

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**DEĞİŞKEN SU KONSANTRASYONLARINDA PEM YAKIT PİLİNİN
İKİ BOYUTLU MODELLEMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nilay UNUTULMAZ**

**Anabilim Dalı : Enerji Bilim ve Teknoloji
Programı : Enerji Bilim ve Teknoloji**

ŞUBAT 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**DEĞİŞKEN SU KONSANTRASYONLARINDA PEM YAKIT PİLİNİN
İKİ BOYUTLU MODELLEMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nilay UNUTULMAZ
(301061020)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 29 Aralık 2008
Tezin Savunulduğu Tarih: 12 Ocak 2009**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Altuğ ŞİŞMAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Figen KADIRGAN (İTÜ)
Doç. Dr. Nilgün Karatepe YAVUZ (İTÜ)**

ŞUBAT 2009

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının hızla büyüyen enerji sorununun çözümüne bir nebze olsun katkıda bulunmasını ve bundan sonra yapılacak çalışmalar için de konusunda etkin bir kaynak olmasını temenni ederim.

Bu tez çalışması esnasında değerli zamanını, enerjisini, sabrını esirgemeyen, prensipli çalışmayı ve konuya hâkim olmayı kendisinden öğrendiğim tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Altuğ Şişman'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında çalışma ortamlarında güler yüzle beni misafir eden Coşkun Fırat ve Fatih Öztürk'e, bu tez çalışması boyunca gösterdikleri hoşgörölü davranışlarından dolayı her zaman desteklerini arkamda hissettiğim aileme, daima moral kaynağım olan ve okul yaşamım boyunca yanımda olan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Aralık 2008

Nilay Unutulmaz

Kimyager

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Yakıt Pilleri ve Modelleme Çalışmaları	1
1.2. Kaynak Taraması	3
1.2.1. Bir Boyutlu Modeller	3
1.2.2. İki Boyutlu Modeller	5
1.2.3. Üç Boyutlu Modeller	7
1.3. Tezin İçeriği ve Elde Edilen Temel Sonuçlar	7
2. PEM YAKIT PİLLERİ HAKKINDA TEMEL BİLGİLER	9
2.1. PEM Yakıt Pili	9
2.1.1. Pildeki Potansiyel Kayıpları	10
2.1.3. Elektrot Reaksiyonları	12
2.1.4. Butler-Volmer Eşitliği	13
2.1.5. Pil Potansiyeli	14
2.2. PEM Yakıt Pilleri ve Bileşenleri	16
2.2.1. Katalizör Tabakası	16
2.2.2. Gaz Difüzyon Tabakası	17
2.2.3. Çift Kutuplu Plakalar	17
2.2.4. Polimer Elektrolit Membran	18
3. MODELLEME YAKLAŞIMLARI	22
3.1. PEM Yakıt Pillerinde Matematiksel Modeller	22
4. MODELLEME ÇALIŞMASI	24
4.1. Modellemenin Amacı	24
4.2. Kullanılan Sabitler	25
4.3. Model Geometrisi	26
4.4. Modellemede Kullanılan Denklemler ve Sınır Şartları	27

4.4.1. Model Denklemleri	27
4.4.2. Gözenekli Ortamda Gazlar İçin Momentum Korunumu	28
4.4.3. Elektrotlarda Gazlar İçin Kütle Korunumu	29
4.4.4. Membranda Su İçin Kütle Korunumu	30
4.4.5. Membranda Protonlar İçin Yük Korunumu	32
4.4.6. Modellemede Kullanılan Yöntem	34
5. MODEL SONUÇLARI VE YORUMLAR	36
5.1. Membranda Sabit İletkenlik Kabulü	36
5.2. Membranda Su Konsantrasyonuna Bağlı Değişken İletkenlik Kabulü	42
5.3. Membranda Değişken İletkenlik ve Non-Konvektif Akı Kabulü	50
SONUÇLAR	58
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	62

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1. Yakıt pilleri türleri.....	2
Tablo 4.1. Modellemede kullanılan sabitler.....	25
Tablo 4.2. Modelin geometrik boyutları.....	27
Tablo 4.3. Standart Basınç ve referans sıcaklığında ikili difüzyon sabitleri	29
Tablo 4.4. Butler-Volmer kinetik parametreleri.....	33

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	:Yakıt pilinde polarizasyonlar.....	11
Şekil 2.2	:Yaygın kullanılan başlıca membranlar.....	19
Şekil 2.3	:Buharıyla dengedeki membran yapısı ve transfer mekanizması.....	20
Şekil 2.4	: Sıvı-dengeli membran yapısı ve taşınım mekanizması.....	21
Şekil 2.5	: Su içeriğine bağlı olarak memranda taşınım mekanizması.....	21
Şekil 4.1	: İnterdijit dağıtıcılı PEM yakıt pili.....	26
Şekil 4.2	: İnterdijit dağıtıcılı PEM yakıt pili kesiti.....	26
Şekil 4.3	: Model geometrisi şematik gösterim.....	27
Şekil 4.4	: Matematiksel modelde kullanılan ağ yapısı.....	35
Şekil 5.1	: $i = 1956 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı.....	36
Şekil 5.2	: $i = 1956 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı.....	37
Şekil 5.3	: $i = 1956 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar.....	38
Şekil 5.4	: $i = 1956 \text{ A/m}^2$ için pilde basınç dağılımı.....	38
Şekil 5.5	: $i = 1956 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen konsantrasyonu dağılımı.....	39
Şekil 5.6	: $i = 12521 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı.....	40
Şekil 5.7	: $i = 12521 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar.....	40
Şekil 5.8	: $i = 12521 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı.....	41
Şekil 5.9	: $i = 12521 \text{ A/m}^2$ için pilde basınç dağılımı.....	42
Şekil 5.10	: $i = 12521 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen konsantrasyonu dağılımı.....	42
Şekil 5.11	: $i = 765 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı.....	43
Şekil 5.12	: $i = 765 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı.....	43
Şekil 5.13	: $i = 765 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar.....	44
Şekil 5.14	: $i = 765 \text{ A/m}^2$ için membranın iletkenliği.....	45
Şekil 5.15	: $i = 765 \text{ A/m}^2$ için pilde basınç dağılımı.....	45
Şekil 5.16	: $i = 765 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen molar konsantrasyon dağılımı.....	46
Şekil 5.17	: $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı	46
Şekil 5.18	: $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı.....	47
Şekil 5.19	: $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar	48
Şekil 5.20	: $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için membranın iletkenliği.....	48
Şekil 5.21	: $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için pilde basınç dağılımı.....	49
Şekil 5.22	: $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen molar konsantrasyon dağılımı	49
Şekil 5.23	: $i = 650 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı.....	50
Şekil 5.24	: $i = 650 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı.....	51
Şekil 5.25	: $i = 650 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar.....	51
Şekil 5.26	: $i = 650 \text{ A/m}^2$ için membranın iletkenliği.....	52

Şekil 5.27 : $i = 650 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen molar konsantrasyon dağılımı.....	52
Şekil 5.28 : $i = 5780 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı.....	53
Şekil 5.29 : $i = 5780 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar.....	54
Şekil 5.30 : $i = 5780 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı.....	54
Şekil 5.31 : $i = 5780 \text{ A/m}^2$ için membranın iletkenliği.....	55
Şekil 5.32 : $i = 5780 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen molar konsantrasyon dağılımı.....	55
Şekil 5.33 : Membranda değişken ve sabit iletkenlik için pil potansiyelinin değişimi.....	56
Şekil 5.34 : Membranda değişken ve sabit iletkenlik için pildeki aktivasyon ve ohmik kayıpları.....	57

SEMBOL LİSTESİ

A	: Elektrotun aktif yüzey alanı
A	: Tafel eğrisinin eğimi
A	: Membranın alanı
a_{H2}	: Hidrojenin aktivitesi
a_{O2}	: Oksijen aktivitesi
a_w	: Suyun aktivitesi
AYP	: Alkali Yakıt Pilleri
B	: Kütle transfer kayıplarının sabiti
c	: Kütlelesel konsantrasyon
C_s	: Elektrodun yüzeyi konsantrasyonu
C_B	: Elektrod iç bölgeleri konsantrasyonu
c_w	: Suyun molar konsantrasyonu
CFD	: Bilgisayar destekli akışkanlar dinamiği
D	: Difüzyon katsayısı
D_{ij}	: İkili karışım difüzyon sabiti
D_w	: Suyun difüzyon sabiti
DMYP	: Direkt Metanollü Yakıt Pilleri
E	: Elektriksel potansiyel fark
E_m	: Membran eşdeğer ağırlığı
E_{pil}	: Pil potansiyeli
E⁰	: Gibbs enerji verilerinden hesaplanan tersinir pil potansiyeli
EKYP	: Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri
F	: Faraday sabiti
f	: Membranın şişme sabiti
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pilleri
I	: Pil akımı
i_L	: Sınır akımı
i_{0,a}	: Anottaki değişim akım yoğunluğu
i_{0,c}	: Katottaki değişim akım yoğunluğu
i_{0,a}^{ref}	: Referans koşullarda anot için referans değişim akım yoğunluğu
i_{0,c}^{ref}	: Referans koşullarda katot için referans değişim akım yoğunluğu
i₀	: Değişim akım yoğunluğu
J	: Reaktan konsantrasyon akısı
j₂	: Hidrojenin yükseltgenmesi
k	: Geçirgenlik
k_m	: Membranın iletkenliği
k_a	: Anot hız sabiti
k_c	: Katot hız sabiti
k₁	: Reaksiyon yönünde hız sabiti
KOYP	: Katı Oksitli Yakıt Pilleri
l	: Membranın uzunluğu
M_i	: Moleküler ağırlık
MEA	: Membran elektrot assembly
n	: Molar akı vektörü
n_d	: Elektro-osmotik sürücü kuvvet sabiti
n_e	: Bir mol yakıtla transfer edilen elektron sayısı

N_w : Suyun molar akısı
 p_{sat} : Suyun doyma basıncı
PEM : Proton Exchange Membran
PEMYP : Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri
PEMFC : Proton Exchange Membran Yakıt Hücresi
 r : İyonik direnç
 R : Pil bileşenlerinin toplam ohmik direnci
 R : Evrensel gaz sabiti
 T : Sıcaklık
 t_{anot} : Anot kalınlığı
 t_m : Membran kalınlığı
 t_{katot} : Katot kalınlığı
 u : Hız vektörü
 u_a : Anot-membran yüzeyinde gaz hızları
 u_c : Membran-katot yüzeyinde gaz hızları
 x : Mol kesri
 V_{acta} : Anottaki aktivasyon potansiyel kayıpları
 V_{actc} : Katottaki aktivasyon potansiyel kayıpları
 $W_{maks,pil}$: Elektrokimyasal pilin üretebileceği maksimum iş
YID : Yakıtın yüksek ısı değeri
 $[O_2]_0$: Reaktanın oksijen yüzey konsantrasyonu
 $[H_2]_0$: Reaktanın hidrojen yüzey konsantrasyonu

Yunanca Semboller

η : Gaz viskozitesi
 η_{ohm} : Ohmik Kayıplar
 η_{act} : Aktivasyon kayıpları
 α : Transfer katsayısı
 α_a^- : Anodun Anot transfer katsayısı
 α_c^- : Anodun katot transfer katsayısı
 α_a^+ : Katodun anot transfer katsayısı
 α_c^+ : Katodun katot transfer katsayısı
 δ : Difüzyon tabakasının kalınlığı
 δ : Özgül direnç
 ϵ : Gözeneklilik
 λ : Hidrasyon indeksi
 ρ_m^{dry} : Kuru membranın yoğunluğu
 ρ : Yoğunluk
 ϕ_m : Membrandaki potansiyel farkı
 γ : Proton ve oksijenin reaksiyon derecesi
 Y_{H_2} ; Y_{O_2} : Konsantrasyon parametreleri
 σ_e : Katotun potansiyel farkı

DEĞİŞKEN SU KONSANTRASYONLARINDA PEM YAKIT PİLİNİN İKİ BOYUTLU MODELLEMESİ

ÖZET

Enerjinin depolanması, taşınması ve yeniden istenilen formdaki enerjiye dönüştürülmesinde önemli avantajları barındıran hidrojen, son yıllarda en hızlı gelişen teknolojilerden biridir. Bu nedenle araştırmalar açısından da önemli bir konuyu oluşturmaktadır. Hidrojen enerjisi konusundaki araştırmaların en ağırlıklı kısmını yakıt pilleri oluşturmaktadır. Yakıt pilleri yan ürün olarak yalnızca su çıkarması, yüksek verimli ve sessiz çalışması gibi avantajlara sahiptir. Yakıt pilleri; güç santralleri, otomobiller, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları gibi farklı ölçekte güç gerektiren yerlerde kullanılabilir. Yakıt pilleri içerisinde düşük sıcaklıklarda çalışmaları ve yüksek verimleri sebebiyle en çok ilgi çekenlerden biri PEM yakıt pilleridir.

Yakıt pillerinin matematiksel modellemesi, piller üzerindeki araştırma-geliştirme çalışmalarında zaman, emek ve ekonomik açıdan tasarruf sağlayan, daha önemlisi malzeme, tasarım ve işletimde nasıl ve ne yöndeki değişimlerin yakıt pillerinin performansını istenen yönde değiştireceğini öngörerek araştırmalara önemli bir yön vermektedir.

Yapılan bu tez çalışmasında; daha önce membran için sabit su konsantrasyonu ve dolayısıyla sabit iletkenlik varsayımı altında yapılmış bir YL tez çalışması kapsamında geliştirilen 2 boyutlu PEM yakıt pili modeli, membrandaki su konsantrasyonunun değişkenliği göz önüne alınarak geliştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle literatür taraması yapılarak PEM yakıt pillerinin matematiksel modelleri ve özellikle tezin konusu olan membranda değişken su konsantrasyonlu modeller incelenmiştir. Literatürdeki bu modellerin yaklaşımları ve bu yaklaşımların modellerin kestirimleri üzerindeki etkileri de incelenerek tez çalışması için uygun bir model kurulmuştur. Kurulan matematiksel model yardımıyla membranda su dengesi üzerinde farklı etkilerin katkıları incelenmiş ve yakıt pillerindeki en önemli kayıplardan biri olan membrandaki ohmik kayıplar daha doğru bir şekilde modellenmiştir. Sonuç olarak PEM yakıt pilinin iki boyutlu ve değişken su konsantrasyonlu bir matematiksel modeli kurularak, farklı pil potansiyellerinde membranda su konsantrasyonunun iletkenliğe etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu model yardımıyla farklı çalışma gerilimleri için gaz konsantrasyonu dağılımları, difüzyon, konvektif ve elektro-osmotik akımlar, polarizasyon eğrileri ve potansiyel-akım değişimleri belirlenmiştir. Bundan sonraki tez çalışmalarında daha gelişmiş yakıt pili modellerinin geliştirilmesi için bu tez çalışmasının bir basamak oluşturması hedeflenmiştir.

2D MODELLING OF PEM FUEL CELL WITH VARIABLE WATER CONTENT IN MEMBRANE

SUMMARY

Hydrogen, which provides energy storages, energy transfer and reforming of energy, is one of the art-of-technology in recent years. In that case, it is the most important subject for researches. Studies on hydrogen energy are mostly focused on fuel cell technology. The main advantages of fuel cell are releasing of water content instead of hydrocarbons and noisless operating instead of internal combustion engines. Fuell cells can be used in a large range of product cathegory like power plants, laptops, cell phones with several power demands. PEM fuel cell is the most popular investigation area due to low temprature operating property and high efficiency characteristic.

Modelling of fuel cells provides advantages in terms of timing, workforce and economical and the most of important thing is the know-how knowlage about material, design and operating conditions which depends on fuel cell performance which rotates recent searches.

In this study, a previous 2D PEMFC modelling study which has been done with the assumption of constant water concentration in membrane and so constant conductivity has been developed with variable water content in electrolyte. A wide literature survey on the topics "PEM fuel cell modelling with variable water concentration" is performed and than effects of water concentration to conductivity with different fuell cell is reviewed in 2D modelling of PEM fuel cell. The effects of different parameters on water balance in membrane are investigated and ohmic losses which is the main loss of the fuel cell potential is modelled. As a result, a 2D mathematical model with variable water content in membrane elektrolyte is developed and for different operating potentials, effects of water content to membrane conductivity are investigated. Additionally, the distribution of gas concentrations, diffusive, convective and electro-osmotic drags, polarization curves and potential-current variation are defined fot different operation voltages with this model.

Within the results of this study, which parametric properties of PEM fuel cell is reviewed, can achive and be a referance for future studies on PEM fuel cell diagnetistics.

1. GİRİŞ

Sürdürülebilir bir yaşamın en önemli etkenlerden biri güvenli, kullanılabilir ve sağlıklı enerji üretimi yapabilmektir. Rekabetçi bir ekonomik çevrede enerji kaynaklarının sağlanması gereken gereksinimler; iklim değişimi etkileri olmayan, zehirli atıkları barındırmayan ve uzun vadede güvenilir bir enerji kaynağı olarak kullanılması gibi sıralanabilir. Ancak bu gereksinimleri sağlayamadığı takdirde ekonomik, çevresel ve toplum sağlığı açısından olumsuz etkiler yaratacaktır. Dolayısıyla, bu noktada verimli ve düşük karbon emisyonlu enerji kullanımı günümüzde büyük önem kazanmıştır. Bu duruma istinaden yenilenebilir enerjiye olan ilgi ve ivme giderek artmaktadır. Hidrojen ve elektrik kullanımı ise bunu sağlamanın etkin yollarından biri olarak gözükmektedir. Gelecek dönemde alternatif enerji kaynakları, hidrojen elde etme yolunda birer ana kaynak olarak kullanılmaya başlanacaktır. Rejenaratif hidrojen ve nükleer kaynaklardan elde edilen hidrojenler, gelecek dönemde düşük karbon emisyonlu enerji dönüşümleri için ideal birer kaynaktırlar.

Yakıt pilleri üzerinde yapılan araştırmalar; malzeme türü ve yapısı, üretimi, uygulamaları ve temel bilimsel araştırmalar olmak üzere dört ana başlık altında toplanabilir. Bunlar içersinde yakıt pillerinin modellemesi, araştırma-geliştirme çalışmalarına yön vermesi açısından özel bir öneme sahiptir. Modellemelerin sonuçları gerek malzeme ve gerekse yapısal tasarımlar üzerinde iyileştirmelerin ne şekilde yapılacağını öngörerek önemli miktarda zaman, emek ve ekonomik kazanç sağlamaktadır. Bu tez çalışmasının temel konusu ise PEM yakıt pillerinin 2 boyutlu, membrandaki su konsantrasyonun değişkenliğini izleyebilen bir matematik modelin geliştirilmesidir.

1.1. Yakıt Pilleri ve Modelleme Çalışmaları

Yakıt pili, hidrojen ve hidrojen zengin yakıtların kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Bu dönüştürme sonucunda yanma ürünü olarak sadece su ve ısı ortaya çıkmaktadır. Yakıt pilleri çevreci olması, sessiz olması, hareketli parçanın az oluşu ve bakım maliyeti gerektirmemesi gibi avantajlara sahiptir. Yakıt pilleri yaygın olarak meteoroloji istasyonları, uydular, askeri

uygulamalar gibi uzaktan kontrol edilen sistemlerde güç kaynağı olarak kullanılırlar. Ayrıca düşük kapasiteli güç istasyonları, elektrikli araçlar, yedek güç üniteleri, taşınabilir bilgisayarlar, taşınabilir şarj üniteleri ve cep telefonları yakıt pillerinin diğer uygulama alanlarıdır.

Yakıt pilleri üzerinde yapılan araştırmalar malzeme türü ve yapısı, üretimi, uygulamaları ve çalışma prensibinin temelleri olmak üzere dört başlık altında toplanabilir. Modelleme çalışmaları tasarım sırasında daha ucuz, daha iyi ve daha verimli bir yakıt pilinin belirlenmesini sağladığından üreticilere yardımcı olur. Son yıllarda yakıt pilleri üzerine yapılan çalışmaların çoğu modelleme şeklinde gerçekleşmektedir. Yakıt pillerinde modellemenin amacı, fiziksel koşulların su ve ısı kontrolüne etkisinin ve yakıt pilinin çalışma mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasıdır. Bu bağlamda model sağlam ve kesin olmalı problem çözümlerine kolaylıkla ulaşabilmelidir. Modeller kinetik parametrelerin ve kayıpların belirlenmesine olanak sağlarlar. Pilin elektriksel performansı, pil potansiyeli ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki ile karakterize edilir. Yakıt pillerinin çalışma performansı reaksiyonun gerçekleştiği malzemelerin yapısına ve çalışma sıcaklığına bağlıdır. PEM yakıt pillerinin verimini belirleyen en önemli etmenlerden biri de, iyonomerik membranlarda proton iletkenliğinin bağlı olduğu su miktarıdır. Membranın su içeriğinin belirlenmesinde elektro-osmotik akı, difüzyon ve hidrolik geçirgenlik bir arada incelenir.

Yakıt pilleri, çalışma sıcaklıklarına ya da kullanılan elektrolit tipine göre beşe ayrılırlar. Yakıt pili türleri hakkında literatürde geniş bilginin yer alması nedeniyle burada kısaca Tablo 1' de özellikleri ve temel avantajları özetlenmiştir.[1]

Tablo 1.1: Yakıt pilleri türleri

Yakıt pili tipi	DMFC	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit tipi	proton iletken polimerik	proton iletken polimerik	alkali tuz çözeltisi	sıvı fosforik asit	sıvı erimiş karbonat	seramik
Çalışma sıcaklığı (°C)	20-90	30-100	50-200	~ 200	~ 650	500-1000
İyon	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻²	O ⁻²
Güç aralığı	1-100W	1-100kW	500W-100kW	10kW-1MW	100kW-10MW+	1-10MW+
Uygulama alanları ve temel avantajları						
Taşınabilir elektronik aygıtlar	yüksek güç verimi ve hızlı deşarj					
Taşıtlar		sıfır emisyon ve yüksek verim				
CHP			verimlilik ve sağlamlık			
Dağıtım gücü üretimi, CHP					verimlilik, az emisyon ve gürültüsüz çalışma	

1.2. Kaynak Taraması

Literatürde PEM yakıt pillerinin modellenmesine ilişkin değişik boyutlu, tek veya çift fazlı farklı kanal geometrilerine sahip çok sayıda çalışma yer almaktadır. Bu tez çalışmasında yapılan kaynak araştırmasında incelenen, membranda su konsantrasyonunu konu alan makaleler ve makalelerin temel sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

1.2.1. Bir Boyutlu Modeller

PEMFC modellemelerinden en önde geleni *Springer'in* [2] izotermal, bir boyutlu ve duraylı hal modelidir. Anot katalizör tabakası ihmal edilirken katot katalizör tabakası ince aktif bir tabaka olarak kabul edilmiştir. Katotta ve membrandaki kayıpları inceleyen analitik bir yaklaşımda bulunmuştur. Bu modelde PEMFC nin çalışması sırasında membrandaki elektro-osmotik akı ve katotta reaksiyon sonucu su üretimi nedeniyle membrandaki su konsantrasyonunun arttığı belirtilmiştir. Bu konsantrasyon bileşeni sayesinde elektro-osmotik akıya ters bir difüzyon akı oluşur. Elektrotlarda gaz difüzyon tabakasındaki gaz taşınımı, elektro-osmotik akı ve geri difüzyonla membrandan su geçişi ile elektro-osmotik katsayısının membrandaki su miktarına etkisi hesaplanmıştır. Gaz difüzyon tabakasına nüfuz eden gaz, elektrotun gözenekliliği de göz önüne alındığından Bruggeman faktörü kullanılarak Stefan-Maxwell eşitliğinden hesaplanmıştır. Oluşturduğu membran modeli anotla katot arasındaki farklı su konsantrasyonlarında çalışma olanağı sağlar. Böylece membranda oluşan ohmik direncin belirlenmesine yardımcı olur. Membran-elektrot sınırlarında membrandaki su konsantrasyonu reaktan gazların nemliliğiyle ilişkilendirilmiştir. Elektrot-membran ara yüzeyinde suyun mol kesri hesaplanarak membranda su karakterinin belirlenmesinde gerekli olan sınır koşulları bulunmuştur. Membran iletkenliği ile hidrasyonu arasında deneysel bir formülle ilişki kurulmaktadır. Katalizördeki ve plakalardaki akışla oluşan bütün bir polarizasyon eğrisi modellenmiştir. Katalizör tabakasındaki ve plakalardaki gözenekliliğin azalmasıyla birlikte katotta aşırı potansiyelin ve iletim kayıplarının arttığı ortaya konmuştur.

Bernardi ve Verbrugge' un 1991'de geliştirdikleri modelde [3] elektrotlar, membran ve katalizör tabakaları ele alınarak PEM yakıt pillerinin iyileştirilmesi açısından büyük bir adım atılmıştır. Membrandaki net su akısını konu alan bir boyutlu, izotermal bir model oluşturmuşlardır. Gaz difüzyon elektrolarında gazların ve su

buharının iletiminin PEMFC verimi üzerindeki etkilerini inceleyen bir modeldir. PEM yakıt pillerinde su dengesini sağlanmasında büyük rol oynayan, giren gazların nemlendirilmesi konusunda bir çalışmadır. Membran sabit iletim özelliklerine sahip, nemliliği düzenli ve sabit olan bir bileşen olarak kabul edilmiştir. Suyun sadece sıvı fazda olduğu varsayılmış ve membrandaki su iletimi sırasında su moleküllerinin sürüklenmesi hesaba katılmamıştır. Termodinamik korunum yasalarını kullanarak oldukça kapsamlı bir model geliştirmişlerdir. 4 ana denklem kullanılmıştır:

1. Parçacık difüzyonunu açıklayan Stefan-Maxwell eşitliği
2. Birinci dereceden reaksiyon kinetiğini açıklayan Butler-Volmer eşitliği
3. Membrandaki proton akısını açıklayan Nernst-Planck eşitliği
4. Membrandaki suyun hızını hesaplayan Schlögl eşitliği.

Anot ve katot reaksiyonları sırasında meydana gelen aktivasyon kayıpları, membran ve elektrotlardaki ohmik kayıpları incelenmiştir. Ancak polarizasyon eğrisindeki konsantrasyon kayıpları hesaplanmamıştır. Modelin sonucunda difüzyonla ve buna ters yönde gerçekleşen elektro-osmotik akıyla MEA'da oluşan basınç farkından dolayı elektrotlarda ve membranda geçirgenliğin azaldığı ortaya konmuştur. Buna göre katotla anot arasındaki basınç farkının artırılmasıyla ters difüzyon artar. Diğer bir önemli sonuç olarak da elektrotlardaki gözenek hacminin %20' den fazla olması gerektiği ortaya konmuştur. Farklı akım yoğunluklarında katalizör tabakasının etkinliği incelenmiş ve yüksek akım yoğunluklarında katalizörden ancak %10 oranında faydalandığı bulunmuştur.

Zawodzinski, [4] 30 °C de su buharının çeşitli perflorosülfonik asit membranlarda tutunabilmesinin membran aktivitesine bağlı olduğu ortaya koymuştur. Farklı PFSA membranların farklı su içerebildikleri sonucuna varılmıştır. Molar ağırlıklarına bağlı olarak kuru ağırlıklarının yüzdesi oranında su alabilirler. Su molekülü sayısının sülfonat grubu sayısına oranı "su alış oranı" olarak tanımlanmıştır. En yüksek aktiviteye sahip membranların hidrofobik yapıdaki iyonomerler olduğu ortaya konmuştur.

Fales [5]; elektro-osmotik akı ve hidrolik geçirgenlik üzerine çok basit bir model oluşturmuştur.

Verbrugge ve Hill [6], PEM yakıt pillerinde su dağılımı üzerine gelişmiş modeller kurmuşlardır. Bu modellerde membran yapısı sulu çözelti olarak kabul edilmiştir.

Baschuk ve Li [7], tarafından kurulan bir boyutlu modelde PEMFC' nin çalışma koşulları ve verimi incelenmiştir. Membran elektrolitte, katot katalizör tabakasında ve akış kanallarında meydana gelen tüm elektrokimyasal ve fiziksel reaksiyonlar

incelenmiştir. Modelin en önemli özelliği, katot katalizör tabakasında farklı miktarlardaki su akışı ile oluşan etkiler incelenmiştir. Modeldeki sonuçlar ve polarizasyon eğrileri deneysel sonuçlarla bire bir ölçülmektedir.

Fuller ve Newman [8], akış yönünde bir boyutlu ısı transferi ve membranda kütle transferiyle birlikte iki boyutlu termal bir PEMFC modeli geliştirmişlerdir. Yoğunlaştırılmış çözümleri teorisini uygulayarak, iletimi gaz kanalları boyunca belli bir nokta için çözümler tüm MEA boyunca entegre etmişlerdir. Pil boyunca gaz difüzyonları dışında gaz bileşimi düzenli kabul edilmiştir. Analizler hem izotermal hem de non-izotermal koşullar altında yapılmıştır. Membranla gaz faz arasındaki su dengesi ile ısı ve su yönetimi ilişkilendirilmiştir. Hücreden ısının uzaklaşmasının PEMFC' nin çalışmasında kritik bir parametre olduğu ortaya konmuştur.

1.2.2. İki Boyutlu Modeller

Djilali ve Singh [9]; PEMFC' lerdeki iletimin anlaşılabilmesi için ısı ve su yönetiminin ele alındığı bir model kurmuşlardır. Bu çalışmada daha önceki iki boyutlu modellerde ihmal edilen etkiler de göz önüne alınmıştır. Nemlendirilmiş yakıtın (H_2 , CO_2 ve $H_2O_{(g)}$) ile oksidasyon gazlarının (O_2 , N_2 ve $H_2O_{(g)}$) elektrotların gözeneklerine girişi ile suyun elektrotlara ve membrana hem konvektif hem de elektro-osmotik iletimi hesaplanmıştır. Termodinamik açıdan denge konumunda potansiyel Nernst denklemiyle hesaplanmıştır. Reaksiyon kinetiği içinse Butler-Volmer eşitliği kullanılmıştır. Diferansiyel eşitliklerin çözümü sonlu hacim yöntemiyle hesaplanmıştır. Model deneysel verilerle ölçülmekte olup bir ve iki boyutlu izotermal haller için nümerik simülasyonlar yapılmıştır. Katotta potansiyel kayıplarının yükseltgenme reaksiyonlarının yavaş olmasından kaynaklandığı ve her akım yoğunluğunda gerçekleştiği ortaya konmuştur. Modelin iki boyutlu olmasının su yönetiminin açıklanmasında ve pil veriminin belirlenmesinde faydalı olduğu belirtilmiştir. Bu doğrultuda anot ve katot su akıları, gaz kanalları boyunca çeşitli karakterlerde olduğu bulunmuştur. Akıların düzenlerinin ve elektrot gözeneklerinin pil verimi üzerindeki etkileri tartışılmıştır.

Chen' in iki boyutlu modelinde [10] akış kanalları ile difüzyon tabakasının gözenekliliği ve geometrisi ele alınmıştır. Reaktanların akış kanallarından gaz difüzyon tabakalarına geçişleri ve bunun pil verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kanalların genişliğinin, kanal sayısının, gözenekliliğinin ve katalizör tabakasının yüzey aşırı potansiyelinin akım yoğunluğuna etkileri hesaplanmıştır. Pil veriminin bulunması için üretilen potansiyel ile akım yoğunluğu eğrileri hazırlanmıştır. Kanal

genişliği, sayısı ve difüzyon tabakasının gözenekliliğinin arttırılması sonucunda daha iyi pil verimi alınabileceği ortaya konmuştur.

Siegel'in kararlı haldeki ayrıntılı modeli [11] iki boyutlu olup elektrot gözeneklerinde su taşınımı incelenmiştir. Gazların ve protonların taşınımı, enerji transferi ve iyon iletken membranlarda su iletimi ele alınmıştır. Elektrokimyasal kinetik, hız denklemlerinin aglomerat katalizör tabakası yapısına uyarlanmasıyla modellenmiştir. MEA için bazı fiziksel özellikler deneysel olarak tespit edilmiş ve modelde sunulmuştur. Bu sonuçlarla hesaplanan model sonuçları kıyaslanmıştır. Polimer elektrolitte ve pilin gözenekli bileşenlerinde su iletiminin önemi ortaya konmuştur.

Gurau, [12] PEM yakıt pillerinde ilk defa hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD)'ni kullanmıştır. Akış kanallarını da ele alan bütün bir yakıt pili için iki boyutlu, tek fazlı, duyarlı halde nonizotermal bir model oluşturmuştur. Membran, katalizör ve difüzyon tabakasında konvektif akıyı da dikkate alarak sıvı suyun davranışı incelemiştir. Gaz akış kanalları boyunca Navier-Stokes denklemlerini kullanmıştır. Verimi etkileyen gaz difüzyon tabakasının gözenekliliğini, gaz kanallarındaki havanın akış oranını ve sıcaklık parametrelerini incelemiştir. Pilin alışma koşulundaki akım yoğunluğunda, katodun gaz kanallarıyla gaz difüzyon tabakasında oksijenin farklı konsantrasyonları için hesaplamalar yapılmıştır. Sonucunda lineer olmayan bir dağılımla karşılaşılmıştır.

Nguyen and White, [13] PEM yakıt pilinde MEA ve akış kanallarındaki su ve ısı yönetimini incelemek amacıyla deneysel verilerin de kullanıldığı duyarlı halde, non-izotermal, iki fazlı bir model geliştirmişlerdir. Su konsantrasyonu, sıcaklık, kısmi basınç ve akış kanalları boyunca akım yoğunluğu, oksijen reaksiyonlarındaki potansiyel kayıpları ve hücre verimi incelenmiştir. Sıvı suyun çok küçük zerreler halinde olduğu kabul edilip reaktanların bu su nedeniyle tıkanması ihmal edilmiştir. Membranda yalnızca elektro-osmotik akıyla difüzyon akısını dikkate alıp konvektif akı ihmal edilmiştir. Gaz kanalları boyunca katı fazdan gaz faza ısı geçişi incelenmiştir. Modelde elektrotların, iletken plakaların ve membranın sıcaklıkları, katıların yüksek ısı geçirgenliğinden dolayı düzenli kabul edilmiştir. Modele girilen akım değerine karşılık pil potansiyeli ve kayıpları incelenmiştir. Bu çalışmanın en önemli sonucu, özellikle suyun difüzyonun membranın nemlendirilmesinde yetersiz kaldığı yüksek akım yoğunluklarında ohmik kayıpların azaltılması için giriş gazlarının nemlendirilmesinin gerektiğidir.

1.2.3. Üç Boyutlu Modeller

Um [14], Gurau' nun CFD modeline benzer bir model oluşturmuştur. Modelde gaz difüzyon tabakasıyla katalizör tabakasının ara yüzeyindeki oksijenin durumunu dikkate almıştır. Burada sıvı fazla gaz faz arasındaki oksijen konsantrasyon farkını Henry yasasıyla hesaplamıştır. Hidrojenin nemlendirilmesiyle polarizasyonun azalması ve reformasyon gazı kullanımıyla hücre potansiyelinin azaldığı ortaya konmuştur.

Um ve Wang [15], üç boyutlu CFD hesaplamalı yakıt pili dinamiği modelini kurmuşlardır. Düz ve çapraz akış kanalları için kütle transferiyle elektrokimyasal kinetik incelenmiştir. Ayrıca MEA için ayrıntılı bir modeldir. Çeşitli iletim özellikleri ve çeşitli reaksiyon hızları için membranda su iletimi ile katalizör tabakası için iyonik direnç hesaplanmıştır. Çapraz akış kanallarında iletimin kuvvetlendiği, oksijenin katalizör tabakasına transferinin ve buradan suyun uzaklaşmasının arttığı ve böylece yüksek kütle transferinin meydana geldiği ortaya konmuştur. Tüm bu sebeplerden dolayı düz akış kanallarında akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Berning [16], sıcaklığa bağlı üç boyutlu kapsamlı bir model geliştirmiştir. Gaz akış kanalları ve MEA'yı ele alan bütün bir pil modelidir. Faz değişimiyle birlikte tüm transferler modelde hesaplanmıştır. Bir CFD modeli olup reaktan konsantrasyonlarının, akım yoğunluklarının, sıcaklık ve su akılarının anlaşılmasına yönelik bir çalışmadır. Sonuçlar pil boyunca önemli bir sıcaklık gradyanının var olduğunu, MEA' da sıcaklık farkının birkaç K olduğunu ortaya koymuştur.

Dutta' nın üç boyutlu nümerik modelinde [17], parçalı akış kanallarına sahip bir yakıt pilindeki kütle transferi incelenmiştir. Navier- Stokes eşitlikleri çeşitli yük karışımları için çözülmüştür. Elektrokimyasal reaksiyonlar kontrol hacimleri içerisinde kütle, kaynak veya batık terimi olarak modellenmiştir. Anot ve katot kanallarındaki akış ile MEA daki tüketimi ilişkilendirmiştir. Su iletiminin elektro-osmotik akı ve difüzyonla gerçekleştiği kabul edilmiştir. Sonucunda düz akış kanallarında basınç azalmasının gerçek değerlerinden daha düşük bulunmuştur.

1.3. Tezin İçeriği ve Elde Edilen Temel Sonuçlar

Bu tezde anot tarafından nemlendirilmiş saf hidrojenin, katot tarafından da havanın beslendiği çapraz akışlı PEM yakıt pilinin izotermal, tek fazlı ve duraylı hal koşulunda iki boyutlu matematiksel bir modeli geliştirilmiştir. Model geometrisi anot, polimer elektrolit membran ve katot kısımlarından oluşmaktadır. Modelin

özmlenmesinde gözenekli elektrotlarda ve membranda basınca dağılımı için Darcy Yasası, katot tarafında oksijenin ve suyun kütle kesirleriyle, anot tarafında hidrojenin kütle kesrinin dağılımı için Maxwell-Stefan difüzyon ve konveksiyon denklemi, membranda kütle transferinde ise konvektif akıyla Fick difüzyonunun birlikte kullanıldığı ve elektro-osmotik akıyı da gözönüne alan Nernst – Planck eğitliği, ve son olarak da membranda yk korunumu denklemleri kullanılmığtır.

Yapılan alığma sonucunda;

- PEM yakıt pillerinin duraylı haldeki davranığlarını incelemekte kullanılabilecek ve membranda su konsantrasyonunun değiğkenliğini gözönüne alan 2 boyutlu izotermal bir matematiksel model kurulmuğtur.
- Membranda su konsantrasyonunu belirleyen difzif, konvektif ve elektro-osmotik su akılarının katkıları yüksek ve dğk akım yoğunluklarında incelenmiğtir.
- Dğk akım yoğunluğunda membran iletkenliğinin su konsantrasyonuna bağlı olduğu gözönüne alındığında iletkenliğin, su konsantrasyonundan bağımsız olduğu kabulüne dayanan model sonuçlarından daha dğk öngörüldüğü gsterilmiğtir.
- Farklı akım yoğunluğu koğullarında membrandaki su konsantrasyonu ve proton iletkenliğinin nasıl değiğtiği incelenmiğtir.
- Anot ve katotdaki su konsantrasyonu, ayrıca anotta hidrojen ve katotda oksijen konsantrasyonları ile anot ve katotdaki basınç dağılımları incelenmiğ ve sonuçların literatürle uyumlu olduğu grlmğtir.

2. PEM YAKIT PİLLERİ HAKKINDA TEMEL BİLGİLER

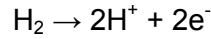
2.1. PEM Yakıt Pili

PEM yakıt pilleri hidrojeni ve oksijeni katalitik bir elektrokimyasal reaksiyonda kullanarak elektrik üreten enerji dönüştürücüleridir. Reaksiyon sonucunda ayrıca ısı ve su açığa çıkar.

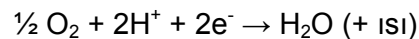
Bu modelde sadece PEM yakıt pilinin izotermal koşullarda kütle transferi üzerinde durulup ısı transferi incelenmemiştir. Katalizör tabakalarında hidrojenin ve oksijenin tüketimi ve katottaki katalizör tabakasında meydana gelen indirgenme reaksiyonu sonucu oluşan su hesaplanmıştır.

PEM yakıt pilinin çalışması sırasında şu transferler gerçekleşmektedir:

- Nemlendirilmiş hidrojen yakıtı karışımının (H_2 , H_2O) anot kanallarına akışı;
- Hidrojenin anodun gözenekli gaz difüzyon tabakası boyunca difüzyonu;
- Katalizörün anot tarafında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon ile hidrojenin yükseltgenmesi;



- Elektronların kullanılabilir elektrik gücü sağlayarak dış akımla akışı ve bu esnada protonların da membrandan katot tarafına geçmeleri;
- Havanın katot kanallarından girişi;
- Oksijenin katottaki gözenekli gaz difüzyon tabakası boyunca difüzyonu;
- Katotta katalizör tabakasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon ile oksijenin indirgenerek suyun ve ısının açığa çıkması.



Yakıt pillerinde reaktanların kimyasal enerjisinin çoğu ürünlerin sıcaklığının artışına neden olmadan elektrik enerjisine dönüştürülür. Bu nedenle elektrokimyasal piller maksimum işin sistemdeki en yüksek sıcaklığa bağlı olduğu Carnot çevrimiyle kıyaslanamazlar. Ancak elektrokimyasal pilin üretebileceği maksimum iş, elektriksel

yüklerinin bir gerilim boyunca hareketinden ileri gelir ve bu gerilim reaktan ve ürünlerin Gibbs serbest enerjisindeki değişime eşittir.

$$W_{maks,pil} = -\Delta G \quad (2.1)$$

E elektriksel potansiyel farkıyla $n_e F$ yüklü elektron hareketinden kaynaklanan iş;

$$W_{pil} = n_e F E \quad (2.2)$$

n_e , bir mol yakıtla transfer edilen elektron sayısını ; F , bir mol elektronla taşınan yük olan Faraday sayısını ifade etmektedir. Isı makineleri ile elektrokimyasal piller arasında bir ilişki kurulacak olursa, birinci yasa verimi kullanılır. Yakıtın yüksek ısı değeri (YID),

$$\eta_{tm} = \frac{W_{pil}}{YID} = \frac{n_e F E^0}{YID} \quad (2.3)$$

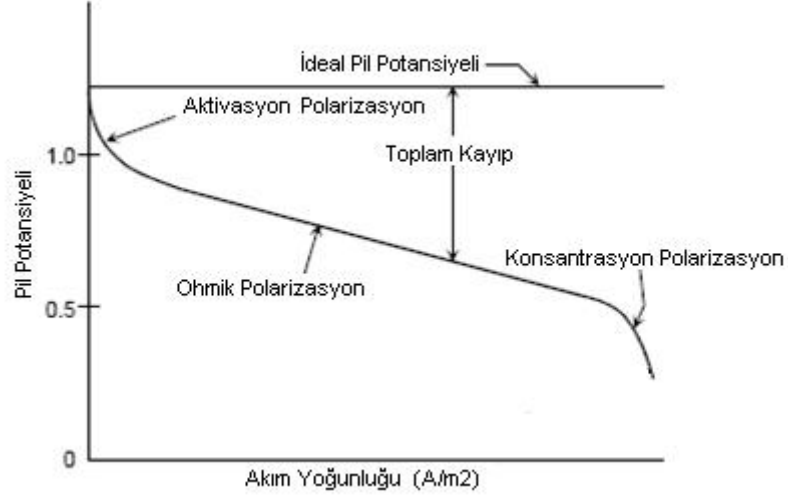
E^0 , Gibbs enerji verilerinden hesaplanan tersinir pil potansiyelidir. Örneğin H_2-O_2 yakıt pili için $E^0 = +1,23 V$ ve maksimum termal verim $25^\circ C$, $1 atm'$ de

$$\eta_{tm} = 2 \times 96,485 \times 1,23 / 285,840 = 0,83 \quad (2.4)$$

olur. Yakıt pilinde çalışma sıcaklığı artarsa reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi azalır ve böylece pilden elde edilen maksimum iş azalır. Teorik olarak $950 K$ altındaki sıcaklıklarda hidrojen yakıt pili reaktanlarının kimyasal enerjisinin çoğunu yüksek verimle işe dönüştürürken, $950 K$ üzerindeki sıcaklıklarda içten yanmalı bir sistem daha fazla iş üretir.

2.1.1. Pildeki Potansiyel Kayıpları

Bir pilden akım geçtiği sürece tersinmez kayıplar sebebiyle elektriksel potansiyel düşer ve meydana gelen kayıplara "polarizasyon" denir. Yakıt pillerinde ohmik, aktivasyon ve konsantrasyon olmak üzere üç çeşit polarizasyon **Şekil 2.1'** de gösterilmiştir.



Şekil 2-1 Yakıt pilinde polarizasyonlar

Yakıt pilinin pil potansiyeline karşılık akım yoğunluğu eğrisindeki karakteristik özellikler farklı türden kayıpların tanımlanmasına olanak sağlar.

2.1.1.1. Ohmik Kayıplar

Dış devreden elektronların akması ve elektrolitten iyonların göçü sırasında meydana gelen kayıplardır.

$$\eta_{ohm} = I \cdot R \quad (2.5)$$

I , pil akımını; R ise pil bileşenlerinin toplam ohmik direncini ifade etmektedir. Elektronik direnç, yakıt pilinin elektrot, MEA ve katalizör tabakalarında gerçekleşirken, iyonik direnç protonun taşındığı membran elektrolit ve katalizör tabakalarında meydana gelir.

Yüksek iletkenlikli ve çift kutuplu plakaların, elektrotların ve elektrik iletim malzemelerinin kullanılması, uygun tasarım, elektrolit kayıplarının en az olduğu membran seçimiyle ohmik kayıplar azaltılabilir. [21]

2.1.1.2. Aktivasyon Kayıpları

Elektrot kinetiğindeki aksaklıklar nedeniyle elektrot yüzeyindeki reaksiyon hızının yavaş olmasından ileri gelen kayıplardır. Reaktanların ve ürünlerin adsorpsiyon ve desorpsiyonu aşaması ile elektrot-membran ara yüzeyini geçişi sırasında gerçekleşir. Genellikle Tafel eşitliği ile açıklanır.

$$\eta_{akt} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.6)$$

α , transfer katsayısını; i_0 değişim akım yoğunluğunu ifade etmektedir.

$$\eta_{akt} = a + b \log i \quad (2.7)$$

$$a = (-2,3RT/\alpha nF) \log i_0 \quad (2.8)$$

$$b = 2,3RT/\alpha nF \quad (2.9)$$

Çalışma sıcaklığının artırılması, etkin katalizör kullanımı, elektrot pürüzlülüğünün artırılması, reaktan konsantrasyonunun ve basıncın belirli ölçüde artırılması pildeki aktivasyon kayıplarını azaltır. [19,21]

2.1.1.3. Konsantrasyon Kayıpları

Pilin yüksek akım yoğunluklarındaki yüksek reaksiyon hızlarında meydana gelir. Elektrodun yüzeyi (C_S) ile iç bölgeleri (C_B) arasında bir konsantrasyon farkı oluşur. Yüksek akımlarda çok etkilidir. Elektrot yüzeyine reaktanların transferi, gözeneklerdeki difüzyon ve reaktanların çok hızlı tüketilmesi nedeniyle bir dirençle karşılaşır. Kütle transferi Fick'in birinci difüzyon yasasıyla açıklanır.

$$i = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot (C_B - C_S)}{\delta} \quad (2.10)$$

D , difüzyon katsayısını; δ , difüzyon tabakasının kalınlığını ifade etmektedir. Sınır akım, i_L , reaktanların elektrot yüzeyinde en yüksek iletim hızına ulaştıkları ve tamamının tükendiği noktada ölçülür. ($C_S = 0$)

$$i_L = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot C_B}{\delta} \quad (2.11)$$

Konsantrasyon polarizasyonu $C_S = C_B$ denge potansiyeli ile $C_S < C_B$ koşulundaki denge potansiyeli arasındaki farktır. Nernst eşitliği ile aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\eta_{kons} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_B} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.12)$$

2.1.2. Elektrot Reaksiyonları

Bir elektrotta daima indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonu için,

$$I = nAFj \quad (2.13)$$

I , akımı; A , elektrotun aktif yüzey alanını; F , Faraday sabitini; j , reaktan konsantrasyon akısını ifade etmektedir. Daha genel yazılırsa, yüzey alanı olmadan akım yoğunluğu, i ($A \text{ cm}^{-2}$), cinsinden ifade edilebilir.

$$i = nFj \quad (2.14)$$

Akım, elektrot yüzeyinde elektron kaybı veya kazanımıyla gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon sonucunda reaktanlardan üretilir. Konsantrasyon akısı, reaktanların yüzey konsantrasyonlarının dönüşüm hızına bağlıdır. PEM yakıt pilinde oksijenin indirgenmesiyle oluşan akı;

$$j_1 = k_1[O_2]_0 \quad (2.15)$$

$[O_2]_0$, reaktanın yüzey konsantrasyonunu; k_1 , reaksiyon yönünde hız sabitini ifade etmektedir. Bunun tam tersi olarak, hidrojenin yükseltgenmesi,

$$j_2 = k_2[H_2]_0 \quad (2.16)$$

olur. $[H_2]_0$, reaktanın yüzey konsantrasyonunu; k_2 , reaksiyon yönünde hız sabitini ifade etmektedir. Net akı ise bu ikisinin farkına eşittir.

$$j = j_1 - j_2 \quad (2.17)$$

Elektrotlardaki net akı yoğunluğu ise,

$$i = n(Fk_1[O_2]_0 - Fk_2[H_2]_0) \quad (2.18)$$

olarak tanımlanır.

2.1.3. Butler-Volmer Eşitliği

Polarizasyon, gerçek gerilim ile tersinir gerilim arasındaki farktır.

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_{\text{ter}} \quad (2.19)$$

PEM yakıt pili için hidrojenin yükseltgenmesinin gerçekleştiği anotta tersinir potansiyel 0 V' tur. Oksijenin indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği katotta tersinir potansiyel 25°C' de +1,23 V' un altındadır.

Bir elektrot denge halindeyken tersinir potansiyelini veriyorsa, polarizasyonun ve dış akımın her ikisi de sıfırdır. Bu şart altında değişim akım yoğunluğu, i_0 , her iki tarafa da eşit miktarda akan akım olarak tanımlanır.

$$nF[O_2]_0k_{0,1} = nF[H_2]_0k_{0,2} \equiv i_0 [A/cm^2] \quad (2.20)$$

Akım yoğunluğu en son haliyle yazılacak olursa,

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{-n\beta F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n[1-\beta]F\eta}{RT}\right) \right] \quad (2.21)$$

“Butler-Volmer” eşitliği elde edilir. β elektrodun transfer katsayısını ifade etmektedir.

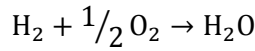
Bir elektrokimyasal reaksiyon için en genel ifadedir. Sağ terim yükseltgenme bileşeni, sol terim ise indirgenme bileşenidir.

2.1.4. Pil Potansiyeli

Potansiyel kayıpların toplamı ile tersinir pil potansiyeli arasındaki fark gerçek pil potansiyelini verir. Pil potansiyeli, E_{pil} , akım yoğunluğu, i cinsinden yazılırsa,

$$E_{pil} = E - ir - A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) + B \ln\left(1 - \frac{i}{i_l}\right) \quad (2.22)$$

E , tersinir açık akım potansiyelini, r , pil bileşenlerinin toplam ohmik direncini, A , akım yoğunluğunun logaritması cinsinden potansiyel kayıplarını ifade eden Tafel eğrisinin eğimini, B , kütle transfer kayıplarının sabitini ve i_0 ile i_l de sırasıyla değişim akım yoğunluğu ile limit akım yoğunluğunu ifade eder.



Reaksiyonu için E , tersinir pil potansiyeli Gibbs serbest enerjisi değişiminden hesaplanır.

$$dG = -n_e FE \quad (2.23)$$

Aynı şekilde referans değerler için de yazılırsa,

$$\Delta G^0 = -n_e FE^0 \quad (2.24)$$

$$dG = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (2.25)$$

$$-n_e FE = -n_e FE^0 + RT \ln Q \quad (2.26)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln Q \quad (2.27)$$

Bu eşitlik "Nernst eşitliği" olarak adlandırılır [18]. E^0 , standart basınçtaki elektro motor kuvvetini (emf), R , evrensel gaz sabitini, T , sıcaklığı, F , Faraday sabitini ifade eder ve $Q = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$ a eşittir. İdeal gazlar için aktivite, $a=p/p^0$ olup gazın kısmi basıncının standart basınca oranıdır. Dolayısıyla Nernst eşitliği;

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}}{a_w} \quad (2.28)$$

olarak da yazılabilir. a_{H_2} , a_{O_2} , a_w , sırasıyla hidrojen, oksijen ve suyun aktivitelerini temsil eder.

Pil potansiyeli, E_{pil} , denkleminin ikinci teriminde yer alan r , pil bileşenlerinin toplam ohmik direnci olup, elektrotlar, akış kanalları ile membrandaki iyonik kayıplar ve pil bileşenleri arasındaki iletim dirençlerinden oluşur. İdeal bir polimer membran, yalnızca protonlara yüksek iletkenlik özelliği göstermesine rağmen gerçek bir yakıt pilinde her zaman az da olsa diğer taneciklerinde transferini gerçekleştirir. Hidrojen moleküllerinin anottan katoda membrandan geçerek difüze olmasıyla yakıt geçişi

gerçekleşir. Aynı zamanda az miktarda da olsa bir kısım elektron aynı yolla katoda ulaşır. Bu olayı da iç akım adı verilir. Bu nedenlerden dolayı da pilin elektriksel akım yoğunluğu azalır.

Pil potansiyeli, E_{pil} , denkleminin üçüncü terimi, elektrot membran ara yüzeyindeki zıt yüklerden kaynaklanan aktivasyon kayıplarını ifade eder. Yarı pil elektrokimyasal reaksiyonun oranı, proton iletken membran ile elektron iletken elektrot arasındaki yük yoğunluğuna bağlıdır. e^- ve p^+ iyonlarının elektrot-elektrolit ara yüzeyinde toplanmasıyla elektriksel potansiyel oluşur. Elektrokimyasal reaksiyonun tamamlanabilmesi için bu yüklerin ara yüzey farkını yenmesi amacıyla aktivasyon kayıplarını oluşturan elektriksel bir iş yapılır. 1905 yılında Tafel aktivasyon kayıplarının akım yoğunluğunun logaritmasına bağlı olduğunu bulmuştur. Buna bağlı olarak yarı pil reaksiyonları gerçekte tersinirdir ve elektronlar sürekli olarak ters akarak elektrot-elektrolit ara yüzeyinden geçerler. Bu nedenle değişim akım yoğunluğu, i_0 , açık devre akımı olduğu sürece oluşur. [19-22]

Pil potansiyeli, E_{pil} , denkleminin son terimi pilin çalışması süresince, reaktanların tüketilmesi sırasındaki akış dirençlerinden kaynaklanan konsantrasyon potansiyel kayıplarından ileri gelir. Hidrojenin basıncının P_1 'den P_2 'ye değişiminden kaynaklanan bir potansiyel değişimi olacağından,

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.29)$$

Hidrojenin tam verim ile kullanıldığında elde edilen akım limit akım yoğunluğu, i_l , olup, bu noktada anot katalizör tabakasında hidrojen kısmi basıncı sifıra eşit olur. P_1 'in akım yoğunluğunun sifıra eşit olduğu andaki basınç olduğu ve basıncın artan akım yoğunluğu ile lineer olarak azaldığı kabul edilirse, P_2 herhangi bir akım yoğunluğundaki basınç olarak,

$$P_2 = P_1 \left(1 - \frac{i}{i_0} \right) \quad (2.30)$$

yazılabilir. Yukarıdaki iki eşitlikten hidrojenin kısmi basıncından azalmasından ileri gelen potansiyel farkı,

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_0} \right) \quad (2.31)$$

olarak yazılabilir ve $\frac{RT}{2F}$ oranı pil potansiyeli denkleminde B sabit sayısı ile ifade edilirse konsantrasyon potansiyel kayıpları ifadesi elde edilir.

2.2. PEM Yakıt Pilleri ve Bileşenleri

2.2.1. Katalizör Tabakası

Elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği yerdir. Gazlar, elektronlar ve protonlar bu katalizör tabakasından geçerken reaksiyona girerler. Reaksiyon alanı membran yüzeyinin pürüzlülüğüyle, katalizör tanecik boyutunun küçültülmesiyle ve iyonomerin katalizör tabakasına katılmasıyla artırılabilir.

PEM yakıt pilinde yaygın olarak kullanılan katalizör platindir. PEM yakıt pilinin geçmiş dönemlerdeki çalışmalarında 28 mg cm^{-2} platin kullanılırken, platinin yüksek maliyetinden dolayı doksanların sonlarında $0.3-0.4 \text{ mg cm}^{-2}$ platin kullanılmaya başlanmıştır. Katalizörde ağırlığın aksine etkin olan yüzey alanıdır. Örneğin 40 nm^2 yi bulan karbon tozları ile 4 nm veya daha küçük çaplı platin parçacıklarının bir arada kullanılması ile yüksek mezogözenekli ($> 75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) katalizör tabakası oluşturulur. Elektrokatalizör tabakasında, reaktan gaz geçirgenliği ve proton transfer oranından kaynaklanan pil potansiyel kayıplarının azaltılması amacı ile bu tabaka oldukça ince tasarlanmalıdır. Aynı zamanda metal aktif yüzey alanı artırılmalı ve kullanılan platin taneciklerinin boyutu olabildiğince küçültülmelidir.

Katalizörün aktif yüzey alanı PFSA iyonomerlerinin katılması ile önemli ölçüde artırılır. Genellikle bu işlem için ağırlıkça %30 iyonomer kullanılır. Katalizör tabakasının hazırlanması ve membran ile birleştirilmesi için iki yol vardır. Membran ve katalizör bileşimine MEA adı verilir. Bir MEA hazırlamanın birinci yolu, bir katalizör tabakasının gözenekli gaz difüzyon tabakasına biriktirilip membrana sıcak preslenmesidir. İkinci yol ise, katalizör tabakasının direkt veya endirekt membrana uygulanmasıdır. Bu işlem sonunda üç yüzlü MEA veya katalizlenmiş MEA denen yapı elde edilir. Diğer bir adım olarak gözenekli substrat daha sonradan eklenebilir. Bu işlem sonunda beş yüzlü MEA elde edilir.

Serpme, spreyleme, püskürtme, boyama, elektro çökme, evaporatif çökme, aşılama indirgenmesi gibi pek çok yöntemle katalizör tabakası gözenekli substrata veya membrana çkatılır. Geçmiş dönemlerde yapılan çalışmalarda elektro katalizör olarak platin dışında alternatif yoktu. Son dönemlerde ise platin bazlı metal alaşımlar (PtCr, PtZr, PtTi, v.b) PEM yakıt pillerinde kullanılmaya başlanmıştır. Karbon siyahı üzerine hazırlanmış platin alaşımlı elektrokatalizörler, saf platin katalizör kıyasla 25 mV ' luk performans artışı sunarlar. Bu konuda yapılan araştırmalar asitli ortamda hidrojen indirgenmesi için gerekli elektrokatalizör yapıları üzerine olup, platinden daha yüksek aktiviteye sahip ve daha kararlı malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlarlar.

2.2.2. Gaz Difüzyon Tabakası

PEM yakıt pillerinde gaz difüzyon elektrotlar çok önemli bir role sahiptirler. Gözenekli gaz difüzyon tabakası reaktanların katalizör tabakasına difüze olmalarını sağlar. Genellikle 100-300 µm kalınlığında olup 0.1 µm ile 0.5 µm çapında gözenek yapısına sahiptir. [19,21]

Karbonfiber kağıtları, iplik ve dokumaları gibi karbon fiber bazlı malzemeler gaz difüzyon tabakası için en uygun malzeme tipleridir. Difüzyon tabakaları genellikle içinde su barındırmayacak biçimde hidrofobiktir. Bu özellikler için %5-30 PTFE çözeltisine daldırılıp simterlenmiş gaz difüzyon tabakası kullanılmaktadır. Ayrıca katalizör tabakası ara yüzeyi kaplama ile veya mikro gözenekli bir yapı ile gaz difüzyon tabakasıyla birleştirilir. Bu yöntem ile daha iyi bir elektrik iletimi ve gaz difüzyon tabakasından su transferi sağlanır.

Gaz difüzyon tabakasının sahip olması gereken özellikler:

- Hem reaktan gazların hem de reaksiyon ürünü olan suyun akışına izin verecek kadar gözenekli yapıya sahip olmalıdır.
- Hem elektirksel hem de termal iletkenliğe sahip olmalıdır.
- Gaz tabakası gözeneklerinin boyutu, katalizör tabakasının küçük tanecik boyutundan çok büyük olmamalıdır.
- Esnek MEA' yı destekleyebilecek rijit yapıya sahip olmalıdır.

2.2.3. Çift Kutuplu Plakalar

Çift kutuplu plakalar pilleri elektriksel olarak seri bağlarlar. Bu nedenle yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdırlar. Yaygın olarak kullanılan grafit kompozit çift kutuplu plakalar iletkenliği 50-200 S cm⁻² arasındadır. Saf grafitin iletkenliği 680 S cm⁻² iken metal plakalar bunun birkaç kat büyüklüğü iletkenlik gösterirler. Ayrıca çift kutuplu plakalar, seri bağlı pillerdeki gazları ayırırlar; bu nedenle gaz geçirgen özelliğe sahip olmalıdırlar. Pil içersinde yapısal destek sağlarlar. Pil koşullarına dayanıklı olup termal iletken olma şartı ile hafif olmaları da gerekmektedir. Akış kanallarını barındırdıklarından dolayı kolay işlenebilir olmalıdırlar. Pahalı malzemelerden yapılmış olmamalı, aynı zamanda üretim proseslerinin de düşük maliyetli olması gerekir.

Genellikle PEM yakıt pilinde çift kutuplu plakalar için iki grup malzeme kullanılır. Bunlar grafit kompozit ve metallerdir. Bu malzemelerin pH 2-3 asitli ortamında korozyona ve 60-80 °C sıcaklığa dayanıklı olması gerekir. Alüminyum, titanyum ve

nikel gibi metaller yakıt pili içinde korozyona uğrayıp iyonlarının, membrana difuze olması ile iyon iletkenliğini azaltırlar ve pilin ömrünü kısaltırlar. Ayrıca çift kutuplu plakanın yüzeyinde oluşan korozyon tabakası elektriksel direnci artırır. Bu nedenlerden dolayı, metal plakalar korozif olmayan ve elektriksel iletkenliği yüksek olan grafit, karbon elması, iletken polimer, kararlı metaller, metal nitritler, metal karbitler gibi malzemeler ile kaplanırlar.

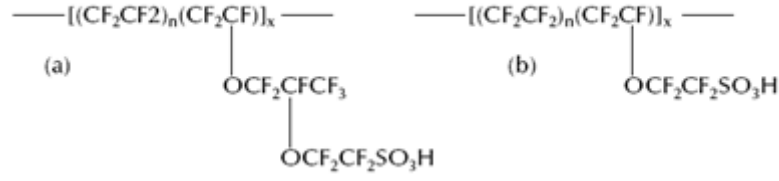
Karbon-grafit tozu, karbon siyahı ve kok grafit gibi karbon-kompozit çift kutuplu plakalar termoplastik (polipropilen, polietilen, polivinildene florid) veya termoset reçineler (fenolikepoksiler ve vinilesterler)' den üretilirler. Bu malzemeler özellikle yakıt pili çalışma koşullarında yüksek kimyasal kararlılık gösterirler ve üretim esnasında malzemenin yapısal özelliklerinden dolayı sıkıştırılabilir döküm, enjeksiyon döküm proseslerine uygundur.

2.2.4. Polimer Elektrolit Membran

Polimer elektrolit membranın yakıt pili kullanımında en önemli özelliği proton iletken olup elektron yalıtkan olmasıdır. Bunun yanı sıra reaktan gazlara geçirgenliğinin olmaması, mekaniksel ve kimyasal açıdan da pilin çalışma ortamına dayanıklı olmalıdır. PEM yakıt pilinde kullanım açısından uygun olan membranın gerçek direncinin 20°C' de en fazla 100 mΩcm², 25µm kalınlık için iletkenliğin ise en az 0,025 S cm⁻¹ olması gereklidir.

Membran mekanik özellikleri açısından pilin ömrünü belirleyen bir bileşendir. Membranın su içeriği pilin çalışması sırasında elektriksel güce göre çeşitlilik gösterir. Tüm polimerler su absorblanması sonucunda önemli ölçüde şişerler. Aşırı şişme membrana zarar verirken membran- elektrot ara yüzeyinde pilin direncini artırır [22].

Genellikle PEM yakıt pillerinde elektrolit olarak perflorosülfonik asit iyonomer membranlar kullanılır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar Nafion' un en uygun membran olduğunu ortaya koymuştur. Pek çok araştırmada membranın yapısı, şişmesi, gözenekliliği gibi özellikleri X-ray ve mikroskopiyile incelenerek su alma fonksiyonu geliştirilmeye çalışılmıştır. Sıcaklık, molekül zincir uzunluğu, polimerin eşdeğer ağırlığı gibi pek çok özellik hidratlanmış membranın su içeriği üzerinde etkilidir.



Şekil 2-2 Yaygın kullanılan başlıca membranlar (a) Nafion ve (b) Gore

Nafion, politetrafloroetilen ile polisülfonilfloritvinilelerin kopolimerizasyonu sonucunda sentezlenir. Bu perflorinatlı sülfonik asit ~PFSA iyonmerleri yüksek iletkenlik, yüksek su içeriği ile yüksek anyon göçü ve daha pek çok özelliğe sahiptirler. SO_3H grubu zincirin sonuna iyonik yapıda SO_3^- ve H^+ olarak bağlıdır. Bu iyonik yapıdan dolayı zincirin uçları membranın kuyrukları gibi davranır. Sülfonik asit grupları hidrofilik özelliklerinden ötürü suyla etkileşime girerek misel veya kuyruk yapısına dönüşmek isterler. Buna karşın polimerin omurga zinciri basitçe Teflon olup, florokarbon yapısından dolayı hidrofobik özelliktedir yani susuz kalmak ister [20].

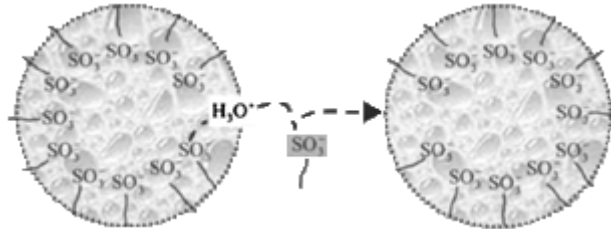
Bir yakıt pilinin tasarımındaki en önemli unsur su yönetimidir. Pilin çalışması sırasında, katotta meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon sonucunda membranın katot tarafında su konsantrasyonu yükselir ve böylece oksijenin elektrokatalizöre ulaşmasına engel olur. Diğer yandan, membranın iletkenlik özellikleri ortamın su konsantrasyonuna bağlıdır.

Pilin yüksek akım yoğunluğunda çalışması sırasında anottan katoda doğru su akışı olacağından, düşük su konsantrasyonlarında membranın anot yüzeyi kurumaya başlar. Bunun sonucunda da iletkenlik kayıpları meydana gelir. Bu nedenlerden dolayı, PEM yakıt pillerinde çalışma parametrelerinin en önemlisi membrandaki su dengesidir. Su konsantrasyon dağılımından en çok etkilenen bileşen membran olduğundan, burada gerçekleşen taşınım mekanizmalarının anlaşılması ve modellenmesi performans iyileştirme çalışmalarında büyük önem taşır. Bu konudaki en açıklamalı model Weber' in modelidir.

Weber'in modeline göre iki çeşit taşınım mekanizması vardır. Biri buhar-dengeli yani difüzyon tipi, ikincisi ise sıvı-dengeli yani hidrolik tipidir. Bu iki mekanizma, membran/su sisteminin yoğunluğu ve basıncı gibi özelliklere bakılarak birbirinden bağımsız olarak incelenir [24].

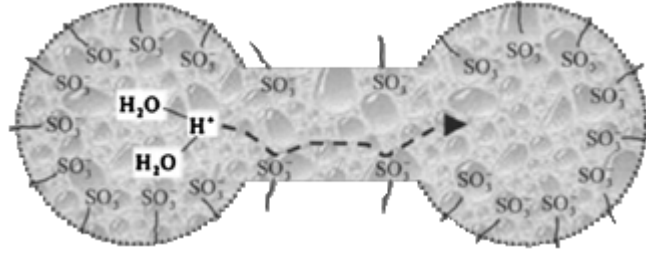
Sulu membranın iyonik yani suyun birleştiği bir fazı ve noniyonik yani polimer matriksinin oluşturduğu ikinci bir fazı vardır. Düşük su seviyesinde yani membranın su buharıyla dengede olduğu durumda iyonik faz misel yapısındadır. Membran

nemlenmeye başladığında sülfonik asit grupları hidratlanarak birbirlerini coulombik iten yüklü gruplar oluştururlar. Bu etkileşimler, polimer matriksin yapısının bozunması için gerekli işe karşı gelir. Böylece yüzey veya elektrostatik enerji ile deformasyon enerjisi arasında bir denge oluşur. Yeteri kadar kuyruk hidratlandığı zaman hidratlanmış sülfonik asit grupları membran boyunca iletken bir yol oluştururlar. Sisteme daha fazla su katıldığında daha çok kuyruk ve kanal oluşurak bu iletken yolun bükümlülüğü azalır ve iletkenliği artar. Bir hidronyum (H_3O^+) iyonu kuyruk boyunca asitten aside geçer. Membrandaki kütle transferi sırasında proton başına taşınan su molekülü sayısına “elektro-osmotik katsayısı” denir. Bu katsayı buhar fazında birden başlayarak su seviyesi arttıkça artar ve en sonunda su içine yerleştirilmiş membran için 22 olur. Molekül kuyukları yaklaşık 1nm çapında küçük boşluklar halinde birbirlerine bağlanırlar. Yani hidrofilik(suyu seven) iyonik kuyuklar, içi su dolu zayıf geçiş boşlukları oluştururlar. Kuyukların oluşturduğu bu yollar oldukça kararsız olup çevre koşullarından etkilenirler. Son olarak, difüzyonla ve konveksiyonla su akışı suyun kimyasal potansiyel gradyanıyla meydana gelir. Kimyasal potansiyel oldukça kapsamlı ve genel bir sürücü kuvvettir. Bu aşamada basınç-sürücü kuvvet ile konsantrasyon-sürücü kuvvetini birbirinden ayırmak gerekir. Şekil 2-3’ de kimyasal potansiyel gradyanının yol açtığı su akışı göz ardı edilmiştir.



Şekil 2-3 Buharıyla dengedeki membran yapısı ve transfer mekanizması

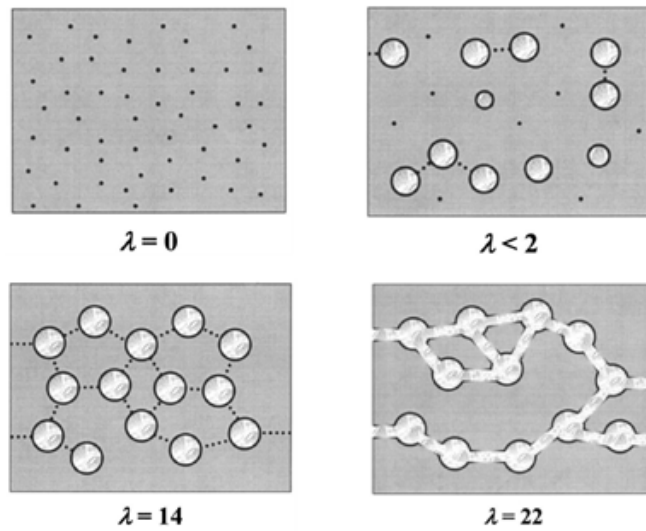
Yüksek hidrasyon seviyesinde yani membran suya konulduğunda molekül kuyukları şişer ve yeniden düzenlenirler. Sıvılaştırmış gibi davranan membranda su ve kuyruk düzeni buhar fazdakinden farklıdır. Kuyuklar toplanırken membran akışkan hale gelir. Aynı zamanda sülfonik asit gruplarının birbirlerine olan uzaklığı aynı kaldığından aralarda ortalama 2nm’lik gözenek denilen boşluklar oluşur. Bu özellik hala tam açıklanamamakla birlikte Nafion’un florokarbonlarca zengin yüzeyinden ve suyun polar özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumda membranda sürekli bir su yolu oluşturulmuş olur. Membran tamamıyla suya doymuşken taşınım mekanizması Şekil 2-4’ de özetlenmiştir. Yine kimyasal potansiyel gradyanından kaynaklanan su akışı gösterilmemiştir.



Şekil 2-4 Sıvı-dengeli membran yapısı ve taşınım mekanizması

2.2.4.1. Schroeder Paradoksu

Hidrasyon seviyesi artan membranın nasıl bir hal aldığı Schroeder' in paradoksuyla açıklanmıştır. Membranın kanallarını dolduran su miktarı, suyun kimyasal potansiyelinde herhangi bir değişiklik olmadan artar. Su, kanalları genişletip içine nüfuz edebilmesi için yeterli basınç ve enerjiye sahiptir. Su buharı ise kanalların hidrofobik özelliğini yenebilecek yüzey enerjisine sahip değildir. Kanalların hidrofobik özelliğinden dolayı su dışarı atılarak kapiler basınç sıfırlanmak istenir. Bu nedenle su buharı bu bölgelerde yoğunlaşamaz. Ayrıca buharıyla dengede bulunan bir membranın su miktarı sıcaklıkla değişebilirken sıvısıyla dengeli bir membranın su miktarı sıcaklıktan bağımsızdır. Su buharı, kuyruklar oluşumu sırasında ve kararsız kanalların varlığı sürece polimerle etkileşim içindedir. Bu etkileşimlerin de enerjileri sıcaklığa bağlıdır.



Şekil 2-5 : Su içeriğine bağlı olarak membranda taşınım mekanizması. (Koyu gri alan membranın florokarbon matriksini, siyah çizgiler polimerin uç zinciri, açık gri alan su moleküllerini ve noktalı çizgiler ise zayıf su kanallarını ifade etmektedir).

3. MODELLEME YAKLAŞIMLARI

Modelleme çalışmaları tasarım sırasında daha ucuz, daha iyi ve daha verimli bir yakıt pilinin belirlenmesini sağladığından üreticilere yardımcı olur. Yakıt pillerinde modellemenin amacı, fiziksel koşulların su ve ısı kontrolüne etkisinin ve yakıt pilinin çalışma mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasıdır. Bu bağlamda model sağlam ve kesin olmalı problem çözümlerine kolaylıkla ulaşabilmelidir.

Bir yakıt pilinin veriminin artırılması için iyi tasarlanması, malzemenin ve çalışma koşullarının iyileştirilmesi gereklidir. Tüm bunlar da matematiksel modellerle sağlanır.

Modelleme çalışmalarında üç farklı yaklaşım vardır:

- Mikro ölçekte yakıt pilinin elektrotlarında gerçekleşen olayları ele alan modeller
- Tüm yakıt pilinde transfer olaylarını ve elektrokimyasal reaksiyonları ele alan modeller
- Yakıt pili staklarının çalışma koşullarını, beslenmesini inceleyen modeller

Geliştirilen mikroskopik modeller, membranda su dengesi, proton iletimi gibi proseslerin esaslarının anlaşılmasına olanak sağlarlar. Gözeneklerin heterojenliği gibi düzensizliklerin ve elektriksel iletim üzerindeki etkisine açıklık getirirler [23].

Bunun aksine, makroskopik modeller daha çok deneysel verilere dayalı olup sadece iletimin tanımlanması ve membran için uygun parametrelerin belirlenmesini sağlarlar. Bu konudaki çalışmalar özellikle son on yılda hız kazanmıştır. Önceleri difüzyon tipi modellemeler yapılırken son zamanlarda hidrolik tipi modellemeler yapılmaktadır. Her iki modelde de deneysel veriler doğrultusunda benzer sonuçları elde edilmektedir.

3.1. PEM Yakıt Pillerinde Matematiksel Modeller

Literatürde PEM yakıt pillerini ele alan pek çok model bulunmasına rağmen konuyla yeni ilgilenmeye başlayan biri için her şey oldukça karmaşık ve anlaşılması zordur.

90'lerden önceki modeller bir boyutluyken 90'ların sonu- 2000'lerin başında iki boyutlu ve günümüzde ise üç boyutlu modellemeler yapılmaktadır. Çoğu modelde konsantrasyon dağılımları ve potansiyel karakterleri bakımından duyarlı hal kabul edilmiştir. Elektrot kinetiğinin incelenmesinde genellikle Tafel eşitliğinden faydalanılmıştır. Elektrokimyasal reaksiyonların çok adımlı reaksiyon kinetiğinin incelenmesinde kimi çalışmalarda Butler – Volmer eşitliği kimi çalışmalarda ise daha gerçekçi sonuçlar veren diğer eşitlikler kullanılmıştır. Geliştirilen modellerde anot ve katotta bulunan fazlar bakımından da çeşitlilik vardır. Gaz fazını tek faz olarak kabul eden modellerin yanı sıra gaz ve sıvı olarak iki fazda inceleme yapan modellerler de geliştirilmiştir.

Her modelin en önemli bölümü ise anot, katot ve elektrolitteki kütle transferidir. Bu konuda çeşit yöntemler kullanılmaktadır. Konvektif akının hesaplanmadığı Fick difüzyon modeli, konvektif akıyla Fick difüzyonunun birlikte kullanıldığı Nernst – Planck modeli ve Darcy yasasıyla hesaplanan konvektif akı ile hidrolik geçirgenlik katsayısının ele alındığı model bunlardan bazılarıdır. Ayrıca kimi modellerde de Darcy yasasıyla hesaplanan konvektif akıyla birlikte Schlogl eşitliği de kullanılmaktadır. Bu modelde PEM' de kütle transferinde kullanılan elektro-osmotik akıdan kaynaklanan hızlar da hesaplanmaktadır. Membrandaki elektroosmotik akıyı açıklamanın en kolay yolu elektro-osmotik katsayısının kullanıldığı, su ve yakıt akısıyla proton akısı arasındaki ilişkidir. Diğer bir model ise gaz karışımlarında kullanılan Stefan – Maxwell eşitliğine dayanır.

Enerji korunumunu ele alan modeller de vardır. Pek çok model pilin izotermal koşullarda çalıştığını varsayarak enerji denklemlerini barındırmazlar. Ancak enerji denklemleri yakıt pili modellerinde en önemli parametrelerden biridir. Çünkü sıcaklık katalizör reaksiyonlarında ve su yönetiminde büyük bir etkendir.

Bir model sadece varsayımların izin verdiği derece doğru ve kesin olabilir. Bu noktada modelin limitlerinin ve sonuçların kesinliğinin bilinebilmesi için varsayımların çok iyi anlaşılması gereklidir. Yakıt pili modellemelerindeki başlıca varsayımlar:

- İdeal gaz özellikleri
- Sıkıştırılmaz akış
- Laminer akış
- İzotropik ve homojen elektrolit, elektrot ve bipolar tabaka yapısı
- Pil bileşenlerinde ihmal edilebilir ohmik ve konsantrasyon potansiyel düşümü
- Makro yaklaşımda kütle ve/veya enerji korunumu

4. MODELLEME ÇALIŞMASI

4.1. Modellemenin Amacı

Modelin amacı, iki boyutlu kararlı halde çalışan sayısal bir yakıt pili modeli kurarak sanal ortamda deneysel incelemeler yapmak, geometrik, malzeme ve çalışma parametrelerinin yakıt pili performansı üzerindeki etkilerini incelemekten oluşmaktadır.

Bu tezde yapılan modellemede membran elektrolitte iletkenlik, su konsantrasyonun, su konsantrasyonu ise akımın fonksiyonu kabulü ile PEM yakıt pilinin parametrik incelemesi yapılmıştır. Literatürdeki çalışmalar incelenerek oluşturulan modelde, membrandaki su konsantrasyonunu sabit ve değişken olması durumunda, su konsantrasyonun PEM yakıt pilinin çalışma parametrelerine olan etkisi incelenmiştir.

Model Varsayımları;

- Yakıt pili duraylı halde çalışmaktadır.
- Ortam izotermaldir.
- Büyüklüklerin yerel değişimleri iki boyutla sınırlı olup, üçüncü boyutta değişim ihmal edilmiştir.
- Reaksiyonun reaktan ve ürünleri gaz fazında ve ideal gaz davranışındadır.
- Akışkanlar sıkıştırılmaz özelliindedir.
- Yakıt pili gözenekli anot, polimer elektrolit membran ve gözenekli katot olmak üzere üç bölgeden oluşmaktadır.
- Membranın şişmesi sıfırdır.
- Membran yalnız protonlar için iletken olup elektronlarla gazlara geçirgenliği yoktur.
- Anot-membran ve katot-membran ara yüzeyleri olan katalizör tabakaları sıfır kalınlığa sahip kabul edilmiştir.
- Çift kutuplu plakaların temas ettiği anot elektrotunun sol sınırı ve katot elektrotunun sağ sınırı akım toplama yüzeyleri olarak kabul edilmiştir. Temas direnci sıfırdır.

- Sabit konsantrasyonda ve basınçta nemlendirilmiş hidrojen anot girişine, sabit konsantrasyon ve basınçta nemlendirilmiş hava katot girişine verilmiştir.
- Elektrotlar, gözenekliliğin ve geçirgenliğin homojen olarak dağıldığı bölgeler olarak kabul edilmiştir.

4.2. Kullanılan Sabitler

Modelleme çalışmasında kullanılan genel, elektrot, membran ve katalizör katmanı sabitleri **Tablo 4.1'** de verilmiştir.

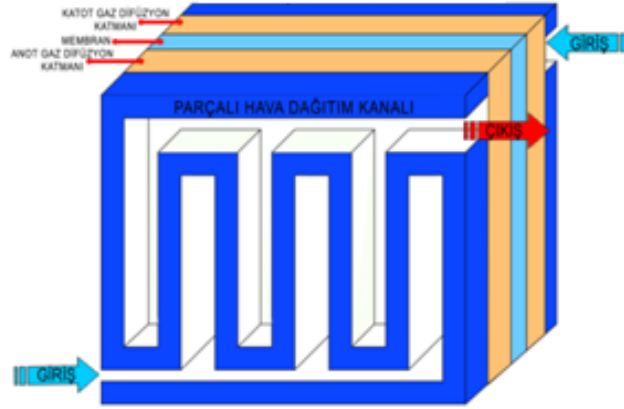
Tablo 4.1 : Modellemede kullanılan sabitler.

Parametre	Sembol	Birim	Değer
Faraday Sabiti	F	C/mol	96487
Genel Gaz Sabiti	R	J/mol K	8,314
Sıcaklık	T	K	353
Atmosferik Basınç	p_0	Pa	$1,013 \times 10^5$
Elektrot Parametreleri			
Elektrotların kuru gözenekliliği	ϵ	-	0,4
Elektrotların elektronik iletkenliği	σ_e^{eff}	S/m	1000
Elektrotların geçirgenliği	k	m^2	$1,06 \times 10^{-11}$
Anot gözeneklerinde gaz viskozitesi	η_a	kg/m/s	$1,64 \times 10^{-5}$
Katot gözeneklerinde gaz viskozitesi	η_c	kg/m/s	$1,3 \times 10^{-5}$
Anot girişindeki hidrojen kütle kesri	w_{H_2}	-	0,369
Anot girişindeki suyun kütle kesri	w_{H_2Oa}	-	$1 - w_{H_2}$
Katot girişindeki oksijen kütle kesri	w_{O_2}	-	0,240
Katot girişindeki suyun kütle kesri	w_{H_2Oc}	-	0,062
Katot girişindeki azotun kütle kesri	w_{N_2}	-	$1 - (w_{O_2} + w_{H_2Oc})$
Anot girişindeki gaz basıncı	p_a	Pa	2×10^5
Anot çıkışındaki gaz basıncı	$p_{a,çıkış}$	Pa	p_0
Katot girişindeki gaz basıncı	p_k	Pa	2×10^5
Katot çıkışındaki gaz basıncı	$p_{k,çıkış}$	Pa	p_0
Membran parametreleri			
Membranın sabit iletkenliği	κ_m	S/m	9
Membran şişme sabiti	f	-	1800
Membran geçirgenliği	k_m	m^2	$1,8 \times 10^{-18}$

Gazların moleküler ağırlıkları			
Hidrojenin mol kütlesi	M_{H_2}	kg/mol	0,002
Oksijenin mol kütlesi	M_{O_2}	kg/mol	0,032
Suyun mol kütlesi	M_{H_2O}	kg/mol	0,018
Azotun mol kütlesi	M_{N_2}	kg/mol	0,028

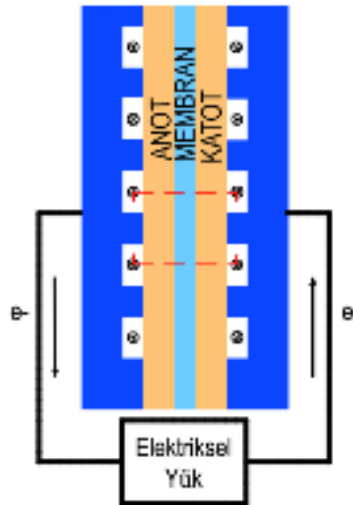
4.3. Model Geometrisi

Modellemede çapraz akışlı parçalı tip dağıtıcılara sahip PEM yakıt pili kullanılmıştır. Basit bir yakıt pili **Şekil 4-1'** de görülmektedir. Renklendirilmemiş kısımlarda gaz akışı vardır. İnterdijit dağıtıcılarda kanalların uç kısımları kapalı durumda olduğundan verilen yakıt veya hava difüzyon katmanına geçmeye zorlanmaktadır. Bu sebeple diğer tiplere göre daha iyi performans elde edilir.

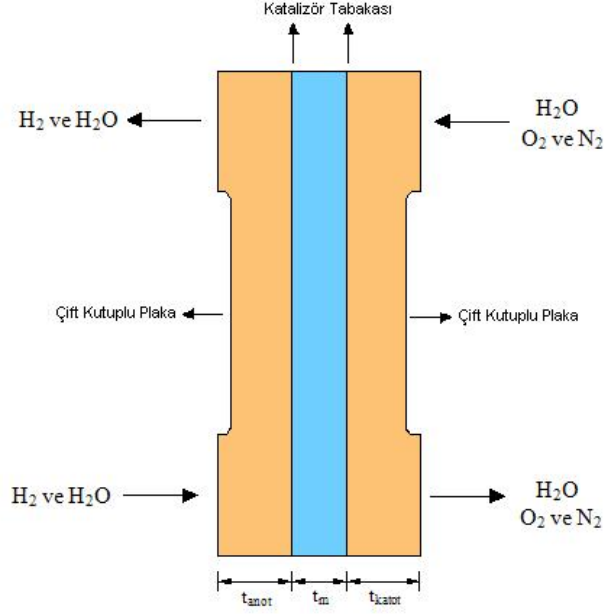


Şekil 4-1 İnterdijit dağıtıcılı PEM yakıt pili

Şekil 4-1'de gösterilen yakıt pilinin dikey olarak bir kesit alınarak **Şekil 4-2'**deki geometri elde edilir.



Şekil 4-2 İnterdijit dağıtıcılı PEM yakıt pili kesiti



Şekil 4-3 Model geometrisi şematik gösterim.

Bu şekilde anot ve katot için gaz giriş ve çıkış kısımları görülebilir. Anodun sol tarafında ve katodun sağ tarafında bulunan çift kutuplu plaka bölgeleri, gaz kanallarının elektriksel olarak iletken duvarlarıdır.

Tablo 4.2 Modelin geometrik boyutları

Parametreler	Değer [m]
Anot kalınlığı	3×10^{-4}
Katod kalınlığı	3×10^{-4}
Membran kalınlığı	$2,3 \times 10^{-4}$
Membran ve elektrot yüksekliği	2×10^{-3}

4.4. Modellemede Kullanılan Denklemler ve Sınır Şartları

4.4.1. Model Denklemleri

Geliştirilen modelde reaktanların gözenekli elektrotlara difüzyonu, elektrokimyasal reaksiyonlar, elektronların elektrotlara taşınımı ile membrandaki su dengesi incelenmiştir.

Modelde kullanılan denklemler:

- Gözenekli ortamdaki gazlar için momentum korunumu
- Elektrotlardaki gazlar için kütle korunumu
- Membranda su buharı akısının korunumu
- Membrandaki iyonlar için yük korunumu

4.4.2. Gözenekli Ortamda Gazlar İçin Momentum Korunumu

Gaz difüzyon elektrotlarda hidrojen ve oksijenin momentum korunumu için sürücü kuvvetin basınç gradyanına eşit olduğu Darcy yasası kullanılmaktadır. Darcy yasasında hız vektörü basınç gradyanına, akışkanın viskozitesine ve gözenekli ortamın yapısına bağlıdır.

$$\mathbf{u} = -\frac{k}{\eta} \nabla P \quad (4.1)$$

k, hız vektörünü, k geçirgenliği, η , gaz viskozitesini, P ise basıncı temsil etmektedir. Gözenekli ortamdaki gazlar için kütle korunumu;

$$\nabla \cdot (\rho \varepsilon \mathbf{u}) = 0 \quad (4.2)$$

Şeklinde. ρ , yoğunluğu, ε ise gözenekliliği ifade eder. Darcy yasası denklemde yerine konursa;

$$\nabla \cdot \left(\rho \varepsilon \left(-\frac{k}{\eta} \nabla P \right) \right) = 0 \quad (4.3)$$

denklemi elde edilir. Anot tarafından elektrokimyasal reaksiyona katılan su buharı ve hidrojen için yoğunluk;

$$\rho_a = \frac{(M_{H_2} P_{H_2} + M_{H_2O} P_{H_2O})}{RT} \quad (4.4)$$

Katot tarafından pil reaksiyonuna katılan nemlendirilmiş havanın yoğunluğu ise;

$$\rho_c = \frac{(M_{O_2} P_{O_2} + M_{H_2O} P_{H_2O} + M_{N_2} P_{N_2})}{RT} \quad (4.5)$$

şeklinde ifade edilir. M_i , i, hidrojen, su buharı, oksijen ve azot olmak üzere moleküler ağırlığı ifade etmektedir. Gözenekli ortam momentum korunumu sınır şartları olarak anot ve katot tarafındaki gazların giriş ve çıkış basınçları girilmiştir. Anot-membran ve membran- katot ara yüzeylerinde ise gazların hızları, \mathbf{u}_a , \mathbf{u}_c olmak üzere, momentum akıları;

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_a = \frac{\sum N}{\rho_a \varepsilon} = \frac{\left(-\frac{i_a}{2F} M_{H_2} - N_w \right)}{\rho_a \varepsilon} \quad (4.6)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_c = \frac{\sum N}{\rho_c \varepsilon} = \frac{\left(\frac{i_c}{4F} M_{O_2} - \frac{i_c}{2F} M_{H_2O} + N_w \right)}{\rho_c \varepsilon} \quad (4.7)$$

Katot tarafında azot hiçbir kimyasal reaksiyona girmeden pili terk ettiğinden denklemde yer almamaktadır. Bu denklem sonunda elektrotlardaki basınç ve hız dağılımları elde edilmiş olur. Aynı denklem membran içinde kullanılmıştır.

$$\nabla \cdot (\rho_m \varepsilon_m \mathbf{u}_m) = 0 \quad (4.8)$$

Membran olarak Nafion 117 seçilmiş olup, yoğunluk ve viskozite değerleri denklemde kullanılmıştır. Anot-membran ile membran-katot sınır koşullarında ise elektrot ara yüzeylerinde hesaplanmış olan basınç değerler yerine konmuştur. Sonuç olarak membrandaki basınç ve hız dağılımları elde edilmiştir.

4.4.3. Elektrotlarda Gazlar İçin Kütle Korunumu

Gaz karışımlarında ikili difüzyon gözönüne alındığından molar kesrin gradyeni;

$$\nabla x_i = - \sum_{j=1}^N \frac{1}{cD_{ij}} (x_j \mathbf{N}_i - x_i \mathbf{N}_j) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.9)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada i ve j, anot tarafında hidrojen ve su baharı, katot tarafında oksijen, su baharı ve azot olmak üzere D_{ij} , ikili karışım difüzyon sabitini, c, kütleli konsantrasyonu, x, mol kesrini, \mathbf{N} ise molar akı vektörünü ifade etmektedir. Açık hava basıncında ve belirli bir referans sıcaklığında, T_0 , deneysel olarak hesaplanan ikili karışım difüzyon sabitleri **Tablo 4.3'** de verilmiştir.

Tablo 4.3 Standart Basınç ve referans sıcaklığında ikili difüzyon sabitleri [25]

Gaz İkili	Referans Sıcaklığı, T_0 [K]	İkili difüzyon sabiti, $D_{ij}(T_0, p_0)$ [$m^2 s^{-1}$]
$D_{H_2-H_2O}^0$	307,1	$9,15 \times 10^{-5}$
$D_{O_2-H_2O}^0$	308,1	$2,82 \times 10^{-5}$
$D_{O_2-N_2}^0$	293,3	$2,2 \times 10^{-5}$
$D_{H_2O-N_2}^0$	307,5	$2,56 \times 10^{-5}$

Pil çalışma sıcaklığı ve basıncındaki difüzyon sabitleri;

$$D_{ij} = D_{ij}^0(T_0, p_{atm}) \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,5} \quad (4.10)$$

eşitliğinden hesaplanır. Ayrıca elektrotların gözenekli yapısından dolayı Bruggeman düzeltmesi yapılır ve ikili difüzyon sabitleri, elektrotun gözeneklilik sabitiyle çarpılır.

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} \varepsilon^{1,5} \quad (4.11)$$

Gözenekli gaz difüzyon elektrotlarındaki tanecik için korunum denklemi;

$$\nabla \cdot \left(-\rho w_i \sum (D_{ij} \nabla x_j + (x_j - w_j) \frac{\nabla p}{p}) + \rho w_i \mathbf{u} \right) = 0 \quad (4.12)$$

Anot-membran ara yüzeyindeki suyun kütleli akışı, sınırındaki membranın su akısına eşittir. Maxwell-Stefan eşitliğinin anot-membran ara yüzeyinde sınır koşulu olarak;

$$\nabla \cdot \left(-\rho w_{H_2} \sum_{j=H_2, H_2O} (D_{H_2, j} \nabla x_j + (x_j - w_j) \frac{\nabla p}{p}) + \rho w_{H_2} \mathbf{u} \right) = -\frac{i_a}{2F} M_{H_2} \quad (4.13)$$

eşitliği yazılır. Katot tarafında ise benzer şekilde membran-katot ara yüzeyinde sınır koşulu, oksijen için;

$$\nabla \cdot \left(-\rho w_{O_2} \sum_{j=O_2, H_2O, N_2} (D_{O_2, j} \nabla x_j + (x_j - w_j) \frac{\nabla p}{p}) + \rho w_{O_2} \mathbf{u} \right) = \frac{i_c}{4F} M_{O_2} \quad (4.14)$$

Su buharı için;

$$\nabla \cdot \left(-\rho w_{H_2O} \sum_{j=O_2, H_2O, N_2} (D_{H_2O, j} \nabla x_j + (x_j - w_j) \frac{\nabla p}{p}) + \rho w_{H_2O} \mathbf{u} \right) = -\frac{i_c}{2F} M_{H_2O} + N_w \quad (4.15)$$

Maxwell-Stefan eşitliğiyle; anotta hidrojen ile su buharının, katotta ise oksijen, su buharı ve azotun kütle kesirleri dağılımı elde edilir. Reaktanlar ve ürünlerin konsantrasyonları;

$$c_i = \frac{x_i p}{RT} \quad (4.16)$$

bağıntısıyla hesaplanır. Hız vektörü \mathbf{u} ve yoğunluk ρ , Maxwell-Stefan ile Darcy denklemlerinin ortak terimleri olup momentum ve kütle korunum denklemlerinin kuplajı sağlanır.

4.4.4. Membranda Su İçin Kütle Korunumu

Geliştirilen modelde, membranda taşınan tanecikler proton ve su molekülleridir. Su molekülleri için kütle korunum denklemi;

$$\nabla \cdot N_w = 0 \quad (4.17)$$

şeklinde ifade edilir. Suyun molar akışı konsantrasyon farkından oluşan difüzyonun, basınç farkından oluşan konveksiyonun ve proton akısından oluşan elektro-osmotik sürücü kuvvetin toplamına eşittir.

$$N_w = -D_w \nabla c_w - c_w \mathbf{u}_w + \frac{n_d i}{F} \quad (4.18)$$

c_w , suyun molar konsantrasyonunu; D_w , difüzyon sabitini; n_d , elektro-osmotik sürücü kuvvet sabitini; i , akım yoğunluğu vektörünü; F , Faraday sabitini ve \mathbf{u}_w , su molekülünü ifade etmektedir. N_w pozitif değerleri için su akışı anottan katota, negatif değerleri

içinse katottan anoda doğru gerçekleşir. Membrandaki elektro-osmotik kuvvet membranın su içeriğine bağlıdır [2]. Nafion 117 için membranın su içeriği;

$$n_d = \frac{2,5}{22} \lambda \quad (4.19)$$

şeklindedir. λ , eşdeğer sülfonik asit grubu, SO_3^- , başına düşen suyun mol sayısı olan hidrasyon indeksini ifade eder. 2,5 ve 22 sayıları ise, deneysel olarak hesaplanmış olup sırasıyla; her bir proton tarafından sürüklenen su molekülü sayısı ile hidrasyon indeksinin mümkün olan en yüksek değerine eşittir. Membranın suya daldırılıp şişmesi tamamlandığı koşulda hidrasyon indeksi 22' ye ulaşır ve membran suya doymuş hale gelir. λ değeri 0-14 arasındaki değerlerdeyse membrandaki su gaz fazda, 14-22 arasındaki değerlerdeyse ise sıvı fazdadır. Membranın su indeksi;

$$\lambda = \frac{c_w}{e - f c_w} \quad (4.20)$$

şeklinde ifade edilir. f , deneysel olarak belirlenmiş membranın şişme sabitini; e ise;

$$e = \frac{\rho_m^{dry}}{E_m} \quad (4.21)$$

gibidir. ρ_m^{dry} , kuru membranın yoğunluğu; E_m ise membran eşdeğer ağırlığını ifade eder. Anot- membran ve membran- katot ara yüzeylerindeki su miktarı Schroeder paradoksuna ve membranın hidrofobik yapısına bağlı olarak değişir. Springer tarafından ortaya konan deneysel çalışmada membranın su içeriği, su buharının aktivitesi cinsinden ifade edilir.

$$\lambda = 0.043 + 17,81a - 39,85a^2 + 36a^3 \quad 0 < a \leq 1 \quad (4.22)$$

Membranda su buharı için kütle korunumu denkleminin sınır koşulu olarak anot- membran ve membran-katot ara yüzeylerindeki su konsantrasyonlarının hesaplanmasında kullanılır. Membran doyma noktasını aştığında su içeriği ile su aktivasyonu arasında lineer bir ilişki olduğu kabul edilir.

$$\lambda = 14 + 1,4(a - 1) \quad 1 < a \leq 3 \quad (4.23)$$

Su buharı için aktivite;

$$a = \frac{x_{H_2O} p}{p_{sat}} \quad (4.24)$$

şeklinde ifade edilir. p_{sat} , suyun doyma basıncı olup sıcaklığın bir fonksiyonu olarak;

$$p_{sat} = \exp \left(73,648 - \frac{7258,2}{T} - 7,3037 \log T + 4,1653 \times 10^{-6} T^2 \right) \quad (4.25)$$

eşitliğiyle hesaplanır. Bütün bunların sonunda akım yoğunluğuna ve basınç farkına bağlı olarak membrandaki su konsantrasyonu ile membranın hidrasyon indeksi hesaplanmış olur.

4.4.5. Membranda Protonlar İçin Yük Korunumu

Membranda yük korunumu süreklilik koşulunda çözülür.

$$-\nabla \cdot (\kappa_m \nabla \phi_m) = 0 \quad (4.26)$$

κ_m , membranın hidrasyon indeksi veya su konsantrasyonu cinsinden proton iletkenliğini, ϕ_m ise membrandaki potansiyel farkını ifade etmektedir. Springer'in deneysel çalışmalarıda 30 °C'de Nafion' un iletkenliği için;[2]

$$\kappa_{30} = 0.5139\lambda - 0.326 \quad \lambda > 1 \quad (4.27)$$

bağıntısı çıkartılmıştır. Pilin çalışma sıcaklığına bağlı olarak iletkenlik;

$$\kappa_m = \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \sigma_{30} \quad (4.28)$$

olarak ifade edilir. Elektrotlarda akım yoğunluğu dağılımının hesaplanması için Butler-Volmer kinetik denklemi kullanılmıştır.

$$i_a = i_{0,a} \left[\exp \left(\alpha_a^- \frac{F}{RT} V_{acta} \right) - \exp \left(-\alpha_c^- \frac{F}{RT} V_{acta} \right) \right] \quad (4.29)$$

$$i_c = i_{0,c} \left[\exp \left(\alpha_a^+ \frac{F}{RT} V_{actc} \right) - \exp \left(-\alpha_c^+ \frac{F}{RT} V_{actc} \right) \right] \quad (4.30)$$

$i_{0,a}$ ve $i_{0,c}$ anot ve katottaki değişim akım yoğunluğunu, V_{acta} ve V_{actc} anot ve katottaki aktivasyon potansiyel kayıplarını ifade etmektedir. Anot akım yoğunluğu ifadesinde ikinci terim ilk terimin yanında çok küçük olduğu için ihmal edilmiş ve anotta hidrojenin reaksiyona sonsuz yavaş olarak girmesinden dolayı anot ile membran arasında herhangi bir potansiyel kaybı olmayacağından $V_{acta}=0$ olarak kabul edilmiştir. Değişim akım yoğunluklarının referans değerlerden hesaplanmasında;

$$i_{0,a} = i_{0,a}^{ref} \left(\frac{c_{H_2}}{c_{H_2}^{ref}} \right)^{\gamma_{H_2}} \left(\frac{c_{H^+}}{c_{H^+}^{ref}} \right)^{\gamma_{H^+,a}} \quad (4.31)$$

$$i_{0,c} = i_{0,c}^{ref} \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_{O_2}} \left(\frac{c_{H^+}}{c_{H^+}^{ref}} \right)^{\gamma_{H^+,a}} \quad (4.32)$$

ifadeleri kullanılır. $i_{0,a}^{ref}$ ve $i_{0,c}^{ref}$, referans koşullarda anot ve katot için referans değişim akım yoğunluğunu; γ , anot ve katot reaksiyonları için hidrojen, proton ve oksijenin reaksiyon derecesini ifade eder.

Tablo 4.4 Butler-Volmer kinetik parametreleri [25].

Sembol	Açıklama	Değer
α_a^-	Anodun Anot transfer katsayısı	0.5
α_c^-	Anodun katot transfer katsayısı	0.5
α_a^+	Katodun anot transfer katsayısı	1
α_c^+	Katodun katot transfer katsayısı	1
k_a	Anot hız sabiti	533
k_c	Katot hız sabiti	0.018
γ_{H_2}	Konsantrasyon parametresi	1
γ_{O_2}	Konsantrasyon parametresi	0.5

Proton konsantrasyonunun anot ve katotta sabit olduğu kabul edilirse akım yoğunluğu en sade haliyle;

$$i_{0,a} = k_a \cdot c_{H_2}^{\gamma_{H_2}} \quad (4.33)$$

$$i_{0,c} = k_c \cdot c_{O_2}^{\gamma_{O_2}} \quad (4.34)$$

şeklinde ifade edilir. k_a ve k_c katalizör tabakasının yapısına bağlıdır.

Membran-katot ara yüzeyinde elektriksel potansiyel;

$$\kappa_e = \kappa_m - V_{ohm} - V_{actc} \quad (4.35)$$

σ_e , katotun potansiyel farkını; V_{ohm} , membranın ohmik potansiyel kayıpları;

$$r = \frac{\delta l}{A} \quad \delta = \frac{1}{\kappa} \quad (4.36)$$

olmak üzere;

$$V_{ohm} = Ir = I \frac{1}{\kappa A} = i \frac{l}{\kappa} \quad (4.37)$$

ifadeleri kullanılarak hesaplanır. r , iyonik direnci; l , membranın uzunluğunu; A , membranın alanını; δ , özgül direnci; κ , iletkenliği ve i , membranın akım yoğunluğunu ifade etmektedir.

Sonuç olarak pil potansiyeli;

$$E_{pil} = E - V_{actc} - V_{ohm} \quad (4.38)$$

olarak hesaplanır. E , açık devre potansiyeli olup Nernst eşitliği kullanılarak;

$$E = 1,229 - 0.9 \times 10^{-3}(T - 298) + 2,3 \frac{RT}{4F} \log(p_{H_2}^2 p_{O_2}) \quad (4.39)$$

ifade edilir. Ancak üçüncü terimdeki basıncın etkisinin çok küçük olmasından dolayı ihmal edilmiş ve denklem sadeleştirilerek pilin çalışma sıcaklığına bağlı olarak;

$$E = 0.2329 + 0.0025 \times T \quad (4.40)$$

şeklinde ifade edilir. Modelde çok yüksek akım yoğunluklarında etkisini gösteren konsantrasyon kayıpları ihmal edilmiştir. $V_{acta} = 0$ kabul edildiğinden dolayı, denklemde anot tarafında meydana gelen aktivasyon kayıpları ifade edilmemiştir.

4.4.6. Modellemede Kullanılan Yöntem

Sistemin non-lineer denklemleri, paket programı olan MATLAB' de çözümlenerek sonuca gidilmiştir. Geliştirilen matematiksel modelde aşağıdaki denklemler kullanılarak çözüm yapılmıştır:

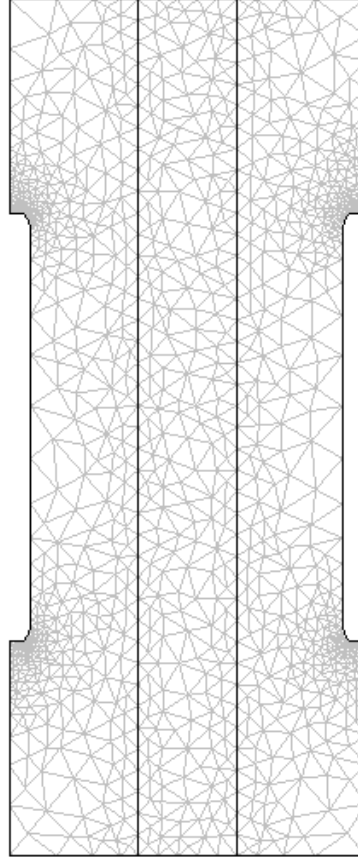
- Gözenekli elektrotlarda ve membranda basınç dağılımı için Darcy Yasası
- Katot tarafında oksijenin ve suyun kütle kesirleriyle anot tarafında hidrojenin kütle kesrinin dağılımı için Maxwell-Stefan gaz karışımları difüzyon ve konveksiyon denklemi
- Membrandaki yük dengesi dağılımı için iletken ortam denklemi,
- Membrandaki su konsantrasyonu dağılımı için Elektrokinetik akı denklemi kullanılmıştır.

Tüm değişkenler ve dağılımlar hesaplandıktan sonra akım yoğunluğu elde edilmektedir. Katalizör katmanında akım yoğunluğu hesaplanırken aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi akım yoğunluğu değerinin integral ortalaması alınarak tek bir akım yoğunluğu değeri elde edilmiştir.

$$J_{avg} = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} J(y) dy \quad (4.41)$$

Şekil 4.4' de matematiksel modelde kullanılan ağ yapısı verilmiştir. Modelde 2416 üçgen eleman kullanılmıştır. Daha sonraki eleman sayısı arttırmalarında sonuçların çok fazla etkilenmediği görülmüş seçilen eleman sayısı yeterli kabul edilmiştir. Membranda düzgün bir mesh yapısı elde edebilme amaçlı olarak membran sınırlarında maksimum üçgen eleman boyutu 5×10^{-5} m seçilmiştir. Polarizasyon eğrisi incelemelerinde potansiyel değerinin değişim aralığı ve adım büyüklüğü program içerisinde belirtilerek değişen potansiyel değerleri için tek seferde çözüm yapılması sağlanmıştır.

Intel Core Duo 1.83 GHz işlemci ve 1 GB Ram özelliklerine sahip bir bilgisayarda 2416 eleman sayısı için her bir çözüm 120-140 sn aralığında gerçekleşmiştir. Non-linear denklem çözücüsü ile birlikte Direct(UMFPACK) lineer sistem kullanılmıştır. Sistemin bağıl hata toleransı 10^{-6} , iterasyon sayısı ise 25 olarak seçilmiştir.



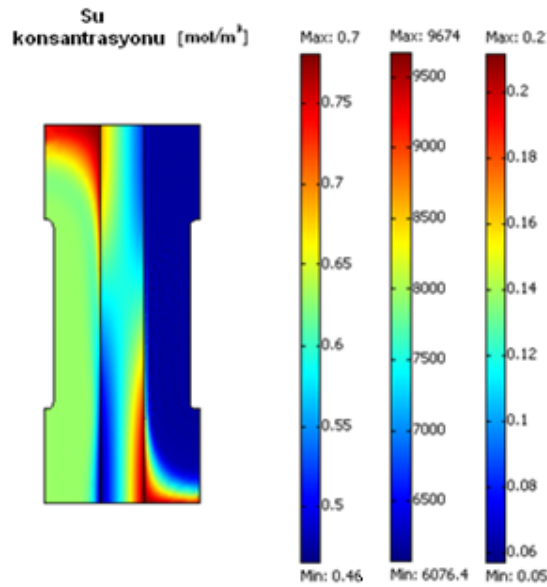
Şekil 4-4 Matematiksel modelde kullanılan ağ yapısı.

5. MODEL SONUÇLARI VE YORUMLAR

Yakıt pilinin çalışması üç farklı kabul ile düşük ve yüksek akım yoğunlukları için incelenmiştir. Bu kabuller, membranda iletkenliğin sabit ve su konsantrasyonuna bağlı olduğu kabulü ile iletkenlik su konsantrasyonuna bağlıyken konvektif akının ihmal edildiği kabullerdir. Bu amaçla modelden elde edilen sonuçlar yapılan kabuller için sırasıyla özetlenmektedir.

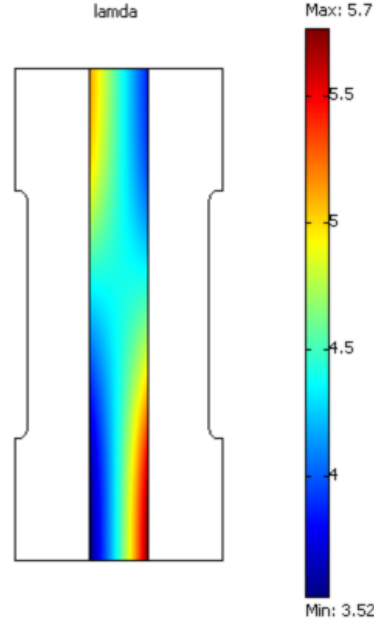
5.1. Membranda Sabit İletkenlik Kabulü

İlk olarak düşük akım yoğunluğu için membrandaki proton iletkenliğinin sabit ve $\kappa=9$ olduğu durum ele alınmıştır. **Şekil 5.1**'de membrandaki su konsantrasyonu dağılımı verilmiştir. Pilin üst kısmında basınç gradyanının büyük olması nedeniyle anot membran ara yüzeyinde yüksektir. Pilin alt kısımlarında ise pil içindeki toplam su akışının aşağıya doğru olması ve membran katot ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon sonucu su oluşumu nedeniyle daha da büyük değerler almıştır.



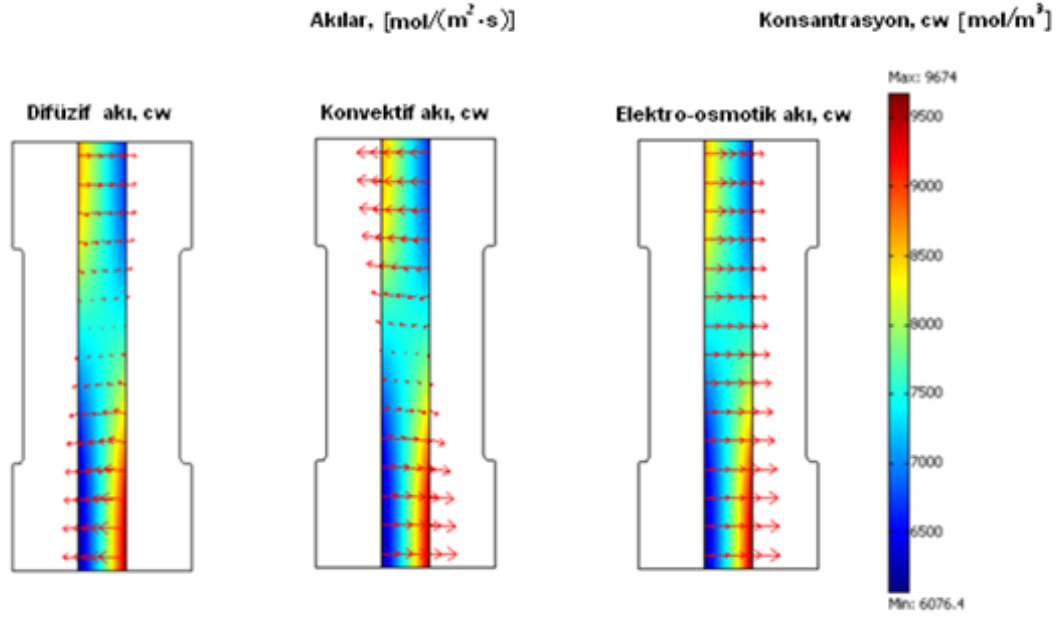
Şekil 5-1 $i = 1956 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı

Buna paralel olarak λ değerleri **Şekil 5-2'** de verilmektedir. Eş akım yoğunluğu değerleri için literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [21].

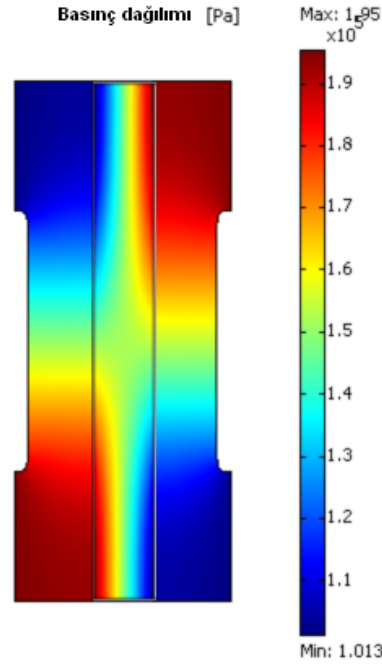


Şekil 5-2 $i = 1956 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı

Şekil 5-3' de sırasıyla difüzyon, konvektif ve elektro-osmotik akılar görülmektedir. Difüzyon akısı membrandaki su konsantrasyonuna dağılımı nedeniyle pilin üst kısmında anottan katoda, alt kısmında ise katottan anoda doğrudur. Elektro-osmotik akısı ise akıma bağlı olup akımla aynı yönlüdür. Su konsantrasyonunun yüksek olduğu pilin alt kısımlarında daha büyük değerler almıştır. Konvektif akısı ise pilin çapraz akışlı olması nedeniyle pilin üstünde katotların anoda doğru, altında ise anottan katoda doğrudur. Bu durum konveksiyon akınının basınç gradyanıyla ilişkisindedir ve **Şekil 5-4'** deki basınç dağılımı ile doğrulanmaktadır.

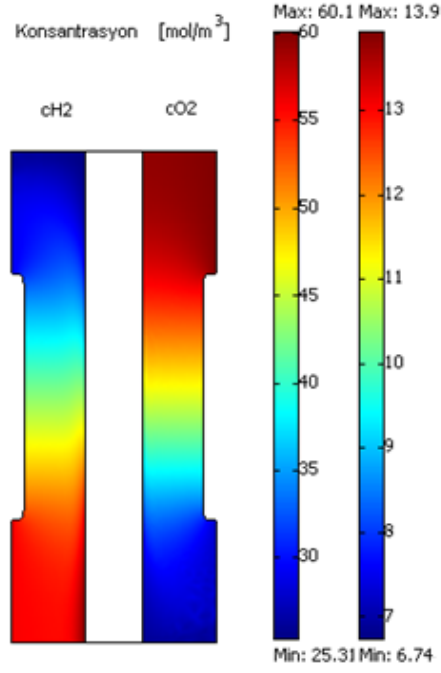


Şekil 5-3 $i = 1956 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar



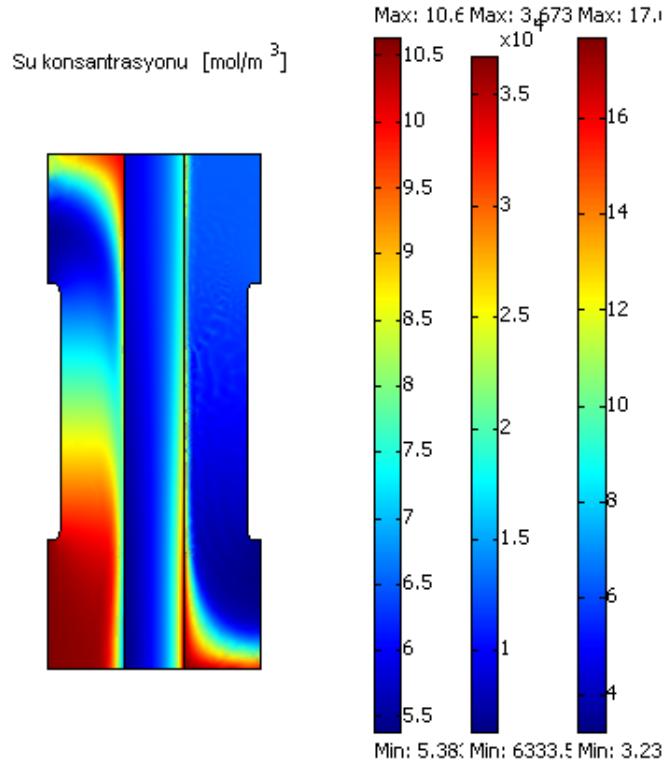
Şekil 5-4 $i = 1956 \text{ A/m}^2$ için pilde basınç dağılımı

Şekil 5-5' de anottaki hidrojenin ve katottaki oksijenin konsantrasyon dağılımları verilmiştir.

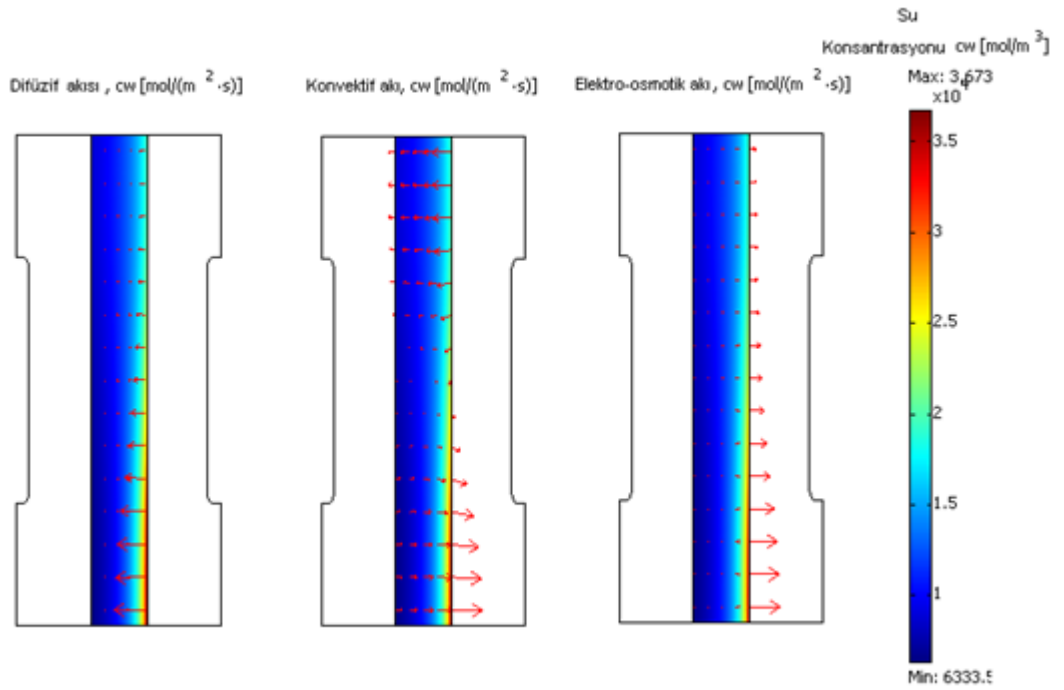


Şekil 5-5 $i = 1956 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen konsantrasyonu dağılımı

Yine membranın iletkenliğinin sabit alındığı durum için yüksek akım yoğunluğunda **Şekil 5-6 ve Şekil 5-7'** de membrandaki su konsantrasyonu ile akılar gösterilmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında membrandaki elektro-osmotik akının baskın hale getirdiği ve suyun hızla katot tarafına aktığı görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı membrandaki su konsantrasyonu homojenleşmiş ve katot ara yüzeyinde yoğunlaşmıştır. Difüzyon akı katot tarafında su konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgelerde anoda doğrudur. Konvektif akı ise tam tersi davranıştır.

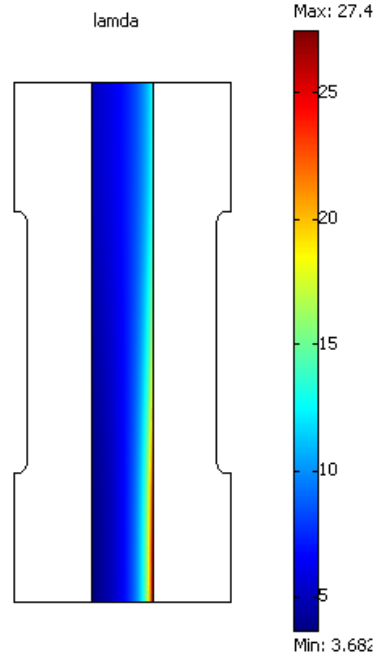


Şekil 5-6 $i = 12521 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı



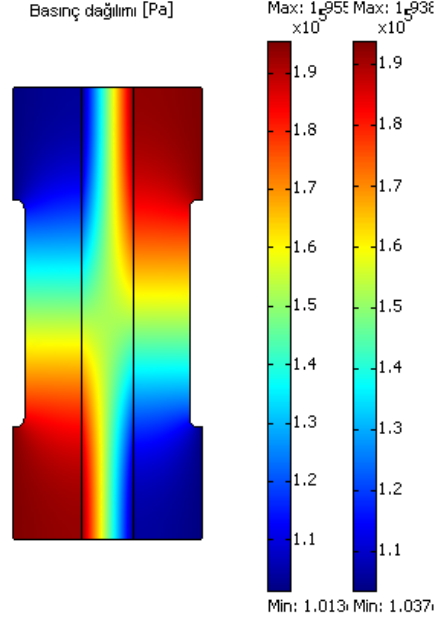
Şekil 5-7 $i = 12521 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar

Şekil 5-8' de görüldüğü gibi λ değeri su konsantrasyonu ile orantılıdır. Membranın anot tarafında kurumaya neden olmasa da yine de çok düşük, katot tarafında ise elektrokatalizörün gözeneklerini tıkayabilecek kadar büyük değerler almıştır. Yine eş akım yoğunluklarında literatürle uyumlu sonuçlar alınmıştır [21].

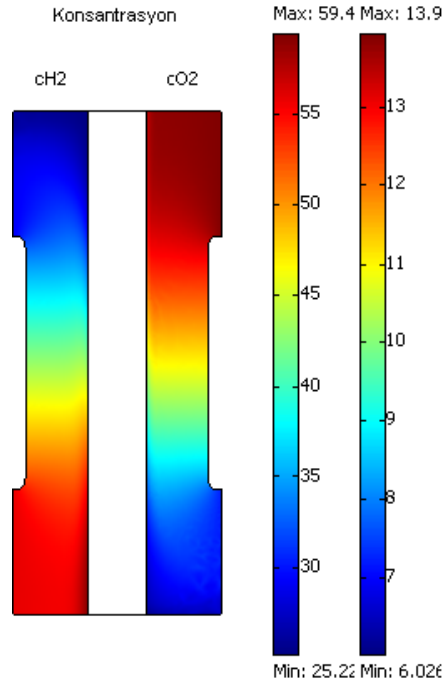


Şekil 5-8 $i = 12521 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı

Şekil 5-9 ve **Şekil 5-10'** da sırasıyla pilin basınç ile anottaki hidrojen konsantrasyonu ve katottaki oksijen konsantrasyonu dağılımları verilmiştir.



Şekil 5-9 $i = 12521 \text{ A/m}^2$ için pilde basınç dağılımı

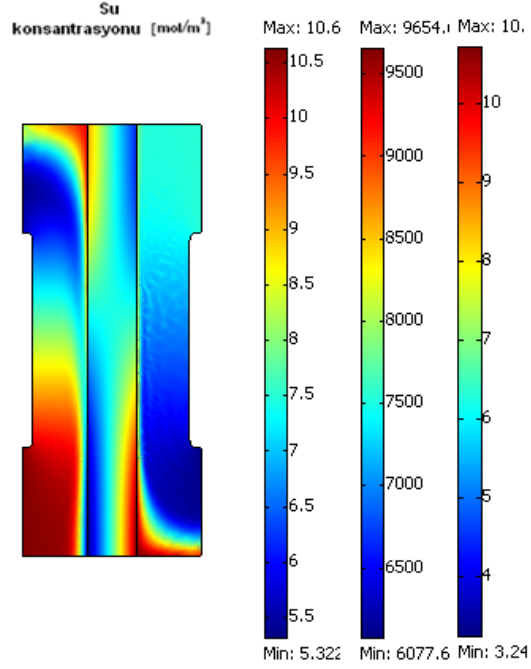


Şekil 5-10 $i = 12521 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen konsantrasyonu dağılımı

5.2. Membranda Su Konsantrasyonuna Bağlı Değişken İletkenlik Kabulü

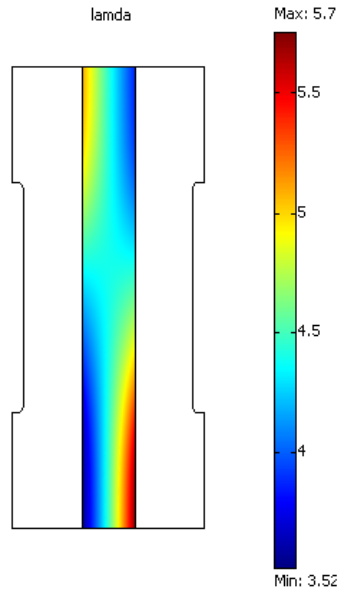
İkinci olarak bu defa membranın proton iletkenliğinin su konsantrasyonuna bağlı olduğu durum düşük akım yoğunluğunda değerlendirilmiştir. **Şekil 5-11'** de pildeki su dağılımı verilmiştir. Düşük akım yoğunluklarında iletkenliğin sabit alındığı

modeldeki gibi bir su konsantrasyon dağılımı görülmektedir. Pilin üst kısmında konvektif akı nedeniyle anot-membran ara yüzeyinde su konsantrasyonu yüksektir. Pilin alt kısımlarında ise su akışı ve elektrokimyasal reaksiyon sonucu su oluşumu nedeniyle katot- membran ara yüzeyinde daha büyük değerler almıştır.



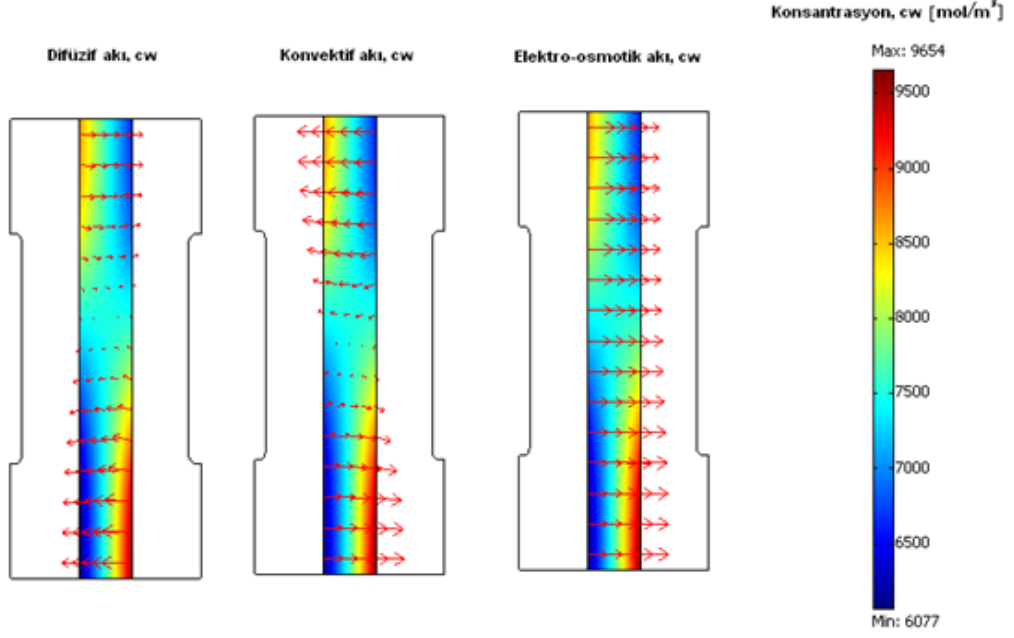
Şekil 5-11 $i = 765 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı

Şekil 5-12' de görüldüğü gibi λ değerleri de su konsantrasyonu dağılımıyla paralellik göstermektedir.



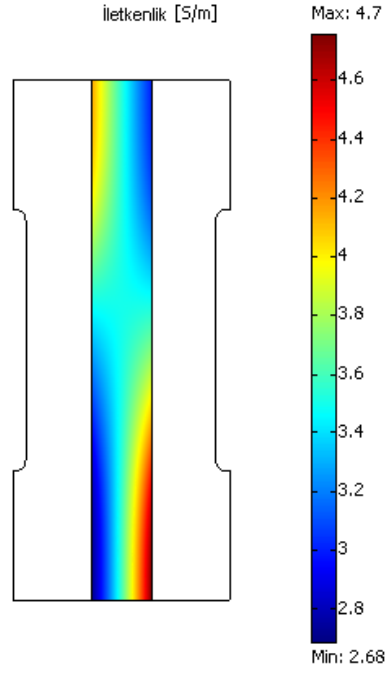
Şekil 5-12 $i = 765 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı

Şekil 5-13' de görüldüğü gibi difüzyif akı su konsantrasyonuyla, konvektif akı basınç gradyanının büyüklüğüyle, elektro-osmotik akı ise akımın yönüyle orantılıdır. Özellikle yüksek basınç gradyanı ile konvektif akının membrandaki su akısına etkisi büyüktür.



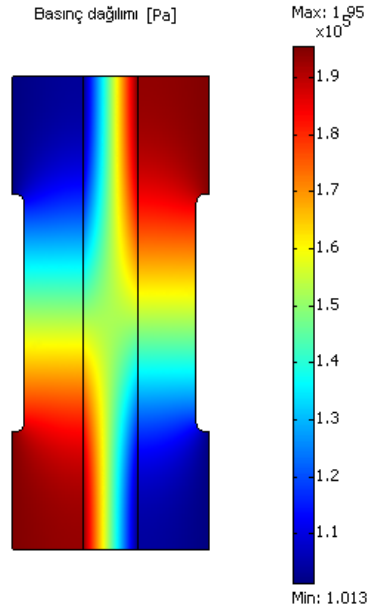
Şekil 5-13 $i = 765 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar

Şekil 5-14' de düşük akım yoğunluklarında membranda su konsantrasyonuna bağlı iletkenlik dağılımı verilmektedir. İletkenlik denklemine göre iletkenlik ile su konsantrasyonu her ne kadar nonlineer ilişkili görünse de ilgilenilen çalışma aralığında ifadenin lineer olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle λ' nın dağılımıyla iletkenliğin dağılımı tam bir benzerlik göstermektedir.

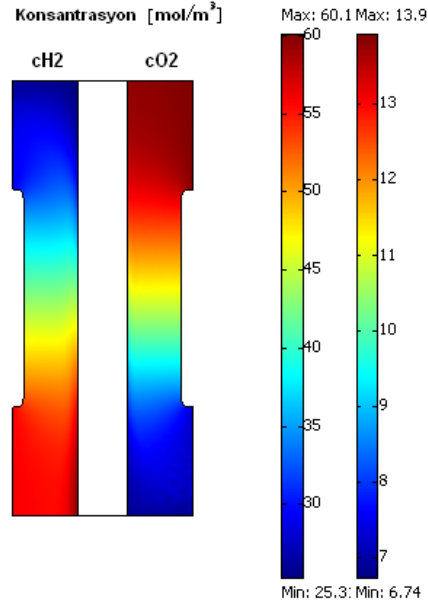


Şekil 5-14 $i = 765 \text{ A/m}^2$ için membranın iletkenliği

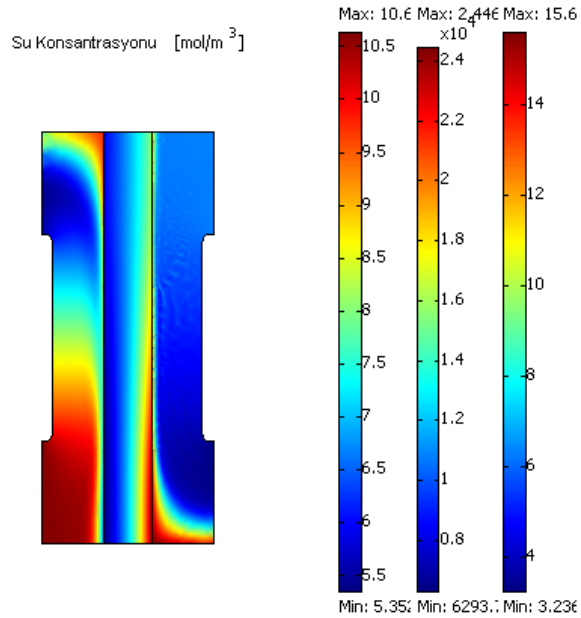
Şekil 5-15 ve 5-16' da da sırasıyla pilin basınç ile elektrotlardaki gazların konsantrasyon dağılımı verilmiştir.



Şekil 5-15 $i = 765 \text{ A/m}^2$ için pilde basınç dağılımı

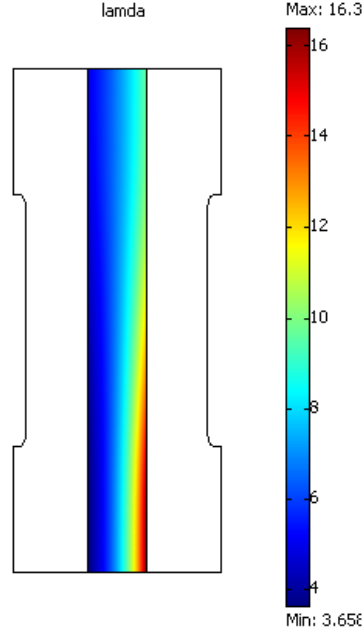


Şekil 5-16: $i = 765 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen molar konsantrasyon dağılımı
 Yine aynı durum için yüksek akım yoğunluğu pildeki su konsantrasyonu dağılımı **Şekil 5-17**'de verilmiştir. Düşük akım yoğunluğundakini dağılımın tersine pilin üst kısmında anot tarafında da su konsantrasyonu oldukça düşüktür. Su akışının yukardan aşağıya olması ve katot tarafında su oluşumu nedeniyle de membran-katot tarafında oldukça yüksektir.



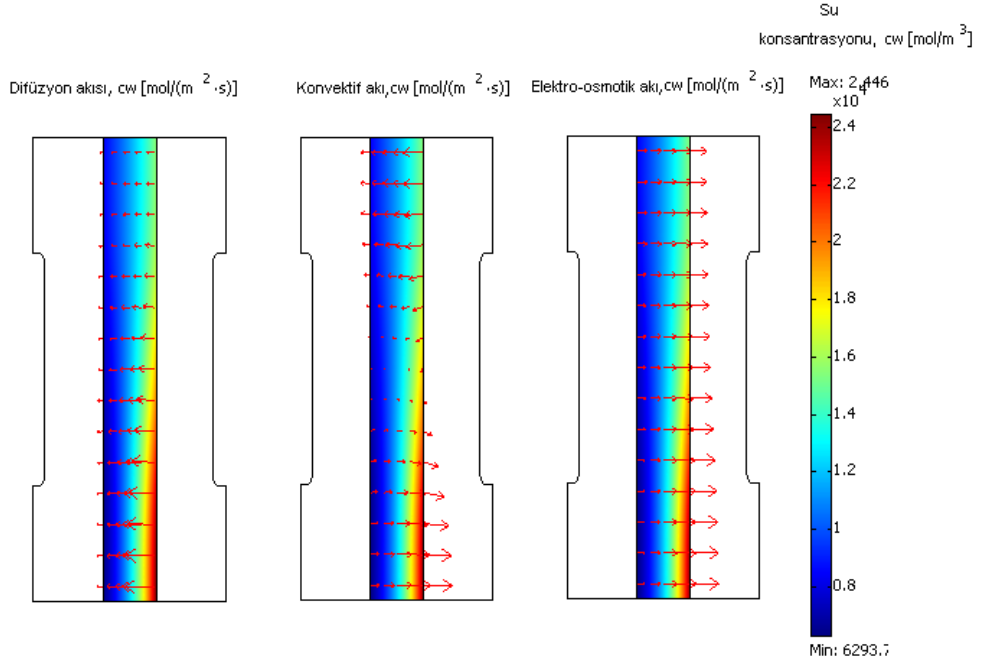
Şekil 5-17: $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı

Şekil 5-18' de görüldüğü gibi λ değerleri de su konsantrasyonu dağılımıyla paralellik göstermektedir.



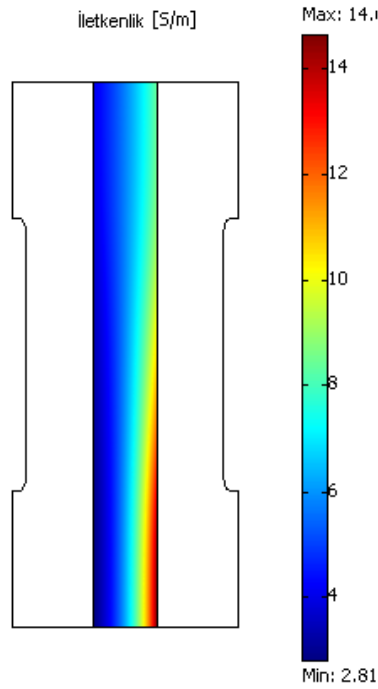
Şekil 5-18 $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı

Şekil 5-19' da membrandaki su akıları verilmiştir. Katot tarafında su konsantrasyonu yüksek olduğundan dolayı beklendiği üzere difüzyif akı katot tarafından anot tarafına doğrudur. Konvektif akı basınçla paralel olarak akış kanalları tarafında kuvvetli olup pilin üst kısmında katottan anoda alt kısmında ise anottan katoda doğrudur. Elektro-osmotik akı ise akım yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle oldukça etkili olup anottan katoda doğru giderek artmaktadır. Bu nedenle su membran içinde hızla anottan katoda sürüklenerek katot tarafında yüksek konsantrasyon değerlerine ulaşır.



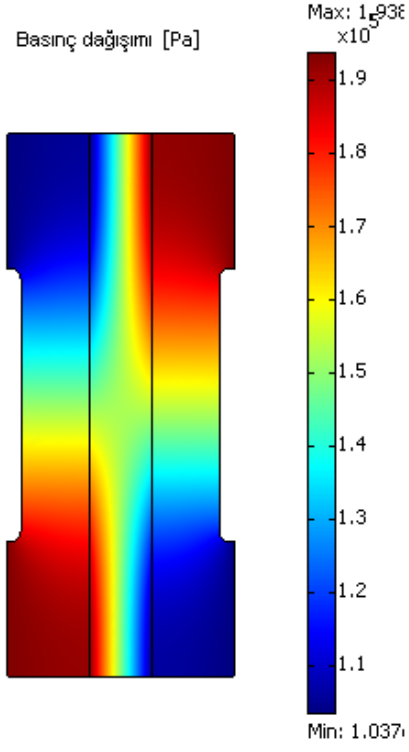
Şekil 5-19: $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar

Şekil 5-20' de membranın iletkenlik dağılımı verilmiştir. Su konsantrasyonuna bağlı olarak anot tarafında oldukça düşüktür. Elektro-osmotik akıyla paralel olarak katoda doğru giderek artmaktadır. Su konsantrasyonunun yüksek olduğu katot çıkış kanalına yakın bölgede de en yüksek değerini alır.

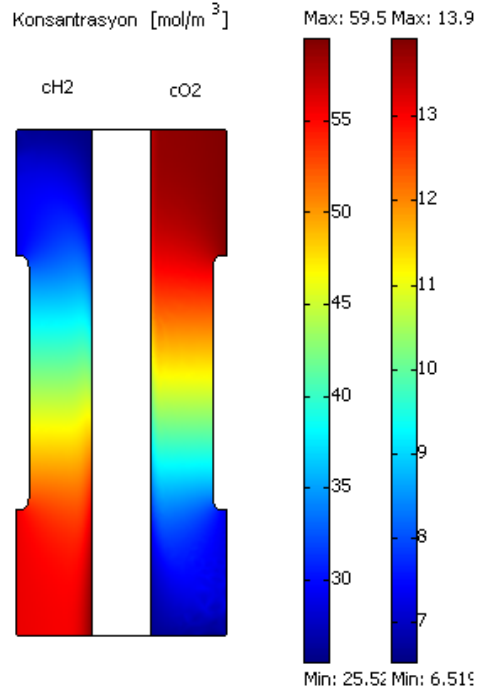


Şekil 5-20 $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için membranın iletkenliği

Şekil 5-21 ve 5-22' de de sırasıyla pilin basınç ve elektrotlardaki gaz konsantrasyon dağılımları verilmiştir.



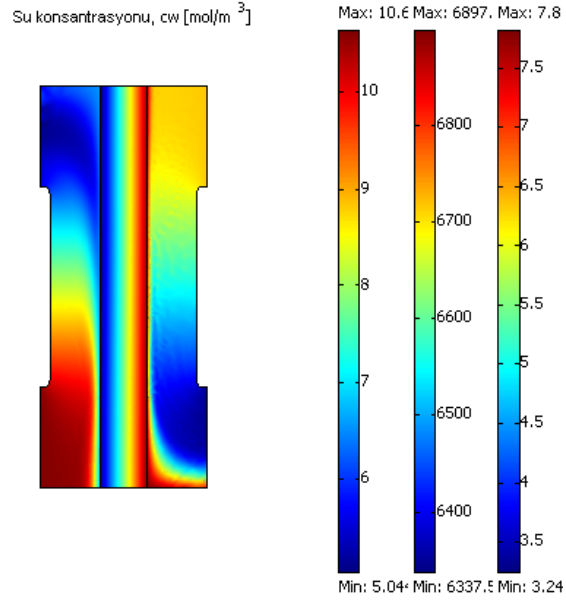
Şekil 5-21: $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için pilde basınç dağılımı



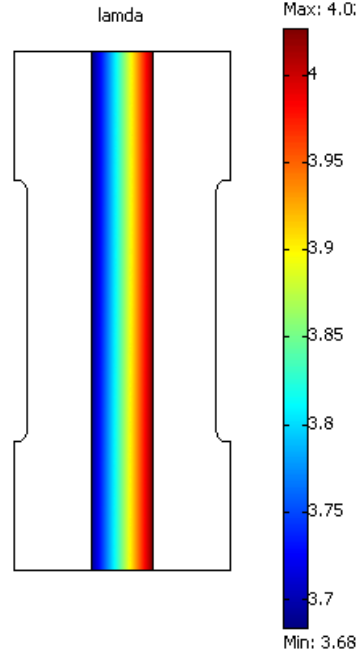
Şekil 5-22 $i = 7385 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen molar konsantrasyon dağılımı

5.3. Membranda Su Konsantrasyonuna Bağlı İletkenlik ve Non-Konvektif Akı Kabulü

Üçüncü durum içinse membranın iletkenliğinin su konsantrasyonuna bağlı olduğu ancak konvektif akının ihmal edildiği durum ele alınmıştır. İlk olarak yapılan incelemeler düşük akım yoğunlukları içindir. Modelde yakıt pili çapraz akışlı olarak tasarlanmıştır. Ancak non-konvektif akışlı modelde basınç gradyanı etkisiz hale geldiğinden su konsantrasyonu akış kanallarından bağımsız anottan katoda lineer bir artış göstermiştir. **Şekil 5-23 ve Şekil 5-24'** de sırasıyla belirtilen akım yoğunluğunda pildeki su konsantrasyonu dağılımı ve membrandaki λ değerleri verilmiştir. λ , akım yoğunluğunun düşük olması nedeniyle oldukça düşük değerler almıştır.

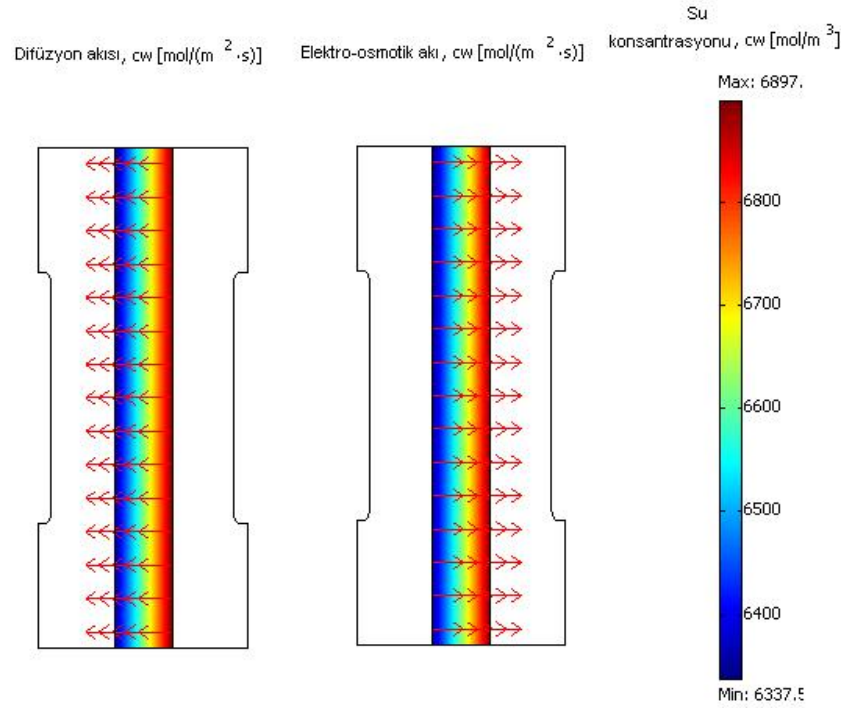


Şekil 5-23 $i = 650 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı



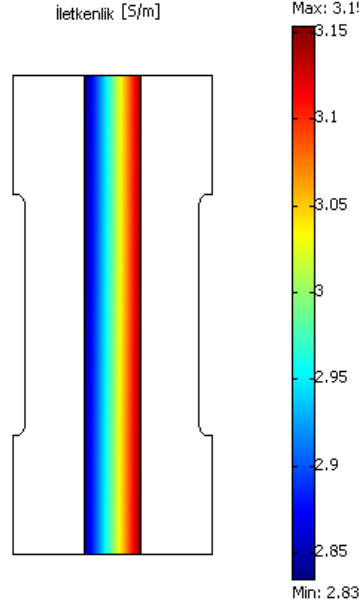
Şekil 5-24 $i = 650 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı

Konvektif akı etkisiz hale getirildiğinde anottan katoda doğru elektro-osmotik akı ve katotta su oluşumu nedeniyle artan konsantrasyon sonucunda, düşük akım yoğunluğunda olmasına rağmen difüzyif akı katottan anoda doğru olur. **Şekil 5-25'** de membrandaki akılar verilmiştir.



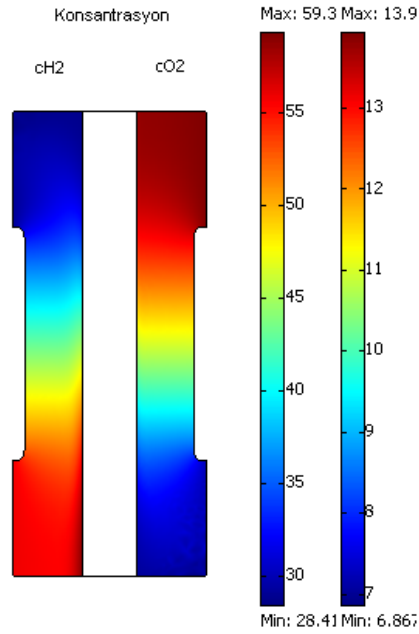
Şekil 5-25 $i = 650 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar

Nafion' un proton iletkenliğinin su konsantrasyonu ile orantılı olması nedeniyle su konsantrasyonu dağılımında olduğu gibi katot tarafına doğru giderek artmaktadır. Ancak akım yoğunluğunun çok düşük olması nedeniyle iletkenlik de düşük değerler almıştır. **Şekil 5-26'** da membranın iletkenlik dağılımı verilmiştir.



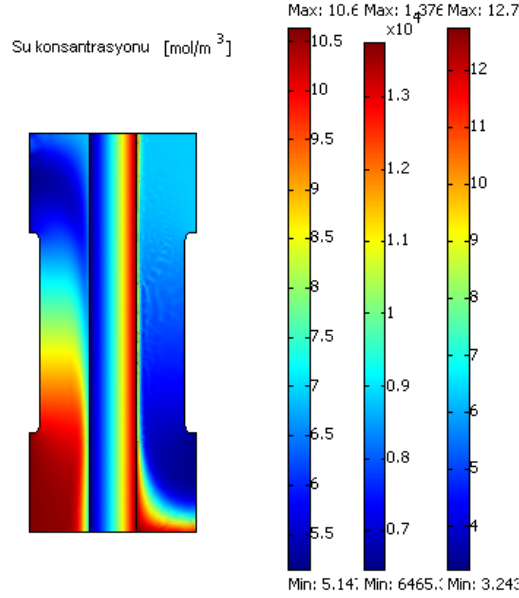
Şekil 5-26 $i = 650 \text{ A/m}^2$ için membranın iletkenliği

Şekil 5-27' de anottaki hidrojen ve katottaki oksijen konsantrasyonu dağılımları verilmiştir.



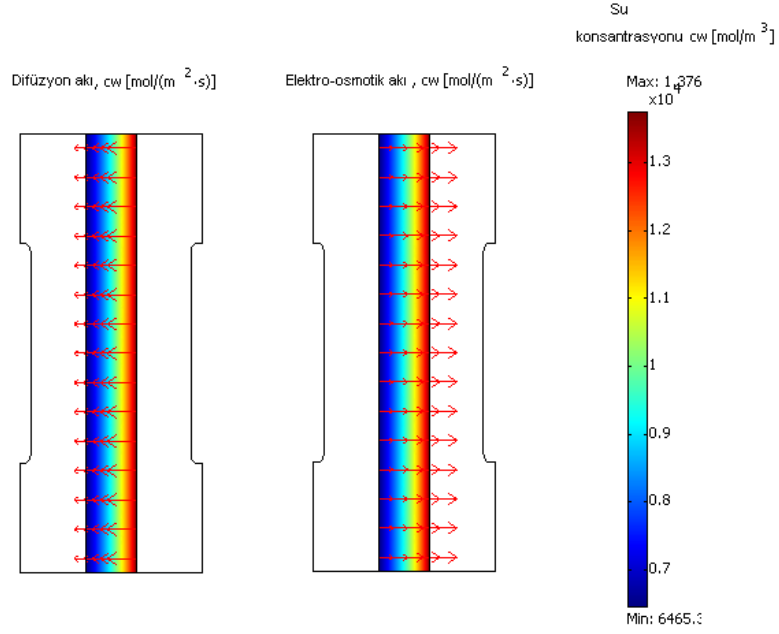
Şekil 5-27 $i = 650 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen molar konsantrasyonu dağılımı

Son olarak **Şekil 28'** de membran iletkenliğinin su konsantrasyonuna bağlı olduğu nonkonvektif durum için akım yoğunluğu artırıldığında elde edilen sonuçlar özetlenmiştir. Membrandaki su konsantrasyonu yine katot tarafına doğru gidildikçe lineer artmıştır. Düşük akım yoğunluğundaki değerlerle kıyaslandığında oldukça büyük değerler almıştır.



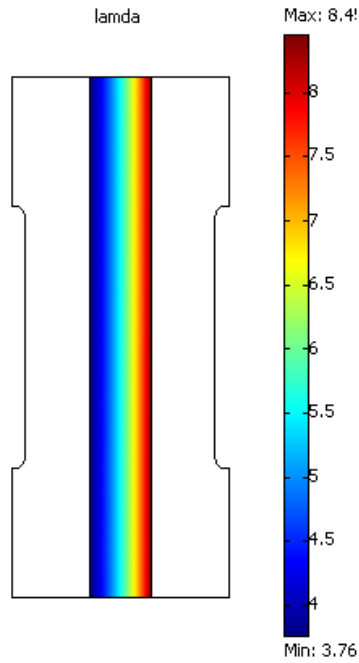
Şekil 5-28 $i = 5780 \text{ A/m}^2$ için pilin su konsantrasyonu dağılımı

Şekil 5-29' da belirtilen akım yoğunluğunda konvektif akının etkisiz hale getirildiği model için membrandaki su akıları difüzyif ve elektro-osmotik akılar olmak üzere verilmiştir. Elektro-osmotik akının difüzyif akıya göre beklendiği üzere daha üstün olduğu görülmektedir. Düşük akım yoğunluğundaki gibi difüzyif akı yine ters ve katottan anoda doğru olup etkisi azalmıştır.



Şekil 5-29 $i = 5780 \text{ A/m}^2$ için membrandaki su konsantrasyon dağılımı ve akılar

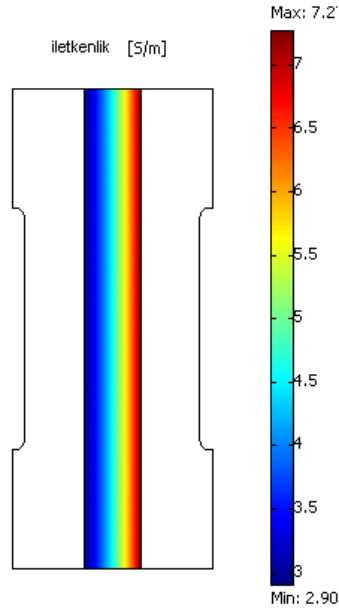
Şekil 5-30' da membrandaki λ dağılımı verilmiştir.



Şekil 5-30 $i = 5780 \text{ A/m}^2$ için Nafion' da λ dağılımı

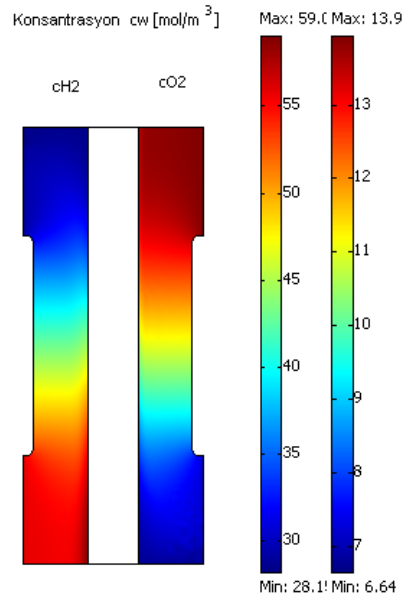
λ değerine bakıldığında yine su konsantrasyonu ile orantılıdır. Ancak konvektif akının da hesaba katıldığı aynı akım yoğunluklarına göre oldukça düşük değerler almıştır. Bu da yakıt pilinin çalışma koşullarında basıncın önemli bir unsur olduğunu

ve basıncın membrandaki su konsantrasyonunu arttırdığı görülmüştür. Ayrıca membrandaki iletkenlik dağılımını gösteren **Şekil 5-31**' de bunu doğrular niteliktedir. Lineer olarak katoda doğru artış gösterse de konvektif akıyı ele alan modele göre oldukça düşük değerler almıştır.



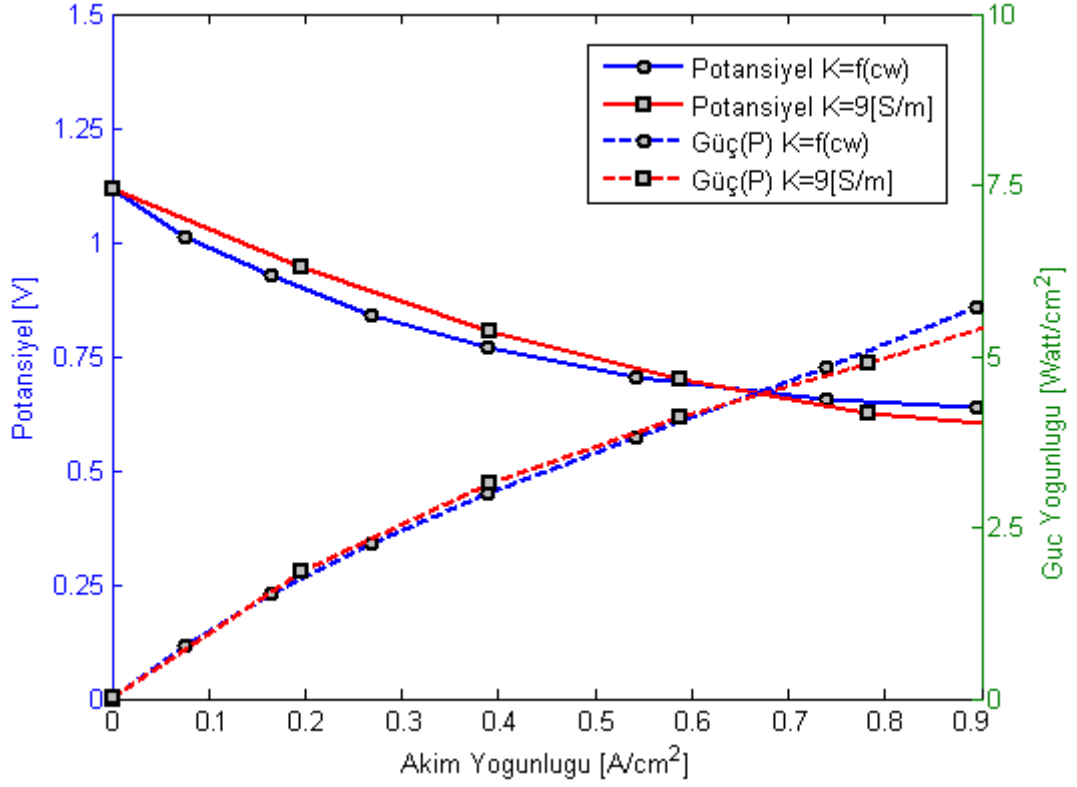
Şekil 5-31 $i = 5780 \text{ A/m}^2$ için membranın iletkenliği

Şekil 5-32' de anottaki hidrojen ve katottaki oksijen konsantrasyonu dağılımları verilmiştir.



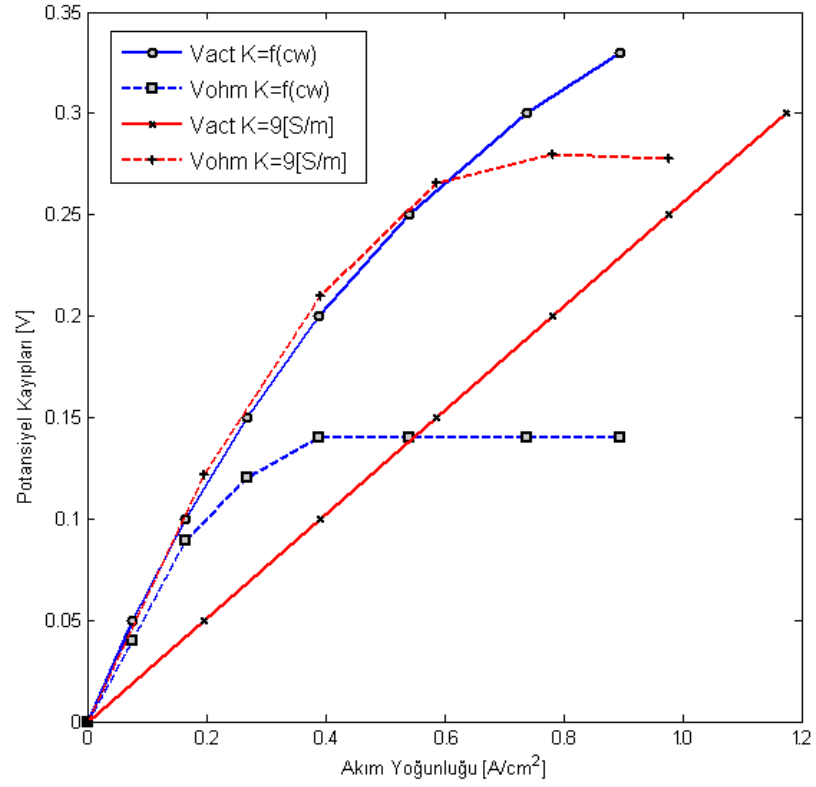
Şekil 5-32 $i = 5780 \text{ A/m}^2$ için elektrotlardaki hidrojen ve oksijen molar konsantrasyon dağılımı

Şekil 5-33' de membranda değişken ve sabit iletkenlik için pil potansiyelinin değişimi gösterilmiştir. $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ akım yoğunluğuna kadar sabit iletkenlik için pil performansı daha yüksekken, artan akım yoğunluklarında membrandaki su konsantrasyonun aşırı yükselmesi nedeni ile değişken iletkenlik için daha yüksek pil performansı elde edilir.



Şekil 5-33 Membranda değişken ve sabit iletkenlik için pil potansiyelinin ve gücünün değişimi

Şekil 5.34' de sabit ve değişken iletkenlik kabullerinde pildeki aktivasyon ve ohmik kayıplar gösterilmiştir. Düşük akım yoğunluklarında iletkenliğin su konsantrasyonuna bağlı olduğu kabulünde aktivasyon kayıpları daha yüksektir. Aynı zamanda sabit iletkenlik kabulünde ise artan akım yoğunluklarında ohmik kayıplar değişken iletkenlik kabulüne oranla büyük oranda artış göstermiştir. Her iki kabulde de ohmik kayıpların belli akım yoğunluklarından sonra doygunluğa ulaşmış ve sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 5-34 Membranda değişken ve sabit iletkenlik için pildeki aktivasyon ve ohmik kayıpları

Yüksek akım yoğunluklarında iletkenliğin sabit olduğu kabulünde katot ara yüzeyinde su oluşumu ve şiddetli elektro-osmotik akı nedeniyle membranda su konsantrasyonu ve dolayısıyla iletkenlik artmak isterken sabit değer alınması ve bu değerın olası değerlerden küçük olması nedeniyle ohmik kayıplar daha fazladır. Membranda su konsantrasyonunun artmasıyla ohmik kayıplara neden olan kuvvetlerin etkilerinin sabit kaldığı görülmüştür.

SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışmasında; daha önce membran için sabit su konsantrasyonu ve dolayısıyla sabit iletkenlik varsayımı altında bir YL tez çalışması kapsamında geliştirilen 2 boyutlu PEM yakıt pili modeli, membrandaki su konsantrasyonunun değişkenliği göz önüne alınarak geliştirilmiştir. Bu geliştirme sırasında su konsantrasyonu üç farklı kabul ile ele alınmış ve sonuçlar bu kabuller doğrultusunda irdelenmiştir.

İlk olarak, düşük ve orta akım yoğunluklarında pil performansının membranda iletkenliğin sabit alındığı birinci kabul ile su konsantrasyonun değişken olduğu kabulde, su konsantrasyon gradyanı küçük olduğundan, değerler birbirine yakın ancak daha büyük olduğu saptanmıştır. İkinci kabul olan iletkenliğin su konsantrasyonuna bağlı olduğu durumda, membranda su dengesi diffüzyif, konvektif ve elektro-osmotik akımlarla sağlanır. Ancak sabit iletkenlik kabulünde membranda homojen bir su konsantrasyonu dağılımı olduğu için, orta ve düşük akım yoğunluklarında daha yüksek pil performansı elde edilir. Bunun aksine yüksek akım yoğunluklarında ise sabit iletkenlik kabulünde seçilen iletkenlik sabitinin gerçek değerinin altında kaldığından daha düşük pil performansı elde edilmiştir. Yüksek akım yoğunluğunda elektro-osmotik akının şiddetini artırmasıyla ve membran-katot ara yüzeyinde su konsantrasyonunun doygunluğa ulaşmasıyla membranda su konsantrasyonuna bağlı değişken iletkenlik kabulünde daha yüksek iletkenlik değerlerine ulaşıldığından daha yüksek pil performansı elde edilmiştir. Ve yine yüksek akım yoğunluklarında membranda su konsantrasyonunun artmasıyla ohmik kayıpların sabit kaldığı görülmüştür. Bu da membranın su içeriğinin artmasıyla ohmik kayıplara neden olan kuvvetlerin etkilerinin aynı oranda kalmasıyla açıklanabilir.

membranda sabit iletkenlik ve non-konvektif akının ele alındığı üçüncü kabulde membrandaki su konsantrasyonun konvektif akının da hesaba katıldığı duruma göre oldukça düşük değerler aldığı saptanmıştır. Bu da yakıt pilinin çalışma koşullarında basıncın önemli bir unsur olduğunu ve basıncın membrandaki su konsantrasyonunu arttırdığı ortaya koymaktadır. Özellikle yüksek basınç gradyanı ile konvektif akının membrandaki su akısına etkisi büyüktür. Ancak non-konvektif akışlı modelde basınç

gradyanı etkisiz hale geldiğinden su konsantrasyonu akış kanallarından bağımsız anottan katoda lineer bir artış göstermiştir.

Son olarak; PEM yakıt pillerinde membrandaki su konsantrasyonu ile iletkenlik arasındaki ilişkiyi veren literatürdeki en genel denklemde iletkenlik ile su konsantrasyonu her ne kadar nonlineer ilişkili görünse de bu tez çalışmasının çözüm aralığında ifadenin lineer olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Alemo P.V.** 2007. Progress in Fuel Cell Research, Nova Science Publishers, Inc, New York.
- [2] **Springer T. E., Zawodzinski T. A., Gottesfeld S.** 1991 Polymer electrolyte fuel cell model, *J. Electrochem Soc.*, Vol. 138, No. 8,
- [3] **Bernardi, D.M. and Verbrugge, M.W.**, 1992. A mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2477-2491.
- [4] **Zawodzinski T.A., Darvey J., Valerio J., Gottesfeld S.** 1995 The water content dependence of electro-osmotic drag in proton conducting polymer electrolytes, *Eelctrochem. Acta* 40 (3) 297-302
- [5] **Fales J.L., Vandeborough N.E., 1986**, The influence of ionomer channel geometry on ionomer transport, *J. Electrochem Soc.*, 86 (13) 179-191
- [6] **Verbrugge M.W., Hill R.F.**, 1993 Ion and solvant transport in ion-exchange membranes, *J. Electrochem Soc.*, 140 (5) 1218-1225
- [7] **Baschuk J.J., Li X.**, 2001, Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells, *Int. Energy Res.* 25 (8) 695-713
- [8] **Fuller T.F., Newman J.**, Water and thermal management in solid polymer electrolyte fuel cell, *J. Electrochem Soc.* 140 (5) 1218-1225
- [9] **Singh D., Lu D.M. and Djilali N.**, 1999. A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of engineering Science*, **37**, 431-452.
- [10] **Um S., Wang C.Y. and Chen K.S.**, 2000. Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem Soc.*, **147**, 4485-4493.
- [11] **Siegel N.P., Ellis M.W., Nelson D.J., and von Spakovsky M.R.**, 2003, A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport, *Journal of Power Sources*.
- [12] **Gurau, V., Liu, H. And Kakaç, S.**, 1998. Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *AIChE Journal*, **44**, 2410-2422.
- [13] **Nyguyen T.V., White R.E.**, 1993. A water and thermal management model for proton Exchange membrane fuel cells, *J. Electrochem Soc.*, 140 (8) 2178-2186
- [14] **Um, S. and Wang, C.Y., Chen K.S.**, 2000. Computational fluid Dynamics modeling of proton Exchange membrane fuel cells, *J. Electrochem Soc.*, 147 (12) 4485-4493
- [15] **Um, S. and Wang, C.Y.**, 2004. Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, 125, 40–51.

- [16] **T. Berning, T. and Djilali, N.**, 2003. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell—a parametric study, *Journal of Power Sources*, **124**, 440–452
- [17] **Dutta S., Shimpalee S., Vanzee W.J.**, 1999. Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells, *J. Applied Electrochemistry*,(30) 135-146.
- [18] **Spiegel C.**, 2008. PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB, Elsevier Inc.
- [19] **Fuel Cell Handbook** (Seventh Edition), 2004. Under Contract No. DE-AM26-99FT40575
- [20] **Hoogers G.**, Fuel Cell Technology Handbook,2003 by CRC Press LLC.
- [21] **Sammes N.**, Fuel Cell Technology, 2007, Springer
- [22] **Zhao T.S., Kreuer K.D., Nguyen T.V.**, Advanced in Fuel Cells Volume 1,2007 Elsevier
- [23] **Barbir, F.**, 2005. PEM fuel cells : theory and practice, Elsevier Academic Press, Amsterdam; Boston.
- [24] **Weber A.Z., Newman J.**, 2003, Transport in Polymer-Electrolyte Membranes I. Physical Model, 150 (7) 1008-1015
- [25] **Guvelioglu, G.H. and Stenger, H.G.**, 2005. Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **147**, 95–106.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul'da doğmuş olan Nilay Unutulmaz, Üsküdar Kız Lisesi'nde aldığı lise eğitimini 2001 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü lisans eğitimine başlamış aynı bölümden Haziran 2006'da mezun olmuştur. Daha sonra 2006 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü'nde Enerji Bilim ve Teknoloji programında yüksek lisansa başlamış ve 2008-2009 güz döneminde eğitimini tamamlamıştır. 2005-2008 yılları arasında Bilim Merkezleri Vakfı bünyesinde enerji eğitmeni olarak görev almış, Kasım 2008'den beri de yenilenebilir enerji sektöründe proje geliştirme uzmanı olarak çalışmaktadır.