaka yüklemesine sahip 5. MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrisi

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de; önceki grafiklerde polarizasyon eğrileri ve tafel eğrileri gösterilen, deney setini oluşturan MEA yapılarının polarizasyon eğrileri ve gösterdikleri performansa bağlı olarak ortaya çıkan güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.16: 2., 4. ve 5. MEA'nın karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi, deney setini oluşturan MEA'lar içinde en yüksek akım yoğunluğu değerine; anot ve katot elektrotuna mikroporoz tabaka yüklemesinin en fazla yapıldığı MEA olan 5.MEA ulaşmıştır. En düşük akım yoğunluğu değerine ise, mikroporoz tabaka yüklemesinin en az olduğu 2.MEA ulaşmıştır.



Şekil 4.17: 2., 4. ve 5. MEA'nın karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri

Yukarıdaki grafikte de görüldüğü gibi; deney setindeki 5.MEA 300 mA/cm² akım yoğunluğunda, yaklaşık 111 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşarak en yüksek performansı göstermektedir. 2.MEA; 110 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde yaklaşık 43 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşırken, 4.MEA; 200 mA/cm² akım yoğunluğunda yaklaşık 82 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşmaktadır.

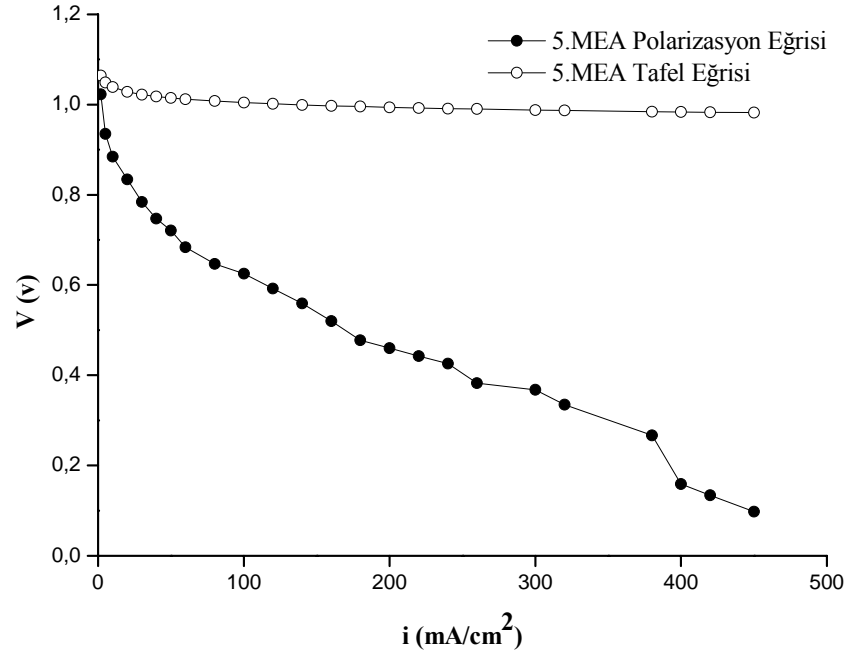
4.1.2.4 Sadece Katot Elektrotunda Mikroporoz Tabaka Yüklemeinin Hücre Performansına Etkisi

Hazırlanan deney setinde; MEA yapısında sadece katot elektrotunda mikroporoz tabaka kullanılmasının hücre performansına olan etkileri incelenmiştir. Deney seti 5 ve 6 numaralı MEA'lardan oluşmaktadır. Bu MEA'ların hazırlama metotları, anot ve katottaki metal ve mikroporoz tabaka yüklemeleri aşağıdaki Tablo 4.5'te karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmiştir.

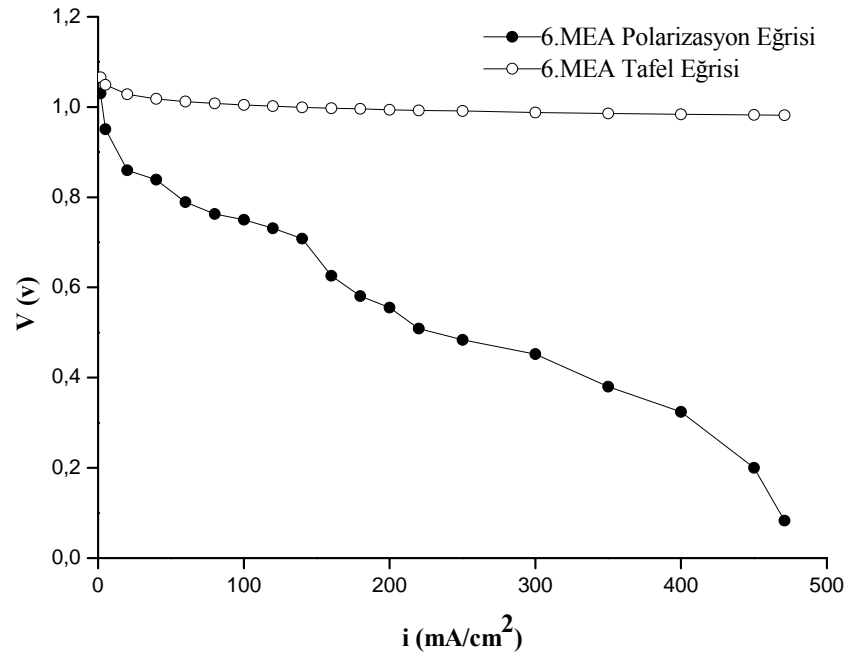
Tablo 4.5: Sadece katot elektrotunda mikroporoz tabaka yüklemesinin yakıt hücresi performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması

MEA No.	Hazırlama Metodu	ANOT		KATOT	
		Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)	Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)
5	Membran esaslı metot (CCM)	0,3	2,5	0,3	3,5
6	Membran esaslı metot (CCM)	0,3	---	0,3	3,5

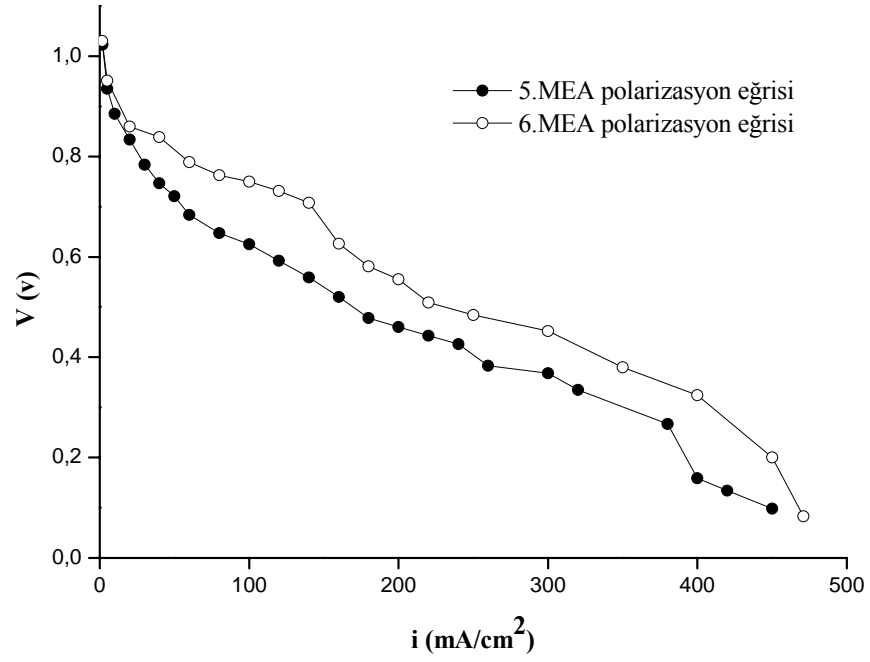
Deney setini oluşturan 5. ve 6.MEA'lar membran esaslı metot (CCM) ile hazırlanmışlardır. Her iki yapıda da yüklenen Pt metal katalizör miktarı aynı iken mikroporoz tabaka yüklemeleri arasında fark vardır. 5.MEA yapısının anot ve katot elektrotlarında sırasıyla 2,5 ve 3,5 mg/cm² karbon mikroporoz tabaka yüklemesi mevcutken, 6.MEA yapısında; anot tarafına herhangi bir mikroporoz tabaka yüklemesi yapılmamıştır, katot tarafında ise diğer MEA'da olduğu gibi 3,5 mg/cm² yüklemesi yapılmıştır. Her iki MEA'da da hem anot hem katot gaz difüzyon tabakası olarak Electrochem firmasına ait, ticari, ağırlıkça %10 PTFE içeren karbon kumaş kullanılmıştır. Hazırlanan her iki MEA'nın test ünitesindeki ölçümleri; 75°C sistem sıcaklığı ve 60°C reaktan sıcaklığı (%51,6 bağıl nem) değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18 ve 4.19'da, 5.ve 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.18: 5.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri

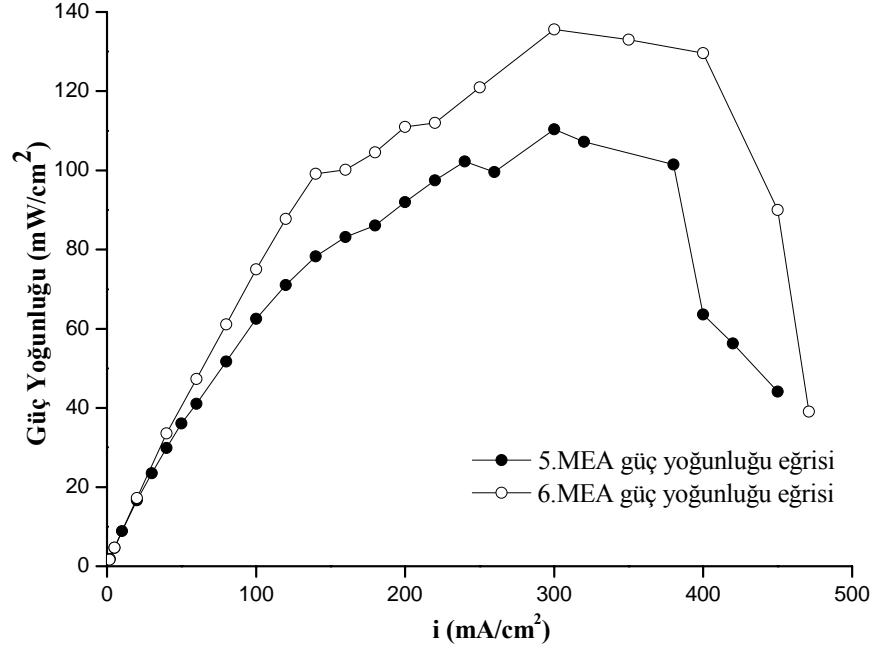


Şekil 4.19: 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri



Şekil 4.20: 5. ve 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri

Şekil 4.20'de de görüldüğü gibi sadece katot elektrotunda mikroporoz tabaka yüklemesi yapılan 6.MEA yapısının ulaştığı akım yoğunluğu değeri, her iki elektrotunda da mikroporoz yapı kullanılan 5.MEA'ya göre daha iyidir. 6.MEA; 471 mA/cm² akım yoğunluğu değerine ulaşırken, 5.MEA'nın ulaştığı en yüksek akım yoğunluğu değeri 450 mA/cm²'dir.



Şekil 4.21: 5. ve 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri

Şekil 4.21'de, deney setini oluşturan MEA yapılarının gösterdikleri performansa bağlı olarak çizilen güç yoğunlukları eğrilerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; sadece katot elektrotunda mikroporoz tabaka yüklemesi bulunan 6.MEA yapısının 300 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde 135,6 mW/cm² ile en yüksek güç yoğunluğu değerine ulaştığı görülürken, her iki elektrotunda da mikroporoz tabaka yüklemesi bulunan 5.MEA'nın ise 300 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde ulaşabildiği en yüksek güç yoğunluğu değeri olan 110,4 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaştığı görülmektedir.

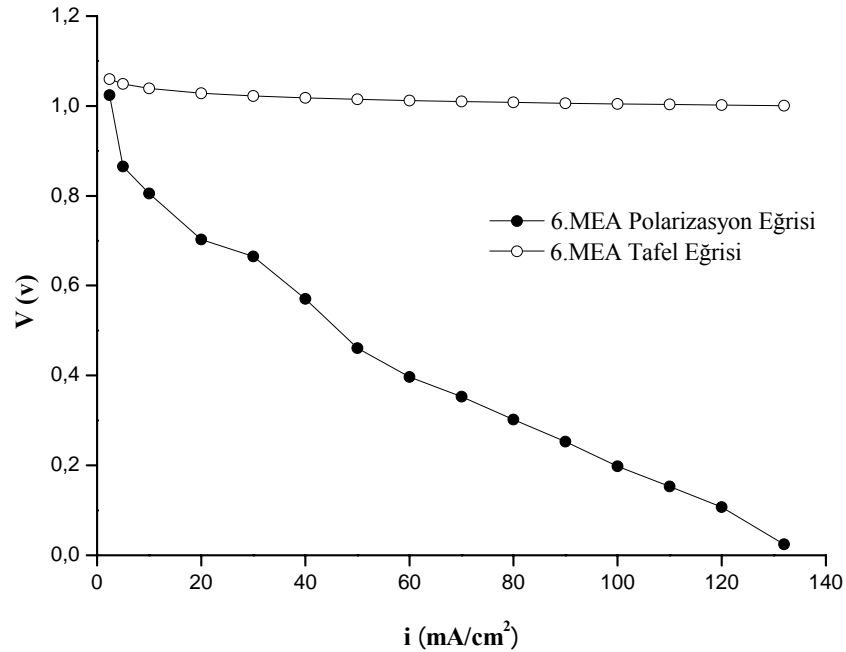
4.1.2.5 Gaz Difüzyon Tabakasının Yakıt Hücresi Performansına Etkisi

Hazırlanan deney setinde; MEA yapısında kullanılan farklı gaz difüzyon tabakalarının hücre performansına olan etkileri incelenmiştir. Deney seti 7 ve 8 numaralı MEA'lardan oluşmaktadır. Bu MEA'ların gaz difüzyon tabakası çeşitleri, anot ve katottaki metal yüklemeleri Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

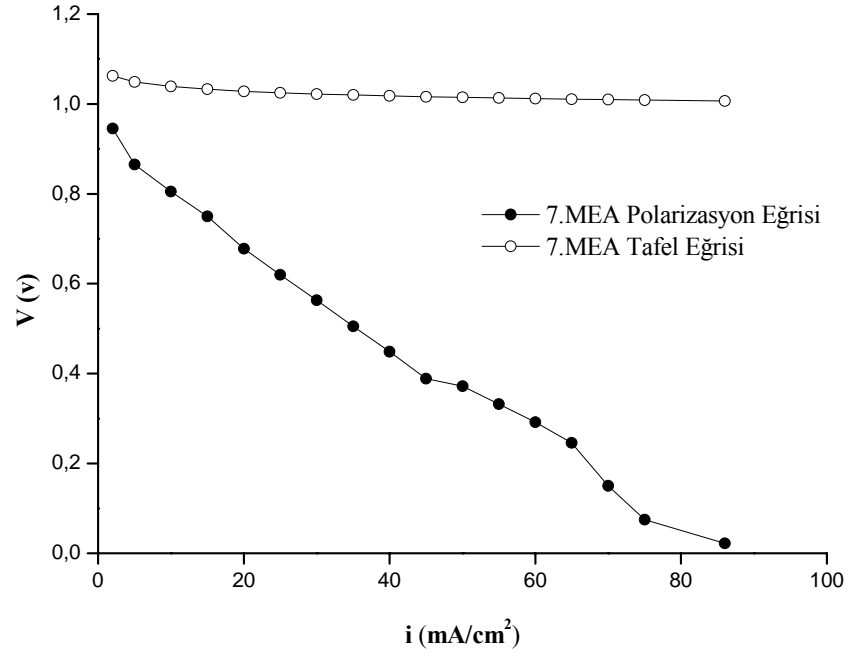
Tablo 4.6: Gaz difüzyon tabakasının yakıt hücresi performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması

MEA No.	Gaz Difüzyon Tabakası	ANOT		KATOT	
		Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)	Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)
7	%10 PTFE karbon kumaş	1	---	1	---
8	%60 PTFE karbon kumaş	1	---	1	---

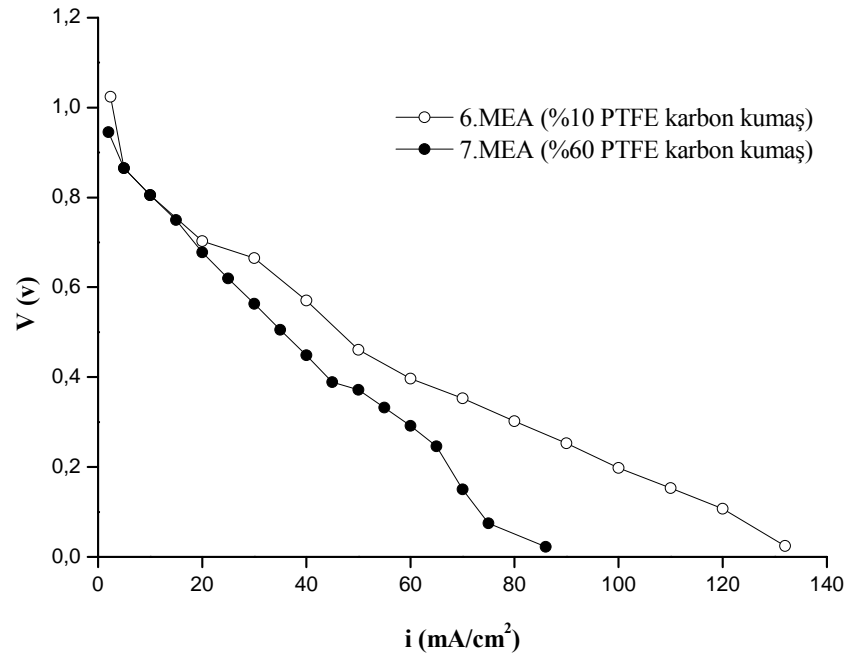
Deney setini oluşturan 7. ve 8.MEA'lar gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanmışlardır. Her iki yapıda da mikroporoz tabaka yüklemesi yapılmamıştır. MEA yapıları arasındaki yapısal tek fark kullanılan gaz tabakalarıdır. 7.MEA'da gaz difüzyon tabakası olarak hem anotta hem de katotta Electrochem firmasına ait, ticari, ağırlıkça %10 PTFE içeren karbon kumaş kullanılmıştır. 8.MEA'da ise anot ve katotta yine aynı firmanın ticari bir ürünü olan, ağırlıkça %60 PTFE içeren karbon kumaş kullanılmıştır. Hazırlanan her iki MEA'nın test ünitesindeki ölçümleri; 75°C sistem sıcaklığı ve 60°C reaktan sıcaklığı (%51,6 bağıl nem) değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22 ve 4.23'de, sırasıyla 7. ve 8.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.22: 7.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri

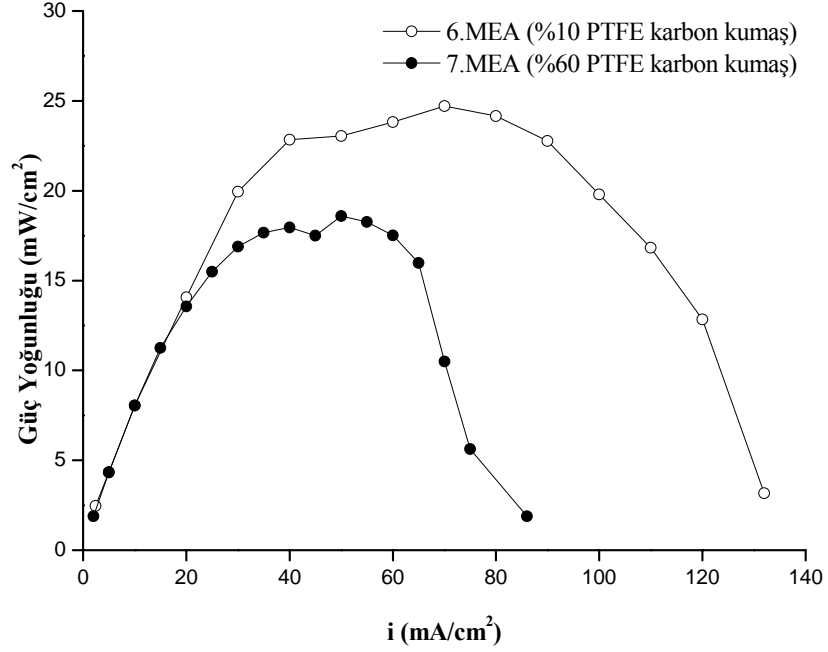


Şekil 4.23: 8.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri



Şekil 4.24: 7. ve 8. MEA'ya ait karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri

Şekil 4.24'te de görüldüğü gibi; 7. MEA daha yüksek açık devre voltajı (OCV) ve akım yoğunluğu değerlerine ulaşmıştır. Bu MEA'nın OCV değeri 1,024V ve ulaştığı en yüksek akım yoğunluğu değeri 132 mA/cm^2 'dir. 8. MEA ise 0,945 V OCV değeri ile 86 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.25: 7. ve 8.MEA'ya ait karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri

Şekil 4.25'te deney setini oluşturan MEA'lara ait güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Grafiğe bakıldığında; ağırlıkça daha az PTFE (%10) içeren gaz difüzyon tabakası kullanılan 7. MEA yapısının, ağırlıkça daha fazla PTFE (%60) içeren gaz difüzyon tabakası kullanılan 8.MEA yapısından daha yüksek güç yoğunluğu değerine ulaştığı görülmektedir. Buna göre, 7.MEA; 70 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 25 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşırken, 8.MEA; 50 mA/cm^2 akım yoğunluğunda $18,6 \text{ mW/cm}^2$ güç yoğunluğuna ulaşmaktadır.

4.1.2.6 MEA (Membran Elektrot Bileşkesi) Hazırlama Metodunun Yakıt Hücresi Performansına Etkisi

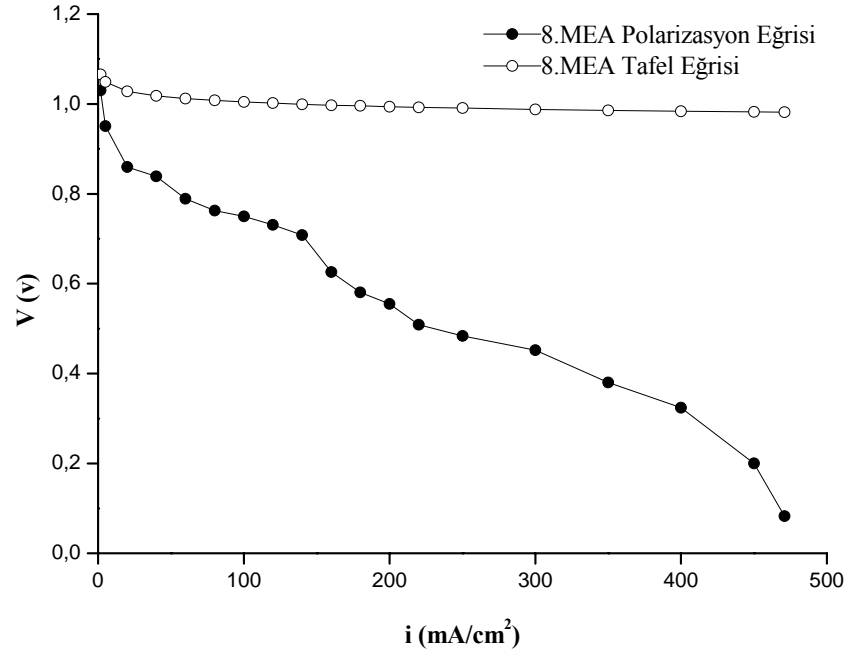
MEA yapısının hazırlanmasında kullanılan metodun, hücre performansına olan etkilerini incelemek üzere bir deney seti oluşturulmuştur. Deney seti 6 ve 9 numaralı MEA'lerden oluşmaktadır. Bu MEA'ların hazırlama metotları, anot ve katottaki metal

yüklemeleri ile hidrofobik mikroporoz tabaka yüklemeleri Tablo 4.7’de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

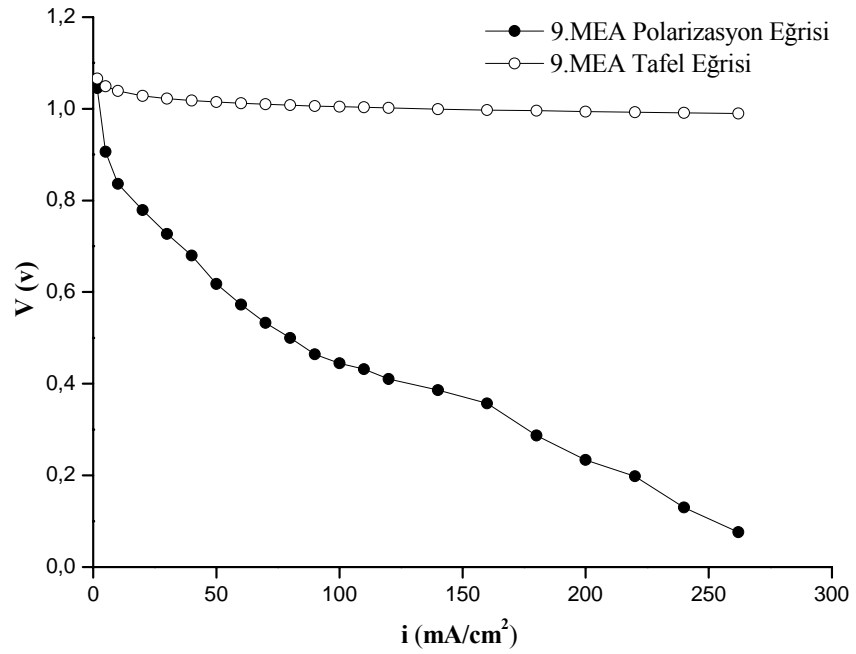
Tablo 4.7: MEA hazırlama metodunun yakıt hücresi performansına etkisi deney seti MEA yapılarının karşılaştırılması

MEA No.	MEA Hazırlama Metodu	ANOT		KATOT	
		Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)	Metal (Pt) yükleme (mg/cm ²)	MPL (mg/cm ²)
6	Membran Esaslı Metot	0,3	---	0,3	3,5
9	Gaz Difüzyon Tabakası Esaslı Metot	0,3	---	0,3	3,5

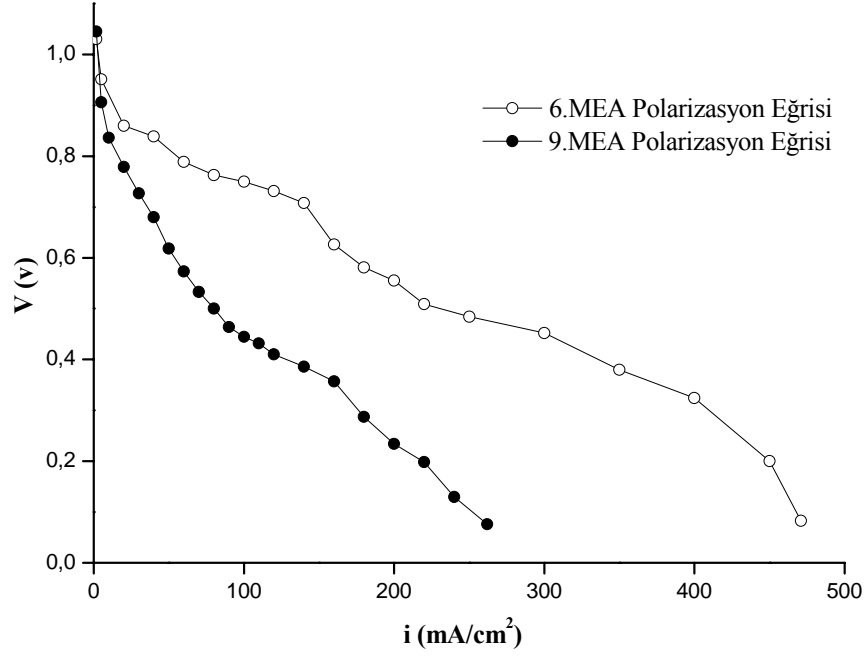
Deney setini oluşturan 6. ve 9.MEA’lar farklı metotlarla hazırlanmıştır. 6.MEA yapısı membran esaslı metot (CCM) ile hazırlanırken, 9.MEA ise gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanmıştır. Her iki MEA’nın da anot ve katotlarına 0,3 mg/cm² Pt katalizör yüklemesi yapılmıştır. Ayrıca, iki yapının da anot kısımlarına herhangi bir mikroporoz tabaka yüklemesi yapılmazken, katot kısımlarına ise 3,5 mg/cm² yükleme yapılmıştır. Her iki MEA’nın anot ve katot kısımlarında Electrochem firmasına ait, ticari, ağırlıkça %10 PTFE içeren karbon kumaş kullanılmıştır. Hazırlanan deney setinin test ünitesindeki ölçümleri; 75°C sistem sıcaklığı ve 60°C reaktan sıcaklığı (%51,6 bağıl nem) değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26 ve 4.27’de, sırasıyla 8. ve 9.MEA’ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri bulunmaktadır.



Şekil 4.26: 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri

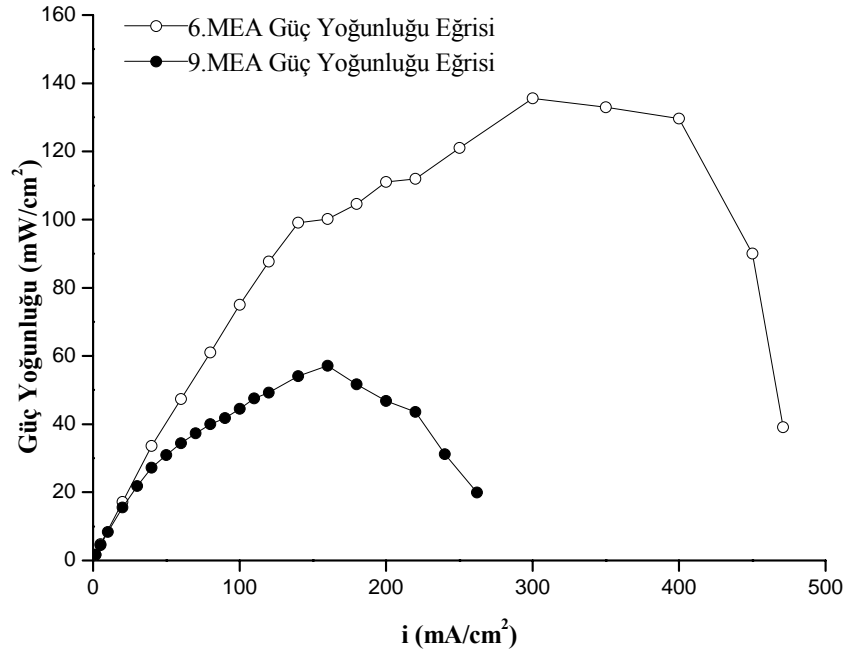


Şekil 4.27: 9.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri



Şekil 4.28: 6. ve 9.MEA'ya ait karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri

Şekil 4.28'de, farklı hazırlama yöntemleriyle hazırlanan MEA yapılarının karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerden elde edilen sonuçlara göre; membran esaslı metot ile hazırlanan 6.MEA'dan daha yüksek performans elde edilmiştir. Bu yapı, 471 mA/cm² akım yoğunluğu değerine ulaşırken; gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanan 9.MEA ise 262 mA/cm² akım yoğunluğu değerine ulaşmıştır.

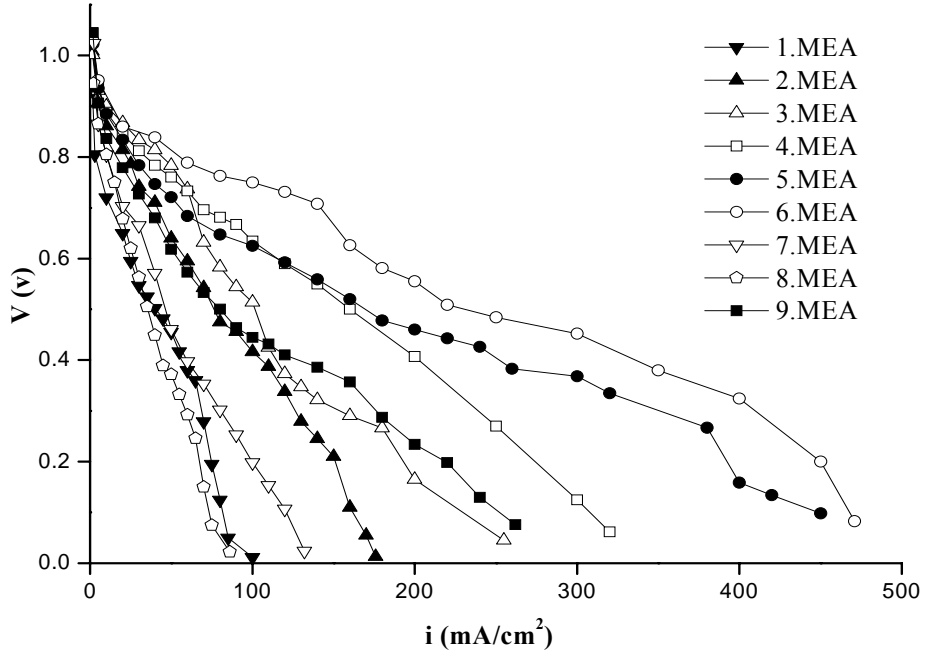


Şekil 4.29: 6. ve 9.MEA'ya ait karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri

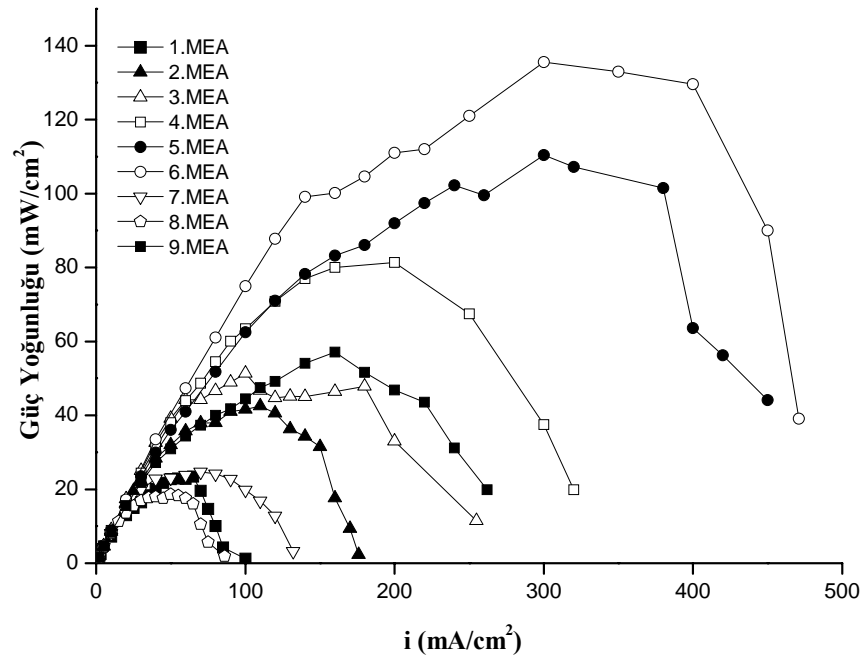
Şekil 4.29'da, MEA'ların gösterdikleri performansa bağlı olarak, akım yoğunluğuna karşı elde edilen güç yoğunluğu eğrileri görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre 6.MEA yapısı 300 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde 135,6 mW/cm² güç yoğunluğu değerine ulaşmaktadır. 9.MEA yapısı ise 160 mA/cm² akım yoğunluğunda 57 mW/cm² güç yoğunluğu değerine ulaşmaktadır.

4.1.2.7 Hazırlanan MEA'ların Performanslarının Karşılaştırılması

Şekil 4.30 ve 4.31'de; deney setlerinde kullanmak üzere hazırlanan bütün MEA yapılarının karşılaştırmalı akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.30: Hazırlanan MEA'ların karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri



Şekil 4.31: Hazırlanan MEA'ların karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri

Bulunan sonuçlara göre, en yüksek akım ve güç yoğunluğu değerlerine 6.MEA'nın ulaştığı görülmektedir. Bu MEA, ulaştığı 471 mA/cm² akım yoğunluğu ve 135,6 mW/cm² güç yoğunluğu değerleriyle en iyi performansı gösteren MEA yapısı olmuştur.

Şu ana kadar yapılan deneylerde, MEA performansına etki eden; MEA hazırlama metodu, katalizör yükleme miktarı, mikroporoz tabaka yükleme miktarı ve gaz difüzyon tabakasının cinsi gibi yapısal parametreler incelenmiştir. Bundan sonraki sayfalarda ise şu ana kadar en iyi performansı gösteren 6.MEA yapısına; sistem sıcaklığı, bağıl nem değeri ve farklı oksitleyici kullanımı gibi operasyonel parametrelerin etkileri incelenecektir.

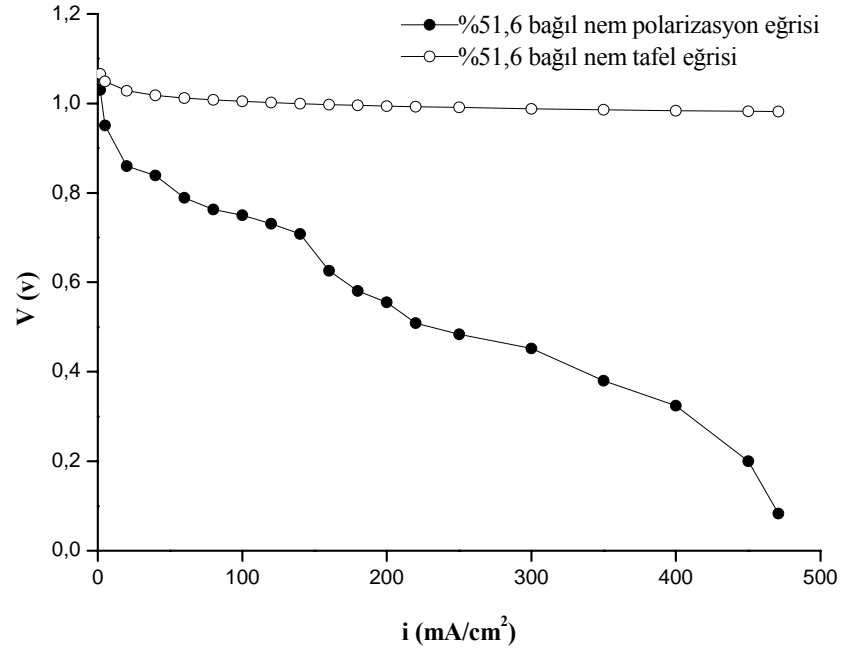
4.1.2.8 Bağıl Nemin Hücre Performansına Etkisi

Hazırlanan deney setinde, 75°C hücre sıcaklığı ve %51,6 bağıl nem değerlerinde yapılan önceki deneylerde en yüksek performansı gösteren 6.MEA yapısı kullanılmıştır. Bağıl nemin performans üzerindeki etkilerini incelemek üzere bu MEA; %25 ve %75 bağıl nem değerlerinde de test edilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Aşağıdaki tabloda 6.MEA'ya uygulanan hücre sıcaklığı, reaktan sıcaklığı ve bağıl nem değerleri karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmektedir.

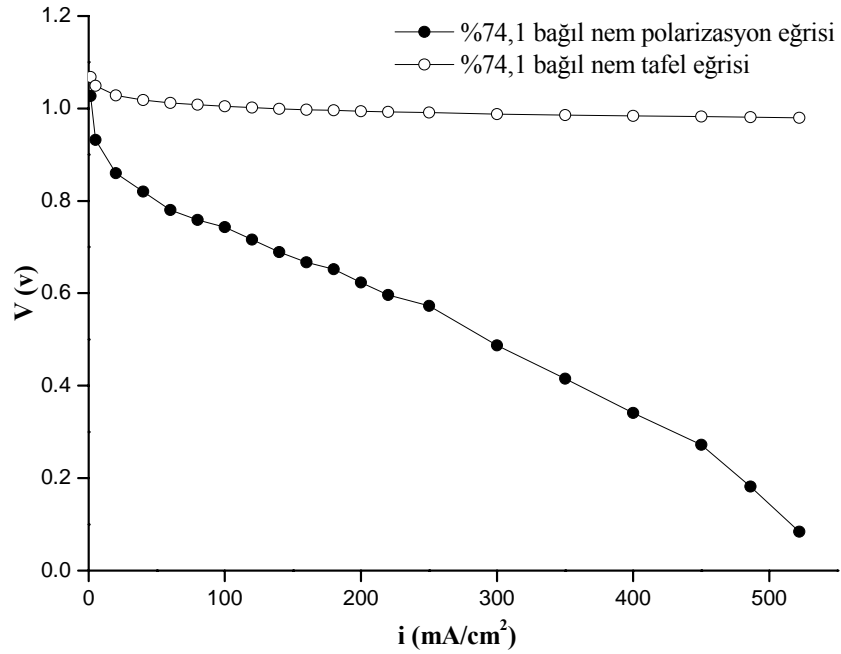
Tablo 4.8: Bağıl nemin hücre performansına etkisi deney seti

MEA No.	Hücre Sıcaklığı (°C)	Reaktan Sıcaklığı (°C)	Bağıl Nem (%)
6	75	45	24,9
6	75	60	51,6
6	75	68	74,1

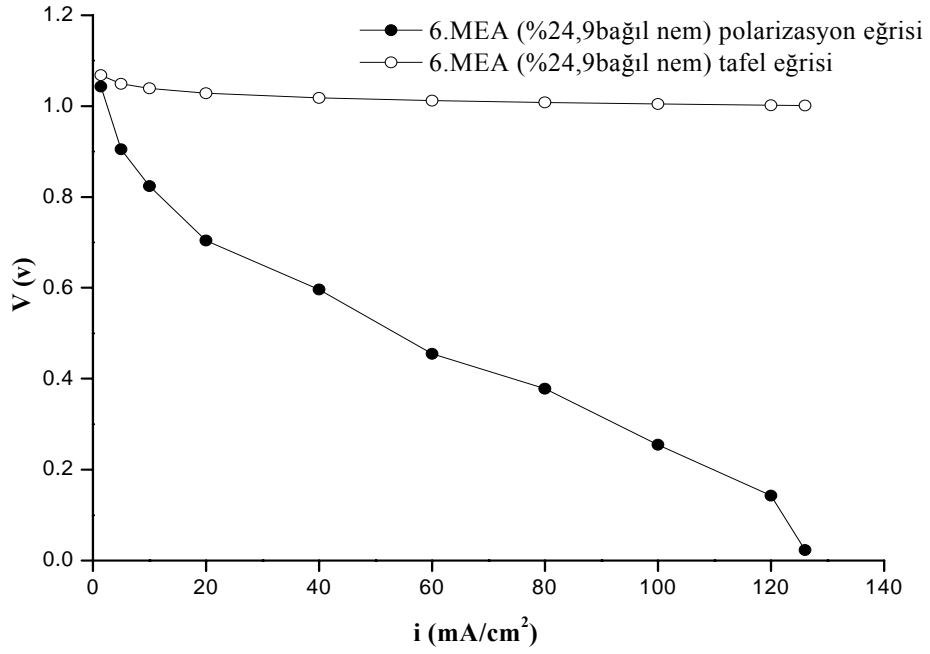
Yapılan denemelerde; 6.MEA yapısına uygulanan, bağıl nem değeri hariç, bütün parametreler aynı tutulmuştur. Hidrojen 50 ml/dk, oksijen 150 ml/dk'lık besleme hızları ile hücreye yollanmıştır. Katotta oluşan suyun daha hızlı bir şekilde hücreden atılması için uygulanan geri basınç değeri de 2 atm olarak ayarlanmıştır. Şekil 4.32, 4.33 ve 4.34'te; sırasıyla %51,6, %74,1 ve %24,9 bağıl nem değerlerinde yapılan denemeler sonucu oluşturulan 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri görülmektedir.



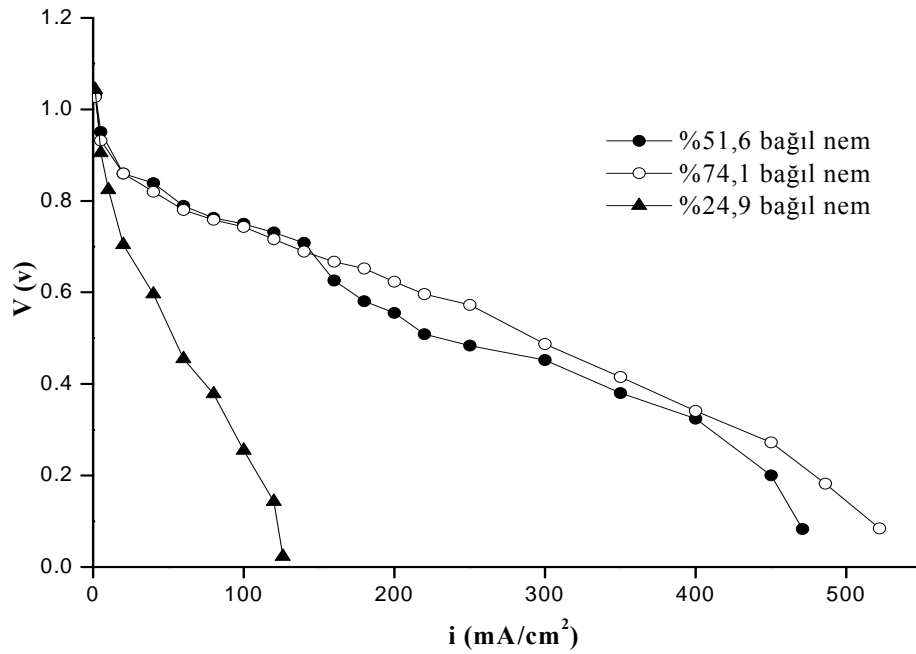
Şekil 4.32: %51,6 bağıl nem değerinde, 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri



Şekil 4.33: %74,1 bağıl nem değerinde 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri

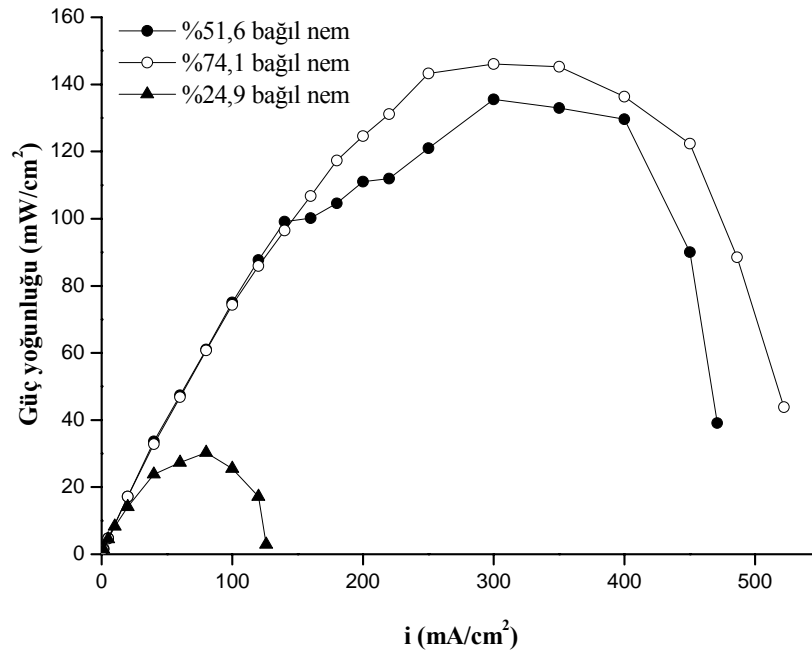


Şekil 4.34: %24,9 bağıl nem değerinde 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri



Şekil 4.35: Farklı bağıl nem değerlerinde 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri

Şekil 4.35'te 6.MEA'nın farklı bağıl nem değerlerinde ulaştığı akım yoğunluğu değerleri karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmektedir. Daha önce yapılan deneylerde %51,6 bağıl nem değerinde 471 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerine ulaşarak en iyi performans gösteren MEA yapısı olan 6.MEA; grafikte de görüldüğü gibi, yaklaşık %75 bağıl nem değerinde ise 522 mA/cm^2 değerine ulaşarak daha yüksek performans göstermiştir. %24,9 bağıl nem altında yapılan denemede ise 126 mA/cm^2 'ye ulaşabilmiştir.



Şekil 4.36: Farklı bağıl nem değerlerinde 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri. Yukarıdaki şekilde de görüldüğü gibi, %74,1 bağıl nem değerinde en yüksek güç yoğunluğu değerine ulaşılmıştır. Bu nem değerinde MEA, 300 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerine sahipken 146 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşmıştır. %51,6 bağıl nemde ise 300 mA/cm^2 akım yoğunluğunda en yüksek güç yoğunluğuna 136 mW/cm^2 değeri ile ulaşmıştır. Grafikten de görüldüğü gibi, bağıl nem değeri daha da düşürüldüğü zaman elde edilen güç yoğunluğu değerinde de çok fazla miktarda düşüş gözlenmektedir. MEA yapısı, %24,9 bağıl nem değerinde yapılan denemede 30 mW/cm^2 değerine ulaşabilmiştir.

4.1.2.9 Çalışma Sıcaklığının Yakıt Hücresi Performansına Etkisi

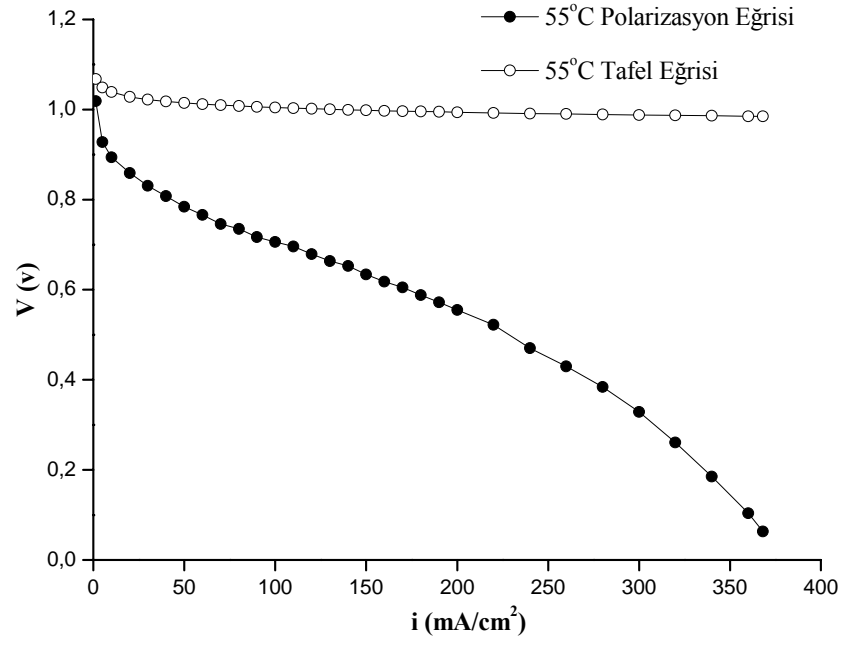
Hazırlanan deney setinde; çalışma sıcaklığının, hücre performansı üzerindeki etkilerini incelemek üzere, 6.MEA ile 4 farklı sıcaklıkta denemeler yapılmıştır. Çalışılan sıcaklık değerleri sırasıyla 55, 65, 75 ve 85°C'dir. Bir önceki deney setinde en iyi performansa %75 bağıl nem değerinde ulaşıldığı için, bu deney setinde de seçilen çalışma sıcaklıklarındaki bağıl nem değeri yaklaşık %75 olacak şekilde ayarlanmıştır. Tablo 4.9'da, 6.MEA'ya uygulanan farklı hücre sıcaklıkları, reaktan sıcaklıkları ve bağıl nem değerleri karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

Tablo 4.9: Çalışma sıcaklığının yakıt hücresi performansına etkisi deney seti

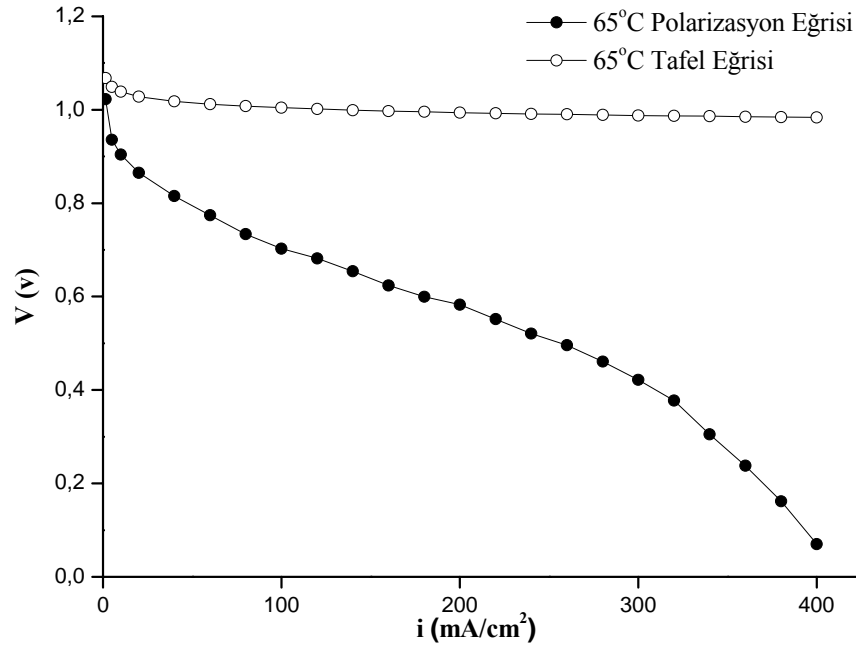
MEA No.	Hücre Sıcaklığı (°C)	Reaktan Sıcaklığı (°C)	Bağıl Nem (%)
6	55	49	74,7
6	65	59	76
6	75	68	74,1
6	85	78	75,6

Yapılan denemelerde; 6.MEA yapısına uygulanan, çalışma sıcaklığı ve bağıl nemi belirleyen reaktan sıcaklığı parametreleri hariç bütün parametreler aynı tutulmuştur. Hidrojen 50 ml/dk, oksijen 150 ml/dk'lık besleme hızları ile hücreye yollanmıştır. Katotta oluşan suyun daha hızlı bir şekilde hücreden atılması için uygulanan geri basınç değeri de 2 atm olarak ayarlanmıştır.

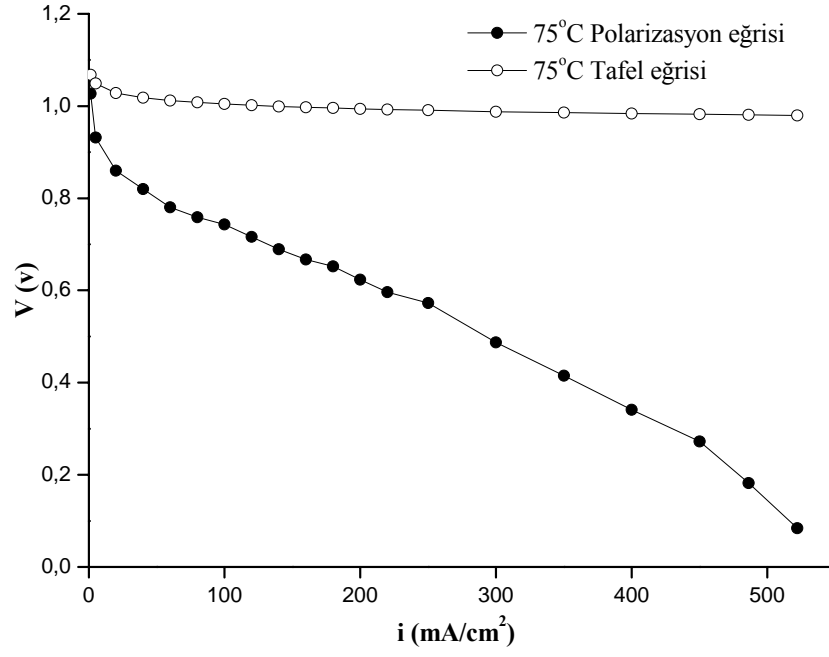
Şekil 4.37, 4.38, 4.39 ve 4.40'da; 6.MEA'ya ait, sırasıyla 55, 65, 75 ve 85 °C çalışma sıcaklıklarında yapılan denemeler sonucu oluşturulan tafel ve polarizasyon eğrileri görülmektedir.



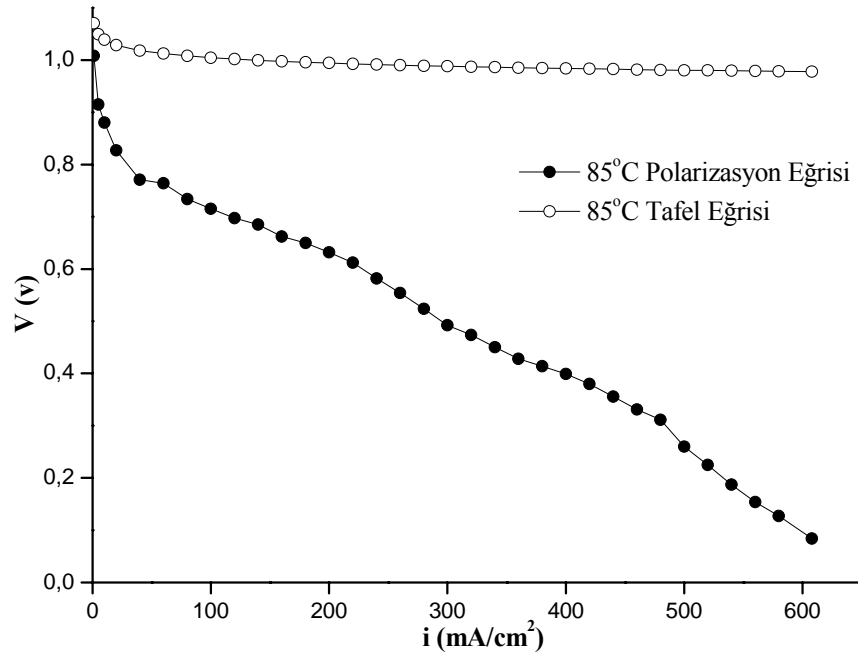
Şekil 4.37: 55°C hücre sıcaklığında 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri



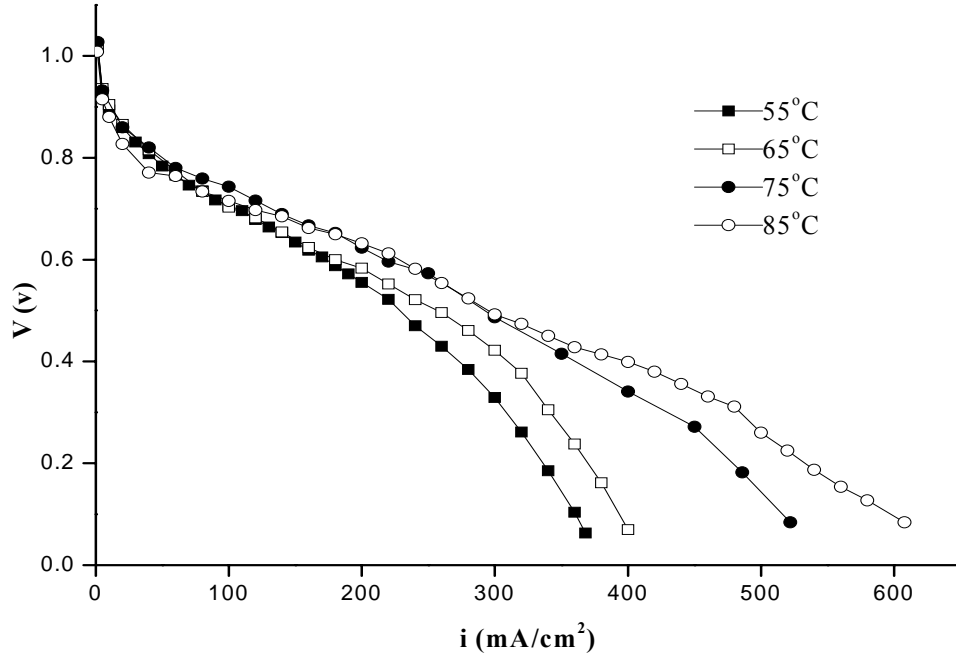
Şekil 4.38: 65°C hücre sıcaklığında 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri



Şekil 4.39: 75°C hücre sıcaklığında 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri

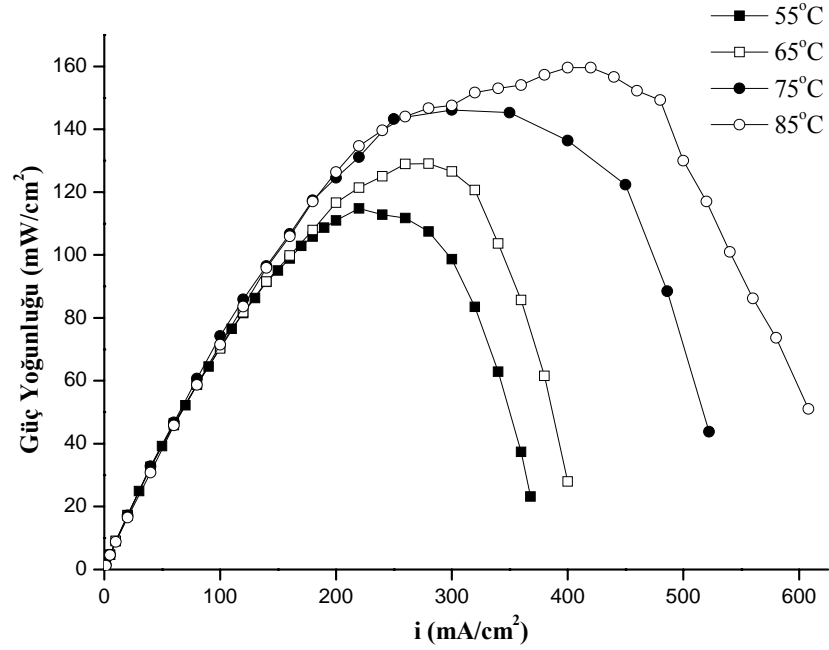


Şekil 4.40: 85°C hücre sıcaklığında 6.MEA'ya ait tafel ve polarizasyon eğrileri



Şekil 4.41: Farklı sıcaklık değerlerinde 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri

Şekil 4.41'de; 6.MEA'nın farklı hücre sıcaklıklarında ulaştığı akım yoğunluğu değerleri karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmektedir. Grafikte de görüldüğü gibi; en yüksek akım yoğunluğu değerine 85°C'de yapılan deneme sonucunda ulaşılmıştır. Bu sıcaklıkta ulaşılan en yüksek akım yoğunluğu değeri 608 mA/cm²'dir. En kötü performansı ise 368 mA/cm² değeri ile 55°C'de yapılan deneme göstermiştir. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi sıcaklık arttıkça hücre performansı da artmaktadır.



Şekil 4.42: Farklı sıcaklık değerlerinde 6.MEA'ya ait karşılaştırmalı güç yoğunluğu eğrileri

Şekil 4.42'de ise farklı sıcaklıklarda ulaşılan güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Bu grafikte de görüldüğü gibi en yüksek akım yoğunluğuna 85°C'de yapılan deneme sonucunda ulaşılmıştır. Bu sıcaklıkta ulaşılan güç yoğunluğu değeri yaklaşık 160 mW/cm^2 'dir. Sıcaklık düştükçe ulaşılan maksimum güç yoğunluğu değeri de düşmektedir. 55°C'de yapılan denemede ise ulaşılan değer yaklaşık 115 mW/cm^2 'ye düşmüştür.

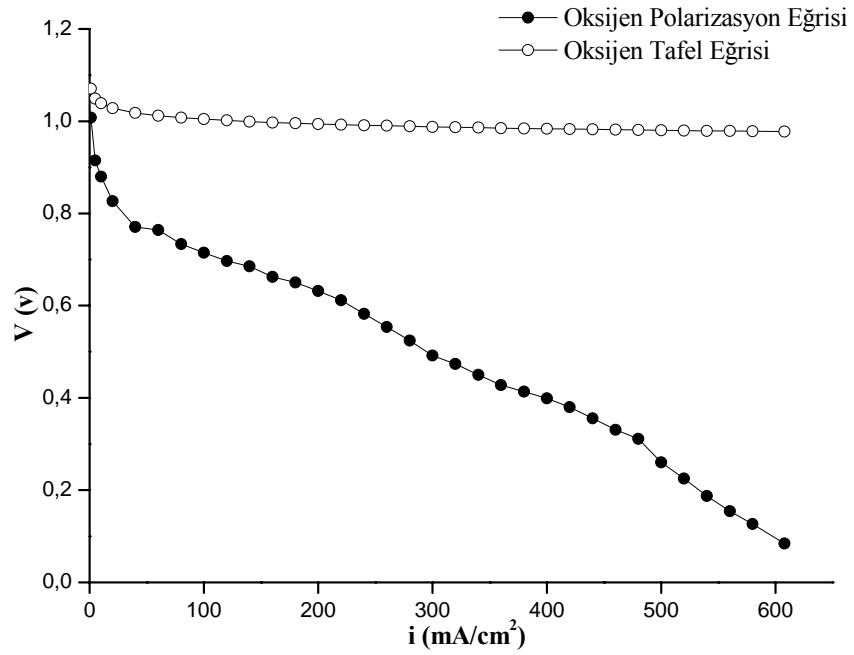
4.1.2.10 Kullanılan Oksitleyicinin Hücre Performansına Etkisi

Hazırlanan deney setinde, katot kısmından hücreye beslenen oksitleyicinin hücre performansı üzerindeki etkisi incelenmektedir. Bir önceki deney setinde en iyi performansı gösteren 85°C sıcaklık ve %75 bağıl nem değerlerinde yapılan deneme bu deney setinin ilk denemesi olarak seçilmiştir. Ardından, aynı sıcaklık ve bağıl nem değerlerinde sadece katot elektrotuna oksijen yerine kuru hava yollanarak bir deneme daha yapılmış ve çıkan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Tablo 4.10'da deney setini oluşturan 6.MEA'ya uygulanan hücre sıcaklığı, bağıl nem değeri, reaktan sıcaklığı ve oksitleyici cinsi parametreleri karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmektedir.

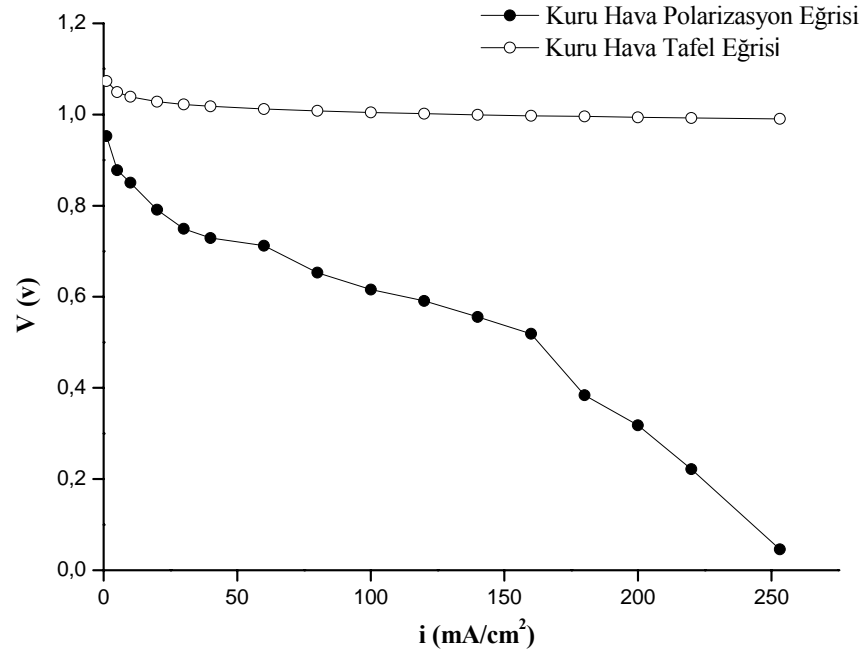
Tablo 4.10: Oksitleyicinin hücre performansına etkisi deney seti

MEA No.	Hücre Sıcaklığı (°C)	Reaktan Sıcaklığı (°C)	Bağlı Nem (%)	Oksitleyici
6	85	78	75,6	Oksijen
6	85	78	75,6	Kuru hava

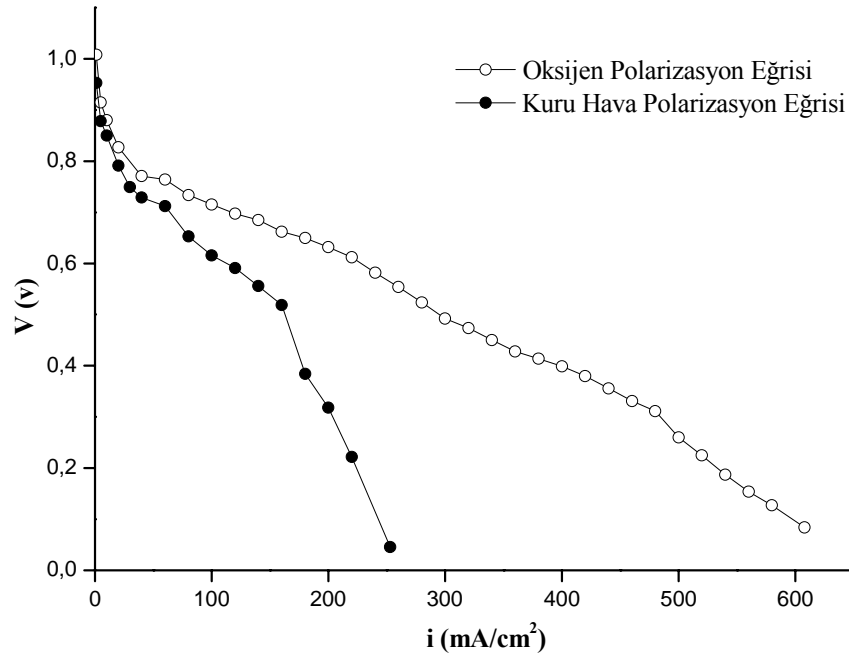
Yapılan denemelerde; hidrojen 50 ml/dk, oksijen ve kuru hava ise 150 ml/dk'lık besleme hızları ile hücreye yollanmıştır. Katotta oluşan suyun daha hızlı bir şekilde hücreden atılması için uygulanan geri basınç değeri de 2 atm olarak ayarlanmıştır. Şekil 4.43 ve 4.44'te sırasıyla oksitleyici olarak oksijen ve kuru hava kullanılan denemelere ait tafel ve polarizasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.43: Oksitleyici olarak oksijen kullanılan denemeye ait tafel ve polarizasyon eğrileri



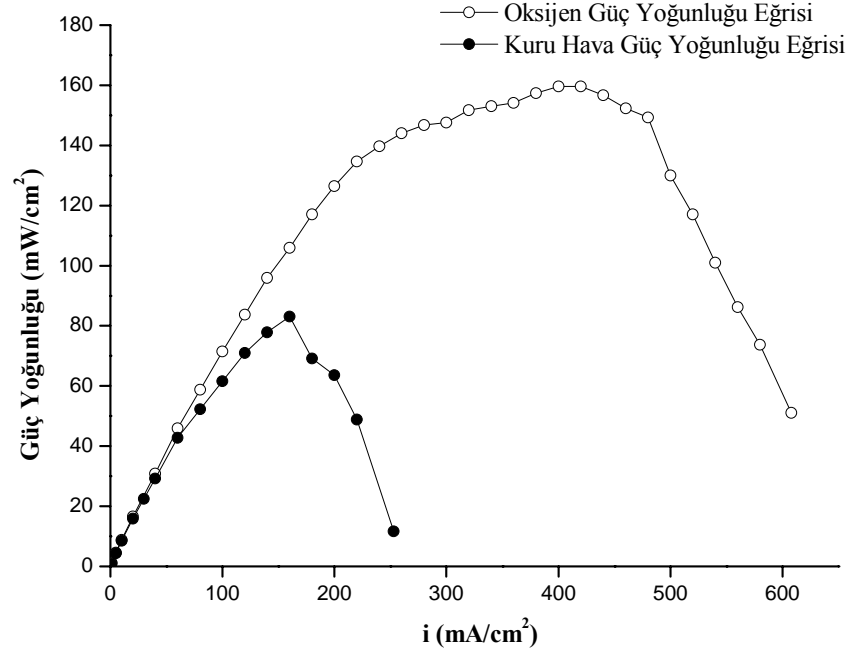
Şekil 4.44: Oksitleyici olarak kuru hava kullanılan denemeye ait tafel ve polarizasyon eğrileri



Şekil 4.45: Oksijen ve kuru havaya ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.45'te oksijen ve kuru hava ile yapılan denemelerin polarizasyon eğrileri karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere; katotta

oksitleyici olarak oksijen kullanılan denemede daha yüksek akım yoğunluğu değerine ulaşılmıştır. Bu denemede 608 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşılırken, oksitleyici olarak kuru havanın kullanıldığı denemede ise ulaşılan en yüksek akım yoğunluğu 253 mA/cm^2 'dir.



Şekil 4.46: Oksijen ve kuru havaya ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.46'da ise yapılan iki denemenin ulaştığı güç yoğunluklarının karşılaştırması yapılmıştır. Oksijen kullanılan denemede, 400 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerinde yaklaşık 160 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşılırken, oksitleyici olarak kuru havanın kullanıldığı denemede, 160 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, 83 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşılmıştır.

4.2 STATİK OPTİK TELESKOP – OPTİK TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ

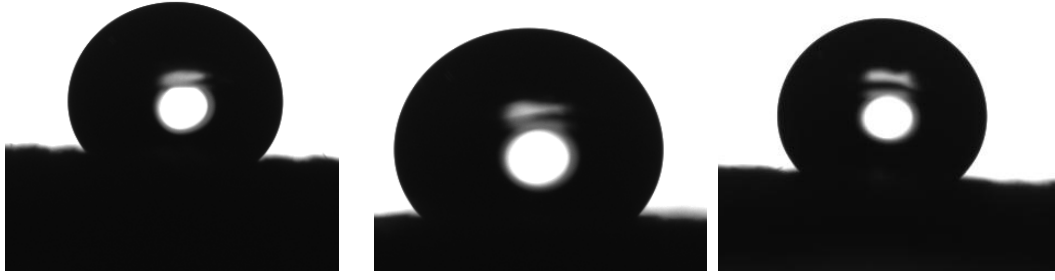
Reaksiyonlar sonucunda MEA yapısı içinde oluşan suyun optimum bir şekilde tahliye edilmesi, hücre performansını doğrudan etkileyen bir parametredir. Su yönetimini en iyi şekilde yapabilmek adına yapılan önemli modifikasyonlardan biri, hazırlanan MEA yapılarının gaz difüzyon tabakaları üzerine mikroporoz tabaka (MPL) yerleştirmektir. Gaz difüzyon tabakası üzerinde mikro gözeneklilik oluşturan, hidrofob özelliğe sahip bu yapılar, özellikle katot reaksiyonları sonucunda oluşan suyun tahliyesi için çok önemli bir rol oynarlar.

Hazırlanan MEA yapılarının katot elektrotlarının suya karşı olan davranışlarını incelemek için optik temas açısı ölçüm cihazında yapılan denemelerde; katot gaz difüzyon tabakasının üzerine 10 mikrolitre hacminde saf su damlatılmış ve bilgisayara bağlı video kamera vasıtasıyla 30 saniye boyunca 60 poz seri fotoğraf çekilmiştir. Ardından bilgisayar programı vasıtasıyla, çekilen fotoğrafların temas açıları hesaplanmış ve ortalama değerleri alınmıştır. Bulunan ortalama değer, θ temas açısı olarak kaydedilmiştir. Tablo 4.11’de, katot gaz difüzyon tabakalarına ait temas açısı değerleri bulunmaktadır.

Tablo 4.11: Hazırlanan MEA’ların katot gaz difüzyon tabakalarına ait ortalama temas açıları

MEA No.	Katot MPL Yüklemesi (mg/cm ²)	Katot GDL	Ortalama Temas Açısı (θ)
1	2,5	%10 PTFE karbon kumaş	147,4
2	1	%10 PTFE karbon kumaş	135
3	1	%10 PTFE karbon kumaş	135,6
4	1,5	%10 PTFE karbon kumaş	135,6
5	3,5	%10 PTFE karbon kumaş	149,7
6	3,5	%10 PTFE karbon kumaş	158,1
7	---	%10 PTFE karbon kumaş	131,4
8	---	%60 PTFE karbon kumaş	142
9	3,5	%10 PTFE karbon kumaş	134,5

Şekil 4.47, şekil 4.48 ve şekil 4.49’da, hazırlanan MEA yapılarının katot gaz difüzyon tabakalarına ait temas açısı ölçüm fotoğrafları görülmektedir.

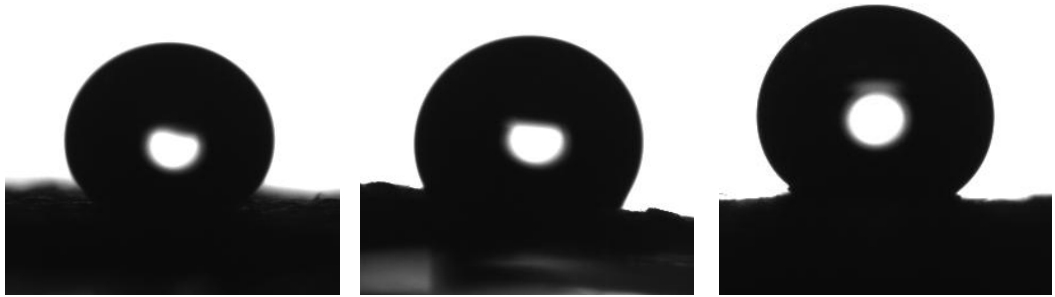


1.MEA

2.MEA

3.MEA

Şekil 4.47: 1., 2., ve 3.MEA'ya ait katot gaz difüzyon tabakası temas açısı ölçüm fotoğrafları



4.MEA

5.MEA

6.MEA

Şekil 4.48: 4., 5. ve 6.MEAya ait katot gaz difüzyon tabakası temas açısı ölçüm fotoğrafları



7.MEA

8.MEA

9.MEA

Şekil 4.49: 7., 8., ve 9.MEA'ya ait katot gaz difüzyon tabakası temas açısı ölçüm fotoğrafları

Hazırlanan MEA'lara ait temas açısı ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında; en yüksek temas açısı değerine, ağırlıkça %10 PTFE içeren katot gaz difüzyon tabakası üzerinde $3,5 \text{ mg/cm}^2$ mikroporoz tabaka yüklemesi bulunan 6.MEA yapısının ulaştığı görülmektedir. Bu MEA'nın ulaştığı değer $158,1^\circ$ 'dir. Aynı MEA, daha önce yakıt

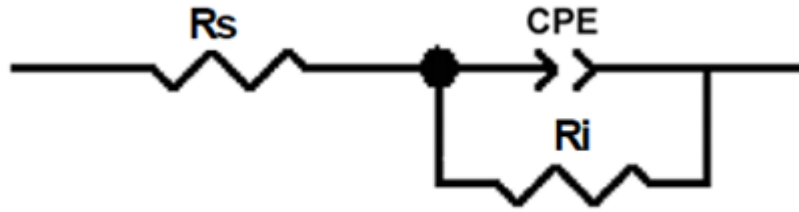
hücresi test ünitesinde yapılan deneylerde de en yüksek güç yoğunluğuna ulaşan, en iyi performansı gösteren yapıdır. Bu sonuçlar ışığında, katot gaz difüzyon tabakasının üzerine mikroporoz tabaka yüklemenin; elektrotun hidrofob özelliklerini artırıp, MEA yapısının daha yüksek performans göstermesini sağladığı söylenebilir.

Gaz difüzyon tabakası çeşitleri ve mikroporoz yapı yükleme miktarları aynı olan 6. ve 9.MEA yapıları karşılaştırıldığında; sırasıyla $158,1^\circ$ ve $134,5^\circ$ ortalama temas açısı değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Temas açısı değerleri arasındaki farkın bu kadar yüksek olmasının sebebi, iki MEA yapısının hazırlama metotlarının farklı olmasıdır. 6.MEA yapısı membran esaslı metotla (CCM) hazırlanırken, 9.MEA ise gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanmıştır. Membran esaslı metotta; gaz difüzyon tabakası, mikroporoz tabaka ve katalizör tabakası arasındaki etkileşimin daha iyi sağlandığı bilinmektedir. Bu nedenle, membran esaslı metotla hazırlanan yapının hem yakıt hücresi test ünitesinde ulaştığı güç yoğunluğu değeri hem de sahip olduğu temas açısı değeri 9.MEA yapısından daha iyidir.

Yapılarında mikroporoz tabaka bulunmayan 7. ve 8.MEA yapılarının gaz difüzyon tabakalarının (GDL) içerdiği PTFE miktarı farklıdır. 7.MEA'da ağırlıkça %10 PTFE içeren GDL kullanılmışken; 8.MEA yapısında ağırlıkça %60 PTFE içeren GDL kullanılmıştır. Bu iki yapının temas açısı değerleri sırasıyla $131,4^\circ$ ve 142° 'dir. Daha önce, yakıt hücresi test ünitesinde yapılan denemelerde ise 7.MEA'nın gösterdiği performans 8.MEA'dan daha iyidir. Bu da; 8.MEA yapısında kullanılan, yüksek miktarda PTFE içeren gaz difüzyon tabakasının daha hidrofob bir ortam sağlaması fakat aynı zamanda fazla miktarda PTFE'nin, gaz difüzyon tabakasının gözenek boyutunu küçülterek, suyun tahliyesini engellemesi yüzünden; performans düşüşüne neden olmasından kaynaklanmaktadır.

4.3 ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS) ÖLÇÜMLERİ

Empedans ölçümleri, deneysel çalışmalarımızda hazırladığımız MEA yapıları ile standart MEA yapısı olarak kullandığımız MEA yapısına uygulanmıştır. Denemeler esnasında hücre sıcaklığı 50°C , bağıl nem değeri ise %75 olarak seçilmiştir. Kullanılan reaktanlar ise; anotta hidrojen, katotta ise kuru havadır. Hücre potansiyeli ise $0,4\text{V}$ olarak seçilmiştir. Yollanan sinyalin genliği 10mV , frekans aralığı ise $0,1\text{Hz}-100\text{kHz}$ olarak seçilmiştir.



Şekil 4.50: Sisteme göre modellenmiş eşdeğer elektrik devresi [18]

Şekil 4.50'de sisteme göre modellenmiş olan eşdeğer elektrik devresi görülmektedir. Şekildeki R_s (reel) ifadesi; hücrenin toplam ohmik direncini göstermektedir. Bu direncin kaynağı çeşitli hücre bileşenleri (kablolar, sistemdeki diğer ekipmanlar vb.) arasındaki bağlantılardan kaynaklanmaktadır. R_i (sanal) değeri ise; katalizör ile elektrolit membran yüzeyi arasındaki yük transfer direncini göstermekte ve Z_{pol} (sanal) kısma yazılmaktadır. CPE ile gösterilen sabit faz elemanı ise; sistemdeki heterojenliği karşılamak amacıyla kapasitörün yerine kullanılmaktadır. Hücredeki gaz difüzyon tabakalarının gözenekli yüzeyleri, çift tabakalı bir kapasitör gibi davranmaktadır.

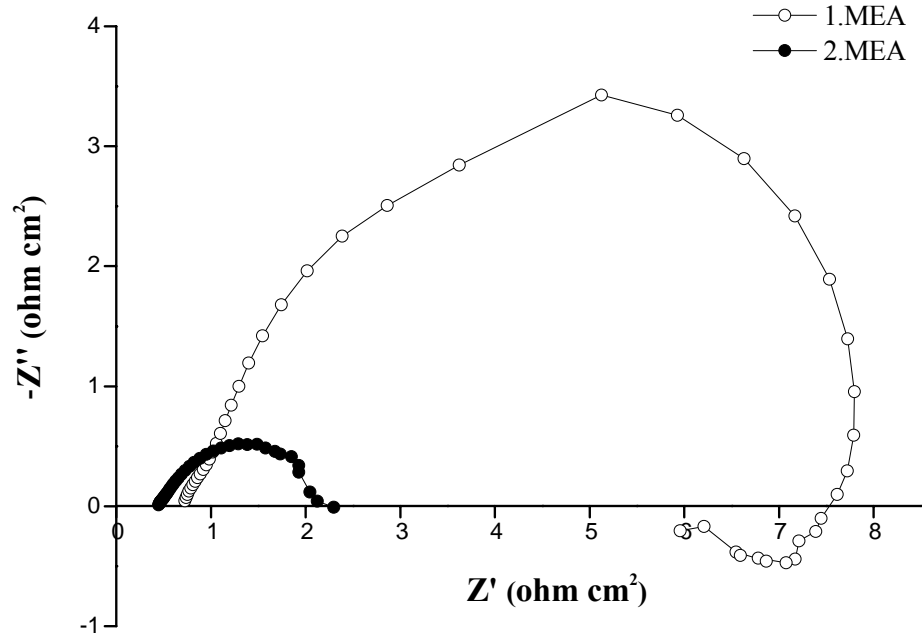
Yakıt hücresinin empedans (öz direnç) değerini, katotta gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu belirlemektedir.

Tablo 4.12’de, şekil 4.50’deki eşdeğer elektrik devresi modeli ile elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

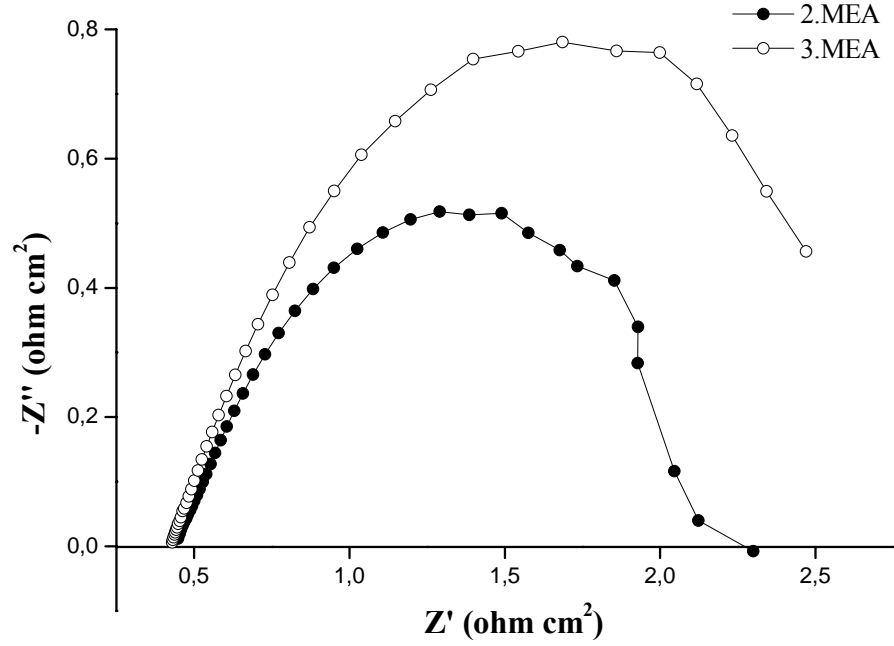
Tablo 4.12: Hazırlanan MEA’ların, oluşturulan eşdeğer devre modeline göre empedans sonuçları

MEA No.	Gerilim (V)	Rs (ohm cm ²)	CPE _i T (F cm ⁻²)	CPE _i P (F cm ⁻²)	Ri (ohm cm ²)
1	0,4	0,838	0,001	0,932	6,485
2	0,4	0,454	0,098	0,661	1,816
3	0,4	0,435	0,218	0,689	2,563
4	0,4	0,278	0,350	0,622	2,189
5	0,4	0,279	0,148	0,744	1,954
6	0,4	0,453	0,109	0,706	0,900
7	0,4	0,448	0,0045	0,881	0,637
8	0,4	0,446	0,065	0,586	1,713
9	0,4	0,638	0,078	0,651	1,238

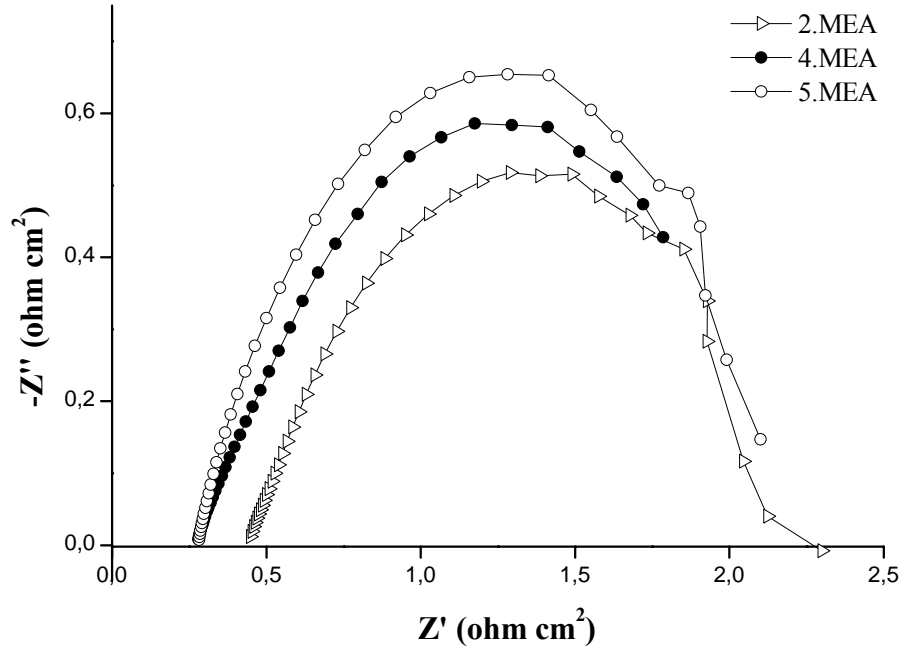
Şekil 4.51’den, şekil 4.56’ya kadar, hazırlanan MEA yapılarının empedans ölçümleri sonucunda oluşturulan Nyquist eğrileri görülmektedir. Oluşturulan eğriler, daha önce yakıt hücresi test sistemi denemelerinde oluşturulan deney setlerine uygun olarak, karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmiştir.



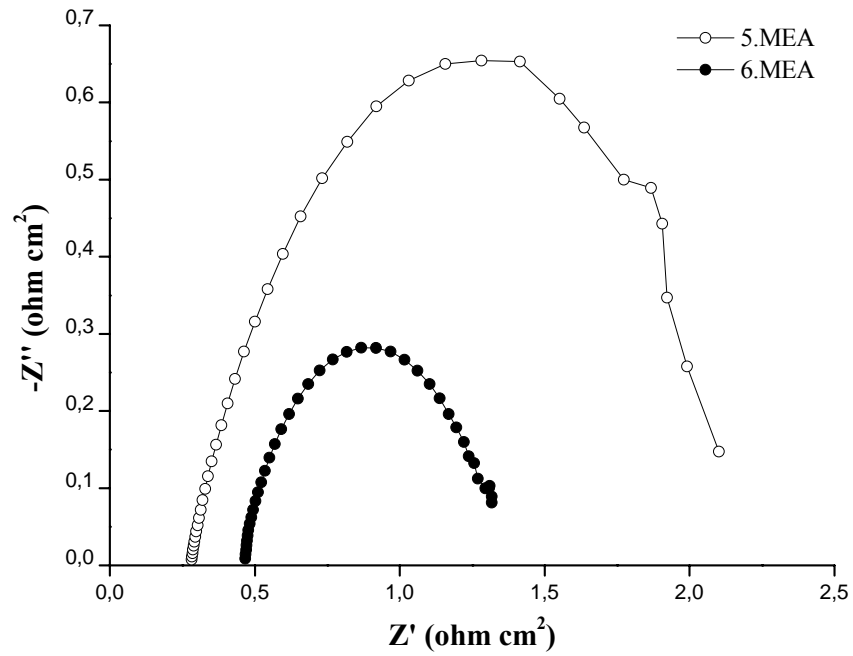
Şekil 4.51: Katalizör ve mikroporoz tabaka miktarlarının hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri



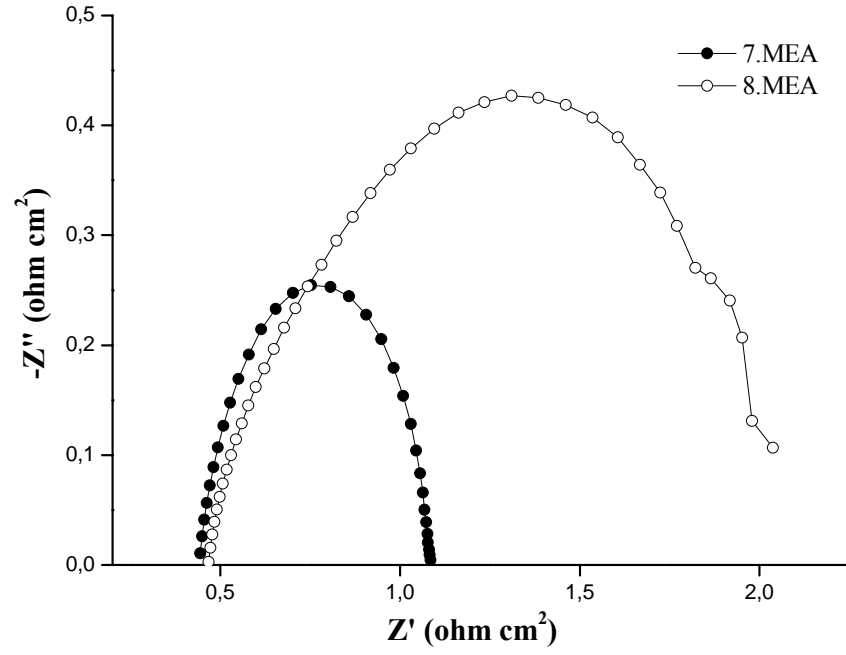
Şekil 4.52: Katalizör yüklemesinin hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri



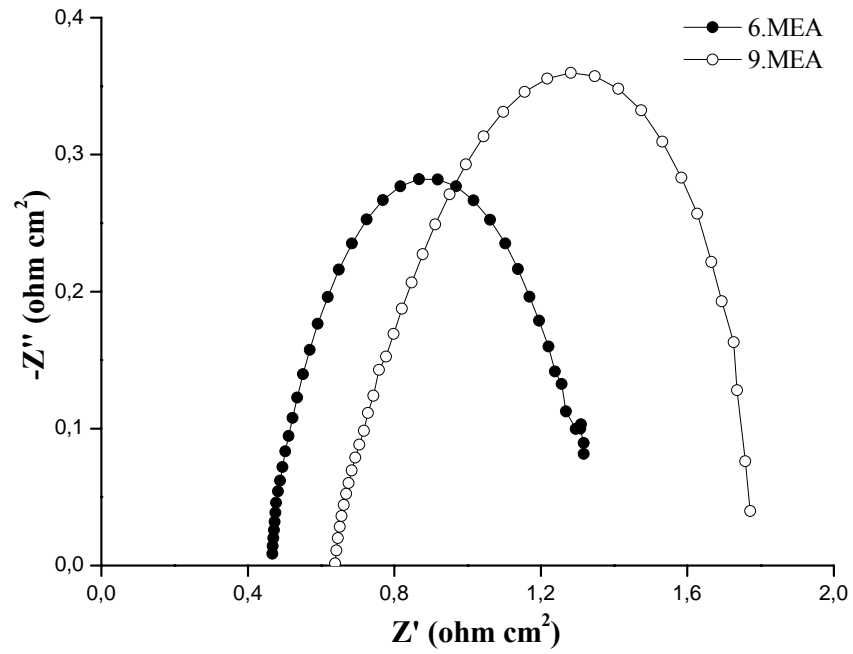
Şekil 4.53: Mikroporoz tabaka yüklemesinin hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri



Şekil 4.54: Sadece katot elektrotunda mikroporoz tabaka yüklemesinin hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri



Şekil 4.55: Gaz difüzyon tabakasının hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri



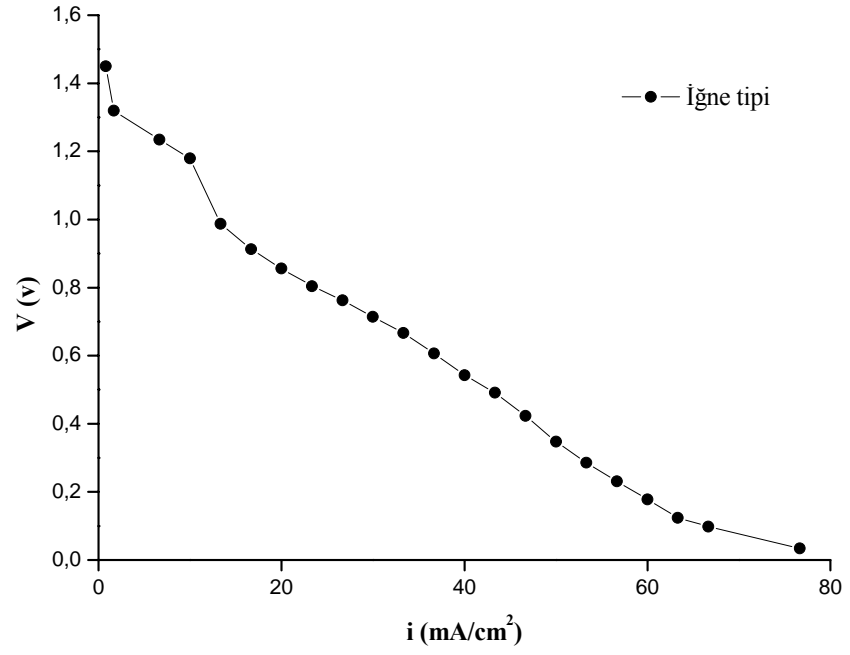
Şekil 4.56: MEA hazırlama metodunun hücre performansına etkisi deney seti Nyquist eğrileri

4.4 YAKIT HÜCREŚİ YIĞIN (STACK) UYGULAMASI ÖLÇÜMLERİ

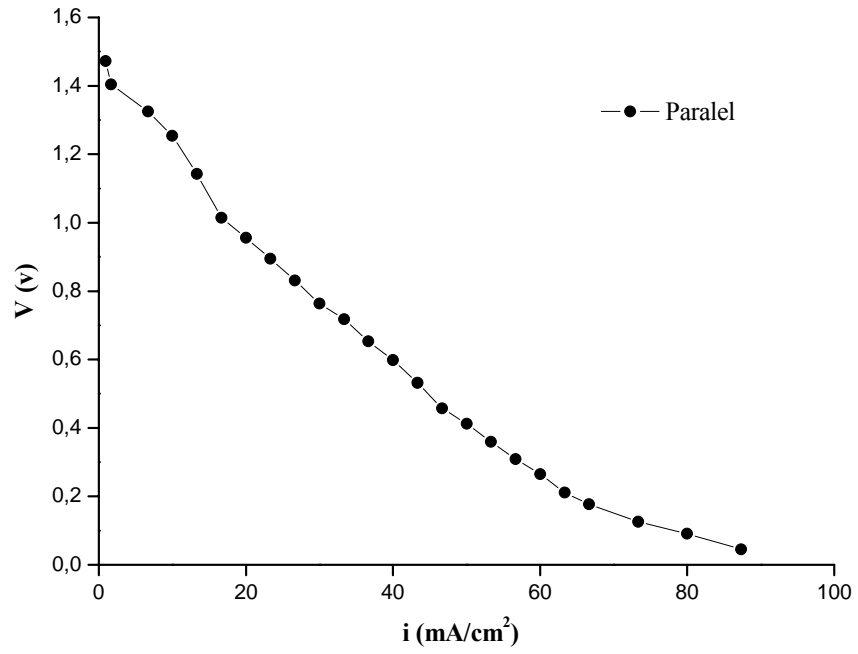
Tez çalışması kapsamında, şimdiye kadar tek hücre (single cell) ile denemeler yapılmıştır. Kullanılan tek hücrenin aktif yüzey alanı 5 cm^2 'dir. Elde edilen güç ve akım yoğunluğu değerlerini daha da artırmak için bir yakıt hücresi yığını (stack) tasarlanmıştır. Tasarlanan yakıt hücresi yığnında her biri 5 cm^2 aktif yüzey alanına sahip, birbirine seri bağı 3 adet yakıt hücresi bulunmaktadır. Böylelikle toplam 15 cm^2 aktif yüzey alanına sahip yakıt hücresi sistemi elde edilmektedir. 3 farklı tip akış yolu ile hazırlanan yığınlar ile denemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bir yığını oluşturan seri bağı hücrelerin her birinden aynı performansı elde edebilmek için; aynı özelliklere sahip standart MEA yapıları kullanılmıştır. Kullanılan MEA'lar Lynntech Inc. firmasına ait, LIM 05 Cus 115 XX isimli ticari yapılarıdır. Hem anot hem de katot kısımlarında Pt yükleme miktarları 2 mg/cm^2 'dir. Yapılarında mikroporoz tabaka (MPL) bulunmamaktadır. Ayrıca gaz difüzyon tabakası olarak hem anotta hem de katotta, ağırlıkça %10 PTFE (teflon) içeren karbon kumaş bulunmaktadır. Bu yapılar; seri bağı yakıt hücrelerinin arasına yerleştirildikten ve gerekli bağlantılar yapıldıktan sonra denemeler gerçekleştirilmiştir.

Yığın (stack) denemeleri oda sıcaklığında (25°C) gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni de, tasarlanan yığın yapısında ısıtıcı plakaların olmamasıdır. Bu da performansı düşürürücü bir etken olarak ortaya çıkmaktadır. Anot kısmından hücreye gönderilen hidrojenin akış hızı 50 ml/dk iken, katottan gönderilerin oksijenin akış hızı 150 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Denemeler sırasında, katot çıkışında geri basınç uygulanmamıştır.

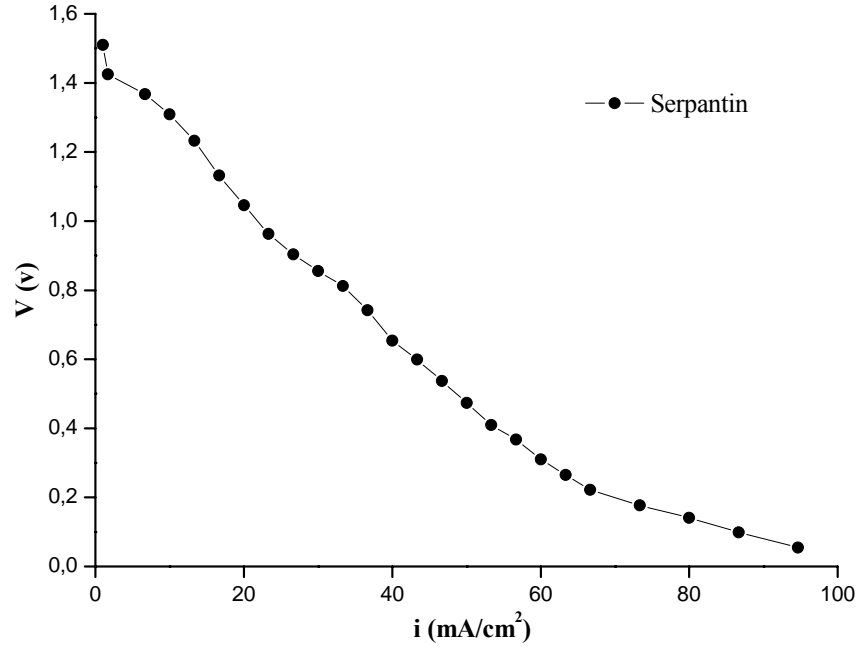
Şekil 4.57, 4.58 ve 4.59'da sırasıyla; iğne tipi , paralel ve serpantin akış yollarına ait polarizasyon eğrileri gösterilmektedir.



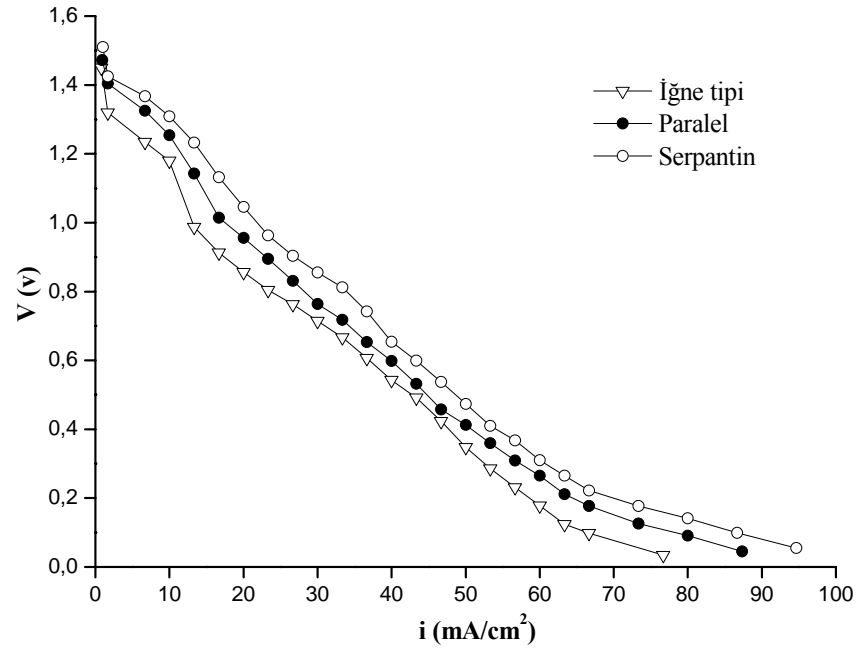
Şekil 4.57: İğne tipi akış yoluna ait polarizasyon eğrisi



Şekil 4.58: Paralel akış yoluna ait polarizasyon eğrisi

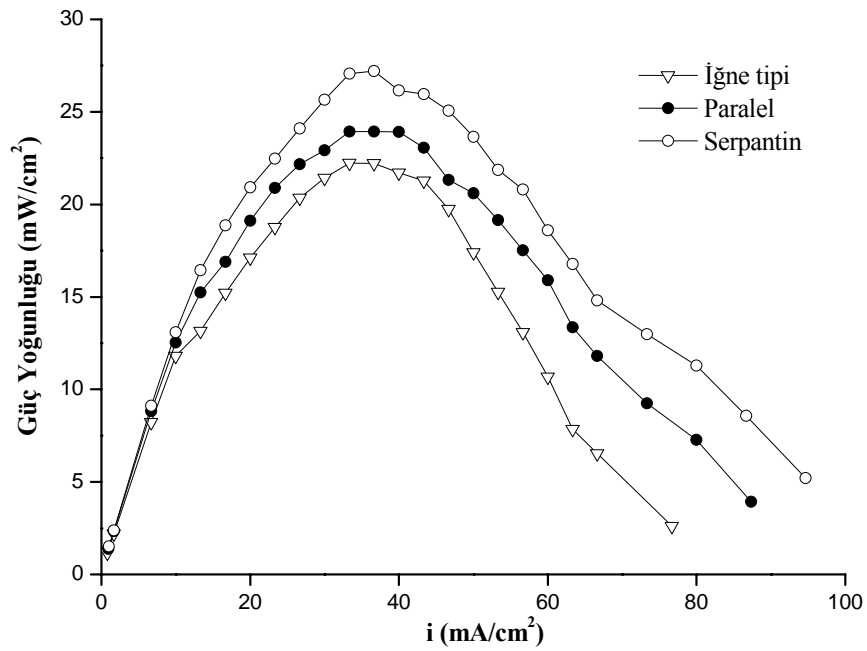


Şekil 4.59: Serpantin akış yoluna ait polarizasyon eğrisi



Şekil 4.60: Farklı akış yollarına ait polarizasyon eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi

Şekil 4.60'ta farklı tip akış yollarına ait polarizasyon eğrileri karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Grafikte de görüldüğü gibi serpantin akış yolu en yüksek akım yoğunluğu değerine ulaşmaktadır. En kötü performans ise iğne tipi akış yolundan elde edilmiştir. Serpantin akış yolu kullanıldığında elde edilen maksimum akım yoğunluğu değeri yaklaşık 95 mA/cm^2 iken; iğne tipinde bu değer 77 mA/cm^2 olarak elde edilmektedir. Paralel akış yolu ise iğne tipinden daha iyi performans göstererek 87 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerine ulaşmıştır. Ayrıca en yüksek açık devre voltajı (OCV) değeri de $1,51 \text{ V}$ ile serpantin akış yolu kullanılan yığın uygulamasında gözlenmektedir. OCV değeri paralel akış yolu uygulamasında $1,47 \text{ V}$, iğne tipi akış yolu uygulamasında ise $1,45 \text{ V}$ olarak görülmektedir.



Şekil 4.61: Farklı akış yollarına ait güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi

Şekil 4.61 de ise farklı akış yollarına ait güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Bulunan sonuçlara göre en yüksek güç yoğunluğu değerine $27,2 \text{ mW/cm}^2$ değeri ile serpantin akış yolu ulaşmaktadır. Paralel akış yolu kullanılan yığın uygulamasında bu değer $23,9 \text{ mW/cm}^2$ 'ye, iğne tipi akış yolu uygulamasında ise $22,2 \text{ mW/cm}^2$ 'ye düşmektedir. Çıkan sonuçlar doğrultusunda en iyi yığın (stack) performansının, serpantin akış yolu kullanıldığında elde edildiği görülmektedir.

Tablo 4.13'te farklı akış yolları kullanılan yığın uygulamalarının performansları karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

Tablo 4.13: Yığın (stack) uygulaması deneylerinin performansları

Akış Yolu	Açık Devre Voltajı (V)	Maksimum Akım Yoğ. (mA/cm ²)	Maksimum Güç Yoğ. (mW/cm ²)
İğne tipi	1,45	77	22,2
Paralel	1,47	87	23,9
Serpantin	1,51	95	27,2

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Son yıllarda çevreye zararlı fosil yakıt teknolojilerinin yerini alabilecek, alternatif enerji sistemleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Polimer elektrolit membran yakıt pili (hücre) ya da hidrojen yakıt pili olarak adlandırılan sistemler, bu teknolojiler arasında öne çıkmaktadır. Bunun başlıca sebepleri; yüksek enerji verimleri ve çevreye çok duyarlı olmalarıdır. Fakat yeni bir teknoloji olmasından dolayı ilk kurulum maliyetlerinin ve sistem içinde kullanılan malzemelerin pahalı olması, yaygın kullanımlarını engellemektedir. Fakat bu konuda yapılan çalışmalar sonucunda, yakın bir gelecekte çok çeşitli alanlarda kullanılacakları öngörülmektedir.

Bu çalışmada; hidrojen yakıt pili verimini artırmak amacıyla çeşitli parametreler üzerinde durulmuş ve yüksek performansa sahip yakıt hücresi sistemleri geliştirmek amaçlanmıştır. Bunun için de; yakıt hücresinin en önemli elemanı olan MEA (membran elektrot bileşkesi) üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Çalışma kapsamında ilk önce, standart MEA yapıları ile denemeler yapılmıştır. Bu denemeler ile elde edilen veriler, deneysel olarak hazırlanan MEA yapıları ile yapılacak çalışmalar hakkında fikir vermektedir. Daha sonra, deneysel olarak hazırlanan MEA yapıları ile farklı deney setleri oluşturulmuş ve farklı yapısal parametrelerin (katalizör yüklemesi, mikroporoz tabaka yüklemesi gibi) performansa olan etkileri incelenmiş ve performans eğrileri oluşturulmuştur. Denemeler sonucunda en iyi sonucu veren MEA yapısı üzerine farklı operasyonel parametrelerin (çalışma sıcaklığı, bağıl nem ve oksitleyici türü gibi) etkisi incelenmiştir.

MEA yapılarının hazırlanmasında kullanılan gaz difüzyon tabakalarının (GDL) hidrofobik/hidrofilik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla optik temas açısı testleri yapılmıştır. Ardından MEA yapılarına, farklı frekans aralıklarında, performans düşüşüne neden olan direnç noktalarının belirlenmesi amacıyla, empedans deneyleri uygulanmış ve Nyquist eğrileri çizilmiştir.

Son olarak, 3 adet yakıt hücresi birbirlerine seri olarak bağlanmış ve farklı akış yollarına sahip yakıt hücresi yığınları (stack) oluşturulmuş ve daha yüksek performansa sahip yakıt hücreleri elde etmek için çalışmalar yapılmıştır.

5.1 POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ TEST ÜNİTESİ SONUÇLARI

5.1.1 Standart MEA Sonuçları

Standart MEA olarak, Lynntech Inc. firmasına ait LIM 05 Cus 115XX isimli, 5 cm² aktif yüzey alanına sahip ticari MEA kullanılmıştır. Bu yapı, diğer sistem parametreleri sabit tutularak, 60 ve 75°C olmak üzere 2 farklı sıcaklıkta test edilmiştir. Böylece çalışma sıcaklığının hücre performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.3'teki sonuçlara bakıldığında; 75°C çalışma sıcaklığında 232 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşıırken; 60°C'de 193 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşıldığı görülmektedir. Farklı çalışma sıcaklıklarında, standart MEA'ya ait güç yoğunluğu eğrilerini karşılaştırmalı olarak gösteren grafik olan şekil 4.4 incelendiğinde ise yine 75°C çalışma sıcaklığında daha yüksek performans elde edildiği ve daha yüksek güç yoğunluğuna ulaşıldığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta ulaşılan güç yoğunluğu değeri 48,1 mW/cm² iken, 60°C'de ulaşılan değer 43,9 mW/cm²'dir. Bu veriler ışığında; yüksek çalışma sıcaklığının hücre performansını artırıcı bir etkisi olduğu sonucuna varılmaktadır.

5.1.2 Deneysel Çalışmalar Sonucu Hazırlanan MEA Sonuçları

Deneysel çalışmalar kapsamında toplam 9 adet MEA hazırlanmıştır. Farklı yapısal parametrelerin MEA yapıları üzerindeki etkilerini incelemek üzere 6 farklı deney seti oluşturulmuştur. Bu deney setleri ile yapılan deneyler sonucunda 6.MEA yapısının en iyi performansı gösterdiği görülmektedir. Son olarak da en yüksek performansı gösteren bu MEA üzerine, farklı operasyonel parametrelerin (sıcaklık, bağıl nem ve oksitleyici cinsi) etkisi incelenmiştir.

Katalizör ve mikroporoz tabaka yüklemesinin yakıt hücresi performansına etkisinin incelendiği deney setinde kullanılan MEA yapıları Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablodan

da görüldüğü gibi MEA yapılarının katalizör ve mikroporoz yapı yüklemeleri birbirinden farklıdır. Şekil 4.7’de de görüldüğü gibi, 1. MEA’nın açık devre voltaj değeri 0,93 V ve ulaşabildiği maksimum akım yoğunluğu 100 mA/cm^2 iken; 2. MEA’nın açık devre voltaj değeri 1,008 V ve maksimum akım yoğunluğu değeri 176 mA/cm^2 ’dir. 1.MEA yapısının $23,4 \text{ mW/cm}^2$ güç yoğunluğuna ulaşabildiği görülürken; 2.MEA yapısının $42,57 \text{ mW/cm}^2$ güç yoğunluğuna ulaştığı görülmektedir. Hazırlanan 2. MEA yapısının katalizör ve mikroporoz tabaka yükleme miktarları 1. MEA’ya göre daha düşük olmasına rağmen, ulaştığı maksimum akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerlerinin 1. MEA’dan daha yüksek olmasını; kalın katalizör ve mikroporoz tabakanın, madde taşınımı üzerinde meydana getirdiği olumsuz etki ile açıklayabiliriz. 1. MEA yapısında bu tabakaların yükleme miktarlarının daha yüksek olması kalınlığı artırmış ve anottan katota madde geçişini yavaşlatmıştır. Böylece hücre performansının düşmesine sebep olmuştur.

Tablo 4.3’te, katalizör yüklemesinin hücre performansına etkisi deney seti MEA yapılarına ait özellikler karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Bu deney setinde, mikroporoz tabaka yüklemeleri aynı olan fakat katalizör yüklemeleri farklı olan 2. ve 3.MEA yapıları incelenmektedir. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi; anot ve katot elektrotunda 1 mg/cm^2 Pt yüklemesi bulunan 3.MEA, 255 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşırken; anot ve katot elektrotunda $0,3 \text{ mg/cm}^2$ Pt yüklemesi bulunan 2.MEA yapısının ulaştığı maksimum akım yoğunluğu ise 176 mA/cm^2 ’dir. Fakat 2.MEA yapısının sahip olduğu açık devre voltajı değeri (OCV) 1,008 V iken, 3.MEA’nın OCV değeri ise 1,001 V’tur. Reaktan gazların katalizör yüzeyine daha iyi nüfuz etmesini sağlamak ve böylece proton transfer hızını artırıp, hücre potansiyel kayıplarını azaltmak için olabildiğince ince katalizör tabakası kullanılmalıdır. Bununla birlikte metal aktif yüzey alanı maksimize edilmelidir. Her iki MEA yapısında da aynı etkinlikte, ticari, ağırlıkça %20 Pt içeren Pt/C katalizör kullanılmıştır. 3.MEA yapısında bu katalizörden çok daha fazla bulunmasına karşın daha düşük açık devre voltaj değerine sahip olmasını, kalın katalizör tabakasının oluşturduğu kontak probleminden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Her iki MEA yapısının ulaştığı maksimum güç yoğunluğu değerleri incelendiğinde ise; 3.MEA 52 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşırken; 2.MEA’nın ise 43 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaştığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre; 3.MEA yapısı, 2.MEA’dan çok daha fazla katalizör yüklemesine

sahipken, iki yapının maksimum güç yoğunlukları arasındaki çok fazla fark olmadığı görülmektedir. Gasteiger ve diğ. [19] yaptığı çalışmada, anot elektrotlarına yüklenen Pt miktarı sırasıyla 0,4-0,1-0,05 mg/cm² olan 3 farklı tip MEA yapısı incelenmiştir. Bu MEA'ların katot elektrotundaki katalizör yüklemeleri ise her üçünde de 0,4 mg/cm² olarak sabit tutulmuştur. Yapılan ölçümler sonucunda her 3 MEA'nın da elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri birbirine çok yakın çıkmış, aralarında kayda değer bir fark bulunamamıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda, fazla metal yüklemesinin hücre performansını çok fazla etkilemediği sonucuna varılmış olup, çalışmalara az miktarda metal yüklemeleriyle devam edilmesinin daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.4'te, mikroporoz tabaka yüklemesinin yakıt hücresi performansına etkisi deney setinin oluşturan 2., 3., ve 4. MEA yapılarına ait özellikler karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Bu deney setini oluşturan MEA yapılarının bütün yapısal özellikleri aynı olup sadece MPL yüklemeleri birbirinden farklıdır. Şekil 4.17'de, deney setini oluşturan MEA yapılarına ait güç yoğunluğu eğrileri karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere; en fazla mikroporoz tabaka yüklemesinin yapıldığı (anotta 2,5 mg/cm², katotta 3,5 mg/cm²) 5.MEA yapısı 300 mA/cm² akım yoğunluğunda, yaklaşık 111 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşarak en yüksek performansı göstermektedir. En az yüklemenin yapıldığı (anotta 0,5 mg/cm², katotta 1 mg/cm²) 2.MEA; 110 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde yaklaşık 43 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşmıştır. 4.MEA yapısı ise (anotta 1 mg/cm², katotta 1,5 mg/cm²); 200 mA/cm² akım yoğunluğunda yaklaşık 82 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşmaktadır. En fazla mikroporoz tabaka yüklemesinin yapıldığı MEA'nın, en yüksek performansı göstermesini; gaz difüzyon tabakası ile katalizör tabakası arasına yüklenen fazla miktardaki mikroporoz tabakanın, her iki tabaka arasında tampon bölge vazifesi görerek, gaz difüzyon tabakasından kanallara geçen su moleküllerinin boyutlarının daha küçük olmasına ve böylece kanallarda su birikmesinin (flooding) gerçekleşmesine engel olmasına bağlamaktayız. Tseng ve diğ. [20] yaptığı çalışmada, 25cm² aktif yüzey alanına sahip bir PEMYH ile yapılan yapılan çalışmada; anot katalizörü olarak 0,45mg/cm² ve katot katalizörü olarak 0,65mg/cm² Pt yüklemesine sahip 2 MEA yapısı hazırlanmıştır. Hazırlanan MEA'lardan bir tanesi mikroporoz tabaka içermekte, bir tanesi ise içermemektedir. Yapılan ölçümler sonucunda mikroporoz tabakaya sahip olan

MEA 1350 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşırken; mikroporoz tabaka içermeyen MEA ise 700 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşabilmiştir. Elde edilen bütün bu veriler doğrultusunda; membran elektrot bileşkesi yapısında, mikroporoz tabaka kullanmanın performans üzerindeki olumlu etkisi net bir şekilde gözlemlenmektedir.

Sadece katot elektrotunda mikroporoz tabaka kullanıldığında, hücre performansının nasıl etkilendiğinin incelendiği deney setini oluşturan MEA'lara ait özellikler Tablo 4.5'te gösterilmektedir. Deney setini oluşturan 5. ve 6.MEA'ya ait sonuçlar karşılaştırıldığında, sadece katot elektrotunda mikroporoz tabaka yüklemesi bulunan 6.MEA yapısının yaklaşık 136 mW/cm² güç yoğunluğu değerine ulaştığı görülürken; her iki elektrotunda da mikroporoz tabaka yüklemesi bulunan 5.MEA'nın ise yaklaşık 110 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaştığı görülmektedir (şekil 4.21). Nam ve diğ. [21] yaptığı çalışmada; anotta gerçekleşen su taşınımının hücre performansı üzerindeki etkisinin, katotta gerçekleşen su taşınımı kadar fazla olmadığını ortaya koymaktadır. Buna sebep olarak; anoda gönderilen hidrojenin, katoda gönderilen oksijene göre çok daha hızlı bir şekilde gaz difüzyon tabakasından katalizör tabakasına doğru difüze olması, daha hızlı reaksiyona girmesi ve anotta oluşan su miktarının katottaki kadar fazla olmaması gösterilmektedir. Elde edilen veriler doğrultusunda; anotta mikroporoz tabaka kullanmanın, MEA yapısı içinde fazladan bir direnç noktası yarattığı ve hücre performansını düşürücü bir etkisi görülmektedir. Bundan dolayı, sadece katot elektrotunda hidrofobik mikroporoz tabaka kullanmanın daha uygun olduğu sonucuna varılmaktadır.

Gaz difüzyon tabakasının yakıt hresi performansına etkisini incelemek üzere 7.ve 8.MEA'lardan oluşan bir deney seti oluşturulmuştur. Bu yapılara ait özellikler Tablo 4.6'da gösterilmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi, bu iki yapı arasındaki tek fark anot ve katot elektrotlarında kullanılan karbon kumaşlarının içerdiği teflon (PTFE) miktarlarıdır (7.MEA'da %10 ve 8.MEA'da %60). Bu yapılara ait karşılaştırmalı akım polarizasyon eğrileri ve güç yoğunluğu eğrileri (şekil 4.24 ve şekil 4.25) incelendiğinde; 7.MEA'nın daha iyi performans gösterdiği görülmektedir. Grafiğe (şekil 4.25) bakıldığında; 7.MEA; 70 mA/cm² akım yoğunluğunda 25 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşırken, 8.MEA; 50 mA/cm² akım yoğunluğunda yaklaşık 19 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaştığı görülmektedir. Park ve Popov [22] tarafından yapılan

çalışmada, ağırlıkça farklı PTFE oranlarına sahip gaz difüzyon tabakalarının (GDL) gösterdiği performanslar incelenmiştir. Ağırlıkça %10, %20, %30 ve %40 oranında PTFE içeren ticari GDL'ler karşılaştırılmıştır. 80°C hücre sıcaklığında gerçekleştirilen ölçümlerde; en büyük gözenek çapına sahip olan %10 PTFE içeren GDL, 900 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşırken; en küçük gözenek çapına sahip olan %60 PTFE içeren GDL'nin ise 620 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaştığı gözlenmiştir. Yaptığımız deneysel çalışmalar ve literatür çalışmaları sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde; gaz difüzyon tabakası içerisindeki PTFE miktarı düşüğe gözenek çapının artmasının, su transferini daha kolaylaştırdığı sonucuna varılmaktadır. Düşük akım yoğunluklarında PTFE miktarının performansa fazla bir etkisi olmamakla birlikte, akım yoğunluğunun artmasıyla; büyük gözenek çapına sahip gaz difüzyon tabakasına sahip MEA'ların performansının arttığı görülmektedir. Yüksek akım bölgesinde, gaz difüzyon tabakası yüzeyinden katalizör yüzeyine doğru oksijen girişi, gözeneklerde biriken su nedeniyle azalmakta ve bu yüzden performans düşüşü meydana gelmektedir. Büyük gözenek çapına sahip gaz difüzyon tabakası kullanmak, hem su çıkışına hem de içeriye doğru oksijen girişine olanak sağladığı için daha yüksek performansa ulaşmayı sağlamaktadır. Sonuç olarak, hazırlanan MEA'larda ağırlıkça %10 PTFE içeren gaz difüzyon tabakası kullanmanın daha uygun olduğu sonucuna varılmaktadır.

MEA hazırlama metodunun yakıt hücresi performansına olan etkilerinin incelenmesi amacıyla bir deney seti oluşturulmuştur. Bu deney setinde 6 ve 9 numaralı MEA yapıları kullanılmıştır. Bu yapılara ait yapısal özellikler Tablo 4.7'de gösterilmektedir. İki yapıya ait polarizasyon eğrileri incelendiğinde, membran esaslı metot ile hazırlanan 6.MEA'nın 471 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşırken; gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanan 9.MEA'nın 262 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.28). Şekil 4.29'da, MEA'ların gösterdikleri performansa bağlı olarak, akım yoğunluğuna karşı elde edilen güç yoğunluğu eğrileri görülmektedir. 6.MEA yapısı 300 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde 135,6 mW/cm² güç yoğunluğu değerine ulaşırken; 9.MEA yapısı ise 160 mA/cm² akım yoğunluğunda 57 mW/cm² güç yoğunluğu değerine ulaşmaktadır. Tang ve diğ. [23] yaptığı çalışmada; MEA hazırlama metodları hariç diğer bütün parametreleri aynı iki yapının gösterdiği performanslar karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan iki MEA'nın da anot ve katot platin metali yükleme miktarları 0,2 mg/cm²'dir. Kullanılan katalizör ise Johnson Matthey firmasına ait ticari,

ağırlıkça %60 oranında platin içeren Pt/C katalizörüdür. Ölçümlerde, 25 cm² aktif yüzey alanına sahip PEMYH kullanılmıştır. Test sonuçlarına göre; membran esaslı metot ile hazırlanan MEA; 450 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşırken, gaz difüzyon tabakası esaslı metot ile hazırlanan MEA ise 352 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda; membran esaslı metodun, MEA yapısının gösterdiği performans üzerindeki olumlu etkisi net bir şekilde görülmektedir. Bu metotta, katalizör ile membran arasında daha iyi bir etkileşim sağlanmakta ve bu da hücrenin ohmik direncini azaltıp, performans düşüşünü sınırlandırmaktadır.

Şu ana kadar, deneysel metotlarla hazırlanan MEA yapıları üzerine farklı yapısal parametrelerin etkisi incelenmiştir. Hazırlanan deney setleri ile yapılan denemeler sonucunda en yüksek performansa 6.MEA yapısının ulaştığı görülmektedir. Bu yapı; 471 mA/cm² akım yoğunluğu ve yaklaşık 136 mW/cm² güç yoğunluğu değerlerine ulaşarak, diğer MEA yapılarından daha iyi performans göstermiştir. Çeşitli operasyonel parametrelerin (sistem sıcaklığı, bağıl nem değeri ve farklı oksitleyici kullanımı) MEA üzerindeki etkilerini incelemek üzere oluşturduğumuz deney setlerinde de bu yapının kullanılmasına karar verilmiştir.

Bağıl nemin performansa olan etkilerinin incelenmesi amacıyla oluşturulan deney setinde; 6.MEA, farklı bağıl nem değerlerinde teste tabi tutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler, bağıl nem değerinin artmasıyla; performansın da arttığı sonucunu vermektedir. Buna göre yaklaşık %74,1 bağıl nem değerinde yapılan denemede 146 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilirken, %51,6 bağıl nem değerinde elde edilen en yüksek değer 136 mW/cm²'dir. Bağıl nem değeri %24,9'a (yaklaşık %25) düşürüldüğünde ise performansın da çok fazla düştüğü ve 30 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilebildiği gözlenmiştir (Şekil 4.36). Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde de, denemeler sonucunda bulduğumuz sonuçlara benzer sonuçlar bulunduğu görülmüştür. Bu sonuçlara neden olarak da; düşük bağıl nem değerlerinde, membranın sahip olduğu proton iletkenliğinin azalması, çok yüksek bağıl nem değerlerinde ise katotta oluşan su buharının geri difüzyon yoluyla membran üzerinden anota geçmesi ve burada oluşan fazla suyun da gözenekleri tıkayarak performansı düşürmesi gösterilmektedir. Elde edilen veriler doğrultusunda, optimum bağıl nem değerinin yaklaşık %75 olduğu sonucuna varılmaktadır.

Çalışma sıcaklığının yakıt hücresi performansına etkisinin incelendiği deney setinde, 6.MEA ile aynı bağıl nem değerinde farklı çalışma sıcaklıklarında denemeler yapılmıştır (Tablo 4.9). Çalışılan sıcaklıklar sırasıyla; 55, 65, 75 ve 85°C'dir. Denemeler sonucunda, sıcaklık arttıkça performansın da arttığı gözlenmiştir. En yüksek akım ve güç yoğunluğu değerlerine 85°C'de ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değeri 608 mA/cm² ve en yüksek güç yoğunluğu değeri 160 mW/cm² olarak bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda, bulunan sonuçları destekleyen sonuçlara ulaşıldığı görülmektedir. Amirinejad ve diğ. [24] yaptığı çalışmada yüksek sıcaklıkta performansın artmasının iki nedeninin olduğu düşünülmektedir. Bunlardan birincisi; yüksek sıcaklıkta difüzyonun daha kolay gerçekleşmesi sonucunda madde taşınım direncinin düşmesidir. Diğeri ise sıcaklık arttıkça membranın iyon iletkenliğinin artmasıdır. Şekil 4,38'de de görüldüğü gibi düşük akım yoğunluğu bölgesinde bulunan değerler arasında fazla fark yokken, akım yoğunluğu arttıkça fark açılmaktadır. Bunun sebebi; düşük akım yoğunluklarında katotta oluşan su miktarının az olması ve geri difüzyon yoluyla anota geçerek iyon taşınımına fazla etki edememesi; yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde ise katotta oluşan su miktarının çok olması sonucunda, anota daha fazla su geçişinin olması ve iyon taşınımının daha kolay olmasıdır. [24]

Yakıt hücresine katot kısmından beslenen oksitleyici cinsinin hücre performansına olan etkilerinin incelendiği deney setinde de 6.MEA kullanılmıştır. Bu deney setinde, hücre sıcaklığı 85°C ve bağıl nem değeri yaklaşık %75 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Fakat bir denemede oksitleyici olarak saf oksijen, diğeri ise kuru hava kullanılmıştır. Her iki denemeye ait veriler karşılaştırıldığında; saf oksijen ile çok daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.45 ve Şekil 4.46). Saf oksijen ile yapılan denemede 160 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşılırken, kuru hava ile yapılan denemede ulaşılan en yüksek güç yoğunluğu değeri 83 mW/cm² olmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda, iki oksitleyici arasındaki performans farkının nedenleri incelenmiştir. Bulunan sonuçlara göre; kuru havanın sadece %21'inin oksijenden oluşması, başka bir deyişle; saf oksijenin kısmi basıncının, kuru havanın kısmi basıncının yaklaşık 5 katı olması başlıca sebeptir. Saf oksijen ile yapılan denemelerde, reaksiyonların daha fazla ve daha hızlı gerçekleşmektedir. Böylece oluşan su miktarı artmaktadır. Oluşan fazla miktarda suyun bir kısmının geri difüzyon ile anota geçerek, proton iletimine etki etmekte ve

iletimin daha hızlı gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bu da, özellikle yüksek akım yoğunluğu bölgesinde, konsantrasyon kayıplarının daha az olmasına ve performansın artmasına sebep olmaktadır. [25]

5.2 STATİK OPTİK TELESKOP – OPTİK TEMAS AÇISI ÖLÇÜM SONUÇLARI

Deneysel metotlarla hazırlanmış olan MEA yapılarında, gaz difüzyon tabakalarının üzerine mikroporoz tabaka (MPL) tatbik etmek; hücre içerisindeki su yönetimi için çok önemlidir. Hücre içindeki su, katot reaksiyonları sonucunda oluştuğu için , katot gaz difüzyon tabakalarının hidrofob özelliğe sahip olmaları istenmektedir.

Hazırlanan MEA yapılarında kullanılan karbon kumaşlar yüksek poroziteye sahip ve yapılarında belli oranda PTFE içeren yapılardır. Deneysel çalışmalarla hazırlanmış olduğumuz mikroporoz tabakaların, bu yapılara tatbik edilmesiyle hidrofob özelliğin artırılması amaçlanmıştır.

Tablo 4.11’de hazırladığımız yapıların katot kısımlarına ait ortalama temas açısı (θ) değerleri gösterilmektedir. Hazırlanan 7. ve 8. MEA yapılarında mikroporoz tabaka bulunmamaktadır. Bu yüzden bu yapıları, referans yapılar olarak ele alabiliriz. Karbon kumaşı üzerinde ağırlıkça %10 PTFE içeren bir yapıya sahip olan 7.MEA yapısının, katot ortalama temas açısı değeri $131,4^\circ$ olarak ölçülmüştür. Aynı gaz difüzyon tabakası üzerine, 1 mg/cm^2 mikroporoz tabaka yüklemesi yapılmış olan 2.MEA’da ise bulunan değer 135° ’dir. 6.MEA yapısının katot elektrotunda $3,5 \text{ mg/cm}^2$ mikroporoz tabaka yüklemesi mevcuttur. Bu MEA ile elde edilen sonuç ise $158,1^\circ$ ’dir. Buradan da anlaşıldığı gibi, katot gaz difüzyon tabakası üzerine mikroporoz tabaka yüklemesi arttıkça; hidrofobik özellik artmaktadır. Böylece oluşan suyun hücre dışına tahliyesi daha kolay hale gelmektedir.

Gaz difüzyon tabakaları ve mikroporoz tabaka yüklemeleri aynı olup, MEA hazırlama metotları farklı olan 6. ve 9.MEA yapıları karşılaştırıldığında; membran esaslı metot (CCM) ile hazırlanan 6.MEA yapısının daha yüksek açı değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu da membran esaslı metot ile hazırlanan MEA yapılarında; gaz

difüzyon tabakası ile mikroporoz tabaka arasındaki etkileşimin daha iyi sağlanmasıyla açıklanabilir.

Ayrıca yakıt hücresi test ünitesi deneyleri sonucunda en iyi performansı gösteren 6.MEA yapısının, en yüksek ortalama temas açısı değerine sahip olduğu da görülmektedir. Bu da; hücre içindeki su yönetiminin, yakıt hücresi performansını etkileyen en önemli parametrelerden biri olduğunu göstermektedir.

5.3 EMPEDANS ÖLÇÜM SONUÇLARI

Yakıt hücresi sisteminin elektriksel davranışlarını ve sistem çalışırken voltaj kayıplarına neden olan direnç kaynaklarını tespit etmek amacıyla empedans yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde, yakıt hücresine gönderilen AC (alternatif akım) sinyallere, hücreden gelen cevaplar kaydedilmektedir. Böylece empedansın (öz direnç), gönderilen sinyalin frekansına bağlılığı gözlenmektedir. Hücreye ulaşan sinyallere bağlı olarak, hücre elemanlarının bağlantı noktalarında oluşan AC voltaj değerleri faz değişimine uğrarlar. Sonuç olarak da Z empedans (öz direnç) değerlerine dönüşürler. Yakıt hücresinin öz direnç değerini, katot elektrotu üzerinde gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonunun belirlediği düşünülmektedir.

Yapılan denemelerde 0,4 V hücre potansiyeli seçilmiştir. Sistem sıcaklığı 50°C olup, bağıl nem değeri ise %75'tir. Sinyal genliği 10 mV, frekans aralığı ise 0,1 Hz-100kHz arasındadır.

Oluşan grafiklerde; Z (reel) kısmı, hücrenin toplam ohmik direncini temsil etmektedir. Bu dirence kablolar, sistem ekipmanları gibi elemanlar neden olmaktadır. Z (sanal) kısım ise katalizör tabakası ile membran yüzeyi arasındaki yük transferinden aynaklanan direnci temsil etmektedir.

Tablo 4.12'de seçilen eşdeğer devre modeline göre oluşturulan empedans sonuçları gösterilmektedir. Yakıt hücresi test ünitesi deney setlerini oluşturan MEA yapılarının, Nyquist eğrileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Test ünitesinde gösterdikleri performanslarla tutarlı empedans sonuçları elde edilmiştir.

Şekil 4.54'te 5. ve 6.MEA yapılarının Nyquist eğrileri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bu yapıların, bütün özellikleri aynıdır. Aralarındaki tek fark, 6.MEA'nın anot kısmında mikroporoz tabaka yüklemesi bulunmazken, 5.MEA'da $2,5 \text{ mg/cm}^2$ mikroporoz tabaka yüklemesi bulunmasıdır. Elde edilen eğriler incelendiği zaman; 5.MEA'nın $1,95 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ 'lik öz direnç gösterdiği görülürken, 6.MEA'nın gösterdiği öz direnç değeri $0,9 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ 'dir. 6.MEA'nın daha düşük direnç göstermesinin sebebi olarak; anotta mikroporoz tabaka içermemesi ve daha az sayıda direnç noktasına sahip olması gösterilebilir. Böylece meydana gelen voltaj kayıpları daha az olmaktadır.

Hazırlama metotları haricindeki bütün yapısal özellikleri aynı olan 6. ve 9.MEA yapıları karşılaştırıldığında da membran esaslı metot (CCM) ile hazırlanan 6.MEA yapısının daha iyi sonuç verdiği görülmektedir (Şekil 4.56). 6.MEA'nın empedans değeri $0,9 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ iken 9.MEA'nın ki $1,238 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Bu durumu, membran esaslı metot ile hazırlanan yapılardaki muhtemel direnç noktalarının birbirleri ile daha iyi birleşmesi ve muhtemel voltaj kayıplarını en aza indirmesi ile açıklayabiliriz.

Bütün MEA yapıları içinde en düşük öz direnç değerine, daha önce yapılan yakıt hücresi test ünitesi deneylerinde kötü sonuçlar elde edilen 7.MEA yapısı ulaşmıştır. Bu yapı ile elde edilen empedans değeri $0,64 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ düzeyindedir. Bu MEA yapısında mikroporoz tabaka yüklemesi bulunmamaktadır. Böylece direnç noktası oluşturabilecek eleman sayısı asgari düzeyde tutulmuş olduğundan, empedans değeri düşüktür.

Yakıt hücresi test ünitesi deneylerinde en iyi performansı gösteren 6.MEA, empedans deneylerinde, 7.MEA'dan sonra en düşük değerlerin elde edildiği yapı olmuştur. Bu MEA yapısının katot kısmında $3,5 \text{ mg/cm}^2$ olacak şekilde mikroporoz tabaka yüklemesi mevcuttur. Buna rağmen, iki yapının empedans değerleri arasında çok fazla fark bulunmamaktadır. Bu da; membran esaslı metotla oluşturulmuş bir MEA yapısında, mikroporoz tabaka varlığının empedans değerini çok fazla etkilemediğini göstermektedir. Buna karşılık; katotta mikroporoz tabaka kullanılmaması durumunda, MEA yapısından elde edilen performansın çok fazla düştüğü görülmektedir.

5.4 YIĞIN (STACK) UYGULAMASI SONUÇLARI

Yakıt hücresi test ünitesi deneylerinde; 5cm^2 aktif yüzey alanına sahip tek hücre (single cell) yakıt hücresi kullanılmıştır. Tek hücreli bir yakıt hücresinden daha fazla güç elde edebilmenin en pratik yolu, birden fazla yakıt hücresini ard arda dizerek, seri bağlı yakıt hücreleri yığını (stack) oluşturmaktır.

Tasarlanan yakıt hücresi yığını; birbirine seri bağlı 3 adet, 5cm^2 aktif yüzey alanına sahip hücreden oluşmaktadır. Akış yolu olarak; iğne tipi, paralel ve serpantin olmak üzere 3 farklı tip seçilmiştir. Satın alınan grafit plakalar üzerine, CNC torna tezgahında işletilen bu akış yollarının yüksek performans göstermesi için bazı modifikasyonlar yapılmıştır. Bunun için, daha önce literatürde yapılan çalışmalardan yararlanılmıştır. Az kanal sayısı ve fazla dönüş sayısına sahip kanallar işletilmiştir. Oluşturulan akış yollarının hepsinde 1 kanal bulunmaktadır ve bu kanallar ile sırtların genişliği 1 mm, kanal derinliği ise 0,9 mm olarak işlenmiştir.

Shimpalee ve Van Zee'nin [26] yaptığı çalışmada; 25 cm^2 'lik 3 farklı serpantin akış alanı oluşturulmuştur. Bu akış alanlarının kanal/sırt genişlikleri sırasıyla; 0,9/0,9, 1/0,7 ve 0,7/1 mm olarak belirlenmiştir. Ardından yapılan denemelerde en yüksek performansı dar kanal/geniş sırta (0,7/1) sahip olan akış alanının gösterdiği görülmüştür. Fakat bizim tasarladığımız kanallarda, aktif yüzey alanı çok küçük olduğu ve kullandığımız grafit plaka çok ince (4 mm) olduğu için uygulama problemleri ortaya çıkmıştır. Bu yüzden kanal ve sırt genişlikleri 1 mm'den daha küçük olacak şekilde işlenememiştir.

Oluşturulan 3 hücreli yığının her bir hücresinden benzer değerler elde edebilmek için; her hücrede aynı yapıya sahip ticari MEA'lar kullanılmıştır. Gerekli elektriksel bağlantılar yapıldıktan sonra denemelere başlanmıştır. Denemeler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Jang ve diğ. [17] literatürde yaptığı çalışmalarda; 5 cm^2 'lik yakıt hücresinde çalışılmıştır. Paralel ve serpantin akış yollarının gösterdiği performansların karşılaştırıldığı bu çalışmada; denemeler 50°C 'de gerçekleştirilmiştir. Akış yollarındaki

kanal ve sırt genişlikleri ile kanal derinliği 1 mm olarak belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar incelendiğinde; yüksek voltaj değerlerinde, akış yolunun şeklinin performansa doğrudan bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Fakat akım yükseldikçe, akış yolları arasındaki fark belirgin hale gelmektedir. Deneyler sonucunda, serpantin akış yolu $1,6 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğuna, paralel akış yolu ise $1,2 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğuna ulaşmıştır.

Yaptığımız denemelerde bulduğumuz sonuçlar, literatür değerleriyle tutarlıdır. Serpantin akış yolu en yüksek akım ve güç yoğunluğu değerlerine ulaşmıştır. Paralel akış yolu ikinci en iyi değerleri verirken, en kötü sonuçları iğne tipi akış yolu vermiştir. Şekil 4.60'da da görüldüğü gibi; serpantin paralel ve iğne tipi akış yolları sırasıyla; 95, 87 ve 77 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerlerine ulaşmıştır. Güç yoğunlukları karşılaştırıldığında da (Şekil 4.61), en yüksek güç yoğunluğu değerine 27 mW/cm^2 ile serpantin akış yolunun ulaştığı görülmektedir.

Yaptığımız deneysel çalışmalar sonucunda elde ettiğimiz değerler, literatür çalışmalarında elde edilen değerlerden çok daha düşüktür. Örneğin, daha önce test ünitesi sisteminde yaptığımız tek hücre deneylerinde yaklaşık 1,1 V açık devre voltajı elde edilmiştir. Fakat, seri bağlı 3 tek hücrenin toplam açık devre voltajı 1,5 V civarındadır. Aynı şekilde, elde edilen akım ve güç yoğunluğu değerleri de literatür değerlerini ve beklentilerimizi karşılamayacak derecede küçüktür.

Deneyler sonucunda istediğimiz sonuçları elde edememizin çeşitli sebepleri vardır. Hazırladığımız yakıt hücresi yığını 5 cm^2 'lik hücrelerden oluştuğu için; gaz giriş ve çıkışını sağlayan delikler çok küçük açılmak zorunda kalmıştır. Bu da gaz akışını kontrol etmeyi güçleştirmiştir. Artıca ısıtıcı plakalara sahip olmadığımız için, deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Bu da performansın önemli bir şekilde düşmesine neden olmuştur. Bunun yanında, yığını birleştirmek için kullanılan vidalar, yapısı gereği torkmetre ile sıkıştırılmadığı için düzgün sıkılamamıştır. Bu da grafit plakaların birbirleriyle tam olarak birleşmesini engelleyip, gaz sızıntılarına sebep olmuştur.

Sonuç olarak; daha iyi yakıt hücresi yığınları oluşturabilmek için daha büyük prototiplerle çalışılması, bizim yaşadığımız çoğu sorunun yaşanmamasını sağlayacaktır. Böylelikle, bağlantı elemanları ve sızdırmazlıkla ilgili sorunlar ortadan kalkacaktır.

Ayrıca, en dıştaki metal plakalar üzerinde ısıtıcı plaka kullanılması, deneylerin yüksek sıcaklıkta yapılmasına olanak sağlayacağı için son derece gereklidir. Eğer bütün bu şartlar yerine getirilirse, çok daha iyi sonuçların elde edildiği yakıt hücresi yığınlarının oluşturulması mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- 1) BARBIR, F., 2005, *PEM Fuel cells, Theory and Practice*, Elsevier Academic press
- 2) www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/00-01/fuel_cells/fuel
- 3) ÇAVUŞOĞLU, A., 2005, *Yakıt Pilleri ve kullanım alanları*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi
- 4) OĞUZ, A.E., 2006, *Hidrojen yakıt pilleri ve PEM yakıt pilinin analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi
- 5) FIRTINA, İ., 2008, *Doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanılacak yeni katalizörlerin hazırlanması ve tanımlanması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi
- 6) www.hart-isee.com/uploads/images/Vehicles/How-a-fuel-cell-works.jpg
- 7) <http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/fuel-cells/figures/nafion.png>
- 8) SU, A., WENG, F.B., HSU, C.Y., CHEN, Y.M., 2006, Studies on flooding in PEM fuel cell cathode channels, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1031-1039
- 9) ZHANG, J., YIN, G., WANG, Z., SHAO, Y., 2006, Effects of MEA preparation on the performance of a DMFC, *Journal of Power Sources*, 160, 1035-10409
- 10) KURTCEPHE, B., 2006, *Tek hücreli doğrudan metanol yakıt pillerinin geliştirilmesi ve deneysel incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi
- 11) LARMINIE, J., DICKS, A., 2003, *Fuel Cell Systems Explained*, Second Edition, Wiley
- 12) BERKEM, A.R., 1993, *Elektrokimya*, İstanbul Üniversitesi yayınları
- 13) VIELSTICH, W., LAMM, A., GASTEİGER, H., 2003, *Handbook of Fuel cells, Fundamentals technology and applications*, Volume 2, Electrocatalysis, Wiley
- 14) TANG, H., WANG, S., PAN, M., JIANG, S.P., RUAN, Y., 2007, Performance of DMFC's prepared by hot-pressed MEA and catalyst-coated membrane (CCM), *Electrochimica Acta*, 52, 3714-3718

- 15) www.bekktech.com
- 16) YANG, H., ZHAO, T.S., YE, Q., 2005, Pressure drop behaviour in the anode flow field of liquid feed direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 142, 117-124
- 17) JANG, J.H., YAN, W.M., LI, Y.H., TSAI, W.C., 2008, Three-dimensional numerical study on cell performance and transport phenomena of PEM fuel cells with conventional flow fields, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 156-164
- 18) TANG, H., WANG, S., JIANG, S.P., PAN, M., 2007, A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 170, 140-144
- 19) GASTEIGER, H., PANELS, J.E., YAN, S.G., 2004, Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading, *Journal of Power Sources*, 127, 162-171
- 20) TSENG, C.J., LOU, S.K., YAN, Y.Y., SUNG, L.Y., 2005, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005 Istanbul, Turkey, 13-15 July 2005*
- 21) NAM, J.H., LEE, K.J., HWANG, G.S., KIM, C.J., KAVIANY, M., 2009, Microporous layer for water morphology control in PEMFC, *International Journal of Heat and Mass Transfer*
- 22) PARK, S., POPOV, B.N., 2009, Effect of hydrophobicity and pore geometry in cathode GDL on PEM fuel cell performance, *Electrochimica Acta*
- 23) TANG, H., WANG, S., JIANG, S.P., PAN, M., 2007, A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 170, 140-144
- 24) AMIRINEJAD, M., ROWSHANZAMIR, S., EIKANI, M.H., 2006, Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 161, 872-875
- 25) KAZIM, A., LUND, P., A basic parametric study of a PEM fuel cell, Department of Mechanical Engineering , United Arab Emirates University
- 26) SHIMPALEE, S., VAN ZEE, J.W., 2007, Numerical studies on rib&channel dimension of flow-field on PEMFC performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 842-856

ÖZGEÇMİŞ

1 Ocak 1984'te İzmit'te doğdum. İlköğretim eğitimimi Türk Pirelli İlköğretim Okulunda tamamladıktan sonra 1994 yılında 24 Kasım Anadolu Lisesi'ni kazandım. Orta öğretim ve lise eğitimimi aynı okulda tamamladıktan sonra 2001 yılında bu okuldan mezun oldum. 2002 yılında girdiğim üniversite sınavında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. 2007 yılında lisans eğitimimi tamamladıktan sonra aynı okulda Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimime başladım.