

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROJEN YAKITLI PROTON DÖNÜŞÜM ZARLI YAKIT PİLİ
VE
MODELLENMESİ


ERDAL ORAL

TEMMUZ 2005


Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.


Prof. Dr. Yakup ARICA
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans olarak Makina Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

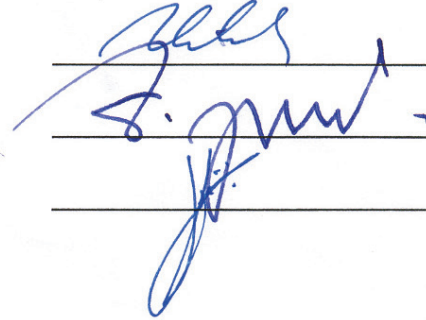

Prof. Dr. Veli ÇELİK
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.


Prof. Dr. Veli ÇELİK
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Veli ÇELİK
Doç. Dr. İbrahim UZUN
Yrd. Doç. Dr. Hüsnü DİRİKOLU



ÖZET

HİDROJEN YAKITLI PROTON DÖNÜŞÜM ZARLI YAKIT PİLİ VE MODELLENMESİ

ORAL, Erdal

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makina Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. Veli Çelik

Temmuz 2005, 95 sayfa

Gerek kaynakların sınırlı oluşu ve gerekse de çevresel etmenler yeni enerji kaynaklarını ve bu çerçevede hidrojeni gündeme taşımıştır. Yakıt pili ise elektrokimyasal bir dönüşüm süreci ile enerji sağlayan yeni bir üreteçtir. Yakıt pilinin hidrojen yakıtı ile sağladığı yüksek verimlilik ve zararlı emisyonlara yol açmaması, hidrojen yakıtlı yakıt pillerini bir adım daha öne çıkarmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmada, doğrudan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı Proton dönüşüm zarlı (PEM) yakıt pili için model oluşturulmuş ve diğer yakıt pilleri de açıklanmıştır.

Bu tez çalışmasında, seçilen bazı temel parametrelerin Proton dönüşüm zarlı (PEM) yakıt piline etkilerinin; oluşturulan teorik model üzerinde belirlenerek ve sonuçlar dikkate alınarak modelin optimum çalışma aralığının

belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla oluşturulan modelde yapılan hesaplamalar grafik ortamda incelenerek, sonuçlar değerlendirilmiştir.

Modelde başta gaz basınçları, yakıt pili çalışma sıcaklığı ve bağıl nemin modele olan etkileri belirlenerek, sonuçlar irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Yakıt Pili, PEM Yakıt Pili, PEM Yakıt Pili Modelleme, PEM Yakıt Pili Performansı.

ABSTRACT

HYDROGEN FUELED PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL AND MODELING

ORAL, Erdal

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Machine, M. Sc. Thesis

Supervisor : Prof. Dr. Veli Çelik

July 2005, 95 pages

Environmental factors and limits of energy sources have caused requirement of new energy sources such as hydrogen. Fuel cell is a new energy converter which produces energy by electrochemical process. High efficient capacity and no green gas effect makes hydrogen first choice. For that reason, in this work, a model was designed for Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cell and explained the other fuel cell types.

In this thesis, effects of some parameters on the Proton Exchange Membrane fuel cell and it's optimum operation range were determined on the theoretical model. And results were plotted in graphical form and evaluated.

Effects of hydrogen and air gases pressure, and operation temperature, and relative humidity were studied and results were researched on the model.

Key Words: Fuel Cell, PEM Fuel Cell, Modeling of PEM Fuel Cell, Performance of PEM Fuel Cell.

TEŞEKKÜR

Gerek tez konumu belirleme s¼recinde ve gerekse de hazırlama s¼recinde bana her t¼rl¼ desteği sağlayan; akademik, y¼netsel ve kiŐisel birikimi ile beni y¼nlendiren tez y¼neticisi hocam, sayın Prof. Dr. Veli elik'e, çalıŐmam esnasında teknik konularda yardımını g¼rd¼ę¼m hocam, sayın Prof. Dr. Ali EriŐen'e, moral ve desteğini yanımda hissettiğim yakın arkadaŐım ArŐ. G¼r. Mustafa ¼zden'e teŐekk¼r ederim.

Emeklerini ve desteklerini t¼m yaŐamımda hissettiğim ve hissedeceğim; anneme, babama ve kardeŐlerime de derin sevgi ve Ő¼kranlarımla...

SİMGELER DİZİNİ

H_2	Hidrojen molekülü
H^+	Hidrojen iyonu yada proton
e^-	Elektron
O_2	Oksijen molekülü
H_2O	Su molekülü
CO	Karbonmonoksit
CO_2	Karbondioksit
Y_2O_3	Metal oksit (Y: metal)
ΔH	Entalpi değişimi
ΔG	Gibbs serbest enerjisi değişimi
T	Reaksiyon yada yakıt pili çalışma sıcaklığı
ΔS	Entropi değişimi
W_e	Elektriksel iş
Δg	Gibbs serbest enerjisi değişimi / mol
n	Elektron sayısı
F	Faraday sabiti (=96485 coulomb/g.mol)
E	İdeal elektriksel gerilim
Δg^0	Standart şartlarda Gibbs enerji değişimi /
mol	
E^0	Standart şartlarda ideal elektriksel gerilim
a,b,c,d	Mol miktarları
A,B	Reaksiyona giren gazlar

C,D	Reaksiyondan çıkan gazlar
R	Evrensel gaz sabiti ($=8.3143 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
p	Gaz kısmi basıncı
$\varepsilon_{yp,t}$	Teorik yakıt pili verimi
$\varepsilon_{e,t}$	Teorik elektrokimyasal verim
η_a	Aktivasyon kaybı
α	Anot yada katot dönüşüm transfer katsayısı
i	Akım yoğunluğu
i_0	Dönüşüm akım yoğunluğu
ν_0	Aktivasyon kaybına ait parametre1
ν_0	Aktivasyon kaybına ait parametre2
e	Doğal logaritma tabanı
c_1	Aktivasyon kaybına ait katsayı
p_{kat}	Katot elektrottaki kısmi basınç
p_{doyma}	Su buharı doyma basıncı
p_{O_2}	Oksijen kısmi basıncı
η_d	Direnç kaybı
Σr	Toplam direnç
r	Membran direnci
t_m	Membran kalınlığı
σ_m	Membran iletkenliği
λ_m	Membran su içeriği
a_c	Etkinlik
y_v	Su buharı mol miktarı

ρ_v	Su buharı kısmi basıncı
λ	Su içeriği
$W_{v,m}$	Anottan katota su akış debisi
M_v	Su buharı mol kütlesi
A_{yp}	Akışa dik yakıt pili net kesit alanı
z	Hücre sayısı
n_d	Elektro osmotik sürüklenme katsayısı
I	Yakıt pili akımı
D_w	Difüzyon katsayısı
b_2, b_{11}, b_{12}	Deneysel katsayılar
M	Mol kütlesi
$C_{v,katod}$	Katod su derişimi
$C_{v,anot}$	Anot su derişimi
$\rho_{m,kuru}$	Kuru membran yoğunluğu
$M_{m,kuru}$	Kuru membran mol kütlesi
D_λ	Membran su içeriğine bağlı difüzyon parametresi
C_B	Hacim konsantrasyonu
C_S	Yüzey konsantrasyonu
δ	Difüzyon tabakası kalınlığı
i_L	Limit akım yoğunluğu
η_{de}	Derişim kaybı
C_2, C_3	Derişim kaybına ait katsayılar
η_y	Yakıt ve elektron kaybı
i_n	İçsel akım yoğunluğu

V	Tersinmez yakıt pili gerilimi
ϵ_e	Elektrokimyasal verim
μ_y	Hidrojen kullanım oranı
ϵ_{yp}	Yakıt pili verimi
ϵ_t	Toplam verim
P	Yakıt pili gücü
\dot{m}_{H_2}	Hidrojen kütleli debisi
HHV	Hidrojen üst ısı değeri
P_{net}	Net güç yada sistem gücü
T_1	Kompresör giriş sıcaklığı
T_2	Kompresör çıkış sıcaklığı
ϵ_k	Kompresör verimi
p_1	Kompresör giriş basıncı
p_2	Kompresör çıkış basıncı
γ	Özgül ısılar oranı
P_k	Kompresör gücü
\dot{m}_{hava}	Hava kütleli debisi
c_p	sabit basınçta özgül ısı
$P_{atık\ ısı}$	Atık ısı gücü
$\dot{m}_{ürün\ su}$	Ürün su debisi
$\dot{m}_{hava,çıkan}$	Çıkan hava debisi
ϕ	Bağıl nem
b_e	Yakıt tüketimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1. Yakıt pili ve işleyişi	5
1.2. Membran elektrot grubu	7
1.3. Yakıt pili sistemi	9
1.4. PEM yakıt pili	14
1.5. Bipolar plaka	17
2.1. PEM Yakıt Pili Performans Hesabı Modeline Ait Program Akış.....	
Şeması	38
2.2. Model, parametreler ve bulgular	39
3.1. Farklı çalışma sıcaklıklarında gerilim-akım grafiği	46
3.2. Farklı çalışma sıcaklıklarında güç-akım grafiği	47
3.3. Farklı çalışma sıcaklıklarında güç-gerilim grafiği	47
3.4. Farklı çalışma sıcaklıklarında güç-yakıt debisi grafiği	48
3.5. Farklı çalışma sıcaklıklarında atık ısı-akım grafiği	48
3.6. Farklı çalışma sıcaklıklarında elektrokimyasal verim-akım grafiği ...	49
3.7. Farklı çalışma sıcaklıklarında yakıt pili verimi-akım grafiği	49
3.8. Farklı çalışma sıcaklıklarında toplam verim-akım grafiği	50
3.9. Farklı çalışma sıcaklıklarında aktivasyon kaybı-akım grafiği	50
3.10. Farklı çalışma sıcaklıklarında direnç kaybı-akım grafiği	51
3.11. Farklı çalışma sıcaklıklarında derişim kaybı-akım grafiği	51
3.12. Farklı çalışma sıcaklıklarında güç-yakıt tüketimi grafiği	52
3.13. Farklı hidrojen basınçlarında gerilim-akım grafiği	53

3.14.	Farklı hidrojen basınçlarında güç-akım grafiği	53
3.15.	Farklı hidrojen basınçlarında güç-gerilim grafiği	54
3.16.	Farklı hidrojen basınçlarında güç-yakıt debisi grafiği	54
3.17.	Farklı hidrojen basınçlarında atık ısı-akım grafiği	55
3.18.	Farklı hidrojen basınçlarında elektrokimyasal verim-akım grafiği ..	55
3.19.	Farklı hidrojen basınçlarında yakıt pili verimi-akım grafiği	56
3.20.	Farklı hidrojen basınçlarında toplam verim-akım grafiği	56
3.21.	Farklı hidrojen basınçlarında aktivasyon kaybı-akım grafiği	57
3.22.	Farklı hidrojen basınçlarında direnç kaybı-akım grafiği	57
3.23.	Farklı hidrojen basınçlarında derişim kaybı-akım grafiği	58
3.24.	Farklı hidrojen basınçlarında güç-yakıt tüketimi grafiği	58
3.25.	Farklı kompresör basınçlarında gerilim-akım grafiği	59
3.26.	Farklı kompresör basınçlarında güç-akım grafiği	60
3.27.	Farklı kompresör basınçlarında güç-gerilim grafiği	60
3.28.	Farklı kompresör basınçlarında güç-yakıt debisi grafiği	61
3.29.	Farklı kompresör basınçlarında atık ısı-akım grafiği	61
3.30.	Farklı kompresör basınçlarında elektrokimyasal verim-akım grafiği	62
3.31.	Farklı kompresör basınçlarında yakıt pili verimi-akım grafiği	62
3.32.	Farklı kompresör basınçlarında toplam verim-akım grafiği	63
3.33.	Farklı kompresör basınçlarında aktivasyon kaybı-akım grafiği	63
3.34.	Farklı kompresör basınçlarında derişim kaybı-akım grafiği	64
3.35.	Farklı kompresör basınçlarında direnç kaybı-akım grafiği	64
3.36.	Farklı kompresör basınçlarında güç-yakıt tüketimi grafiği	65
3.37.	Farklı bağıl nem değerlerinde gerilim-akım grafiği	66
3.38.	Farklı bağıl nem değerlerinde güç-akım grafiği	66

3.39.	Farklı bağıl nem değerlerinde güç-gerilim grafiği	67
3.40.	Farklı bağıl nem değerlerinde güç-yakıt debisi grafiği	67
3.41.	Farklı bağıl nem değerlerinde atık ısı-akım grafiği	68
3.42.	Farklı bağıl nem değerlerinde elektrokimyasal verim-akım grafiği .	68
3.43.	Farklı bağıl nem değerlerinde yakıt pili verimi-akım grafiği	69
3.44.	Farklı bağıl nem değerlerinde toplam verim-akım grafiği	69
3.45.	Farklı bağıl nem değerlerinde direnç kaybı-akım grafiği	70
3.46.	Farklı bağıl nem değerlerinde aktivasyon kaybı-akım grafiği	70
3.47.	Farklı bağıl nem değerlerinde derişim kaybı-akım grafiği	71
3.48.	Farklı bağıl nem değerlerinde güç-yakıt tüketimi grafiği	71
3.49.	Optimum çalışma koşullarında gerilim-akım grafiği	76
3.50.	Optimum çalışma koşullarında güç-akım grafiği	77
3.51.	Optimum çalışma koşullarında güç-gerilim grafiği	77
3.52.	Optimum çalışma koşullarında güç-yakıt debisi grafiği	78
3.53.	Optimum çalışma koşullarında atık ısı-akım grafiği	78
3.54.	Optimum çalışma koşullarında elektrokimyasal verim-akım grafiği	79
3.55.	Optimum çalışma koşullarında yakıt pili verimi-akım grafiği	79
3.56.	Optimum çalışma koşullarında toplam verim-akım grafiği	80
3.57.	Optimum çalışma koşullarında aktivasyon kaybı grafiği	80
3.58.	Optimum çalışma koşullarında direnç kaybı-akım grafiği	81
3.59.	Optimum çalışma koşullarında derişim kaybı-akım grafiği	81
3.60.	Optimum çalışma koşullarında güç-yakıt tüketimi grafiği	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

1.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri	11
3.1. Model performans değerleri	73
3.2. Her bir parametrenin optimum değerinde model performans karşılaştırması	75
3.3. Model optimum çalışma koşulları ve en yüksek güçteki performans değerleri	83

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
İÇİNDEKİLER	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Yakıt Pili	5
1.1.1. Yakıt Pili Tipleri	10
1.1.2. Kaynak Özetleri	20
1.1.3. Çalışmanın Amacı.....	21
2. MATERYAL ve YÖNTEM.....	23
2.1. Teorik PEM Yakıt Pili Analizi.....	23
2.2. Gerçek PEM Yakıt Pili Analizi.....	25
2.2.1. Aktivasyon Kayıpları.....	25
2.2.2. Direnç Kayıpları.....	27
2.2.3. Kütle Transfer ve Derişim Kayıpları.....	30
2.2.4. Elektrolitten Yakıt ve Elektron Kayıpları.....	32
2.2.5. Kayıp İfadelerinin Toplamı ve Diğer İfadeler.....	33
2.3. PEM Yakıt Pili Modelleme Çalışması.....	37

2.4. Modellemede Kullanılan Üniteler ve Yapılan Kabuller.....	40
2.5. Modellemede Yararlanılan Denklemler.....	42
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	45
3.1. Yakıt Pili Çalışma Sıcaklığı ve Performans	45
3.2. Hidrojen Basıncı ve Performans	52
3.3. Kompresör Basıncı ve Performans	59
3.4. Bağıl Nem ve Performans.....	65
3.5. Performans Değerleri.....	72
3.6. Optimum Çalışma Koşullarındaki Performans Değerleri	76
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	84
4.1. Sonuç	85
KAYNAKLAR	87

1. GİRİŞ

Kömür ve petrol sanayi toplumunun hayat bulmasında önemli aktörler olagelmışlerdir. Ağır sanayinin kömür ve petrol öncesi yakıtlarla oluşturulmasının güçlüğü malumdur. Bu bakımdan ağır sanayi, makineleşme ve fabrikasyonda bu yakıtların etkinliği tartışılmazdır. Ancak tüm bu gelişmeler bir takım problemleri de beraberinde getirmiş, fakat bu problemler sürekli arka plana itile gelmiştir. Bu problemlerin başında petrol türevli yakıtların ekolojik dengeye verdikleri zararlar gelmektedir. Hemen hemen tümü karbon içerikli bu yakıtların yanması ile açığa çıkan emisyonların zehirli olması, atmosferde bu emisyonların derişimindeki artış; asit yağmurları ve sera etkisini de beraberinde getirmektedir. Bu etkiler günümüzde daha da hissedilir bir boyuta ulaşmıştır. Küresel bazdaki en önemli etkisi sera etkisi olarak görülmektedir. Bu etki özellikle CO₂'in yol açtığı ve atmosferdeki derişiminin artması ile bir doğal sera gibi güneş ışınlarını yerküreye hapsederek ısınmaya ve sıcaklık artışına yol açmasıdır. Her ne kadar bu sıcaklık artışı küçük değerlerde gerçekleşse de, bu yerküre için önemli sonuçlar doğurmaktadır. Özellikle yerkürede ısıl anlamda pek çok fonksiyonlar taşıdığı düşünölen kutup bölgelerindeki buzulların erimesi, o bölgedeki ekolojik dengeyi bozmaya, iklimlerde anormal gelişmeleri (aşırı yağış, kuraklık, fırtına, kasırga vb.) beraberinde getirmektedir.

Petrolün kullanımı sonrası ortaya çıkan bir diğer temel problem ise fosil kökenli oluşu ve bu nedenle tükenebilirliğidir. Bugün dünya enerji ihtiyacının %88'i fosil yakıtlardan (kömür, petrol ve doğalgaz)

sağlanmaktadır. Bunun %38'ini petrol, %30'unu kömür ve %20'sini ise doğalgaz oluşturmaktadır⁽¹⁾. Tüketim hızının dünya nüfus artışı ile fazlalaşması mevcut petrol rezervlerini her geçen gün azaltmaktadır. Bazı araştırmalarda bu rezervlere 50-60 yıllık bir ömür biçilmektedir. Bu süre ise aslında yeni bir enerji sisteminin kurulması ve yaygınlaşması için hiçte uzun değildir. Yani bu rezervlerin tükenmesi halinde ortaya alternatif bir yakıt ve enerji sisteminin kurulmasının gerekliliği ortadadır. Bu gerekliliğe rezerv sınırlılığı ile beraber çevresel faktörlerde eklendiğinde alternatif bir yakıtta duyulan ihtiyaç daha da fazlalaşmaktadır.

Alternatif bir yakıttan istenen temel karakteristikler özetle; yüksek ısı değeri, zehirli olmama, çevreyle uyumlu olma, farklı enerji dönüştürücülerinde kullanılabilme ve ekonomiklik olarak ifade edilebilir. Bu bakımdan hidrojen yakıtı da önemli niteliklere sahip ve sınırsız olarak tanımlanabilecek bir alternatiftir.

Yakıt pili özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısında hızlı bir gelişim süreci sergilemiş yeni bir enerji üreticidir. Isı makinelerinde söz konusu olan "yakıt kimyasal enerjisi-ısı enerjisi-mekanik enerji" dönüşümü yerini yakıt pilinde, "yakıt kimyasal enerjisi-elektrik enerjisi-mekanik enerji" dönüşümüne bırakmaktadır. Yakıt pilinde yanma olmaksızın, elektro kimyasal bir dönüşüm ile elektrik üretilmektedir. Bu elektrik ise istenilen herhangi bir amaçla kullanılabilir. Örneğin bir elektrik motoru tahrik edilerek taşıta hareket sağlanması mümkündür. Yani yakıt pilinin taşıtta kullanılması halinde mekanik enerji; krank-biyel mekanizması yerine, elektrik motoru ile sağlanarak; pek çok karmaşık ve günümüze göre hantal denilebilecek

mekanizma ortadan kalkmaktadır. Bu mekanizmaların yol açtığı titreşim, gürültü, mekanik kayıplar, komplike yapı, yüksek sıcaklık ve zararlı emisyonlardan kurtulmak mümkün olabilmektedir.

Pek çok yakıtın kullanımına uyumlu olabilen yakıt pilinde hidrojenin yakıt olarak kullanımı halinde reaksiyon sonrası emisyon olarak yalnızca su oluşmaktadır. Yüksek verimlilik, yakıt pili tipine bağlı olarak düşük çalışma sıcaklığı (100 °C'nin altında), hareketli parça içermemesi ve bu nedenle titreşimsiz çalışma, hızlı cevap süresi ve az mekanik aksam temel üstünlükleri olarak sayılabilir.

Bir enerji üretici olarak ortaya çıkan yakıt pilinin temeli, 1800'li yıllara kadar gitmektedir. 1839 yılında Sir William Grove ilk yakıt pili hücremini tasarlamıştır. Yaptığı çalışmalarla suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gerilimin üretildiğini fark eden Grove, böylece tesadüfi olarak büyük bir buluş gerçekleştirmiştir. İlerleyen yıllarda yapılan çalışmalarla birlikte 1958 yılında NASA hidrojen-oksijen yakıt pilini uzay çalışmalarında kullanmaya başlamıştır. Uzay projelerinde kullanılan mekiklerin ihtiyaç duyduğu elektriğin ve suyun bir kısmı, bu şekilde yani yakıt pili ile elde edilmeye başlanmıştır.

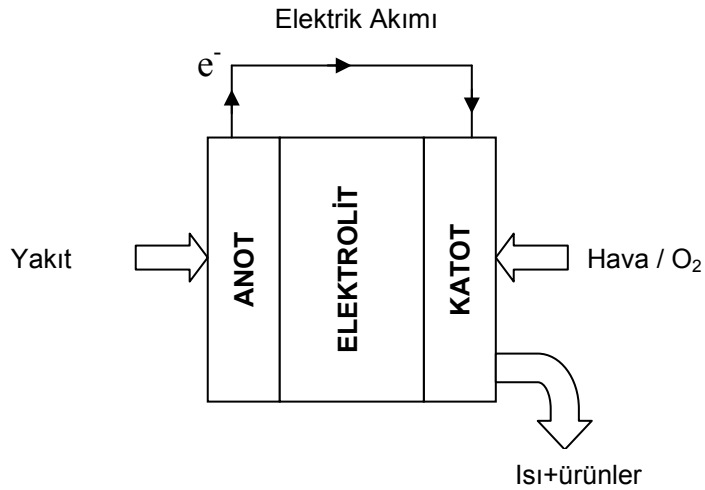
Günümüze değin farklı yakıt pili tipleri geliştirilmiştir. Bu yakıt pillerinin her biri farklı uygulamalar için tercih edilmektedir. Bu uygulamalar; enerji santrali, taşıt, sanayi, evsel ve taşınabilir elektronik cihaz uygulamaları olarak kategorize edilebilir. Özellikle enerji santrali ve taşıt uygulamaları konularında yapılan yoğun çalışmalar ve sonucunda prototip üretimler; artık hızla seri üretime dönük çalışmaların planlanmasının da önünü açmıştır. Pek çok

otomobil üreticisi firma, yakıt pili ile çalışan taşıt yada yakıt pili destekli hibrid taşıt konusunda Ar-ge çalışmaları yürütürken, pek çok da bilimsel çalışma yapılmaktadır⁽²⁻²¹⁾. Bu Ar-ge çalışmaları çerçevesinde üretilen prototip taşıtlar farklı koşullardaki (basınç, sıcaklık, nem) coğrafyalarda da denenerek seri üretim alt yapısı oluşturulmaya çalışılmaktadır. Yakıt pillerinin kullanımına yönelik hazırlanan pek çok ulusal ve uluslar arası rapor⁽²²⁾, gelişmiş ülkelerin bu konuya bakışları ve verdikleri önem bakımından oldukça önemlidir.

Taşınabilir cihazlarda yakıt pilinin kullanımına yönelik pek çok çalışma yürütülmektedir. Portatif uygulamalar denilebilecek bu cihazlar, sivil kullanım dışında askeri uygulamalar için de uygun niteliktedir^(23,24). Mobil uygulamalar ise özellikle kara, hava, deniz ve uzay araçlarına daha fazla katkılar sağlayacak, verimlilik, çevre ile uyumluluk, daha dengeli ve sessiz çalışma ekseninde pek çok avantajlar kazandıracaktır. Stasyonier uygulamalar⁽²⁵⁻²⁹⁾ bakımından ise özellikle enerji santrallerinde yenilikler sağlayabilecektir. Yerleşim merkezlerinin genellikle dışında kurulan dev santraller yerlerini, daha bölgesel yada yerel enerji santrallerine bırakabilecek, böylelikle enerji iletim hatlarının daha da azaltılabilmesi ve böylelikle kayıpların düşürülebilmesi temin edilebilecektir. Özellikle yerleşim alanlarının dışındaki bölgelerde daha özel enerji gereksinimleri, yerinden yakıt pilleri ile sağlanabilecektir. Hatta evlerde de belki başlangıçta yedek güç kaynağı olarak (evsel jeneratör) yakıt pili üreteçleri⁽³⁰⁾ kurulabilecektir.

1.1. Yakıt Pili

Yakıt pili; oksidant ve oksitleyicinin elektrokimyasal bir reaksiyonu ile elektrik enerjisi sağlayan enerji üreticidir. Yani yakıt pili, yakıt ve havanın elektrokimyasal tepkimesi ile yakıt kimyasal enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren üretectir. Elektrolizin ters reaksiyonu olarak da tanımlanabilecek olan yakıt pili reaksiyonu sonrası, doğru akım (DC) elektrik üretilir⁽³¹⁾. Yakıt pilleri, elektrokimyasal bir proses ile elektrik üretiyor olmaları bakımından piller ve aküler ile benzerlik gösterirler. Piller ve aküler, içerisinde depo edilmiş olan enerjiyi elektrokimyasal bir reaksiyon ile elektrik enerjisine dönüştürürler. Sağladıkları enerji, içerisinde depo edilmiş olan enerji ile sınırlıdır. Yakıt pilleri ise yakıt ve hava sağlandığı sürece bu dönüşümü gerçekleştirebilen enerji üreticileridir⁽¹⁸⁾. Şekil 1.1'de Yakıt pili ve işleyişi şematik olarak görülmektedir⁽¹⁾.



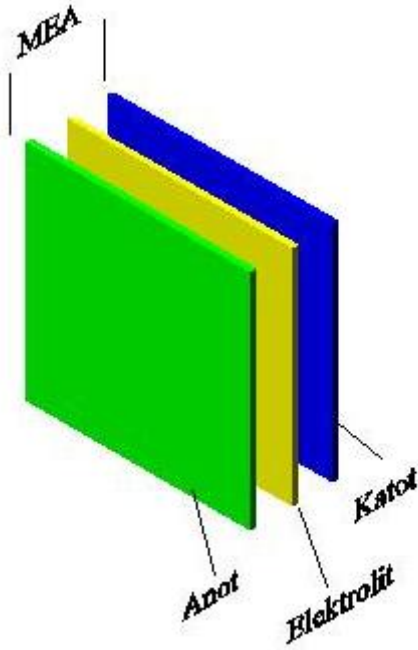
Şekil 1.1. Yakıt pili ve işleyişi

Temel olarak bir yakıt pili; elektrolit ve bunun her bir yüzeyi ile temas halinde bulunan geçirgen yapıdaki anot ve katot elektrotlardan oluşur. Yani elektrotlar geçirgen yapıdadır ve aralarında elektrolit yer alır. Yakıt pilinin anot (negatif) kutbu yada elektrotuna; gaz yakıt, katot (pozitif) kutbu yada elektrotuna ise; oksitleyici (hava yada oksijen) gönderilir. Gönderilen bu yakıt ve havanın elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda anot ve katot arasında oluşan potansiyel farkı bir elektron akışını ve elektriksel gerilimi meydana getirir. Reaksiyon sonrası ısı, saf su ve karbon içerikli bir yakıt kullanılıyorsa ilave olarak karbondioksit açığa çıkar.

Pek çok yakıt pili gerek normal gerekse kombine çevrimlerde kullanılabilirler ve oldukça yüksek verimle enerji dönüşümü sağlarlar. Bu dönüşüm sırasında yakıt pilleri ısı makinaları gibi Carnot çevrimine bağlı kalmazlar^(18,32,33).

Yakıt pillerinde her bir anot-elektrolit-katot grubuna “Membran Elektrot Grubu” denilir⁽¹⁾ (Şekil 1.2). Yada bunların her birisi “Yakıt Hücresi” olarak adlandırılmaktadır. Bir yakıt hücresinde oluşan gerilim 1 Volt’un altında olduğundan çok sayıda hücre seri olarak bağlanarak, yüksek gerilim seviyelerine ulaşılabilir. Temel olarak anot, katot ve elektrolitten oluşan yakıt pillerinde yakıt ve hava akışını yönlendiren, hücreler arası bağlantıyı sağlayan kısımlar söz konusudur. Hücreler arası bağlantı elektrotlarla temas halinde bulunan “Akım Toplayıcı Plakalar (bipolar plaka)” ile sağlanır. Bu plakalarda genellikle; iyi bir ısıl ve elektriksel iletken, mekanik olarak rijit ve kimyasal olarak kararlı olmaları nedeni ile grafit malzeme kullanılmaktadır. Ancak grafitin işleme güçlüğü ve yüksek maliyeti nedeni ile

elik ve benzeri karbon içerikli metallere yönelinmektedir⁽³⁴⁾. Pek çok yakıt pili uygulamasında gaz dağıtım kanalları da bu plakalar üzerinde yer alır. Bu dağıtım kanalları farklı akış biçimi ve geometride olabilmektedir⁽³⁵⁾.



şekil 1.2. Membran (elektrolit) elektrot grubu

Yakıt pillerinde ayrıca katalizörler de kullanılır. Reaksiyon oluşum hızını arttırmak için kullanılan bu katalizörler, yakıt pili tipine bağlı olarak farklılıklar gösterir. Ve genellikle de her bir elektrotla temas halinde katalizörler kullanılır.

Yakıt pili performansında işletme şartları önemli olsa da, bu performansta temel faktörler olarak yakıt pilinin her bir biriminde kullanılan elemanların yapısı, malzemesi ve bunlara bağlı olarak performansları

sayılabilir. Bu nedenle yakıt pilinde kullanılan malzemeler ve ekipmanlarla ilgili olarak yapılan çalışmalar⁽³⁶⁾ da büyük önem taşımaktadır.

Yakıt pilinde çok sayıda hücrenin bir araya getirilmesine ilave olarak, yakıt işleme ünitesi, güç dönüştürücü, kontrol ünitesi gibi kısımları ile beraber birkaç watt'tan megawatt seviyelerine kadar güç çıktısı sağlanabilmektedir. Ayrıca ihtiyaç halinde yakıt pilinden elde edilen gerilimin düzenlenmesi için regülatör, doğru akımın alternatif akıma (AC) dönüşümü için ise dönüştürücü (inverter) kullanılabilir⁽³⁷⁾.

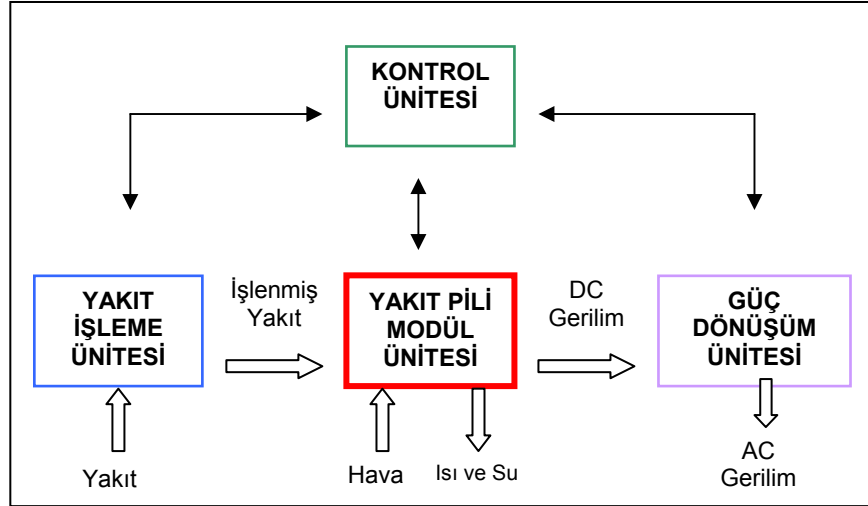
Yakıt pilleri çalışma sıcaklık aralığına göre düşük ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri olarak kategorize edilebilirse de, (bazı kaynaklarda⁽¹⁷⁾ orta sıcaklık da sınıflandırmaya dahil edilmektedir.) asıl farklılık kullanılan elektrolit malzemesinden kaynaklanmaktadır.

Yakıt pillerinin yüksek verimlilikleri dışında, hareketli parça içermeme, sessiz, modüler, kompakt yapılı, geniş yakıt yelpaze ile çalışabilme, düşük emisyon, yüksek güvenilirlik, kolay kurulum, hızlı enerji dönüşümü ve kojenerasyona uyumlu olma gibi özellikleri yada avantajları vardır.

Dezavantajları ise; yüksek maliyet, büyük hacim yada ağırlıkta yakıt depolama gereksinimi (Özellikle mobil uygulamalarda önem taşır.), direkt hidrojen kullanımı halinde yüksek yakıt fiyatı, kullanım ömürlerinin tam olarak bilinmemesi olarak özetlenebilir⁽³⁸⁾.

Pek çok enerji üreticinde olduğu gibi yakıt pillerinde de yakıt pilini tamamlayan yada bir sisteme dönüştüren ekipman yada ilave üniteler kullanılması gerekebilmektedir. Bu şekildeki yani yakıt pili ve yardımcı üniteler ile birlikte oluşan sistem "Yakıt Pili Sistemi" şeklinde adlandırılabilir.

Bu yönden bir yakıt pili sistemi, temel olarak 4 ünitelerden oluşmaktadır⁽¹⁾ (Şekil 1.3 Yakıt pili sistemi). Bunlar; yakıt işleme ünitesi, güç üretim ünitesi (yakıt pili grubu-modül), güç dönüşüm ünitesi, kontrol ünitesidir.



Şekil 1.3. Yakıt pili sistemi

Yakıt işleme ünitesi; yakıtın yakıt piline gönderilmesi öncesinde hazırlandığı, eğer direkt hidrojen kullanılmıyorsa, kullanılan yakıttan hidrojenin ayrıştırıldığı ve koşullandırıldığı ünite dir.

Güç üretim sistemi olarak isimlendirilen bölüm bir veya birden fazla yakıt pili modülünden meydana gelebilmektedir. Sistemde güç üretiminin gerçekleştirildiği ünite dir.

Güç dönüşüm ünitesinde hücrede üretilen doğru akım ticari kullanım için düzenlenir (regüle edilir) yada dönüştürücüler (inverter) yardımı ile alternatif akıma çevrilir.

Kontrol sistemi ünitesinde, sistemin tüm işleyişi denetlenir ve kontrol edilir. Bu noktada en önemli kontrol; başta nemlendirme, yakıt pili sıcaklık kontrolü, yakıt-hava debi kontrolü, gerilim-akım çıktı kontrolü, atık ısı, atık su kontrolü, soğutucu akışkan kontrolü vb. gibi sıralanabilir.

Ayrıca pek çok yakıt pili sisteminde yardımcı elemanlar olarak adlandırılabilen bazı ekipmanlar da söz konusudur. Bunlar; fan, kompresör, nem ünitesi, ısı değiştiriciler vb. olarak sayılabilir.

1.1.1. Yakıt Pili Tipleri

Yakıt pilleri çalışma sıcaklık aralığına göre; düşük ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri olarak sınıflandırılabilirler^(39,40). Fakat günümüzde daha çok bu sınıflandırma yerine yakıt pilleri elektrolit kısmını oluşturan malzeme cinsine göre farklı tiplere ayrılır. Bu çeşitlilik temel çalışma prensibini etkilemez, ancak performansları⁽⁴¹⁾ çalışma koşulları ve uygulama alanlarının farklılaşmasına yol açar. Çizelge 1.1'de yakıt pili çeşitleri ve özellikleri görülmektedir⁽⁴²⁾.

Uygulamada en sık karşılaşılan yakıt pili tipleri şunlardır^(40,43):

- Alkalin Yakıt Pili
- Proton Dönüşüm Zarlı (PEM) Yakıt Pili
- Fosforik Asit Yakıt Pili
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili
- Katı Oksit Yakıt Pili
- Direkt Metanol Yakıt Pili

Çizelge 1.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri

Yakıt Pili	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Elektriksel Verim	Yakıt/Oksitleyici
Alkalin	Potasyum hidroksit çözeltisi	Oda sıcaklığı- 250 °C	60-70 %	H ₂ /O ₂
PEM	Proton dönüşüm zar (membran)	Oda sıcaklığı-80 °C	40-60 %	H ₂ /O ₂ , hava
Direkt Metanol	Polimer membran	Oda sıcaklığı- 130 °C	20-30 %	CH ₃ OH/O ₂ , hava
Fosforik Asit	Sıvı fosforik asit	160-220 °C	55 %	Doğalgaz, biogaz, H ₂ /O ₂ , hava
Erimiş Karbonat	Alkali karbonatlar	620-660 °C	65 %	Doğalgaz, biogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava
Katı Oksit	Erimiş alkali metal karışımı	800-1000 °C	60-65 %	Doğalgaz, biogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava

- Alkalin Yakıt Pili

Geliştirilen ilk yakıt pili tipi olup, NASA uzay programlarında geniş kullanım olanağı bulmuştur. Bu tip yakıt pillerinde elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılır. Kullanılan potasyum hidroksitin derişimine bağlı olarak çalışma sıcaklığı 120 °C'den az yada 250 °C'nin üzerinde olabilmektedir⁽³¹⁾. Fakat çoğunlukla kullanılan alkalin yakıt pilleri düşük çalışma sıcaklığında (23°C - 70°C) çalışacak tarzda dizayn edilmektedir. Verimleri ise % 60'lara kadar çıkmaktadır.

Alkalin yakıt pili oksitleyici yada yakıtta yer alan karbondioksite karşı oldukça duyarlıdır⁽³¹⁾. Çünkü karbondioksit, elektrolitte yer alan potasyum hidroksit ile tepkimeye girebilmekte ve elektroliti tükettiği gibi, elektrotları da olumsuz yönde etkilemektedir.

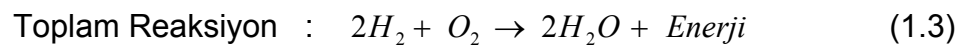
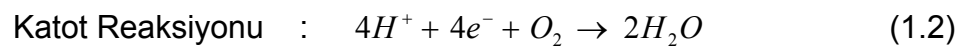
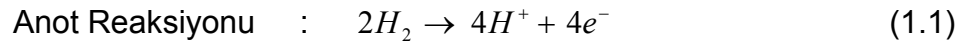
Alkalin yakıt pilinin çalışması ise genel olarak farklılık göstermez. Yakıt olarak gönderilen hidrojen molekülleri anotta elektron vererek, hidrojen iyonlarına dönüşür. Bu iyonlar potasyum hidroksit elektrolitten yoluna devam ederken, elektronlar ise bir dış devre üzerinden katota ulaşır. Burada hidrojen iyonları, katota gönderilen oksijen ve dış devreden gelen elektronlar reaksiyona girerek devre tamamlanır. Reaksiyon sonunda su açığa çıkar.

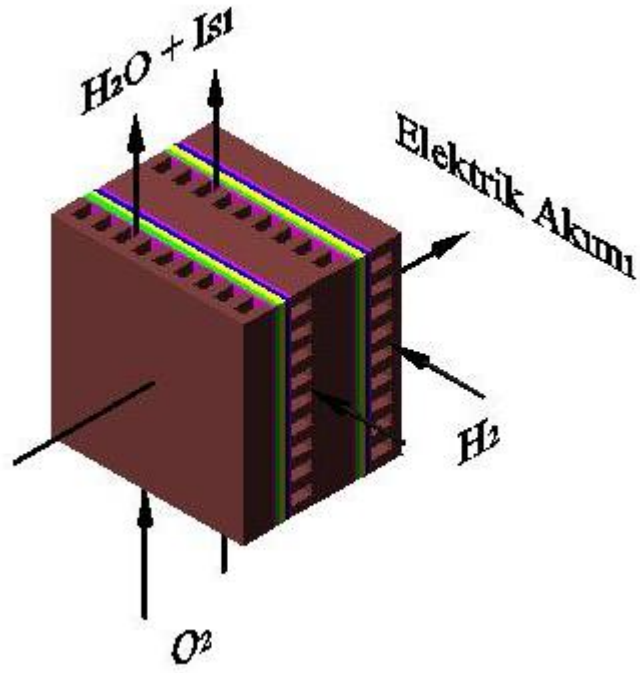
Bu yakıt pilinde katalizör olarak nikel, gümüş, metal oksitler ve soy metaller kullanılabilir⁽³¹⁾.

Çoğu alkali yakıt pilinin düşük çalışma sıcaklığında olması nedeni ile kojeneratif dönüşüm imkanını sınırlıdır.

- Proton Dönüşüm Zarlı (PEM) Yakıt Pili

Polimer elektrolit membran (zar) yakıt pili olarak da adlandırılır. Diğer yakıt pillerine göre daha fazla güç yoğunluğu, düşük hacim ve düşük ağırlığa sahiptir. Yakıt pilinde elektrolit olarak ince polimer bir zar kullanılır. Mikron düzeyinde kalınlığa sahip olan membran, proton geçirgen bir yapıdadır. Çalışma sıcaklıkları 100°C'in altında olup genellikle 60-80°C aralığındadır. Katalizör olarak soy metallerin kullanılması (genellikle platinyum) maliyetini arttırmaktadır. Platinyum katalizörlerin karbonmonoksit karşı aşırı duyarlı oluşları, yakıtta yer alabilecek karbondioksitin ayrıştırılmasını gerektirir. Bu ise ilave proses ve maliyete neden olur. Bu probleme karşı, yapılan bazı tasarımlarda karbonmonoksit duyarlılığı çok az olan platinyum/rutheniyum katalizörler kullanılmaktadır. Şekil 1.4'de PEM yakıt pili⁽¹⁾ ve (1.1),(1.2),(1.3) reaksiyon denklemlerinde, PEM yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar görülmektedir⁽³⁷⁾.





Şekil 1.4. PEM yakıt pili

Anota gönderilen hidrojenden elektronların ayrılması ile oluşan protonlar, proton geçirgen zardan; elektronlar ise ayrı bir devreden katota ulaşır. Katota gönderilen hava/oksijen, gelen proton ve elektronların reaksiyonu ile devre tamamlanır ve su açığa çıkar.

Katı membrandan oluşan bu yakıt pillerinde membranın iyon geçirirliliği ve dolayısı ile performans; membranın nemliliği ile önemli ölçüde ilişkilidir. Bu nedenle membranın belirli bir nem seviyesinde tutulması gerekir⁽⁴⁴⁾. Bu amaçla genellikle sisteme hidrojen ve hava, bir nem ünitesinden geçirilerek gönderilir. Bu nem seviyesinin denetlenmesi ve sağlanması için sistemde genellikle su yönetimini sağlayan üniteye yer verilir. Aksi halde yani bu nemin sağlanamaması durumunda performansta önemli düşüşler olacağı gibi, membran zarar görebilmektedir. Bu nedenle yakıt pili

nemlendirmenin⁽⁴⁵⁻⁴⁸⁾ performansa olan etkileri ile ilgili pek çok çalışma yapılmaktadır.

Bu tip yakıt pili özellikle taşıt uygulamaları ve bazı stasyonere uygulamalarda tercih edilmektedir. Hızlı cevap süresi, yüksek güç yoğunluğu ve kompakt yapıları; taşıt uygulamalarındaki temel tercih nedenleridir. Verimleri %50'ler seviyesindedir.

Elektrolit (Membran)

Membranın temel fonksiyonu anot ve katot arasındaki iyonik etkileşimi gerçekleştirmektir. Aynı zamanda reaksiyona giren iki gazı (hidrojen ve hava) birbirinden ayırır.

PEM yakıt pilinde kullanılan membranın en önemli niteliği kuruması ile proton yada hidrojen iyonu iletiminin azalmasıdır. Su miktarının fazlalığı ise elektrotlarda su taşması ve geri basınç oluşumuna neden olmaktadır. Bunlar ise yakıt pili performansını önemli ölçüde etkiler. Bu yüzden membranda iyi bir su yönetiminin yapılması gereklidir⁽⁴⁹⁾.

Yakıt pilinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan ısının da sistemden uzaklaştırılması önemlidir. Yani yakıt pili sıcaklığının sabit tutulma gerekliliği özellikle orta ve büyük ölçekli uygulamalarda uygun bir soğutma sistemine ihtiyacı ortaya çıkarır.

PEM yakıt pilinde çoğunlukla perfluorokarbon esaslı iyon değiştirici membranlar kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılan standart elektrolit malzemesi Nafion'dur. 1960'lı yıllarda Dupont firması tarafından geliştirilmiştir

ve teflon kökenli bir malzemedir. Çeşitli serileri üretilmiş olup günümüzde Nafion 115 ve Nafion 117 kullanımı yaygındır. Nafion membranların ısı ve kimyasal kararlılığa sahiptir⁽⁵⁰⁾.

Günümüzde membran performansları ve kararlılıkları memnuniyet verici seviyelerdedir. Maliyetlerinin yüksek oluşu önemli bir dezavantajlarıdır.

Elektrotlar

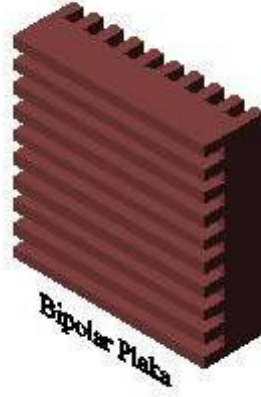
Elektrotlar gaz difüzyon elemanlarıdır ve hidrojenin, proton ve elektronlarına ayrılmasında rol oynarlar. Elektrotlara preslenmiş olarak 5-50 µm kalınlığında ve genellikle platinyum malzemedeki katalizörler kullanılır. Platinyumun pahalı oluşu, platinyum kullanım yoğunluğunu azaltmaya dönük çalışmaları arttırmaktadır.

PEM yakıt pilinde kullanılan katalizör; CO, CO₂ ve hidrokarbondan olumsuz etkilenmektedir. Bu da yakıt piline gönderilen gazların saflığının artırılması gerekliliğini, bu ise saflaştırma maliyetlerini ortaya çıkarır.

Bipolar Plaka

Bir çok PEM yakıt pili uygulamasında akım toplama, dağıtım ve ısı yönetim amacı ile karbon/grafit plakalar kullanılmaktadır. Kalınlığı ~350 µm seviyesindedir⁽⁴⁹⁾.

Çoğu zaman yakıt pili soğutması için gerekli olan soğutucu yüzeyler bipolar plaka ile entegre durumdadır. Soğutucu akışkan olarak kullanılan hava yada su bu yüzeylerden geçirilerek soğutma gerçekleştirilir⁽¹⁾ (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Bipolar plaka

Yakıt pili verimliliği için bipolar plakaların temas direncinin minimum, elektriksel iletkenliğinin ise maksimum olması istenir.

- Fosforik Asit Yakıt Pili

Elektrolit olarak sıvı fosforik asit çözeltisi, katalizör olarak ise genellikle platinyum kullanılır. Çoğunlukla stasyonær güç üretiminde kullanılırlar. Bazı taşıt uygulamalarında da kullanımı söz konusudur. Tipik çalışma sıcaklığı 150°C-220°C aralığındadır⁽³¹⁾. Normal çalışma durumunda verimleri %37-%42 aralığındaki bu yakıt pilinde, kojeneratif uygulamalar ile verim % 85'lere kadar çıkabilmektedir. Fosforik asit yakıt pilinde güç yoğunluğu diğer yakıt pili tiplerine göre daha azdır. Bu ise daha ağır olmalarına ve daha fazla hacim kaplamalarına yol açar.

Fosforik asit yakıt pili karbondioksitten etkilenmediği için, kullanılan yakıtta karbondioksitin bulunması sorun çıkarmaz.

Çalışmasında anota gönderilen hidrojen moleküllerinden elektronların ayrılması ile oluşan hidrojen iyonları fosforik asit elektrolitten, elektronlar ise dış devreden katota ulaşır. Burada oksijen ile bir araya gelen hidrojen iyonları ve elektronların reaksiyonu ile devre tamamlanır.

- Erimiş Karbonat Yakıt Pili

Bu tip yakıt pilinin elektroliti; lityum, sodyum ve potasyum karbonatların kombinasyonundan oluşur. Daha çok yakıt olarak doğal gaz kullanılır ve özellikle enerji santrali, endüstriyel ve askeri uygulamalarda tercih edilir. Çalışma sıcaklığı 600°C-700°C aralığındadır ki bu seviyede elektrolitin iyonik iletkenliği oldukça yüksektir. Yüksek çalışma sıcaklıkları nedeni ile katalist olarak soy metallere ihtiyaç duyulmaz⁽³¹⁾. Verimleri normal koşullarda % 60'lara ulaşmaktadır. Kojeneratif uygulamalar halinde ise bu % 80'lere çıkabilmektedir. Erimiş karbonat yakıt pilinin önemli bir özelliği ise diğer yakıt pillerinde gerek duyulan harici yakıt işlemcisine ihtiyaç duyulmamasıdır. Çünkü yüksek sıcaklıkta bu işlem yakıt pili içinde yapılmakta, yakıttan hidrojen ayrışmaktadır. Bu ise prosesleri ve maliyetleri olumlu yönde etkilemektedir.

Erimiş karbonat yakıt pili karbonmonoksit ve karbondioksite duyarlı değildir ve yakıtta bu gazların bulunmasından etkilenmez. Bu tür kirliliğe karşı oldukça dirençlidir. En önemli dezavantajları ise dayanıksızlıklarıdır. Yüksek sıcaklıkta çalışıyor olması korozif elektrolitleri nedeni ile performans düşüşü, korozyon oluşumu yakıt pili ömrünü azaltır.

- Katı Oksit Yakıt Pili

Elektrolit olarak ZrO_2 kullanılmakla beraber buna molar % 8-9 kadar Y_2O_3 şeklinde tanımlanabilecek metal oksit ilavesi ile yalıtkan olan zirkonya ya iletkenlik kazandırılmaktadır⁽⁴⁹⁾. Elektrolitteki iyonik iletim, oksijen iyonları ile sağlanır. Genellikle endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır ve verimleri % 50-60 civarındadır. Kojeneratif uygulamalar halinde ise verimde % 80-85 seviyelerine ulaşılmaktadır. Çalışma sıcaklıkları 900-1000 °C seviyesindedir ve bu yüksek sıcaklık seviyesinde çalışıyor olması soy metal katalist kullanım zorunluluğunu ortadan kaldırarak maliyetleri azaltır.

- Direkt Metanol Yakıt Pili

Çalışma prensibi olarak PEM yakıt piline benzerlik gösteren direkt metanol yakıt pilinde, sıvı yakıt kullanılmakta olup, yakıt işleme ünitesi yoktur. Elektrolit olarak katı polimer membranın kullanıldığı bu tip yakıt pilinde, temel olarak tüm organik moleküller enerji dönüşümünde kullanılabilir. Bu noktada metanol tercih nedeni olabilecek özelliklere sahiptir. Bu özelliklerden birisi ise (hidrojen ile karşılaştırıldığında düşük olsa da) yüksek dönüşüm hızıdır. PEM yakıt pilinden temel farklılığı, dönüştürücü gerektirmeksizin metanolün yakıt olarak kullanılabilmesidir. Genellikle sisteme metanol su karışımı gönderilir ve böylelikle hem membranın nemlendirilmesi hem de soğutulması aynı anda gerçekleştirilir. Çalışma sıcaklığı PEM yakıt piline göre biraz yüksektir, 80–130 °C aralığındadır. Verimleri ise % 40 seviyesindedir. PEM yakıt piline göre daha fazla katalist kullanımı gerekliliği vardır.

1.1.2. Kaynak Özetleri

Günümüzde alternatif enerji üretim sistemlerine olan talebin artması ile orantılı olarak, yeni bir teknoloji olan yakıt pilleri de hızla gelişmektedir. Bu anlamda yakıt pili ile ilgili olarak pek çok çalışma yapılmıştır. Yaygın olarak bilinen tüm yakıt pilleri için bu çalışmalar yapılmıştır. Özellikle günümüz enerji kaynaklarının sınırlılığı ve ekolojik faktörler hidrojeni ve doğrudan hidrojenin kullanıldığı PEM yakıt pillerini bir adım daha öne çıkarmıştır. Yakıt pillerine yönelik çalışmalarda da, modelleme pek çok sistem de olduğu gibi oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla yapılan modelleme çalışmaları, temelde deneysel ve de analitik olarak sınıflandırılabilir.

PEM yakıt pili modellemesi ile ilgili ilk önemli çalışmalar Bernardi ve diğerleri^(51,52) ile Springer ve diğerleri⁽⁵³⁾ tarafından yapılmış; yenilerde ise Gurau ve diğerleri⁽⁵⁴⁾ sayılabilir. Bu modelleme çalışmaları tek boyutlu ve yakıt pili performansı, ısı ve su yönetimi, kütle transferi konularında yapılmıştır. Sonraki bazı modeller⁽⁵⁵⁻⁵⁸⁾ ise iki boyutlu yapılmış olup, akış modellenmesi ile ilgilenmişlerdir. Daha sonraki çalışmalarda ise bilgisayar destekli akış modellenmesine yer verilmiştir. Bu çalışmalar arasında tek fazlı gaz akış kabulü ile, iki boyutlu izotermal katot modeli⁽⁵⁹⁻⁶¹⁾, izotermal hücre modelleri⁽⁶²⁻⁶⁵⁾, sonrasında ise üç boyutlu modeller^(66,67-71) ortaya konulmuştur. Ju ve diğerleri⁽⁶⁶⁾, üç boyutlu ve isothermal olmayan hal için PEM yakıt pili ısı üretim mekanizmasının modellemesini gerçekleştirmişlerdir. Dutta ve diğerleri⁽⁶⁵⁾, izotermal koşullarda düz kanalda akışı, sonralarda ise düzgün olmayan kanalda akış modellenmesi⁽⁶⁷⁾, düz kanal akışında ısı transferi⁽⁶⁸⁾ modellemesi yapılmıştır. Costamagna⁽⁶⁹⁾ isothermal olmayan

şartlar için gözenekli malzemede akış dağılımı ve davranışını ele almıştır. He ve diğerleri⁽⁷⁰⁾, Natarajan ve Nguyen⁽⁷¹⁾, Wang ve diğerleri⁽⁷²⁾, izotermal koşullarda iki boyutlu katotta su yönetimi ve kütle transfer limitlerini ele almışlardır. Dijilali ve Lu⁽⁷³⁾, Janssen⁽⁷⁴⁾, Wöhr ve diğerleri⁽⁷⁵⁾ tek boyutlu geometride, Mazumder ve Cole⁽⁷⁶⁾ üç boyutlu geometriyi dikkate almışlardır. Nguyen ve diğerleri⁽⁷⁷⁾, bilgisayar destekli olarak oluşturdukları düzgün olmayan kanal akış modeli ile ısı transferi, kütle transferi, elektrot kinetiği ve potansiyel alanı incelemişlerdir. Mat ve diğerleri⁽⁷⁸⁾, elektrokimyasal pillerde iki fazlı hidrojen akış modeli oluşturarak; akış alan ve akım yoğunluğu dağılımını belirlemişlerdir. Ferng ve diğerleri⁽⁷⁹⁾, çalışmalarında yakıt pili çalışma basınç ve sıcaklığının PEM yakıt piline etkilerini ve akış karakteristiklerini incelemişler; sonuçları deneysel sonuçlarla karşılaştırmışlardır. Dannenberg ve diğerleri⁽⁸⁰⁾, PEM yakıt pilinde kanal boyunca iki boyutlu ısı ve kütle transferine yönelik model çalışması gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bir çok model çalışmada genel polarizasyon eğrisi göz önüne alınırken, Lum⁽⁶¹⁾ çalışmasında hem genel polarizasyon eğrisini hem de hücreyi kısımlara ayırarak, yerel akım yoğunluk dağılımını da göz önüne almıştır.

1.1.3. Çalışmanın Amacı

PEM yakıt piline yönelik olarak yapılan bu teorik model çalışmasında yakıt pilinden oluşan sisteme; yakıt ve hava basıncı, çalışma sıcaklığı, bağıl nem gibi parametrelerin etkileri belirlenmeye; güç, gerilim, verim, kayıp enerjiler, oluşan ürünler, sistemin optimum çalışma koşulları belirlenmeye

alışılmıştır. Bahsedilen bu sonuçlar grafiksel olarak ortaya konularak parametrelerdeki farklılaşmaların etkilerinin daha kolay takibi yapılmaya çalışılmıştır.

Bu amaçla bir bilgisayar programı oluşturulmuş ve sonuçlar daha sağlıklı bir biçimde takip edilmeye çalışılmıştır. Parametrelerdeki değişimlere bağlı hesaplama sonuçları, grafik ortama aktarılarak direkt grafiksel olarak alınmış ve irdelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Teorik PEM Yakıt Pili Analizi

Diğer yakıt pili tiplerinde olduğu gibi PEM yakıt pili de, ısı makinelerinin teorik verimini sınırlayan Carnot veriminden bağımsızdır. Yakıt pilleri, geniş bir sıcaklık aralığı için ısı makinelerinden çok daha verimlidir⁽³⁷⁾. Bu ise yakıt pillerinin temel üstünlüklerinden birisi olarak ortaya çıkmaktadır.

Bir reaksiyonda toplam enerji, Gibbs serbest enerji değişimi ve toplam entropi değişiminden oluşur. ΔH reaksiyon entalpi değişimi, ΔG Gibbs serbest enerji değişimi, ΔS reaksiyondaki entropi değişimini, T ise reaksiyon sıcaklığını göstermektedir^(26,44).

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.1)$$

Gibbs serbest enerji değişimi; elektron hareketi ile yakıt pilinde yapılan işi (elektiriksel iş) ve buna bağlı olarak elektiriksel gerilimi ifade etmektedir. Buna göre yapılan iş (W_e); reaksiyondaki elektron sayısı (n), Faraday sabiti ve ideal elektiriksel gerilime (E) bağlı olarak ifade edilmektedir^(26,44).

$$W_{elektrik} = \Delta g = -nFE \quad (2.2)$$

Gibbs serbest enerji değişimi standart şartlar için (25 °C ve 1 atm) Δg^0 ile ifade edilir.

$$\Delta g^0 = -nFE^0 \quad (2.3)$$

Genel bir reaksiyon yazılırsa;



Reaksiyona ait Gibbs serbest enerji değişimi (2.5) denklemi ile tanımlanmaktadır⁽²⁶⁾.

$$\Delta g = \Delta g^0 + RT \ln \left(\frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} \right) \quad (2.5)$$

Standart şartlardaki Gibbs enerji değişimine bağlı bu denklemde; R ideal gaz sabiti, p_A, p_B, p_C ve p_D reaksiyona giren ve çıkan gazların kısmi basınçlarıdır. (2.5) denkleminde (2.2) denklemi yerine yazılırsa;

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} \right) \quad (2.6)$$

şeklini alır.

(2.4) denkleminden itibaren denklemler PEM yakıt piline uyarlanırsa reaksiyon denklemi⁽³⁶⁾:



olur.

Gibbs enerji denklemi ise⁽³⁷⁾;

$$\Delta g = \Delta g^0 + RT \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.8)$$

olur.

Tersinir gerilim ifadesi ise⁽³⁷⁾;

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.9)$$

şeklinde olur.

Yakıt pili teorik verimi ise⁽²⁶⁾;

$$\varepsilon_{yp,t} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.10)$$

ile tanımlanır.

Teorik elektrokimyasal yakıt pili verimi⁽²¹⁾;

$$\varepsilon_{e,t} = \frac{E}{E^0} \quad (2.11)$$

şeklindedir.

2.2. Gerçek PEM Yakıt Pili Analizi

Aynen ısı makinalarında olduğu gibi yakıt pili analizinde de teorik analiz ile gerçek arasında farklılıklar oluşmaktadır. Bu farklılıkları tersinmezlikler ortaya çıkarmaktadır. PEM yakıt pilindeki kayıplar aktivasyon kayıpları, direnç kayıpları, kütle transfer ve derişim kayıpları, elektrolitten yakıt ve elektron kayıpları olarak sıralanabilir^(37,81).

2.2.1. Aktivasyon Kayıpları

Elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların hızlarına bağlı kayıplar aktivasyon kayıpları olarak adlandırılır. Elektrotlarda reaksiyonun oluşabilmesi için belirli bir enerjiye ihtiyaç duyulur. Bu enerji seviyesine ulaşılması halinde reaksiyon gerçekleşebilir.

Katalizör yüzeyinin yakıt ve havayı absorpsiyonu, anot reaksiyonunda ortaya çıkan elektronların anottan ayrılmaları, ürün maddelerin desorbe olması gibi durumlar aktivasyon kayıplarının nedenleridir^(26,44). Aktivasyon kaybı (2.12) ifadesi ile belirlenebilmektedir⁽³⁷⁾.

$$\eta_a = \frac{RT}{2\alpha F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.12)$$

Denklemden geçen α elektron transfer katsayısı ve i_0 dönüşüm akım yoğunluğu olarak tanımlanır. α , elektrotta kullanılan malzemeye bağlı olarak 0-1 aralığında bir değer alır⁽³⁷⁾. Anot ve katot olarak her iki elektrotta da gerçekleşen aktivasyon kaybı; anotta katota göre ihmal edilebilir seviyededir⁽³⁷⁾. Aktivasyon kayıplarının azaltılmasında i_0 'ın önemli bir etkisi vardır. Yakıt pili sıcaklığının yükseltilmesi, daha etkin katalizör kullanımı, elektrot yüzey alanının direkt yada dolaylı olarak artırılması (yüzey pürüzlülüğünün artırılarak), basıncın artırılması şeklindeki tedbirler ile i_0 'ın artırılması ve aktivasyon kayıplarının azaltılması gerçekleştirilebilir.

Aktivasyon kaybını belirlemede kullanılan bir diğer ifade⁽⁸²⁾;

$$\eta_a = v_0 + v_a (1 - e^{-c_1 i}) \quad (2.13)$$

biçimindedir.

Aktivasyon kaybı sıcaklık ve oksijen kısmi basıncına bağlıdır. v_0 , v_a değerleri aşağıdaki deneysel (2.14) ve (2.15) no'lu ifadelerden hesaplanabilir. c_1 kullanılan membrana bağlı bir katsayıdır⁽⁸²⁾.

$$v_0 = 0.279 - 8.5 \cdot 10^{-4}(T - 298.15) + 4.3085 \cdot 10^{-5} T \left[\ln \left(\frac{p_{kat} - p_{doyma}}{1.01325} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{0.1173(p_{kat} - p_{doyma})}{1.01325} \right) \right]$$

(2.14)

$$v_a = \left(-1.618 \cdot 10^{-5} T + 1.618 \cdot 10^{-2} \left(\frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{doyma} \right) \right)^2 + (1.8 \cdot 10^{-4} T - 0.166) \left(\frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{doyma} \right) + (-5.8 \cdot 10^{-4} T + 0.5736) \quad (2.15)$$

p_{O_2} oksijen kısmi basıncını, p_{doyma} su buharı doyma basıncını belirtmektedir.

2.2.2. Direnç Kayıpları

PEM yakıt pilinde direnç kayıpları, hidrojen iyonlarının hareketine karşı membran ve elektrotlardaki dirençlerden meydana gelir. Önemli direnç kaybının olduğu membranda; iyonik iletkenliğin artırılması (yüksek iletkenlikte malzeme kullanımı) ve membran kalınlığının azaltılması direnç kayıplarını da azaltacaktır. Aynı şekilde bipolar plakalarda önemli direnç kayıplarının olduğu noktalardır. Buralarda da benzer önlemlerle direnç kayıpları azaltılabilir.

Direnç kayıpları Ohm yasasına göre tanımlanır^(20,26,44) ki buna göre;

$$\eta_d = ir \quad (2.16)$$

şeklindedir.

İfadede geçen i akım yoğunluğu, $\sum r$ ise; elektronik, iyonik ve temas dirençlerinin tümünü kapsayan toplam dirençtir.

Membran direnci; membran nemi⁽⁸³⁾ ve sıcaklığı⁽⁴⁵⁾ ile önemli oranda ilişkilidir. Direnç, membran kalınlığı ile doğru; iletkenliği ile ters orantılıdır^(4,39).

Buna göre membran direnci⁽⁸⁴⁾;

$$r = \frac{t_m}{\sigma_m} \quad (2.17)$$

şeklindedir.

İfadede t_m membran kalınlığı, σ_m (λ_m , T) membran iletkenliğidir. Membran iletkenliği membran su içeriği ve sıcaklığının fonksiyonudur. Buna göre^(66,85-89);

$$\sigma_m = (0.005139\lambda_m - 0.00326)\exp\left(1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right) (\Omega\text{cm})^{-1} \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilebilir.

λ_m , anot ve katotun ortalama su içeriğinden hesaplanır. Anot ve katot su içerikleri ise, membran su etkinliğine bağlı olarak belirlenir. Buna göre etkinlik^(62,88);

$$a_{c,j} = y_{v,j} p_j / p_{\text{doyma},j} = p_{v,j} / p_{\text{doyma},j} \quad (2.19)$$

j ; anot ve katotu tanımlamaktadır.

İfadede a_c etkinlik, y_v buhar mol miktarı, p basınç, p_{doyma} doyma basıncı, p_v su buharı basıncıdır. Buna göre anot ve katot su içeriği^(62,66,84,87-91) ;

$$\lambda_j = \begin{cases} 0.043 + 17.81a_{c,j} - 39.85a_{c,j}^2 + 36a_{c,j}^3, & 0 < a_{c,j} \leq 1 \\ 14 + 1.4(a_{c,j} - 1), & 1 < a_{c,j} \leq 3 \end{cases} \quad (2.20)$$

Anottan katota doğru su akış debisi⁽⁸⁴⁾;

$$W_{v,m} = M_v A_{yp} z \left(\frac{n_d I}{F} - D_w \frac{c_{v,j} - c_{v,j}}{t_m} \right) \quad (2.21)$$

İfadede M_v buhar mol kütlesi, A_{yp} yakıt pili akışa dik net kesit alanı, z hücre sayısı, n_d elektro osmotik sürüklenme katsayısı, I yakıt pili akımı, D_w Difüzyon katsayısı, c_v su derişimidir. Su derişimi⁽⁸⁴⁾;

$$c_{v,j} = \frac{\rho_{m,kuru} \lambda_j}{M_{m,kuru}} \quad (2.22)$$

şeklinde olup; $\rho_{m,kuru}$ kuru membran yoğunluğu,

$M_{m,kuru}$; kuru membran mol kütlesidir. Elektro osmotik difüzyon katsayısı⁽⁸⁴⁾;

$$n_d = 0.0029 \lambda_m^2 + 0.05 \lambda_m - 3.4 \cdot 10^{-19} \quad (2.23)$$

şeklindedir.

Difüzyon katsayısı ise⁽⁸⁴⁾;

$$D_w = D_\lambda \exp \left(2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (2.24)$$

İfadede geçen D_λ ise⁽⁸⁴⁾;

$$D_\lambda = \begin{cases} 10^{-6} & , \lambda_m < 2 \\ 10^{-6} (1 + 2(\lambda_m - 2)) & , 2 \leq \lambda_m < 3 \\ 10^{-6} (3 - 1.67(\lambda_m - 3)) & , 3 \leq \lambda_m < 4.5 \\ 1.25 \cdot 10^{-6} & , \lambda_m \geq 4.5 \end{cases} \quad (2.25)$$

şeklinde olur.

2.2.3. Kütle Transfer ve Derişim Kayıpları

PEM yakıt pilinde elektrotlardaki hidrojen ve oksijenin kullanımı sırasında derişim farklılıkları ortaya çıkmakta bu ise o bölgelerdeki kısmi basınçların azalmasına ve buna bağılı olarak da gerilim düşüşlerine yani kayıplara neden olmaktadır. Sistemden çekilen akım miktarının artması, bu kayıplarında artışına neden olmaktadır.

Çoğu durum için kütle transfer hızı Fick'in difüzyon yasasına göre tanımlanabilir. Buna göre^(26,44);

$$i = \frac{nFD_w(C_B - C_S)}{\delta} \quad (2.26)$$

şeklindedir.

İfadede D_w difüzyon katsayısı, C_B hacim konsantrasyonu, C_S yüzey konsantrasyonu ve δ difüzyon tabakasının kalınlığıdır. Yüzey konsantrasyonunun sıfır olduğu durumda i maksimum değerini alacaktır ki bu değer limit akım değeri olarak tanımlanır. Buna göre limit akım değeri^(26,44),

$$i_L = \frac{nFD_w C_B}{\delta} \quad (2.27)$$

(2.26) denklemini (2.27)'a bölünürse;

$$\frac{C_S}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (2.28)$$

denklemini elde edilir.

Nernst denklemini reaktantların denge durumunda yada akım olmaması halinde;

$$E_{t=0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad (2.29)$$

Akımın olması durumunda yüzey derişimi hacim derişiminden daha az olur.

Bu durumda Nernst eşitliği,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_S \quad (2.30)$$

halini alır. Derişim farklılaşmasından kaynaklanan bu kayıp⁽⁴⁴⁾,

$$\eta_{de} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_B} \quad (2.31)$$

şeklindedir.

(2.28) denklemini (2.31)'de yerine yazıldığında;

$$\eta_{de} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.32)$$

olur. Derişim kaybı bazı kaynaklarda aşağıdaki biçimde de ifade edilmektedir^(23,82).

$$\eta_{de} = i \left(c_2 \frac{i}{i_L} \right)^{c_3} \quad (2.33)$$

ifadede geçen c_2 katsayısı aşağıdaki biçimde tanımlanmaktadır⁽⁸²⁾.

$$c_2 = \begin{cases} \frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{doyma} < 2atm & ise; \\ (7.16 \cdot 10^{-4} T - 0.622) \left(\frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{doyma} \right) + (-1.45 \cdot 10^{-3} T + 1.68) \\ \frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{doyma} \geq 2atm & ise; \\ (8.66 \cdot 10^{-5} T - 0.068) \left(\frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{doyma} \right) + (-1.6 \cdot 10^{-4} T + 0.54) \end{cases}$$

(2.34)

2.2.4. Elektrolitten Yakıt ve Elektron Kayıpları

Yakıt pili elektroliti yapı olarak oksijen ve hidrojen geçişine izin vermiyor olsa da yine de, iyon ve elektron şekline ayrılmadan geçmesi söz konusu olabilmektedir. Bu durum ise yakıt pili reaksiyonunun gerçekleşmemesi ve verim düşüşüne neden olabilmektedir. Aynı durum elektronlar içinde söz konusu olabilmekte yani elektronlar dış devre yerine elektrolitten geçebilmekte ve yakıt pili içinde akım oluşmaktadır. Bu nedenle bu kayıplara içsel akım kayıpları da denilir. Yakıt pili performansı bundan olumsuz etkilenecektir. Bu kayıplar⁽³⁷⁾;

$$\eta_y = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{i_n}{i} \right) \quad (2.35)$$

İfadede geçen i_n ; içsel akım yoğunluğu olup, kullanılan elektrolite göre farklı değerler alabilmektedir.

2.2.5. Kayıp İfadelerinin Toplamı ve Diğer İfadeler

Temel olarak açıklanan kayıp ifadeleri kullanılarak ideal gerilimden gerçek yakıt pili gerilimine geçiş yapılırsa yani tüm tersinmezlik ifadeleri yazılırsa gerçek gerilim⁽³⁷⁾;

$$V = E - \eta_a - \eta_d - \eta_{de} - \eta_y \quad (2.36)$$

ifadesinde kayıp ifadeleri düzenlenir ve yerine yazılırsa;

$$V = E - (i + i_n)r - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (2.37)$$

(2.37) ifadesinde (2.9) denklemi yerine yazılır ve düzenlenir ise;

$$V = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) - (i + i_n)r - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i + i_n}{i_L}\right) \quad (2.38)$$

elde edilir. İfadede elektrolitten yakıt ve elektron kayıpları (yada içsel kayıplar) diğer kayıplara dahil edilerek kayıplar; aktivasyon, direnç ve derişim olarak 3 başlıkta değerlendirilmiştir.

Yakıt pili elektrokimyasal verimi ise⁽³⁷⁾;

$$\varepsilon_e = \frac{V}{E} 100\% \quad (2.39)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Yakıt pili çalışması esnasında, gönderilen yakıtın tamamı kullanılamaz. Bir miktar yakıt reaksiyona girmeksizin yakıt pilinden ayrılır. Buna göre yakıt kullanım katsayısı ortaya çıkar. Yani yakıt pilinde kullanılan yakıt miktarının, yakıt piline gönderilen yakıt miktarına oranı “yakıt kullanım

katsayısı” yada “hidrojen kullanım oranı” olarak tanımlanır. Buna göre yakıt kullanım katsayısı⁽⁹⁾;

$$\mu_y = \frac{\text{Reaksiyona giren yakıt kütlesi}}{\text{Yakıt piline giren yakıt kütlesi}} \quad (2.40)$$

Elektrokimyasal verim ifadesi (2.39), yakıt kullanım katsayısına bağlı olarak tekrar tanımlanırsa⁽³⁷⁾;

$$\varepsilon_e = \mu_y \frac{V}{E} 100\% \quad (2.41)$$

olur.

Yakıt pili verimi ise, yakıt pilinden alınan faydalı gücün, yakıt piline verilen güce oranı ile belirlenebilir^(92,93).

$$\varepsilon_{yp} = P / (\dot{m}_{H_2} \text{ HHV}) 100 \% \quad (2.42)$$

şeklinde ifade edilebilir.

İfadede P yakıt pili gücünü, \dot{m}_{H_2} kütleli hidrojen debisini, HHV hidrojen üst ısı değeri belirtmektedir.

Sistem verimi yada toplam verim, temel olarak sistemden sağlanan net gücün, sisteme verilen net güce oranı olarak tanımlanabilir. Buna göre sistem verimi yada toplam verim⁽³⁾;

$$\varepsilon_t = P_{\text{net}} / (\dot{m}_{H_2} \text{ HHV}) 100 \% \quad (2.43)$$

şeklinde belirlenebilir.

Yakıt piline gönderilecek yakıt ve/veya havanın çoğu zaman basınçlandırılması gerekir. Bu nedenle sistemde kompresör kullanımına

ihtiyaç duyulur. Bu durumda ihtiyaca uygun bir kompresör tasarımı ve kullanımı önemlidir. Sonrasında da basınçlandırılan gazların son durumdaki (koşullandırma sonrası) sıcaklığının da belirlenmesi gerekir. İzentropik şartlarda gerçekleştirilen sıkıştırma sonrası gaz sıcaklığı (2.44) ifadesinden belirlenebilir. Buna göre kompresörden çıkıştaki gaz sıcaklığı⁽⁸⁴⁾;

$$T_2 = T_1 + \frac{T_1}{\varepsilon_k} \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (2.44)$$

İfadede T_1 çevre yada kompresöre hava giriş sıcaklığı, T_2 kompresör çıkış sıcaklığı, ε_k kompresör verimi, p_1 ve p_2 sırası ile gazın kompresör giriş ve çıkış basınçları, γ gazın özgül ısılar oranıdır.

Kompresöre aktarılan güç ise⁽³⁷⁾;

$$P_k = \dot{m}_{hava} c_p \frac{T_1}{\varepsilon_k} \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (2.45)$$

ifadesinden belirlenebilir.

İfadede P_k kompresör gücü, \dot{m}_{hava} hava kütleli debisi, c_p sabit basınçta özgül ısıdır.

Yakıt pilinde kullanılacak olan hava debisinin belirlenmesi özellikle kompresör tasarımı ve kompresör gücünün belirlenmesi ve genel verimin belirlenmesinde önem taşır. Bu aşamada HFK'da tasarımı etkilemektedir.

Buna göre yakıt piline giren hava debisi (2.46) ifadesi ile belirlenebilir⁽⁹⁴⁻⁹⁶⁾.

$$\dot{m}_{hava} = 3.57 \cdot 10^{-7} \text{ HFK} \frac{P}{V} \quad (2.46)$$

Hidrojen debisinin belirlenmesi de yine önemli bir noktadır. Verimin belirlenmesinde, gerekli durumlarda yakıt için kompresör tasarımında önem taşır. Buna göre hidrojen debisi (2.47) ifadesi ile belirlenebilir^(9,94-96).

$$\dot{m}_{H_2} = 1.05 \cdot 10^{-8} \cdot HFK \frac{P}{V} \quad (2.47)$$

Yakıt pilinden çevreye aktarılan ısının miktarı, soğutma sistemi tasarımı noktasında önem taşır. Atık ısı, yakıt pilinden sağlanan ideal güç ile gerçek güç arasındaki fark şeklinde ifade edilebilir⁽⁹⁷⁾. Bu ısının bir kısmı reaksiyon ürünleri aracılığı ile, bir bölümü ise soğutma sistemi ile çevreye yada yakıt pilinden bir başka sisteme kullanım amacı ile atılır. Yakıt pilinde atık ısının hesaplanmasında ise temel olarak (2.48) ifadesi kullanılabilir⁽⁸⁸⁾.

$$P_{\text{atık ısı}} = P \left(\frac{1.25}{V} - 1 \right) \quad (2.48)$$

Ürün su, sistemden çevreye atılmadan bir başka amaçla kullanılacaksa miktarının bilinmesi önem taşır. Buna göre ürün su debisi (2.49) ifadesi ile belirlenebilir⁽⁹⁵⁾.

$$\dot{m}_{\text{ürün su}} = 9.34 \cdot 10^{-8} \frac{P}{V} \quad (2.49)$$

Yakıt piline giren hava; HFK oranınca fazla gönderilir. Reaksiyona giren hava dışındaki hava ise olduğu gibi sistemi terk eder. Terk eden yada çıkan havanın miktarı bazı durumlarda önemli olabilmektedir. Buna göre yakıt pilinden çıkan hava debisi (2.50) ifadesi ile belirlenebilir⁽³⁷⁾.

$$\dot{m}_{\text{hava,çıkan}} = \left(3.57 \cdot 10^{-7} \cdot HFK - 8.29 \cdot 10^{-8} \right) \frac{P}{V} \quad (2.50)$$

Yakıt pili gücü;

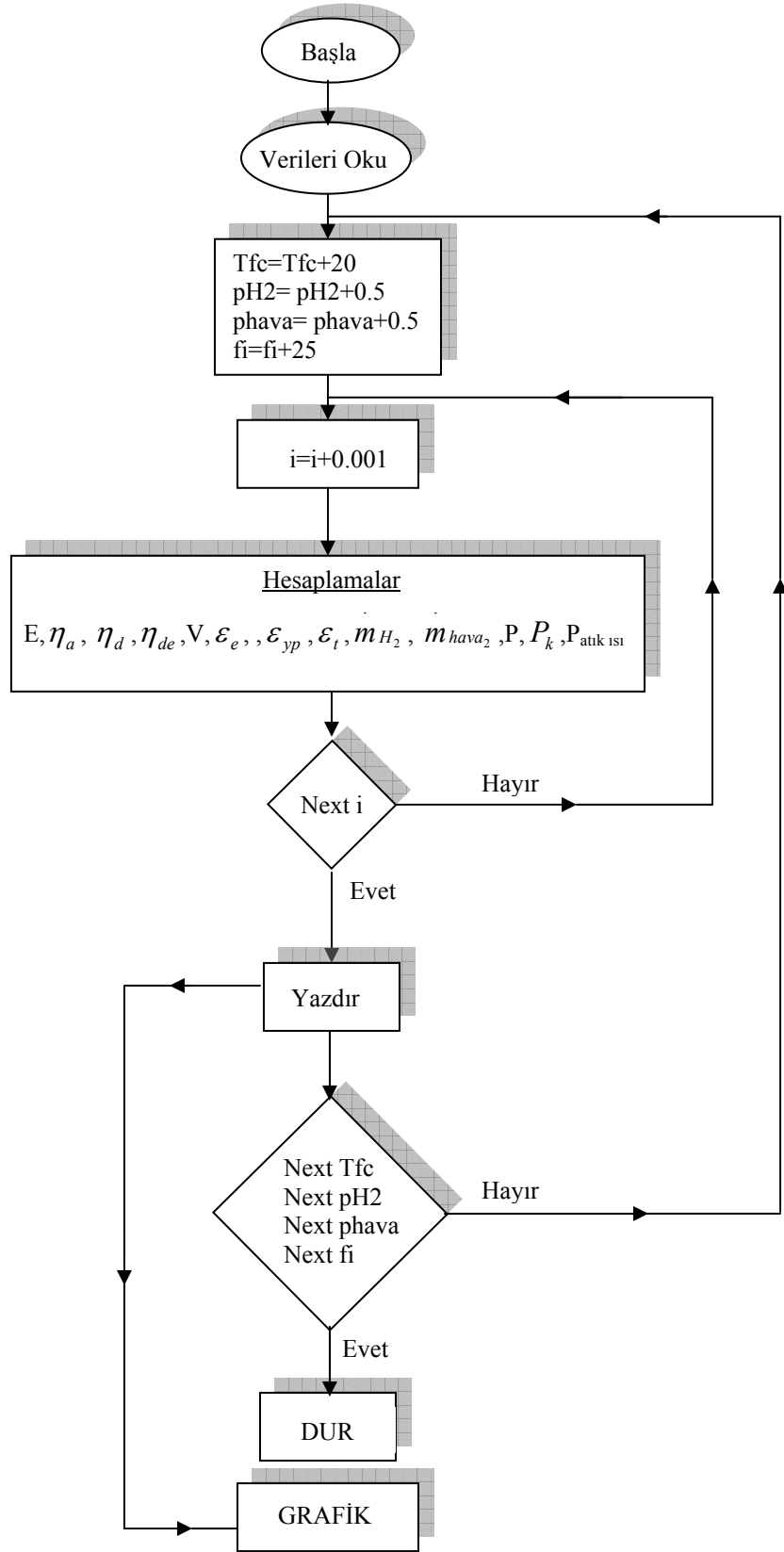
$$P = VI \quad (2.51)$$

denklemini ile belirlenebilmektedir.

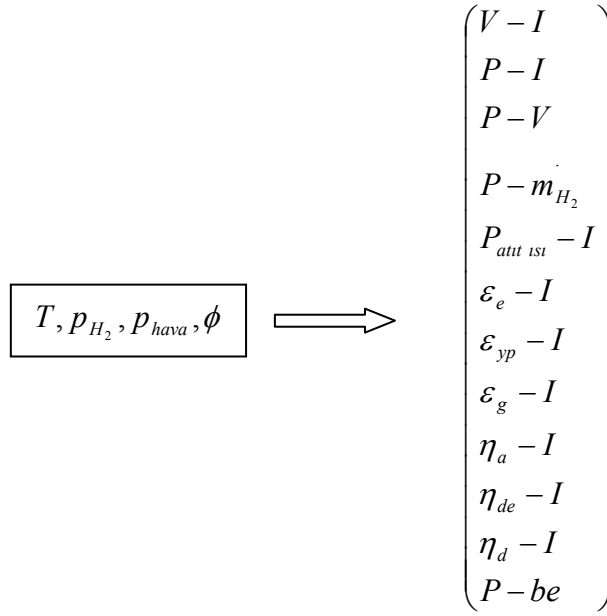
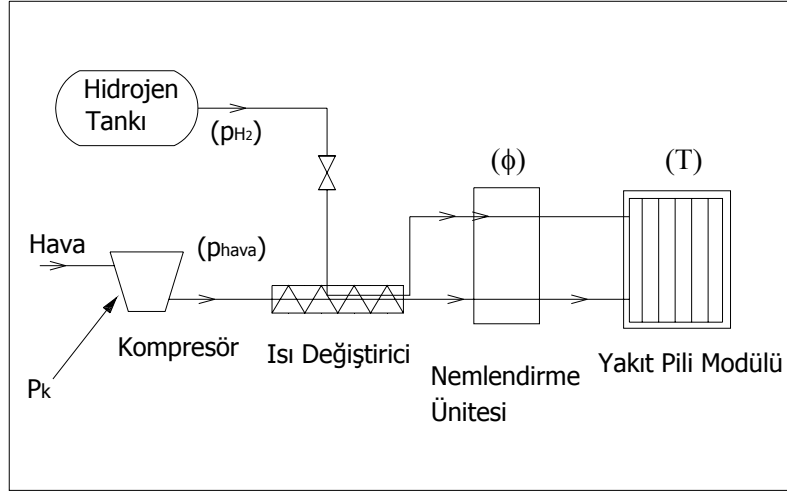
2.3. PEM Yakıt Pili Modelleme Çalışması

PEM pilinden elde edilebilecek gerilim, güç ve verim; yakıt pili işletme şartları ile bağlantılıdır. Bu işletme şartları temel olarak; sıcaklık, basınç ve bağıl nem ile ilişkilidir. Yani bu değişkenler PEM yakıt pili performansının belirlenmesinde temel parametreler olarak kullanılmaktadır. Bunlarla beraber yüzey alanı, yakıt ve hava için kullanılan akış ve dağıtım biçimi, yakıt kullanım oranı, yakıt ve hava fazlalık katsayıları da diğer yada ikincil parametreler olarak tanımlanabilir. PEM yakıt pili analiz ve modellenmesine yönelik olarak hazırlanan bu tez çalışmasında; basınçlar, sıcaklık ve bağıl nem temel parametreler kabul edilerek bir modelleme çalışması gerçekleştirilmiştir. Modellemede, literatürde bu güne kadar yapılan çalışmalarda da doğruluğu onaylanmış bazı kabuller de yapılmıştır. Bu kabullerin bir kısmı yakıt pilinin işleyişi, yakıt ve hava ile ilgili iken, bir kısmı da yakıt pilinin her bir elemanın ve çalışmasında kullanılan diğer ekipmanların gerek malzemesi ve gerekse de işleyişi ile ilgili teorik ve/veya deneysel kabullerdir.

Performans analizinin yapılacağı model temel olarak; PEM yakıt pili modülü, basıncı ayarlanabilen hidrojen tankı, hava basınçlandırma için kompresör, ısı değiştirici ve nem ünitesinden oluşmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.1. PEM Yakıt Pili Performans Hesabı Modeline Ait Program Akış Şeması



Şekil 2.2. Model, parametreler ve bulgular

Basıncılı tanktan regüle edilerek gönderilen hidrojenin, kompresörden çıkan havanın sıcaklığı ısı değiştiricide ayarlanmakta ve her iki gaz da nemlendirme ünitesinde istenilen nem değerlerine ulaştırılmaktadır. Nemlendirmesi gerçekleştirilen hava ve hidrojen daha sonra enerji üretimi için PEM yakıt pili modülüne gönderilmektedir.

Bu tez çalışmasında oluşturulan modelde; yakıt ve hava basınç değişimleri, yakıt pili çalışma sıcaklığı değişimleri ve bağıl nemdeki değişimlerin yakıt pili sistem performansına etkilerinin tespiti ve optimum çalışma aralığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için yakıt pili ve diğer elemanlar komple bir sistem kabul edilerek kombine sistem performansı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çerçevede sistemden sağlanabilecek akım, gerilim, güç ve verim belirlenmiş; sistemden bu performans değerleri alınırken gerekli yakıt debisi, atık ısı, yakıt tüketimi hesaplanmıştır. Modele ait hesaplamalar; oluşturulan bir bilgisayar programı ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar grafiksel olarak ifade edilmiştir (Şekil 2.1).

2.4. Modellemede Kullanılan Üniteler ve Yapılan Kabuller

Komple sisteme ait modelin oluşturulmasında yapılan temel kabuller :

- Sistem kararlı şartlarda çalışmaktadır. Bu durum tüm sistem üniteleri için geçerlidir. Buna göre; nemlendirme, yakıt tankından sağlanan yakıt debisi ve basıncı, hava basınçlandırmada kullanılan kompresör ve yakıt pili modülü kararlı şartlarda çalışmaktadır.

- Hidrojen tankında basınç 0.5 bar ölçeğinde, 1 - 2.5 bar aralığında regüle edilebilmekte, tanktaki hidrojen sıcaklığı çevre sıcaklığındadır (25°C). Hidrojen ideal gaz olarak kabul edilmiştir.
- Havanın basınçlandırılmasında kullanılan kompresör izentropik şartlarda çalışmaktadır. Hava için ideal gaz kabulü yapılmıştır. Basıncı kontrol edilebilen bu kompresörde 0.5 bar ölçeğinde, 1 - 2.5 bar aralığında basınçlandırma sağlanabilmektedir. Kompresör verimi % 70 olarak kabul edilmiştir. Kompresörde şartlandırma sonrası sıcaklık ve kompresöre harcanan güç aşağıdaki ifadelerden belirlenmiştir. Kompresör çıkış sıcaklığı;

$$T_2 = T_1 + \frac{T_1}{\varepsilon_k} \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (2.54)$$

γ özgül ısılar oranı olup hava için 1.4 kabul edilmiştir. Kompresör gücü;

$$P_k = \dot{m}_{hava} c_p \frac{T_1}{\varepsilon_k} \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (2.55)$$

Hava için $c_p = 1.004 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ kabul edilmiştir.

- Basınçlandırma sonrası artan hava sıcaklığının düşürülmesi için sistemde kullanılan ısı değiştiricisinin ideal şartlarda çalıştığı ve koşullandırma sonrası basınçta kayba yol açmadığı kabul edilmiştir. Yani ısı değiştiricideki ısı transferinin sabit basınçta gerçekleştiği kabul edilmiştir. Aynı zamanda ısı değiştiricinin sıcaklığı istenilen sıcaklığına düşürdüğü kabul edilmiştir.

- Yakıt pili modülüne girecek olan hava ve hidrojenin nemce koşullandırılmasının gerçekleştirildiği nem ünitesinde basınç kaybının olmadığı ve istenilen nem değeri için kumanda edilebildiği kabul edilmiştir. Nem değeri için % 25 - % 100 aralığında 4 değer atanmıştır.
- Yakıt pili çalışma sıcaklığı için 313.15 K – 373.15 K arasında 4 değer atanmıştır.
- Model yakıt pili modülü, 50 adet yakıt hücresinden oluşmaktadır. Her hücre ise; anot ve katot elektrotlar, bipolar plakalar ve Nafion 117 membrandan oluşmaktadır. Her bir yakıt hücresi arasındaki temas direnci ihmal edilmiştir. Yakıt pili boyunca hidrojen ve hava için basınç kayıpları ihmal edilmiş, her bir hücreye aynı basınç değerleri ile ulaştığı varsayılmıştır. Yakıt pilinde homojen bir sıcaklık dağılımı kabulü yapılmıştır.
- Yakıt pili net yüzey alanı (akışa dik aktif kesit) 50 cm² kabul edilmiştir.
- Hidrojen ve hava için fazlalık katsayıları 2 olarak kabul edilmiştir.

2.5. Modellemede Yararlanılan Denklemler

Yakıt pili geriliminin hesaplanmasında (2.36) denklemi kullanılarak ve aktivasyon, direnç ve derişim kayıpları belirlenerek (i 'ye bağılı olarak), diğer değişkenlerle birlikte ifadede yerine yazılmıştır. (Elektrolitten yakıt ve elektron kayıpları diğer kayıplara dahil edildi.)

Aktivasyon kaybını belirlemede (2.13) denklemi kullanılmıştır. Denkleme geçen v_0 , v_a değişkenleri sırası ile (2.14) ve (2.15) denklemlerinden hesaplanmış $c_1=10$ kabulü yapılmıştır.

Direnç kayıplarını belirlemede (2.16) denklemi kullanılmıştır.

(2.18) denkleminde membran iletkenliğinin belirlenmesinde; membran su içeriği için (2.19) ve (2.20) denklemleri kullanılmış ve anot ve katot membran su içerikleri eşit kabul edilmiştir.

(2.17) ifadesinde $t_m=1.275 \cdot 10^{-4}$ m. değeri kullanılmıştır⁽⁸⁶⁾. İfadede σ_m değeri yerine yazılarak membran direnç katsayısı belirlenmiştir. Diğer etkilerden kaynaklanan dirençler ihmal edilmiştir.

Derişim kaybının belirlenmesinde (2.33) denklemi kullanılmıştır. (2.34) ifadesinde $1 < p_{hava} < 2.5$ aralığı için c_2 katsayısı hesaplanarak, $i_L = 1.2 \text{ A/cm}^2$ kabulü yapılmıştır. $c_3=2$ kabulünün yapılması sonrası tüm değerler (2.33) denkleminde yerine yazılarak (2.33) denklemi i 'ye bağlı tanımlanmıştır.

Yakıt piline giren hava debisi (2.46) ifadesi ile belirlenmiştir. (2.46) ifadesi düzenlenerek;

$$\dot{m}_{hava} = 3.57 \cdot 10^{-7} \text{ HFK } i \quad \text{şeklinde (akım yoğunluğuna bağlı olarak)}$$

tanımlanarak işleme konulmuştur.

Hidrojen debisi (2.50) ifadesi ile belirlenmiştir. (2.47) ifadesi düzenlenerek;

$$\dot{m}_{H_2} = 1.05 \cdot 10^{-8} \text{ HFK } i \quad \text{şeklinde (akım yoğunluğuna bağlı olarak)}$$

tanımlanarak işleme konulmuştur.

Kompresör gücü için (2.45) denkleminde yararlanılmıştır.

Atık Isının hesaplanmasında ise temel olarak (2.48) ifadesi kullanılmıştır.

(2.48) ifadesi düzenlenerek;

$$P_{\text{atık ısı}} = i(1.25 - V) \quad \text{şeklinde (akım yoğunluğuna bağlı olarak)}$$

tanımlanarak işleme konulmuştur.

Ürün Su debisi (2.49) ifadesi ile belirlenmiştir. (2.49) ifadesi düzenlenerek;

$$\dot{m}_{ürün su} = 9.34 \cdot 10^{-8} i \quad \text{şeklinde (akım yoğunluğuna bağlı olarak)}$$

tanımlanarak işleme konulmuştur.

Yakıt Piliinden çıkan hava debisi (2.50) ifadesi ile belirlenmiştir. (2.50) ifadesi düzenlenerek;

$$\dot{m}_{hava,çıkan} = (3.57 \cdot 10^{-7} HFK - 8.29 \cdot 10^{-8}) i \quad \text{şeklinde (akım}$$

yoğunluğuna bağlı olarak) tanımlanarak işleme konulmuştur. Yakıt pili elektrokimyasal verimi (2.41) ifadesinden belirlenmiştir.

$\mu_y=0.95$ kabulü yapılmıştır⁽³⁷⁾. Yakıt pili verimi (2.42); sistem verimi ise (2.43) ifadesinden belirlenmiştir.

Yakıt pili gücü için ise; (2.51) denkleminde yararlanılmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

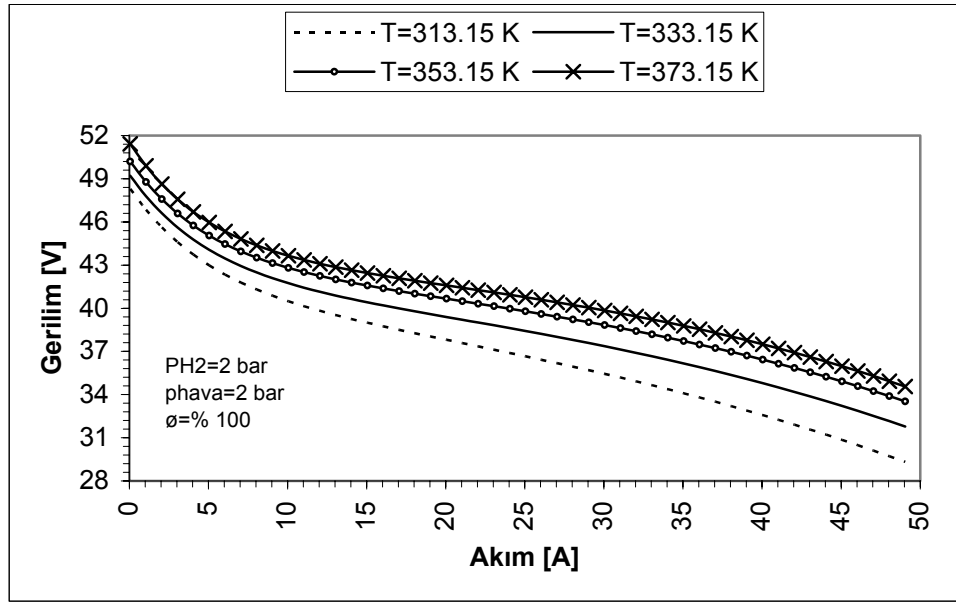
Bu bölümde, 2. bölümde açıklanan modele ait hesaplama sonrası bulgulara yer verilmiştir. Modeldeki parametreler olan; yakıt pili çalışma sıcaklığı, yakıt ve hava basınçları ve bağıl nem için yapılan hesaplamalar sonrası her bir parametre için; gerilim-akım ($V-I$), yakıt pili gücü-akım ($P-I$), yakıt pili gücü-gerilim ($P-V$), yakıt pili gücü-yakıt debisi ($P-\dot{m}_{H_2}$), atık ısı-akım ($P_{atık\ ısı}-I$), elektrokimyasal verim-akım (ε_e-I), yakıt pili verimi-akım ($\varepsilon_{yp}-I$), toplam verim-akım (ε_t-I), aktivasyon kaybı-akım (η_a-I), direnç kaybı-akım (η_d-I), derişim kaybı-akım ($\eta_{de}-I$), güç-yakıt tüketimi ($P-be$) değişimleri belirlenmiş ve grafiksel olarak ifade edilmiştir.

3.1. Yakıt Pili Çalışma Sıcaklığı ve Performans

Yakıt pili gerilimi, sıcaklık artışı ile beraber Gibbs serbest enerji değişimi azalsa da, kayıpların azalıyor olması nedeni ile artmaktadır. Yani belirli bir aralık için sıcaklık artışı ile birlikte gerilim de artış göstermektedir. Şekil 3.1'de modele ait olarak sıcaklık değişimine bağlı gerilim-akım grafiği görülmektedir. Bu grafiğe göre $T=313.15$ K değerinde gerilim-akım grafiği minimum değerinde olurken, sıcaklık artışı ile birlikte $T=373.15$ K'de maksimum değerini almıştır. Model için ideal çalışma sıcaklığı $T=373.15$ K olarak kabul edilebilir. Sıcaklığın daha da arttırılması ise membrana ve MEA'de yer alan katalizöre zarar verebileceği ve membran ömrünü olumsuz

etkileyebileceği için daha fazla arttırılmamış; PEM yakıt pili çalışma sıcaklık aralığında kalınmıştır.

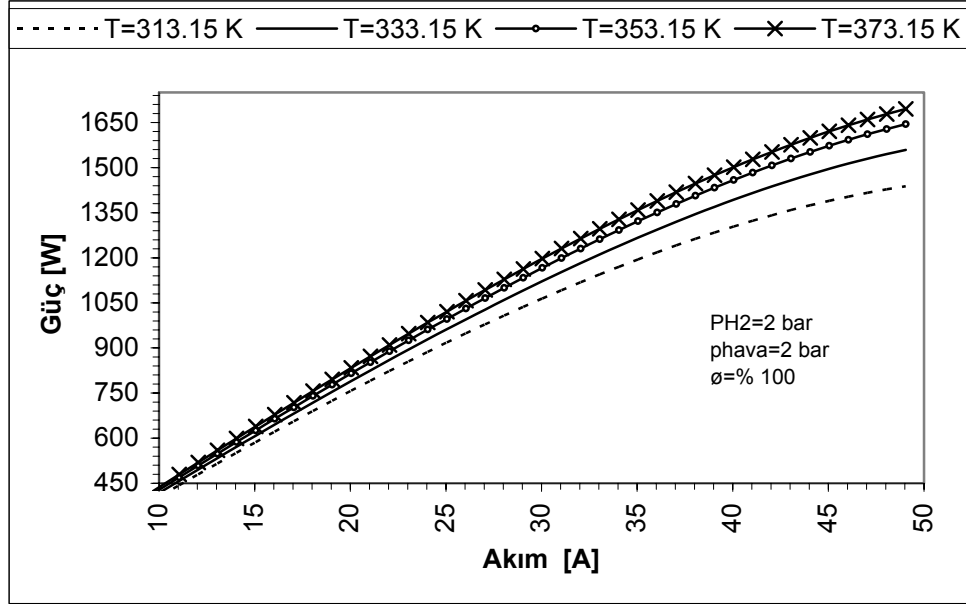
Polarizasyon eğrisi olarak da bilinen gerilim-akım değişim eğrisi; yakıt pilinden çekilen akıma bağlı olarak, gerilimin değişimini gösterir. Bu değişime göre yakıt pilinden çekilen akım arttıkça, yakıt pilinin sağlayacağı gerilim azalmaktadır (Şekil 3.1).



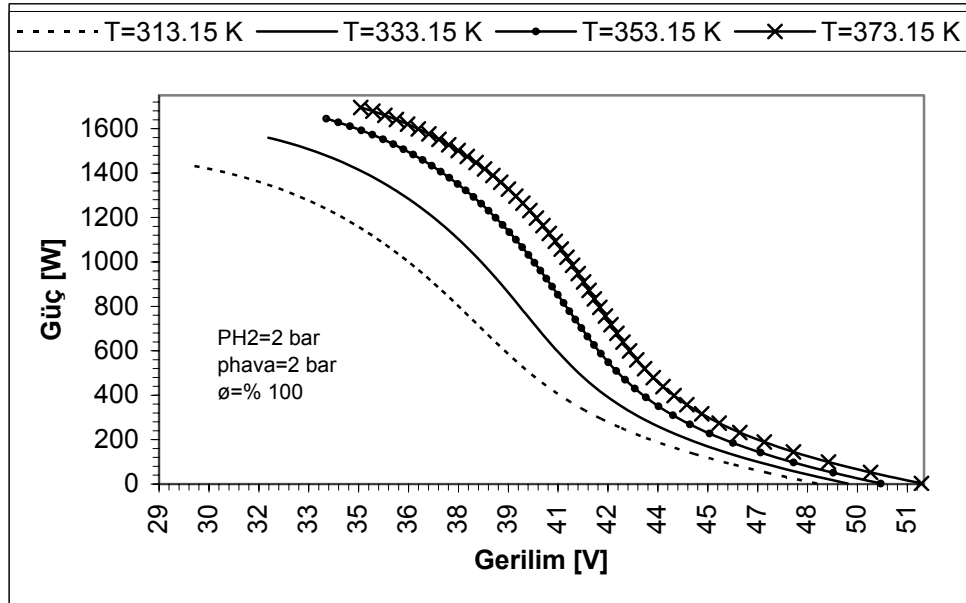
Şekil 3.1. Farklı çalışma sıcaklıklarında gerilim-akım grafiği

Şekil 3.2’de farklı çalışma sıcaklıkları için güç-akım grafiği görülmektedir. Beklendiği biçimde sıcaklık artışı ile meydana gelen gerilim artışı güce de yansımış ve yakıt pili gücü sıcaklık artışı ile artmıştır.

Sıcaklık artışı ile beraber güç-gerilim eğrisi artışı Şekil 3.3’de verilmiştir.



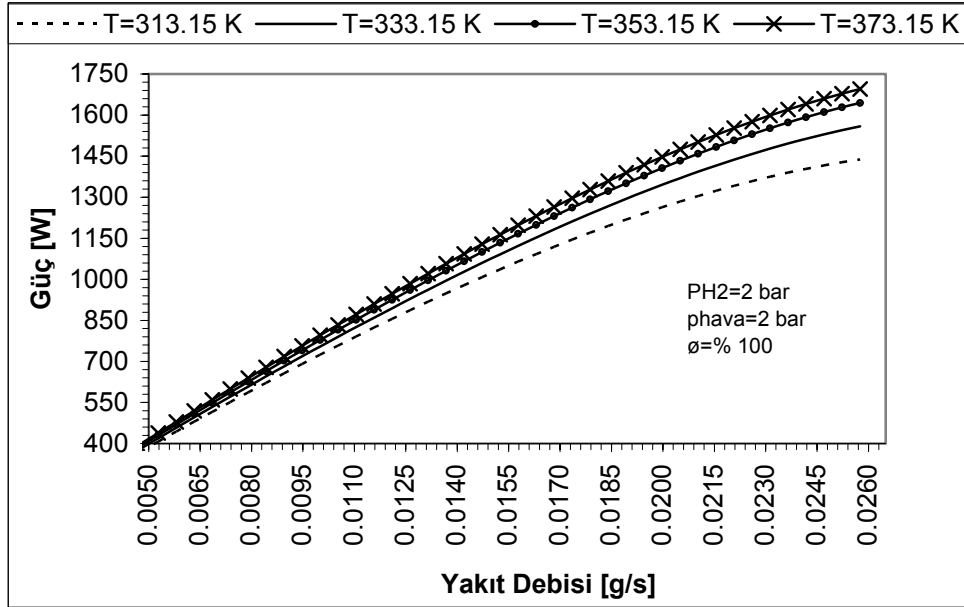
Şekil 3.2. Farklı çalışma sıcaklıklarında güç-akım grafiği



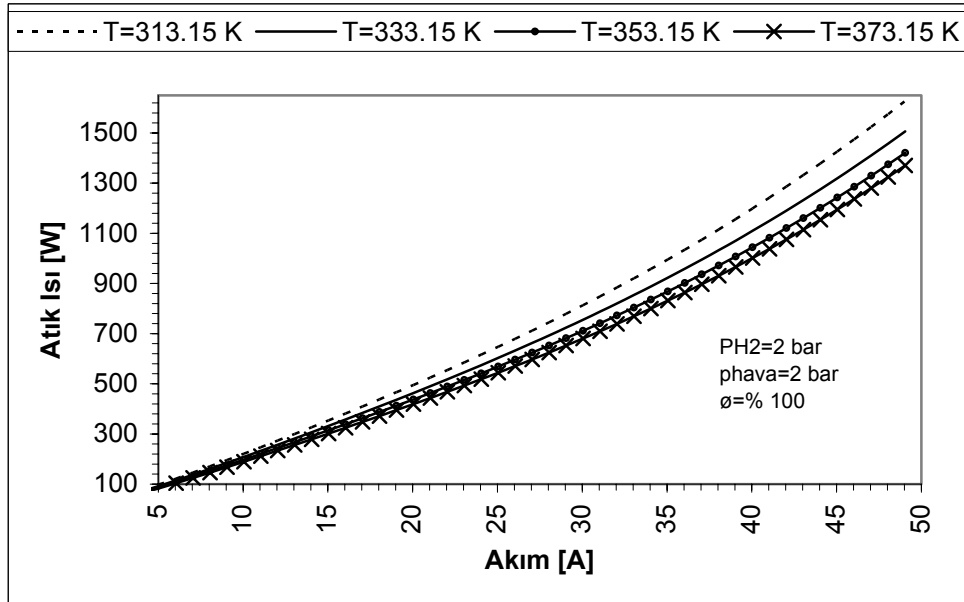
Şekil 3.3. Farklı çalışma sıcaklıklarında güç-gerilim grafiği

Sıcaklık artışı ile meydana gelen güç artışı ile beraber, aynı gücü yakıt pilinden almak için yakıt piline verilen yakıt miktarı azalmaktadır (Şekil 3.4).

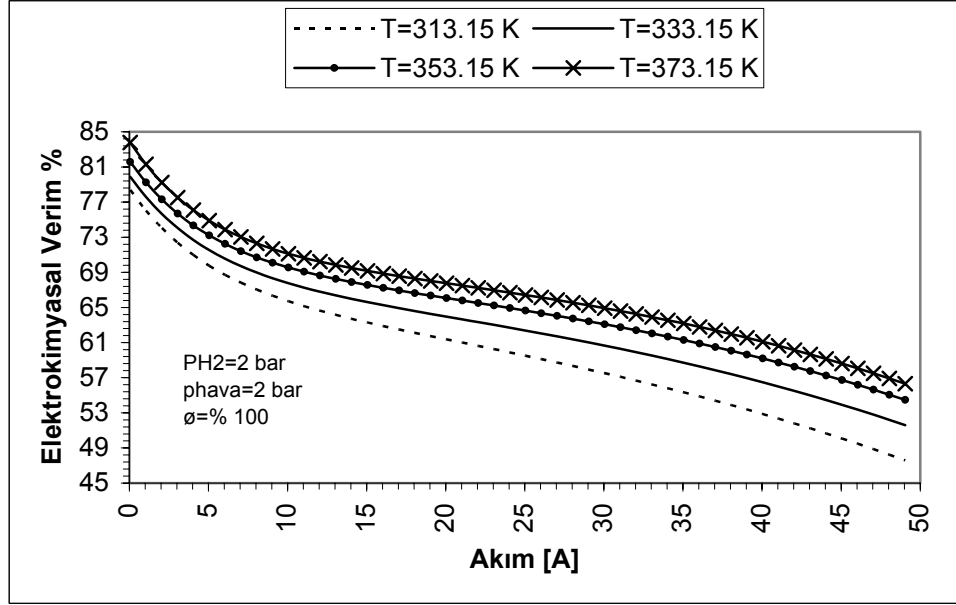
Sıcaklık artışı sonucu gerek reaksiyon ürünleri ile ve gerekse de yakıt pili üzerinden çevreye atılan ısı azalmaktadır (Şekil 3.5).



Şekil 3.4. Farklı çalışma sıcaklıklarında güç-yakıt debisi grafiği



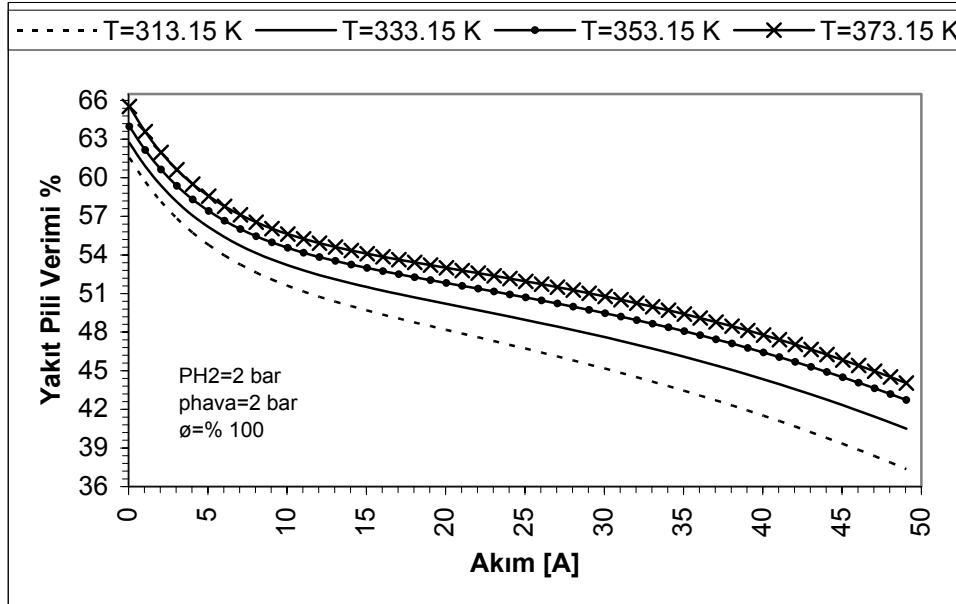
Şekil 3.5. Farklı çalışma sıcaklıklarında atık ısı-akım grafiği



Şekil 3.6. Farklı çalışma sıcaklıklarında elektrokimyasal verim-akım grafiği

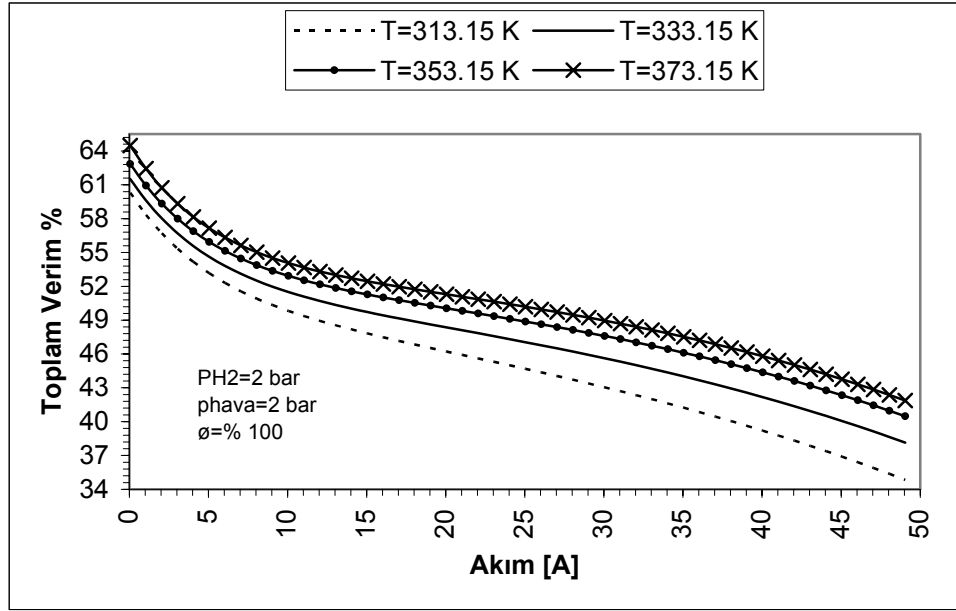
Artan sıcaklık, gerilimi olumlu etkilemiş; bu ise elektrokimyasal verimi arttırmıştır (Şekil 3.6).

Yakıt pili verimi de aynen elektrokimyasal verim gibi artmıştır (Şekil 3.7).



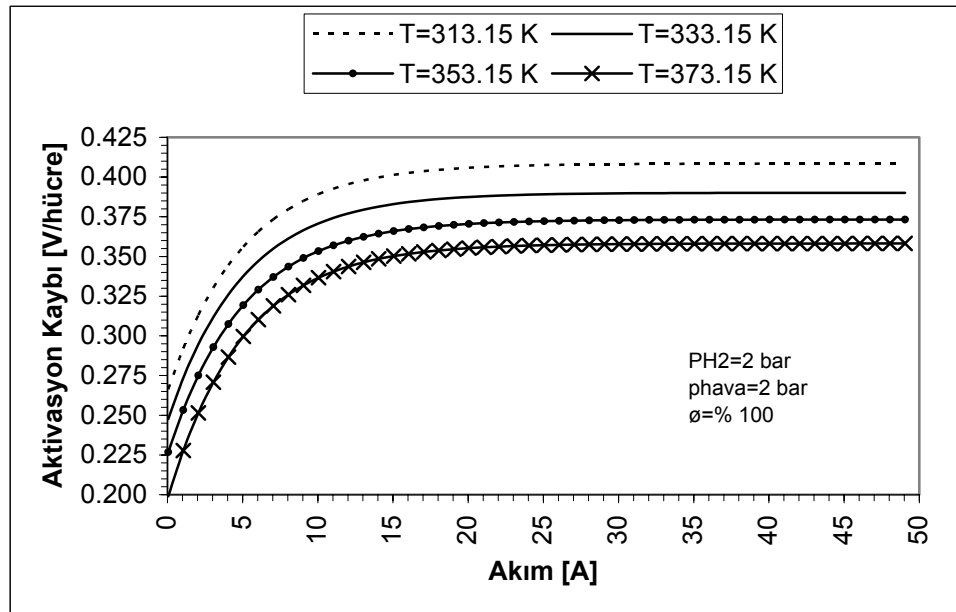
Şekil 3.7. Farklı çalışma sıcaklıklarında yakıt pili verimi-akım grafiği

Yakıt pili sistemi için tanımlanan toplam verim de sıcaklık artışı ile artış göstermiştir (Şekil 3.8).

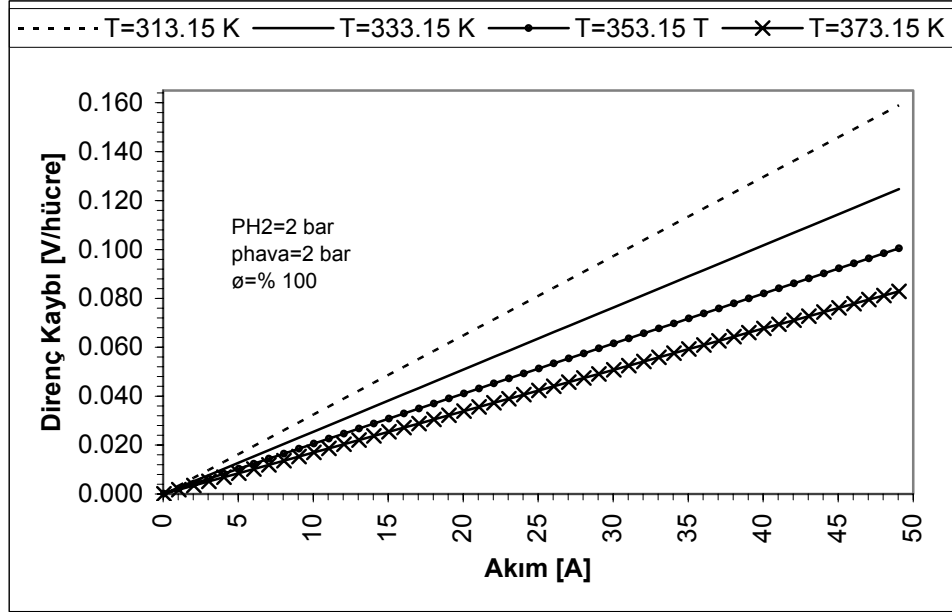


Şekil 3.8. Farklı çalışma sıcaklıklarında toplam verim-akım grafiği

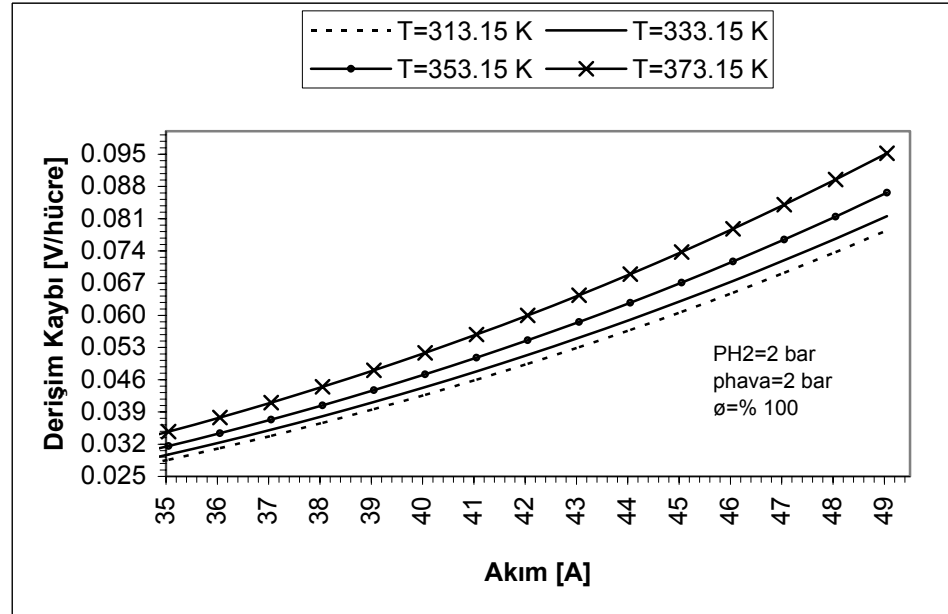
Sıcaklık artışı aktivasyon ve direnç kayıplarında azalmaya yol açarken, derişim kaybında artışa neden olmuştur (Şekil 3.9), (Şekil 3.10), (Şekil 3.11).



Şekil 3.9. Farklı çalışma sıcaklıklarında aktivasyon kaybı-akım grafiği

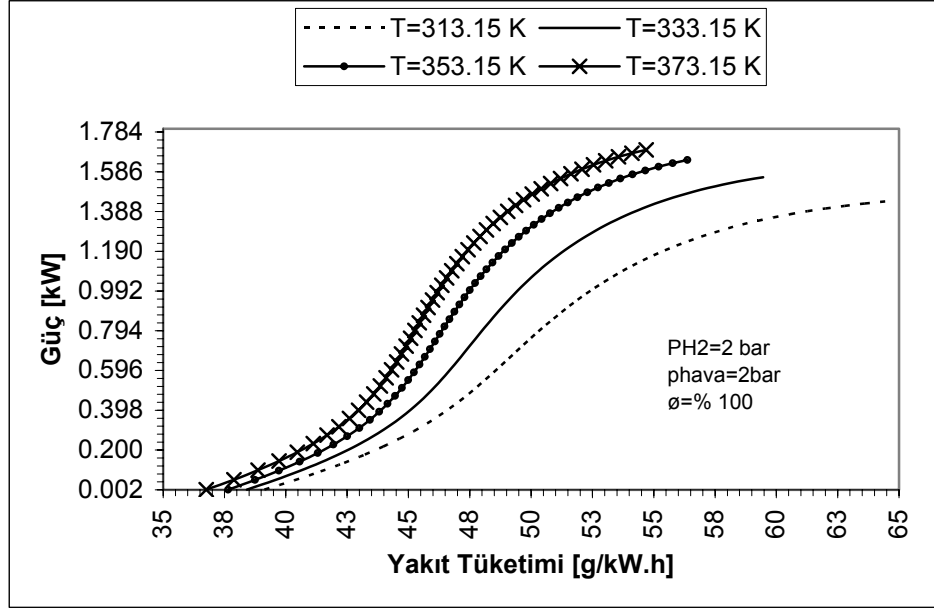


3.10. Farklı çalışma sıcaklıklarında direnç kaybı-akım grafiği



Şekil 3.11. Farklı çalışma sıcaklıklarında derişim kaybı-akım grafiği

Şekil 3.12'de verilen farklı çalışma sıcaklıkları için güç-yakıt tüketimi eğrisi de sıcaklık artışından olumlu etkilenmiştir.

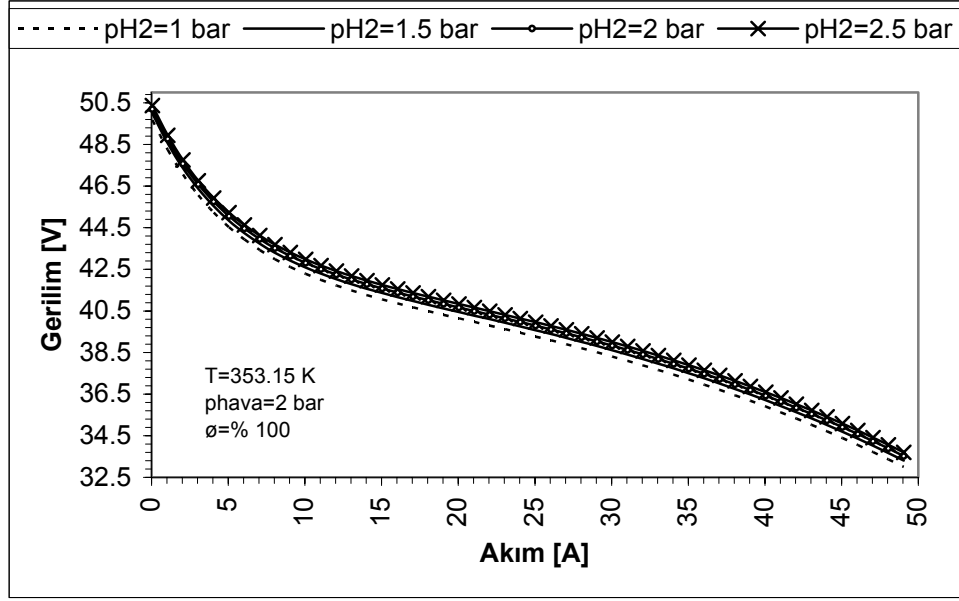


Şekil 3.12. Farklı çalışma sıcaklıklarında güç-yakıt tüketimi grafiği

3.2. Hidrojen Basıncı ve Performans

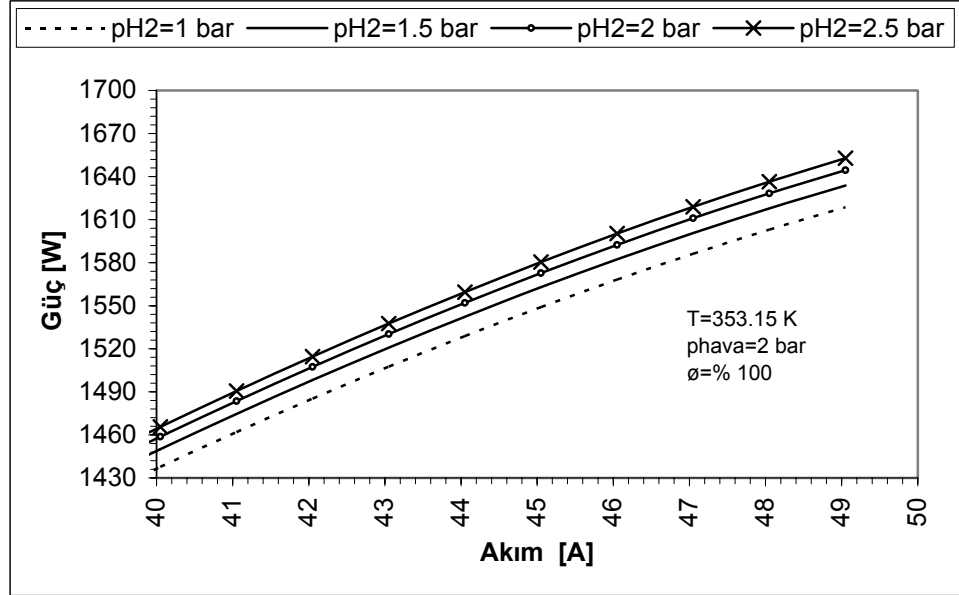
Yakıt pili gerilimi, hidrojen basınç artışından olumlu etkilenecek; bu artışla beraber gerilim de artacaktır. Genel yakıt pili performansı da bundan olumlu yönde etkilenecektir. Bu basınç artışı da ancak belirli bir aralıkta gerçekleştirilebilecektir. Yakıt pilinde özellikle membran basınç limitlerinin aşılması, yakıt pili ömrü ve zarar görmemesi açısından önem taşır.

Modelde hidrojen basınçlandırma için ilave bir ekipman kullanılmamış, basınçlı tanktan hidrojen regüle edilerek, nemlendirme sonrası yakıt piline gönderilmiştir. Şekil 3.13'de görüldüğü gibi $p_{H_2}=1$ bar değerinde minimum eğri, $p_{H_2}=2.5$ bar değerinde ise maksimum eğri, yani maksimum polarizasyon eğrisine ulaşılmıştır.



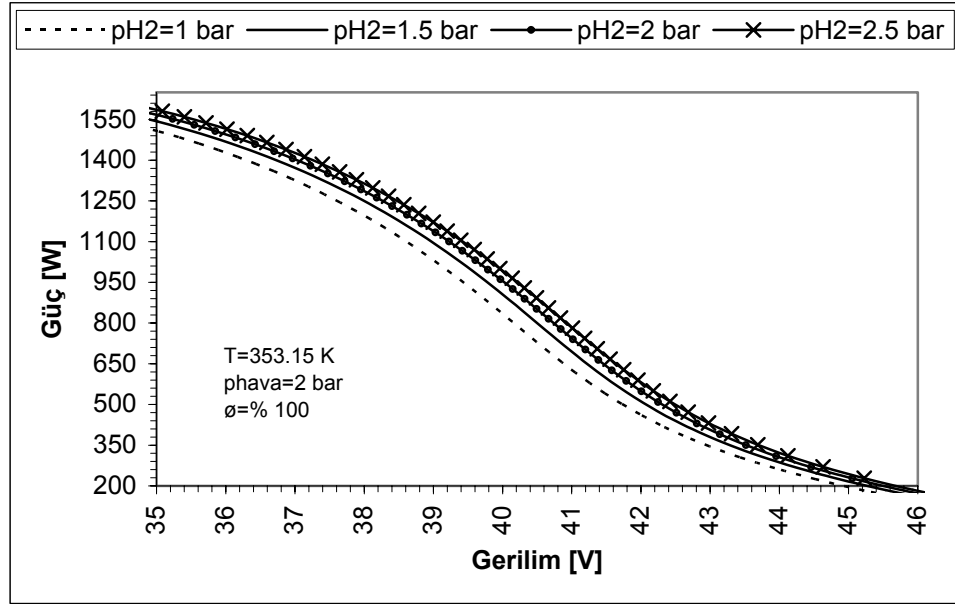
Şekil 3.13. Farklı hidrojen basınçlarında gerilim-akım grafiği

Gerilim artışına paralel olarak güçte de artış sağlanmıştır (Şekil 3.14).



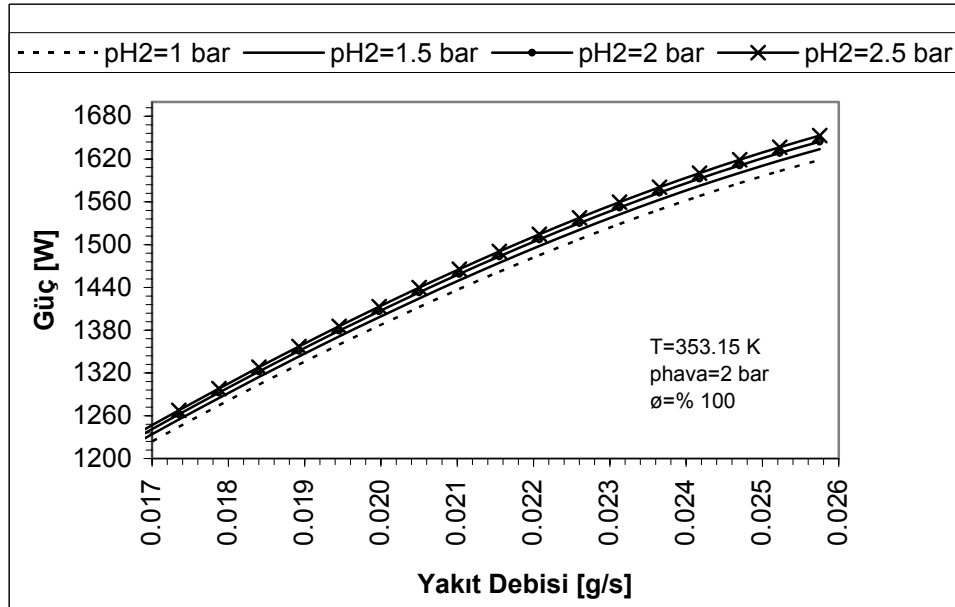
Şekil 3.14. Farklı hidrojen basınçlarında güç-akım grafiği

Basınç artışının olumlu etkisi, güç-gerilim eğrisine de yansımıştır (Şekil 3.15).



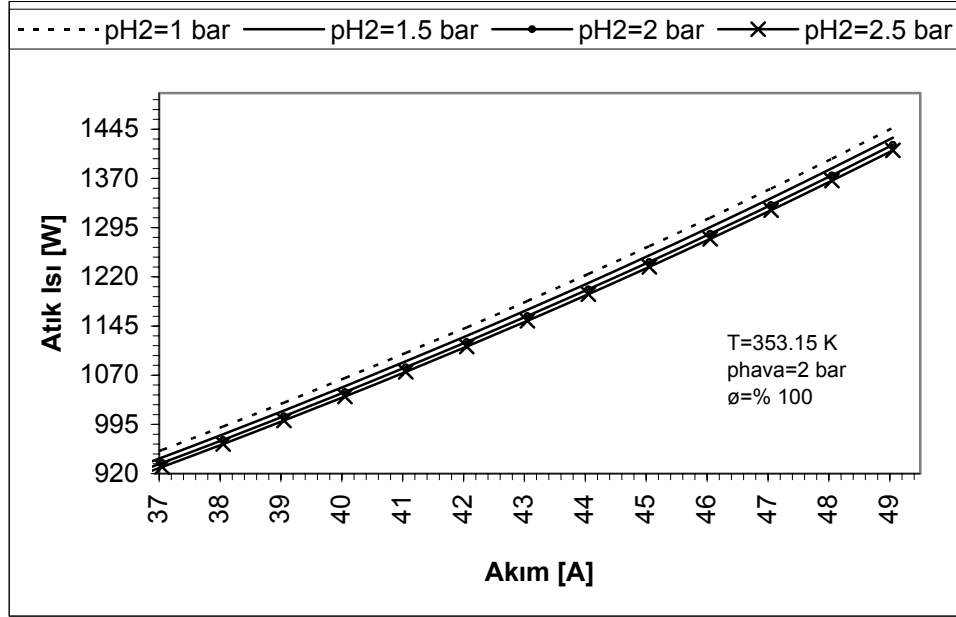
Şekil 3.15. Farklı hidrojen basınçlarında güç-gerilim grafiği

Aynı güç çıktısı için yüksek hidrojen basınç değerinde daha az yakıt kullanılmış, $p_{H_2}=2.5$ bar'da hidrojen debisi minimum değerde gerçekleşmiştir (Şekil 3.16).



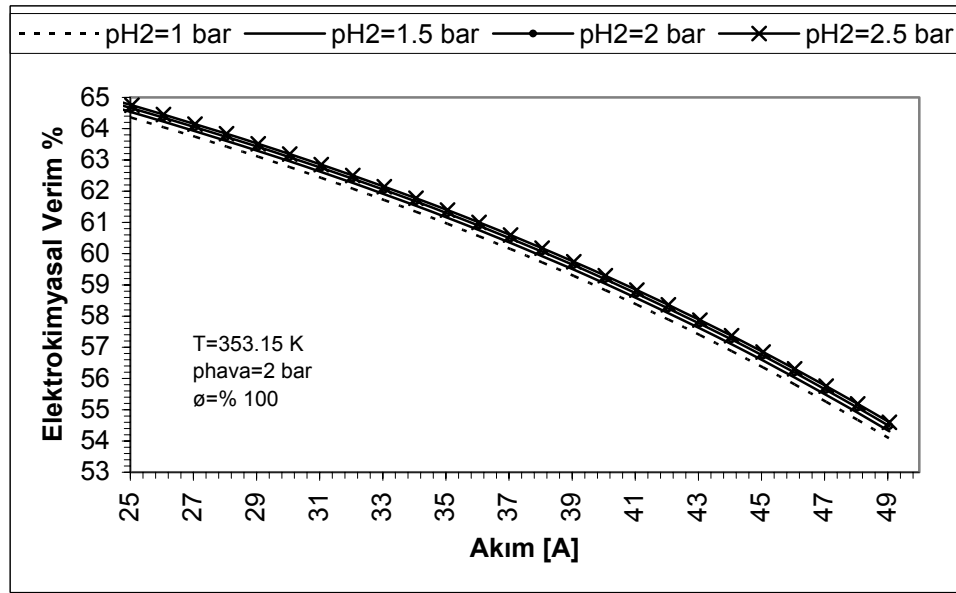
Şekil 3.16. Farklı hidrojen basınçlarında güç-yakıt debisi grafiği

Şekil 3.17'de görüldüğü gibi $p_{H_2}=2.5$ bar'da atık ısı değeri azalmaktadır.

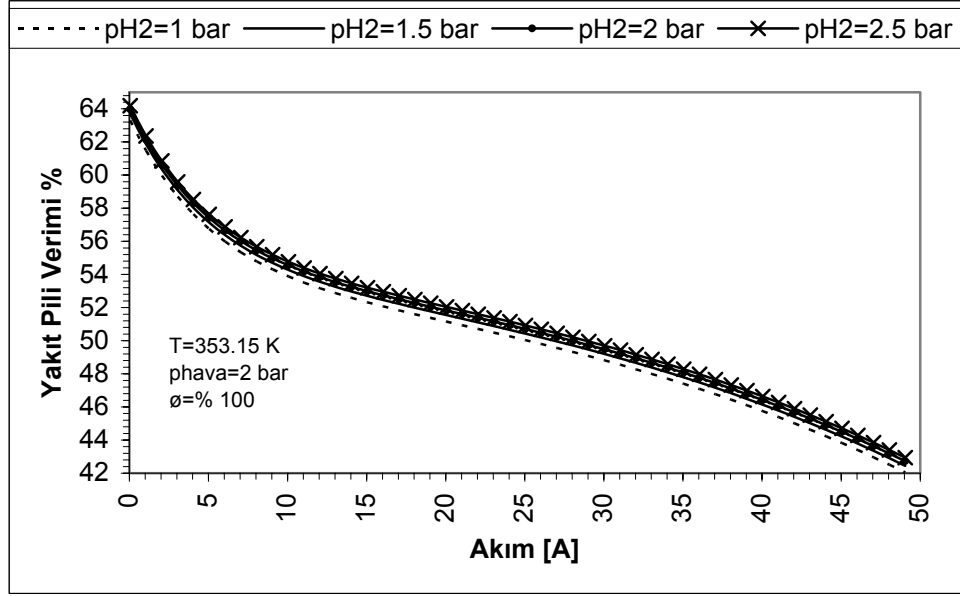


Şekil 3.17 Farklı hidrojen basınçlarında atık ısı-akım grafiği

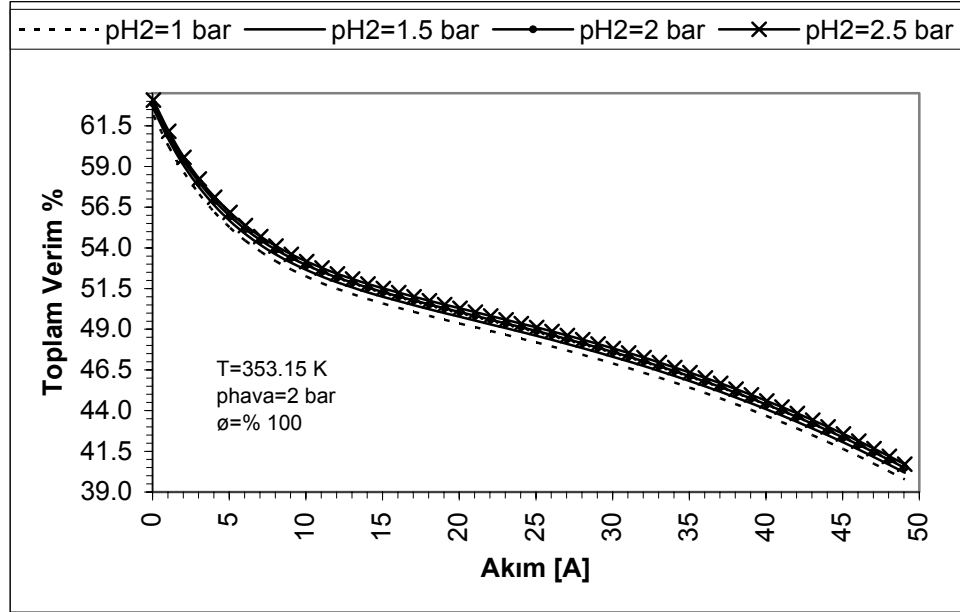
Basınç artışı ile her üç verim de yani elektrokimyasal, yakıt pili ve toplam verim artış göstermiştir (Şekil 3.18), (Şekil 3.19), (Şekil 3.20).



Şekil 3.18. Farklı hidrojen basınçlarında elektrokimyasal verim-akım grafiği

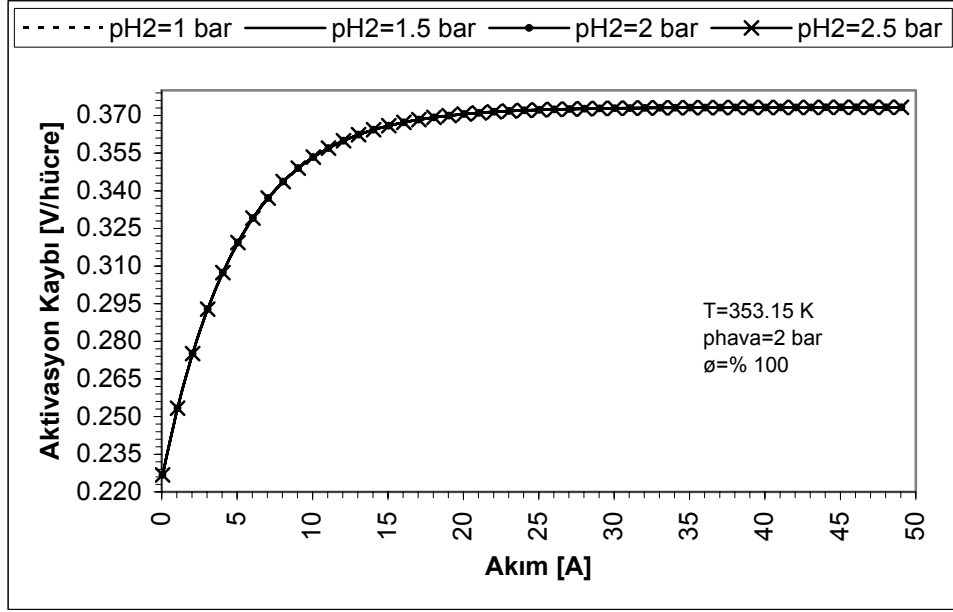


Şekil 3.19. Farklı hidrojen basınçlarında yakıt pili verimi-akım grafiği

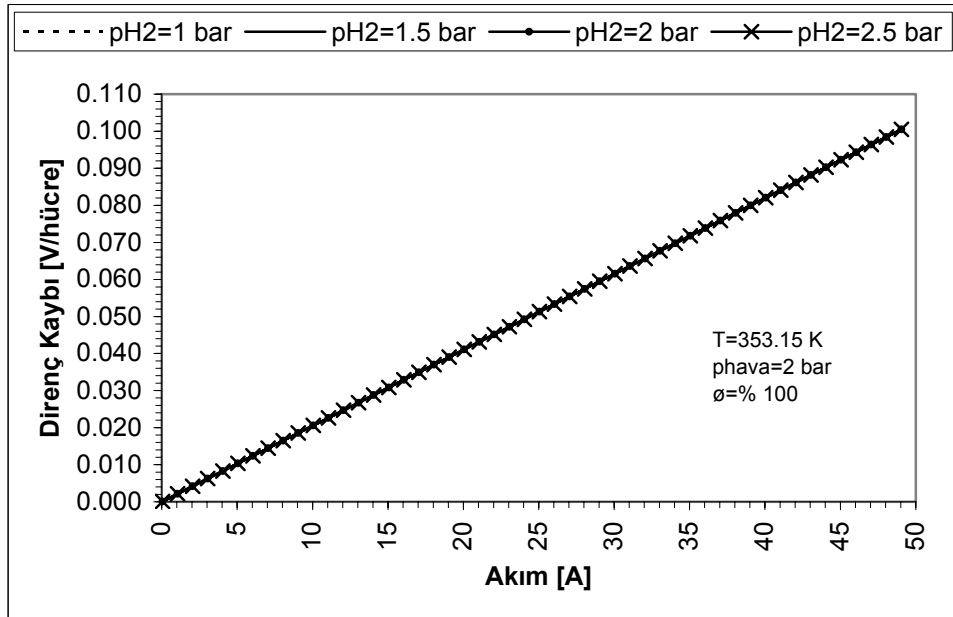


Şekil 3.20. Farklı hidrojen basınçlarında toplam verim-akım grafiği

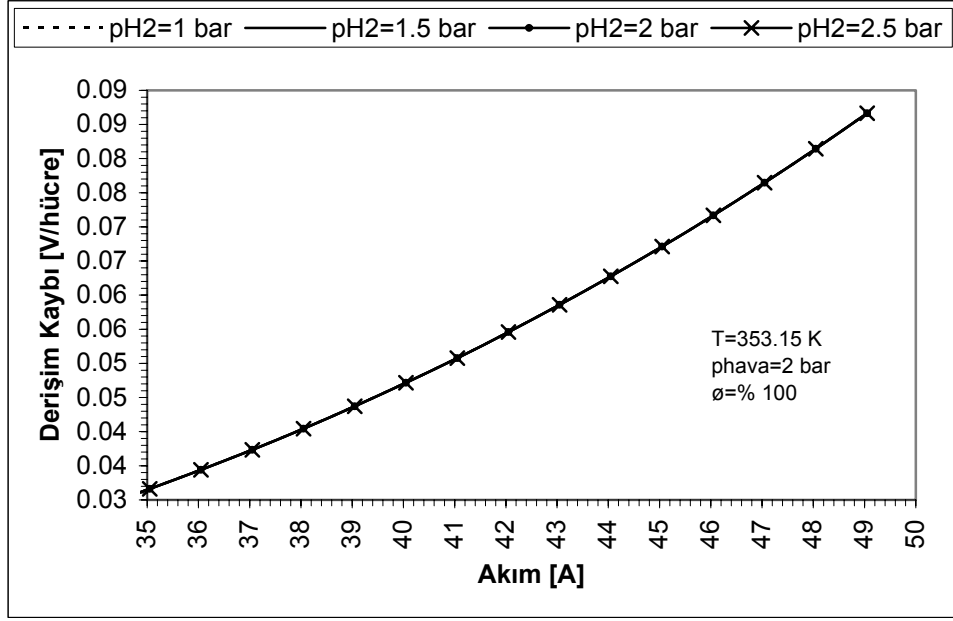
Modelde dikkate alınan denklemlerde hidrojen basıncının, kayıpların bir fonksiyonu olarak alınmamış olması nedeni ile, basınç farklılaşmaları kayıpları etkilememiştir (Şekil 3.21), (Şekil 3.22), (Şekil 3.23).



Şekil 3.21. Farklı hidrojen basınçlarında aktivasyon kaybı-akım grafiği

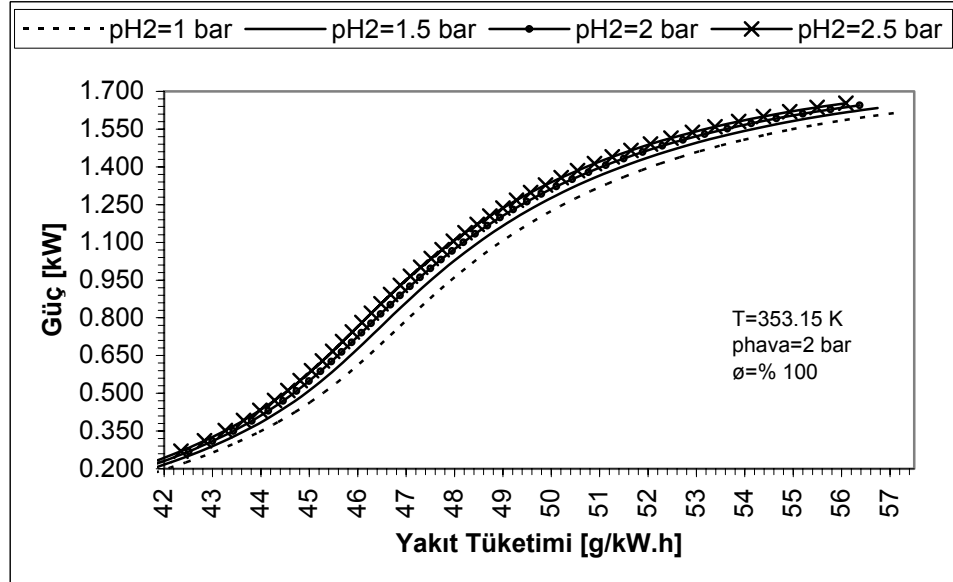


3.22. Farklı hidrojen basınçlarında direnç kaybı-akım grafiği



Şekil 3.23. Farklı hidrojen basınçlarında derişim kaybı-akım grafiği

Şekil 3.24'de verilen farklı hidrojen basınçları için güç-yakıt tüketimi eğrisi de basınç artışından olumlu etkilenmiştir.

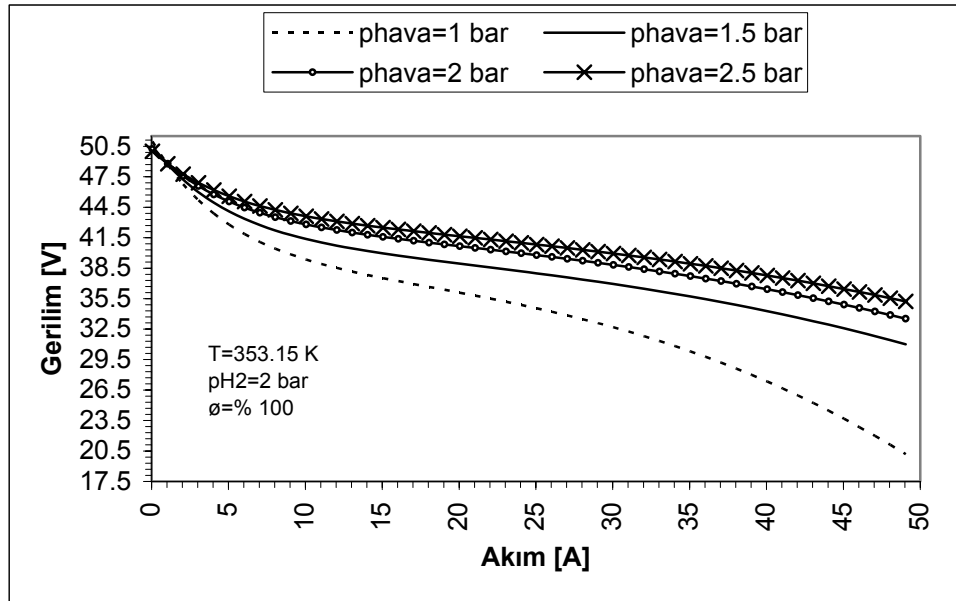


Şekil 3.24. Farklı hidrojen basınçlarında güç-yakıt tüketimi grafiği

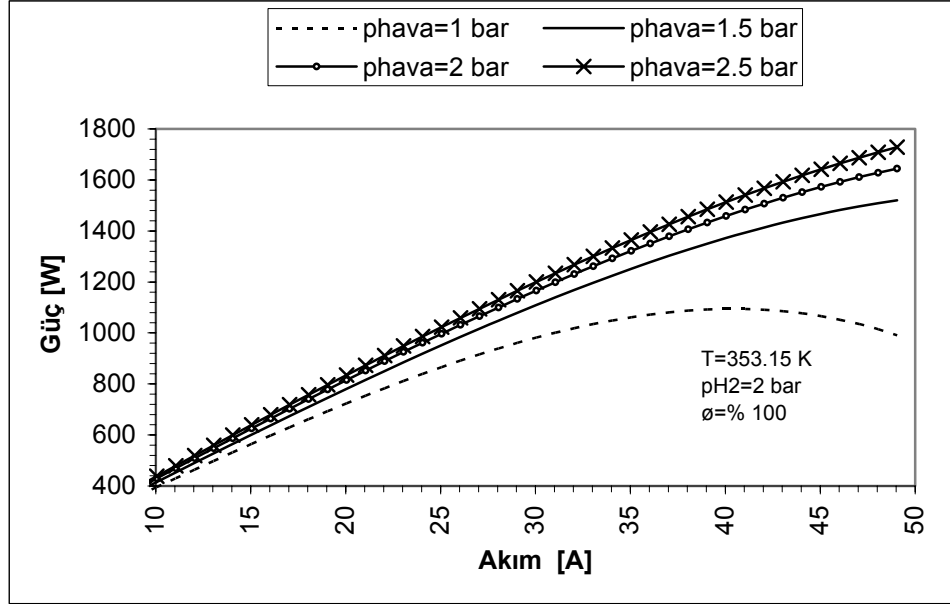
3.3. Kompresör Basıncı ve Performans

Basınçlandırmaya modeldeki gaz akışkanlardan yalnızca hava için ihtiyaç duyulduğundan; burada kompresör kullanılmıştır. Hidrojen basınçlı tanktan alındığı için ayrıca bir basınçlandırma gerekmemiş, yalnızca hava için kompresör kullanılmıştır. Yani buradaki kompresör basıncı, PEM yakıt piline gönderilen hava basıncını ifade etmektedir.

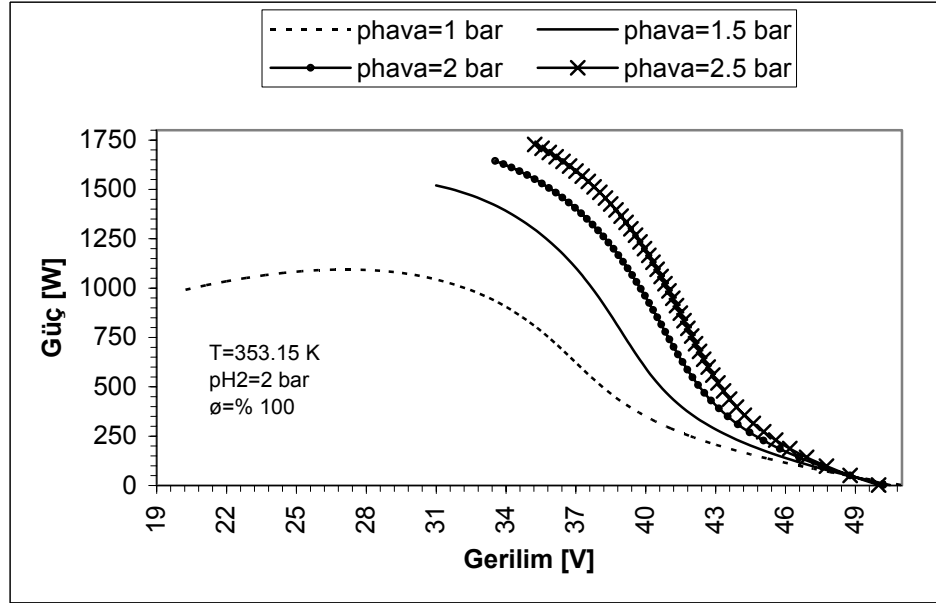
Modelde, yakıt pili gerilimi kompresör basıncındaki artış ile yükselmiştir. Buna göre; $p_{\text{hava}}=1$ bar basıncında gerilim-akım eğrisi minimum iken, $p_{\text{hava}}=2.5$ bar'da maksimum değere ulaşmıştır. Bu artış; gerilim-akım eğrisinde olduğu gibi; güç-akım, güç-gerilim, güç-yakıt debisi eğrilerinde de ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.25), (Şekil 3.26), (Şekil 3.27), (Şekil 3.28).



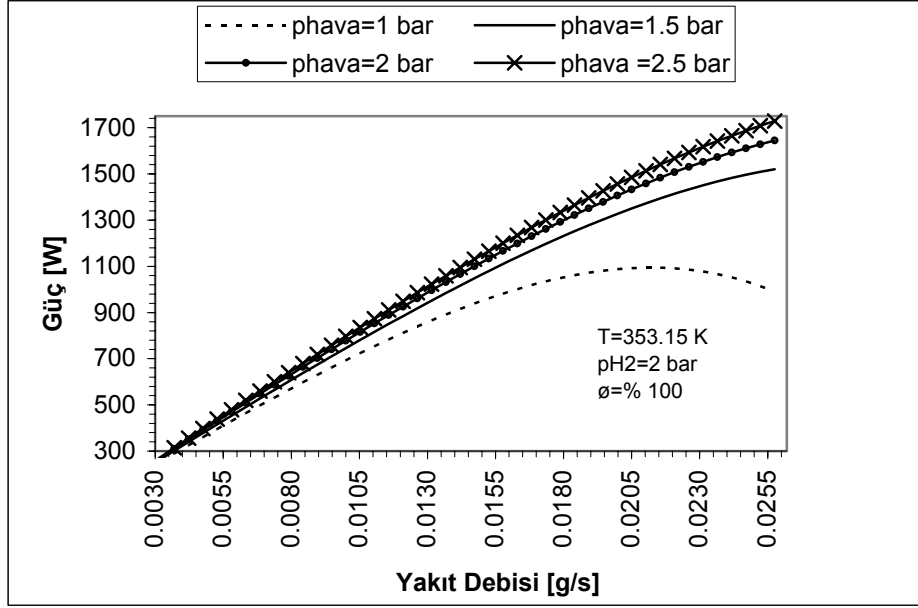
Şekil 3.25. Farklı kompresör basınçlarında gerilim-akım grafiği



Şekil 3.26. Farklı kompresör basınçlarında güç-akım grafiği

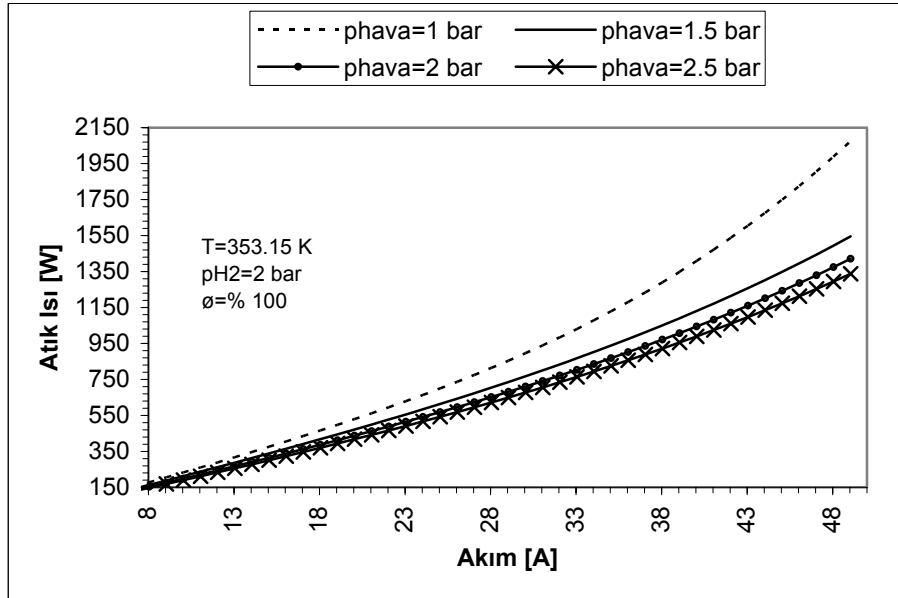


Şekil 3.27. Farklı kompresör basınçlarında güç-gerilim grafiği



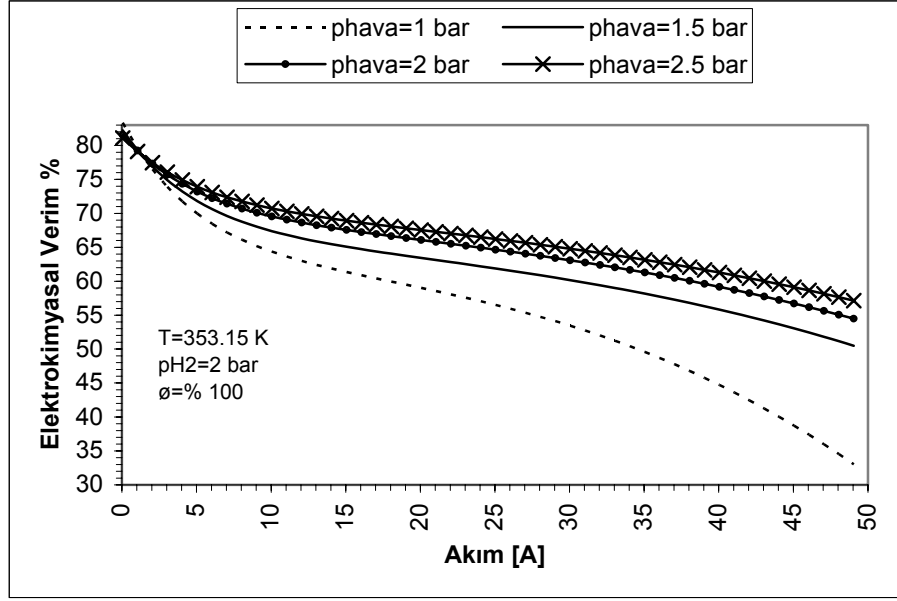
Şekil 3.28. Farklı kompresör basınçlarında güç-yakıt debisi grafiği

Şekil 3.29'da verilen atık ısı-akım grafiğinde de görüldüğü gibi, kompresör basıncı arttıkça atık ısı azalmaktadır.

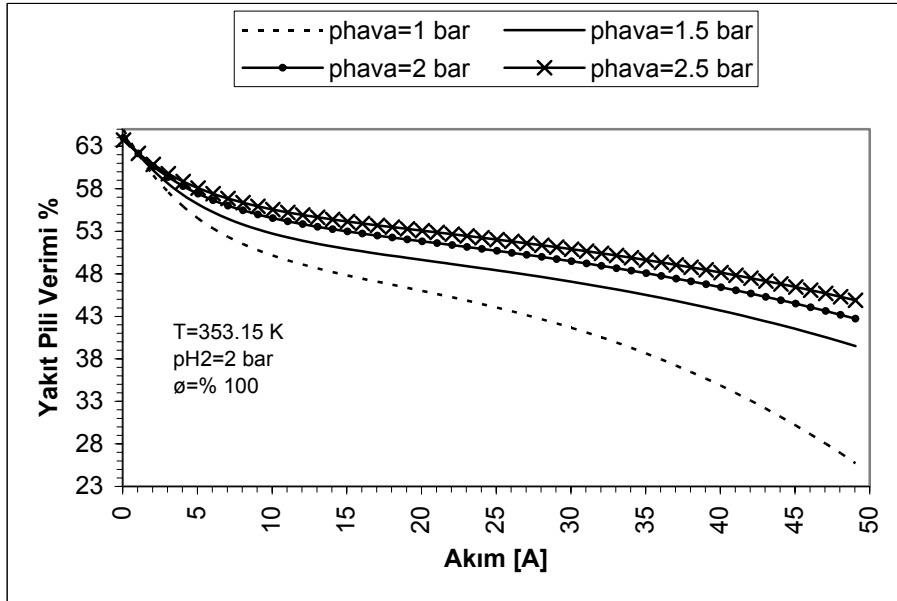


Şekil 3.29. Farklı kompresör basınçlarında atık ısı-akım grafiği

Elektrokimyasal ve yakıt pili verimleri ise başlangıçtan itibaren basınç artışına olumlu cevap vermişlerdir (Şekil 3.30), (Şekil 3.31).

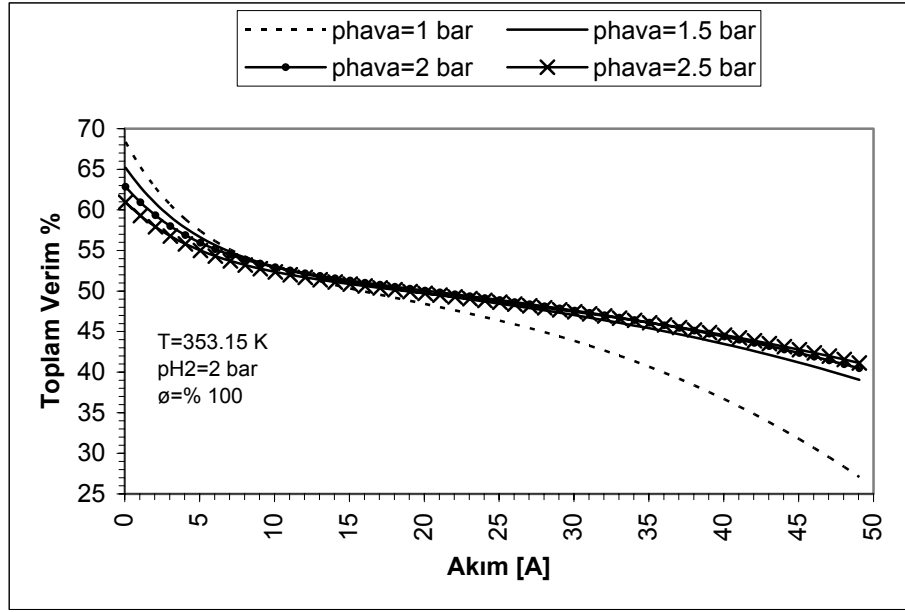


Şekil 3.30. Farklı kompresör basınçlarında elektrokimyasal verim-akım grafiği



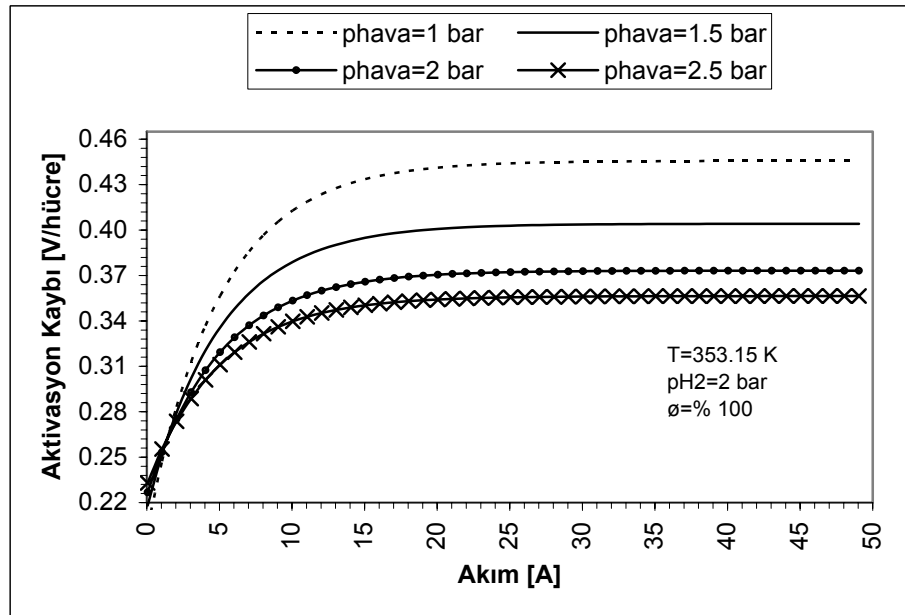
Şekil 3.31. Farklı kompresör basınçlarında yakıt pili verimi-akım grafiği

Toplam verim-akım eğrisinde ise başlangıçta artan kompresör basıncı ile beraber bir düşüş gözlenebilir, akımın artması ile verim iyileşmiştir (Şekil 3.32).

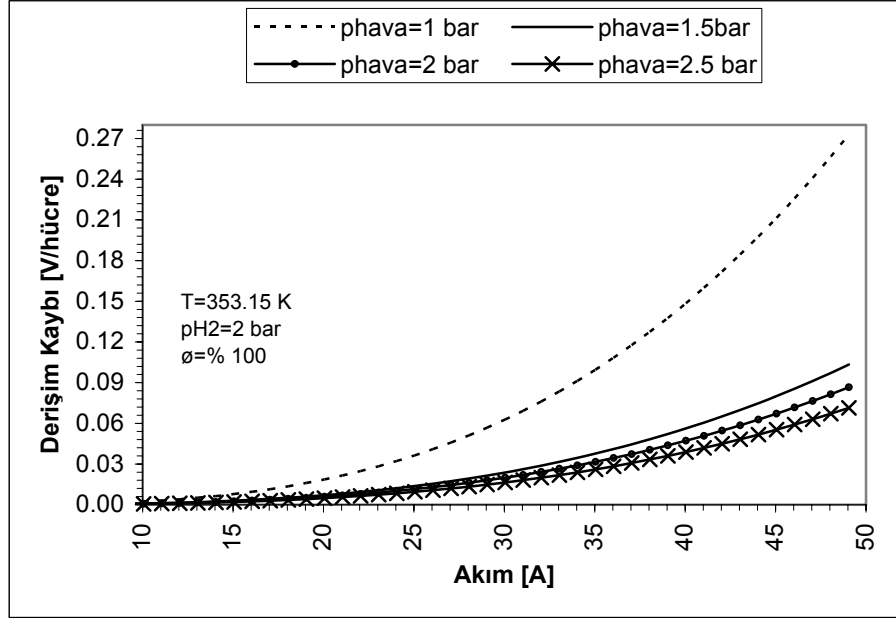


Şekil 3.32. Farklı kompresör basınçlarında toplam verim-akım grafiği

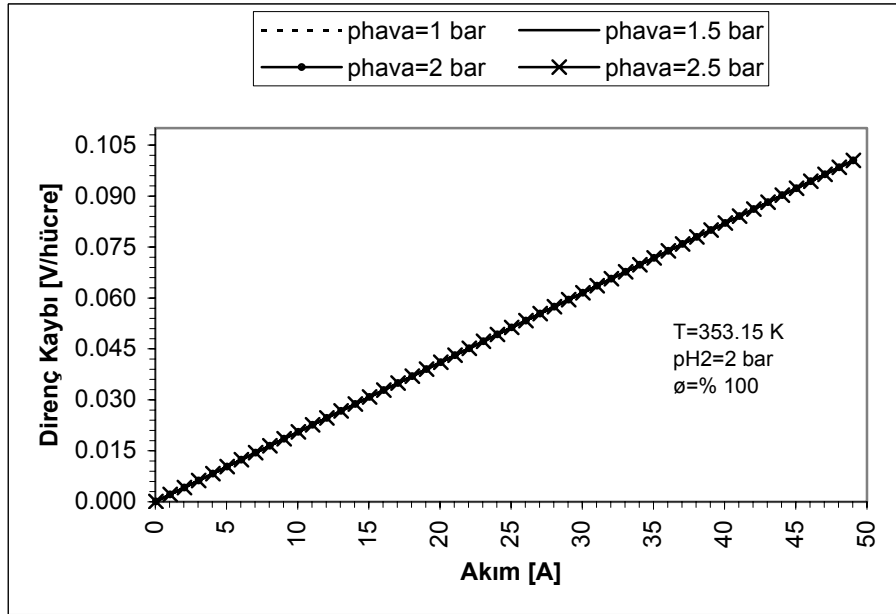
Kompresör basıncının artması aktivasyon ve derişim kaybını azaltırken, direnç kaybında değişime neden olmamıştır (Şekil 3.33), (Şekil 3.34), (Şekil 3.35).



Şekil 3.33. Farklı kompresör basınçlarında aktivasyon kaybı-akım grafiği

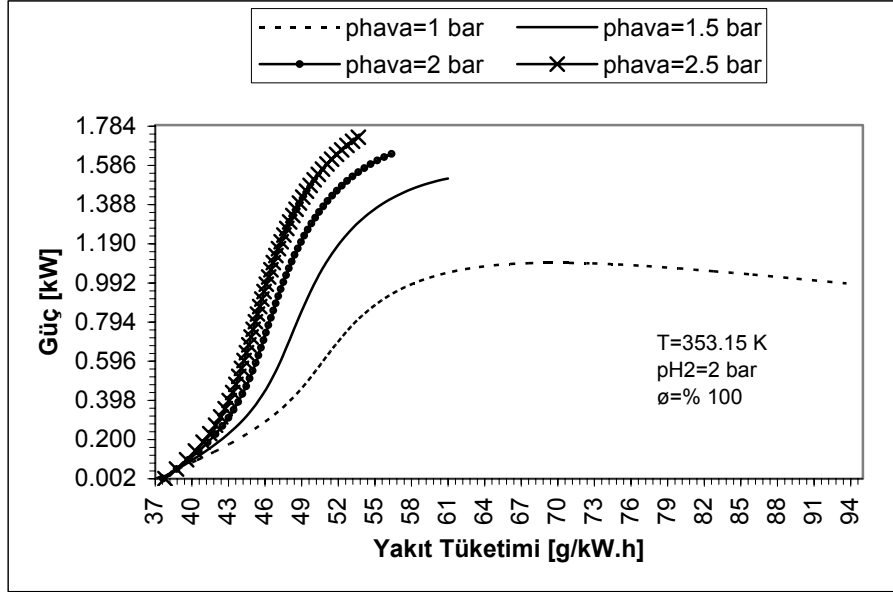


Şekil 3.34. Farklı kompresör basınçlarında derişim kaybı-akım grafiği



Şekil 3.35. Farklı kompresör basınçlarında direnç kaybı-akım grafiği

Şekil 3.36'da verilen farklı kompresör basınçları için güç-yakıt tüketimi eğrisi de basınç artışından olumlu etkilenmiştir.

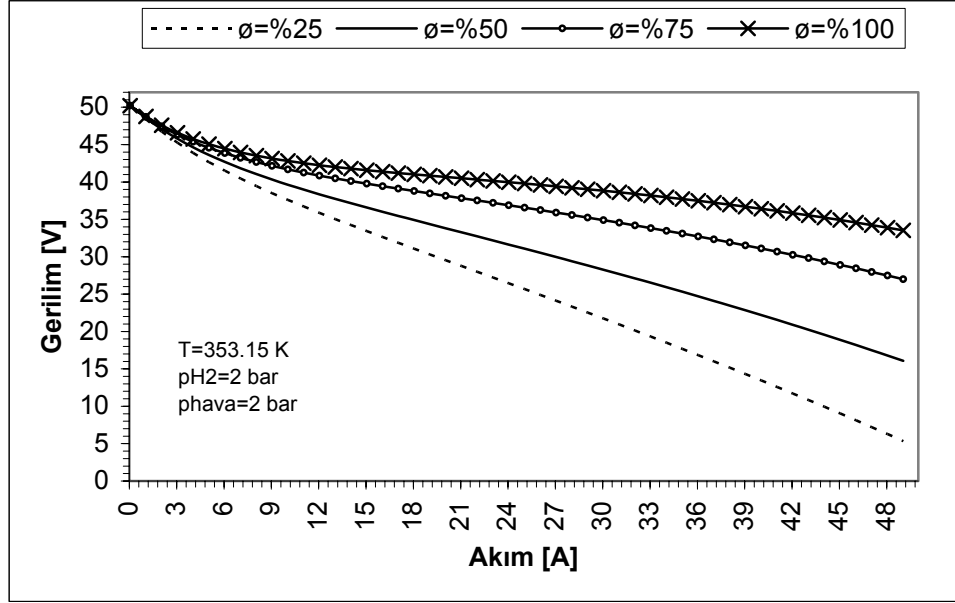


Şekil 3.36. Farklı kompresör basınçlarında güç-yakıt tüketimi grafiği

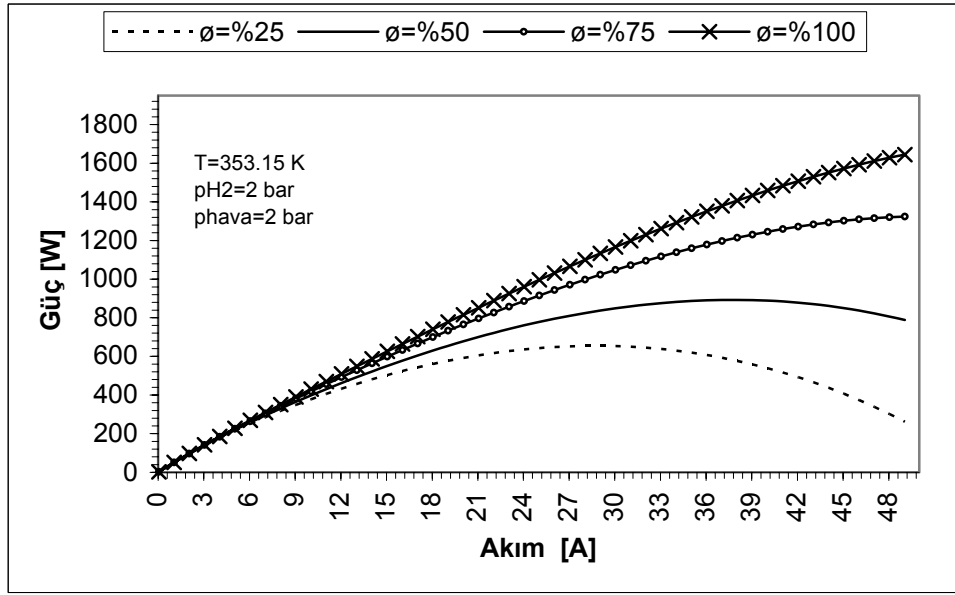
3.4. Bağlı Nem ve Performans

PEM yakıt pilinde membranın su içeriğinin ve buna bağlı olarak neminin belirli bir seviyede tutulması gereklidir. Membranın belirli bir nem değerinde tutulması hem performans, hem de membranın özelliklerini koruması açısından önem taşımaktadır. Genel olarak nem değerindeki artış performansı olumlu etkilerken, belirli bir değerden sonra geri basınç oluşturması nedeni ile ters etki etmektedir.

Modeldeki sonuçlara göre; gerilim-akım eğrisi (Şekil 3.37) $\phi = \%25$ 'de minimum değerini alırken, ϕ 'deki artışla beraber, (artan aktivasyon kayıpları nedeni ile bir düşüş olsa da) akımın artması ile maksimum değerine ulaşmıştır.



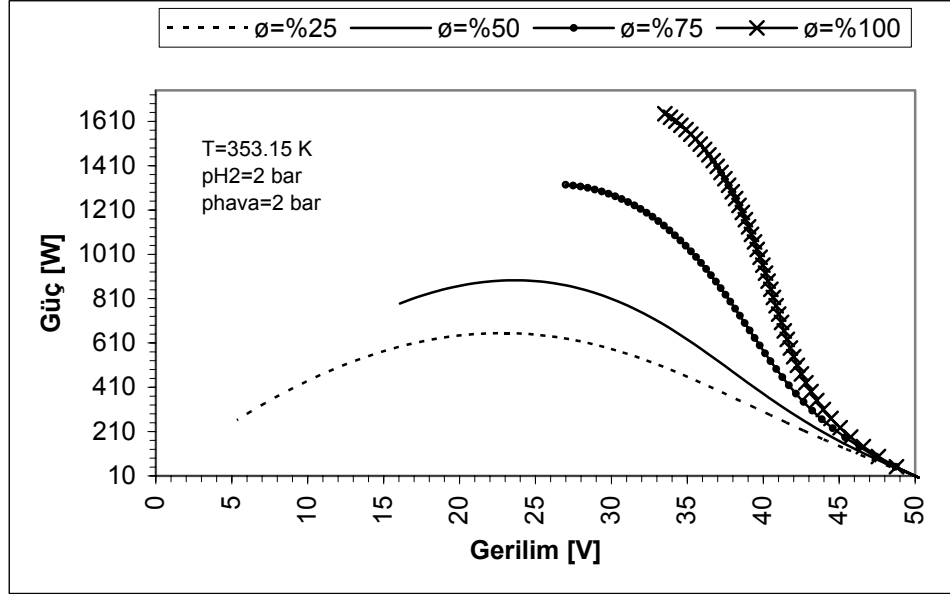
Şekil 3.37. Farklı bağıl nem değerlerinde gerilim-akım grafiği



Şekil 3.38. Farklı bağıl nem değerlerinde güç-akım grafiği

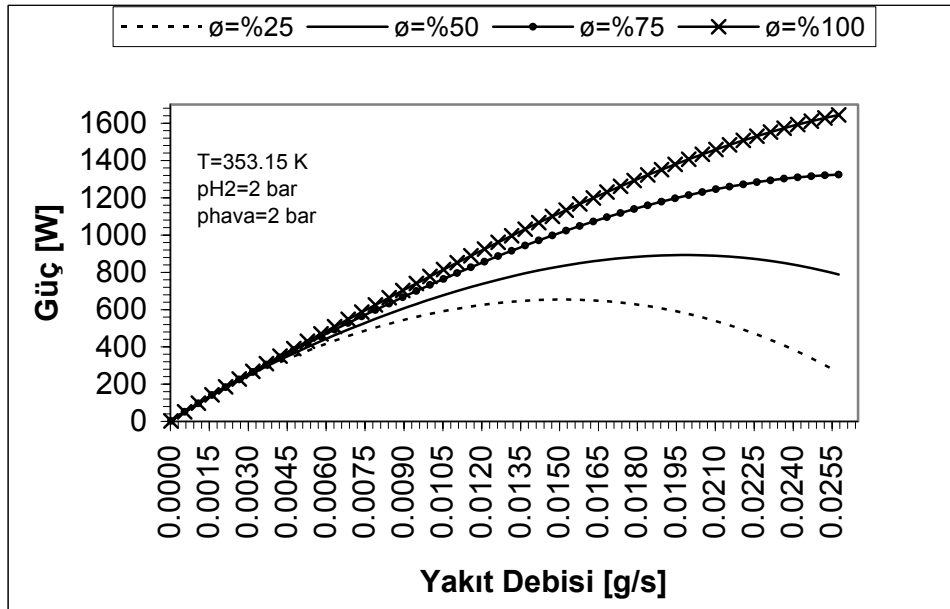
Bu artış yada iyileşme; gerilim-akım eğrisinde olduğu gibi; güç-akım, eğrisinde de ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.38).

Şekil 3.39'da verilen farklı bağıl nem değerleri için güç-gerilim eğrisinde nem artışı ile genel bir iyileşme söz konusu olmuştur. Yalnız yüksek akım değerlerinde performansta düşüşler meydana gelmektedir.



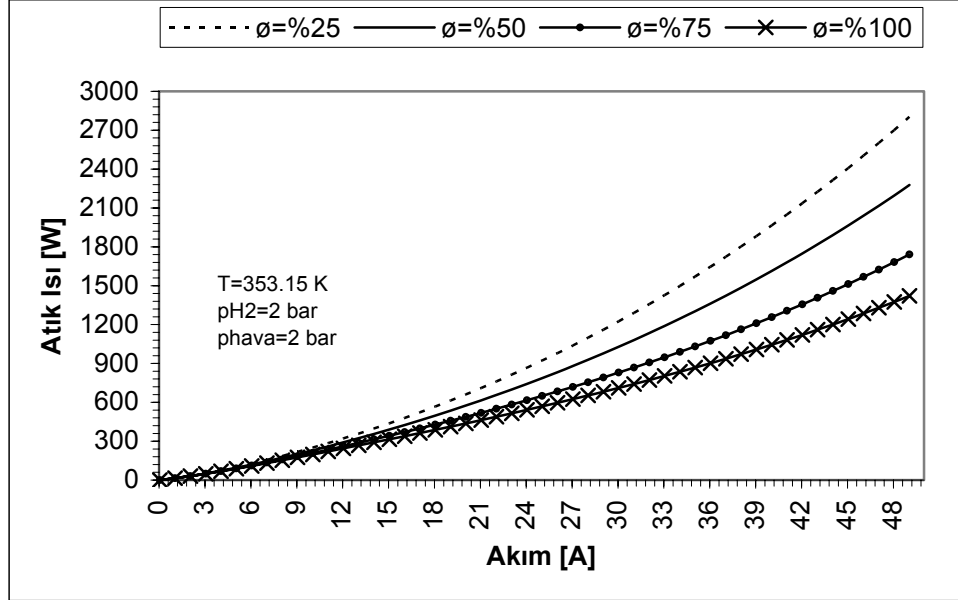
Şekil 3.39. Farklı bağıl nem değerlerinde güç-gerilim grafiği

Aynı güç çıktısı için yüksek ϕ değerlerinde yakıt tüketimi azalmakta, yani sisteme aynı yakıt girdisi ile daha fazla güç sağlanabilmektedir (Şekil 3.40).



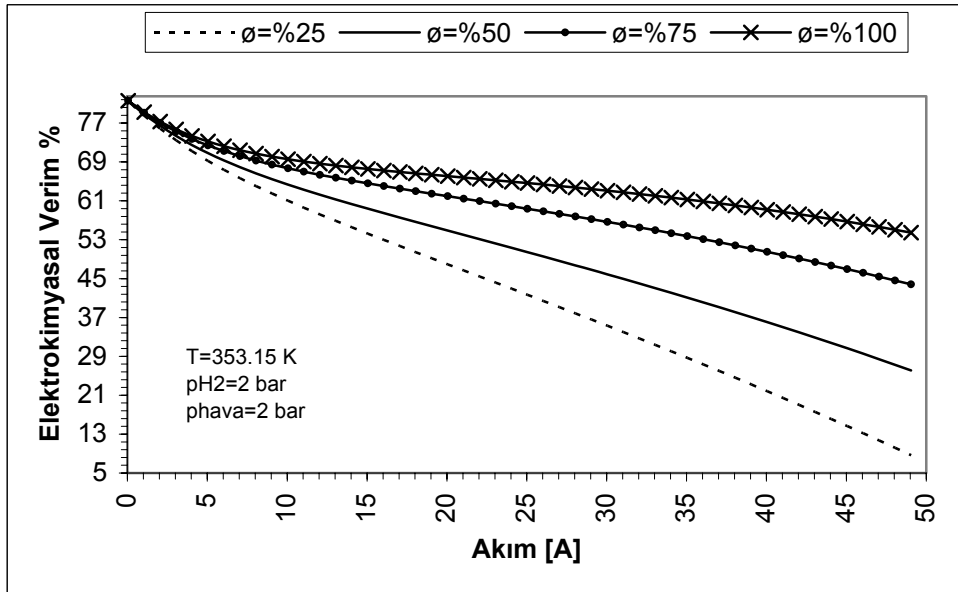
Şekil 3.40. Farklı bağıl nem değerlerinde güç-yakıt debisi grafiği

Yakıt pilinden çevreye atılan ısı miktarı ise $\phi=25$ değerinde maksimum iken, ϕ 'deki artış ile genel bir iyileşme ortaya çıkmaktadır. (Şekil 3.41).

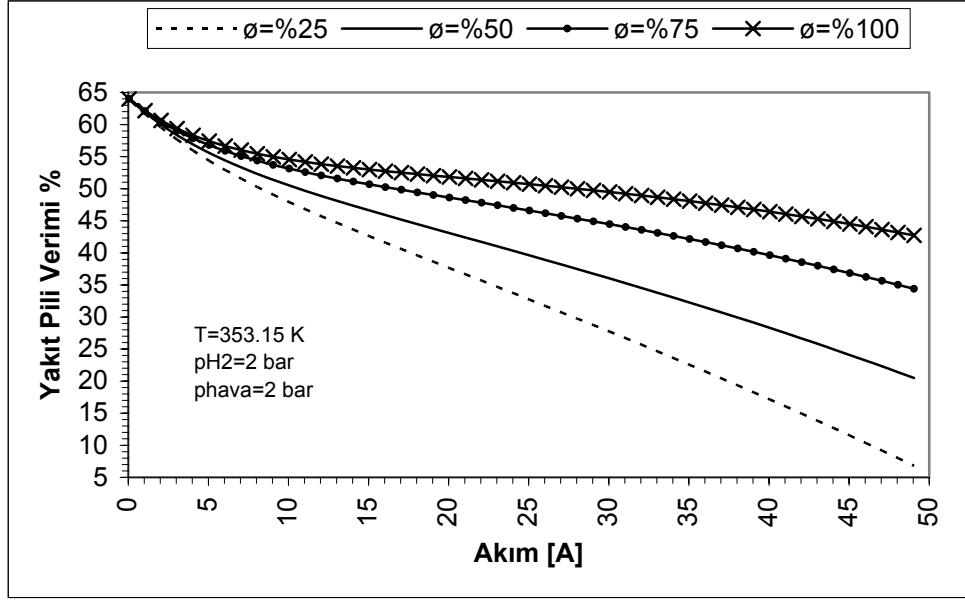


Şekil 3.41. Farklı bağıl nem değerlerinde atık ısı-akım grafiği

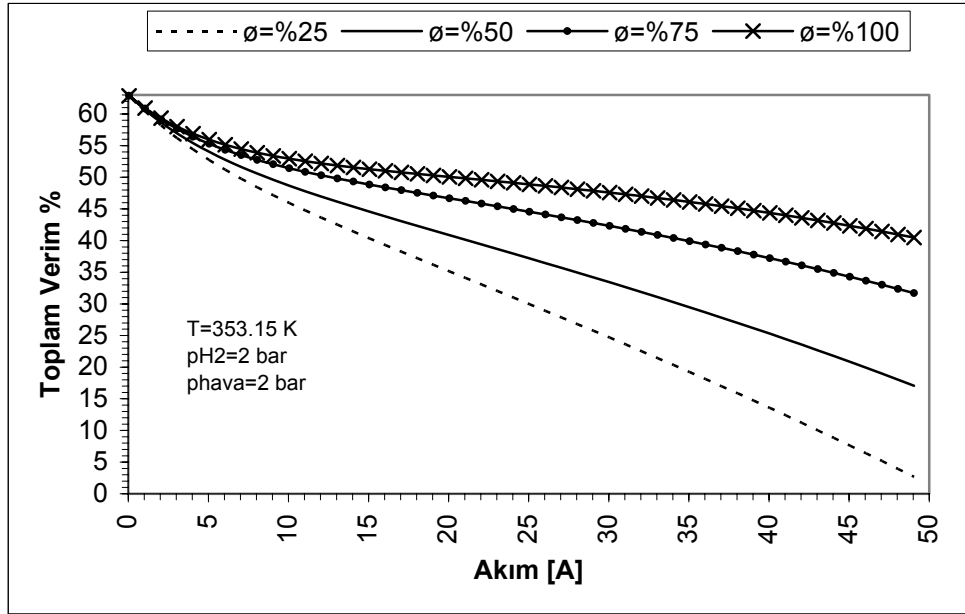
Verimler de bağıl nem değerindeki artış ile yükselmiştir (Şekil 3.42),(Şekil 3.43),(Şekil 3.44).



Şekil 3.42. Farklı bağıl nem değerlerinde elektrokimyasal verim-akım grafiği

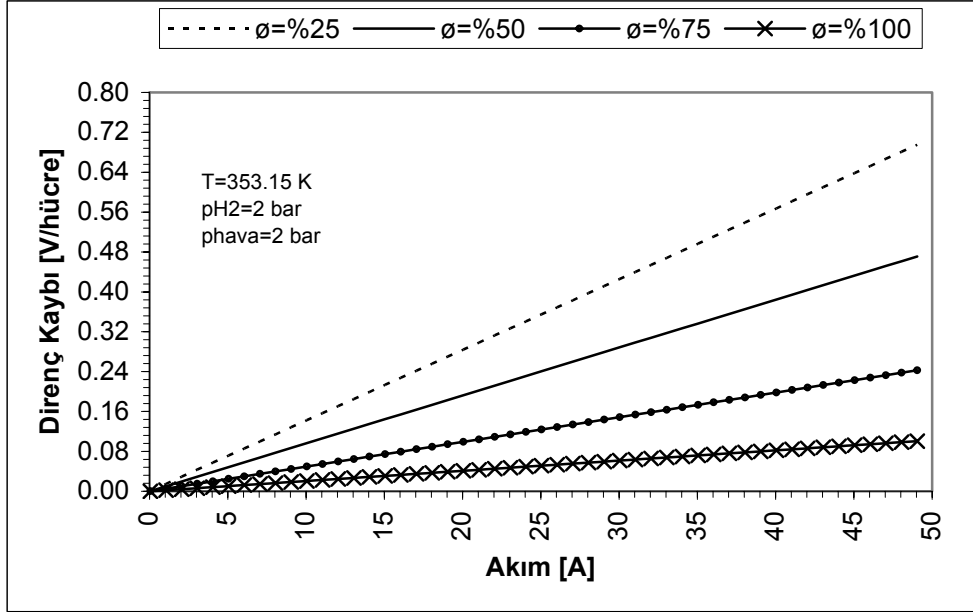


Şekil 3.43. Farklı bağıl nem değerlerinde yakıt pili verimi-akım grafiği

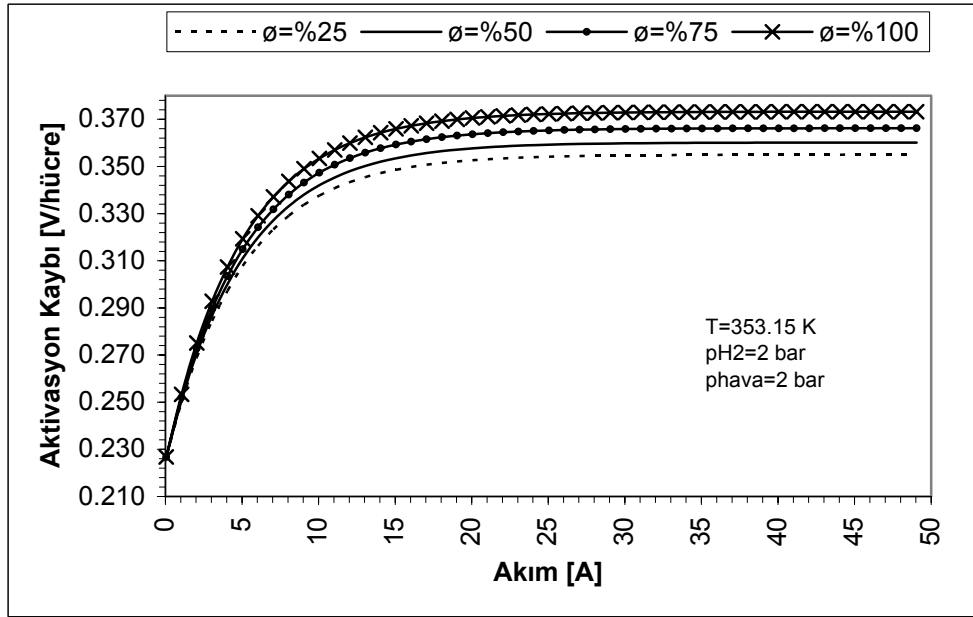


Şekil 3.44. Farklı bağıl nem değerlerinde toplam verim-akım grafiği

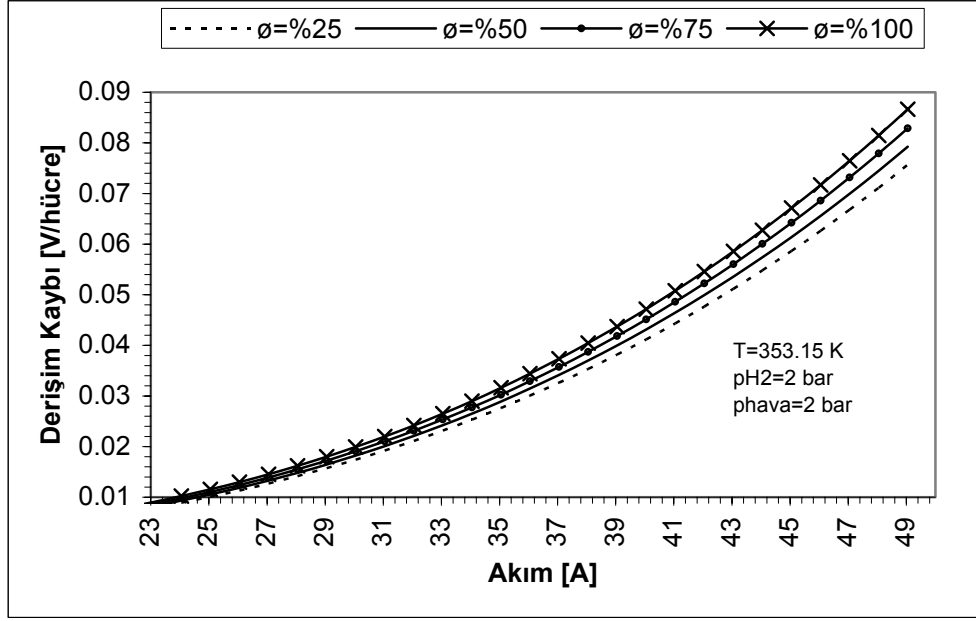
Kayıplar açısından ise; direnç kaybı membran su içeriğindeki artışla düşüşe geçmiş (Şekil 3.45), buna karşın aktivasyon ve derişim kaybı artmıştır (Şekil 3.46), (Şekil 3.47).



Şekil 3.45. Farklı bağıl nem değerlerinde direnç kaybı-akım grafiği

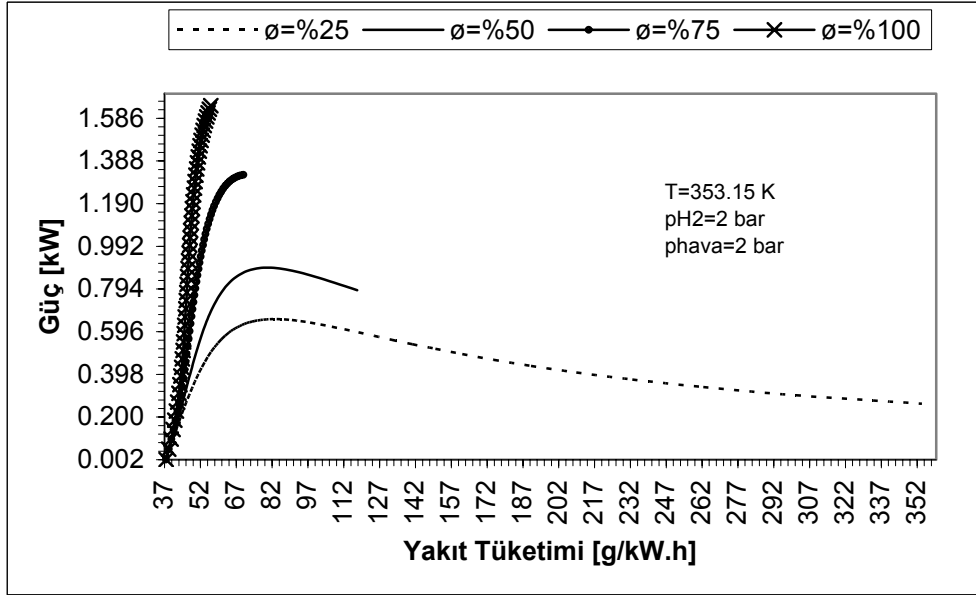


Şekil 3.46. Farklı bağıl nem değerlerinde aktivasyon kaybı-akım grafiği



Şekil 3.47. Farklı bağıl nem değerlerinde derişim kaybı-akım grafiği

Şekil 3.48'de verilen farklı bağıl nem değerleri için güç-yakıt tüketimi eğrisi de bağıl nem artışından olumlu etkilenmiştir.



Şekil 3.48. Farklı bağıl nem değerlerinde güç-yakıt tüketimi grafiği

3.5. Performans Değerleri

Parametrelerin tüm değerlerine ait performans sonuçları (en yüksek güç değeri dikkate alınarak) izelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Model performans değerleri

	V [V]	I [A]	P [W]	P _{atık ısı} [W]	ε _t %	ε _{yp} %	ε _e %	be [g/kW.h]
T=313.15 K	29.32	49.05	1438.04	1627.59	34.8	37.4	47.58	64.47
T=333.15 K	31.78	49.05	1558.99	1506.64	38.1	40.5	51.6	59.47
T=353.15 K	33.53	49.05	1644.47	1421.16	40.5	42.7	54.48	56.37
T=373.15 K	34.56	49.05	1695.13	1370.5	41.9	44	56.31	54.69
p_{H2}=1 bar	33	49.05	1618.61	1447.02	39.8	42.1	54.08	57.27
p_{H2}=1.5 bar	33.31	49.05	1633.74	1431.89	40.2	42.4	54.31	56.74
p_{H2}=2 bar	33.53	49.05	1644.47	1421.16	40.5	42.7	54.48	56.37
p_{H2}=2.5 bar	33.7	49.05	1652.8	1412.83	40.7	42.9	54.6	56.09
p_{hava}=1 bar	20.18	49.05	989.97	2075.65	27.1	25.7	33.01	93.64
p_{hava}=1.5 bar	30.99	49.05	1520.22	1545.4	39.1	39.5	50.48	60.98
p_{hava}=2 bar	33.53	49.05	1644.47	1421.16	40.5	42.7	54.48	56.37
p_{hava}=2.5 bar	35.23	49.05	1728.21	1337.41	41.13	44.9	57.15	53.64
Ø=% 25	5.34	49.05	261.89	2803.74	2.67	6.8	8.66	353.98
Ø=% 50	16.07	49.05	788.22	2277.41	17.07	20.48	26.09	117.61
Ø=% 75	26.99	49.05	1323.74	1741.88	31.71	34.39	43.83	70.03
Ø=% 100	33.53	49.05	1644.47	1421.16	40.48	42.72	54.48	56.37

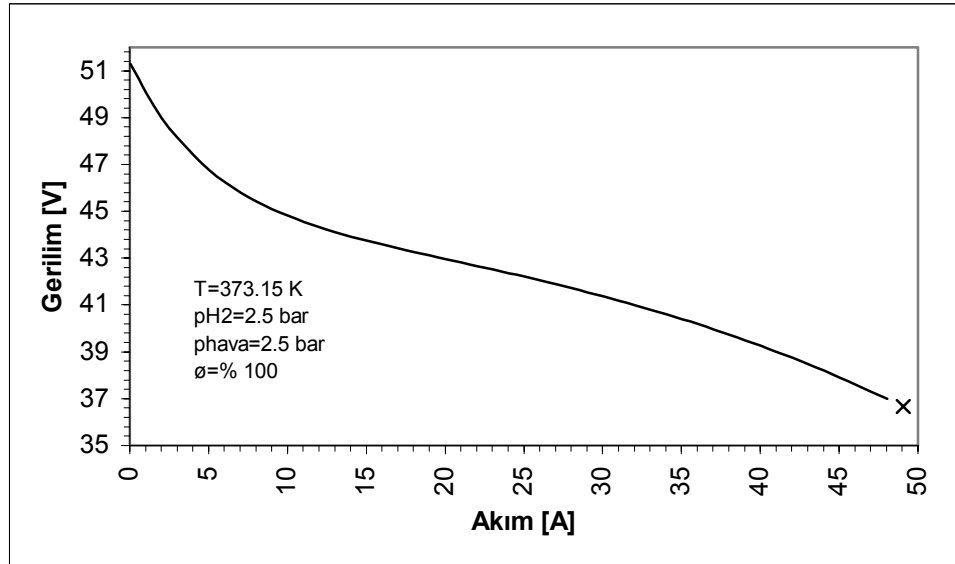
Çizelge 3.1’de elde edilen performans değerlerinden hareketle her bir parametrenin optimum değerlerine bağlı performans sonuçları Çizelge 3.2’de bulguların incelenmesinin kolaylaştırılması amacı ile özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. Her bir parametrenin optimum değerinde model performans karşılaştırması

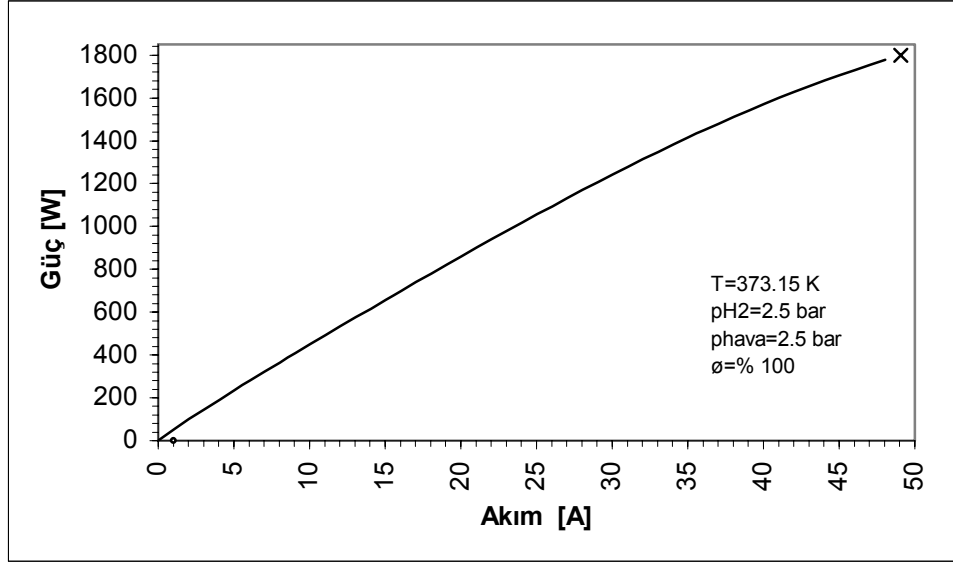
	$T_{\text{optimum}} = 373.15 \text{ K}$	$(P_{\text{H}_2})_{\text{optimum}} = 2.5 \text{ bar}$	$(P_{\text{hava}})_{\text{optimum}} = 2.5 \text{ bar}$	$\emptyset_{\text{optimum}} = \% 100$
V [V]	34.56	33.7	35.23	33.53
I [A]	49.05	49.05	49.05	49.05
P [W]	1695.13	1652.8	1728.21	1644.47
ϵ_t %	41.9	40.7	41.13	40.48
be [g/ kW.h]	54.69	56.09	53.64	56.37
$P_{\text{atık ısı}}$ [W]	1370.5	1412.83	1337.41	1421.16
ϵ_e %	56.31	54.6	57.15	54.48
ϵ_{yp} %	44	42.9	44.9	42.72

3.6. Optimum Çalışma Koşullarındaki Performans Değerleri

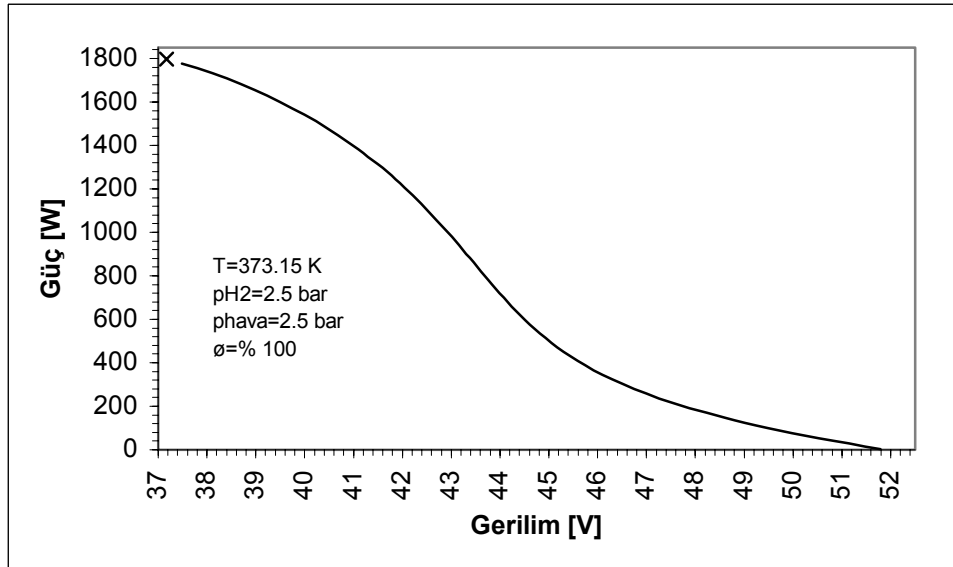
Çizelge 3.2'de bulunan sonuçlar dikkate alındığında her bir parametrenin optimum değerinin dikkate alınması ile modelin optimum çalışma koşullarının ve optimum performansın elde edilmesi mümkün görülmüştür. Bu amaçla her bir parametre için optimum çalışma koşulları dikkate alınarak yakıt pili sistemi tekrar çalıştırıldığında ise yani; $T=T_{\text{optimum}}=373.15$ K, $p_{H_2}=(p_{H_2})_{\text{optimum}}=2.5$ bar, $p_{\text{hava}}=(p_{\text{hava}})_{\text{optimum}}=2.5$ bar, $\phi=(\phi)_{\text{optimum}}=\%100$ değerlerinde sistem için optimum çalışma noktasına ulaşılmıştır. Buna göre tüm parametrelerin optimum değerlerindeki; performans eğrileri aşağıda verilmiştir (Şekil 3.49), (Şekil 3.50), (Şekil 3.51), (Şekil 3.52), (Şekil 3.53), (Şekil 3.54), (Şekil 3.55), (Şekil 3.56), (Şekil 3.57), (Şekil 3.58), (Şekil 3.59), (Şekil 3.60).



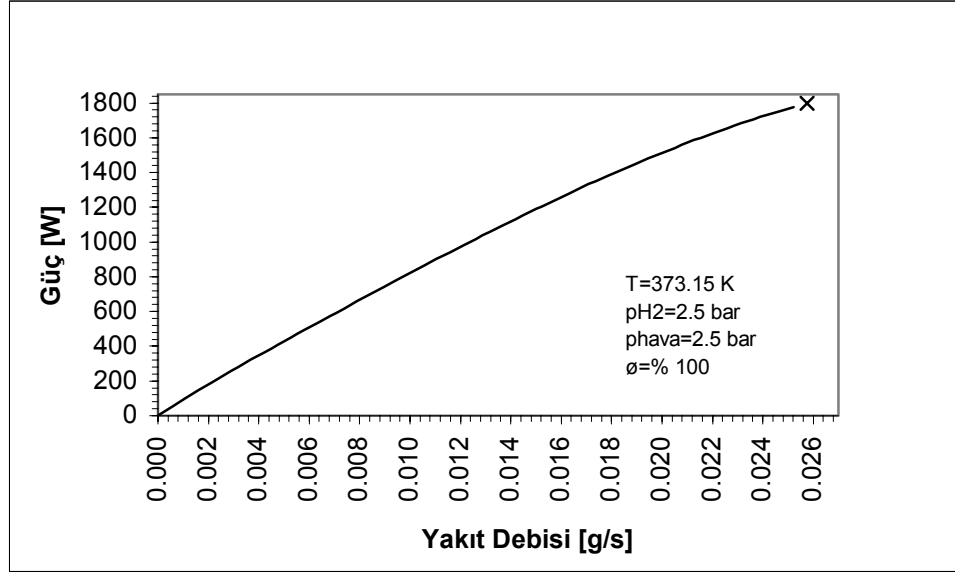
Şekil 3.49. Optimum çalışma koşullarında gerilim-akım grafiği



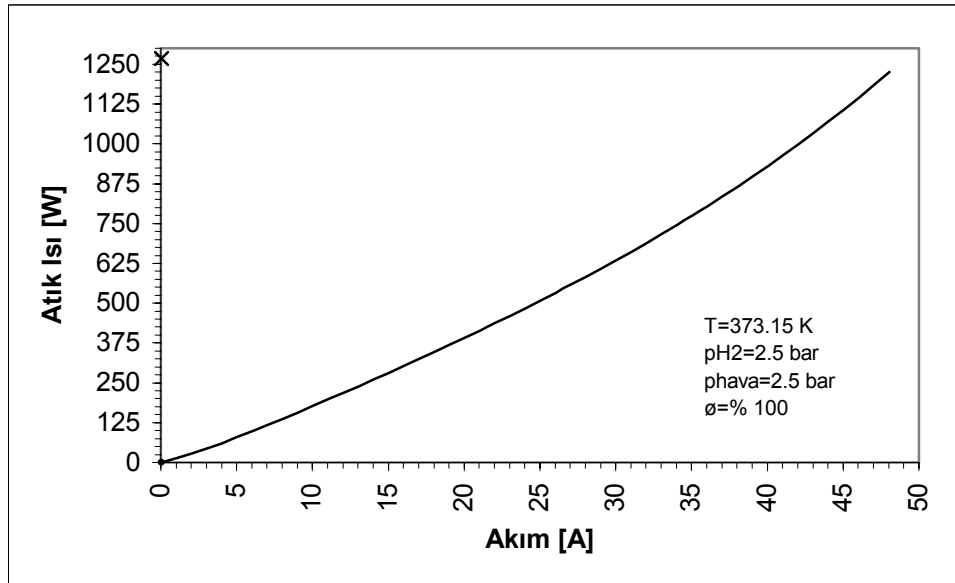
Şekil 3.50. Optimum çalışma koşullarında güç-akım grafiği



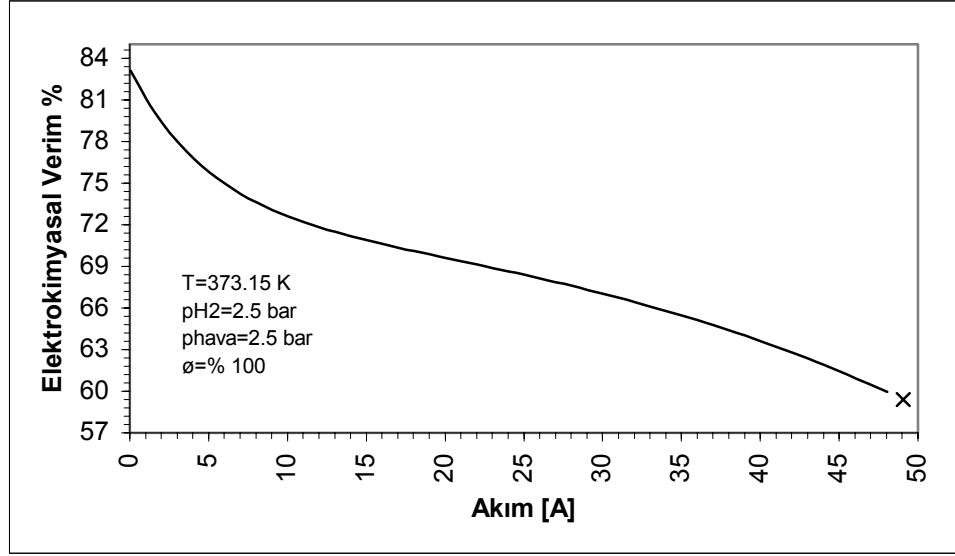
Şekil 3.51. Optimum çalışma koşullarında güç-gerilim grafiği



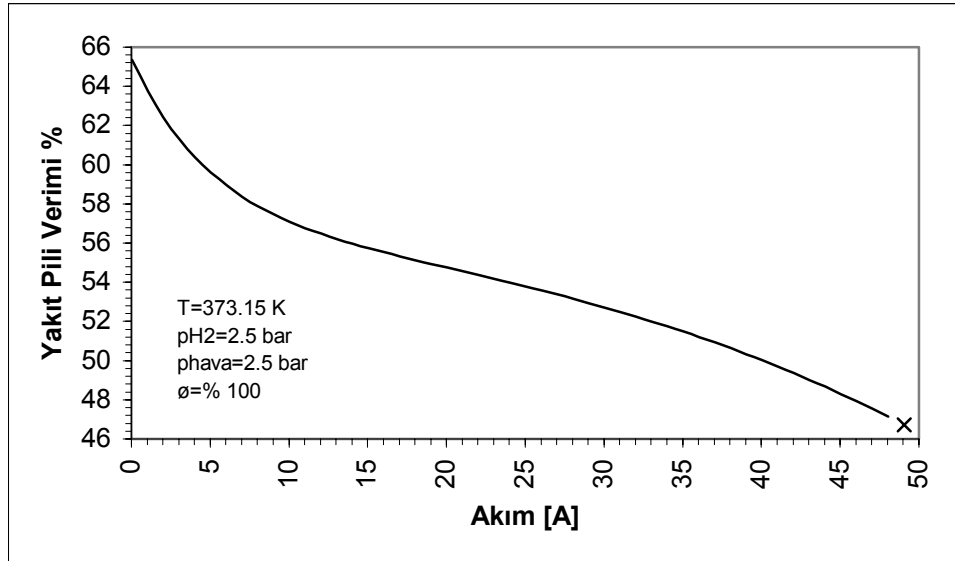
Şekil 3.52. Optimum çalışma koşullarında güç-yakıt debisi grafiği



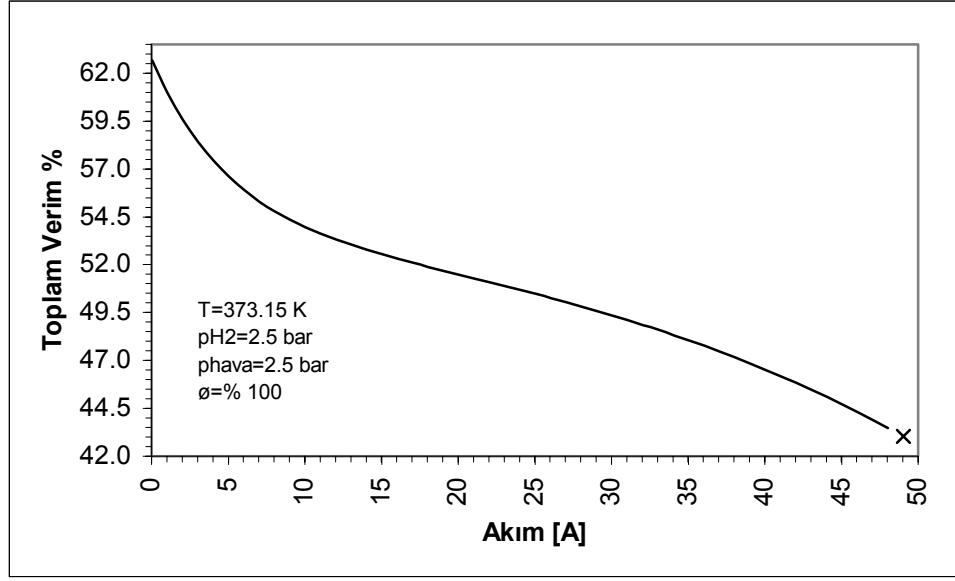
Şekil 3.53. Optimum çalışma koşullarında atık ısı-akım grafiği



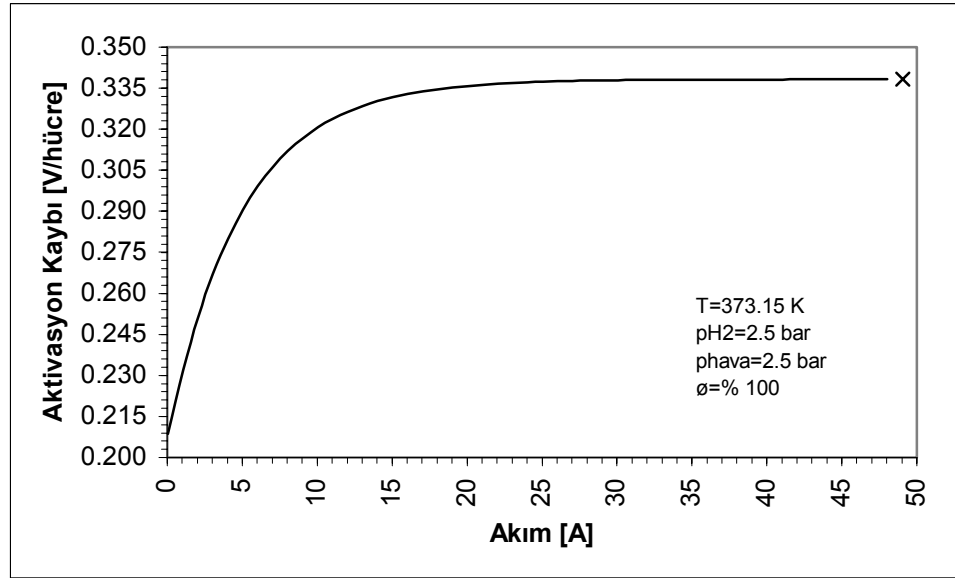
Şekil 3.54. Optimum çalışma koşullarında elektrokimyasal verim-akım grafiği



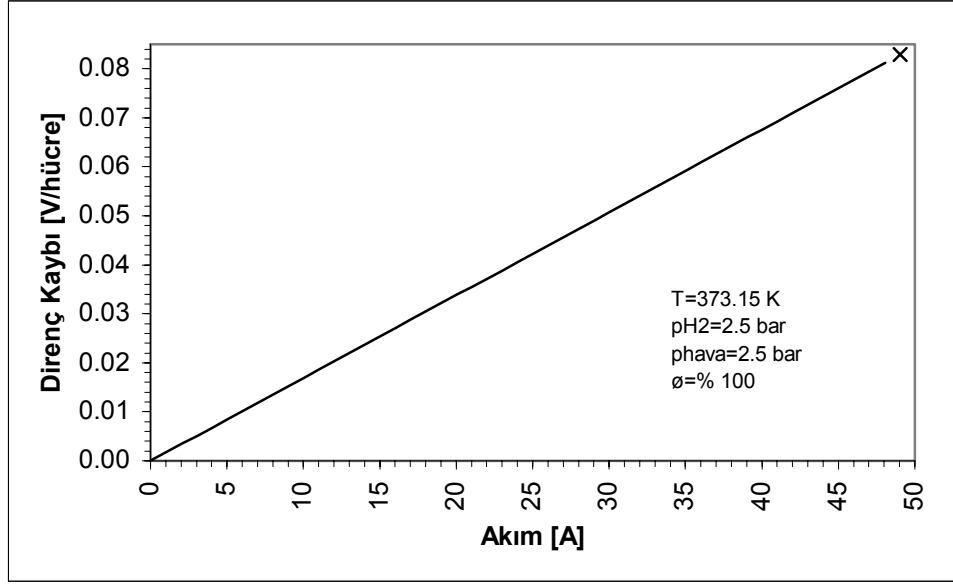
Şekil 3.55. Optimum çalışma koşullarında yakıt pili verimi-akım grafiği



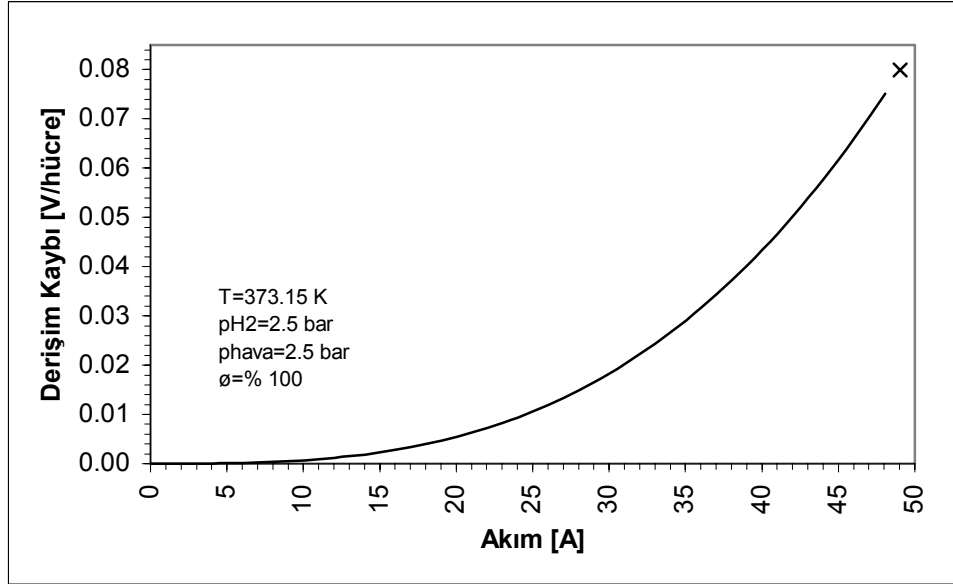
Şekil 3.56. Optimum çalışma koşullarında toplam verim-akım grafiği



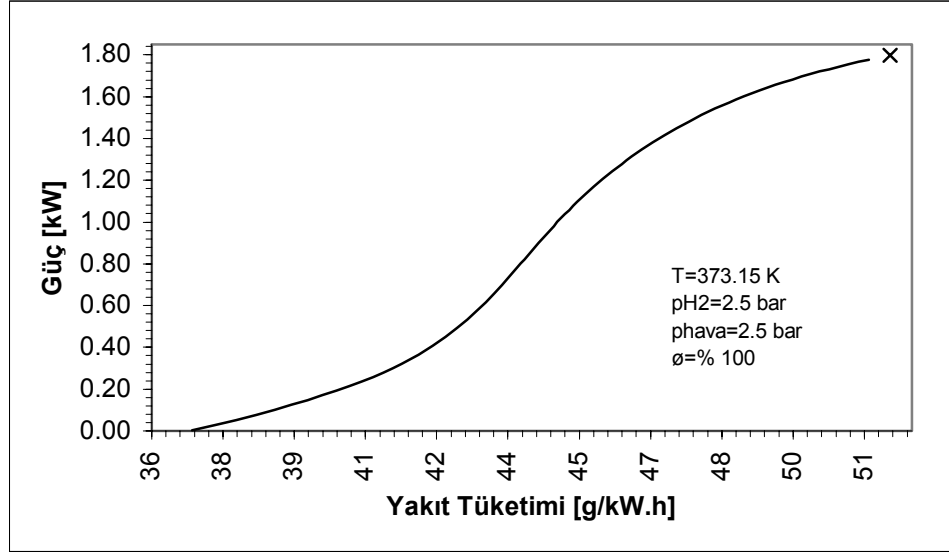
Şekil 3.57. Optimum çalışma koşullarında aktivasyon kaybı-akım grafiği



Şekil 3.58. Optimum çalışma koşullarında direnç kaybı-akım grafiği



Şekil 3.59. Optimum çalışma koşullarında derişim kaybı-akım grafiği



Şekil 3.60. Optimum çalışma koşullarında güç-yakıt tüketimi grafiği

Optimum çalışma koşullarındaki performans değerleri (maksimum güç değerinde) Çizelge 3.3'de özet olarak sunulmuştur.

Çizelge 3.3. Model optimum çalışma koşulları ve en yüksek güçteki performans değerleri

	T_{optimum} =373.15 K (P_{H2})_{optimum} =2.5 bar (P_{hava})_{optimum} =2.5 bar Ø_{optimum} =% 100
V [V]	36.67
I [A]	49.05
P [W]	1798.51
ε_t %	43.05
be [g/kW.h]	51.55
P_{atık ısı} [W]	1267.11
ε_e %	59.41
ε_{yp} %	46.73

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

3. bölümde modele ait hesap sonuçları grafiksel olarak incelenerek ve parametreler için yani; çalışma sıcaklığı, hidrojen basıncı, kompresör basıncı ve bağıl nem değişkenleri için model grafikleri irdelenmiş, her bir parametrede yakıt pilinden sağlanan en yüksek güç ve bu noktalardaki performans değerleri belirlenmişti. Bu çerçevede bulunan sonuçlar burada incelenmiş, elde edilen performans değerlerindeki değişimler belirlenmiştir. Bu değerlendirmelerde 3. bölümde elde edilen bulgulardan yararlanılmıştır.

Çizelge 3.1 değerlerine göre modelde T optimum durumunda; diğer sıcaklıklara göre gerilim, güç ve verimler artarken, atık ısı ve yakıt tüketimi ise azalmıştır. Sıcaklık artışı ile gerilim, güç ve verimlerdeki artışta; derişim kaybındaki artışa rağmen, aktivasyon ve direnç kayıplarındaki azalma etkili olmuştur.

P_{H_2} optimum durumunda; diğer hidrojen basınçlarına göre gerilim, güç ve verimler artarken, atık ısı ve yakıt tüketimi ise azalmıştır. Gerilim, güç ve verimlerdeki artışta; tersinir gerilimde oluşan yüksek artış oranı etkili olmuştur.

P_{hava} optimum durumunda; diğer hava basınçlarına göre gerilim, güç ve verimler artarken, atık ısı ve yakıt tüketimi azalmıştır. Gerilim, güç ve verimlerdeki artışta; aktivasyon ve derişim kaybındaki düşüşler etkili olmuştur.

ϕ optimum durumunda; diğer bağıl nem değerlerine göre gerilim, güç ve verimler artarken, atık ısı ve yakıt tüketimi ise azalmıştır. Gerilim, güç ve

verimlerdeki iyileşmede artan ϕ 'ye bağlı olarak; aktivasyon ve derişim kayıplarındaki artışa rağmen direnç kaybındaki azalma etkili olmuştur.

Her bir parametre için optimum çalışma koşulları dikkate alınarak yakıt pili sistemi tekrar çalıştırıldığında ise yani; $T=T_{\text{optimum}}=373.15$ K, $p_{H_2}=(p_{H_2})_{\text{optimum}}=2.5$ bar, $p_{\text{hava}}=(p_{\text{hava}})_{\text{optimum}}=2.5$ bar ve $\phi=(\phi)_{\text{optimum}}=\%100$ değerlerinde sistem için optimum çalışma noktasına ulaşılmıştır. Buna göre optimum değerlerdeki; en yüksek yakıt pili gücünde elde edilen performans değerlerinin yer aldığı Çizelge 3.3, Çizelge 3.2 ile karşılaştırıldığında; yani her bir parametrenin bağımsız olarak optimum değeri dikkate alınarak ulaşılan performans değerleri ile, tüm parametrelerin optimum değerlerinin dikkate alındığı performans değerleri karşılaştırıldığında; Çizelge 3.2'deki; en yüksek güç değerinin yaklaşık % 4, en yüksek toplam verim değerinin yaklaşık % 4.5 üzerine çıkmış ve yakıt tüketiminde de yaklaşık % 4'lük düşüş sağlanmıştır.

4.1. Sonuç

Elde edilen bulgulara göre özellikle hava basıncı model performansında en etkili parametre olmuş, ancak kompresörün devrede olmadığı 1 bar basınçta performansta önemli düşüşler görülmüştür. 1 bar'dan sonraki basınç değerlerinde ise performansta % 54 - % 75 seviyesinde bir artış meydana gelmiştir. Ulaşılan bu performans seviyeleri; modeldeki en iyi seviyeler olup, hava basıncının modeldeki en etkili parametre olduğunu göstermiştir.

Hava basıncını takiben en etkili parametre olarak sıcaklık görülmüştür. 313.15 K sıcaklık değerinden itibaren 373.15 K'e kadar performansta % 8 - % 18 aralığında artış meydana gelmiştir.

Hidrojen basıncı ise hava basıncını takiben en etkili parametre olmuştur. 1 bar basınç değerinden 2.5 bar değerine kadar performansta yaklaşık % 1 - % 2 aralığında bir artış meydana gelmiştir.

Bağıl nem değerinin % 25 değerinde en düşük performans değerinde kalınmış, bağıl nemdeki artış ile performans iyileşmiş ve % 100 bağıl nem değerine kadar performansta % 200 - % 500 aralığında artış meydana gelmiştir. Ulaşılan performans değerleri itibari ile en düşük seviyelerde kalırsa da bağıl nemdeki artışların performansa etkisi daha belirgin olmuştur.

Sonuç olarak oluşturulan bu PEM yakıt pili modeli ile havanın basınçlandırılmasının önemi görülmüştür. Bulgular sonrası model için en iyi performans değerlerine $T=373.15$ K, $p_{H_2}=2.5$ bar, $p_{hava}=2.5$ bar ve $\phi=$ % 100 değerlerinde ulaşılabileceği belirlenmiştir.

Yapılan bu model çalışması ile incelenen 4 parametrenin PEM yakıt pili modeli üzerindeki etkileri incelenmiş, optimum çalışma aralığı belirlenmiştir. Teorik bir çalışma olmakla sınırlanmış olan bu model çalışmasının deneysel çalışmalarla da desteklenmesinin daha da yararlı olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

1. E. Oral, V. Çelik, Mühendis ve Makina, **46** 30 (2005)
2. M. J. Ogburn, Systems Integration, Modeling, and Validation of a Fuel Cell Hybrid Electric Vehicle, Master Thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, 2000
3. R. Cownden, M. Nahon, M.A. Rosen, International Journal of Hydrogen Energy **26** 615 (2001)
4. E. Danial Doss, R. Kumar, R.K. Ahluwalia, M. Krumpelt, Journal of Sources, **102** 15(2001)
5. M. Sundaresan, A Thermal Model to Evaluate Sub-Freezing Startup For A Direct Hydrogen Hybrid Fuel Cell Vehicle Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack and System, Doctoral Thesis, Institute of Transportation Studies University of California, 2004
6. Detlef zur Megede, Journal of Power Sources **106** 35(2002)
7. H. S. Lee, Kwi Seong Jeong, Byeong Soo Oh, International Journal of Hydrogen Energy **28** 215(2003)
8. A. Lokurlu, Thomas Grube, Bernd Höhle, International Journal of Hydrogen Energy, **28** 703(2003)
9. P. Pei, Mingguo Ouyang, Qingchun Lu, Haiyan Huang, Xihao Li, International Journal of Hydrogen Energy **29** 1001 (2004)
10. H. Yoshikawa, Y. Hishinuma, T. Chikahisa, Heat Transfer—Asian Research, **31** (6), 421(2002)
11. E. Hipp, S. Kersch, T. Pflanz, C. Gruber, Fuel Cells, **3**, 133(2003)

12. M. Hou, P.Minh, D. Sun, Y. Liu, X. Hui, H. Zhang, B. Yi, Fuel Cells, **4**, 101(2004)
13. K. Haraldsson, On Direct Hydrogen Fuel Cell Vehicles-Modeling and Demonstration, Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2005
14. B. Lin, Conceptual design and modeling of a fuel cell scooter for urban asia, MS Thesis, Princeton University, New Jersey, 1999
15. D. Hissel, M.C. Péra, J.M. Kauffmann, Journal of Power Sources **128** 239 (2004)
16. E. Danial DOSS, R. Ahluwalia, R. Kumar, Analytical Performance of Direct-Hydrogen-Fueled Polymer Electrolyte Fuel Cell (Tefc) Systems for Transportation Applications 33th Intersocie&Engineering Conference on Energy Conversion, Colorado Springs, CO, 1998
17. G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Pres, 2002
18. L.J. Pettersson, R. Westerholm, International Journal of Hydrogen Energy **26** 243 (2001)
19. M. D. Francesco, E. Arato, Journal of Power Sources **108** 41 (2002)
20. C. N. Maxoulis, D. N. Tsinoglou, G.C. Koltsakis, Energy Conversion and Management **45** 559(2004)
21. K. Kordesch, G. Simader, Fuel Cells and Their Applications, John Wiley & Sons, Inc., 1996
22. Department of Energy, ESECS EE-1973, Fuel Cell Report to Congress, 2003

23. T. Susai, A. Kawakami, A. Hamada, Y. Miyake, Y. Azegami, Journal of Power Sources **92** 138(2001)
24. F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T. K. Bose, A. Laperrière, Fuel Cells, **1**, **66**(2001)
25. R. Currie, Hydrogen, Fuel Cells and the Optimisation of the LIMPET 500 on Islay, MS. Thesis, University of Strathclyde, Glasgow, 2002
26. EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation, Fuel Cell Handbook (Sixth Edition), West Virginia, 2002
27. L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells, **1**, 5(2001)
28. M. Henryson M. Svensson, Renewable Power for the Swedish Antarctic Station Wasa, , Master Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2004
29. J. Doyon, M. Farooque, H. Maru, The Journal of Power Sources **118** 8(2003)
30. P. Britz, N. Zartenar, Fuel Cells, **4**, 1(2004)
31. T. N. Veziroğlu, B. Frano, Hydrogen Energy Technologies, UNIDO, A 1400 Vienne, Austria, 1998
32. S.E. Wright, Renewable Energy **29** 179(2004)
33. A. E. Lutz, R. S. Larson, J. O. Keller, International Journal of Hydrogen Energy **27** 1103(2002)
34. T. Hottinen, Performance Limitations and Improvements of Small-Scale Free- Breathing Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Doctoral Thesis, Helsinki University of Technology Department of

Engineering Physics and Mathematics Laboratory of Advanced Energy Systems, Finland,2004

35. T. Mennola, Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Master Thesis, Helsinki University of Technology Department of Engineering Physics and Mathematics, Finland, 2000
36. S. M. Haile, Acta Materialia, **51** 5981(2003)
37. J.E. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons, Chichester, England,2000
38. A.Ö. Yazaydın, Investigations of New Horizons On H₂/O₂ Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Master Thesis, The Middle East Technical University, Ankara,2003
39. S. R. Pakalapati, A Numerical Study of Current Distribution Inside the Cathode and Electrolyte of A Solid Oxide Fuel Cell, Master Thesis, West Virginia University, West Virginia ,2003
40. L. Carrette, K. Andreas Friedrich, Ulrich Stimming, ChemPhysChem, **1**, (No.4) 162(2000)
41. Y. Mugikura, K. Asano, Electrical Engineering in Japan, **138**, 24(2002)
42. Y. M. Lopez de Jesus, Characterization of Proton Exchange Membrane Fuel Cell and PEM Electrolyzer Using Non-Steady State Electrochemical Techniques, Master Thesis, University of Puerto Rico, Mayaguez,2004
43. G.J.K. Acres, Recent, Journal of Power Sources **100** 60(2001)

- 44.** U. A. Paulus, Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Metal Alloys and Model Systems, Doctoral Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Germany, 2002
- 45.** G.J.M. Janssen, M.L.J. Overvelde, J. of Power Sources, **101**, 117(2001)
- 46.** D. Chu, R. Jiang And C. Walker, Journal of Applied Electrochemistry **30** 365(2000)
- 47.** S. Shimpalee, S. Dutta, W. K. Lee, J.W. Van Zee, Effect of Humidity on PEM Fuel Cell Performance Part II-Numerical Simulation, ASME International Mechanical Engineering Congress & Exhibition, 367(1999)
- 48.** J. F. Moxley, S. Tulyani, J. B. Benziger, Chemical Engineering Science, **58** 4705(2003)
- 49.** TÜBİTAK MAM, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, "Hidrojen Yakıt Pilleri . Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği", Rapor No: KM 367, Proje No: 5015403, Ekim 2001
- 50.** W.G.F. Grot, G.E. Munn, P.N Walmsley, 141st National Meeting of the Electrochemical Society, Inc., Houston, TX, 154(1972)
- 51.** D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, AIChE Journal, **37**, 1151 (1991).
- 52.** D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, J. Electrochem. Soc., **139**, 2477 (1992).
- 53.** T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., **138**,2334 (1991).

- 54.**V. Gurau, F. Barbir and H. Liu, J. Electrochem. Soc., **147**, 2468 (2000).
- 55.**K. Dannenberg, P. Ekdunge, G. Lindbergh, Journal of Applied Electrochemistry,**30**, 1377 (2000)
- 56.**T. F. Fuller, J. Newman, J. Electrochem. Soc., **140**, 1218 (1993).
- 57.**T. V. Nguyen, R. E. White, J. Electrochem. Soc., **140**, 2178 (1993)
- 58.**J. S. Yi, T. V. Nguyen, J. Electrochem. Soc., **145**, 1149 (1998)
- 59.**A. Kazim, H. T. Liu, P. Forges, Journal of Applied Electrochemistry, **29**, 1409(1999).
- 60.**J. S. Yi and T. V. Nguyen, J. Electrochem. Soc., **146**, 38 (1999).
- 61.**K. W. Lum, Three Dimensional Computational Modeling of a Polymer Electrolyte Fuel Cell, Doctoral Thesis, University of Loughborough (2003).
- 62.**V. Gurau, H. Liu, S. Kakaç;AIChE Journal Vol. **44** 2410(1998)
- 63.**P. Futerko and I-M. Hsing, Electrochimica Acta, **45**, 1741 (2000)
- 64.**D. Singh, D. M. Lu, N. Djilali, International Journal of Engineering Science, **37**,431 (1999).
- 65.**S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. van Zee, J. Appl. Electrochem., **30**, 135 (2000).
- 66.**H. Ju, C.-Y. Wang, Journal of The Electrochemical Society, **151** (11) A1954, (2004)
- 67.**S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. van Zee, Int. J. Heat and Mass Transfer, **44**, 2029 (2001).
- 68.**S. Shimpalee, S. Dutta, Numerical Heat Transfer, **38**, Part A, 111 (2000).

69. P. Costamagna, Chem. Eng. Science, **56**, 323 (2001).
70. W. He, J. S. Yi, T. V. Nguyen, AIChE J., **10**, 2053 (2000).
71. D. Natarajan, T.V. Nguyen, J. Electrochem. Soc., **148**, A1324 (2001).
72. L.B. Wang, Nobuko I. Wakayama, Tatsuhiro Okada, Electrochemistry Communications, **4**, 584 (2002).
73. N. Djilali, D. Lu, Int. J. Therm. Sci., **41**, 29 (2002).
74. G. J. M. Janssen, J. Electrochem. Soc., **148**, A1313 (2001).
75. M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand, G. Eigenberger, Int. J. Hydrogen Energy, **23**, 213 (1998).
76. S. Mazumder, J. V. Cole, J. Electrochem. Soc., **150**, A1510 (2003) .
77. P. T. Nguyen, T. Berning, N. Djilali, Journal of Power Sources **130**, 149 (2004)
78. M. D. Mat, K. Aldas, O. J. Ilegbusi, International Journal of Hydrogen Energy **29** 1015 (2004)
79. Y.M. Ferng, Y.C. Tzang, B.S. Pei, C.C. Sun, A. Su, International Journal of Hydrogen Energy **29** 381(2004)
80. K. Dannenberg, P. Ekdunge, And G. Lindbergh, Journal of Applied Electrochemistry **30** 1377(2000)
81. D. S. Scott, International Journal of Hydrogen Energy **29** 1203 (2004)
82. J. T. Pukrushpan, A. G. Stefanopoulou, H. Peng, Modeling and PEM Fuel Cell stack System, Proceedings of the American Control Conference, 3177(2002)

- 83.**R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A.I. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley, P. R. Roberge, *Journal of Power Sources* **86** 173(2000)
- 84.**J. T. Pukrushpan, H. Peng, A. G. Stefanopoulou, *Simulation and Analysis of Transient Fuel Cell System Performance Based on a Dynamic Reactant Flow Model* , ASME International Mechanical Engineering Congress & Exhibition, New Orleans, 1(2002)
- 85.** A. Rowe, X. Li, *Journal of Power Sources* **102** 82(2001)
- 86.**J.V.C. Vargas, J.C. Ordonez, A. Bejan, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **47**, 4177(2004)
- 87.**C.-Y. Wang, *Chem. Rev.*, **104**, 4727(2004)
- 88.**Y. Zhang, M. Ouyang, Q. Lu, J. Luo, X. Li, *Applied Thermal Engineering* **24** 501 (2004)
- 89.**T. C. Jen, T. Yan, S. H. Chan, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **46** 4157 (2003)
- 90.**B. M. Eaton, *Hydrogen One dimensional, Transient Model of Heat, Mass, and Charge Transfer in Proton Exchange Membrane*, MS. Thesis, Virginia State University, Virginia, 2001
- 91.**S. Um, C.-Y. Wang, K. S. Chen, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (12) 4485(2000)
- 92.**R. Johnson, C. Morgan, D. Witmer, T. Johnson, *International Journal of Hydrogen Energy* **26** 879(2001)
- 93.**J.H. Lee, T.R. Lalk, *Modeling fuel cell stack systems*, *Journal of Power Sources* **73** 229(1998)
- 94.**J. M. Correa, F. A. Farret, J. R. Gomes, M. G. Simoes, *IEEE Transactions on Industry Applications*, **39**, 1136(2003)

95.A. Kazım, Energy Conversion and Management, **45**, 1949(2004)

96.H.-M. Jung, W.-Y. Lee, J.-S. Park, C.-S. Kim, International Journal of Hydrogen Energy **29** 945(2004)

97.J. Musser, C.Y. Wang, Heat Transfer in A Fuel Cell Engine, Proceedings of NHTC'00 34th National Heat Transfer Conference Pittsburgh, Pennsylvania, 2000