

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNDE  
OPTİMUM AKIŞ PLAKALARININ DENEYSEL VE  
TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ**

**DOKTORA TEZİ  
Elif EKER KAHVECİ**

**Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ  
Tez Danışmanı : Prof. Dr. İmdat TAYMAZ**

**Temmuz 2018**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNDE  
OPTİMUM AKIŞ PLAKALARININ DENEYSEL VE  
TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

EİİF EKER KAHVECİ

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 27/07/2018 tarihinde aşığıdaki jüri tarafından oybirliğı/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.  
İmdat TAYMAZ  
Jüri Başkanı

Prof. Dr.  
Hasan Rıza GÜVEN  
Üye

Prof. Dr.  
Nedim SÖZBİR  
Üye

Doç. Dr.  
Cenk ÇELİK  
Üye

Doç. Dr.  
Hüseyin PEHLİVAN  
Üye

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Elif EKER KAHVECİ

27.07.2018

## TEŞEKKÜR

2009 yılında yüksek lisans ile başladığım lisanüstü eğitimimde, temiz enerji elde etme yöntemlerinden biri olan yakıt pilleri üzerinde çalışmam için beni yönlendiren, bu konuyu sevdiğim, tezin her safhasında akademik ve kişisel birikimi ile gerekli yönlendirme ve tavsiyelerde bulunan, desteğini esirgemeyen, anlayış gösteren ve son olarak eğitim hayatım boyunca üzerimde çok büyük emeği olan tez danışmanım, sayın hocam Prof.Dr. İmdat TAYMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan Prof. Dr. Fatih ÜSTEL, Dr. Öğr. Üyesi Ekrem ALTUNCU, Dr. Öğr. Üyesi Özgür CEVHER'e ve analizlerimde tecrübesiyle yardımını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Erman ASLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım için test analizlerimi gerçekleştirmemde akademik desteğini esirgemeyen Doç.Dr. Fatmagül BOYACI SAN ve Tübitak MAM Enerji Enstitüsü Yakıt Pili Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a (Proje No: 216M045) ve numaralı doktora tez projesi ile Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2018-50-02-003) teşekkür ederim.

Son olarak, yaşadığımız tüm maddi zorluklara rağmen beni bugünlere, vatanıma milletime hayırlı bir evlat olarak yetiştiren, sabırla tezimi bitirmemi bekleyen ve manevi desteklerini üzerimde her an hissettiğim çok kıymetli annem Sevdiye EKER, babam Cavit EKER, sevgili kardeşlerim Erman EKER ve Esra ŞAN'a ve doktora eğitimim boyunca yaşadığım türlü türlü sıkıntılara sevgiyle katlanan, yanımda olan canım eşim Fahri KAHVECİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

|                                       |      |
|---------------------------------------|------|
| TEŞEKKÜR.....                         | i    |
| İÇİNDEKİLER .....                     | ii   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ ..... | vi   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                | viii |
| TABLolar LİSTESİ .....                | xii  |
| ÖZET .....                            | xiii |
| SUMMARY .....                         | xiv  |

## BÖLÜM 1.

|   |   |
|---|---|
| GİRİŞ .....                                 | 1 |
| 1.1. Enerji, Hidrojen ve Yakıt Pilleri..... | 1 |
| 1.2. Amaç ve Hedefler.....                  | 3 |
| 1.3. Taslak.....                            | 3 |

## BÖLÜM 2.

|  |   |
|--|---|
| KAYNAK ARAŞTIRMASI.....                                | 6 |
| 2.1. Yakıt Pili Teknolojisi.....                       | 6 |
| 2.1.1. Genel tanımlamalar.....                         | 7 |
| 2.1.2. Sınıflandırılması.....                          | 7 |
| 2.1.2.1. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili ..... | 7 |
| 2.1.2.2. Alkalin yakıt pili.....                       | 8 |
| 2.1.2.3. Erimiş karbonat yakıt pili.....               | 8 |
| 2.1.2.4. Katı oksit yakıt pili.....                    | 8 |
| 2.1.2.5. Doğrudan metanol yakıt pili.....              | 9 |
| 2.1.2.6. Fosforik asit yakıt pili.....                 | 9 |

|   |    |
|---|----|
| 2.2. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri.....        | 9  |
| 2.2.1. PEM yakıt pillerinin temel bileşenleri.....          | 9  |
| 2.2.1.1. Bipolar plaka.....                                 | 10 |
| 2.2.1.2. Polimer elektrolit membran.....                    | 13 |
| 2.2.1.3. Gaz difüzyon tabakası .....                        | 14 |
| 2.2.1.4. Katalizör tabakası .....                           | 15 |
| 2.2.1.5. Akım toplayıcı plaka.....                          | 15 |
| 2.2.1.6. Son (hardware) plaka.....                          | 15 |
| 2.2.2. PEM yakıt pilleri çalışma prensibi.....              | 16 |
| 2.2.3. PEM yakıt pilleri avantajları ve dezavantajları..... | 18 |
| 2.2.4. PEM yakıt pili performansı ve termodinamiği.....     | 19 |
| 2.3. PEM Yakıt Pillerinde Su Yönetimi .....                 | 21 |
| 2.4. PEM Yakıt Pillerinde Yakıt Besleme Mekanizmaları ..... | 24 |
| 2.4.1. Sürekli akış yöntemi.....                            | 24 |
| 2.4.2. Sirkülasyon yöntemi.....                             | 25 |
| 2.4.3. Ölü-uç yöntemi.....                                  | 25 |
| 2.5. PEM Yakıt Pili Modelleme Çalışmaları.....              | 27 |
| 2.5.1. Bir boyutlu modelleme.....                           | 27 |
| 2.5.2. İki boyutlu modelleme.....                           | 28 |
| 2.5.3. Üç boyutlu modelleme.....                            | 29 |

### BÖLÜM 3.

|   |    |
|---|----|
| BİPOLAR PLAKALAR.....   | 32 |
| 3.1. Giriş.....   | 32 |
| 3.2. PEM Yakıt Pillerinde Bipolar Plaka Malzemeleri .....         | 33 |
| 3.3. PEM Yakıt Pillerinde Bipolar Plaka Kaplama Uygulamaları..... | 34 |
| 3.3.1. Temas açısı ve su yönetimindeki etkisi.....                | 38 |
| 3.3.2. Bipolar plakalara uygulanan kaplama yöntemleri.....        | 41 |
| 3.3.2.1. Elektroforetik biriktirme (EPD).....                     | 42 |
| 3.3.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD).....                     | 42 |
| 3.3.2.3. Plazma nitrasyonu.....                                   | 43 |
| 3.3.2.4. Elektro kaplama.....                                     | 43 |

|   |    |
|---|----|
| 3.3.2.5. Islak toz püskürtme (WPS).....       | 44 |
| 3.3.2.6. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)..... | 45 |

## BÖLÜM 4.

|   |    |
|---|----|
| DENEYSEL ÇALIŞMA .....  | 46 |
| 4.1. Giriş.....   | 46 |
| 4.2. Bipolar Plaka Kaplama Çalışmaları.....                         | 46 |
| 4.2.1. Uygulanan kaplama yöntemi.....                               | 49 |
| 4.2.2. Hidrofobik özellikte bipolar plaka akış kanalı kaplama ..... | 50 |
| 4.2.3. Hidrofilik özellikte bipolar plaka akış kanalı kaplama ..... | 51 |
| 4.3. PEM Yakıt Pili Test Düzenegi.....                              | 51 |
| 4.4. Bir Hücreli Yakıt Pili Testleri.....                           | 53 |
| 4.5. Üç Hücreli Yakıt Pili Yığını Testleri.....                     | 59 |
| 4.5.1. Kaplamasız bipolar plaka performansı.....                    | 60 |
| 4.5.2. Hidrofobik özellikte bipolar plaka performansı.....          | 64 |
| 4.5.3. Hidrofilik özellikte bipolar plaka performansı.....          | 67 |
| 4.6. Deney Tasarımı.....  | 69 |
| 4.6.1. Yanıt yüzey yöntemi .....                                    | 69 |
| 4.6.2. DOE ile oluşturulan tasarımın performansa etkileri.....      | 73 |
| 4.6.3. Optimizasyon çalışması .....                                 | 80 |
| 4.7.Ölü-uç Yönteminin Uygulanması .....                             | 81 |
| 4.7.1. Anot çıkışı ölü-uç.....                                      | 82 |
| 4.7.2. Katot çıkışı ölü-uç.....                                     | 83 |

## BÖLÜM 5.

|   |    |
|---|----|
| PEM YAKIT PİLİ SAYISAL MODELLEME.....                 | 84 |
| 5.1. Giriş.....                                       | 84 |
| 5.2. Sayısal Model Tanımı.....                        | 85 |
| 5.2.1. PEM yakıt pili elektrokimyasal denklemler..... | 85 |
| 5.2.2. Sınır şartları .....                           | 91 |
| 5.2.3. Çözüm algoritması.....                         | 93 |
| 5.2.4. Ağ sayısı doğrulama çalışması.....             | 95 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.3. Model Analizlerinin Değerlendirilmesi.....         | 97  |
| 5.3.1. Bir hücreli PEM yakıt pili analiz sonuçları..... | 98  |
| 5.3.2. Üç hücreli PEM yakıt pili analiz sonuçları.....  | 102 |

## BÖLÜM 6.

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| TARTIŞMA VE SONUÇ ..... | 108 |
|-------------------------|-----|

|                 |     |
|-----------------|-----|
| KAYNAKLAR ..... | 111 |
|-----------------|-----|

|                |     |
|----------------|-----|
| ÖZGEÇMİŞ ..... | 119 |
|----------------|-----|





## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

|           |                                      |
|-----------|--------------------------------------|
| $A$       | : Alan                               |
| $Ag$      | : Gümüş                              |
| BTSE      | : 1,2-bis(triethoxysilyl) etan       |
| CA        | : Temas açısı                        |
| CFD       | : Hesaplamalı akışkanlar dinamiği    |
| CO        | : Karbonmonoksit                     |
| COOH      | : Karboksilik asit                   |
| CVC       | : Kimyasal buhar biriktirme          |
| $D$       | : Difüzyon katsayısı                 |
| EPD       | : Elektroforetik biriktirme          |
| $F$       | : Faraday sabiti                     |
| GDT       | : Gaz difüzyon tabakası              |
| $h_L$     | : Suyun entalpi değişimi             |
| $H_2$     | : Hidrojen                           |
| $H_2O$    | : Su                                 |
| $i$       | : Akım                               |
| $j_{ref}$ | : Referans akım yoğunluğu            |
| $q$       | : Yük                                |
| MAM       | : Marmara araştırma merkezi          |
| MEÜ       | : Membran elektrot ünitesi           |
| $N_{avg}$ | : $6.022 \times 10^{23}$ molekül/mol |
| NaCl      | : Sodyum klorür                      |
| $O_2$     | : Oksijen                            |
| $P$       | : Basınç                             |
| PEM       | : Polimer elektrolit membran         |

|             |   |
|-------------|---|
| PSA         | : Phenyl sülfonik asit                            |
| PTFE        | : Politetrafloroetilen                            |
| Pt          | : Platin  |
| PVD         | : Fiziksel buhar biriktirme                       |
| $R^2_{adj}$ | : Düzeltilmiş regresyon katsayısı                 |
| $R_{ohm}$   | : Ohmik direnç                                    |
| S           | : Kaynak terimi                                   |
| T           | : Sıcaklık  |
| TESLAB      | : Termal sprey araştırma laboratuvarı             |
| Tübitak     | : Türkiye bilimsel ve teknolojik araştırma kurumu |
| V           | : Potansiyel                                      |
| $V_{oc}$    | : Açık devre voltajı                              |
| WPS         | : Islak toz püskürtme                             |
| $W_{elek}$  | : Elektrik işi                                    |
| X           | : Molar derişimi                                  |
| $\Delta H$  | : Net entalpi değişimi                            |
| $\Delta G$  | : Gibbs serbest enerjisi                          |
| $\Delta S$  | : Net entropi değişimi                            |
| $\gamma$    | : Yüzey gerilimi                                  |
| $\mu$       | : Dinamik viskozite                               |
| $\emptyset$ | : Potansiyel                                      |
| $\sigma$    | : Elektriksel iletkenlik                          |
| $\xi$       | : Bağıl aktif alan                                |
| $\alpha$    | : Boyutsuz transfer katsayısı                     |
| $\eta$      | : Aktivasyon kaybı                                |
| $\lambda$   | : Su içeriği                                      |
| $\rho_m$    | : Kuru membran yoğunluğu                          |
| $n_e$       | : Transfer edilen elektron sayısı                 |
| $\zeta_a$   | : Stokiyometri oranı                              |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 2.1. Çalışma esnasında yakıt pili sistemine giren ve çıkan enerjiler ..... | 7  |
| Şekil 2.2. PEM yakıt pili bileşenleri .....                                      | 10 |
| Şekil 2.3. PEM yakıt pili çalışma prensibi .....                                 | 17 |
| Şekil 2.4. PEM yakıt pilinde elektrik üretim aşamaları .....                     | 17 |
| Şekil 2.5. İdeal ve gerçek voltaj-akım grafiği(polarizasyon eğrisi).....         | 20 |
| Şekil 2.6. PEM yakıt pilinde suyun iletim mekanizması .....                      | 22 |
| Şekil 2.7. Sürekli akış yakıt besleme mekanizması.....                           | 25 |
| Şekil 2.8. Sirkülasyon yakıt besleme mekanizması.....                            | 25 |
| Şekil 2.9. Ölü-uç yakıt besleme mekanizması.....                                 | 26 |
| Şekil 2.10. Modelleme çalışmalarında kullanılan ticari yazılım programları.....  | 27 |
| Şekil 2.11. Bir boyutlu iki hücreli yakıt pili yığı modelini.....                | 28 |
| Şekil 2.12. İki boyutlu PEM yakıt pili modeli .....                              | 29 |
| Şekil 2.13. Üç boyutlu yakıt pili modeli .....                                   | 30 |
| Şekil 3.1. PEM yakıt pilleri için bipolar plaka malzeme sınırlandırması.....     | 34 |
| Şekil 3.2. Kaplanmış bipolar plaka örnekleri .....                               | 37 |
| Şekil 3.3. Açığa bağlı yüzey ıslanabilirliği.....                                | 39 |
| Şekil 3.4. PEM yakıt pili bileşenlerinin maliyet yüzdeleri .....                 | 40 |
| Şekil 3.5. Su baskını olayının PEM yakıt pili performansına etkisi .....         | 41 |
| Şekil 3.6. Bipolar plakalarda kullanılmış kaplama yöntemleri.....                | 41 |
| Şekil 3.7. Elektroforetik biriktirme ile kaplama .....                           | 42 |
| Şekil 3.8. Kimyasal buhar biriktirme ile kaplama .....                           | 43 |
| Şekil 3.9. Plazma nitrasyonu ile kaplama .....                                   | 43 |
| Şekil 3.10. Elektro kaplama .....  | 44 |
| Şekil 3.11. Islak toz püskürtme ile kaplama .....                                | 45 |
| Şekil 3.12. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ile kaplama.....                     | 45 |
| Şekil 4.1. Deneysel çalışma iş akış diyagramı.....                               | 47 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 4.2. Deneyleerde kullanılan polimer kompozit bipolar plaka.....  | 48 |
| Şekil 4.3. Bipolar plaka akış kanal kesiti.....  | 48 |
| Şekil 4.4. PVD kaplama cihazı.....   | 49 |
| Şekil 4.5. Temas açısı ölçüm cihazı (Kruss).....   | 50 |
| Şekil 4.6. Hidrofobik kaplamalı plakanın temas açısı ölçüm görseli.....  | 51 |
| Şekil 4.7. Hidrofilik kaplamalı plakanın temas açısı ölçüm görseli.....  | 51 |
| Şekil 4.8. Tübitak MAM yakıt pili test düzeneği.....   | 53 |
| Şekil 4.9. Deney test düzeneği şematik diyagramı .....   | 54 |
| Şekil 4.10. Tek hücreli yakıt pili.....  | 54 |
| Şekil 4.11. 0,6 V ve 430/370 mL/dk H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> debi değerinde sıcaklığa bağlı akım değişimi.....  | 56 |
| Şekil 4.12. 0,6 V, 60°C ve 370mL/dk O <sub>2</sub> debi değerinde H <sub>2</sub> debisinin akıma bağlı değişimi .....  | 57 |
| Şekil 4.13. 0,6 V, 60°C ve 430mL/dk H <sub>2</sub> debi değerinde O <sub>2</sub> debisinin akıma bağlı değişimi.....   | 57 |
| Şekil 4.14. Üç farklı su tutma özelliğine sahip plakalı tek pillerin polarizasyon eğrisi.....  | 58 |
| Şekil 4.15. Üç hücreli yakıt pili yığını 1.görsel.....   | 59 |
| Şekil 4.16. Üç hücreli yakıt pili yığını 2.görsel.....   | 60 |
| Şekil 4.17. Kaplamasız yığında 1,29/1,1 L/dk. H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının akım yoğunluğuna etkisi. ....         | 61 |
| Şekil 4.18. Kaplamasız yığında 1,29/1,1 L/dk H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının güç yoğunluğuna etkisi... ..           | 62 |
| Şekil 4.19. Kaplamasız yığında 60/60°C nemlendirme-pil sıcaklığında H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> debilerinin akım yoğunluğuna etkisi.....                                    | 63 |
| Şekil 4.20. Kaplamasız yığında 60/60°C nemlendirme-pil sıcaklığında H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> debilerinin güç yoğunluğuna etkisi .....                                    | 63 |
| Şekil 4.21. Hidrofobik kaplamalı yığında 1,29/1,1 L/dk H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının akım yoğunluğuna etkisi..... | 64 |
| Şekil 4.22. Hidrofobik kaplamalı yığında 1,29/1,1 L/dk H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının güç yoğunluğuna              |    |

|   |    |
|---|----|
| etkisi.....   | 65 |
| Şekil 4.23. Hidrofobik kaplamalı yığında 60/60°C nemlendirme-pil sıcaklığında H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> debilerinin akım yoğunluğuna etkisi..... | 66 |
| Şekil 4.24. Hidrofobik kaplamalı yığında 60/60°C nemlendirme-pil sıcaklığında H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> debilerinin güç yoğunluğuna etkisi.....  | 66 |
| Şekil 4.25. Hidrofilik kanalda %100 nemli besleme sonucunda meydana gelen su birikmeleri.....   | 67 |
| Şekil 4.26. %100 nemli beslemede hidrofilik 3 hücreli pil yığınının zamanla değişen akım/gerilim diyagramı.....                                       | 68 |
| Şekil 4.27. %60 nemli ve kuru beslemeli hidrofilik 3 hücreli pil yığınının zamanla değişen akım/gerilim diyagramı.....                                | 69 |
| Şekil 4.28. Güç yoğunluğunun H <sub>2</sub> ve O <sub>2</sub> debileri ile değişimini veren eğri.....   | 74 |
| Şekil 4.29. Güç yoğunluğunun nem sıcaklığı-H <sub>2</sub> debisi ile değişimini veren eğri  | 75 |
| Şekil 4.30. Güç yoğunluğunun nem sıcaklığı-O <sub>2</sub> debisi ile değişimini veren eğri  | 76 |
| Şekil 4.31. Güç yoğunluğunun pil sıcaklığı-H <sub>2</sub> debisi ile değişimini veren eğri...   | 77 |
| Şekil 4.32. Güç yoğunluğunun pil sıcaklığı-O <sub>2</sub> debisi ile değişimini veren eğri..  | 78 |
| Şekil 4.33. Güç yoğunluğunun pil sıcaklığı- nem sıcaklığı ile değişimini veren eğri.....  | 79 |
| Şekil 4.34. Deneysel olarak ve modelde ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.....   | 80 |
| Şekil 4.35. Ölü-uç yöntemi uygulanan yakıt pilinde zamanla değişen akım/gerilim diyagramı.....  | 82 |
| Şekil 5.1. Bipolar plaka akış kanalları ve MEÜ .....  | 84 |
| Şekil 5.2. Modelin ağ yapısı.....   | 85 |
| Şekil 5.3. Elektrik potansiyeli için PEMFC modülünde kullanılan sınır şartları  | 87 |
| Şekil 5.4. Fluent PEMFC modülünde girilen sınır şartları arayüzü.....   | 92 |
| Şekil 5.5. Fluent PEMFC modülünde girilen referans değerler arayüzü.....  | 92 |
| Şekil 5.6. Fluentte kullanılan çözüm algoritması.....   | 94 |
| Şekil 5.7. 3 farklı ağ yapısı.....  | 96 |
| Şekil 5.8. 0,6 V değerinde akım yoğunluğunun ağ sayısına göre değişimi.....   | 96 |
| Şekil 5.9. Modelin çözümlenmesine ait 1000 iterasyon sayısı .....   | 98 |
| Şekil 5.10. y-z düzleminde 0,6 V değerindeki akım yoğunluğu değişimi.....   | 99 |

|  |     |
|--|-----|
| Şekil 5.11. y-z düzleminde 0,6 V değerindeki sıcaklık değişimi .....                                       | 100 |
| Şekil 5.12. y-z düzleminde 0,6 V değerindeki O <sub>2</sub> molar konsantrasyon<br>değişimi.....           | 100 |
| Şekil 5.13. y-z düzleminde 0,6 V değerindeki H <sub>2</sub> O molar konsantrasyon<br>değişimi.....         | 101 |
| Şekil 5.14. y-z düzleminde 0,6 V değerindeki H <sub>2</sub> molar konsantrasyon<br>değişimi.....           | 101 |
| Şekil 5.15. x-y düzlemi katot akış kanallarında oluşan su miktarı (a) 0,8 V;<br>(b) 0,6 V; (c) 0,4 V ..... | 102 |
| Şekil 5.16. PEM yakıt pili yığın yönetimi arayüzü.....   | 103 |
| Şekil 5.17. PEM yakıt pili yığını giriş ve çıkış sınır şartları.....                                       | 103 |
| Şekil 5.18. PEM yakıt pili yığını modelinin ağ yapısı.....   | 104 |
| Şekil 5.19. 3 hücreli yakıt pili yığında membranların sıcaklık dağılımları.....                            | 104 |
| Şekil 5.20. 3 hücreli yakıt pili yığında katot katalizör tabakalarında sıcaklık<br>dağılımları.....        | 105 |
| Şekil 5.21. 3 hücreli yakıt pili yığında x-z ekseninde hidrojen<br>konsantrasyonun dağılımları.....        | 105 |
| Şekil 5.22. 3 hücreli yakıt pili yığında x-z ekseninde oksijen<br>konsantrasyonun dağılımları.....         | 106 |
| Şekil 5.23. 3 hücreli yakıt pili yığında x-z ekseninde su konsantrasyonun<br>dağılımı.....                 | 106 |
| Şekil 5.24. Model ve deneysel sonuçlardan elde edilen polarizasyon eğrisi.....                             | 107 |

## TABLolar LİSTESİ

|  |     |
|--|-----|
| Tablo 3.1. PEM yakıt pillerinde bipolar plaka malzemelerinin avantaj ve dezavantajları .....                       | 35  |
| Tablo 3.2. PEM yakıt pillerinde çeşitli bipolar çeşitli kaplamalar ve su tutma özellikleri .....                   | 37  |
| Tablo 4.1. Yüzey temas açısı ölçüm sonuçları.....  | 50  |
| Tablo 4.2. Membran elektrot ünitesinin (MEÜ) özellikleri.....  | 52  |
| Tablo 4.3. Tek bir yakıt pilinin genel özellikleri.....  | 55  |
| Tablo 4.4. Üç hücreli yakıt pili yığınının genel özellikleri.....  | 60  |
| Tablo 4.5. ANOVA (Analysis of Variance) sonuçları.....   | 73  |
| Tablo 4.6. Optimizasyon parametre aralıkları .....   | 79  |
| Tablo 4.7. Optimizasyon çözüm.....   | 80  |
| Tablo 5.1. Ağ sayısı doğrulama çalışmasında kullanılan referans değerler.....                                      | 95  |
| Tablo 5.2. 0,6 V değerinde ağ sayısına göre elde edilen akım yoğunluğu.....  | 97  |
| Tablo 5.3. Ansys-Fluent yazılımının analizlerde kullanılan model için fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri..... | 97  |
| Tablo 5.4. Tek bir yakıt piline ait işletme ve tasarım parametreleri.....  | 99  |
| Tablo 5.5. Üç hücreli yakıt pili yığına ait işletme ve tasarım parametreleri.....                                  | 102 |

## ÖZET

Anahtar kelimeler: PEM yakıt pili, su yönetimi, su baskını, bipolar plaka, kaplama

Bu çalışmada toplamda 150 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip 3 hücreli PEM tipi yakıt pili yığınının akış kanalları, farklı su tutma kapasitelerine sahip PTFE ve SiO<sub>2</sub> malzemeleri ile PVD yöntemi kullanılarak kaplanmış ve su yönetiminde en önemli parametre olan su baskınının pil performansına etkisi, kaplanmamış PEM yığını ile kıyaslanarak incelenmiştir.

Öncelikle kaplama işlemleri tamamlanan hidrofobik (temas açısı=120°) karakterde PTFE plakaları ve hidrofilik (temas açısı=30°) karakterde SiO<sub>2</sub> plakalarının ayrıca kaplanmamış plakaların montaj işlemleri yapılarak, PEM yakıt pili test düzeneğinde değişken pil sıcaklığı ve akış debisi ile girilen voltaj değerinde akım değerleri ölçülmüş, sonuç olarak polarizasyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen eğrilerden bu üç pil yığınının en yüksek performansı alınan PTFE kaplamalı hidrofobik pil yığını için deney tasarım programı olan Design Expert 11.02 (deneme sürümü) ile yanıt yüzey yöntemi (Response Surface Methodology) kullanılarak deneyler yapıp verilen işletme şartlarında optimum çalışma koşulları pil sıcaklığı 57,826°C, nemlendirme sıcaklığını 56,151°C ve oksijen debisini 1,587 L/dk. olarak belirlenip, sonuç itibari ile güç yoğunluğu ise 432,398 mW/cm<sup>2</sup> elde edilmiştir.

Anot çıkışına uygulanan ölü-uç yönteminde ise kuru besleme yapılarak nemli beslenen şartlarda alınan performans ile kıyaslanmış ve herhangi bir düşüş gözlemlenmemiştir. Bu ise kuru beslemede su yönetimine olumlu etki yaptığı anlamına gelmektedir. Katot çıkışına uygulanan ölü-uç yönteminde ise voltaj-zaman eğrisinde su yönetimi açısından performans düşüklüğünü gösteren ciddi dalgalanmalar oluşmuştur.

DeneySEL çalışmadan elde edilen verileri girdi olarak alıp yapılan sayısal çalışmada tek pil modeli kullanılmıştır. Model ile deney sonuçları kıyaslanıp akım-potansiyel eğrileri ile gösterilmiştir.



# **EXPERIMENTAL AND THEORETICAL DETERMINATION OF OPTIMUM FLOW PLATES IN PEM TYPE FUEL CELLS**

## **SUMMARY**

Keywords: PEM fuel cell, water management, flooding, bipolar plate, coating

In this study, the flow channels of the 3-cell PEM type fuel cell stack with a total area of 150 cm<sup>2</sup> were coated with PTFE and SiO<sub>2</sub> materials with different water-holding capacities using PVD method and the effect of water flooding on the cell performance, which is the most important parameters in water management was investigated comparing with uncoated bipolar plate of PEM stack

First of all, PTFE plates with hydrophobic character, SiO<sub>2</sub> plates with hydrophilic character and uncoated plates were assembled and measured current value with the voltage value entered by variable cell temperature and flow rates in PEM fuel cell test system, polarization curves were formed as a result. From the obtained curves, experiments were performed using Design Expert11.02 (trial version), which is the experimental design program for the highest performance in these three PEM fuel cell stacks and optimum operating conditions were determined as 57,826°C for cell temperature, 56,151°C for humidification temperature and 1,587 L/min. for oxygen flow rate. Finally power density was determined as 432,398 mW/cm<sup>2</sup>.

In the dead-ended method applied to the anode outlet, it was compared with the performance obtained under conditions of dry feeding and humidity conditions, and no decrease was observed. This means that it has a positive effect on dry water management. In the dead-ended method applied to the outlet of the cathode, serious fluctuations were occurred in the voltage-time curve showing the poor performance in terms of water management.

A single cell model was used for the numerical study taken as input data obtained from the experimental study. The experimental results were compared with the model and indicated by the current-potential curves.

# BÖLÜM 1. GİRİŞ

## 1.1. Enerji, Hidrojen ve Yakıt Pilleri

Dünya genelinde enerji kaynaklarının başında %60'lık kullanım oranı ile fosil yakıtlar gelmektedir ve nüfus artışı ile mevcut rezervler hızla tükenmektedir. Hatta son yıllarda yapılan bazı araştırmalarda bu rezervlerin yaklaşık 50 ila 60 yıllık ömrünün kaldığı tartışılmaktadır. Hızla tükenebilirliğinin yanı sıra bu yakıtların yanması ile açığa çıkan emisyon gazlarının ekolojik dengeye ve insan sağlığına verdiği zararlar da göz önüne alınmalıdır. Bu zararların küresel anlamda en önemli çıktısı da CO<sub>2</sub> gazının yol açtığı sera etkisidir. Sera etkisi ile CO<sub>2</sub> gazının atmosferdeki yoğunluğunun artması sonucu güneş ışınlarının yerküreden yansımaları engelleyerek ısınmaya ve sıcaklık artışına neden olması iklim değişikliklerinin temel sebepleri arasında ilk sıralardadır. Dikkate alınması gereken bu önemli ve geri dönüşü olmayan sonuçları nedeniyle alternatif olarak, yenilenebilir, çevre dostu yakıtlara ve enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak bahsedilen bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik, biyoenerji ve hidrojen yer almaktadır. Bu alternatif kaynaklarından istenen özelliklerin başında yüksek ısı değeri, emisyon gazlarının minimum düzeyde olması, ekonomiklik, uygulanabilirlik ve diğer enerji sistemleri ile birlikte kullanılabilirliği gelmektedir. Böylelikle yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde hidrojen enerjisinin önemi gün geçtikçe arttığı ve üzerinde en çok çalışma yapılan kaynak durumuna geldiği görülmektedir.

Dünyanın artan enerji ihtiyacını çevreyi kirletmeden ve sürekli olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu günümüzde çoğu bilim adamı

tarafından kabul edilmiştir. Hidrojen enerjisini en ekonomik ve en verimli kullanan teknolojilerden biri ise yakıt pili teknolojisidir.

Yakıt pilleri, kesintisiz olarak dışarıdan anot tarafına sağlanan yakıtta ait enerji ile reaksiyonların gerçekleşmesi için yine dışarıdan devamlı olarak katot tarafına beslenen oksitleyiciye (hava veya oksijen) ait enerjinin elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir (Gevorkian,2007). Bu dönüşüm sonucu yanma ürünü olarak sadece su ve ısı açığa çıkmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanımı halinde reaksiyon sonrası emisyon olarak yalnızca su oluşması da çevre dostu bir enerji kaynağı olduğunu, yakıt sağlandığı sürece çalışarak elektrik üretebilmesi de sürekli bir enerji kaynağı olduğunu göstermektedir.

Yüksek verimlilik, yakıt pili tipine bağlı olarak düşük çalışma sıcaklığı (100°C'nin altında), hareketli parça içermemesi ve bu nedenle titreşimsiz çalışma, hızlı cevap süresi, az mekanik aksam ve düşük emisyon temel üstünlükleri olarak sayılmakta ve bu özelliklerinden dolayı otomotiv ve batarya endüstrisi gibi çeşitli uygulamalar için ideal bir güç kaynağı olarak önerilmiştir. Aynı zamanda yakıt pilleri geleneksel içten yanmalı motorların yerini alacak araçlarda kullanılacak derecede kabul görmüştür. Son yıllarda yakıt pili teknolojisinde performans, dayanıklılık, istikrar, maliyet, sistem açısından iyileştirmeler ve diğer enerji sistemleri ile entegrasyon konularında sayısız çalışmalar mevcuttur. Uzay teknolojisi ve sağlık uygulamaları gibi maliyetin çok önemli olmadığı alanlarda kullanımı oldukça yaygındır. Ancak, hala esas olarak ticarileşme açısından daha yüksek verim ve daha düşük maliyet elde etme gerekliliği ve çok karmaşık bir güç sistemine sahip olmasından dolayı mevcut teknolojinin çok ötesindedir.

Yakıt pili teknolojisindeki enerji üretimi, taşıt sanayi ve taşınabilir cihazlarda kullanım gibi uygulamaya yönelik tercihler için farklı türler geliştirilmiştir. Bunlar kullanılan elektrolit malzemesine, yakıt türüne, işletme sıcaklığına göre değişen aynı zamanda kullanım alanlarına göre de sınıflandırılan türlerdir.

Tek bir yakıt pilinin gerilimi 1 volttan daha az olması nedeniyle, gerekli elektrik enerjisini üretmek için seri veya paralel bağlanmak üzere birden fazla yakıt pili kullanılmalıdır. Literatürde bu yakıt pili grubu, yığın olarak adlandırılır.

## 1.2. Amaç ve Hedefler

Bu tezin amacı PEM yakıt pillerinde performansı önemli ölçüde etkileyen su yönetiminin bipolar plaka kanallarında incelenmesiyle en uygun temas açısına sahip pili belirlemektir. Aynı zamanda su yönetimini incelerken tek pil ve yakıt pili yığını etkisi de hesaba katılmış olup, önce tek pil performans testleri ardından ise 3 hücreli yakıt pili yığını performans testleri yapılmıştır. Böylelikle yığında meydana gelebilecek su baskını olayının tek pil sonuçları ile kıyaslanarak incelenmesi sağlanmıştır. İstenen temas açısı elde edilene kadar hidrofilik ve hidrofobik karakterde çeşitli malzemeler denenmiştir. Sonuç olarak SiO<sub>2</sub> hidrofilik, PTFE(teflon) hidrofobik özellik gösteren malzemeler seçilmiştir. Bu malzemelerin polimer kompozit bipolar plakalar üzerine kaplanması için diğer kaplama yöntemlerine göre özellikle grafit tabanlı malzemelerde önemli birer problem yaratan, yüksek ısıya maruz kalmaması, plakalarda görülebilecek deformasyon ve mukavemet azalması gibi yapısal özellikleri etkilemeyen Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemi hedeflenen temas açıları elde edilmesi için uygulanmıştır.

## 1.3. Taslak

Tezin 1. Bölümünde; dünya genelindeki enerji kullanımına, fosil yakıtların yarattığı kirliliğe ve artan nüfus ile azalıp yok olma tehlikesiyle karşı karşıya kalmasına dolayısı ile yeni, temiz ve sürdürülebilir enerji kaynağına duyulan gereksinimlere değinilmiştir. Bu enerji kaynaklarından hidrojen enerjisinin ise en etkin kullanım alanlarından olan yakıt pillerinden, niçin tercih edilmesi gerektiğinden, diğer enerji kaynaklarına kıyasla emisyon gazlarının düşüklüğü ve verimlerinin yüksekliğinden aynı zamanda yüksek maliyet istemesinden dolayı teknolojisinin daha da geliştirilmesi gerektiğinden bahsedilmiştir.

2. bölümde; yakıt pili teknolojisine giriş yapılarak temel tanımlamaları, sınıflandırılması ardından tez de kullanılan PEM tipi yakıt pilinin temel bileşenlerine, çalışma prensibinden avantaj ve dezavantajlarına kadar ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. Ayrıca yakıt pili termodinamiğinden bahsedilerek teorik voltaj ve teorik verim ifadeleri ve genel kayıplardan söz edilmiştir. Tezin amaçlarından olan su yönetimindeki iyileştirmeye çeşitli araştırmacıların yaptıkları çalışmalardan da bahsedilerek değinilmiştir. Modellemenin önemi vurgulanmış, şimdiye kadar yapılan 1,2 ve 3 boyutlu sayısal çalışmalara atıfta bulunulmuştur.

3. bölümde; tezin amacı olan akış alanının kaplanarak temas açısı değiştirilen bipolar plakalar anlatılmıştır. Önce bipolar plakalarda kullanılan malzemelere, niçin kullanıldıklarına ve genel özelliklerine değinilmiş, sonra da plakalara farklı malzemeler, yöntemler ile kaplama işlemi uygulayan araştırmacıların çalışmalarına atıf yapılmış ve akış kanallarındaki temas açısının değiştirilmesinin performansta ne gibi etkilerinin olduğundan, ardından da kullanılan kaplama yöntemlerinden bahsedilmiştir.

4. bölümde; PEM yakıt pili bipolar plakaların reaktan gazlarının geçtiği akış kanallarının farklı su tutma kapasitesine sahip malzemeler ile kaplanarak performans karşılaştırması yapılmıştır. Önce plakaların akış kanalları hidrofilik özellik sağlayan  $\text{SiO}_2$  ile sonrada hidrofobik özellik sağlayacak plakalar PTFE ile kaplanmıştır. Kaplama yöntemi olarak fiziksel buhar biriktirme (PVD) kullanılmıştır. Kaplama işlemleri tamamlandıktan sonra 3 ayrı su tutma özelliğindeki plakaların tek pil testleri, ardından da 3 hücreli yığın testleri gerçekleştirilerek su yönetimindeki performans etkileri kıyaslanmış ardından elde edilen en yüksek performans sahip pil yığının Design Expert (deneme sürümü) programı ile deney tasarımı oluşturulmuştur. Toplam da 25 test ile optimizasyon çalışması yapılmıştır.

5. bölüm; PEM yakıt pillerinin tek kanaldan pil yığına kadar geniş kapsamda analize imkân veren hesaplamalı akışkanlar dinamiği kullanarak, korunum ve elektrokimyasal reaksiyonları da bünyesinde bulunduran sayısal model oluşturulması ve çözümlemesini içermektedir. Katı model ve ağ yapısı oluşturulmasında GAMBIT

2.4.6, sayısal analizler de ise ANSYS-FLUENT 16.2 kullanılmıştır. Oluşturulan modelin matematiksel ifadeleri ise analizde kullanılan Ansys-Fluent yazılımından alınmıştır (ANSYS FLUENT Fuel Cell Modules Manual,2014). Önce tek kanal oluşturularak ağ sayısından bağımsızlaştırma çalışması yapılmış, ardından da tek bir PEM yakıt pili sonrasında da üç hücreli pil yığımı modeli oluşturularak deneysel çalışmada elde edilen en yüksek performansa ait işletme parametreleri ile çözümleme gerçekleştirilmiştir.

6. bölümde ise deneysel çalışmadan sayısal analize kadar yapılan tüm işlemler ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.



## **BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. Yakıt Pili Teknolojisi**

Yakıt pili, kimyasal reaksiyonla elektrik üreten bir cihazdır. Yakıt pilleri yüksek verimlilik, düşük emisyon, sessizlik ve basitlik gibi önemli avantajlarından dolayı otomotiv ve batarya endüstrisi gibi çeşitli uygulamalar için ideal bir güç kaynağı olarak önerilmiştir. Aynı zamanda yakıt pilleri geleneksel içten yanmalı motorların yerini alacak araçlarda kullanılacak derecede kabul görmüştür. Son yıllarda yakıt pili teknolojisinde performans, dayanıklılık, istikrar, maliyet, sistem açısından iyileştirmeler ve diğer enerji sistemleri ile beraber çalışma konularında sayısız araştırma mevcuttur.

Yakıt pilleri için gelecekteki önemli pazarlardan biri taşınabilir sektördür. Cihazı daha uzun süre çalıştırmak için yakıt pillerini kullanacak dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, video kayıt cihazları, ipod gibi çok sayıda taşınabilir cihaz vardır (Spiegel, 2008). Yakıt pilleri, yakıt verildiği sürece cihaza güç sağladığından özellikle askeri teçhizatlar için gerekli yüksek güçlü ve uzun vadeli aygıtlarda kullanılabilir. Diğer askeri avantajı ise sessiz çalışma ve düşük ısı imkânıdır.

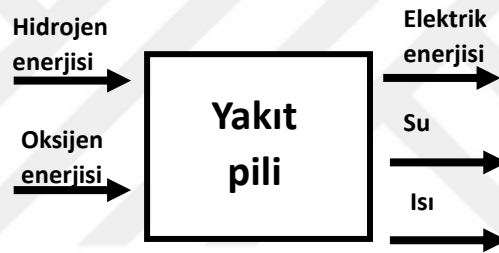
Ulaşım alanında da fosil yakıtların zamanla azalma tehlikesinden ve dolayısı ile fiyat artışından kaynaklı yakıt pillerinden faydalanacaktır. Mevzuat, çevresel emisyonların kontrol edilmesi konusunda daha katı hale gelmektedir. Yakıt pili ile çalışan araçlar diğer yakıtlarla çalışan araçlara göre daha fazla yakıt tasarrufu kabiliyetine sahip olmakla birlikte emisyon açısından da oldukça temizdir.

Yakıt pili teknolojisindeki enerji üretimi, taşıt sanayi ve taşınabilir cihazlarda kullanım gibi uygulamaya yönelik tercihler için farklı türler geliştirilmiştir. Bunlar kullanılan elektrolit malzemesine, yakıt türüne, işletme sıcaklığına göre değişen aynı

zamanda kullanım alanlarına göre de sınıflandırılan türlerdir. Ancak, hala esas olarak ticarileşme açısından daha yüksek verim ve daha düşük maliyet elde etme gerekliliği ve çok karmaşık bir güç sistemine sahip olmasından dolayı mevcut teknolojinin çok ötesindedir.

### 2.1.1. Genel tanımlamalar

Bir yakıt pili elektrolit ve elektrolit ile temas halinde olan geçirgen ve gözenekli yapıdaki anot ve katot elektrotlardan oluşur. Yakıt pilinin anot tarafına yakıt, katot tarafına ise hava veya oksijen olan oksitleyici gönderilir. Gönderilen yakıt ve oksitleyici elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda potansiyel farkını meydana getirir. Reaksiyon sonrasında ise ısı ve su açığa çıkar (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Çalışma esnasında yakıt pili sistemine giren ve çıkan enerjiler

### 2.1.2. Sınıflandırılması

Yakıt ve oksitleyici türü, yakıtın yakıt pilinin dışında veya içinde işlenişi, elektrolit tipi, işletme sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi gibi parametrelerin değişimi farklı türleri ortaya çıkarmıştır. Yakıt pili uygulamada işletme sıcaklığı, elektrolit tipi ve yakıt tipine göre sınıflandırılmaktadır.

#### 2.1.2.1. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili

PEM yakıt pillerinde, elektrolit olarak su ile ıslatıldığında iyi bir proton iletici haline gelen katı polimer membran kullanılır. PEM yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda (80°C) çalışmaları sebebiyle pahalı platin katalizörlerin kullanımı gereklidir. Hızlı cevap süresi, yüksek güç yoğunluğu taşıt uygulamalarındaki temel tercih nedenleridir.



Düşük sıcaklıkta çalışma ve hızlı cevap süresi sistem bileşenlerinde daha az aşınmaya ve daha iyi bir dayanıklılığa neden olur. Verimleri ise %50 seviyesindedir.

#### **2.1.2.2. Alkalın yakıt pili**

NASA tarafından geliştirilen ve Apollo uzay programı sırasında başarıyla kullanılan Alkalın yakıt pilleri, kompakt, düşük sıcaklık ve yüksek güç oranına sahiptir. Elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılır. İçerdiği KOH miktarına göre yüksek sıcaklıklarda (%85) veya düşük sıcaklıklarda (%35) çalışabilirler. İşletme sıcaklığı yaklaşık 80°C olup güç üretim verimlilikleri %40-70 arasında değişmektedir. KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO<sub>2</sub> zehirlenmesine aşırı duyarlı olmaları nedeniyle mobil uygulamalarda kullanımı pek pratik değildir.

#### **2.1.2.3. Erimiş karbonat yakıt pili**

İşletme sıcaklığı olan 650°C olan ve iyonik iletkenliği sağlayan karbonatlar, elektriksel olarak yüksek bir eriyik oluştururlar. Yüksek sıcaklıkta çalıştığından reaksiyonlar için gerekli ısı sağlanması sebebiyle katalizör olarak pahalı soy metallerin kullanımına gerek kalmaz. Erimiş karbonat yakıt pillerinin yaklaşık verimlilikleri %50 civarındadır ve düşük yatırım maliyeti, daha küçük tesis alanı, hızlı inşa imkânı ve atık gazlardan ısının geri kazanılmasına olanak sağladığından, elektrik üretim ihtiyacını karşılamak için uygundur.

#### **2.1.2.4. Katı oksit yakıt pili**

Katı oksit yakıt pilleri elektrolit olarak yaklaşık 800-1000°C aralığında çalıştığından oksijen iyonlarının hareketli olduğu gözeneksiz metal oksitler kullanılır. Atık gazlar, elektriksel verimi arttırmak için bir gaz türbinine gönderilerek oluşturulan kojen sistemlerde verim %70'lere kadar çıkabilir. Pil üretimi zor ve maliyeti yüksek sıcaklığa dayanımlı ve aynı genleşme katsayısına sahip malzemeler kullanılması gerektiğinden oldukça yüksektir.

### 2.1.2.5. Doğrudan metanol yakıt pili

PEM yakıt pillerinin bir çeşidi olup, elektrolit olarak polimer membran, yakıt olarak ise hidrojen yerine metanol kullanılır ve 50-100°C arasında işletme sıcaklığına sahiptir. PEM yakıt pilinde olduğu gibi yüksek hacimde hidrojen depolama sistemine ihtiyaç duymadan, metanolün doğrudan su ile bileşimi sıvı olarak kullanımına olanak sağlar. % 40'lara ulaşan verimliliğe sahiptir ve genellikle düşük ölçekli taşınabilir cihazlarda kullanılabilir.

### 2.1.2.6. Fosforik asit yakıt pili

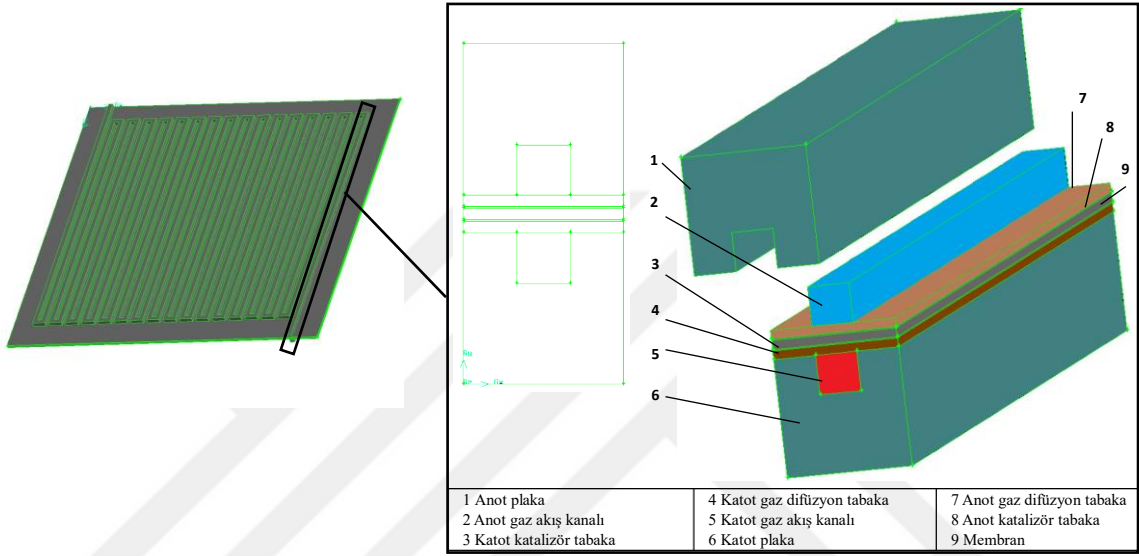
Elektrolit olarak düşük sıcaklıklarda iyonik iletkenliği düşük olan sıvı fosforik asit kullanıldığından, çalışma sıcaklığı 150-220°C arasındadır. Verimleri %41 civarındadır. PEM yakıt pillerinde olduğu gibi maliyeti arttıran pahalı platin katalizörüne ihtiyaç duymaktadır. Bu tip yakıt pilleri tipik olarak sabit güç üretimi için kullanılır, ancak bazı fosforik asit yakıt pilleri şehir içi otobüsler gibi büyük araçları çalıştırmak için de kullanılmıştır. Büyük, ağır ve pahalı sistem gereksinimi vardır.

## 2.2. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri

### 2.2.1. PEM yakıt pillerinin temel bileşenleri

Yakıt pili bileşenleri ve genel reaksiyon sürecinde oynadıkları rol, sistemin güç optimizasyonu ve performansa etkisi açısından oldukça önemlidir. Aşağıdaki Şekil 2.2.'de PEM yakıt pilinin temel bileşenleri gösterilmiştir. Bu bileşenlerin en önemlisi adını da buradan aldığı polimerik proton değişim membranıdır, ortada bulunur ve Nafion® gibi bir perflurosülfonik asitten (PFSA) yapılıdır. Bu membranlar, nemin azalmasıyla proton iletkenliği azaldığından yüksek proton iletkenliğinin sağlanabilmesi için nemli koşullara ihtiyaç duyarlar. Membranın anot tarafında hidrojen oksidasyon, katot tarafında ise oksijen indirgeme reaksiyonlarının gerçekleştiği katalizör tabakası bulunur. Platin azlığı ve maliyeti nedeniyle, gereken yüklemeyi azaltmak için alternatif katalizörler üzerine oldukça fazla çalışmalar

yapılmıştır. Bir diğer önemli bileşen olan ve genellikle karbon kumaş veya kâğıttan üretilen gaz difüzyon tabakasında ise gözeneklerin kalınlığı, gözenekliliği, geçirgenliği ve ıslatma özellikleri, hücrenin performansını etkileyen parametrelerdir. Temel görevi, reaktan gazların akış kanallarından katalizörlere geçişine izin vermesi, karbon destekli olması katalizörü bipolar plakaya elektriksel olarak bağlaması ve su yönetimini kolaylaştırmasıdır.



Şekil 2.2. PEM yakıt pili bileşenleri

### 2.2.1.1. Bipolar plaka

Bipolar plaka iletken olarak işlev gören ve gözenekli bir malzeme olan gaz difüzyon tabakası ile temas halinde olan yakıt pili bileşenidir. Membran elektrot grubunun her iki tarafındaki iki plaka halinde bulunan bipolar plakalar bir elektrik iletkeni olarak işlev görür, akış alanı kanallarını (reaktiflerin içinden geçtiği gaz kanalını) barındırarak gazları difüzyon ve konveksiyon yoluyla taşır, yakıt pili yığınının yapısal destek sağlar ve anot-katod taraflarındaki gazları birbirinden ayırır. Bipolar plakaların çok işlevli olması nedeniyle, malzemenin seçimi genellikle bir optimizasyon sürecine dayanır. Temel olarak, kimyasal gazlara ve korozyona dayanıklı malzemelere karşı geçirimsiz olmalıdırlar. Aynı zamanda pili verimliliği için bipolar temas direncinin minimum, elektriksel iletkenliğinin ise maksimum olması istenir.

Grafit, metaller, metal kompozitler ve polimer kompozit türlerinin bipolar plaka malzemesi olarak kullanılması, akış alanı tasarımı ve uygun su yönetimi konularında çok sayıda çalışma yapılmıştır (Oh ve ark., 2004; Cho ve ark., 2005; Kim ve ark., 2015). Paralel akış alanı tasarımında en çok karşılaşılan problem bitişik kanallar ve gaz blokajları arasında basınç eşitsizliklerinin ortaya çıkmasıdır. Serpantin tipi akış kanalları ise başlangıçtan sona kadar süreklidir.

Serpantin plakasının bir avantajı, yol üzerinde su zerresi gibi bir engelin akışı engellememesidir. Tıkanık bir serpantin kanalında reaktan gazlar, akım toplayıcı plakaların altındaki akışla kanalı geçmeye zorlanır ve gözenekli alana doğru geçerek yan kanal ile birleşir. Bu yan geçiş ile gazlar tıkanıklığın olduğu bölgeye doğru yayılabilir. Bu tıkanıklığın net etkisi ile artan bir basınç düşümü olacak fakat aktif alan kaybı olmayacaktır. Serpantin akış kanalının aksine paralel akış kanalı durumunda bir kanaldaki engel, tıkanıklığın alt bölgesinde bir ölü bölge oluşturacaktır. Bu ölü bölge içerisinde reaktan gazlar bulunmayacak ve aktif olmayacaktır.

Yakıt pilleri ve özellikle PEM yakıt pili ile ilgili olarak literatürde çok fazla sayıda çalışma yer almaktadır. Özellikle model çalışmaları ile ilgili olarak; bir boyuttan 3 boyuta, tek fazdan çift faza, farklı geometrilerden farklı çalışma şartlarına kadar binlerce çalışma mevcuttur. Yapılan çalışmalarda görülüyor ki genel olarak düzlemsel plakalı (serpantin, paralel, içiçe geçmiş) yakıt pilleri kullanılmıştır.

Dutta ve ark. (2001) oluşturdukları üç boyutlu nümerik modelde, parçalı akış kanallarına sahip bir yakıt hücrelindeki kütle transferini incelemişlerdir. Çeşitli yük karışımları için Navier-Stokes denklemleri çözülmüştür. Anot ve katot tarafında bulunan kanallardaki akış ile membran elektrot birleşimindeki tüketim ilişkilendirilmiştir. Su iletiminin elektro-osmotik akı ve difüzyonla gerçekleştiği kabul edilmiştir. Sonuçta düz akış kanallarında basınç azalmasının gerçek değerlerinden daha düşük olduğu bulunmuştur.

He ve ark. (2004) parçalı tip kanal geometrisi kullanarak oluşturdukları modelde iki fazlı inceleme yapmış; basınç farkı, elektrot kalınlığı, kanal sayısının değişimi, kanal/plaka oranının değişiminin performansa etkilerini incelemişlerdir.

Lobato ve ark. (2010) üç boyutlu, 50 m<sup>2</sup> aktif alanlı bir yakıt hücresi modeli oluşturarak hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) yöntemi ile inceleme yapmışlardır. Oluşturdukları bu modelde, yakıt hücrelerini düşük oksijen debileri ile beslediklerinde kütle transferi ve düşük akım yoğunluğu sorunları ortaya çıkmıştır. Ayrıca giriş hızını kademeli olarak arttırdıklarında belli bir değerden sonra performansın çok fazla artmadığı görülmüştür.

Shimpalee ve Van Zee (2007) yaptıkları çalışmada, farklı serpantin gaz akış kanal kesit alanlarının hücre performansına ve hücre içindeki reaksiyona giren gazların konsantrasyon dağılımına etkilerini sayısal olarak incelemiştir. Bir PEM yakıt hücresindeki reaksiyona giren gazların konsantrasyonlarındaki değişiklik, PEM yakıt hücresinin yerel akım yoğunluğu, sıcaklığı ve oluşan suyun konsantrasyon dağılımını etkilemektedir. PEM yakıt hücresindeki reaksiyona giren gazların konsantrasyonlarındaki değişikliğe en büyük etkenlerden biri de hücre geometrisidir. Gerekli analizler yapılmadığı takdirde, yakıt hücresinin farklı bölgelerinde gerilmeler meydana gelebilir. Bu gerilmeleri azaltmanın en etkili yöntemlerinden biri akış alanının boyutlarını değiştirmektir. Yapılan bu çalışma ile de uygun kanal geometrisi belirlenerek hücre performansının artırılması amaçlanmıştır. Ayrıca akış yönünün, hücre performansı ve reaksiyona giren gazların konsantrasyon dağılımlarına etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak, PEM yakıt hücresinin sabit kullanım alanlarında dar kanallı ve kanallar arası mesafenin fazla olmasının daha uygun olduğu, hareketli kullanım alanlarında ise, geniş kanallı ve kanallar arası mesafenin az olmasının daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Roshandel ve ark. (2012) çalışmalarında iki boyutlu düzlemsel yaprak akış kanallı PEM yakıt hücresi modeli kullanmıştır. Sonuç olarak deneysel verilerle de kıyaslayarak diğer akış kanallarına göre daha az basınç düşüşü daha düzenli hız ve basınç dağılımları elde etmişlerdir.

Scholta ve ark. (2006) bu çalışmasında paralel akış kanal tasarımında sahip PEM yakıt pilinde 0,7 ile 1 mm aralığındaki kanal genişliğinin pil yığınının performansını nasıl etkilediğini üç boyutlu model geliştirerek incelemiştir. Elde ettiği sonuçlarda daha geniş boyutlarda kütle transferinin etkisi ve kanallardaki iletkenliğin belirgin olduğunu, daha küçük boyutlarda ise suyun kanalları tıkama sorunları ile karşılaşıldığını görmüştür. Genel olarak dar akış kanalları yüksek akım yoğunluklarında daha iyi iken, geniş akış kanalları ise düşük akım yoğunluklarında tercih edilmiştir.

Muthukumar ve Karthikeyan (2016) farklı işletme parametreleri ve kanal geometrisinde PEM yakıt pilinin performansını incelemiştir. Denediği dört farklı akış kesitinde elde ettiği en yüksek akım 0,55 V değerinde dikdörtgen kesitli yakıt pili modelindedir.

Shimpalee ve ark. (2016) yaptıkları bu çalışmada grafit ve SS304L, SS430 çelik bipolar plaka malzemelerinin pil sıcaklığı, nemlendirme sıcaklığı basınç ve stokiyometri oranları gibi farklı işletme şartlarında performansı nasıl etkilediğini deneysel olarak araştırmıştır. Sonuç olarak nemlendirme şartları yüksek tutulduğunda bipolar plaka direncinin performans üzerine etkisinin daha az olduğu ve en iyi performansı ise SS304L verdiğini, ayrıca malzemelerin yüzey pürüzlülüğünün suyu pilden uzaklaştırmayı kontrol ettiğini ve su baskını olayı yüksek olduğunda pil performansı kontrolünde anahtar etken olduğunu göstermiştir.

### **2.2.1.2. Polimer elektrolit membran**

PEM yakıt pilinde kullanılan adını da bu malzemedan aldığı polimer membranın en temel işlevi anot ile katot arasında hidrojenin pozitif iyonlarının geçişini sağlayarak reaksiyonlar için gerekli döngüyü tamamlamaktır. Aynı zamanda anot ve katot tarafında bulunan reaktan gazları ayırarak birbirine karışmasını engellemektir. Proton iletkenliğinin nem ile birlikte artmasında dolayı membrandaki su yönetimi oldukça önemlidir. Meng (2006) çalışmasında membrandaki en uygun su iletimini incelemek için gaz kanallarında, gaz difüzyon tabakasında ve katalizör tabakasında korunum

denklemlerini uygulayarak farklı anot ve katot reaktan gazları nem şartlarında üç boyutlu bir model geliştirmiştir.

### 2.2.1.3. Gaz difüzyon tabakası

Gaz difüzyon tabakası kalınlığı 200 ve 300  $\mu\text{m}$  arasında değişebilen karbon kumaş benzeri gözenekli geçirgen malzemedir oluşur. Temel işlevi katalizör tabakasına yapısal destek olmakla birlikte katalizör tabakasına elektron transferine imkân sağlamaktadır. Aynı zamanda ısının uzaklaştırılmasında ve pilin su yönetiminde önemli rol oynamaktadır. Su yönetimindeki öneminden dolayı gaz difüzyon tabakası ile ilgili yapılan en yaygın çalışmalardan birisi gözenekliliğinin etkisidir. Wei ve Zhu (2011) geliştirdikleri 3 boyutlu izotermal olmayan matematiksel modelde GDT gözenekliliğinin akım yoğunluğuna etkisini kütle, momentum enerji ve türlerin korunumu denklemlerini hesaba katarak incelemiştir. Yüksek gözenekliliğe sahip GDT kanaldan tabakaya oksijen iletimini arttırdığı için daha iyi bir performans elde edildiğini göstermiştir.

Araştırmacıların üzerinde durduğu bir diğer çalışma ise GDT tabasındaki su tutma özelliği bakımından hidrofobik karakterde olan PTFE içeriğinin performansa etkisinin incelenmesidir.

Maslan ve ark. (2016) yaptığı 3 boyutlu modelleme çalışmasında %0, %5 ve %20 PTFE içeriğindeki şartlarda en yüksek pil performansını %5’de elde etmiştir. Daha çok PTFE içeriği ise elektriksel iletkenliği ve gaz geçirgenliğini düşürdüğü için optimum değer seçilmiştir.

Gaz difüzyon tabakası ile ilgili üzerinde durulan bir diğer konu ise gözenekliliğinin etkisidir. Wei ve Zhu (2011) geliştirdikleri 3 boyutlu izotermal olmayan matematiksel modelde GDT gözenekliliğinin akım yoğunluğuna etkisini kütle, momentum enerji ve türlerin korunumu denklemlerini hesaba katarak incelemiştir. Yüksek gözenekliliğe sahip GDT kanaldan tabakaya oksijen iletimini arttırdığı için daha iyi bir performans elde edildiğini göstermiştir.

#### 2.2.1.4. Katalizör tabakası

Yakıt pillerinin işletme sıcaklığı ve ömürleri, pilin yapısında kullanılan malzemelerin özelliklerine bağlıdır. Katalizör kimyasal reaksiyon esnasında hidrojenin pozitif ve negatif iyonlarına ayrılmasını sağlayan ve bu işlem sonunda da yapısı bozulmadan kalan malzemelerdir. Bu nedenle kullanılan yakıtta göre reaksiyon hızını arttıracak katalizör yakıt pillerinde kullanılmalıdır. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde kimyasal reaksiyonların yavaş olmasında dolayı reaksiyonu hızlandırmak ve pil verimini arttırmak için genellikle pahalı olan platin kullanılır. Bu da pil maliyetini arttırmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri için ise işletme sıcaklığı reaksiyonu hızlandırmak için yeterli olduğundan daha ucuz malzemeler kullanılmaktadır.

#### 2.2.1.5. Akım toplayıcı plaka

Akım toplayıcılar, bipolar plaka ile son (hardware) plaka arasında olan genellikle elektriksel olarak yüksek iletkenliğe sahip saf bakır veya altın kaplamalı bakırdan yapılmış yakıt pili bileşenidir.

#### 2.2.1.6. Son (hardware) plaka

Son plaka (hardware), pil bileşenlerinin (membran, katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası, bipolar plaka) bir yığın olması, reaktif gazlar ve soğutucu akışkan sıvıları için geçişleri ve iyi sızdırmazlık sağlanması gibi bir PEM yakıt pili yığnında önemli rolleri olan ana yapılardan biridir. Aynı zamanda bu plakaların bir diğer en önemli işlevi, yakıt pilinin verimliliğini arttırmak için mümkün olduğunca düşük olması gereken ohmik direnci azaltmak amacıyla bileşenler arasında yeterli ve düzgün temas basıncı temin etmektir.

Liu ve ark. (2016) ağırlığı düşürmek ve üniform basınç dağılımı gerçekleştirmek için yığın bileşenlerinde yer değiştirme dağılımı ve son plaka sertliğini dikkate alarak, çelik bantlarla sıkıştırılmış PEM yakıt pili yığnında optimizasyon çalışması yapmıştır. Önce 2 boyutlu ardından buradan elde ettiği ve geliştirilen sınır şartlarının



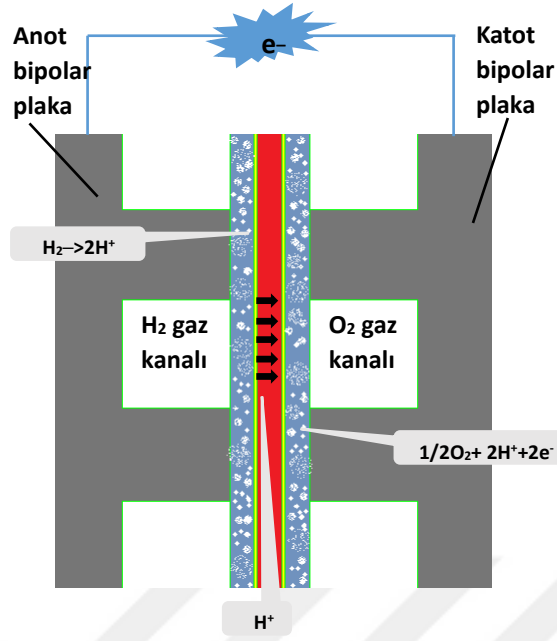
3 boyutlu geometriyi kullanmıştır. Sonuç olarak optimize edilen son plaka, sadece düşük ağırlık sağlamamış, aynı zamanda temas basıncında da düzgün bir dağılımla gelişme göstermiştir. Owejan ve ark. (2007) çalışmasında 50 cm<sup>2</sup> aktif alanlı iki farklı akış kesit alanına sahip yakıt pilinde GDT özelliği ve su birikmesini incelemiştir. Bu amaçla su birikmesini görüntülemeyi en yüksek kalitede gerçekleştirebilmek için uygun son plaka (hardware) tasarımı yapmıştır.

Asghari ve ark. (2010) farklı kalınlıklara sahip son plakaları tek hücre testleri için montajlayıp optimizasyon çalışması yapmıştır. En uygun son plaka kalınlığını 35 mm olarak belirledikten sonra 5 kW güç üreten yakıt pili yığnında HFR sıkma torku eğrisinin analizi sonucunda, 25 Nm montaj torkunda üretilen ohmik direncin değerinin, MEÜ imalatçısının önerdiği değer ile çakıştığını ortaya çıkarmıştır.

### **2.2.2. PEM yakıt pilleri çalışma prensibi**

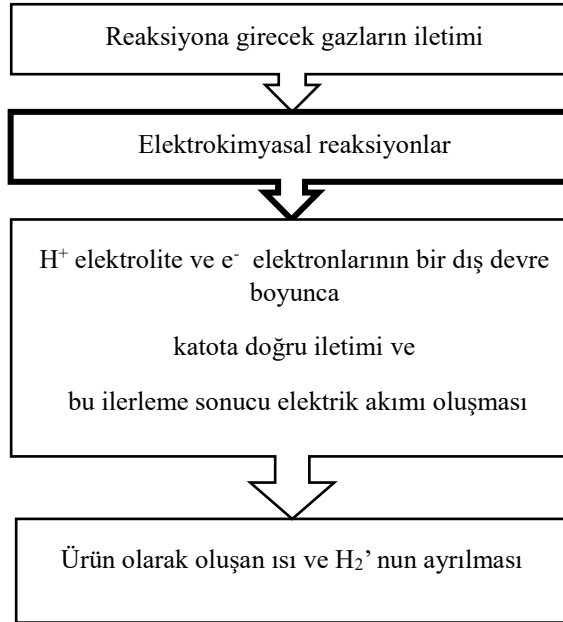
Hidrojen içeriği zengin olan yakıt anottaki gaz akış kanalından girerken, oksijen de sisteme katottaki gaz akış kanalından girmektedir. Anotta bulunan platin katalizör sayesinde, yakıtın içindeki hidrojen molekülleri proton (+) ve elektronlarına (-) ayrılmaktadır. Anot ve katot katalizör tabakaları arasında bulunan membran sadece hidrojenin katalizörde ayrılan pozitif yüklü iyonlarının katota geçmesine izin vermektedir. Hidrojenin negatif yüklü elektronları katota bir dış devre boyunca ilerleyerek geçmektedirler. Bu ilerleme sonucu da elektrik akımı oluşmaktadır (Şekil 2.4.).

Katotta bulunan katalizörde, sisteme katot tarafından giren oksijen ile anot tarafından gelen hidrojen protonları elektrokimyasal bir reaksiyona girmektedirler. Katottaki pozitif yüklü hidrojen iyonları ile oksijen moleküllerinin birleşmesi sonucu su oluşturmaktadırlar. Bu da yakıt hücrelerinin çevre dostu bir enerji kaynağı olduğunu göstermektedir. Şekil 2.3.'de oluşan reaksiyonlar gösterilmektedir.



Şekil 2.3. PEM yakıt pili çalışma prensibi

Yakıt pillerinde elektrik üretiminin temel aşamaları şu şekildedir:



Şekil 2.4. PEM yakıt pilinde elektrik üretim aşamaları

### 2.2.3. PEM yakıt pilleri avantajları ve dezavantajları

PEM yakıt pillerinin hareketli parçalarının olmadığından gürültü kirliliği, atık gaz emisyonlarından CO, NO<sub>x</sub> gibi zararlı bileşenleri olmadığından çevre kirliliği oluşturmamaları sebebiyle alternatif enerji üretim sistemleri arasındadır. Verimlerinin yüksek olması, düşük sıcaklıkta çalışabilmesi de avantajları arasındadır. Tüm bunların yanında platin katalizör, polimer membran ve bipolar plaka malzemelerinin yüksek maliyetli olmasından dolayı oldukça pahalı ve bunları maliyet ve performans açısından optimize etmek için çok fazla bilgi birikimi ve teknoloji gerektiren sistemlerdir.

Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürürler ve bu dönüşüm esnasında hareketli parça bulundurmazlar dolayısıyla gürültü seviyeleri oldukça düşüktür. Uygun ısı yönetimi ile sabit sıcaklıkta çalışması sağlanırsa, yüksek miktarda üretilen ısının geri kazanılarak buhar santralleri veya çeşitli ısıtma sistemleri, yani kojenerasyon uygulamaları için uygundur. Genel olarak dayanıklı ve güvenli sistemlerdir.

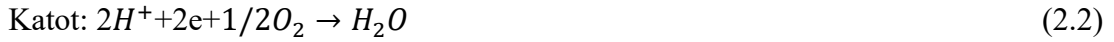
Bir yakıt pili çalışırken, ısıl yüklenme yoluyla hücrenin tahrip olmasını önlemek için, sıcaklık pil boyunca sabit tutulmalıdır. Bu ise yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonun ekzotermiktir olması ve dolayısıyla büyük miktarlarda ısı üretmesinden oldukça zordur. Yakıt pilinin üniform çalışma sıcaklığının korunması için ısı yönetimi ekipmanlarının olması gerekmektedir.

PEM yakıt pillerinin kullanımında bir başka önemli engel araçlarda hidrojen depolanmasındaki zorluktur. Saf hidrojenle çalışan çoğu yakıt pili aracının, basınçlı tanklarda sıkıştırılmış bir gaz olarak hidrojen bulundurması gerekir. Hidrojenin düşük enerji yoğunluğu nedeniyle, aracın mevcut alanında yeterli miktarda hidrojen depolaması zordur. Alkol ya da hidrokarbon gibi daha yüksek yoğunluklu sıvı yakıtlar kullanılabilir, ancak araçlarda alkol ya da hidrokarbon yakıtının hidrojene dönüştürülmesi için yerleşik bir yakıt işlemcisi bulunmalıdır. Bu da, maliyetleri ve bakım gereksinimlerini artırır. Düşük sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pili için bir diğer dezavantaj ise, eğer reaktan gazlar safsızlık içerir ise katalizörlerin karbon monoksit

toleransı, sıcaklık azaldığında azaldığı için pil performansını düşürmesidir (Fuel Cell Handbook,2004).

#### 2.2.4. PEM yakıt pili performansı ve termodinamiği

PEM yakıt pili elektrotları üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



Bir PEM yakıt pilinin üretebileceği ideal voltaj, Gibbs serbest enerjisinin tarif edildiği termodinamik analiz kullanılarak hesaplanır. Gibbs serbest enerjisinin değişimi, sıcaklığın bir fonksiyonu olan entalpi ve entropinin değişimi terimleri ile tanımlanır. Yukarıdaki reaksiyon sonucunda elde edilen ısı ise (entalpi), ürünlerin ve reaktan gazların oluşum ısıları arasındaki farktır. Sıvı su üreten hidrojen/oksijen yakıt pilleri için reaksiyon entalpisi  $\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$ 'dür ( $25^\circ\text{C}$ 'de). Bu aynı zamanda hidrojen üst ısı değeri yani yanması sonucu üretilen enerji miktarı olarak tanımlanır.  $25^\circ\text{C}$ 'deki Gibbs serbest enerjisi ise  $-237,34 \text{ kJ/mol}$ 'dür (Barbir, 2005).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.4)$$

Elektrik işi yük ve potansiyelin bir ürünüdür.

$$W_{elek} = q \cdot V \quad (2.5)$$

$W_{elek}$  elektrik işini (J/mol) ,  $q$  yükü (C/mol),  $V$  potansiyeli (volt) ifade eder. Hidrojenden mol başına transfer edilen toplam yük ise;

$$q = nN_{avg}q_{el} \quad (2.6)$$

Burada  $n$  transfer edilen elektron sayısını (2),  $N_{avg}$  mol başına molekül sayısını ( $6,022 \times 10^{23}$  molekül/mol),  $q_{el}$  ise 1 elektronun yükünü ( $1,602 \times 10^{-19}$  C/elektron) ifade eder. Avogadro sayısı ve 1 elektronun yükü ise Faraday sabiti ( $F = 96485$  C/elektron-mol) olarak bilinir. Böylelikle elektrik işi;

$$W_{elek} = n \cdot F \cdot V \quad (2.7)$$

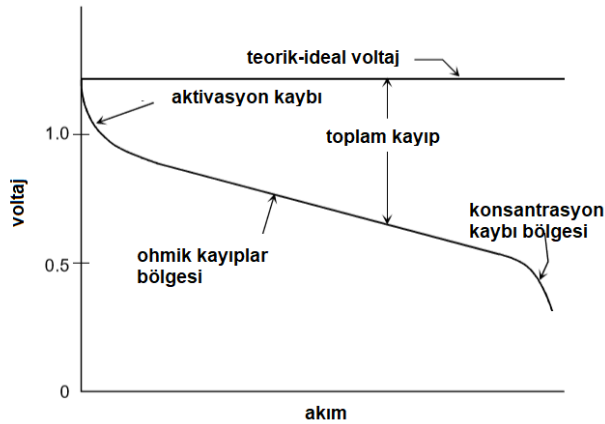
olur. Eğer Gibbs serbest enerjisinin tamamı elektrik enerjisine dönüşüyor ise;

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot V_{teorik} \quad (2.8)$$

$$V_{teorik} = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (2.9)$$

olur.  $V$  teorik pil voltajını ifade eder ve yukarıdaki denklem kullanılarak 1,229 V voltaj elde edilir. Ancak tersinmez kayıplar yüzünden bu değer elde edilemez (Şekil 2.5.). Bu kayıplar ise,

- Aktivasyon kaybı (Kimyasal reaksiyonlar sebebiyle)
- Ohmik kayıplar (Hücre bileşenleri, iç bağlantıların dirençleri ve proton-elektron iletimi sırasında gösterdiği direnç yüzünden meydana gelen kayıplar)
- Konsantrasyon kaybı (Kütle taşınım kayıplar)



Şekil 2.5. İdeal ve gerçek voltaj-akım grafiği -polarizasyon eğrisi (Fuel Cell Handbook, 2004)

Gerçek pil potansiyeli(voltajı) teorik pil potansiyelinden aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıplarının çıkarılmasıyla elde edilir.

$$V_{pil} = V_{teorik} - (\Delta V_{aktivasyon} + \Delta V_{ohmik} + \Delta V_{konsantrasyon}) \quad (2.10)$$

Bu kayıplar sonrasında yakıt pilinin ideal potansiyeli azalır ve yaklaşık olarak 0,60 - 0,70 V arasında bir gerilim elde edilir. Gerilim arttıkça hücreden çekilebilecek akım azalmaktadır. Yakıt pillerinde performansı belirlemede kullanılan diyagram, gerilim-akım diyagramı olarak bilinir ve genellikle y düzleminde belirli gerilim (V) değerine karşılık gelen akım değerini x düzleminde gösteren V-I eğrileri ile açıklanır. Bu eğri aynı zamanda polarizasyon eğrisi olarak da adlandırılır. Ancak akım değeri ifade edilirken elektrik üretimi yakıt pili boyutuna göre değiştiği için, aktif alan ile bölünerek akım yoğunluğu ( $A/m^2$ ) tanımı kullanılır.

Bir sistemin verimliliği enerji çıktısının enerji girişine oranı olarak tanımlanır. Yakıt pillerinde üretilen elektrik enerji çıkışı, reaktan gazı olan hidrojenin üst ısıl değeri de enerji girişidir. Eğer yine Gibbs serbest enerjisinin tamamı elektrik enerjisine dönüşüyor ise yakıt pilinin teorik verimi;

$$\eta_{teorik} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \%83 \quad (2.11)$$

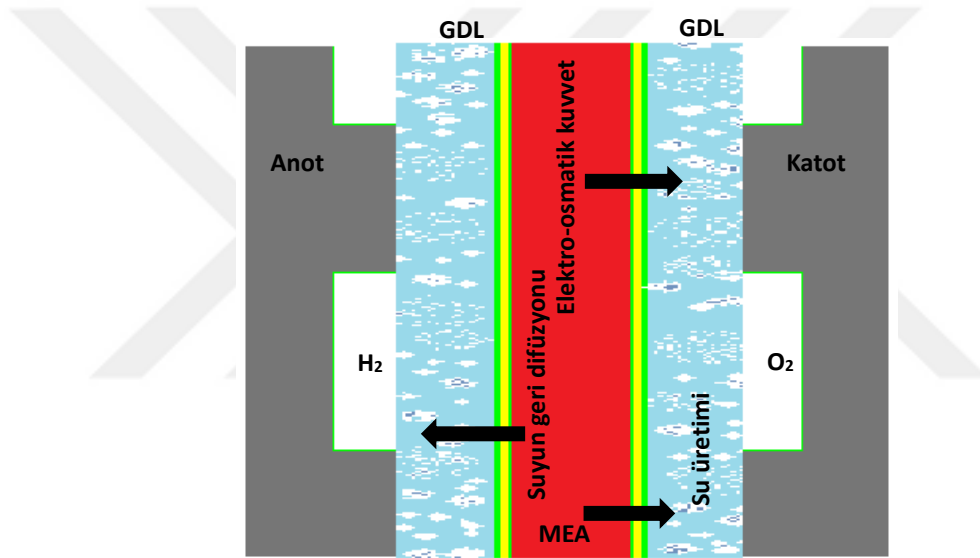
olur.

### 2.3. PEM Yakıt Pillerinde Su Yönetimi

PEM yakıt pillerinde özellikle yüksek akım yoğunluklarında bol miktarda su bulundurulmalıdır. Çünkü kütle iletimi su oluşumuyla ilişkilidir. Membran tamamen doymuş olduğunda proton iletkenliği yüksektir. Bu da yakıt hücresinin verimini doğrudan etkiler. Böylelikle pil performansını etkileyen parametrelerin başında katot katalizör tabakada reaksiyon sonucu oluşan su gelmektedir. Çünkü miktarı ve kontrolü uygun şartları sağlayamaz ise, yakıt pilinin performansı düşebilir. Bu durumda dikkat edilmesi gereken husus, literatürde belirlenen kritik değerlerin

üzerinde herhangi bir değerde oluşursa, açığa çıkan su geri difüzyon sebebiyle anot katalizöre, difüzyon tabakasına ve gaz akış kanalına kadar geri dönüş yapma olasılığıdır. Bu geri dönüş sırasında katot difüzyon tabakasının gözenekleri kapanarak, membran içine yeteri kadar hidrojen protonu girmeyebilir. Yeterli su yönetimi olmadığında ise, su üretimi ve pilden su taşınmasında bir dengesizlik olur. Su iletimine katkıda bulunan faktörler;

- Hücre içindeki su sürüklenmesi,
- Katottan geri difüzyon,
- Suyun anot içindeki yakıt buharından difüzyonudur.



Şekil 2.6. PEM yakıt pilinde suyun iletim mekanizması

Su iletimi sadece çalışma koşullarının bir fonksiyonu değil ayrıca membran ve elektrot özelliklerinin bir fonksiyonudur. Pilin çalışması esnasında anodun katottan daha kuru olduğu yerlerde bir konsantrasyon farkı oluşur. Bu koşullarda, su katottan anoda geri difüzyona uğrar (Şekil 2.6.). Önemli bir faktör olan membran kalınlığında, membran ne kadar ince olursa suyun anoda geri iletimi de o kadar büyük olur. Çok fazla su olduğunda elektrotları su basabilir, reaksiyona giren maddeler seyrelir ve membran az da olsa su kaybedebilir. Sürekli akış kanalı tasarımı ve uygun çalışma koşulları ayarları temel alınarak güvenli su yönetimi yöntemleri geliştirilmiştir. Eğer üretilenden daha fazla su tüketilirse anottan gelen gazın nemlendirilmesi gerekir, çok fazla nemlendirme olursa da elektrot taşar. Bu da

elektrotta gaz difüzyonuyla ilgili sorunlar çıkarır. Akış kanalının girişi ve çıkışı arasındaki sıcaklık artışı suyu hücre içinde tutmak için buharlaşmayı artırır.

Sistemde oluşan bu suyun kontrolü ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Hsieh ve ark. (2011) geliştirdikleri zamana bağlı 3 boyutlu modelde katot tarafında farklı işletme sıcaklıklarında ve kütleli akış oranlarında basınç düşüşünün su birikmesini nasıl etkilediğini incelemiştir. Dört farklı kanal tasarımından en yüksek basınç düşüşünün içiçe geçmiş kanal tasarımında olduğunu ve su baskını olayının tamamen katot akış hızına ve kanal tipine bağlı gerçekleştiğini göstermiştir.

Lu ve ark. (2011) paralel kanallı PEM yakıt pillerinde yüzey ıslanabilirliğinin ve gaz akış kesit alanının etkisini iki fazlı akış olarak deneysel çalışmıştır. Her bir deneyde akışın kanallardaki yayılımını ve basınç düşüşünü akışı görüntüleyerek analiz etmiştir. Yüzey ıslanabilirliğinin etkisini kanalları farklı temas açısına sahip malzemelerle kaplayarak incelemiştir. Hidrofilik karakterdeki kanal yapısına sahip pillerde diğer kaplamasız ve hidrofobik karakterdeki plakalı pillere göre daha düzgün su yayılımı göstermiştir. Kanal geometrisi incelemesinde ise dikdörtgen ve trepoze kanallar benzer özellikler göstermesine karşılık, iki fazlı akışta sinusoidal kanallı plakalı pilde GDT ile daha küçük açı sağlamasından dolayı sürekli kanal profili olarak nitelendirilebilir. Ayrıca hidrofilik kanal yüzeyine sahip pilde kaplamasız kanala kıyasla daha istikrarlı ve yüksek performans elde edilmiştir.

Hussaini ve Wang (2009) 200 W güce 100 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip PEM yakıt pilinde pil ve reaktan gazların nemlendirme sıcaklığı değişkenlerinin su baskınına etkisini deneysel olarak incelemiştir. Yüksek akım ve akış debisi şartlarında katot tarafında daha düşük su baskını görülmüş ve sonuç olarak 0.55 W/cm<sup>2</sup> gibi yüksek performans elde edilmiştir. Diğer taraftan düşük akım ve akış debisi şartlarında su üretimi artmış ve bu da gaz kanallarında difüzyon tabakasında tıkanmalara sebep olarak pil performansını düşürmüştür.

Hakenjos ve ark. (2004) farklı hava akışı debilerinde akım yoğunluğu, sıcaklık dağılımını ve yoğuşan suyu dolayısı ile su baskınına yaptığı deneysel çalışmada CDD kamera ile görüntüleyerek incelemiştir. Düşük gaz debisinde daha geniş bir alan su



baskınına uğradığını ve akım dağılımı da sadece giriş alanında etkin olduğu sonucuna varmıştır. Ayrıca sıcaklık dağılımını incelediğinde su baskınına uğrayan alanın hücrenin diğer aktif alanlarına nazaran daha sıcak olduğunu gözlemlemiştir. Debi değerini arttırdığında kanallarda herhangi su baskını olayı gerçekleşmemiş, akım hücrenin orta kısımlarında daha geniş bir alanda etkin olmuş, düşük hava akış hızlarına kıyasla, tüm hücre alanı üzerinde belirgin sıcaklık farkları görülmemiştir.

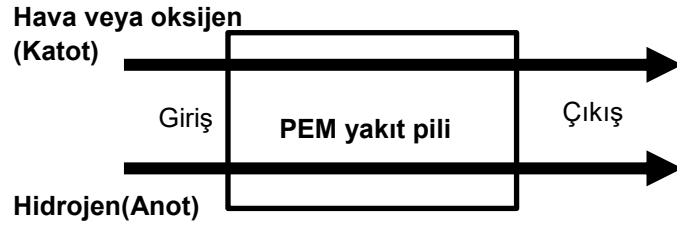
## **2.4. PEM Yakıt Pillerinde Yakıt Besleme Mekanizmaları**

Üç farklı yakıt besleme mekanizması vardır. Bunlar, ölü uç (dead-ended) yöntemi, sürekli akış (flow-through) ve sirkülasyon modudur.

### **2.4.1. Sürekli akış yöntemi**

Sürekli akışlı PEM yakıt hücre teknolojisi, yakıt hücre yığınının her bir hücre içinde, katot yüzeyinde oluşturulan ürün suyu ayıran bir çevrimli oksijen akışı ile karakterize edilir (Şekil 2.7.). Bu sistemde çeşitli cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar genellikle pompa, enjektör, selenoid vana, basınç düzenleyicisi ve membran su ayırıcısı gibi cihazlardır.

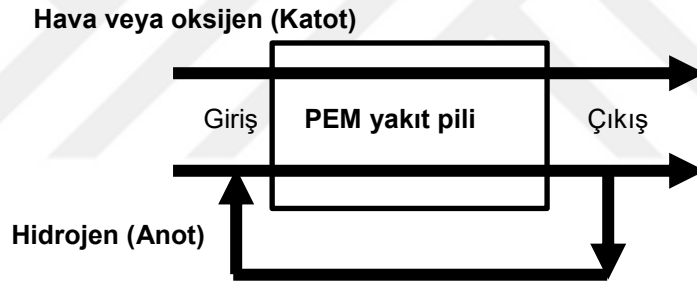
Sürekli akışlı yakıt hücresi sistemlerinde performans kaybına neden olan anot tarafındaki fazla suyun ve azotun uzaklaştırılması için hidrojen yüksek debilerde gönderilir. Hidrojenin bu şekilde yüksek debilerde gönderilmesinden kaynaklanan sorunları çözmek için kanal sonlarında hidrojenle çıkan suyun ayrıştırılması, devir daim ile birlikte ayrıştırılan saf hidrojen tekrar anot tarafına beslemeye gönderilmesi, aynı zamanda anot tarafına gönderilen hidrojenin tekrar nemlendirilmesi için ek ekipmanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ekipmanlar ise hem yakıt hücresi sistemini daha karmaşık hale getirecek hem de maliyetini yükseltecektir. Literatürde yapılan çalışmalarda çeşitli deneyler yapılarak sistemlerin verimliliklerini kıyaslanmıştır (Bates ve ark., 2013).



Şekil 2.7. Sürekli akış yakıt besleme mekanizması

#### 2.4.2. Sirkülasyon yöntemi

Bu mekanizma anot çıkışına yerleştirilen ekipmanlarla, reaksiyonda kullanılmayan atık hidrojen gazının anot girişine tekrar kullanılmak üzere geri gönderilmesi esasına dayanır (Şekil 2.8.).

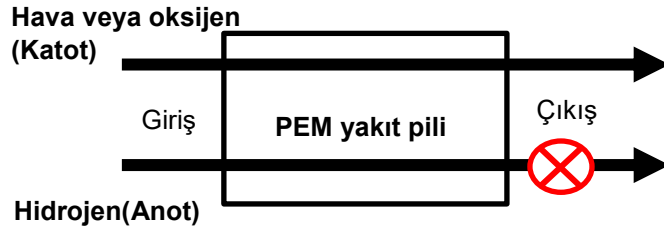


Şekil 2.8. Sirkülasyon yakıt besleme mekanizması

#### 2.4.3. Ölü-uç yöntemi

Ölü uç (dead-ended) yöntemi ile çalıştırılan yakıt hücrelerinde katot tarafında sürekli hava akışı varken anot tarafında hidrojen gazı çıkışı kapalıdır (Şekil 2.9.). Reaksiyonlar gerçekleşmeye devam ederken zamanla voltajda (hücre potansiyeli) azalma meydana gelecektir. Bunun sebebi ise katot tarafından nemli gönderilen havanın reaksiyonları sonucunda oluşan fazla suyun anot tarafına geri difüzyonu ile 'su baskını' olayını gerçekleştirmesi, katot tarafından anoda doğru geçiş yapan azotun basınç düşüşlerine yol açması ve düşük hidrojen akış hızıdır. Bu sebeple anot çıkışına yerleştirilen selenoid vana yardımı ile hücre potansiyeli (voltaj) 0,4V

düşmeden önce vana açılıp, gönderilen gazın basıncı ile anotta biriken bu maddeler süpürülür.



Şekil 2.9. Ölü-uç yakıt besleme mekanizması

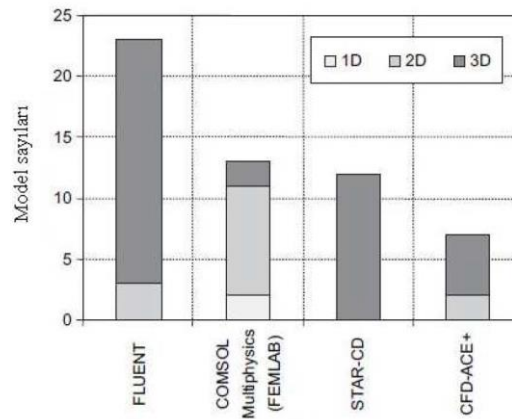
Bu modda çalıştırılan yakıt hücrelerinde dışarıdan nemlendirme olmaksızın hidrojen kuru beslenir ve çıkışı kapatılan anotta düşük debide gönderilen gaz nedeniyle kayıplar en aza indirilir (NASA, 2010). Fakat bu yöntem biriken fazla suyun ve reaksiyona girmeyen gazların belirli aralıklarla boşaltılmasını gerektirmektedir.

Jang ve ark. (2015) 40 hücreli  $112,85 \text{ cm}^2$  aktif alanlı kW derecesindeki yakıt hücresinin anot tarafında ölü uç yöntemi ile deneylerini yaparak dinamik hücre performansını incelemiştir. Hidrojen kullanımını artırmak ve yakıt hücresi yığılı su baskınını azaltmak için, anot çıkışındaki selenoid vananın açma kapasitesini kontrol edilerek yapılır. Boşaltma zamanı olarak adlandırılan selenoid vananın açılma periyodu her bir çalışma için 1 s, 3 s ve 5 s olarak ayarlanmıştır.

Gomez ve ark. (2014) ölü uç modunda çalıştırılan 24 hücreli  $300 \text{ cm}^2$  aktif alanlı PEM yakıt hücresi yığılında, su ve gaz yönetiminde etkin işletme parametrelerinden olan giriş nemlendirmesi, stokyometri ve işletme akımının etkisini farklı boşaltma mekanizmalarında incelemiştir. Çalışmalarının sonucunda, daha iyi gaz ve su yönetimi için düşük işletme akımının daha uzun işletme zamanı sağlayabildiği, katottan anoda azot geçişini en aza indirmek için düşük katot stokyometri oranı kullanılması ve daha iyi su yönetimi sağlamak için anot ve katot girişlerinin nemlendirilmesi gerektiğini göstermişlerdir.

## 2.5. PEM Yakıt Pili Modelleme Çalışmaları

Genel olarak; proje maliyetlerini azaltmak, farklı çalışma koşullarını daha hızlı bir şekilde deneyebilmek ve meydana gelebilecek olumsuzlukları daha çabuk görerek gerekli düzeltmeleri çok daha kısa sürede yapabilmek için deneysel çalışmalar yerine modellemeler yapılır. Yakıt pilleri üzerinde yapılan modelleme çalışmaları sayesinde daha verimli ve daha iyi tasarımlar ortaya çıktığı için üretim maliyetleri önemli ölçüde azalır. Modellemeye olan ilginin artmasının bir nedeni de yakıt pili performansına etki eden faktörlerin kolayca anlaşılabilmesi olmuştur. Siegel (2008) yapmış olduğu çalışmada literatürde en çok görülen ticari yazılım programlarını karşılaştırmıştır (Şekil 2.10.).



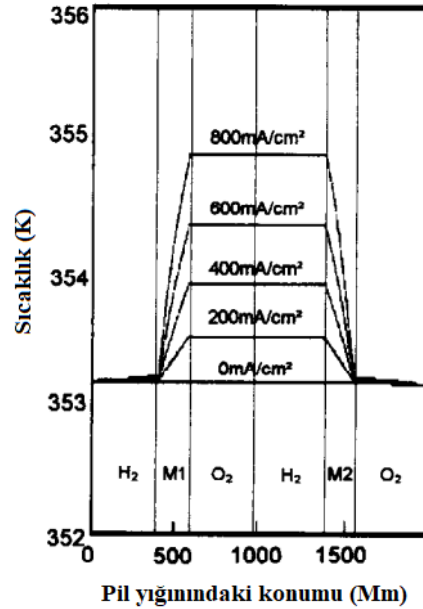
Şekil 2.10. Modelleme çalışmalarında kullanılan ticari yazılım programları (Siegel, 2008)

### 2.5.1. Bir boyutlu modelleme

Bernardi ve Verbrugge (1992) tek bir hücre için bir boyutlu model geliştirmiştir. Oluşturduğu bu modelde membran kuruması ve reaktan gazlarının yetersizliğini incelemiştir. Ancak modelin bir boyutlu olması GDT de suyun iletimi ve yayılımını belirlemeyi sınırlandırdığından dolayı düşük akım yoğunluklarında çalışmaya zorlamıştır.

Wöhr ve ark. (1998) oluşturdukları bir boyutlu modelde PEM yakıt pili yığınının sıcaklık, basınç, nem değişkenlerini incelemiş, temel difüzyon parametrelerinden

artan gözeneklilik, azalan kalınlık ve daha büyük delik çapının membrana daha çok suyun iletilmesine neden olduğunu, ayrıca yığındaki soğutma plakalarının sıcaklığı düşürdüğünü göstermiştir (Şekil 2.11.).



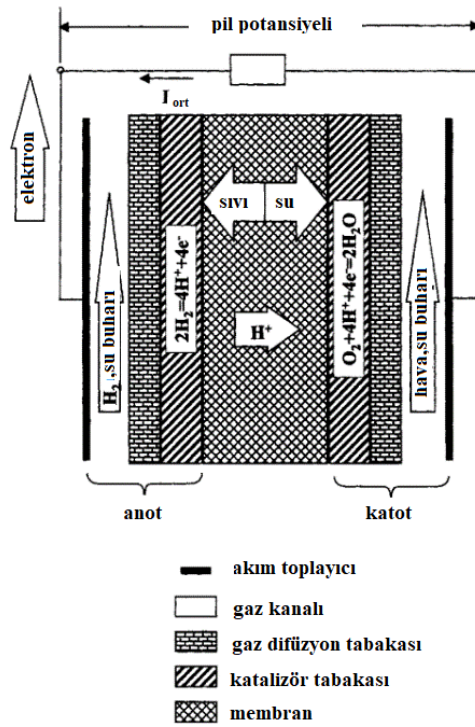
Şekil 2.11. İki hücreli yakıt pili yığınının bir boyutlu modellenmesi (Wöhr ve ark., 1998)

### 2.5.2. İki boyutlu modelleme

Nguyen ve White (1993) akış kanalları boyunca membran nemlendirmesi ve sıcaklık değişkenlerini hesaba katarak ısı ve su iletimi ile ilgili 2 boyutlu bir model geliştirmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında membrandaki Ohmik kayıpların hücredeki voltaj kaybını nasıl etkilediğini göstermiştir. Anot gaz nemlendirmesinin Ohmik kayıpları düşürdüğünü ve eğer hava yerine saf oksijen kullanılıyorsa katot tarafının da nemlendirilmesi gerektiğini bulmuştur.

Gurau ve ark. (1998) tam bir hücrenin iki boyutlu matematiksel modelini geliştirmiştir. Denklemlerin çözümünde yeni bir teknik kullanmıştır. Analizler oksijen su yayılımını kapsayan ana konular üzerinde yoğunlaşmıştır. Oksijen konsantrasyonunun kanal boyunda ve MEA yönünde azaldığını farklı sıcaklık değerlerinde oluşturdukları V-I eğrileri ile göstermiştir (Şekil 2.12.).

Wang ve ark. (2001) gaz kanalları ile momentum proton ve gaz türlerinin iletimini kapsayan iki boyutlu bir model geliştirmiştir. Analizlerde katalizör tabakasının deliklerinin tamamen polimer ile dolduğunu ve herhangi sıvı suyun oluşmadığını varsayılmıştır. Elde edilen sonuçlardan bir tanesi değişken yükleme durumunda oksijen konsantrasyon değişiminin neden olduğu çıkış voltajının tahmin edilebilir olmasıdır.



Şekil 2.12. Bir boyutlu iki hücreli yakıt pili yığını modeli (Gurau ve ark., 1998)

M. Tafaoli-Masoule ve ark. (2011) PEM yakıt pillerinde anot ve katot basınçlarının hücre performansına etkisini 2 boyutlu izotermal iki serpantin kanallı matematiksel model geliştirerek incelemiştir. 25 cm<sup>2</sup> aktif alanlı deneysel tek hücreli sonuçlarla kıyasladığında modelin doğrulandığını göstermiştir.

### 2.5.3. Üç boyutlu modelleme

Sreenivasulu ve ark. (2012) PEM yakıt pilinin işletme ve tasarım parametrelerinden sıcaklık basınç GDT kalınlığı, reaktan gazların nemi ve katalizör tabakası kalınlığının performansa etkisi incelemek için 3 boyutlu olarak Fluentte

modellemiştir. Dörtlü serpantin akış kanalı kullanarak oluşturduğu modelin sonuçlarını polarizasyon eğrisinde göstererek deneysel sonuçlarla da kıyaslamıştır.

Khazae ve ark. (2013) farklı kanal geometrisinin PEM yakıt pili performansına, akım yoğunluğuna ve gaz konsantrasyonuna etkisini 3 boyutlu tek fazlı bir model oluşturarak incelemiştir. Elde ettiği sonuçlarda en yüksek performansın üçgensel ve dairesel kesit alanlarından ziyade dikdörtgensel kesit alanlı hücre olduğunu göstermiş, deneysel sonuçlarla kıyaslayarak modeli doğrulamıştır.

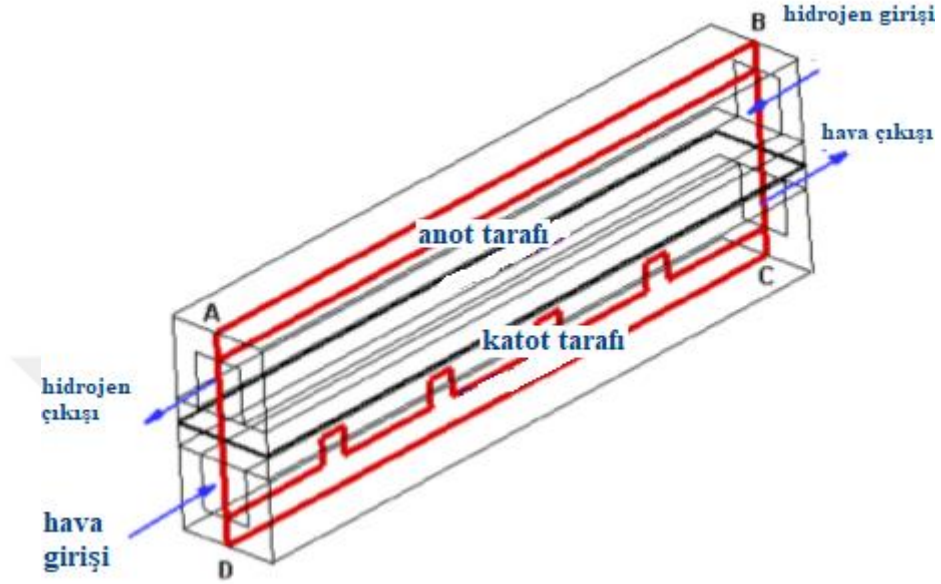
Jian ve ark. (2014) hesaplamalı akışkanlar dinamiği kullanarak yaptığı 3 boyutlu modelleme çalışmasında anot ve katot nem değerlerinin %0'dan %100'e sırası ile arttığında akım yoğunluğu ve sıcaklık farkının değişimini incelemiştir. Anot ve katot neminin %0 ve %50 olduğu durumda elektrot nemlendirmesi sebebiyle sıcaklık farkı artış gösterirken nem değeri %100'e ulaşana kadar artışa devam edip bu değere geldiğinde ise an bir düşüş gözlemlemiştir. Aynı işletme koşullarında ve düşük anot nemlendirme değerinde pil daha iyi bir performans göstermiştir.

Heidary ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada PEM yakıt pili akış kanallarının tamamen veya kısmen engelleyici blok koyulmasının etkisini incelemiştir. Katot akış kanalına 5 engel koyulmasının GDT ye doğru oksijen molar konsantrasyonunu arttırdığı için performansı %30 arttırırken, anot tarafına engel koyulmasının genel olarak pil kayıplarının en az olan tarafı olmasından dolayı herhangi bir fayda sağlamadığını göstermiştir (Şekil 2.13.).

Yapılan literatür araştırması neticesinde, bu tezin deneysel çalışmasında bipolar plaka akış kanallarının kaplanması ile elde edilmek istenen temas açısı değerleri, plakaları ilgili temas açısına sahip şekilde üretmekten zaman ve maliyet açısından değer kazandırmıştır.

Literatürde 3 boyutlu ve yığın şeklinde modellenmesi yapılmış çalışma sayısının, oluşturulan modelin yüksek kapasiteli bilgisayar ortamı gerektirmesi, PEM modellenmesinde ara katmanların çok küçük boyutlara sahip olması nedeniyle

karşılaşılan zorluklar sonucunda az olması, bu tezin 3 boyutlu hem tek hücreli hem de 3 hücreli yığın şeklinde incelenmesi ile farklılık yaratmıştır.



Şekil 2.13. Üç boyutlu yakıt pili modeli (Heidary ve ark., 2016)



## BÖLÜM 3. BİPOLAR PLAKALAR

### 3.1. Giriş

Bipolar plakalar gözenekli bir malzeme olan gaz difüzyon tabakası ile temas halinde olan elektriksel olarak iletken özellik taşıması gereken yakıt pili bileşenidir. Genel olarak PEM tipi yakıt pillerinde kullanılan bipolar plakaların sahip olmaları gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Barbir, 2005);

- Yüksek elektriksel iletkenlik – (Hücreler arasında elektron transferi için)
- Düşük gaz geçirgenliği – (İki farklı gazın birbirinin olduğu tarafa geçmesi durumunda hem yakıt hem gerilim kaybı yaşanmaması için)
- Mekanik dayanıklılık – (Hücre dizini oluşturmada yapısal dayanıklılık için)
- Hafiflik – (Portatif uygulamalarda hafiflik için)
- Yüksek ısı iletkenlik – (Yakıt hücresinde oluşan ısının uzaklaştırılması için)
- İşlenebilirlik – (Yakıt hücresine gazların beslenmesinde kullanılan akış kanallarının işlenebilmesi için)
- Korozyona karşı dayanıklılık – (Yakıt hücrelerindeki asidik, hidrojen ve oksijen gazı bulunan ve farklı gerilimlerin olduğu ortama dayanabilmesi için)

### 3.2. PEM Yakıt Pillerinde Bipolar Plaka Malzemeleri

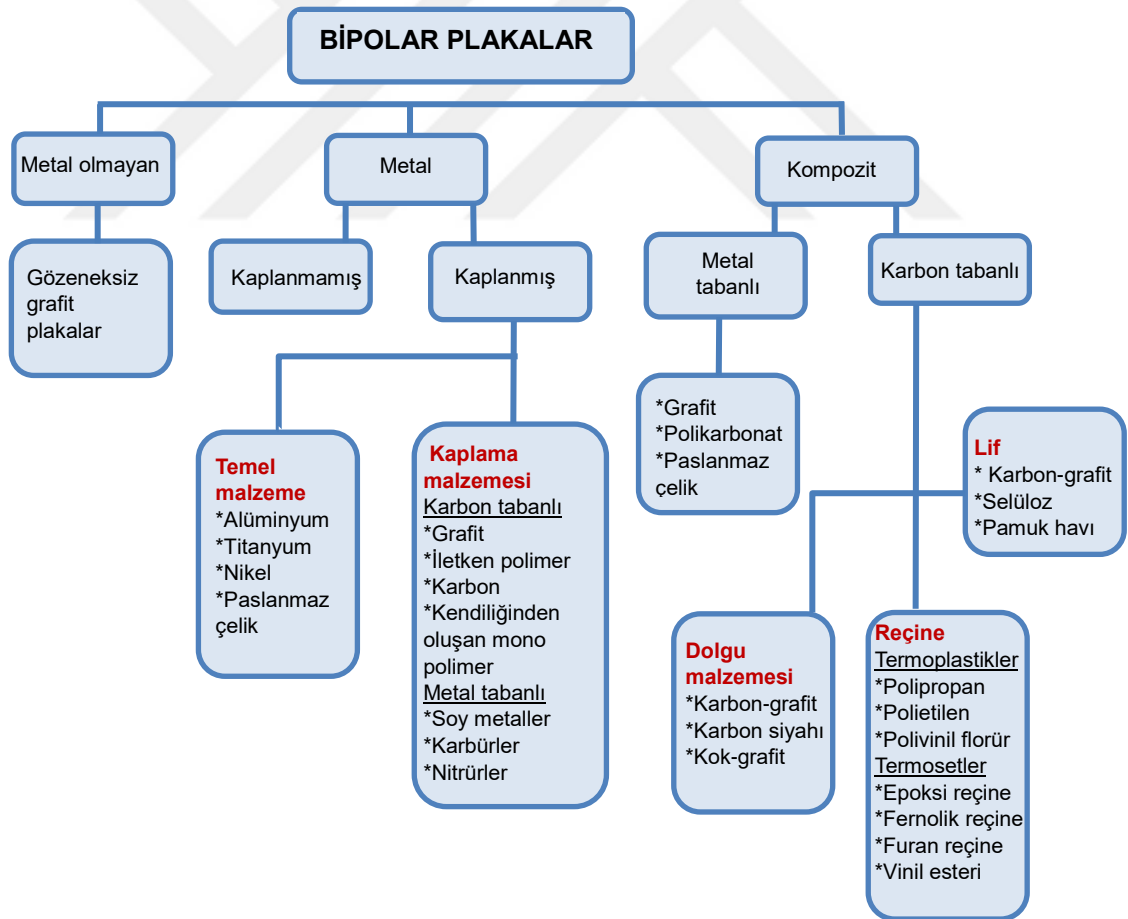
Bipolar plaka üretiminde çeşitli malzemeler kullanılmıştır (Şekil 3.1.). Bu malzemelerin avantaj ve dezavantajlarının gösterimi Tablo 3.1.'de verilmiştir. Grafit, metaller, metal kompozitler ve polimer kompozit türlerinin bipolar plaka malzemesi olarak kullanılması üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Grafitin işlenmesi otomatik olarak yapılabilir fakat kesme pahalı makinelerle birlikte yapılan zaman alan bir işlemdir. Aynı zamanda grafit kırılğan bir malzemedir ve oluşturulmak istenen pilde dikkatli montaj gerektirir. Grafitin gözenekli yapısından dolayı plakalar gaz kaçağını(hidrojen, oksijen veya hava) önlemek için biraz daha kalın yapılmalıdır ki bu da sonuç olarak bipolar plakaların ağır olmasını sağlar. Şu anda, grafit bipolar plakaları yüksek korozyon direnci ve nispeten düşük bir yüzey temas direnci nedeniyle endüstride standart malzeme olarak kabul edilir. Ancak, grafitin kırılğanlığı, gazlara karşı yüksek geçirgenliği ve nispeten pahalı yüksek hacimli üretim maliyeti nedeniyle, alternatif malzemelerden üretilmiş bipolar plakalar çeşitli araştırmacılar tarafından test edilmiştir (Oh ve ark., 2004; Cho ve ark., 2005; Kim ve ark., 2015).

Kimyasal ve ısıl kararlılıkları sebebiyle yaygın olarak kullanılan grafit bipolar plakaların yerine maliyet, hacim ve ağırlıkları düşürmek için son zamanlarda metalik özellikteki plakalar üzerine yoğunlaşmıştır. Çok ince gaz kanallarını içeren bipolar plakalarda üretim maliyetinin yüksek olması da grafit plakaların uygulama kullanılmasını sınırlandırmıştır. Metalik bipolar plakalar iyi mekanik dayanım, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek gaz sızdırmazlığı, kolay üretim ve düşük maliyetleri sebebiyle grafit plakalara alternatif olmuşlardır. Ancak metal plakaların korozyona maruz kalmalarından dolayı çeşitli kaplama malzemeleri ile bu sorunun çözülmesine çalışılmıştır (Fu ve ark., 2009; Mawdsley ve ark., 2013).

Ayrıca grafit plakalara bir diğer alternatif ise düşük ağırlık, korozyon direnci, kimyasal dayanım, sızdırmazlık, yüksek elektriksel iletkenlik maliyet gibi özellikleri bünyesinde bulunduran polimer kompozit bipolar plakalardır (Lee ve ark., 2011; Lim ve ark., 2014).

Ay ve Arslan (2010) ürettikleri plakaların, su tutma kabiliyetinin tespiti için seramik tozu olarak grafit-polimer kompozit plakalara ilave edilen, fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi için kullanılacak bir dolgu malzemesi olan sodyum esaslı bentonit kullanmışlardır. Yapılan çalışmalarda bentonitin yüksek miktarda su tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Böylece su tutma özelliğine sahip bentonitin, PEM tipi yakıt hücresi uygulamalarında gaz difüzyon tabakası (GDT) yüzeyinde oluşabilecek su birikintilerini emerek, akış kanallarında ve katalizör yüzeyinde meydana gelebilecek olası bir su baskını (flooding) da önleyeceği düşünülmektedir. Polimer kompozit bipolar plakalı yakıt pili ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada, içerisine farklı oranlarda organik ve inorganik malzeme ekleyerek hidrofilik ve hidrofobik özelliğini temas açısı ölçülerek incelenmiştir (San ve Gülsac, 2013).



Şekil 3.1. PEM yakıt pilleri için bipolar plaka malzeme sınırlandırması (Hermann ve ark., 2005)

### 3.3. PEM Yakıt Pillerinde Bipolar Plaka Kaplama Uygulamaları

Bipolar plakalar üzerinde su yönetimi ile ilgili yapılacak çalışmalardan biri de akış kanallarının su tutma kapasitelerine göre kaplanmasıdır. Korozyondan korunmak, elektriksel iletkenliği arttırmak ve su yönetimini iyileştirmek amacıyla plakalar koruyucu kaplama tabakaları ile kaplanırlar (Lee ve ark., 2009; Tsai ve ark., 2012). Kaplamalar iletken ve alt tabakayı korozif ortama maruz bırakmadan ana malzeme ile uyumlu olmalıdırlar. PEM yakıt pilleri bipolar plakaları için genel olarak iki tür kaplama incelenmiştir. Bunlar karbon tabanlı grafit, iletken polimer, karbon ve organik monopolimerler diğeri ise metal tabanlı soy metal nitritler ve metal karbürlerdir.

Tablo 3.1. PEM yakıt pillerinde bipolar plaka malzemelerinin avantaj ve dezavantajları (Brett ve Brandon, 2007)

| Bipolar Plaka Malzemesi              | Avantajlar   | Dezavantajlar  |
|--------------------------------------|--|--|
| <b>Grafit</b>                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Yüksek elektrik iletkenliği</li> <li>✓ Korozyon direnci</li> <li>✓ GDT ile düşük temas direnci</li> <li>✓ Emdirme ile yüksek sıcaklık dayanımı</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>⊗ Gereken akış kanalı üretimi zorluğu(pahalı)</li> <li>⊗ İnce olmalı</li> <li>⊗ Hidrojen geçirgenliği(emdirme gerektirir)</li> <li>⊗ Kırılgan yapısı</li> </ul> |
| <b>Metal</b>                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Yüksek elektrik iletkenliği</li> <li>✓ Yüksek ısı iletkenlik</li> <li>✓ Yüksek dayanım</li> <li>✓ Yüksek çalışma sıcaklığı</li> <li>✓ İnce plaka</li> <li>✓ Üretim çeşitliliği</li> <li>✓ Gaz sızdırmazlığı</li> <li>✓ Kolay geri dönüştürülme</li> </ul>               | <ul style="list-style-type: none"> <li>⊗ Korozyon</li> <li>⊗ Korozyon direnci için kaplama zorunluluğu</li> <li>⊗ Korozyon direncine sahip metallerin pahalılığı</li> </ul>                            |
| <b>Kaplanmış metal</b>               | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Yüksek elektrik iletkenliği</li> <li>✓ Yüksek ısı iletkenlik</li> <li>✓ Yüksek dayanım</li> <li>✓ Yüksek çalışma sıcaklığı</li> <li>✓ İnce plaka</li> <li>✓ Üretim çeşitliliği</li> <li>✓ Gaz sızdırmazlığı</li> <li>✓ Kolay geri dönüştürülme</li> </ul>               | <ul style="list-style-type: none"> <li>⊗ Fazladan işlem</li> <li>⊗ Pahalı</li> </ul>   |
| <b>Karbon-karbon kompozit</b>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Yüksek elektrik iletkenliği</li> <li>✓ Yüksek ısı iletkenlik</li> <li>✓ Hafiflik</li> <li>✓ Yüksek çalışma sıcaklığı</li> <li>✓ Yüksek dayanım</li> <li>✓ Yüksek korozyon ve kimyasal direnç</li> <li>✓ Gaz sızdırmazlığı</li> <li>✓ Kolay geri dönüştürülme</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>⊗ Uzun ve pahalı kimyasal işlemler</li> </ul>   |
| <b>Polimer(termoset)kompozit</b>     | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Termoplastikten daha yüksek çalışma sıcaklığı</li> <li>✓ Düşük temas direnci</li> <li>✓ Düşük ağırlık</li> <li>✓ Korozyon direnci,</li> <li>✓ Kimyasal dayanım,</li> <li>✓ Sızdırmazlık</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>⊗ Düşük elektriksel iletkenlik</li> </ul>   |
| <b>Polimer(termoplastik)kompozit</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Düşük temas direnci</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>⊗ Çalışma sıcaklığında sınırlama</li> <li>⊗ Düşük elektriksel iletkenlik</li> <li>⊗ Termosetden daha düşük kimyasal kararlılık</li> </ul>                       |

Yapılan literatür araştırmasında çeşitli bipolar plaka akış kanallarının farklı özellikteki hidrofilik ve hidrofobik malzemelerle kaplandığı görülmüştür (Tablo 3.2.). Wang ve ark. (2012) çalışmalarında katot tarafı süperhidrofobik özellikteki silika partikülü/PDMS kompozit malzemesi ile kaplanmış grafit bipolar plakayı, süperhidrofilik silika partikülü ile kaplanmış grafit bipolar plaka karşılaştırmıştır. Sonuç olarak süperhidrofobik kompozit malzeme ile suyun kanallardan en kolay şekilde uzaklaştırıldığını ve en iyi performansı bu malzeme ile kaplı hücreden elde edildiğini göstermiştir.

Feng ve ark. (2010) paslanmaz çelik üzerine karbon kaplayarak, kaplanmamış paslanmaz çeliğe göre daha yüksek kontak açısı ile daha hidrofobik yüzey elde etmiştir.

Fu ve ark. (2008) 100x100 mm<sup>2</sup>'lik aktif alanlı paslanmaz çelik bipolar plaka yüzeyini Ag-PTFE (gümüş-teflon) kompozit malzemesi ve saf Ag ile kaplayarak hidrofobik yapı elde edip, su yönetimi açısından önemli olan temas açılarını kıyaslamıştır. Sonuçlarında Ag-PTFE kompozit kaplamasının saf Ag kaplamasına göre temas açısı daha büyük çıkarak daha hidrofobik yüzey elde edilmiştir.

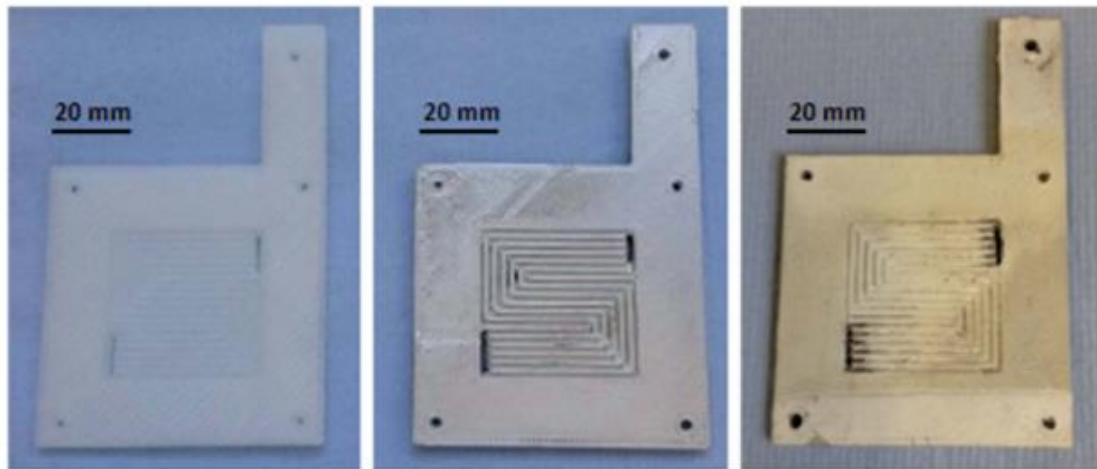
Taniguchi ve Yasuda (2005) 10 cm<sup>2</sup> aktif alanlı tek hücre ile yaptığı deneylerinde kaplamalı ve kaplamasız titanyum ve paslanmaz çelik bipolar plakaların su temas açılarını kıyaslamıştır. Karşılaştırdığı plakaları kumlama ve plazma polimerizasyon yöntemi ile hexafluoropropylene (HPF) kaplayarak en uygun temas açısını ve akım yoğunluğunu düşük oksijen debisinde elde etmiştir.

Nowak ve ark. (2012) çalışmasında 50 cm<sup>2</sup> aktif alanlı paslanmaz çelik bipolar plaka üzerine hidrofilik özellik gösteren BTSE (1,2-bis(triethoxysilyl) ethane), PSA (phenylsulfonic acid) ya da COOH (carboxylic acid) içerikli BTSE, grafit, silika ve titan ile kaplanmış temas açılarını ve dirençlerini kıyaslamıştır. Kuru ve ıslak şartlarda en iyi ıslatma performansını 3 µm kalınlığındaki titan kaplamalı test pili vermiştir. Ayrıca BTSE ye eklenen PSA ve COOH içerikleri temas direncinde ve hidrofilik özellikte artış meydana getirmiştir.

Tablo 3.2. PEM yakıt pillerinde çeşitli bipolar çeşitli kaplamalar ve su tutma özellikleri

| Plaka malzemesi | Kaplama malzemesi                              | Kaplama yöntemi             | Elde edilen özellik |
|-----------------|--|-----------------------------|---------------------|
| SS              | Karbon tabaka (3 µm)                           | Magneton sıçratma           | Hidrofobik          |
| SS              | 1,2-bis(triethoxysily) ethane(BTSE)            | -                           | Hidrofilik          |
| SS              | Hexafluoropylene (HPF)                         | Plazma polimerizasyon       | Hidrofobik          |
| SS              | Ag (CA:73°) ,<br>Ag-PTFE(CA:114°)              | -                           | Hidrofobik          |
| SS              | TiN-SBR (50 nm)                                | Elektroforetik biriktirme   | Hidrofobik          |
| SS              | Carbon/SiO <sub>2</sub> (50 nm)                | -                           | Hidrofilik          |
| SS              | C-Cr film                                      | Pulsed bias arc ion plating | Hidrofobik          |
| Grafit          | SiO <sub>2</sub> /Au (100nm)                   | Plazma polimerizasyon       | Hidrofilik          |
| Al              | HDFS(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetra hydrodecyl) | -                           | Süperhidrofobik     |
| Al              | Poly-propylene                                 | -                           | Hidrofobik          |
| Al              | Ni-P   | -                           | Hidrofilik          |

Chisholm ve ark. (2014) 3-D yazıcı ile ürettikleri polipropilen bipolar plakalar üzerine Ag ile kaplayarak elektriksel dirençleri ölçmüş, plakaların maliyet ve ağırlığını bu yol ile düşürmüştür (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Kaplanmış bipolar plaka örnekleri (Chisholm ve ark., 2014)

### 3.3.1. Temas açısı ve su yönetimindeki etkisi

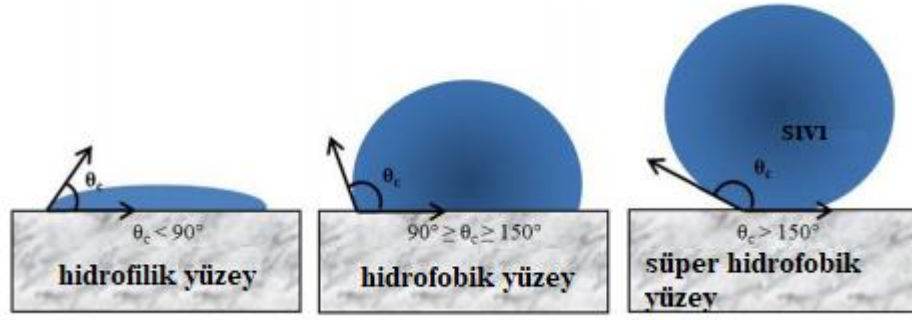
Bir sıvı damlası katı yüzey ile temas halinde söz konusu olduğunda, bir dereceye kadar bir yüzeyi ıslatacaktır. Yüzey ıslatması temas açıları ile ifade edilebilir. Katı ve sıvı fazın sınırlarının ara yüzey gerilimleri Young denklemi ile ilgilidir:

$$\gamma_L \cdot \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (3.1)$$

$\gamma_S$  katı yüzeyin,  $\gamma_L$  sıvı yüzeyin ve  $\gamma_{SL}$  ise katı sıvı arayüzey yüzey gerilimidir. Eğer katı arayüzü bir katı-sıvı arayüzünden daha yüksek bir gerilim varsa ( $\gamma_S > \gamma_{SL}$ ) bu durumda  $\cos\theta$  pozitif değer alır ve  $\theta < 90^\circ$  olur. Temas açısının  $90^\circ$ 'den düşük olduğu durumlarda sıvı faz katı fazı iyi ıslatma özelliği gösterir. Ve bu özelliği taşıyan malzemeler hidrofilik malzemelerdir (suyu seven). Eğer katı arayüzü bir katı-sıvı arayüzünden daha düşük gerilim varsa ( $\gamma_S < \gamma_{SL}$ ) bu durumda  $\cos\theta$  negatif değer alır ve  $\theta > 90^\circ$  olur. Bu durumda ise katı yüzey sıvı tarafından ıslatılamaz. Bu malzemeler de hidrofobik özellik gösterir (suyu sevmeyen). Farklı maddelerin yüzey enerjisi, su temas açısı ölçülerek değerlendirilebilir. Yüksek temas açısı, bir malzemenin düşük yüzey ıslatılabilme kabiliyeti ve yüksek yüzey enerjisi ya da yüzey geriliminin bir göstergesidir (Şekil 3.3.).

Su yönetiminin pil performansına etkisini incelemeye en etkin yöntemler GDT, katalizör veya plakalarda hidrofobik malzeme kullanmak veya reaktan akış debilerini kontrol etmektir (Jung ve ark., 2012).

Bipolar plakalarda hidrofilik/hidrofobik özelliğin su baskını olayına etkisi Cho ve ark. (2005) tarafından incelenmiştir. Paslanmaz çelik bipolar plakanın TiN kaplama sonucunda ömründe önemli gelişme gözlenmiştir. Ayrıca, düşük yüzey enerjisi, düşük su temas açısı  $< 90^\circ$  ve yüksek yüzey ıslanabilirliğin bipolar plakaların katot tarafı su baskını olayında olumlu katkıda bulunduğu belirtilmiştir.



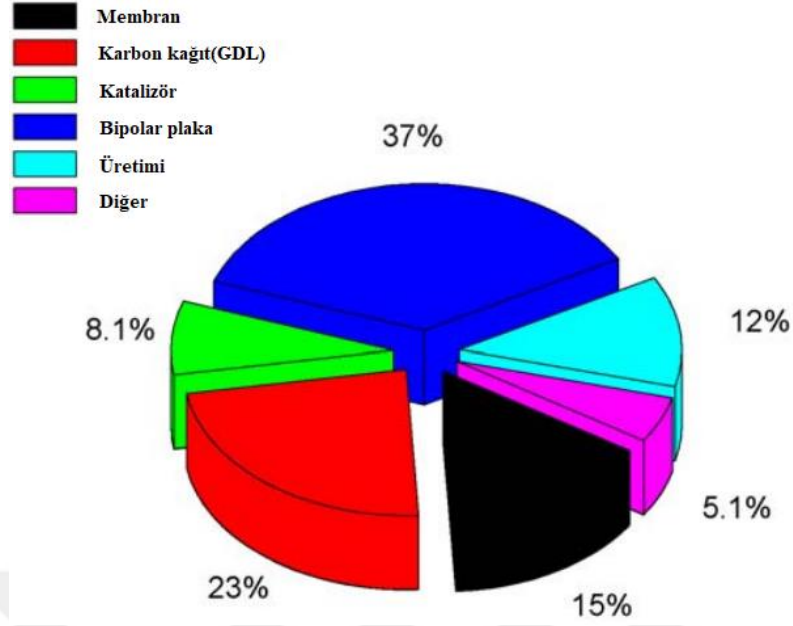
Şekil 3.3. Açığa bağlı yüzey ıslanabilirliği (Gomes ve ark., 2013)

Gaz difüzyon tabakasının da suyun uzaklaştırılması ve membran nemliliğini sağlamak gibi su yönetimi konusunda önemli görevleri vardır. Üretilen su gaz difüzyon tabakasında katalizöre, oradan da akış kanallarına doğru transfer edilir. Reaktan gazlarının geçişlerinin olduğu bu gözenekli yüzeylerde herhangi su birikimi olursa su baskını olayı gerçekleşebilir. Bu yüzden gaz difüzyon tabakası yüzeyleri teflon (PTFE) gibi hidrofobik (su sevmeyen) malzemelerle kaplanır ve su baskınının önüne geçilir (Shimpalee ve ark., 2007). Gaz difüzyon tabakasında akış kanallarına geçiş yapan su yakıt hücresinden atık olarak dışarıya atılır. Bu nedenle su yönetimi akış kanallarında da incelenmesi gereken bir konudur.

PEM yakıt pili teknolojisinde iki ana bileşen olan elektrot ve bipolar plakalar üretimi ve malzemesi bakımından en pahalı bileşenlerindedir (Şekil 3.4.). Akış kanalını bünyesinde bulunduran bipolar plakalar ise bir yakıt hücresinin ağırlıkça ve hacimce en büyük çoğunluğunu oluşturduklarından, güç yoğunluğunu arttırmak ve maliyeti düşürmek için yapılan çalışmalarının odak noktası olmuşlardır.

Akış kanalı tasarımı olarak su baskını olayı incelendiğinde paralel akışlı yakıt hücresi plakası tasarımı, sıvı su birikim performansı düşürme olasılığından dolayı yalnızca yüksek gaz akış debilerinde ve düşük basınç düşüşlerinde kullanılan uygulamalar için uygundur. En yüksek su içeriğine sahip olmakla birlikte, düşük performans ve belirli akım yoğunluğunda kararsız bir işletme sergilediği görülmüştür. Suyun yavaş bir şekilde uzaklaştırılmasının nedeni ise düşük kanal hızı dolayısıyla düşük Reynolds sayısı ve hücre boyunda oluşan basınç farkıdır.



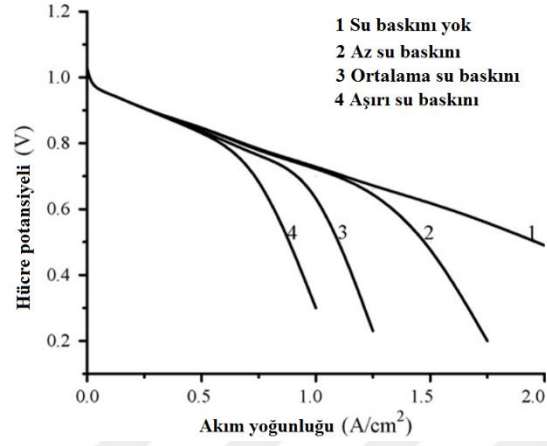


Şekil 3.4. PEM yakıt pili bileşenlerinin maliyet yüzdeleri (Jayakumar ve ark., 2006)

İççe geçmiş akış kanallarında ise gelen reaktan gazları gaz difüzyon tabakasında katalizör tabakasına doğru geçişine zorlanır. Bunun sonucunda elde edilen yüksek gaz geçiş oranı ise performansı iyileştirmesinin yanında gaz difüzyon tabakasına doğru zorlanmış gazların iletilebilmesi için gereken yüksek basınç ise güç kaybına yol açar. Daha yüksek su içeriğine sahip olmasına rağmen hemen hemen serpantin tip hücre gibi en yüksek akım yoğunluklarında en iyi performansını gerçekleştirir. Ayrıca katalizör tabakasına doğru gazların yüksek geçiş oranı, düşük akım yoğunluklarında membranda kuruluğa neden olur. Diğer akış kanalı çeşidi olan serpantin kanal tasarımında akış kanal boyunca olduğundan yüksek basınç düşüşleri ve konsantrasyon kayıpları gözlenir, paralel kanallı hücreden yaklaşık 4 kat daha az su içeriğine sahiptir. Ayrıca paralel ve iççe geçmiş akış alanlarında hücre performansını etkileyen en önemli parametre yüksek akımda aşırı anot su baskınlarıdır (Spernjak ve ark., 2010).

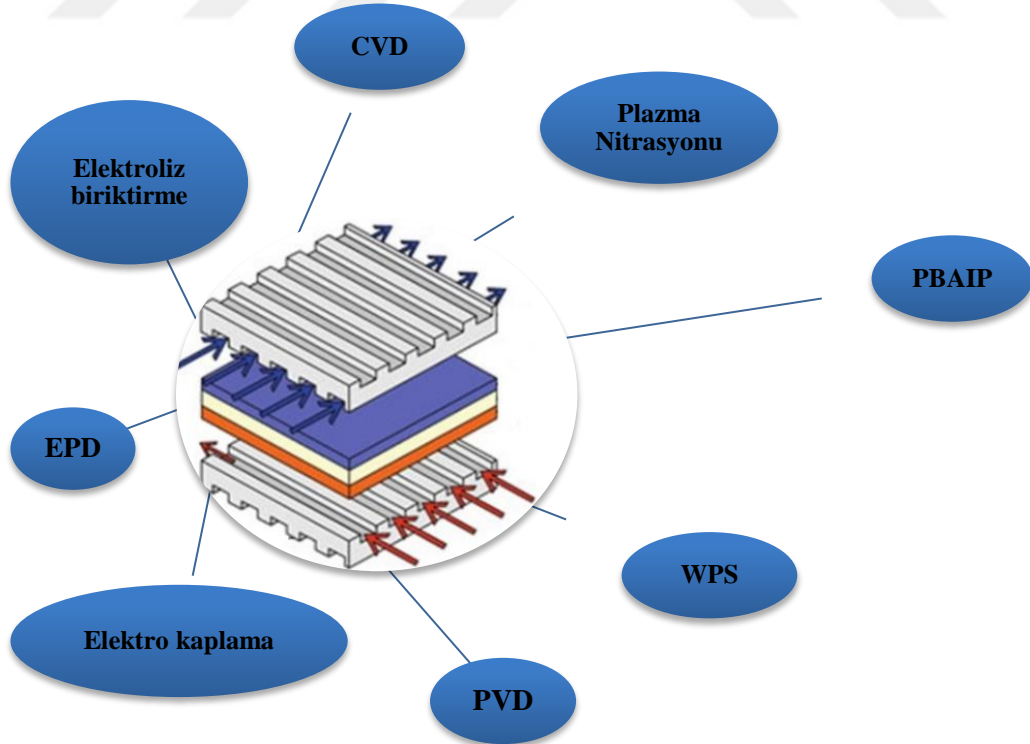
En uygun su yönetimi için bipolar plaka malzemesinin yapılan literatür araştırması sonucunda yakıt pili performansını önemli derece etkilediği görülmüştür (Şekil 3.4.). Su baskını olayı incelenirken bipolar plakada üzerinde durulması gereken konu kanalların hidrofobik ve hidrofilik özellikte olmalarıdır. Hidrofobik yüzeylerde suyun uzaklaştırılmasına katkı sağlayacak, hidrofilik yüzeylerde ise su, kanalı enine bir

şekilde kaplayarak gaz akış hacmini daraltacaktır (Kinumoto ve ark., 2010; Lu ve ark., 2011).



Şekil 3.5. Su baskını olayının PEM yakıt pili performansına etkisi (Li ve ark., 2008)

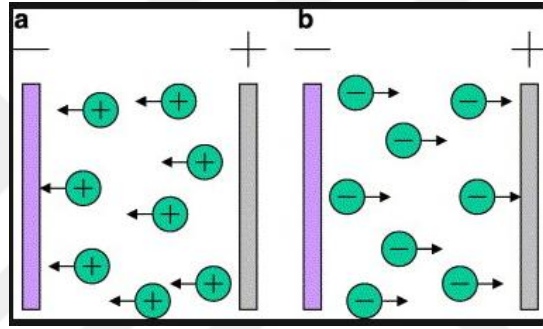
### 3.3.2. Bipolar plakalara uygulanan kaplama yöntemleri



Şekil 3.6. Bipolar plakalarda kullanılan kaplama yöntemleri

### 3.3.2.1. Elektroforetik biriktirme (EPD)

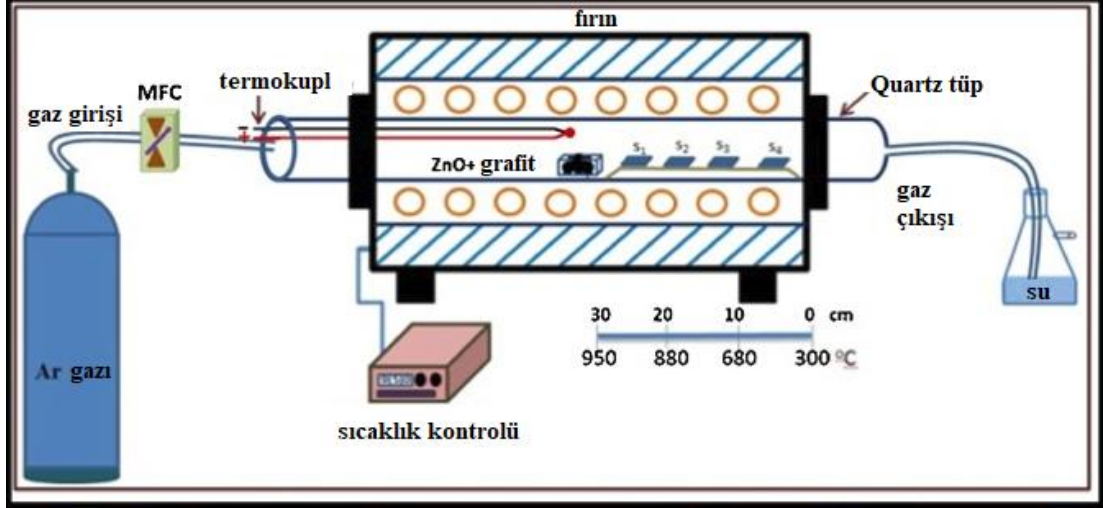
Sıvı bir ortam içinde süspansiyon haline getirilmiş parçacıkların, elektrik alanında hareketi ile birlikte bir elektrot etrafında toplanması işlemidir (Şekil 3.7.). Kolay kaplama, düşük maliyet karmaşık parçalara uygulanabilirliği ve kaplama kalınlığının kontrol kolaylığı avantajları arasındadır. Elektrik iletkenliğini arttırmak için TiN ve styrene-butadiene rubber (SBR) nanoparçacıkları paslanmaz çelik üzerine bu yöntem ile kaplanmıştır (Kumagai ve ark., 2008; Myung ve ark., 2008).



Şekil 3.7. Elektroforetik biriktirme ile kaplama (Besra ve Liu, 2007)

### 3.3.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

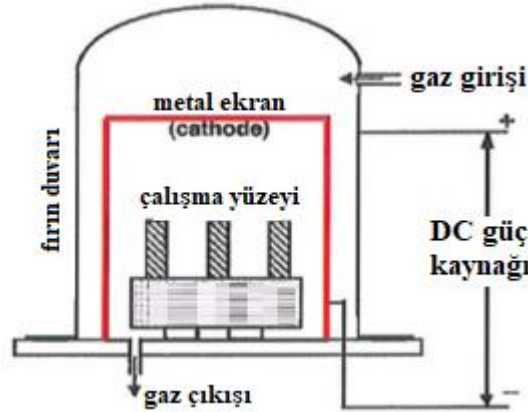
Kaplama ortalama kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin, buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir malzeme ile kaplanması yöntemidir (Şekil 3.8.). Kaplama sıcaklığının yüksek ve işlem süresinin uzun olması dezavantajları arasında yer alırken, kaplama yüzeyinin boşluksuz olması avantaj olarak sayılır. Chung ve ark. (2008) çalışmasında elektriksel olarak iletken olan a-C filmini Ti bipolar plaka üzerine kaplayarak temas direncini düşürerek bu yöntemin yakıt pillerinde verimi arttıran bir yöntem olduğunu göstermiştir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemini kullanarak yapılan bir diğer çalışma ise Liu ve ark. (2018) tarafından plakaların hidrofilik ve hidrofobik olarak kaplanıp, oluşan suyun görüntülenerek performansın farklı basınç ve akış debisi oranlarında incelenmesidir.



Şekil 3.8. Kimyasal buhar biriktirme ile kaplama (Kumar ve ark., 2018)

### 3.3.2.3. Plazma nitrasyonu

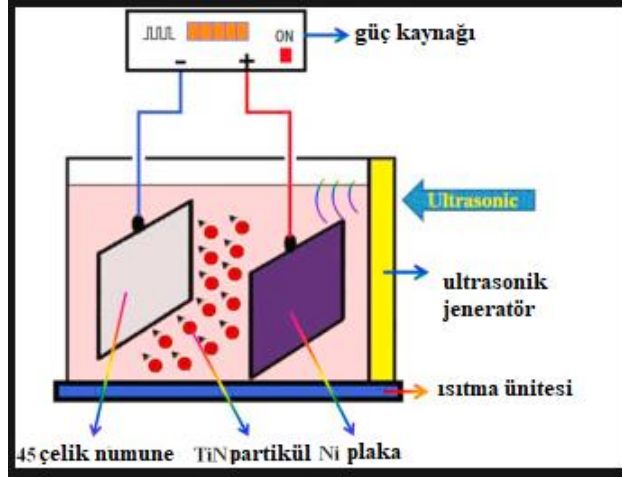
Azot, hidrojen ve tercihe bağlı olarak karbon içerikli gazların kullanıldığı modern bir termokimyasal işlemdir (Şekil 3.9.). Genel olarak metal malzemeden üretilmiş bipolar plakalarda kullanılmasının amacı korozyonu önlemektir (Lee ve ark., 2008; Tiana ve ark., 2008).



Şekil 3.9. Plazma nitrasyonu ile kaplama (Lin ve ark., 2014)

### 3.3.2.4. Elektro kaplama

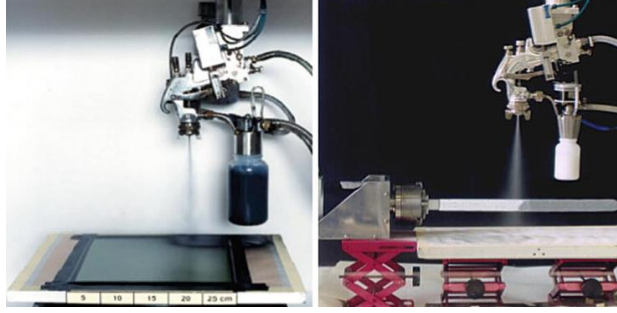
Metalik veya metalik olmayan yüzey üzerine metal kaplama oluşturmak için genellikle iki elektrot, dış kaynaklı akım ve elektrolit olarak bilinen çözelti kullanılır (Şekil 3.10.). Elektrik akımı uygulandığında anot tarafında çözünen metal, katot tarafındaki metal üzerine çökerler ve kaplama gerçekleşir.



Şekil 3.10. Elektro kaplama (Cui ve ark., 2018)

### 3.3.2.5. Islak toz püskürtme (WPS)

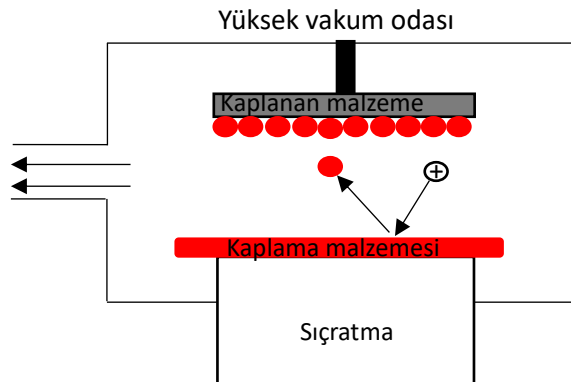
Basınçlı püskürtme tabancası, karıştırıcı, kaplanacak partikül malzemesi ve karışım sıvısından (su veya alkol) oluşan işlemdir (Şekil 3.11.). Islak toz püskürtme yönteminde toz süspansiyonu kaplanacak yüzeye püskürtülür daha sonra sıvının buharlaşması için kurumaya bırakılır, ardından saptanan toz malzemesinin istenen mekanik ve fiziksel özelliklerini gösterebilmesi için belirli sıcaklıklarda kurutma işlemi gerçekleştirilir. Islak toz püskürtme yöntemi, katı oksit yakıt pillerinde elektrolit üretimi için Carpanese ve ark. (2015) tarafından elektriksel olarak iletken  $BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{2.925}$  (BCY) malzemesi kullanılmıştır. Elektrolitler, ucuz ve uygulaması kolay olan bu kaplama yöntemi ile kaplandıktan sonra maksimum  $1400^{\circ}C$ 'ye kadar sinterlenmiştir. Bu tekniğin uygulanmasından sonra karşılaştıkları iki temel sorunlardan birincisi püskürtülen süspansiyonun dengesi, ikincisi ise elde edilen yüzey morfolojisindeki kalınlık farklarıdır. Bir başka katı oksit kaplama çalışması ise Zhang ve ark. (2014) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada üç katmanlı olacak şekilde elektrolit/AFL/ASL sırası ile ıslak toz püskürtme yöntemi uygulanarak oluşturulmuştur. Sinterleme sıcaklığının elektrokimyasal performansa etkisi incelenmiş olup, en iyi performansın  $1350^{\circ}C$ 'de sinterlenmiş tek hücrede  $750^{\circ}C$  çalışma sıcaklığında  $0,46 W/cm^2$  güç yoğunluğu ile elde edilmiştir.



Şekil 3.11. Islak toz püskürtme ile kaplama (Schüller ve ark., 2002)

### 3.3.2.6. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme ile kaplama tekniği, katı haldeki ham maddenin yüksek enerji ile plazma haline getirilerek, kontrollü olarak, kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması işlemidir (Şekil 3.12.). Ana malzemeler katı halden gaz hale dönüştürülür ve ark işleminde olduğu gibi ısı enerjisiyle veya püskürtme (sputtering) sürecinde olduğu gibi kinetik enerjiye maruz bırakılarak iyonlarına ayrılır. Daha düşük bir kaplama sıcaklıkları ile mükemmel kaplama yapışması, seri üretime uygun yüksek üretim, farklı bileşen şekil, boyut ve miktarlarda esneklik gibi avantajları varken işlemin yüksek basınç altında gerçekleştirilmesi dolayısıyla kaplanacak malzemenin basınca dayanıklı özellikte istenmesi dezavantajıdır. Korozyonu önlemek ve temas direncini düşürmek için, TiN kaplamalarında sıklıkla kullanılan yöntemdir (Wang ve ark., 2007; Turan ve ark., 2012; Orsi ve ark., 2015).



Şekil 3.12. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ile kaplama

## **BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA**

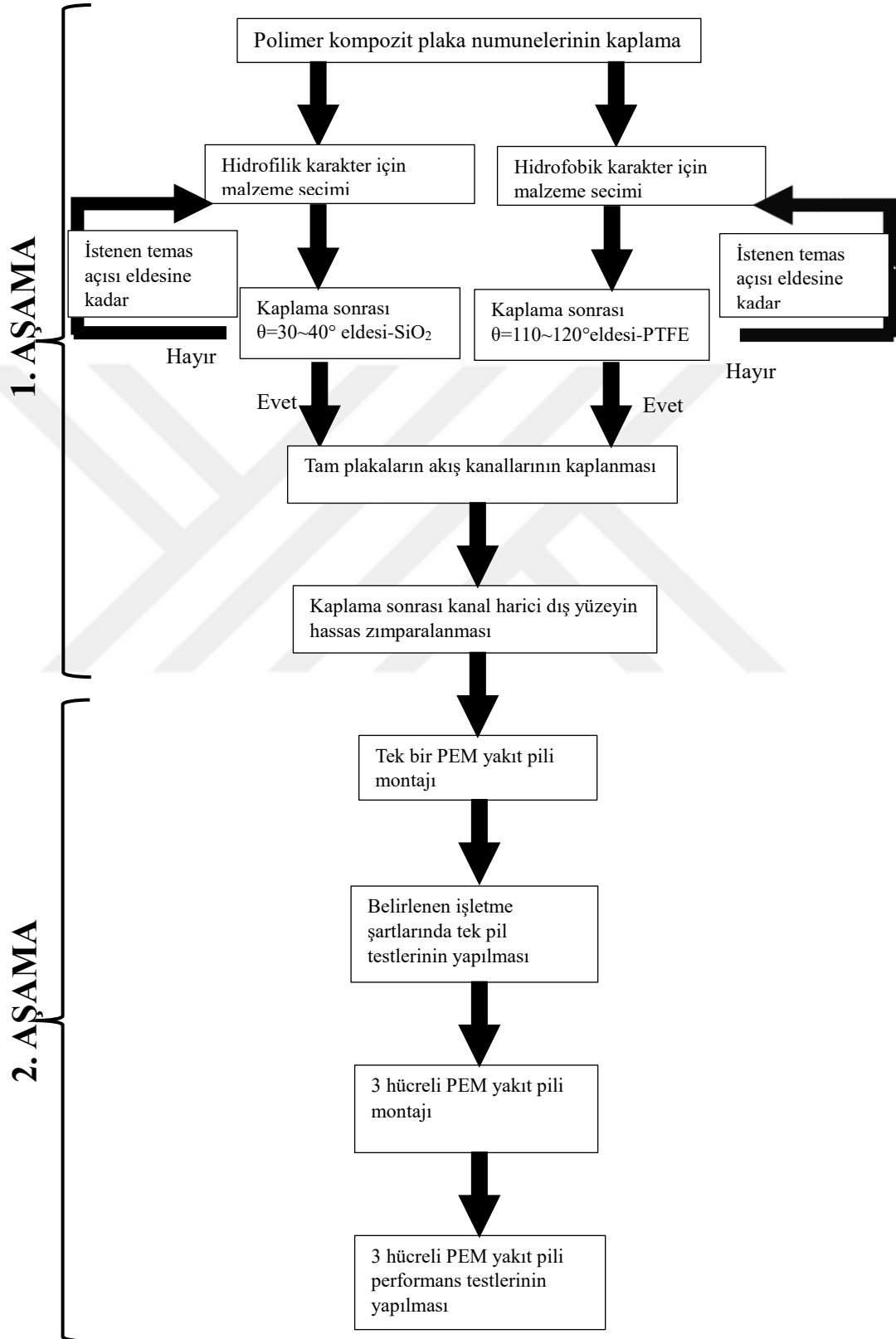
### **4.1. Giriş**

Bu bölümde PEM yakıt pili bipolar plakaların reaktan gazlarının geçtiği akış kanallarının farklı su tutma kapasitesine sahip malzemeler ile kaplanarak performans karşılaştırması yapılmıştır. Amaç yakıt pilinde akış kanallarının kaplanarak önce tek hücrede sonrada 3 hücrede testlerini yaparak, su yönetimini dolayısı ile performansı iyileştirmektir. Önce plakların akış kanalları hidrofilik özellik sağlayan SiO<sub>2</sub> ile sonra da diğer hidrofobik özellik sağlayacak plakaların akış kanalları PTFE ile kaplanmıştır. Kaplama yöntemi olarak fiziksel buhar biriktirme (PVD) kullanılmıştır. Kaplama işlemleri tamamlandıktan sonra 3 ayrı su tutma özelliğindeki plakaların tek pil testleri, ardından da 3 hücreli yığın testleri gerçekleştirilerek su yönetimindeki performans etkileri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonrasında elde edilen en yüksek performans sahip PTFE kaplamalı hidrofobik kanallı pil yığınının Design Expert (deneme sürümü) programı ile deney tasarımı oluşturulmasının ardından toplam da 25 test ile optimizasyon çalışması yapılmıştır. Deneysel çalışmada izlenen yol Şekil 4.1.'de verilmiştir.

### **4.2. Bipolar Plaka Kaplama Çalışmaları**

Tezin deneysel çalışmasının ilk aşamasını polimer kompozit bipolar plakaların kaplama işlemleri oluşturmaktadır. Kullanılan tek serpantin akış kanalına sahip plaka Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Plakaların kaplama işlemleri için önce ıslak toz püskürtme (WPS) yöntemi uygulandı ancak yapılan denemeler sonucunda plaka malzemesinin polimer içerikli olması ıslak toz püskürtme sonrasında uygulanacak yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemi için uygun olmadığı ve grafitin püskürtülen tozları tutamadığı görülmüş ve Sakarya Üniversitesi Malzeme Mühendisliği

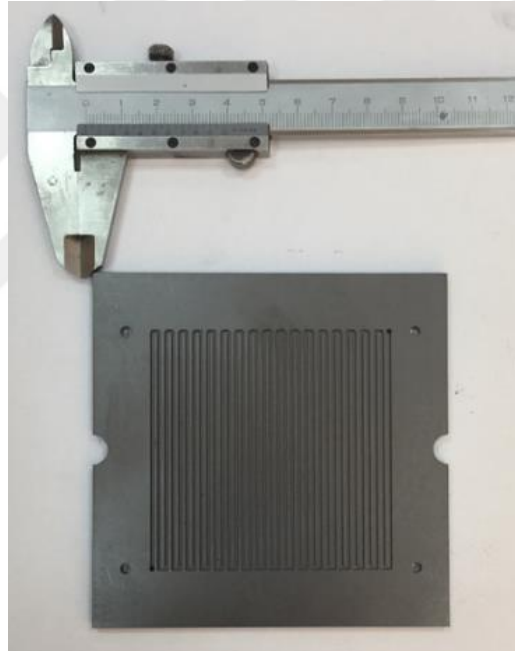
laboratuvarlarında bulunan PVD cihazı ile fiziksel buhar biriktirme kaplama yöntemi kullanılmıştır.



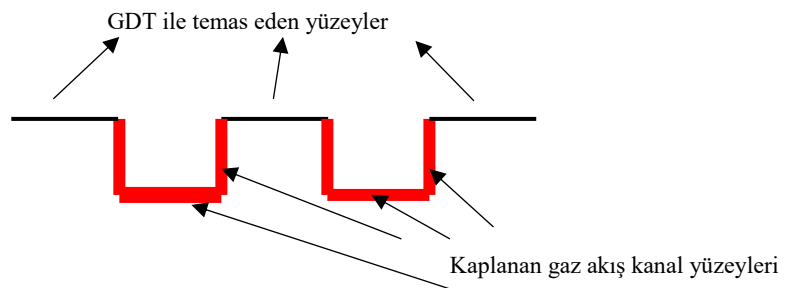
Şekil 4.1. Deneysel çalışma iş akış diyagramı



Literatürden yapılan araştırmalar ve çeşitli denemelerden sonra hidrofilik özellik için  $\text{SiO}_2$ , hidrofobik özellik için de PTFE (teflon) da karar kılınmıştır. Plakaların elektrik iletkenliğini koruyabilmeleri için GDT tabakası ile temas eden yüzeylerin kaplanmaması, mevcut özelliğini kaybetmemesi gerekir. Kaplama işlemi yapılırken kanalların boyutunun çok küçük ( $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 1\text{mm}$ ) olmasının yarattığı zorluk nedeni ile plakanın gaz difüzyon tabakası ile temas eden yüzeylerine maskeleme işlemi uygulanamamıştır. Bu sebeple PVD cihazına plakalar bütün halinde koyulmuş, kaplama yapılmış ve ardından üst yüzeyler (GDT ile temas eden) hassas zımpara ile zımparalanmıştır. Şekil 4.3.'de kaplanan akış kanallarının kesiti gösterilmiştir.



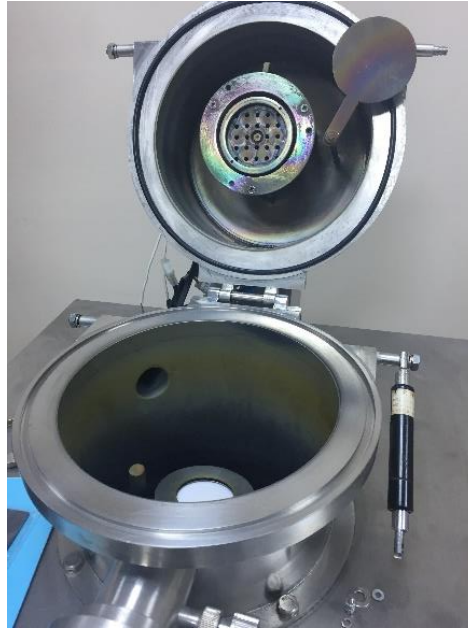
Şekil 4.2. Deneylerde kullanılan polimer kompozit bipolar plaka



Şekil 4.3. Bipolar plaka akış kanal kesiti

#### 4.2.1. Uygulanan kaplama yöntemi

Sakarya Üniversitesi Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan PVD cihazı ile fiziksel buhar biriktirme kaplama yöntemi kullanılmıştır (Şekil 4.4.). Buhar biriktirme gibi son derece gelişmiş kaplama teknolojisi olan PVD, yüksek sıcaklık, iyi darbe mukavemeti, mükemmel aşınma direnci ve çevre dostu olduğu için PEM yakıt pillerinde bipolar plakalar için en uygun yöntemdir (Wang ve ark., 2007; Asri ve ark., 2017). Korozyona karşı direnç istenen metal kaplama durumlarında da PVD yöntemi yaygın olarak kullanılır. Liu ve ark. (2003) yaptıkları deneysel çalışmada, PVD yöntemi ile çelik üzerine CrN ve TiN kaplayarak NaCl sıvı karışımı içerisinde korozyon dirençlerini ölçmüştür. Özellikle metal malzemelerden üretilen bipolar plakalar için de temas ve korozyon direnci oldukça önemlidir. Silva ve ark. (2006) çeşitli çelik bipolar plakalar üzerine PVD yöntemi farklı kalınlıklarda ile Ni kaplayarak yüzey temas direncini klasik grafit bipolar plaka ile korozyon dirençlerini de kendi aralarında kıyaslamıştır. Dur ve ark. (2011) iki farklı yöntem ile üretilmiş paslanmaz çelik bipolar plakaların üzerine PVD yöntemi ile farklı kalınlıklarda TiN, CrN ve ZrN kaplayarak korozyon dirençlerini incelemiştir. En iyi direnci 1 µm kalınlığında ZrN ile elde etmiştir.

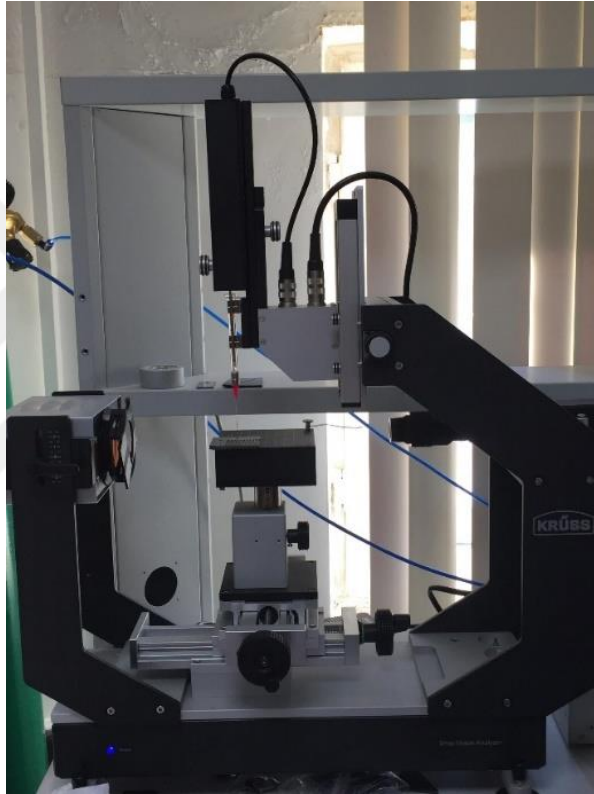


Şekil 4.4. PVD kaplama cihazı

Tablo 4.1. Yüzey temas açısı ölçüm sonuçları

| PEM Yakıt pili yığını | Kaplama malzemesi | Yüzey özelliği | Temas açısı ( $\theta$ ) |
|-----------------------|-------------------|----------------|--------------------------|
| 1                     | SiO <sub>2</sub>  | Hidrofilik     | 34±2°                    |
| 2                     | Kaplamasız        | -              | 89±2°                    |
| 3                     | PTFE              | Hidrofobik     | 115±6°                   |

Kaplama işlemleri tamamlandıktan sonra yüzey temas açısı ölçümleri SAÜ TESLAB'da mevcut KRUSS marka cihaz ile yapılmış (Şekil 4.5.) ve sonuçlar Tablo 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Temas açısı ölçüm cihazı (Kruss)

#### 4.2.2. Hidrofobik özellikte bipolar plaka akış kanalı kaplama

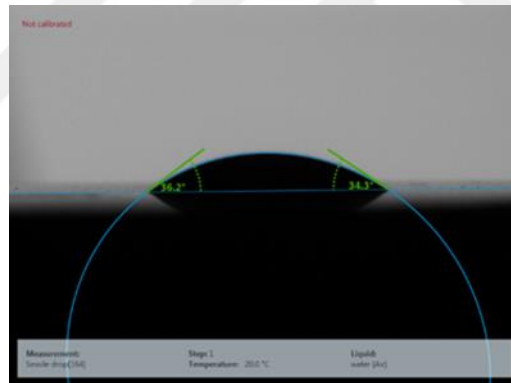
Polimer kompozit plakalar üzerine hidrofobik özellik için yapılan çeşitli kaplama çalışmaları sonucunda en yüksek temas açısını 120° ile PTFE malzemesinde elde edilmiştir (Şekil 4.6.).



Şekil 4.6. Hidrofobik kaplamalı plakanın temas açısı ölçüm görseli

### 4.2.3. Hidrofilik özellikte bipolar plaka akış kanalı kaplama

Polimer kompozit plakalar üzerine hidrofilik özellik için yapılan çeşitli kaplama çalışmaları sonucunda en düşük temas açısını  $34^\circ$  ile  $\text{SiO}_2$  malzemesinde elde edilmiştir (Şekil 4.7.).



Şekil 4.7. Hidrofilik kaplamalı plakanın temas açısı ölçüm görseli

### 4.3. PEM Yakıt Pili Test Düzenegi

PEM yakıt pillerinde işletme parametrelerinin performansı etkilediği şimdiye kadar yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Hakenjos ve ark., 2004; Pei ve ark., 2013; Jian ve ark., 2014; Koruprolu ve ark., 2015; Khazaei ve ark., 2016; Salva ve ark., 2016; Liu ve ark., 2018). Bu parametrelerin etkileri ister tek pil, ister yakıt pili yığını şeklinde olsun yakıt pili test istasyonlarında basıncı, sıcaklığı, gaz debi ve nemlendirmesi değiştirilerek incelenir. Pil sıcaklık kontrolü anot ve katot son plakaya (hardware) yerleştirilen ısıtıcı petler yardımı ile sağlanırken, giriş gazlarının önce içi

su dolu depolardan geçirilerek suyun sıcaklığı değiştirilmesi suretiyle de istenen nem değerlerine ulaşılmaktadır.

Kaplama işlemleri PVD tekniği kullanılarak Sakarya Üniversitesi Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında tamamlanmıştır. Kaplaması tamamlanan bu plakaların yakıt pili performansını nasıl etkilediğinin görülebilmesi amacıyla testleri yapılmıştır.

Yakıt pili için membran elektrot ünitesi MEÜ Tübitak MAM laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Katalizör olarak Vulcan (%20) Pt katalizör, gaz difüzyon tabakası olarak SIGRACET 29BC kodlu ticari karbon kâğıt, membran olarak ise Nafion XL kullanılmıştır. Membranın anot ve katot tarafları aynı özellikte katalizör ile kaplanmıştır. MEÜ'lerinin katalizör yükü sabit olup  $0,6 \text{ mg/cm}^2$ 'dir. Genel MEÜ özellikleri Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Membran elektrot ünitesinin (MEÜ) özellikleri

|                                 |                            |
|---------------------------------|----------------------------|
| Membran malzemesi               | Nafion XL                  |
| MEÜ kalınlığı                   | 467 $\mu\text{m}$          |
| Gaz difüzyon tabakası malzemesi | SIGRACET 29BC Karbon Kağıt |
| Anot katalizör                  | Vulcan (%20) Pt            |
| Anot yükü(Pt yüklemesi)         | $0,6 \text{ mg/cm}^2$      |
| Katod katalizörü                | Vulcan (%20) Pt            |
| Katod yükü(Pt yüklemesi)        | $0,6 \text{ mg/cm}^2$      |

Pil performans testleri için Tübitak MAM Yakıt Pili Grubu laboratuvarlarında 3 hücreli pil yığınının montajı yapılmış ve buradaki mevcut test düzeneği kullanılmıştır. Düzenek yaklaşık 2 kW'a kadar tek pil veya pil yığını şeklinde ölçüm yapabilmektedir. Test sisteminde reaktan gaz olarak hidrojen, oksijen ve hava kullanılabilen bu gazlar içinde sıcaklık kontrolü yapılabilen nemlendiriciden geçirilerek nemli şartlarda pile gönderilebilmektedir. Ana ekranda anot ve katot nem, anot ve katot hat sıcaklığı ve pil sıcaklık kontrol paneli, aynı zamanda giriş gaz debilerinin ayarlandığı panel, sistemden akım çekilmesini sağlayan elektronik yük ve

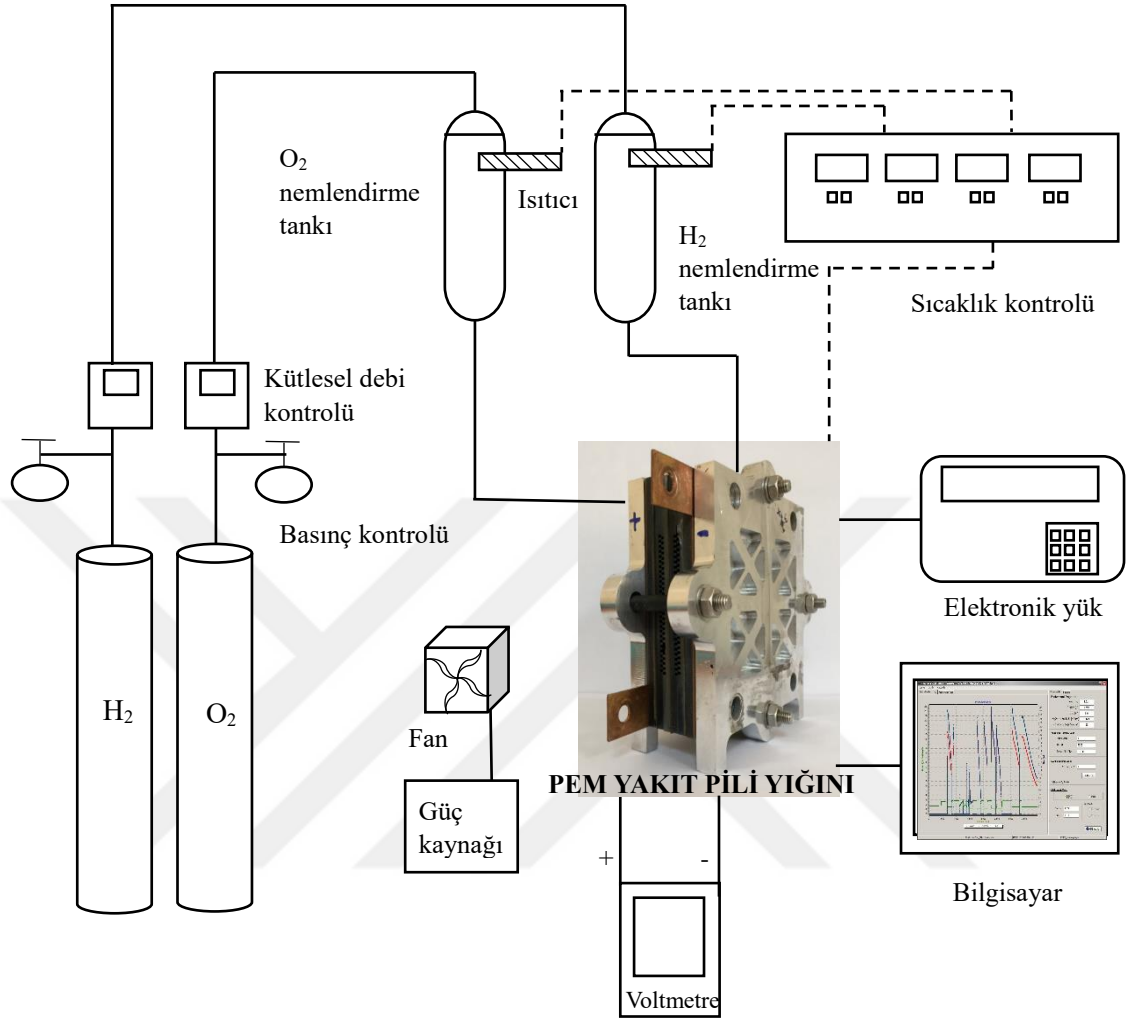
test datalarının toplandığı bilgisayardan oluşan test sistemi Şekil 4.8.'de, şematik diyagramı ise Şekil 4.9.'da görülmektedir.



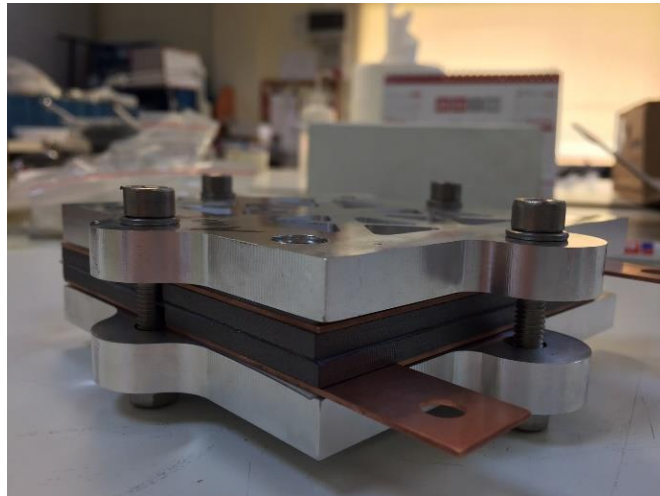
Şekil 4.8. Tübitak MAM yakıt pili test düzeneği

#### 4.4. Bir Hücreli Yakıt Pili Testleri

Kaplamaları tamamlanmış hidrofilik ve hidrofobik karakterdeki plakaların 3 hücreli yakıt pili yığını testlerine başlamadan önce montaj ve deney esnasında yaşanabilecek türlü olumsuzluklara karşılık çeşitli sıcaklık ve gaz debi değerlerinde tek hücre performans testleri yapılmıştır. Tek hücre ve 3 hücreli pil performansı için ayrı ayrı test yapmaktaki esas amaç, hücre sayısının su yönetimini etkilemesi nedeniyle farklı sonuçlar doğurabileceğidir. Bu nedenle yığın montajına ve ardından da testlerine başlamadan önce tek hücreli PEM yakıt pilinin belirlenen işletme şartlarında deneyleri yapılmıştır. Aşağıdaki Şekil 4.10.'da tek hücrenin montaj resmi, Tablo 4.3.'de de geometrik özellikleri ve işletme şartları verilmiştir.



Şekil 4.9. Deney test düzeneği şematik diyagramı



Şekil 4.10. Tek hücreli yakıt pili

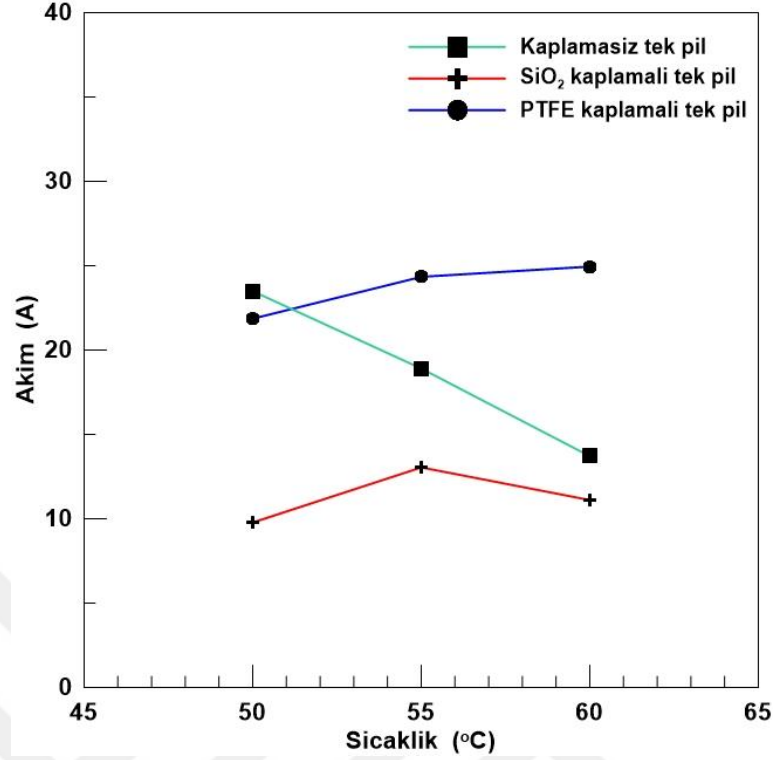
Tablo 4.3. Tek bir yakıt pilinin genel özellikleri

|                                |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| Akış kanalı                    | Tek serpantin           |
| Bipolar plaka malzemesi        | Polimer kompozit grafit |
| Bipolar plaka ölçüleri         | 100mmx100mmx4mm         |
| Akış kanalı sayısı             | 34                      |
| Aktif alan                     | 70x70 mm <sup>2</sup>   |
| Kanal genişliği                | 1 mm                    |
| Akım toplayıcı plaka malzemesi | Bakır                   |
| Hardware malzemesi             | Alüminyum 7000          |
| Nemlendirme sıcaklığı          | 60°C                    |
| Pil sıcaklığı                  | 50, 55, 60°C            |
| O <sub>2</sub> debisi          | 277, 370, 463 mL/dk     |
| H <sub>2</sub> debisi          | 358, 430, 537 mL/dk     |
| Basınç                         | 1 bar                   |

Performans testleri gerçekleştirilmeden önce H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazlarının nemlendirme sıcaklığı sabit 60°C’de, pil sıcaklığı 50°C, 55°C ve 60°C’de, O<sub>2</sub> debileri sırası ile 277 mL/dk, 370 mL/dk, 463 mL/dk ve H<sub>2</sub> debileri ise 358 mL/dk, 430 mL/dk, 537 mL/dk’da karar kılınmıştır. Debi hesaplamaları ise pilin aktif alanına göre yapılmıştır. Her bir deneyden önce açık devre voltajı ölçülmüştür. Ortalama olarak 1,054 V değeri not edilmiştir.

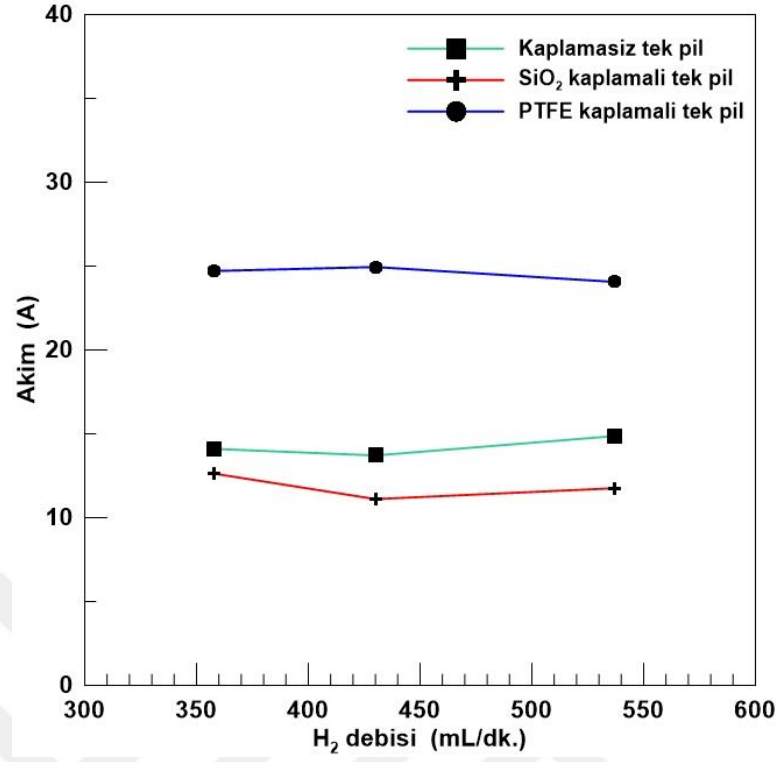
Pil sıcaklığının performansa etkisini incelemek maksadıyla debi değerleri sabit tutulup pil sıcaklığının 0,6 V değerinde elde edilen akıma etkisi Şekil 4.11.’de gösterilmiştir. Kaplamasız, SiO<sub>2</sub> kaplamalı ve PTFE kaplamalı tek pil testlerinden elde edilen sonuca göre sıcaklığın artması PTFE kaplamalı tek pilde akım değerini arttırmıştır. SiO<sub>2</sub> kaplamalı hidrofilik özellikteki tek pilde ise 55°C’de yüksek akım elde edildikten sonra sıcaklığın artması düşüşe neden olmuştur. Kaplamasız polimer kompozit tek pilde ise sıcaklığın 0,6 V değerinde artışa geçmesi akım değerini dolayısı ile performansı düşürmüştür. Bu grafikten ayrıca her üç tipteki pillerin 0,6 V’daki akım değerine bakıldığında en yüksek pil performansının PTFE kaplamalı pil olduğu da anlaşılmaktadır.



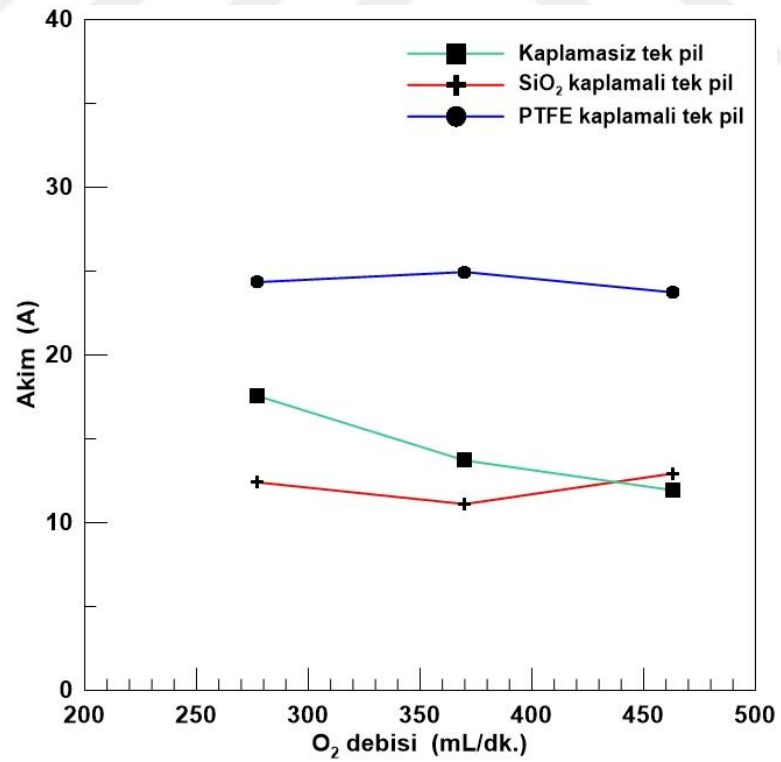


Şekil 4.11. 0,6 V ve 430/370 mL/dk H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debi değerinde sıcaklığa bağlı akım değişimi

60° C sabit pil sıcaklığı ve 370 mL/dk O<sub>2</sub> debi değerinde her üç tek pil için yapılan deneylerde elde edilen akımın H<sub>2</sub> debisine göre değişimini veren grafik Şekil 4.12.'de gösterilmiştir. H<sub>2</sub> debisinin artışı kaplamasız ve SiO<sub>2</sub> kaplamalı hidrofilik yapıdaki tek pilde akım değerinde dolayısı ile pil performansında artışa sebep olurken, PTFE kaplamalı hidrofobik tek pilde azalmalar meydana gelmiştir. Bunun sebebi yüksek O<sub>2</sub> debisi katot tarafında oluşan suyu hızlı bir şekilde uzaklaştırırken, zaten hidrofobik yani suyu sevmeyen yüzeye sahip PTFE kaplamalı pilde yeterli suyu barındıramamış ve membranda kurumaya dolayısı ile akım değerinde azalmalara sebebiyet vermiştir. Ancak hidrofilik yapıdaki pilde oluşan suyun kanallara yapışması nedeniyle su baskını olayını gerçekleştirme olasılığı, yüksek O<sub>2</sub> debisi ile en aza indirilmiş böylelikle akım değerinde artışlar olmuştur.

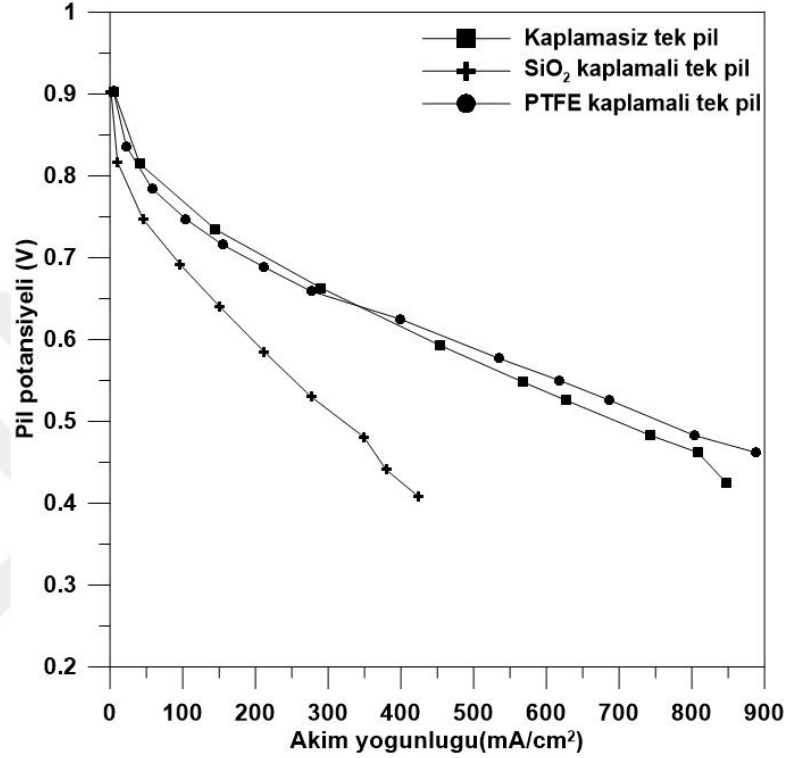


Şekil 4.12. 0,6 V, 60°C ve 370mL/dk O<sub>2</sub> debisi değerinde H<sub>2</sub> debisinin akıma bağlı değişimi



Şekil 4.13. 0,6 V, 60°C ve 430mL/dk H<sub>2</sub> debisi değerinde O<sub>2</sub> debisinin akıma bağlı değişimi

Şekil 4.13. ise 0,6 V, 60°C ve 430 mL/dk H<sub>2</sub> debisinin akıma bağlı değişimini vermektedir. Burada da yine en yüksek akım değerine PTFE kaplamalı pilde ulaşıldığı ve bu pil performansında da 370 mL/dk'dan sonra yüksek debinin akım değerinde düşüslere sebep olduğu görülmektedir.

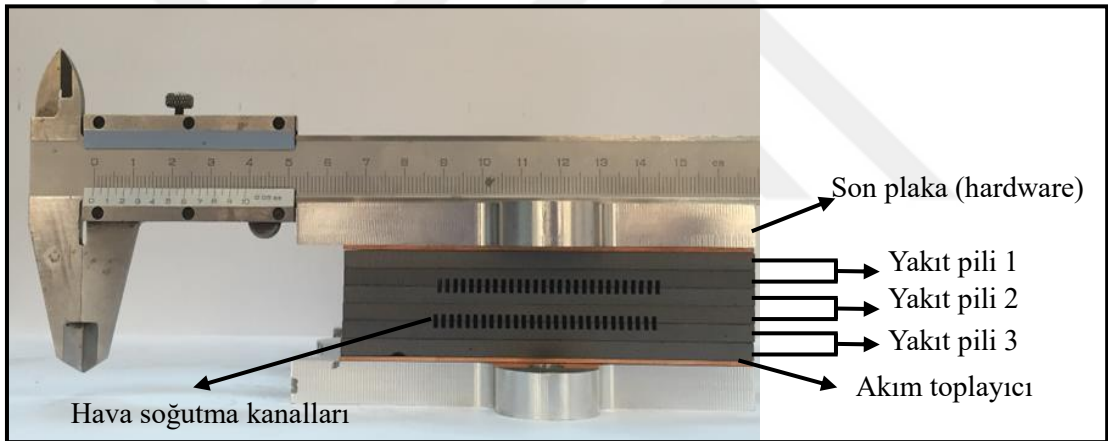


Şekil 4.14. Üç farklı su tutma özelliğine sahip plakalı tek pillerin polarizasyon eğrisi

Tek pil ile gerçekleştirilen testler neticesinde Şekil 4.14.'de kaplamasız, SiO<sub>2</sub> kaplamalı ve PTFE kaplamalı pillerin akım-potansiyel yani polarizasyon eğrisini veren grafik görülmektedir. Burada hidrofilik özellikte SiO<sub>2</sub> kaplamalı pilde akım ve güç yoğunluğu değerleri oldukça düşük çıkarken, sırası ile kaplamasız ve hidrofobik kaplamalı pil performanslarından daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Performans düşüklüğünün en temel nedeni ise kanal yüzeylerine yapışan suyun gaz akışına engel olması, GDT'de biriken suyun aşırı membran nemlenmesine sebep olması ve ardından da gerçekleşen su baskını olayıdır. Ayrıca yukarıdaki Şekil 4.14.'den görüleceği üzere yüksek pil potansiyelinde akım yoğunluğu kaplamasız polimer kompozit pilde daha yüksek iken, 0,6 V'dan sonra pil potansiyeli düştüğünde hidrofobik PTFE pilin akım yoğunluğu değeri daha yüksek çıkmıştır.

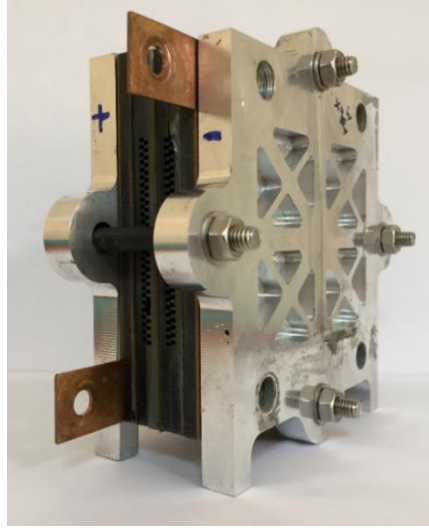
#### 4.5. Üç Hücreli Yakıt Pili Yığımı Testleri

Tek hücre ile yapılan testlerden sonra sırası ile kaplamasız, hidrofobik ve hidrofilik kaplamalı bipolar plakalı pillerin 3 hücreli yığın montajı ve performans testleri gerçekleştirilmiştir. Performans testleri gerçekleştirilmeden önce aynı tek pil testlerinde belirlenen işletme şartlarından H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazlarının nemlendirme sıcaklığı sabit 60°C’de, pil sıcaklığı 50°C, 55°C ve 60°C’de, O<sub>2</sub> debileri sırası ile 0,825 L/dk, 1,1 L/dk, 1,4 L/dk ve H<sub>2</sub> debileri ise 1,07 L/dk, 1,29 L/dk, 1,6 L/dk seçilmiştir. Debi değerlerine ise tek pilde kullanılan değerlerin 3 katı olacak şekilde L/dk cinsinden yazılmıştır. Her bir deneyden önce açık devre voltajı ölçülmüştür. Ortalama olarak 2,826 V değeri not edilmiştir. Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.’da 3 hücreli montajı yapılmış deney yakıt pili gösterilmektedir.



Şekil 4.15. Üç hücreli yakıt pili yığımı 1.görsel

Önce kaplamasız plakaların montaj işlemleri tamamlanmıştır. Yakıt pilinin tek bir hücre yerine 3 hücreli yığın şeklinde de incelenmesinin sebebi; su baskınıyla tıkanan kanallardaki reaktan gazların diğer hücrelere geçemeyecek olması ve bunun da yüksek kapasiteli sistemlerde (örneğin 25 yığın şeklinde 1 kW lık güç üretim sistemi) pil performansında ciddi düşüşler meydana getirmesidir. 3 hücreli pil yığınının genel özellikleri ve işletme şartları Tablo 4.4.’de verilmiştir.



Şekil 4.16. Üç hücreli yakıt pili yığını 2.görsel

Tablo 4.4. Üç hücreli yakıt pili yığınının genel özellikleri

|                 |  |
|-----------------|--|
| Pil sayısı      | 3  |
| Aktif alan      | 3x50 cm <sup>2</sup>                               |
| Sıcaklık        | Değişken   |
| Basınç          | 1 bar  |
| Akış debisi     | H <sub>2</sub> =değişken; O <sub>2</sub> =değişken |
| Soğutma yöntemi | Hava soğutmalı                                     |
| Toplam ağırlık  | 2350 g   |
| Toplam güç      | 50 W   |

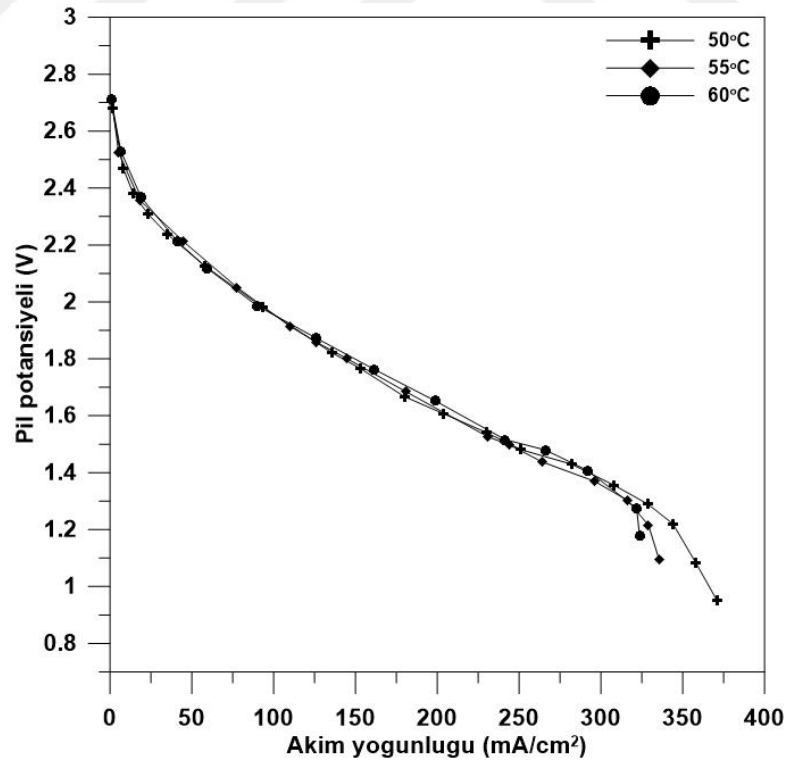
#### 4.5.1. Kaplamasız bipolar plaka performansı

Potansiyel-akım (V-I) grafiğinde 0,4-0,7 V arasındaki bölge ohmik kayıpları göstermektedir. Ohmik (direnç) kayıplar membrandaki iyon akışına (hareketine) ve elektriksel olarak iletken yakıt pili bileşenleri aracılığıyla elektron hareketine karşı direnç nedenleriyle oluşur ve bu kayıp genellikle H<sup>+</sup> iyonlarının membrandan geçişinin engellenmesinden kaynaklandığı bilinmektedir. Çoğunlukla polimer membran nemlilik durumuna bağlıdır. Membranın ise ne aşırı nemli olması ne de kuru olması istenmektedir. Pil çalışma sıcaklığının artması ile performansı artarken, sıcaklığın azalması ile birlikte yakıt pil performansı kötüleşmektedir. Bu durumun temel nedeni elektrokimyasal reaksiyonlara ait akım yoğunluklarının pildeki anot ve katot kısımlarındaki katalizör katmanlarının sıcaklığının artışı ile birlikte artması ve bununla beraber gaz difüzyonunu da arttırmasıdır (Barbir, 2004).

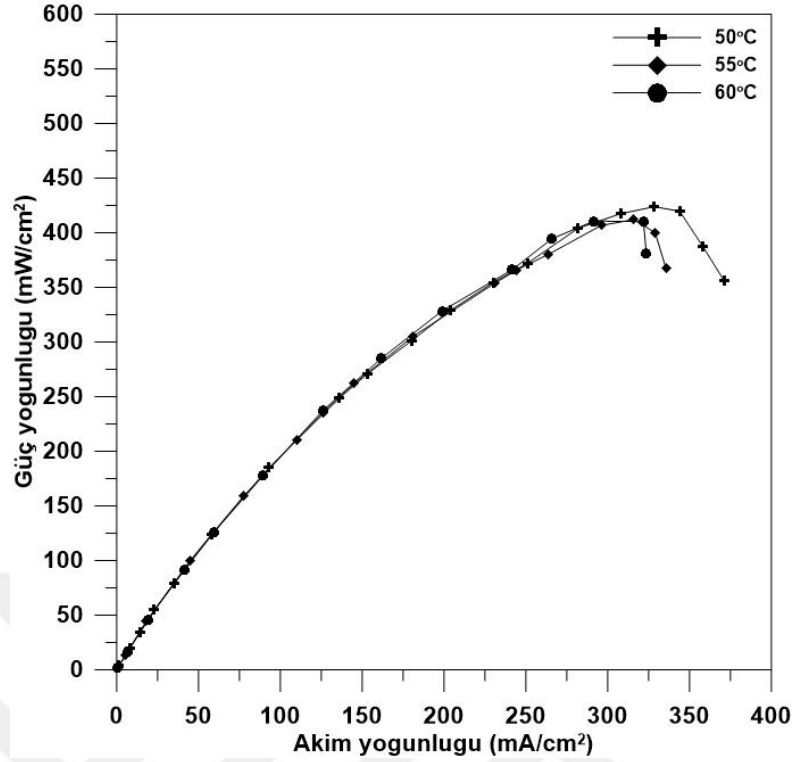
Şekil 4.17.'de kaplamasız yığında 1,29/1,1 L/dk H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının akım yoğunluğuna etkisi verilmiştir. 1,5 V değerine kadar maksimum akım yoğunluğu 60°C sıcaklığında elde edilirken, 1,5 V'dan sonra yüksek akım değerlerinde sıcaklığın artması ile artan reaksiyonlar sonucunda oluşan aşırı su kanallardan uzaklaştırılmadığından yakıt pili yığını performansını düşürmüştür. Şekil 4.18.'de de yine kaplamasız yığının 1,29/1,1 L/dk H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının güç yoğunluğuna etkisi verilmiştir. Güç yoğunluğu hesabı yapılırken, o sıcaklıkta elde edilen akım yoğunluğunun karşılığındaki voltaj değeri ile çarpılması ile oluşturulmuş ve pil performansı hakkında bilgi veren güç eğrileri çizilmiştir.

$$W = VxI \quad (4.1)$$

V voltaj, I akım yoğunluğu (mA/cm<sup>2</sup>), W ise güç yoğunluğunu (mW/cm<sup>2</sup>) ifade etmektedir.

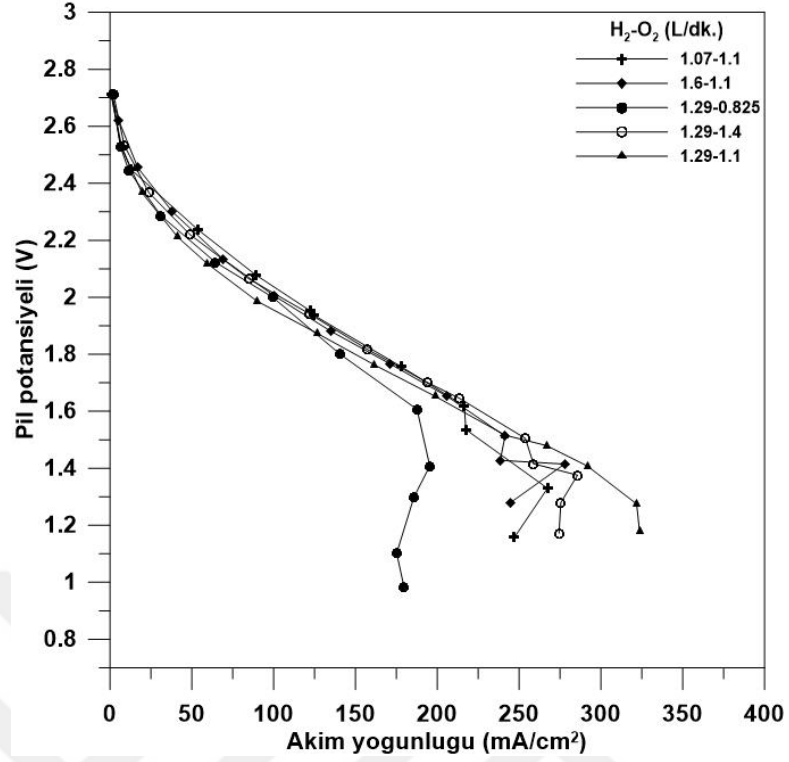


Şekil 4.17. Kaplamasız yığında 1,29/1,1 L/dk H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının akım yoğunluğuna etkisi

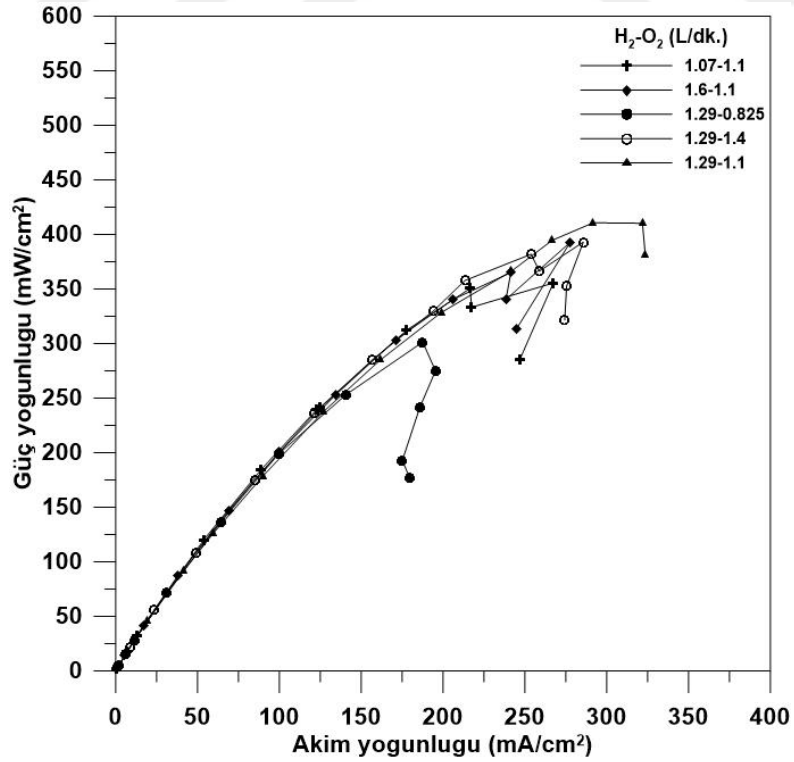


Şekil 4.18. Kaplamasız yığında 1,29/1,1 L/dk H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının güç yoğunluğuna etkisi

Şekil 4.19. ve 4.20.'de sabit pil ve nemlendirme sıcaklıklarında değişken H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debilerinin pil performansına etkisi görülmektedir. Yaklaşık 2 V pil potansiyeline kadar 1,07/1,1 L/dk H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debilerinde en performans elde edilirken, yüksek akımda ise bu debi değerlerinde performans 1,29/1,1 L/dk'ya göre daha düşüktür. Yani katot tarafı O<sub>2</sub> debisinin artması performansı düşürürken, anot tarafındaki H<sub>2</sub> debisinin artması ise yüksek akım değerlerinde daha etkin olmuş, performansı arttırmıştır.



Şekil 4.19. Kaplamasız yığılma durumunda 60/60°C nemlendirme-pil sıcaklığında H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debilerinin akım yoğunluğuna etkisi



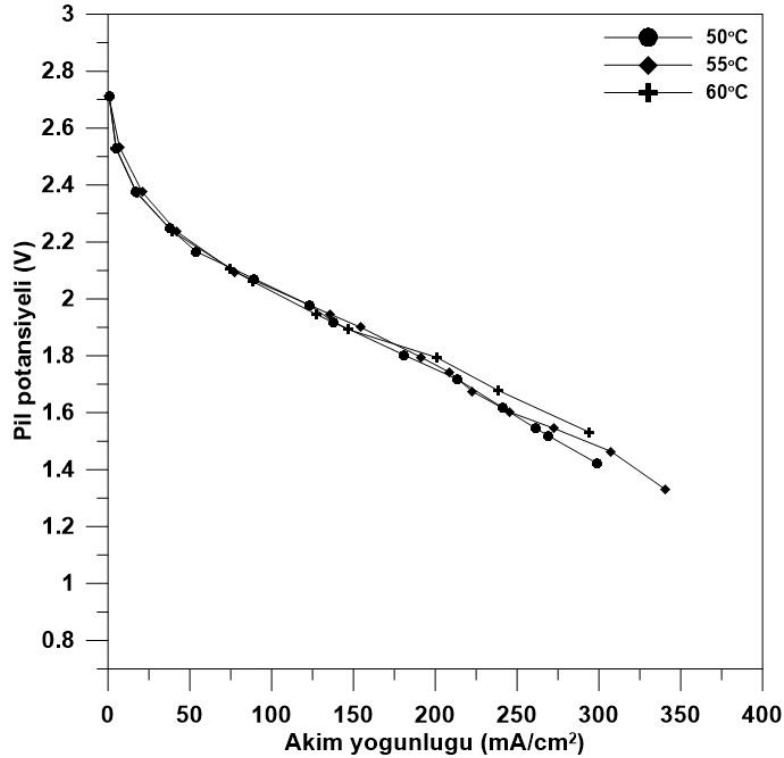
Şekil 4.20. Kaplamasız yığılma durumunda 60/60°C nemlendirme-pil sıcaklığında H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debilerinin güç yoğunluğuna etkisi



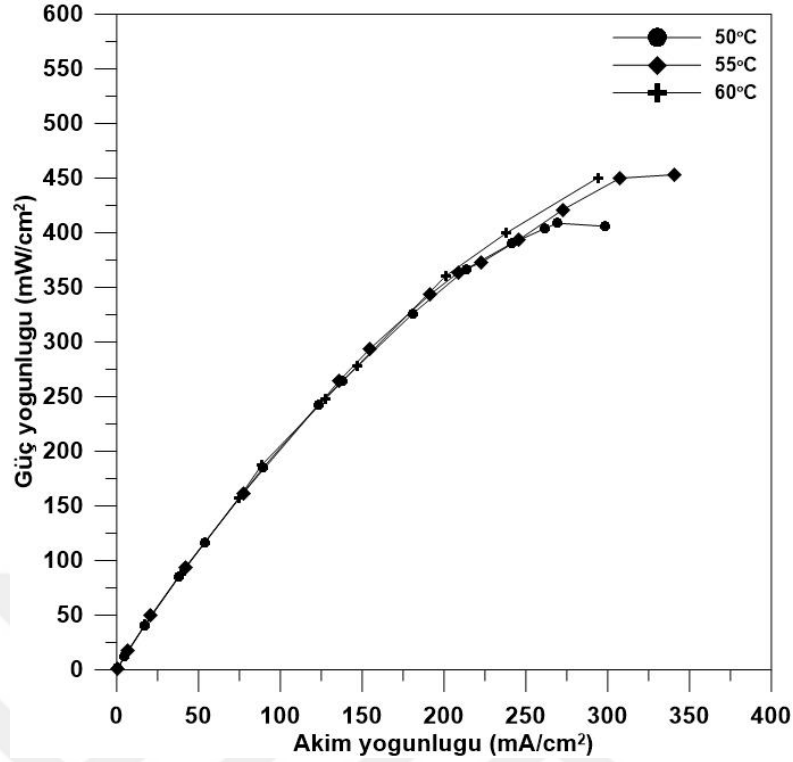
#### 4.5.2. Hidrofobik özellikte bipolar plaka performansı

Yakıt pili testleri esnasında artan sıcaklıkla birlikte reaksiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisinin azalması ve performansın artması beklenir. Ancak kaplamasız bipolar plakalı pil yığımında 60°C sıcaklığa ulaştığında yüksek akım değerlerinde performans düşüklüğü görülmüştür. Nedeni ise oluşan suyun uzaklaştırılamaması olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.21. ve Şekil 4.22.'de 1,29/1,1 L/dk H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının akım ve güç yoğunluğuna etkisi verilmiştir. Aynı işletme şartlarında bu deneyler hidrofobik malzeme PTFE kaplamalı bipolar plakalı yakıt pili yığımında yapıldığında sıcaklığın artması ile performansın arttığı görülmektedir. Bu da yüksek akım değerlerinde sıcaklığın artması ile artan reaksiyonlar sonucunda oluşan suyun kaplamasız plakalı yığına kıyasla hidrofobik yüzeyde daha kolay uzaklaştırılabildiği ve dolayısıyla daha yüksek performans elde edildiği anlamına gelmektedir.

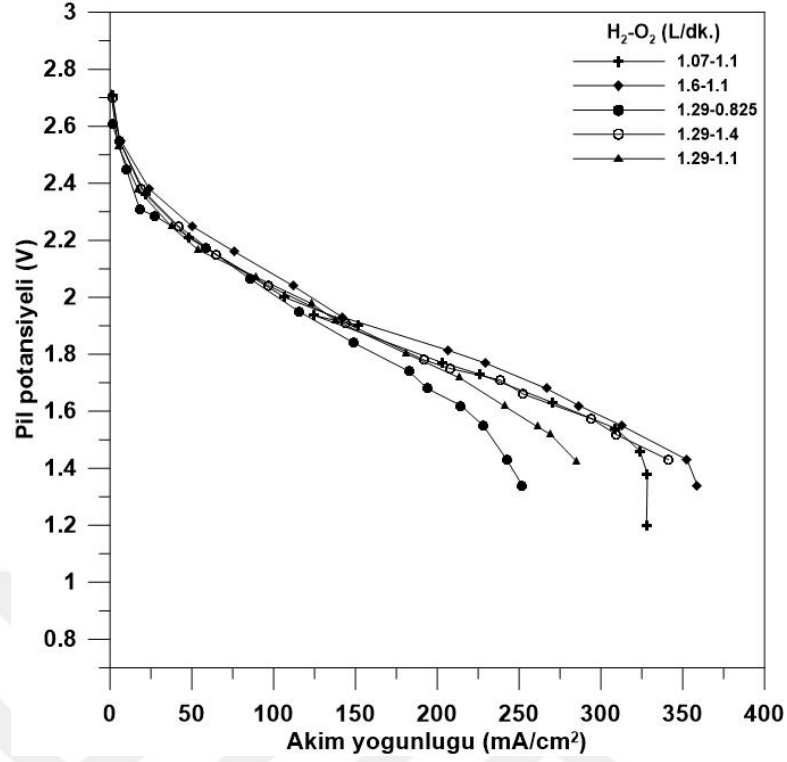


Şekil 4.21. Hidrofobik kaplamalı yığında 1,29/1,1 L/dk H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının akım yoğunluğuna etkisi

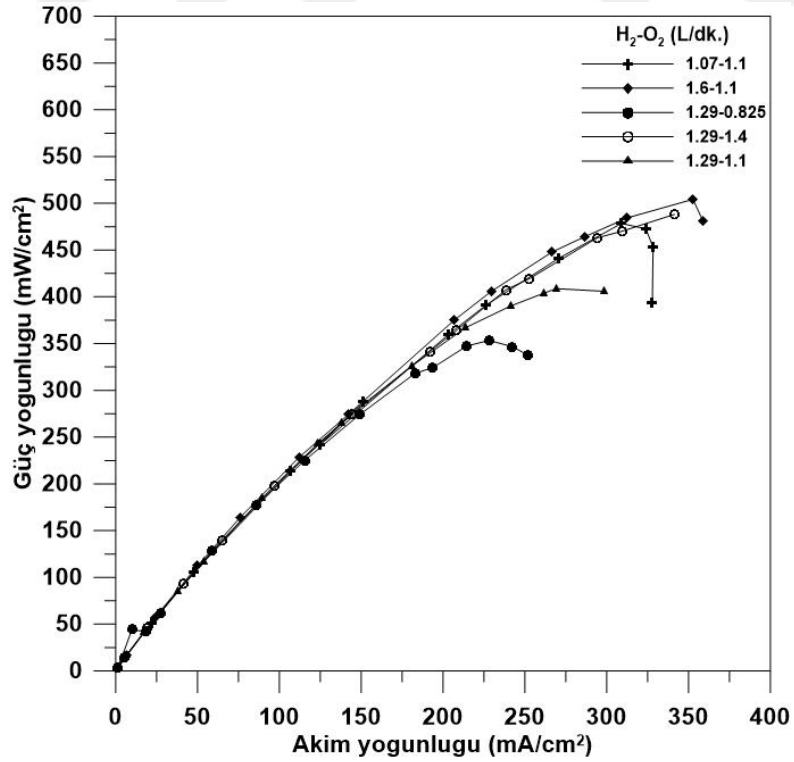


Şekil 4.22. Hidrofobik kaplamalı yığında 1,29/1,1 L/dk H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debisinde ve 60°C nemlendirme sıcaklığında pil sıcaklığının güç yoğunluğuna etkisi

Şekil 4.23. ve 4.24.'de 60/60°C nemlendirme-pil sıcaklığında H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debilerinin akım yoğunluğuna etkisi görülmektedir. Sabit H<sub>2</sub> debisi ele alındığında O<sub>2</sub> debisinin azalması daha düşük akım değerleri elde edilmesine neden olmuştur. Sebep olarak ise yine katot tarafında oluşan suyun süpürülmesine ve artan reaksiyon hızına yetersiz kalan O<sub>2</sub> gösterilebilir. Sabit O<sub>2</sub> debisi ele alındığında ise H<sub>2</sub> debisinin yüksek olması avantaj olarak görülmektedir. Ayrıca kaplamasız plakalı pil yığında yüksek akım değerlerinde V-I eğrisinde görülen dalgalanmalar hidrofobik kaplamalı bu yığında görülmemiş, daha stabil akım değerleri elde edilmiştir. Bu da yine hidrofobik kaplamalı pil yığının daha uygun su yönetimi gerçekleştirdiği anlamına gelmektedir.



Şekil 4.23. Hidrofobik kaplamalı yığılda 60/60°C nemlendirme-pil sıcaklığında H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debilerinin akım yoğunluğuna etkisi



Şekil 4.24. Hidrofobik kaplamalı yığılda 60/60°C nemlendirme-pil sıcaklığında H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debilerinin güç yoğunluğuna etkisi

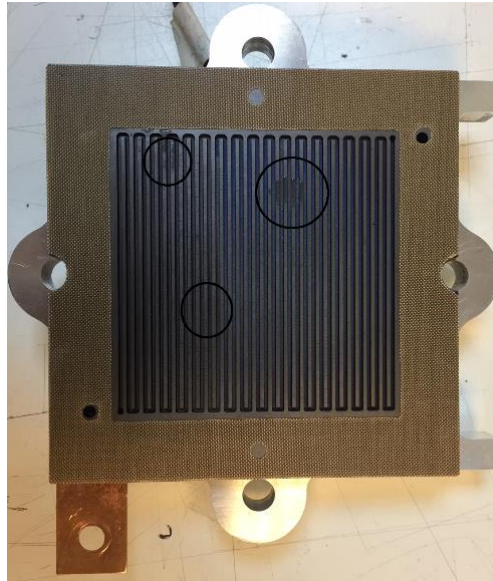
### 4.5.3. Hidrofilik özellikte bipolar plaka performansı

SiO<sub>2</sub> kaplamalı tek hücreli PEM yakıt pili testlerinde kanalların hidrofilik yapısından dolayı su baskını olayı gerçekleşerek pil performansını etkilemiş ve en düşük akım ve güç yoğunluğu değerleri elde edilmişti.

3 hücreli SiO<sub>2</sub> kaplamalı yakıt pili testlerinde ise tek pil testlerinde olduğu gibi 60°C nemlendirme sıcaklığında yani %100 nemli gaz beslemelerinde sonuç alınamamıştır. Zamana bağlı çekilen akım değerlerinde sabit kararlı değer elde edilmesi gerekirken, ani düşüşler meydana gelmiştir.

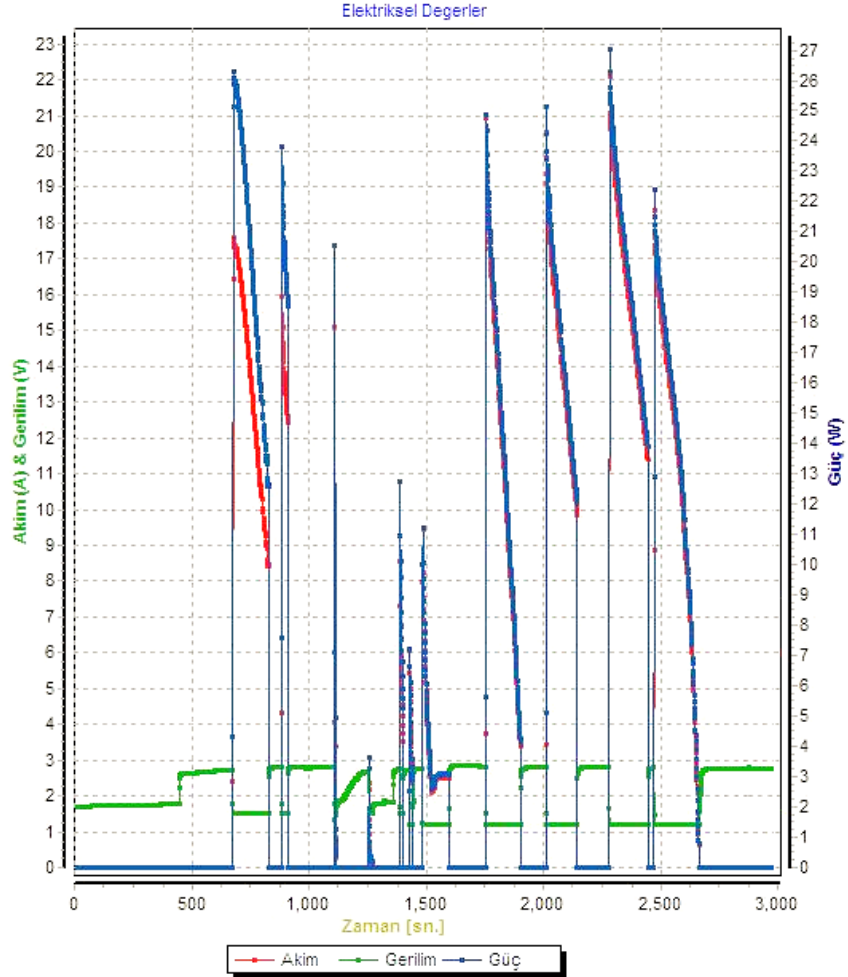
Aşağıdaki Şekil 4.26.'de 1700-2600 sn zaman aralığında akım ve güçteki bu düşüşler net olarak görülmektedir. Sonuç olarak kanalların filik yapısı ve ayrıca gazların %100 nemli gönderilmesi tıkanıklığa (su baskınına) sebep olmuştur.

Şekil 4.25.'de test sonrasında açılan yakıt pili yığınının katot bipolar plakası akış kanallarında biriken ve performanstaki ani düşüşlere sebep olan fazla su görülmektedir. Bu nedenle önce %60 bağıl nem değerinde daha sonra ise %0 nemli yani kuru gaz beslemesi ile testler yapılmıştır.



Şekil 4.25. Hidrofilik kanalda %100 nemli besleme sonucunda meydana gelen su birikmeleri

Şekil 4.27.'de görülen 3000-5800 sn aralığında %60 nem değerinde de düşüşler biraz daha yatay olacak şekilde meydana gelmiş ve akım değerleri ölçülememiştir.

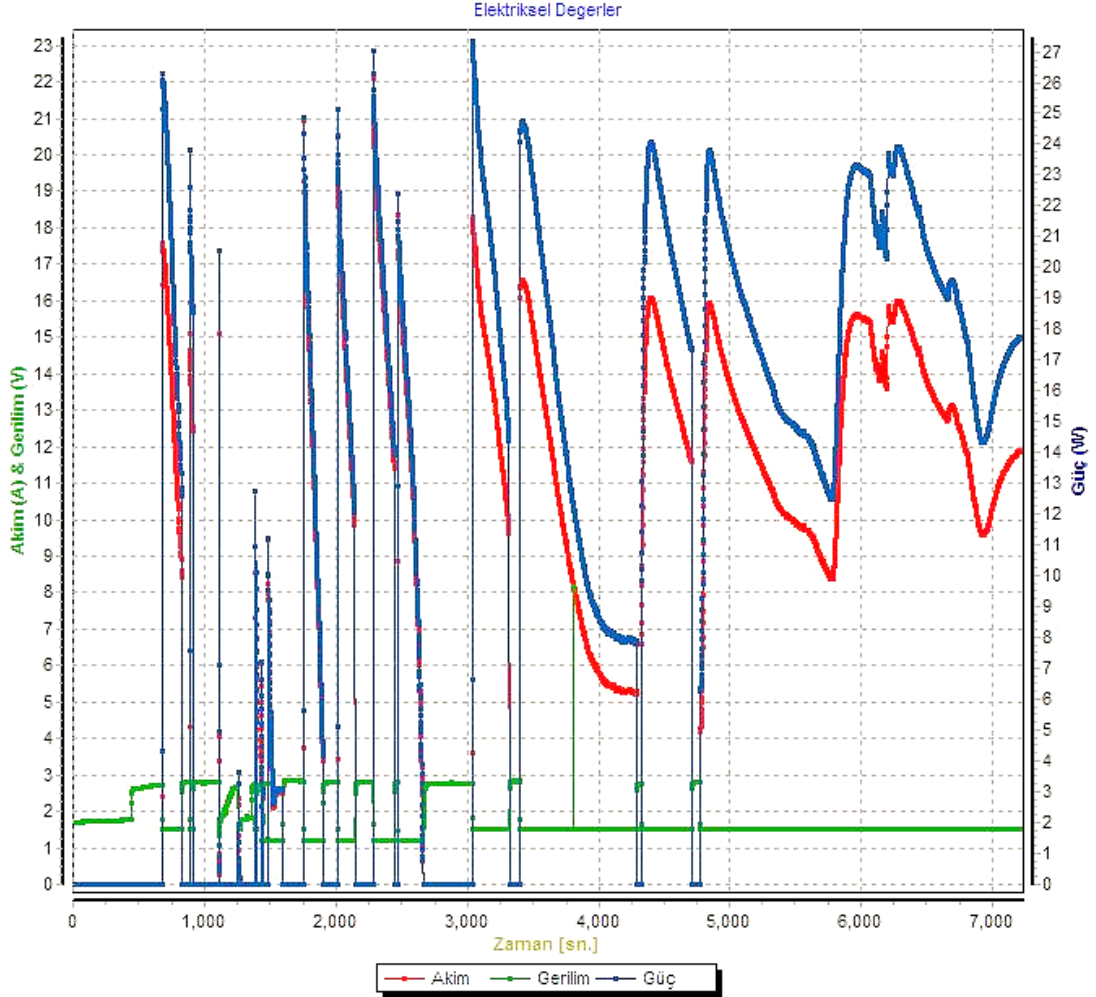


Şekil 4.26. %100 nemli beslemede hidrofilik 3 hücreli pil yığınının zamanla değişen akım/gerilim diyagramı

Ardından aşağıdaki grafikte 5800-7000 sn aralığında da görüleceği üzere %0 nem ile kuru besleme şartında düşüşler yine gerçekleşmiş ancak sonra sistem kararlı hale gelip akım ve güç değerleri ölçülebilmiştir.

Kuru gaz besleme (%0 nem) şartı diğer kaplamasız ve PTFE kaplamalı pil için uygulanmamıştır. Bu nedenle kaplamalı, hidrofobik PTFE ve hidrofilik  $\text{SiO}_2$  özellikteki 3 hücreli pil yığınları performans kıyaslaması yapılamamıştır. Ancak %100 nemli besleme ile hidrofilik yığında gerçekleşen potansiyel düşüşleri akım alınamaması Şekil 4.26. ve Şekil 4.27.'de gösterilmiştir.

Sonuç itibari ile 3 hücreli PEM yakıt pil yığını için yapılan testlerde su yönetimi açısından en iyi performans hidrofobik PTFE kaplamalı yakıt pili yığnında elde edilmiştir.



Şekil 4.27. %60 nemli ve kuru beslemeli hidrofilik 3 hücreli pil yığnının zamanla değişen akım/gerilim diyagramı

## 4.6. Deney Tasarımı

### 4.6.1. Yanıt yüzey yöntemi

Yanıt yüzey yöntemi, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntemdir (Myers ve Montgomery). Yanıt yüzey oluşturmanın amacı ise yapılan deneysel çalışmada elde edilen sonuç üzerinde etkisi olan birden çok parametrenin o deney üzerindeki

optimum noktasını tahmin etmektir. Aynı zamanda deneysel tasarım az sayıda deneyi planlayarak nasıl yapılacağını ve bu optimum noktaların belirlenmesine de imkan sağlamaktadır. Yanıt yüzey yöntemi optimizasyon amaçlı kullanılmasının yanı sıra aynı zamanda bağımsız değişkenlerin birbirleriyle etkileşimlerinin istenen yanıt üzerine etkilerinin belirlenmesinde de kullanılmaktadır.

Yanıt yüzey yöntemi 3 aşamadan oluşmaktadır;

- Deney tasarımı
- Matematiksel modelleme
- Model doğrulama

Deney tasarımı, değişkenlerin ve bu değişkenlerden elde edilmesi istenen yanıtın belirlenmesi ile başlar. Bu belirleme esnasında daha az sayıda ve daha verimli deney yapılması dikkate alınır.

Matematiksel modellemede, yanıt modellerini oluşturmak için gerekli veriler genellikle tam faktöriyel, D-optimal tasarım veya merkez kompozit tasarım (Central Composite Design) vb. gibi deney tasarımı yöntemleri ile elde edilir. En yaygın kullanılan tasarım çeşidi ise merkezi kompozit tasarımdır. Bu tasarım genellikle matematiksel olarak doğrusal modellerin uygun olmadığı durumlarda ikinci derece polinom model tasarımında kullanılır. Seçilen yöntem sonrasında belirlenen değişkenler ile yapılacak deney sayısı ortaya çıkar.

Model doğrulama, model oluşturulduktan sonra bu denklemin ilişkiyi ne derece açıkladığının ve bu denklemi kullanarak yapılacak tahminlerin ne derece hassas olacağını araştırılması gerekmektedir. Yapılan varsayımlardan biri olan, seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği de test edilmelidir. Bu amaçla, varyasyon katsayısının (C.V) hesaplanması, regresyon analizine hipotez testlerinin uygulanması, hipotez testlerinin regresyon katsayılarına bireysel olarak uygulanması, regresyon katsayısının ( $R^2$ ) ve düzeltilmiş regresyon katsayısının hesaplanması ( $R^2_{adj}$ ), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamının (PRESS) hesaplanması, yeterli doğrulama (adequite precision)

değerinin hesaplanması, model uygunsuzluğunun test edilmesi (lack of fit testi) ve kalıntı analizi gibi farklı test yöntemleri uygulanmaktadır (Koç ve Ertekin, 2009).

Son yıllarda araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar gösteriyor ki, sayısal analizin ve mühendisliğin uygulanması ile optimizasyon teori ve tekniklerinde çok fazla ilerleme kaydedilmiştir. Özellikle yanıt yüzey yöntemini ve optimizasyon çalışmalarını kullanan yazılımların artması ile diğer bilim alanlarında olduğu gibi yakıt pillerinde de yapılan çalışmalar da artış göstermiştir.

Boyacı ve ark. (2013) yanıt yüzey yöntemini kullanarak PEM yakıt pilleri bipolar plakaların temas açısı, yüzey pürüzlülüğü ve hidrojen akış debisi bağımsız değişkenlerinin, çıktı olarak pil gücünü nasıl etkilediğini  $50 \text{ cm}^2$  akış alanına sahip pil ile incelemiştir.

Silva ve ark. (2012) doğrudan metanol yakıt pillerinde işletme parametrelerinden metanol derişimi, hava ve metanol akış debisi, sıcaklık ve bağıl nem değerlerini bağımsız değişken girerek güç yoğunluğu üzerine bu değişkenlerin etkisini deneysel olarak çalışmıştır.

Yine aynı şekilde Kanani ve ark. (2015) PEM yakıt pili performansını maksimum elde etmek için işletme parametrelerinden anot ve katot stokyometri oranlarını, bağıl nem değerlerini ve giriş gaz sıcaklıklarını optimize eden model geliştirmiştir.

Wahdame ve ark. (2009) ise 20 hücreli ve 500 W gücündeki PEM yakıt pili yığnında deney tasarımını kullanarak basınç ve gaz debisi değişkenlerini incelemiştir.

PEM yakıt pilleri için yaygın olarak yapılan bir diğer çalışma da MEÜ üretiminde sıcak presleme parametrelerinden presleme zamanı, sıcaklığı ve basıncının pil performansına etkisini incelenmesidir (Hasran ve ark., 2013; Okur ve ark., 2013).



Deney tasarım programı olan Desing Expert (deneme sürümü) kullanılmış, ardından yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler bu programa girilerek analiz edilmiştir.

Yapılan analiz sonucunda oluşturulan matematiksel model aşağıdaki gibidir;

$$\begin{aligned}
 \text{Güç Yoğunluğu} &= -2684,85698 \\
 &+77,17805 \text{ Pil sıcaklığı} \\
 &+37,43471 \text{ Nem sıcaklığı} \\
 &+211,43029 \text{ Hidrojen debisi} \\
 &-274,00952 \text{ Oksijen debisi} \\
 &+0,158117 \text{ Pil sıcaklığı} \times \text{Nem sıcaklığı} \\
 &-0,385417 \text{ Pil sıcaklığı} \times \text{Hidrojen debisi} \\
 &+2,67042 \text{ Pil sıcaklığı} \times \text{Oksijen debisi} \\
 &+2,40917 \text{ Nem sıcaklığı} \times \text{Hidrojen debisi} \\
 &+5,24639 \text{ Nem sıcaklığı} \times \text{Oksijen debisi} \\
 &-60,97917 \text{ Hidrojen debisi} \times \text{Oksijen debisi} \\
 &-0,843705 \text{ Pil sıcaklığı}^2 \\
 &-0,487513 \text{ Nem sıcaklığı}^2 \\
 &-91,02919 \text{ Hidrojen debisi}^2 \\
 &-19,14030 \text{ Oksijen debisi}^2
 \end{aligned}$$

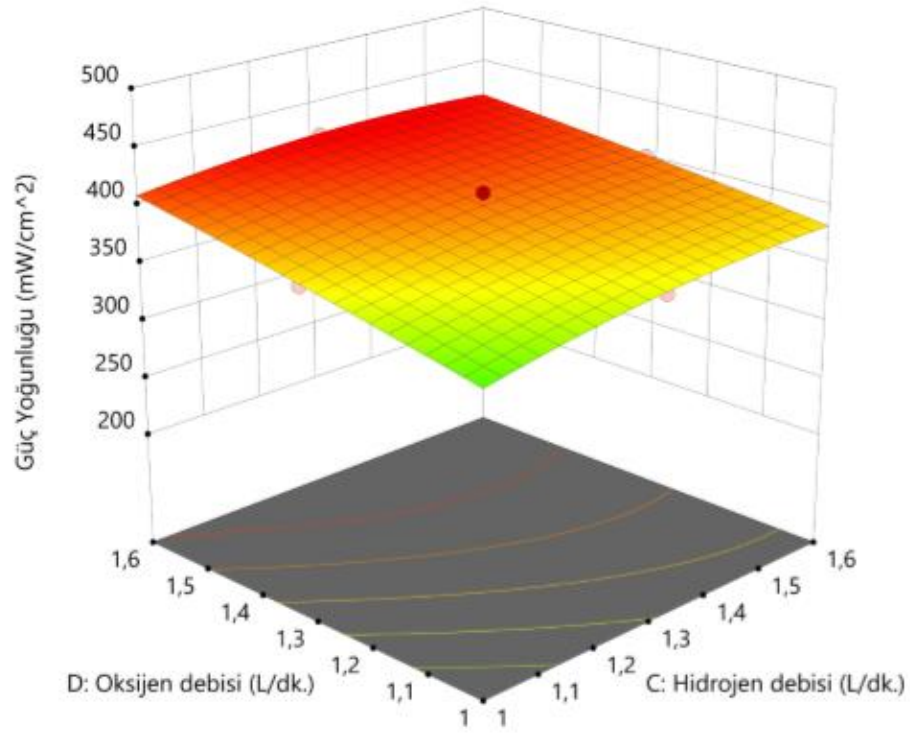
Yanıt yüzey analizi için yapılacak ilk adım, varyans analizi (ANOVA) tabloları sonuçları ile  $R^2$ , regresyon katsayıları gibi sonuçların değerlendirilmesidir. Bu sonuçlar sırasıyla Tablo 4.5.'de verilmiştir. Kurulan matematiksel modeldeki girdilerin varyans analizi ise F testi ile belirlenir. Diğeri ise Adj- $R^2$  değeri ile kıyaslama yapılarak belirlenir. 1 değerine yakın olması kurulan modelde girilen değişkenlerin deney sonucu olan çıktı ile arasındaki ilişkinin ne kadar doğru olduğunu gösterir.

#### 4.6.2. DOE ile oluşturulan tasarımın performansa etkileri

Belirlenen işletme şartları aralığında Desing of Expert (deneme sürümü) programına girilen veriler ile oluşturulan tasarımına göre toplamda 25 deney yapılmıştır. Burada girilen bağımsız değişkenler pil sıcaklığı, nemlendirme sıcaklığı, H<sub>2</sub> debisi ve O<sub>2</sub> debisi, elde edilen cevap ise güç yoğunluğudur.

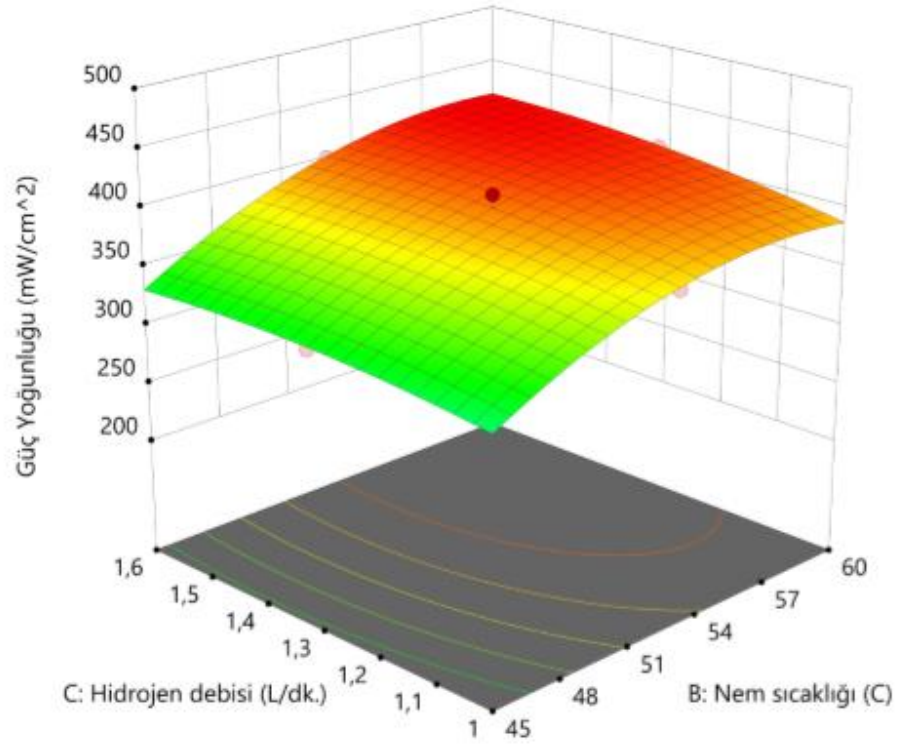
Tablo 4.5. ANOVA (Analysis of Variance) sonuçları

| Source            | Sum of Squares | df | Mean Square                    | F-value | p-value | Source      |
|-------------------|----------------|----|--------------------------------|---------|---------|-------------|
| <b>Model</b>      | 58122,09       | 22 | 2641,91                        | 29,52   | 0,0333  | significant |
| A-Pil sıcaklığı   | 816,08         | 1  | 816,08                         | 9,12    | 0,0944  |             |
| B-Nem sıcaklığı   | 3052,93        | 1  | 3052,93                        | 34,11   | 0,0281  |             |
| C-Hidrojen debisi | 212,18         | 1  | 212,18                         | 2,37    | 0,2635  |             |
| D-Oksijen debisi  | 1073,70        | 1  | 1073,70                        | 12,00   | 0,0742  |             |
| AB                | 562,52         | 1  | 562,52                         | 6,29    | 0,1290  |             |
| AC                | 5,35           | 1  | 5,35                           | 0,0598  | 0,8297  |             |
| AD                | 256,72         | 1  | 256,72                         | 2,87    | 0,2324  |             |
| BC                | 470,13         | 1  | 470,13                         | 5,25    | 0,1490  |             |
| BD                | 2229,49        | 1  | 2229,49                        | 24,91   | 0,0379  |             |
| CD                | 481,91         | 1  | 481,91                         | 5,38    | 0,1461  |             |
| A <sup>2</sup>    | 1133,05        | 1  | 1133,05                        | 12,66   | 0,0707  |             |
| B <sup>2</sup>    | 1915,17        | 1  | 1915,17                        | 21,40   | 0,0437  |             |
| C <sup>2</sup>    | 170,94         | 1  | 170,94                         | 1,91    | 0,3011  |             |
| D <sup>2</sup>    | 7,56           | 1  | 7,56                           | 0,0844  | 0,7987  |             |
| <b>Residual</b>   | 178,99         | 2  | 89,50                          |         |         |             |
| <b>Cor Total</b>  | 58301,08       | 24 |                                |         |         |             |
| <b>Std. Dev.</b>  | 9,46           |    | <b>R<sup>2</sup></b>           | 0,9969  |         |             |
| <b>Mean</b>       | 359,11         |    | <b>Adjusted R<sup>2</sup></b>  | 0,9632  |         |             |
| <b>C.V. %</b>     | 2,63           |    | <b>Predicted R<sup>2</sup></b> | 0,8390  |         |             |
|                   |                |    | <b>Adeq</b>                    | 18,4846 |         |             |
|                   |                |    | <b>Precision</b>               |         |         |             |



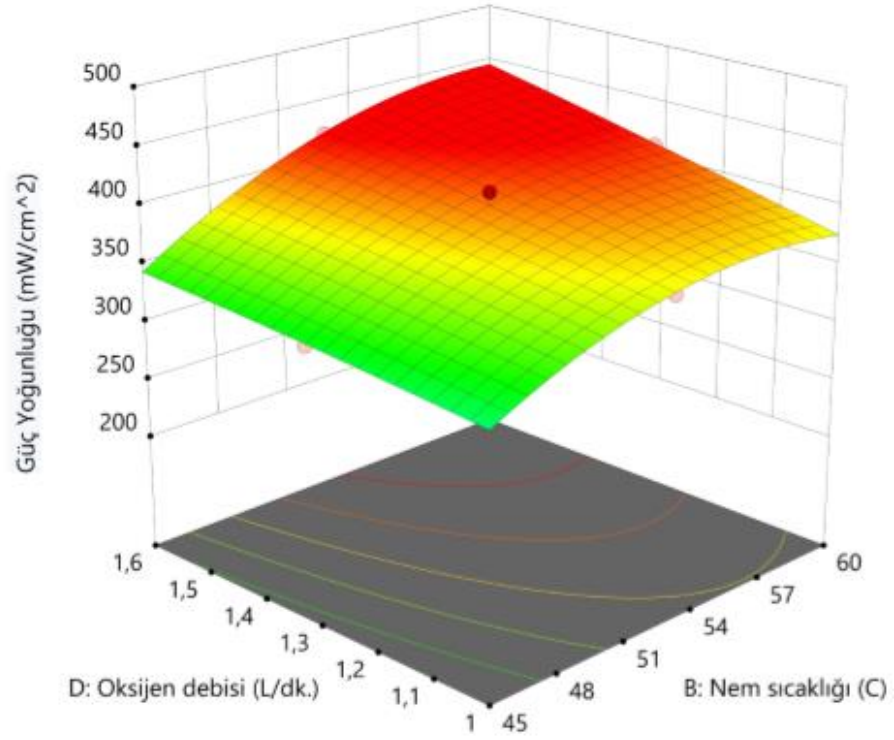
Şekil 4.28. Güç yoğunluğunun H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> debileri ile değişimini veren eğri

Güç yoğunluğunu hesaplariken deney sistemi ara yüzüne girilen 1,3-2,5 V arasındaki değerlere göre okunan akım değerleri not edilmiş, sonrasında tamamlanan tüm deneylerden 1,8 V değerinde elde edilen akım değeri sonuçları ile güç hesaplanmış (W), ardından 3 hücreli yakıt pili yığını aktif alanına bölünerek mW/cm<sup>2</sup> cinsinden güç yoğunluğu yazılmıştır. Şekil 4.28.'de sabit pil ve nem sıcaklığında H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> debisinin güç yoğunluğuna etkisi gösterilmiştir. Her iki debi miktarının da yüksek olması durumunda güç yoğunluğu en yüksek değer ulaşmıştır. Ancak şekilden de görüleceği üzere O<sub>2</sub> debisi güç yoğunluğunu arttırmada daha etkindir.



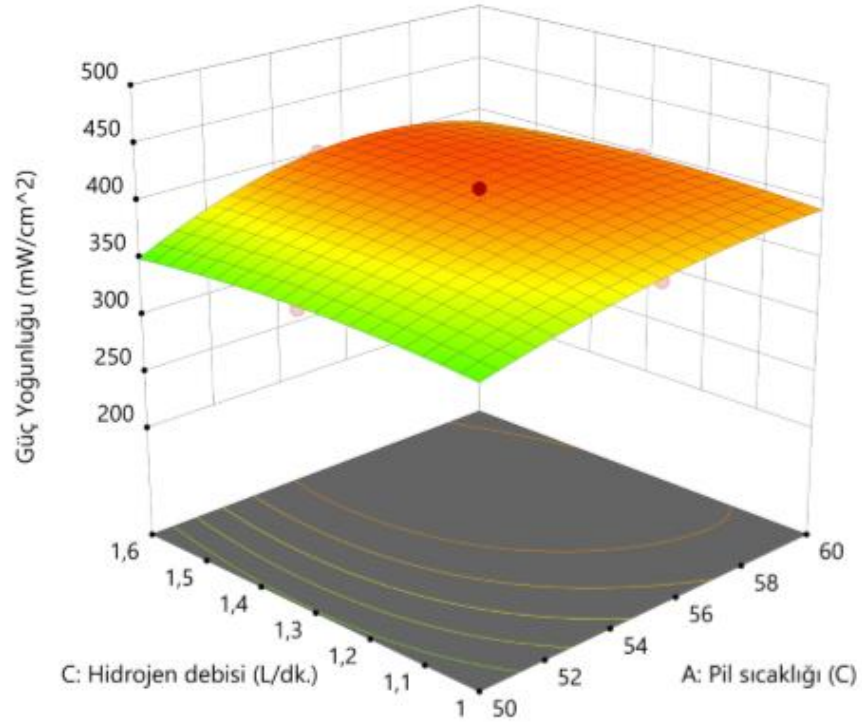
Şekil 4.29. Güç yoğunluğunun nem sıcaklığı-H<sub>2</sub> debisi ile değişimini veren eğri

Şekil 4.29. ve Şekil 4.30.'da güç yoğunluğunun bağımsız parametre olarak seçilen nem sıcaklığı ile H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> debilerinin değişimini veren yüzey eğrileri gösterilmektedir. Şekil 4.29.'da artan nemlendirme sıcaklığı ile birlikte güç yoğunluğu 57°C'ye kadar artmaktadır. Düşük nemlendirme sıcaklığında, H<sub>2</sub> debisinin herhangi bir etkisi görülmez iken nemlendirme sıcaklığı 57°C sonrasında yüksek debi değerlerinde daha yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir. Yani bu şartlar altında nemlendirme sıcaklığı güç yoğunluğu değerlendirirken daha etkili bir değişkendir.



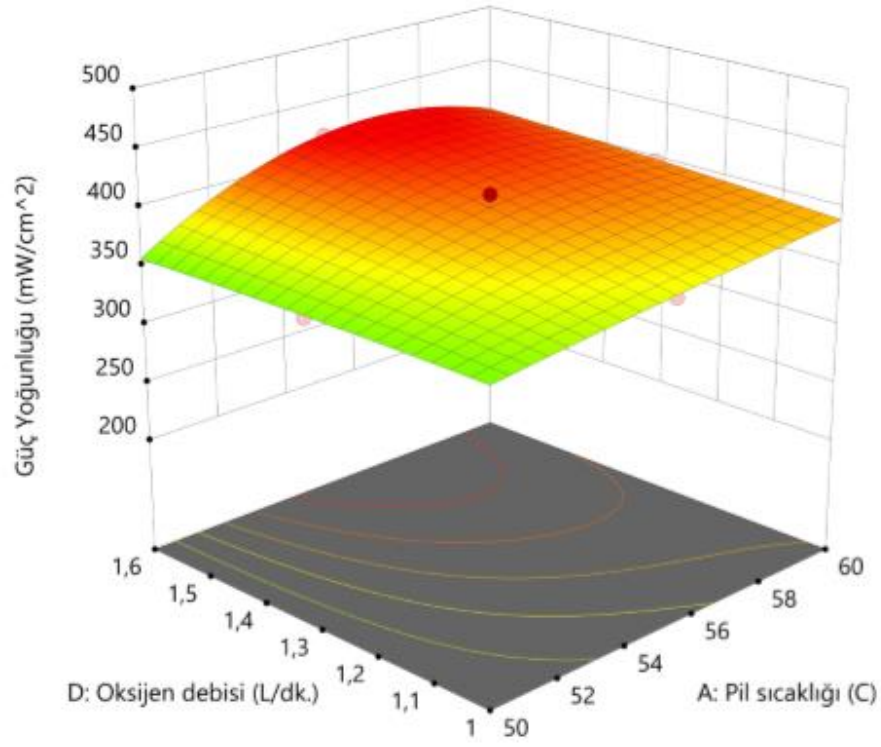
Şekil 4.30. Güç yoğunluğunun nem sıcaklığı-O<sub>2</sub> debisi ile değişimini veren eğri

Yine aynı şekilde Şekil 4.30.'da O<sub>2</sub> debisindeki artışın güç yoğunluğu üzerinde yaklaşık 51°C nem sıcaklığına kadarki artışta gözle görülür bir etkisi olmaz iken daha yüksek nem sıcaklığında 1,6 L/dk debisinde maksimum değerine ulaşmıştır. Her iki şekilden de görüleceği üzere düşük gaz debilerinde nemlendirme sıcaklığının 57°C'ye kadar artmasında güç yoğunluğu artmış sonrasında ise azalma meydana gelmiştir. Yüksek debiler değerinde ise yüksek nemlendirme sıcaklığında maksimum değerlere ulaşmıştır.



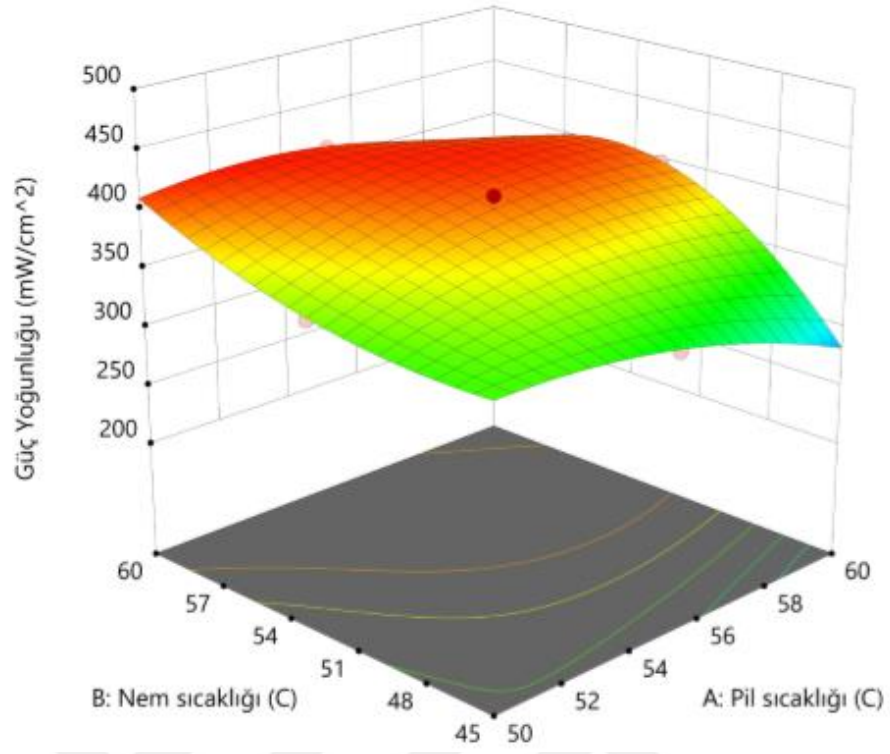
Şekil 4.31. Güç yoğunluğunun pil sıcaklığı-H<sub>2</sub> debisi ile değişimini veren eğri

Şekil 4.31. ve Şekil 4.32.'de güç yoğunluğunun bağımsız parametre olarak seçilen pil sıcaklığı ile H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> debilerinin değişimini veren yüzey eğrileri gösterilmektedir. Her iki şekilde de düşük debi değerlerinde pil sıcaklığının artışı performansta çok bir artış oluşturmazken, debilerin artması ile birlikte performans 56°C'ye kadar artmış, sonrasında ise pil sıcaklığın yükselmesi güç yoğunluğunu düşürmüştür. Bunun sebepleri yüksek pil sıcaklığında membranın kuruması, yüksek debilerin ile reaksiyonlar sonucunda oluşan suyun süpürülmesine neden olup membran nemlendirmesine etkisi olmaması söylenebilir.



Şekil 4.32. Güç yoğunluğunun pil sıcaklığı-O<sub>2</sub> debisi ile değişimini veren eğri

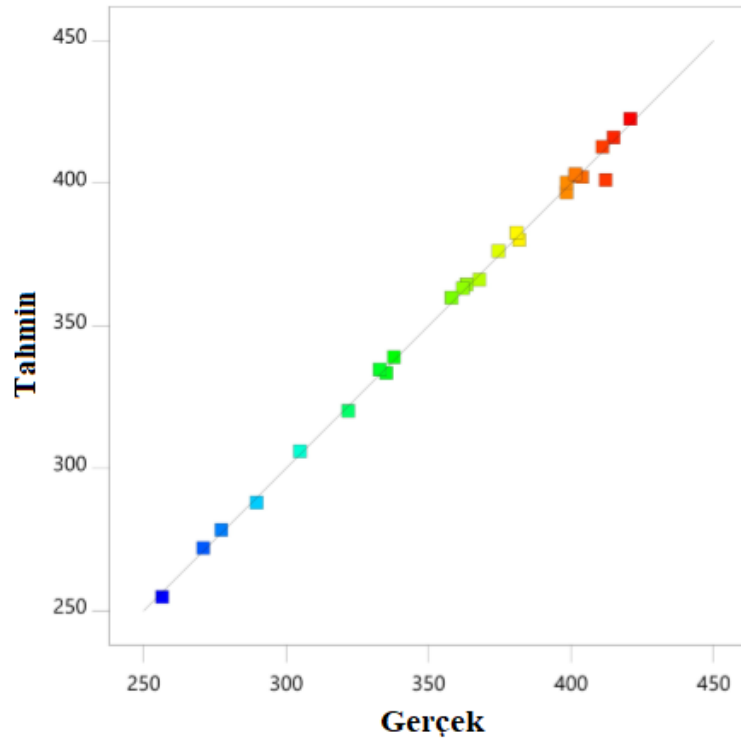
Şekil 4.33.'de güç yoğunluğunun pil sıcaklığı ve nem sıcaklığı ile değişimini veren eğri gösterilmektedir. Nemlendirme sıcaklıklarından yüksek pil sıcaklıklarında membran kuruması gözlenir. Bu durum performans düşüklüğü ile sonuçlanır. Örneğin 50°C'ye kadar düşük nem sıcaklıklarında pil sıcaklığının artması güç yoğunluğunu düşürmüştür. Düşük pil sıcaklığında ise nemlendirme sıcaklığının 45°C'den 60°C'ye kadar artması ile performans artmıştır. Maksimum güç yoğunluğu değerlerine 54°C pil sıcaklığında ve bundan daha yüksek nemlendirme sıcaklıklarında ulaşılmıştır. Fakat 60°C nem sıcaklığından sonra 54°C pil sıcaklığından sonraki artışlar güç yoğunluğunu düşürmüştür. Bu düşüşler yüksek nem değerinin ve yüksek sıcaklıkta reaksiyon hızına bağlı olarak oluşan suyun fazlalığının kanallarda su baskınına sebep olması söylenebilir.



Şekil 4.33. Güç yoğunluğunun pil sıcaklığı-nem sıcaklığı ile değişimini veren eğri

Şekil 4.34. ise deneysel değerler ile modelden hesaplanan değerlerin çok fazla dağılmadığı göz önüne alındığında önerilen modelin uygun kabul edileceğini göstermektedir.





Şekil 4.34. Deneysel olarak ve modelde ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması

### 4.6.3. Optimizasyon çalışması

Design Expert (deneme sürümü) programı yardımı ile optimizasyon çalışması yapılmıştır. Tablo 4.6.'de bağımsız ve bağımlı parametrelerin değer aralıkları görülmektedir. Güç yoğunluğu için maksimum,  $H_2$  debisi için minimum değer seçilirken, diğer bağımsız parametreler deney aralığında alınmıştır. Program, sonuç olarak 20 farklı noktayı çözüm sunmuştur (Tablo 4.7.). Optimum nokta için pil sıcaklığını  $57,826^\circ\text{C}$ , nemlendirme sıcaklığını  $56,151^\circ\text{C}$  ve oksijen debisini  $1,587$  L/dk olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda güç yoğunluğu değeri ise  $432,398$  mW/cm<sup>2</sup> olarak verilmiştir.

Tablo 4.6. Optimizasyon parametre aralıkları

| Parametre          | Hedef      | Alt Limit | Üst Limit | Önem |
|--------------------|------------|-----------|-----------|------|
| A: Pil sıcaklığı   | Aralığında | 50        | 60        | 3    |
| B: Nem sıcaklığı   | Aralığında | 45        | 60        | 3    |
| C: Hidrojen debisi | Minimum    | 1         | 1,6       | 5    |
| D: Oksijen debisi  | Aralığında | 1         | 1,6       | 3    |
| Güç Yoğunluğu      | Maksimum   | 256,53    | 420,8     | 5    |

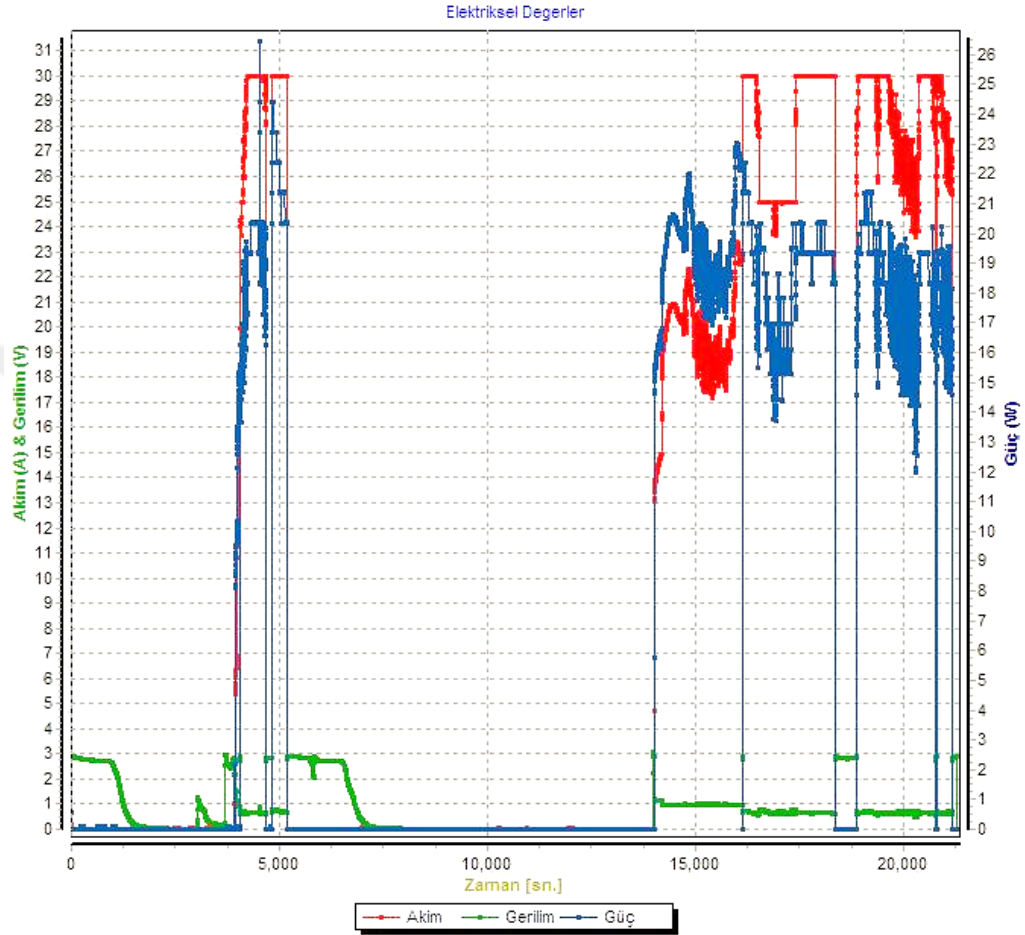
Tablo 4.7. Optimizasyon çözüm

|    | <b>Pil sıcaklığı</b> | <b>Nem sıcaklığı</b> | <b>Hidrojen debisi</b> | <b>Oksijen debisi</b> | <b>Güç Yoğunluğu</b> | <b>İstenilen</b> |         |
|----|----------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|------------------|---------|
| 1  | 51,205               | 59,995               | 1,000                  | 1,558                 | 423,584              | 1,000            |         |
| 2  | 57,826               | 56,151               | 1,000                  | 1,587                 | 432,398              | 1,000            | Seçilen |
| 3  | 53,048               | 59,289               | 1,000                  | 1,568                 | 429,841              | 1,000            |         |
| 4  | 59,110               | 57,208               | 1,000                  | 1,593                 | 426,220              | 1,000            |         |
| 5  | 55,780               | 55,705               | 1,000                  | 1,546                 | 425,318              | 1,000            |         |
| 6  | 59,831               | 56,265               | 1,000                  | 1,599                 | 424,294              | 1,000            |         |
| 7  | 57,729               | 58,209               | 1,000                  | 1,526                 | 421,116              | 1,000            |         |
| 8  | 53,070               | 58,873               | 1,000                  | 1,552                 | 425,991              | 1,000            |         |
| 9  | 51,476               | 59,203               | 1,000                  | 1,579                 | 420,941              | 1,000            |         |
| 10 | 54,660               | 57,932               | 1,000                  | 1,550                 | 428,298              | 1,000            |         |
| 11 | 57,348               | 59,425               | 1,000                  | 1,586                 | 427,394              | 1,000            |         |
| 12 | 59,631               | 57,691               | 1,000                  | 1,600                 | 420,862              | 1,000            |         |
| 13 | 54,160               | 56,947               | 1,000                  | 1,530                 | 420,825              | 1,000            |         |
| 14 | 51,214               | 59,670               | 1,000                  | 1,591                 | 423,667              | 1,000            |         |
| 15 | 56,619               | 57,770               | 1,000                  | 1,538                 | 427,397              | 1,000            |         |
| 16 | 59,940               | 55,493               | 1,000                  | 1,579                 | 422,442              | 1,000            |         |
| 17 | 57,703               | 58,101               | 1,000                  | 1,537                 | 423,240              | 1,000            |         |
| 18 | 57,357               | 53,730               | 1,000                  | 1,557                 | 422,087              | 1,000            |         |
| 19 | 59,606               | 55,890               | 1,000                  | 1,546                 | 420,918              | 1,000            |         |
| 20 | 56,306               | 56,376               | 1,000                  | 1,537                 | 426,821              | 1,000            |         |

#### 4.7. Ölü-Uç Yönteminin Uygulanması

Ölü uç (dead-ended) yöntemi ile çalıştırılan yakıt pillerinde katot tarafında sürekli hava akışı varken anot tarafında hidrojen gazı çıkışı kapalıdır. Reaksiyonlar gerçekleşmeye devam ederken zamanla voltajda (hücre potansiyeli) azalma meydana gelecektir. Bunun sebebi ise katot tarafından nemli gönderilen havanın reaksiyonları sonucunda oluşan fazla suyun anot tarafına geri difüzyonu ile 'su baskını' olayını gerçekleştirilmesi, katot tarafından anoda doğru geçiş yapan azotun basınç düşüşlerine yol açması ve düşük hidrojen akış hızıdır. Bu sebeple anot çıkışına yerleştirilen selenoid vana yardımı ile belirlenen frekans değerlerinde vana açılarak gönderilen gazın basıncı ile anotta biriken bu maddeler süpürülür. Yüksek akım yoğunluklarında daha yüksek su üretim oranı gerçekleştiğinden, anot gazı akışında su birikmesi daha

hızlı gözlenir. Eğer bu durumda gazlar nemli gönderilirse oluşan bu su birikmesinin atılması ile gerçekleşecek performans iyileşmesi sağlıklı bir şekilde görülmez. Bu nedenle ölü-uç yönteminde gazlar kuru beslenir.



Şekil 4.35. Ölü-uç yöntemi uygulanan yakıt pilinde zamanla değişen akım/gerilim diyagramı

#### 4.7.1. Anot çıkışı ölü-uç

Şekil 4.35.'de ölü-uç yöntemi uygulanan yakıt pilinde zamanla değişen akım/gerilim diyagramı verilmiştir. Önce 14000 sn ile 19000 sn aralığında anot çıkışına yerleştirilen vana ile bu yöntem uygulanmış, 19000 sn'den sonra da katot çıkışı ölü-uç denenmiştir. 14000 sn ile 16000 sn aralıklarında farklı açık ve kapalı kalma süreleri denenmiş ve voltaj-akım değerlerinde şekilden de görüleceği üzere dalgalanmalar meydana gelmiştir. Son olarak selenoid vanayı 100 ms açık 6900 ms kapalı şartlarında ayarladığımızda sistem kararlı hale gelmiştir. Burada ölü-uç

yöntemi uygulanarak kuru beslemede 60°C pil sıcaklığı ve 1,29/1,1 L/dk. H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debilerinde 1,8 V değerinde elde edilen akım değeri 29,969 A iken, sürekli akışta nemli besleme aynı işletme şartlarında elde edilen akım değerine 32,070 A'dir.

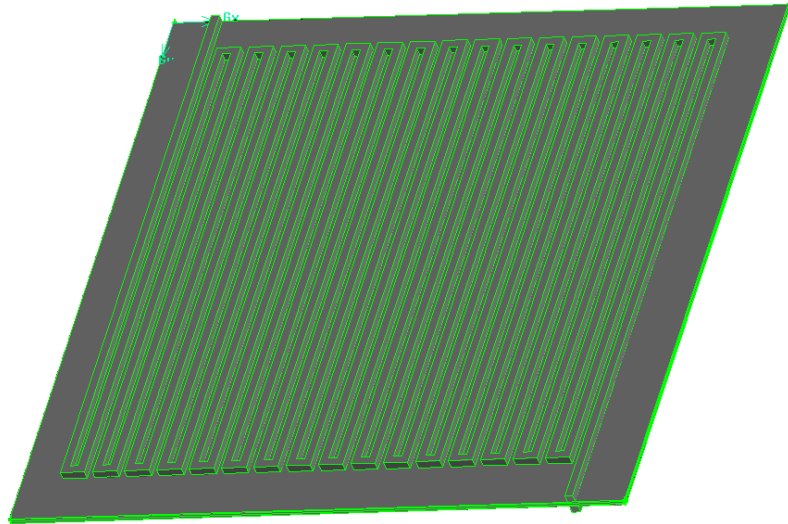
#### 4.7.2. Katot çıkışı ölü-uç

19000 sn sonrasında katot tarafına ölü-uç yöntemi uygulanmıştır. Şekil 4.35.'den de görüleceği üzere ciddi dalgalanmalar meydana gelmiştir. Dolayısı ile akım ve voltaj değerleri ölçülememiş, katot çıkışına uygulanan ölü-uç yönteminde selenoid valfin değişken açma kapama sürelerinde kuru beslenmesine rağmen herhangi bir iyileşme sağlamamıştır.

## BÖLÜM 5. PEM YAKIT PİLİ SAYISAL MODELLEME

### 5.1. Giriş

Bu bölüm, PEM yakıt pillerinin tek kanaldan pil yığına kadar geniş kapsamda analize imkân veren hesaplamalı akışkanlar dinamiği kullanarak, korunum ve elektrokimyasal reaksiyonları da bünyesinde bulunduran sayısal model oluşturulması ve çözümlemesini içermektedir. Katı model ve ağ yapısı oluşturulmasında GAMBIT 2.4.6, sayısal analizler de ise ANSYS-FLUENT 16.2 kullanılmıştır. Oluşturulan modelin matematiksel ifadeleri ise analizde kullanılan Ansys-Fluent yazılımından alınmıştır (ANSYS FLUENT Fuel Cell Modules Manual, 2014). Önce tek kanal oluşturularak ağ sayısından bağımsızlaştırma çalışması yapılmış, ardından da tek bir PEM yakıt pili ve son olarak da 3 hücreli yakıt pili yığını modeli oluşturularak deneysel çalışmada elde edilen en yüksek performansa ait işletme parametreleri ile çözümleme gerçekleştirilmiştir.

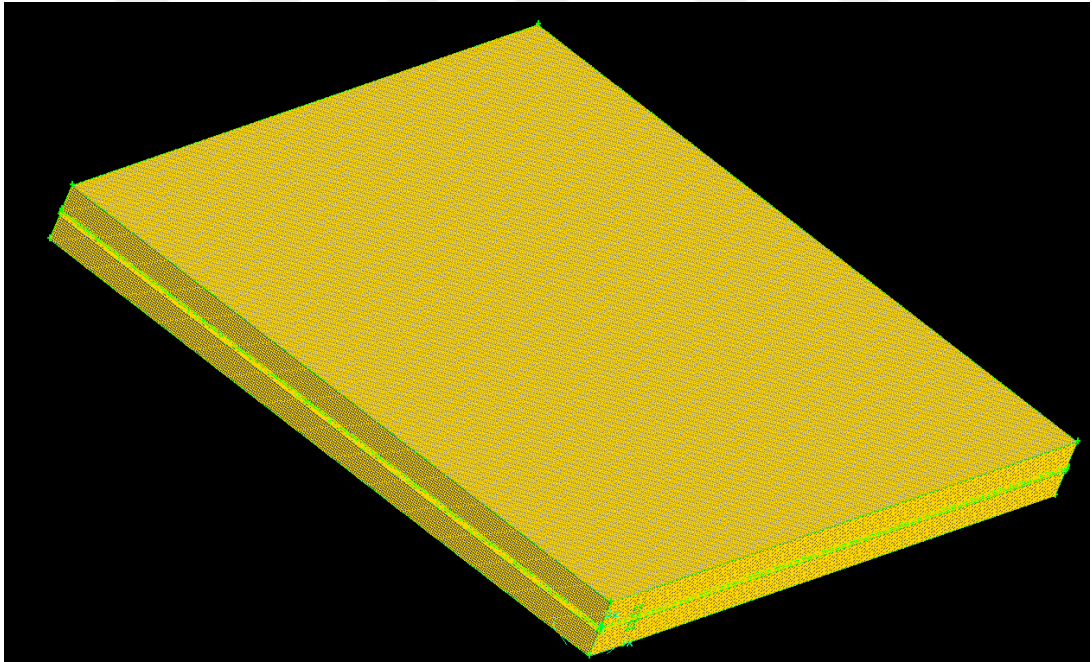


Şekil 5.1. Bipolar plaka akış kanalları ve MEÜ

## 5.2. Sayısal Model Tanımı

Hesaplamalı akışkanlar dinamiği ile modelleme çalışmalarında, reaktan derişimi, bağıl nem, sıcaklık, basınç, akım yoğunluğu, elektrik ve proton potansiyellerinin hücre içerisindeki dağılımlarını; membran kalınlığı, türü (Nafion115, Nafion212 gibi), GDT kalınlığı, gözenekliliği ve iletkenliği, akış kanalı türü, geometrik ölçüleri ve fiziksel özellikleri, işletme parametrelerinden basınç, çalışma sıcaklığı, giriş gazlarının bağıl nemleri gibi değişkenlerin V-I eğrilerinin (polarizasyon eğrileri) gösterimi ile incelenebilmesine olanak sağlar.

Çalışmanın bu kısmında Gambit programı ile oluşturulan 3 boyutlu PEM yakıt pili modelinde deneysel çalışmada kullanılan debi ve sıcaklık değerlerinde doğrulama yapılmıştır. Şekil 5.1.'de oluşturulan katı model, Şekil 5.2.'de ise oluşturulan modelin ağ yapısı gösterilmiştir. Üç boyutlu modelin sayısal çözümü için Ansys-Fluent 16.2 yazılımı kullanılmıştır.



Şekil 5.2. Modelin ağ yapısı

### 5.2.1. PEM yakıt pili elektrokimyasal denklemler

Analizlerinde kullanılan 3 boyutlu genel korunum ve denklemler aşağıdaki gibidir:

Momentum denklemi;

$$\varepsilon \left( u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = -\frac{\varepsilon}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \varepsilon \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + S_u \quad (5.1)$$

$$\varepsilon \left( u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = -\frac{\varepsilon}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \nu \varepsilon \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + S_v \quad (5.2)$$

$$\varepsilon \left( u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = -\frac{\varepsilon}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \nu \varepsilon \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + S_w \quad (5.3)$$

Enerji denklemi;

$$\left( \frac{\partial(\varepsilon \rho u h)}{\partial x} + \frac{\partial(\varepsilon \rho v h)}{\partial y} + \frac{\partial(\varepsilon \rho w h)}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S_e \quad (5.4)$$

Yüklerin korunumu denklemi;

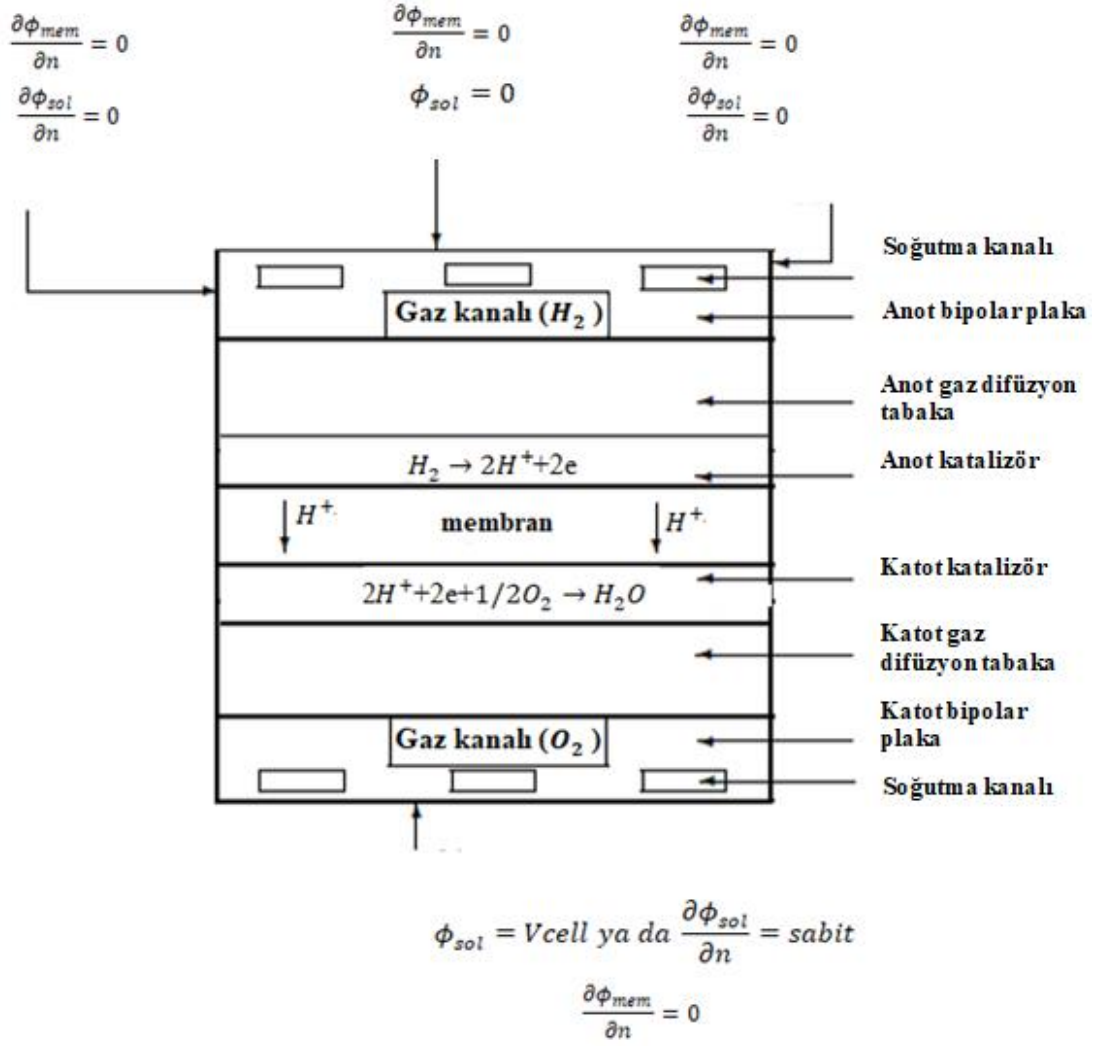
$$\varepsilon_{eff} \left( u \frac{\partial \phi_e}{\partial x} + v \frac{\partial \phi_e}{\partial y} + w \frac{\partial \phi_e}{\partial z} \right) = -S_\phi \quad (5.5)$$

Kütlenin korunumu denklemi;

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (5.6)$$

Burada,  $\mu$  dinamik viskoziteyi (kg/sm), u, v, w hız bileşenlerini (m/s) ve P ise basıncı temsil etmektedir.  $S_p$  gözenekli ortamdan kaynaklanan momentum kaynağıdır. Yukarıdaki formüllerde  $S_u, S_v, S_w, S_e, S_c$  ve  $S_\phi$  kaynak terimleri,  $\varepsilon$  gözeneklilik,  $\phi$  oluşan potansiyeldir. Bu denklemde h entalpiyi (J/kg), k ısı iletkenliği (W/mK) göstermektedir

Sayısal modelleme çalışmasında kullanılan ANSYS-FLUENT'in PEMFC modülünde esas olarak gerçekleşen reaksiyonlar anot ve katot katalizör tabakalarındaki reaksiyonlar olarak alınır (ANSYS FLUENT Fuel Cell Modules Manual, 2014).



Şekil 5.3. Elektrik potansiyeli için PEMFC modülünde kullanılan sınır şartları (ANSYS FLUENT Fuel Cell Modules Manual,2014)

$$\nabla \cdot (\sigma_{sol} \nabla \phi_{sol}) + R_{sol} = 0 \quad (5.7)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_{mem} \nabla \phi_{mem}) + R_{mem} = 0 \quad (5.8)$$

Burada  $\sigma$  elektriksel iletkenlik (1/ohm-m),  $\phi$  elektrik potansiyeli (V), R ise transfer edilen hacimsel akım değerini ifade etmektedir. Yukarıdaki Şekil 5.3. ise  $\phi_{sol}$  ve  $\phi_{mem}$  çözümü için kullanılan sınır şartlarını göstermektedir.  $\phi_{sol}$  anot ve katot tarafındaki dış sınırları olarak yakıt pilinde üretilen elektriksel akımın bu sınırlardan geçerek dış bir elektrik devresi oluşturduğunu göstermektedir.



Katı faz için;  $R_{sol} = -R_{an} (< 0)$  anot tarafı ve  $R_{sol} = +R_{kat} (> 0)$  katot tarafı

Membran için;  $R_{mem} = +R_{an} (> 0)$  anot tarafı ve  $R_{mem} = -R_{kat} (< 0)$  katot tarafı

Kaynak terimleri için ise;

$$R_{an} = (\xi_{an} j_{an}^{ref}) \left[ \frac{[A]}{[A]_{ref}} \right]^{\gamma_{an}} \left( e^{\frac{\alpha_{an} F \eta_{an}}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_{kat} F \eta_{an}}{RT}} \right) \quad (5.9)$$

$$R_{kat} = (\xi_{kat} j_{kat}^{ref}) \left[ \frac{[C]}{[C]_{ref}} \right]^{\gamma_{kat}} \left( -e^{\frac{\alpha_{an} F \eta_{kat}}{RT}} + e^{-\frac{\alpha_{kat} F \eta_{kat}}{RT}} \right) \quad (5.10)$$

Burada  $j_{ref}$  aktif alan başına referans akım yoğunluğu değişimini ( $A/m^2$ ),  $\xi$  bağlı aktif alanı ( $1/m$ ),  $[ ]$  yerel tür konsantrasyonu referans değeri ( $kmol/m^3$ ),  $\gamma$  konsantrasyon farkı,  $\alpha$  boyutsuz transfer katsayısı,  $F$  Faraday sabitini ( $96485 C/elektron-mol$ ) ifade etmektedir. Yukarıdaki denklemler Butler-Volmer denkleminin genel formülasyonudur ve ANSYS FLUENT PEMFC modülünde katalizör tabakalarının içindeki transfer edilen akımları hesaplamak için kullanılır.

$\eta$  genellikle aktivasyon kaybı olarak bilinir. Anottan katot tarafına geçen elektriksel potansiyel kazanımı  $V_{oc}$  açık devre voltajını da hesaba katarak;

$$\eta_{an} = \phi_{sol} - \phi_{mem} \quad (5.11)$$

$$\eta_{kat} = \phi_{sol} - \phi_{mem} - V_{oc} \quad (5.12)$$

olur.

Akım ve kütlenin korunumu için;

$$S_{H_2} = \frac{M_{w,H_2}}{2F} R_{an} < 0 \quad (5.13)$$

$$S_{O_2} = -\frac{M_{w,O_2}}{4F} R_{kat} < 0 \quad (5.14)$$

$$S_{H_2O} = \frac{M_{w,H_2O}}{2F} R_{kat} > 0 \quad (5.15)$$

Anot ve katot tarafında üretilen toplam elektrik akımı korunum denklemi ile ifade edilir;

$$\int_{anot} R_{an} dV = \int_{katot} R_{kat} dV \quad (5.16)$$

Elektrokimyasal reaksiyonlarda salınan kimyasal enerjinin tamamı tersinmezlikler nedeni ile elektrik işine dönüştürülemediğinden ek olarak ısı enerjisi denklemi mevcuttur. Isıl enerji denklemine giden (yani entalpi) toplam kaynak terimi;

$$S_h = h_{reac} - R_{an,kat} \eta_{an,kat} + I^2 R_{ohm} + h_L \quad (5.17)$$

$h_{reac}$  elektrokimyasal reaksiyonlar sebebiyle net entalpi değişimini,  $R_{an,kat} \eta_{an,kat}$  anot ve katot tarafında transfer edilen akımı,  $R_{ohm}$  ohmik direnci,  $h_L$  ise yoğunlaşma buharlaşma sebebiyle suyun entalpi değişimini vermektedir.

Gaz fazı tür difüzyonları, ya seyreltik yaklaşım yöntemi kullanılarak ya da tam çoklu bileşenli bir yöntem kullanılarak hesaplanabilir. Burada seyreltik yaklaşım yöntemi kullanılarak;

$$D_i = \varepsilon^{1.5} (1 - s)^{r_s} D_i^0 \left( \frac{p_0}{p} \right)^{\gamma_p} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\gamma_t} \quad (5.18)$$

$D_i^0$  türlerinin verilen referans basınç ve sıcaklık değerlerindeki kütle yayılımıdır.

$$p_0 = 101325 \text{ pascal}$$

$$T_0 = 300 \text{ K}$$

$$\gamma_p = 1,0$$

$$\gamma_t = 1,5$$

$$r_s = 2,5$$

Bu ifadeler ANSYS PEMFC modülü kullanıcı tanımlı fonksiyonlarda (UDF) verilmiştir. Denklem 5.18'e ek olarak, ANSYS FLUENT PEMFC modülünde gaz fazı türlerinin difüzyonunu hesaplamak için bir yöntem içerir (gözenekli ortam hesaba katan düzeltmelere sahip tam birçok bileşenli difüzyon yöntemi);

$$D_{eff}^{ij} = \varepsilon^{1,5} D^{ij} \quad (5.19)$$

$D_{eff}^{ij}$  efektif gaz türü yayılımını,  $\varepsilon$  gözenekliliği,  $D^{ij}$  ise çok bileşenli difüzyon yöntemi kullanarak hesaplanan gaz türü yayılımını vermektedir.

PEM yakıt pili için membranın faz iletkenliği;

$$\sigma_{mem} = \beta(0.514\lambda - 0.326)^w e^{1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)} \quad (5.20)$$

İle hesaplanır. Burada  $\lambda$  su içeriğini ifade ederken,  $\beta = 1$  ve  $w=1$  sabitleri ANSYS FLUENT'te tanıtılmıştır.

Osmotik sürtünme katsayısı;

$$\eta_d = 2,5 \frac{\lambda}{22} \quad (5.21)$$

Geri difüzyon akısı;

$$j_w^{diff} = -\frac{\rho_m}{M_m} M_{H2O} D_l \nabla \lambda \quad (5.22)$$

Membran su geçirgenliği;

$$D_l = f(\lambda) e^{2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)} \quad (5.23)$$

Su içeriği  $\lambda$ ;

$$\lambda = 0,043 + 17,18a - 39,85a^2 + 36a^3 (a < 1) \quad (5.24)$$

$$\lambda = 14 + 1.4(a - 1)(a > 1)$$

$a$  su aktivitesi ise,

$$a = \frac{P_{wv}}{P_{sat}} + 2s \quad (5.25)$$

Suyun buhar basıncı;

$$P_{wv} = x_{H_2O}P \quad (5.26)$$

Buharlaşma basıncı ise;

$$\log_{10}P_{sat} = -2,1794 + 0,02953(T - 273,17) - 9,1837 \times 10^{-5}(T - 273,17)^2 + 1,4454 \times 10^{-7}(T - 273,17)^3 \quad (5.27)$$

denklemleri ile hesaplanır. Yukarıdaki denklemlerde  $\rho_m$  kuru membranın yoğunluğunu ve  $M_m$  kuru membranın eşdeğer ağırlığını ifade etmektedir.

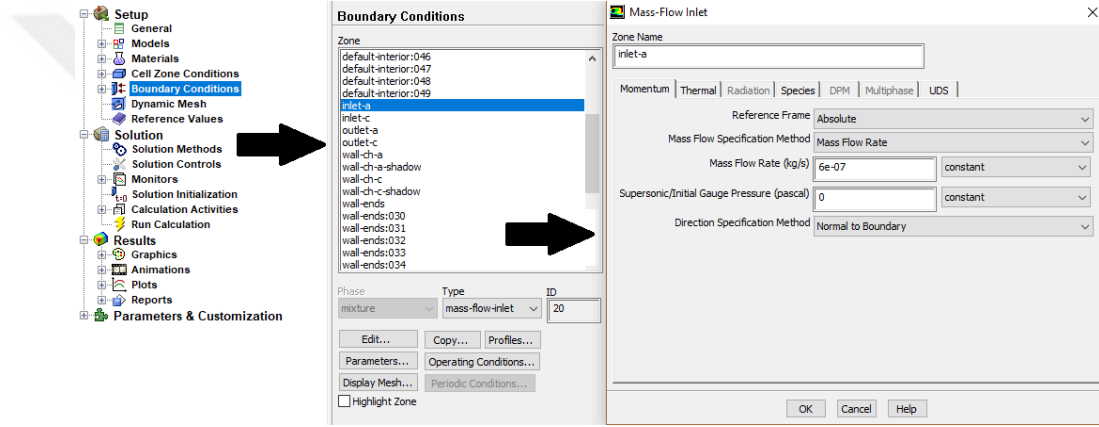
### 5.2.2. Sınır şartları

PEM yakıt pili çözümlemesinde sınır şartları olarak kanal girişinde sabit kütleli akış, kanal çıkışında ise sabit basınç alınmıştır. Membran ve gaz difüzyon tabakası arayüzü duvar olarak tanımlanmıştır. Anot potansiyeli  $V=0$ , katot potansiyeli ise açık devre voltajı olan 0,95 V'dan az olmak koşulu ile sırası 0,9V, 0,8V, 0,7V, 0,6V, 0,5V, 0,4V olarak girilmiştir. Her bir potansiyel değerinde analiz çalıştırılarak katot terminalinden akım yoğunluğu değeri alınmıştır. Böylelikle 0,9 V'dan 0,4 V değerine kadar alınan akım yoğunluğu değerleri ile polarizasyon eğrileri çizilmiştir. Hidrojen ve oksijen hızları istenen basınç, stokiyometri oranı ve sıcaklık için aşağıdaki formülden hesaplanmış, ardından giriş debisi ve kütle kesri olarak PEMFC yakıt pili modülünde sınır şartı olarak girilmiştir (Şekil 5.4).

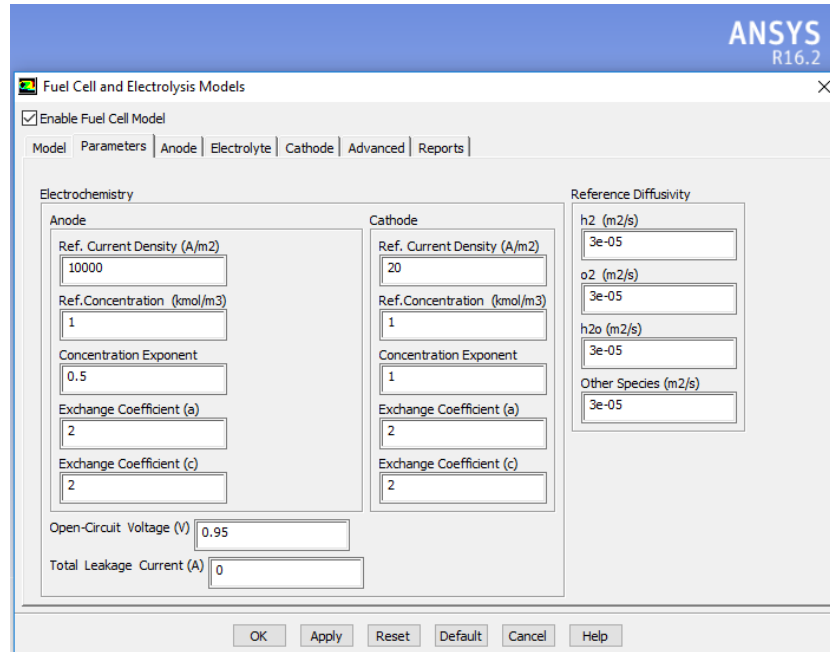
$$u_{a,in} = \zeta_a \frac{I_{ref}}{n_e \cdot F} \cdot A_{MEA} \cdot \frac{1}{X_{H_2,in}} \cdot \frac{R \cdot T_{in,cell}}{P_{a,in}} \cdot \frac{1}{A_{ch}} \quad (5.28)$$

$$u_{c,in} = \zeta_c \frac{I_{ref}}{n_e \cdot F} \cdot A_{MEM} \cdot \frac{1}{X_{O_2,in}} \cdot \frac{R \cdot T_{in,cell}}{P_{c,in}} \cdot \frac{1}{A_{ch}} \quad (5.29)$$

Burada  $I_{ref}$  referans akım yoğunluğu,  $F$  Faraday sabiti,  $n_e$  anot tarafında 2, katot tarafında 4 olan transfer edilen elektron sayısını,  $\zeta_a$  stokiyometrik akış oranını,  $A_{mem}$  membran yüzey alanını,  $A_{ch}$  gaz kanallarının akış kesit alanlarını,  $X_{H_2}$  ve  $X_{O_2}$  ise hidrojen ve oksijen için giriş molar konsantrasyon değerlerini,  $T_{in}$  ve  $P_{in}$  terimleri gaz giriş sıcaklıklarını ve basınçlarını göstermektedir (Şekil 5.5.).



Şekil 5.4. Fluent PEMFC modülünde girilen sınır şartları arayüzü



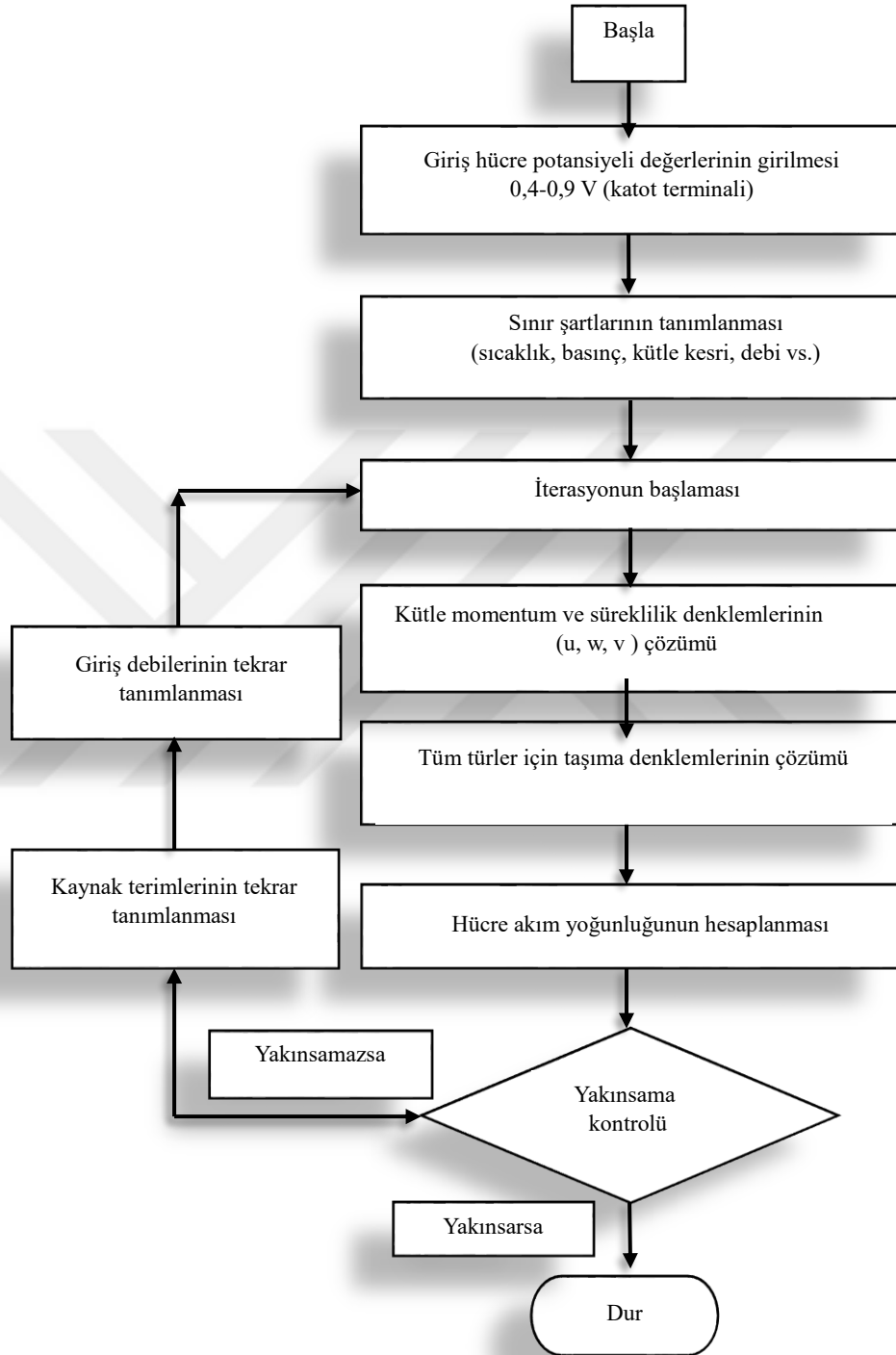
Şekil 5.5. Fluent PEMFC modülünde girilen referans değerler arayüzü

### 5.2.3. Çözüm algoritması

SIMPLE algoritması esas alınarak geliştirilen bilgisayar programı kullanılarak cebirsel denklem takımı çözülmüş ve problem alanında sonlu sayıda noktada hız, basınç ve konsantrasyon dağılımları elde edilmiştir. Yakıt pilinin sayısal analizinde kullanılan çözüm algoritması Şekil 5.6.'da verilmiştir.

Katı model oluşturma ve çözümüleme işlem aşamaları şu şekildedir:

- PEM yakıt pili için anot bipolar plaka, gaz difüzyon tabaka, katalizör, anot akış kanalı, membran, katot bipolar plaka, gaz difüzyon tabaka, katalizör ve katot akış kanalı olmak üzere toplam 9 tabakadan oluşan katı modelin GAMBIT programı ile oluşturulması
- Geometrinin yine GAMBIT te ağ yapısının oluşturulması
- Mesh dosyasının Fluent'e aktarılması
- Yakıt pili parametrelerinin sınır şartlarının girilmesi
- Analize başlanması
- Sonuçların değerlendirilmesi



Şekil 5.6. Fluentte kullanılan çözüm algoritması

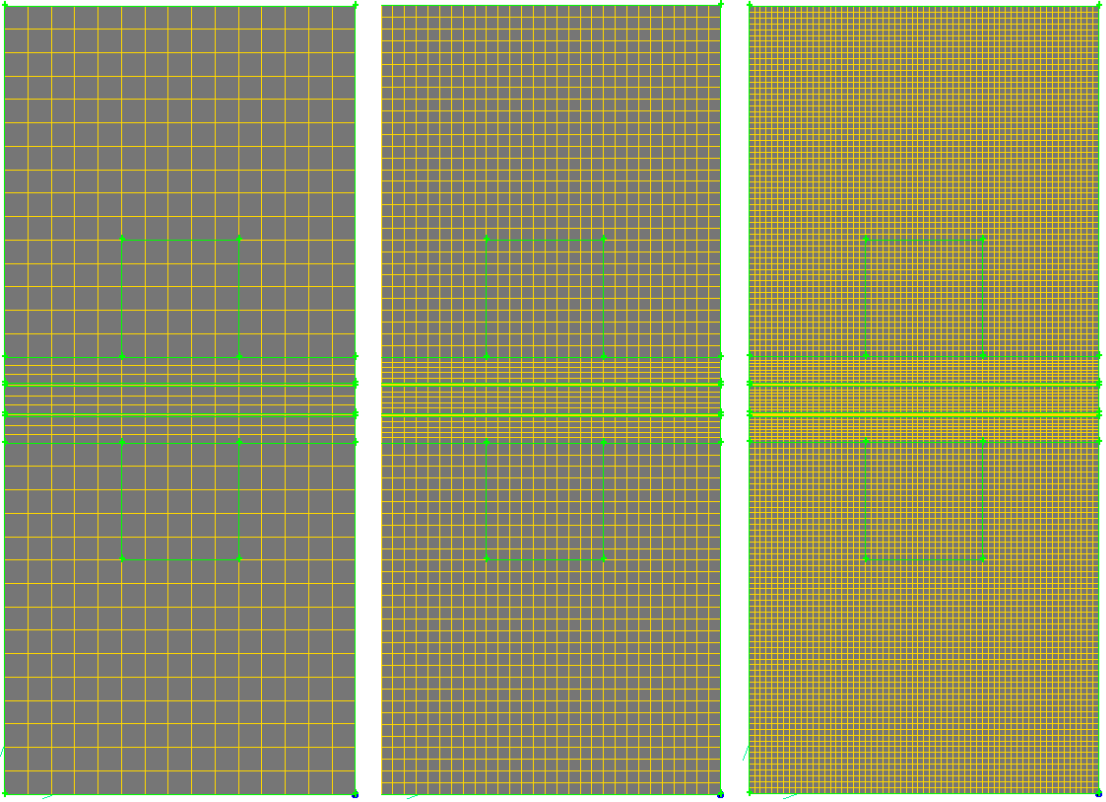
#### 5.2.4. Ağ sayısı doğrulama çalışması

Fluent ile yapılacak çözümlerlerin ağ sayısından bağımsızlığını belirlemek amacı ile oluşturulan tek kanallı PEM modelinde kullanılan referans değerler Tablo 5.1.'de verilmiştir. Bu amaç ile sırası ile kötü, orta ve iyi olmak üzere 45150, 697200, 5107200 ağ sayılarında 3 farklı yapıda çözümler yapılmıştır (Şekil 5.7.). Tablo 5.2. ve Tablo 5.3.'de bu ağ yapıları ile elde edilen akım yoğunluğu değerleri verilmiştir.

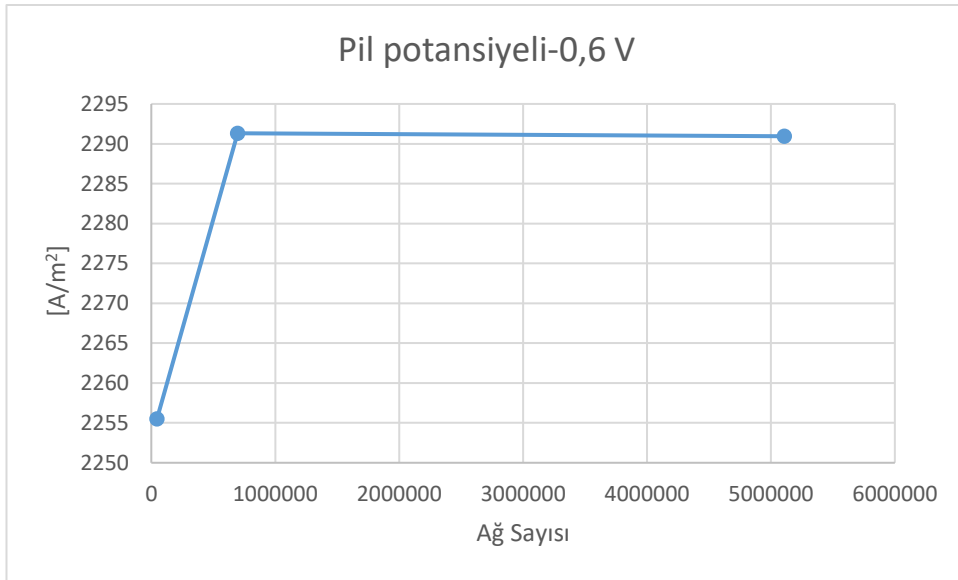
Tablo 5.1. Ağ sayısı doğrulama çalışmasında kullanılan referans değerler (Fluent)

| Büyükük                               | Değer                   |
|---------------------------------------|-------------------------|
| Gaz difüzyon tabakası kalınlığı       | 0,2232 mm               |
| Katalizör tabakası kalınlığı          | 0,0287 mm               |
| Membran kalınlığı                     | 0,23 mm                 |
| Akış kanalı genişliği                 | 1 mm                    |
| Akış kanalı uzunluğu                  | 70 mm                   |
| Gaz difüzyon tabakası gözenekliliği   | 0,5                     |
| Gaz difüzyon tabakası viskoz direnci  | 1e+12 1/m <sup>2</sup>  |
| Katalizör tabakası gözenekliliği      | 0,5                     |
| Katalizör tabakası viskoz direnci     | 1e+12 1/m <sup>2</sup>  |
| Katalizör tabakası yüzey /hacim oranı | 200000 1/m              |
| Referans H <sub>2</sub> yayınıımı     | 3e-05 m <sup>2</sup> /s |
| Referans O <sub>2</sub> yayınıımı     | 3e-05 m <sup>2</sup> /s |
| Referans H <sub>2</sub> O yayınıımı   | 3e-05 m <sup>2</sup> /s |
| Referans akım yoğunluğu (anot)        | 10000 A/ m <sup>2</sup> |
| Referans akım yoğunluğu (katot)       | 20 A/ m <sup>2</sup>    |
| Hesaplanan elektrolit alanı           | 0,00021 m <sup>2</sup>  |
| Açık devre voltajı                    | 0,95 V                  |
| İşletme basıncı                       | 200 kPa                 |
| İşletme sıcaklığı                     | 353 K                   |
| O <sub>2</sub> giriş debisi           | 5,0e-6 kg/s             |
| H <sub>2</sub> giriş debisi           | 6,0e-7 kg/s             |





Şekil 5.7. 3 farklı ağ yapısı



Şekil 5.8. 0,6 V değerinde akım yoğunluğunun ağ sayısına göre değişimi

Tablo 5.2.'de gösterildiği gibi 0,9 V'dan 0,4 V'a kadar akım değerlerinde referans olarak 0,6 V'a karşılık gelen akım değerleri alınmıştır. Burada ağ yapısı 2'den sonra

akım yoğunluğunda çok fazla bir değişim gözlenmediği için PEM modelinin çözümlerinin etkilenmediği varsayılarak, bundan sonraki analizlerde bu ağ sayısı kullanılmıştır (Şekil 5.8.).

Tablo 5.2. 0,6 V değerinde ağ sayısına göre elde edilen akım yoğunluğu

| 0,6 V       | Bölüntü şekli                        | Ağ sayısı | Akım yoğunluğu (A/m <sup>2</sup> ) |
|-------------|--------------------------------------|-----------|------------------------------------|
| Ağ yapısı 1 | 1/5 mm ön kesit-70/70 mm boy kesit   | 45150     | 2255,48                            |
| Ağ yapısı 2 | 1/10 mm ön kesit-70/140 mm boy kesit | 697200    | 2291,32                            |
| Ağ yapısı 3 | 1/20 mm ön kesit-70/280mm boy kesit  | 5107200   | 2290,93                            |

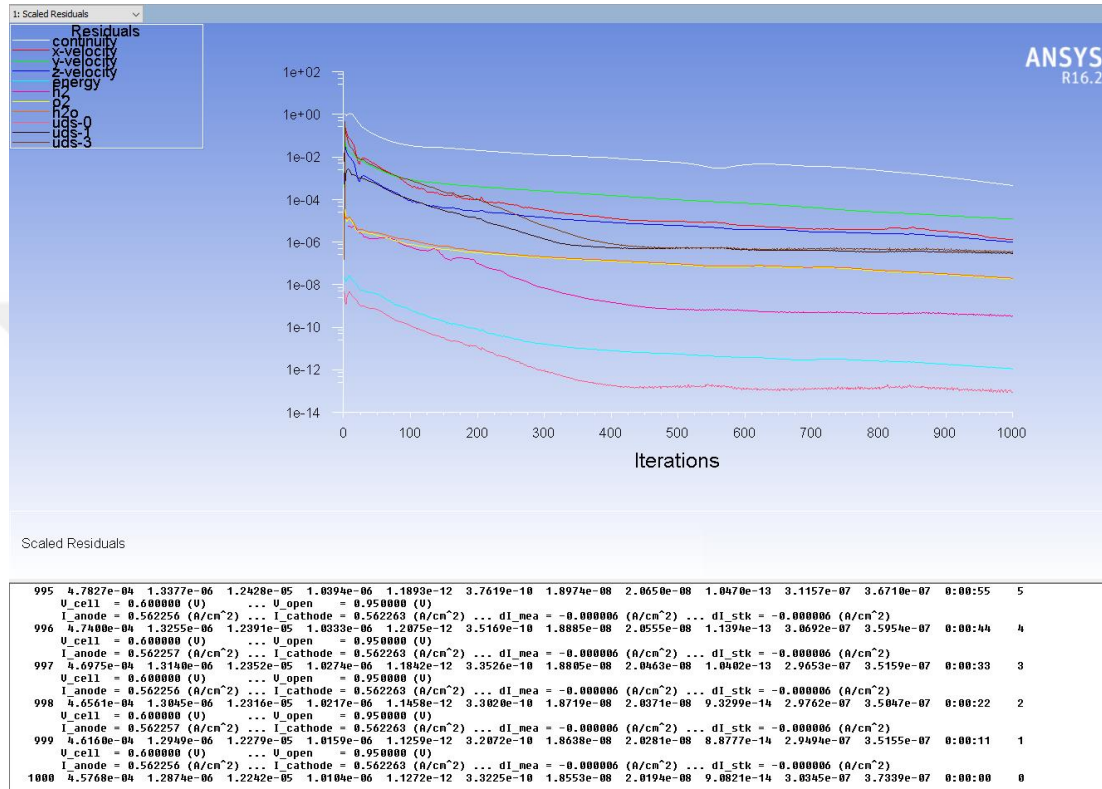
### 5.3. Model Analizlerinin Değerlendirilmesi

Modelin analizine başlamadan önce yakınsamanın ne zaman başladığının belirlenmesi gerekmektedir. Bu sebeple sabit işletme şartlarında ve aşağıda Tablo 5.3.'da verilen elektrokimyasal ve fiziksel özellikler kullanılarak yakınsama kriteri belirlenmiştir.

Tablo 5.3. Ansys-Fluent yazılımının analizlerde kullanılan model için fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri

| Anot                              |          |                     | Katot                             |          |                     |
|-----------------------------------|----------|---------------------|-----------------------------------|----------|---------------------|
| Büyükük                           | Değer    | Birim               | Büyükük                           | Değer    | Birim               |
| Ref. akım yoğunluğu               | 10000    | A/m <sup>2</sup>    | Ref. akım yoğunluğu               | 20       | A/m <sup>2</sup>    |
| Ref. konsantrasyon                | 1        | kmol/m <sup>3</sup> | Ref. konsantrasyon                | 1        | kmol/m <sup>3</sup> |
| Referans yayınım                  | 3e-05    | m <sup>2</sup> /s   | Referans yayınım                  | 3e-05    | m <sup>2</sup> /s   |
| GDT viskoz direnci                | 1e+12    | 1/m <sup>2</sup>    | GDT viskoz direnci                | 1e+12    | 1/m <sup>2</sup>    |
| GDT gözeneklilik                  | 0,5      | -                   | GDT gözeneklilik                  | 0,5      | -                   |
| Katalizör gözeneklilik            | 0,5      | -                   | Katalizör gözeneklilik            | 0,5      | -                   |
| Katalizör yüzey/hacim             | 200000   | 1/m                 | Katalizör yüzey/hacim             | 200000   | 1/m                 |
| Giriş H <sub>2</sub> kütle debisi | değişken | kg/s                | Giriş O <sub>2</sub> kütle debisi | değişken | kg/s                |
| Açık devre voltajı                | 0.95     | V                   |                                   |          |                     |
| Aktif alan                        | 0.00021  | m <sup>2</sup>      |                                   |          |                     |
| Membran eşdeğer ağırlık           | 1100     | kg/kmol             |                                   |          |                     |
| Protonik katsayısı                | iletim 1 | -                   |                                   |          |                     |

Şekil 5.9.'da 1000 iterasyon sayısına sahip çözümlene verilmiştir. Yakınsamanın ise 500 iterasyondan sonra gerçekleştiği görülmektedir. Böylelikle analizde kullanılan modelde minimum 500 iterasyon uygulanarak çözümler elde edilmiştir. Bu iterasyon için ise ortalama işlem süresi 172,54 dakikadır.



Şekil 5.9. Modelin çözümlenmesine ait 1000 iterasyon sayısı

### 5.3.1. Tek hücreli PEM yakıt pili analiz sonuçları

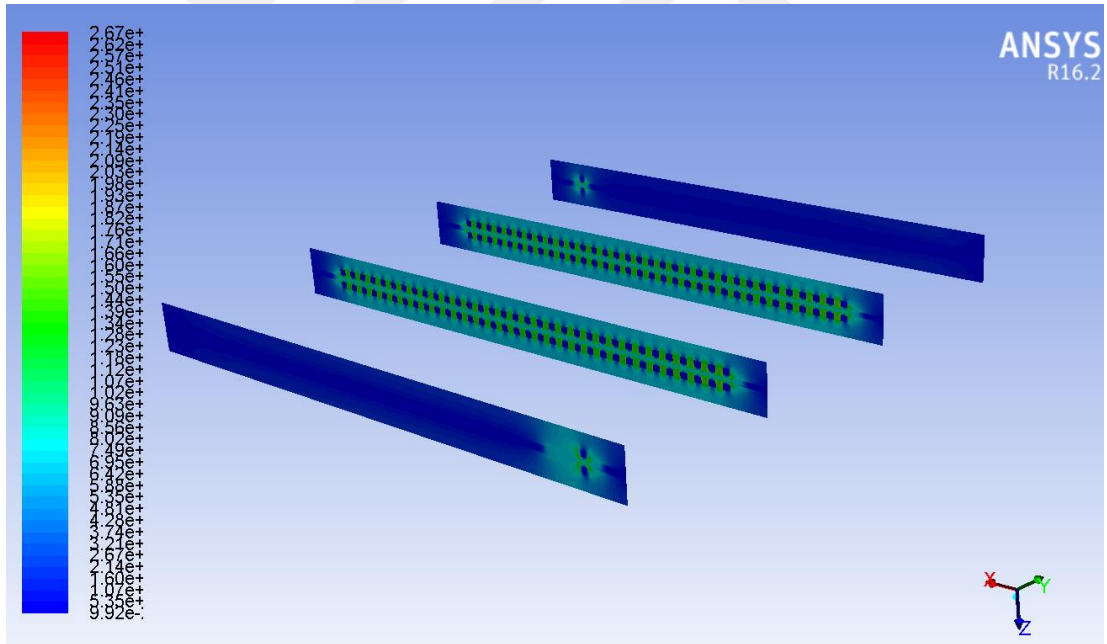
Tek hücre yakıt pili testlerinde en yüksek pil performansı 60°C nemlendirme (%100 nem), 60°C pil sıcaklığı ve 430 mL/dk ( $9,70 \times 10^{-3}$  kg/s) O<sub>2</sub> debisi, 370 mL/dk ( $5,53 \times 10^{-4}$  kg/s) H<sub>2</sub> debisi işletme şartlarında elde edilmiştir. Bu debi değerleri giriş sınır şartı olarak analizlerde kullanılmıştır. Tek bir yakıt piline ait işletme ve tasarım parametreleri Tablo 5.4.'de verilmiştir.

Verilen sınır şartları Fluent PEMFC modülünde girildikten ve belirlenen yakınsama kriteri değeri olan 500 iterasyondan sonra serpantin kanallı PEM yakıt pilinin 0,6 V değerinde akım yoğunluğunun kanal boyunca değişimi Şekil 5.10.'da gösterilmiştir.

Kanalın reaktan gazların girişinden başlayarak çıkışına doğru azalan bir akım yoğunluğu elde edilmiştir.

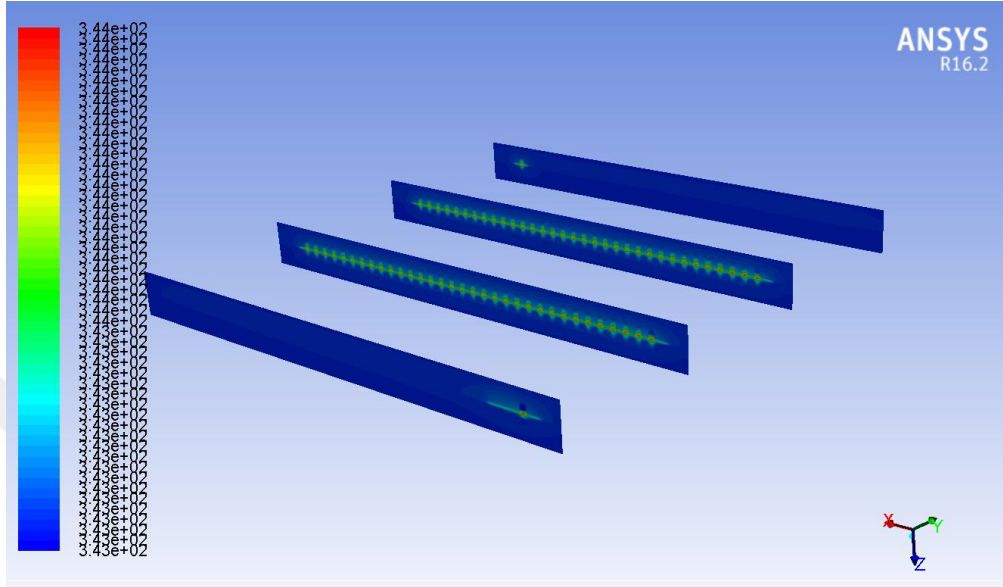
Tablo 5.4. Tek bir yakıt piline ait işletme ve tasarım parametreleri

|                       |                            |
|-----------------------|----------------------------|
| Akış alanı            | Tek serpantin              |
| Akış kanalı sayısı    | 34                         |
| Aktif alan            | 50 cm <sup>2</sup>         |
| Kanal genişliği       | 1 mm                       |
| Kanal derinliği       | 1 mm                       |
| Nemlendirme sıcaklığı | 333 K                      |
| Pil sıcaklığı         | 333 K                      |
| H <sub>2</sub> nem    | % 100                      |
| O <sub>2</sub> nem    | % 100                      |
| H <sub>2</sub> debisi | 5,53x10 <sup>-4</sup> kg/s |
| O <sub>2</sub> debisi | 9,70x10 <sup>-3</sup> kg/s |
| Basınç                | 100 kPa                    |



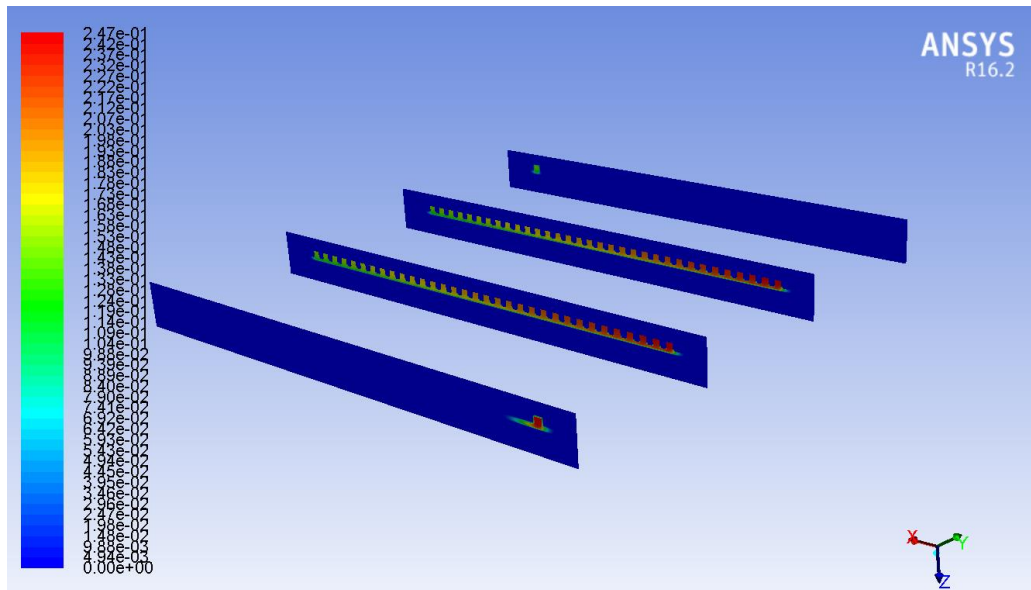
Şekil 5.10. y-z düzleminde 0,6 V değerindeki akım yoğunluğu değişimi

Yine 0,6 V değerinde kimyasal reaksiyonlar sonucunda sıcaklığın daha çok gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakası ve membranda değişim gerçekleştirdiği Şekil 5.11.'de gösterilmiştir.



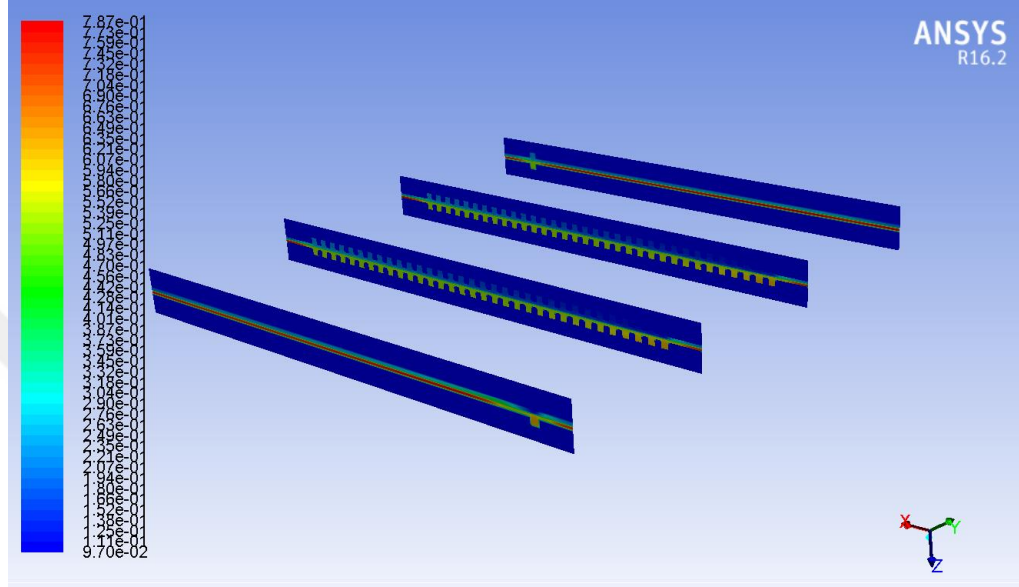
Şekil 5.11. y-z düzleminde 0,6 V değerindeki sıcaklık değişimi

Şekil 5.12.'de ise katot girişinden itibaren kanal boyunca  $O_2$  molar konsantrasyonun değişimi gösterilmektedir. Gönderilen  $O_2$ 'nin hala çıkışta mevcut olmasına rağmen azalan eğim göstermesi beklenen bir durumdur.



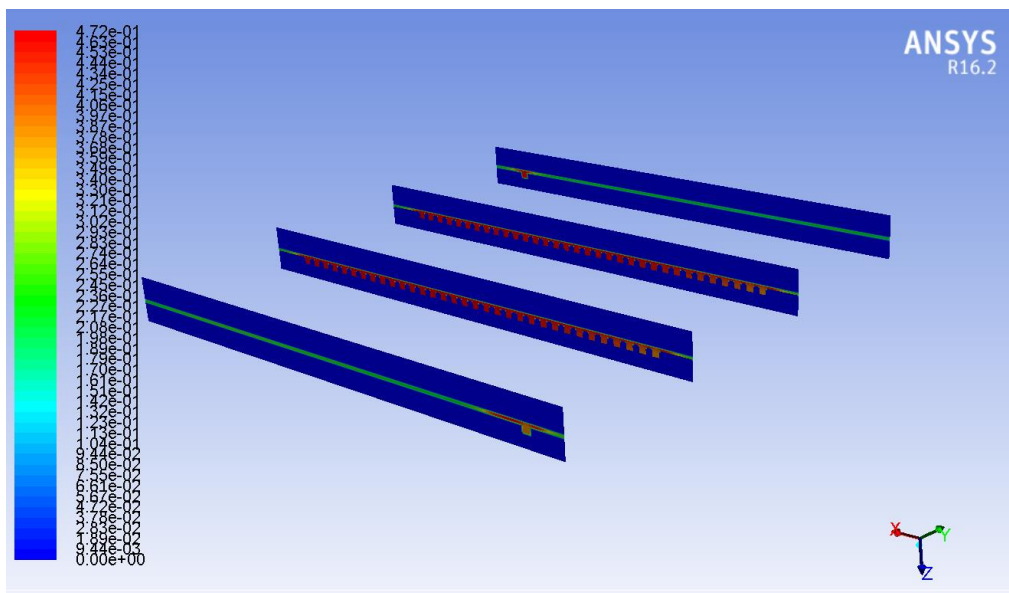
Şekil 5.12. y-z düzleminde 0,6 V değerindeki  $O_2$  molar konsantrasyon değişimi

Şekil 5.13’de 0,6 V değerindeki  $H_2O$  molar konsantrasyon değişimi gösterilmektedir.  $O_2$  çıkışına doğru artan derişim göstermesi katot tarafında oluşan fazla suyun kanallarda birikmesinden ve anot tarafındaki %100 nemli  $H_2$ ’nin elektroosmotik kuvvet ile geçiş yapmasından kaynaklanmaktadır.

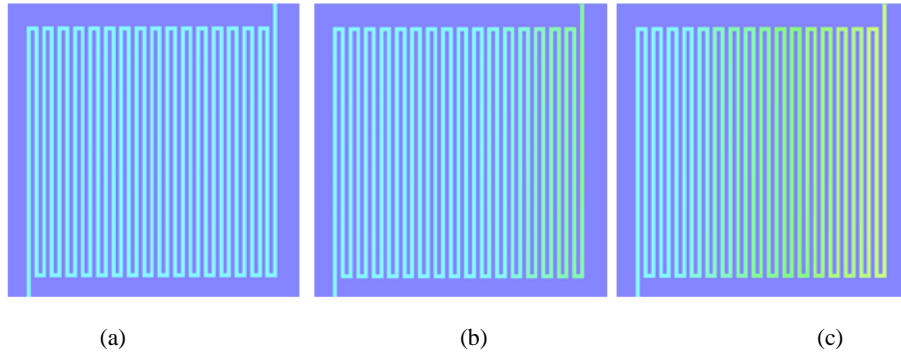


Şekil 5.13. y-z düzleminde 0,6 V değerindeki  $H_2O$  molar konsantrasyon değişimi

Şekil 5.14.’de verilen,  $H_2$  konsantrasyonunun girişten çıkışa doğru gözle görülür bir azalma meydana getirmemesi ise debisinin kimyasal reaksiyonlar için gerekenden fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.14. y-z düzleminde 0,6 V değerindeki  $H_2$  molar konsantrasyon değişimi



Şekil 5.15. x-y düzlemi katot akış kanallarında oluşan su miktarı (a) 0,8 V; (b) 0,6 V; (c) 0,4 V

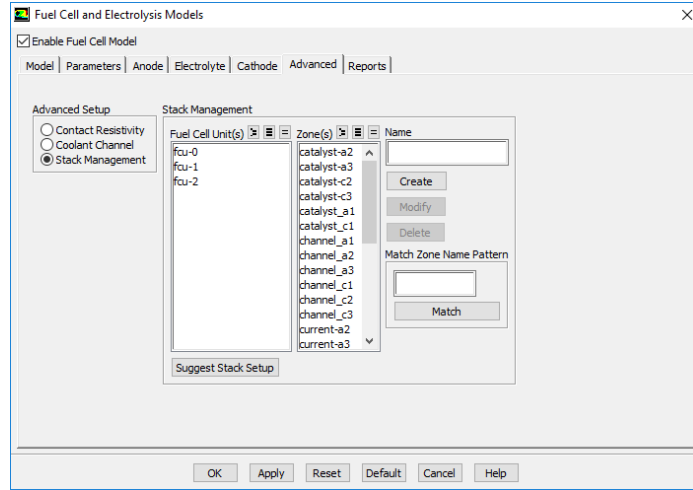
Deneysel çalışmada tek hücreli PEM yakıt pili testlerinde en yüksek pil performansı 60°C nemlendirme (%100 nem), 60°C pil sıcaklığı ve 430 mL/dk ( $9,70 \times 10^{-3}$  kg/s) O<sub>2</sub> debisi, 370 mL/dk ( $5,53 \times 10^{-4}$  kg/s) H<sub>2</sub> debisi işletme şartlarında elde edilmiştir. Bu şartlar Fluent PEM yakıt pili modülünde sınır şartları olarak girildiğinde iterasyon sonucunda farklı voltaj değerlerine göre katot akış kanallarında oluşan su Şekil 5.15.'de gösterilmiştir.

### 5.3.2. Üç hücreli PEM yakıt pili analiz sonuçları

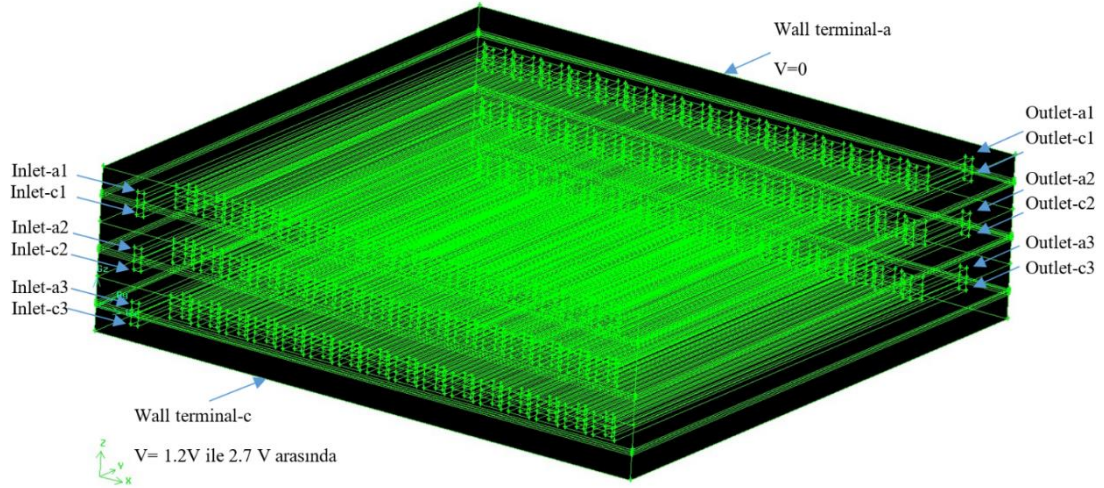
3 hücreli yakıt pili yığını modelleme çalışmasında 'Fuel Cell and Electrolysis Models' modülü içerisinde Yığın Yönetimi (Stack Management) sekmesinde oluşturulan modelin tanımlamaları yapılır (Şekil 5.16.). Bu modelde her bir pil için giriş ve çıkış sınır şartları ayrı ayrı girilmiştir (Şekil 5.17.). Bir pilin çıkış debisi, diğer pil için giriş debisi olacak şekilde iterasyonlara başlanmıştır.

Tablo 5.5. Üç hücreli yakıt pili yığına ait işletme ve tasarım parametreleri

|                       |                                     |
|-----------------------|-------------------------------------|
| Pil sayısı            | 3                                   |
| Aktif alan            | $3 \times 50 \text{ cm}^2$          |
| Kanal genişliği       | 1 mm                                |
| Kanal derinliği       | 1 mm                                |
| Nemlendirme sıcaklığı | 333 K                               |
| Pil sıcaklığı         | 333 K                               |
| H <sub>2</sub> nem    | %100                                |
| O <sub>2</sub> nem    | %100                                |
| H <sub>2</sub> debisi | $1.659 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$ |
| O <sub>2</sub> debisi | $2.91 \times 10^{-2} \text{ kg/s}$  |
| Basınç                | 100 kPa                             |



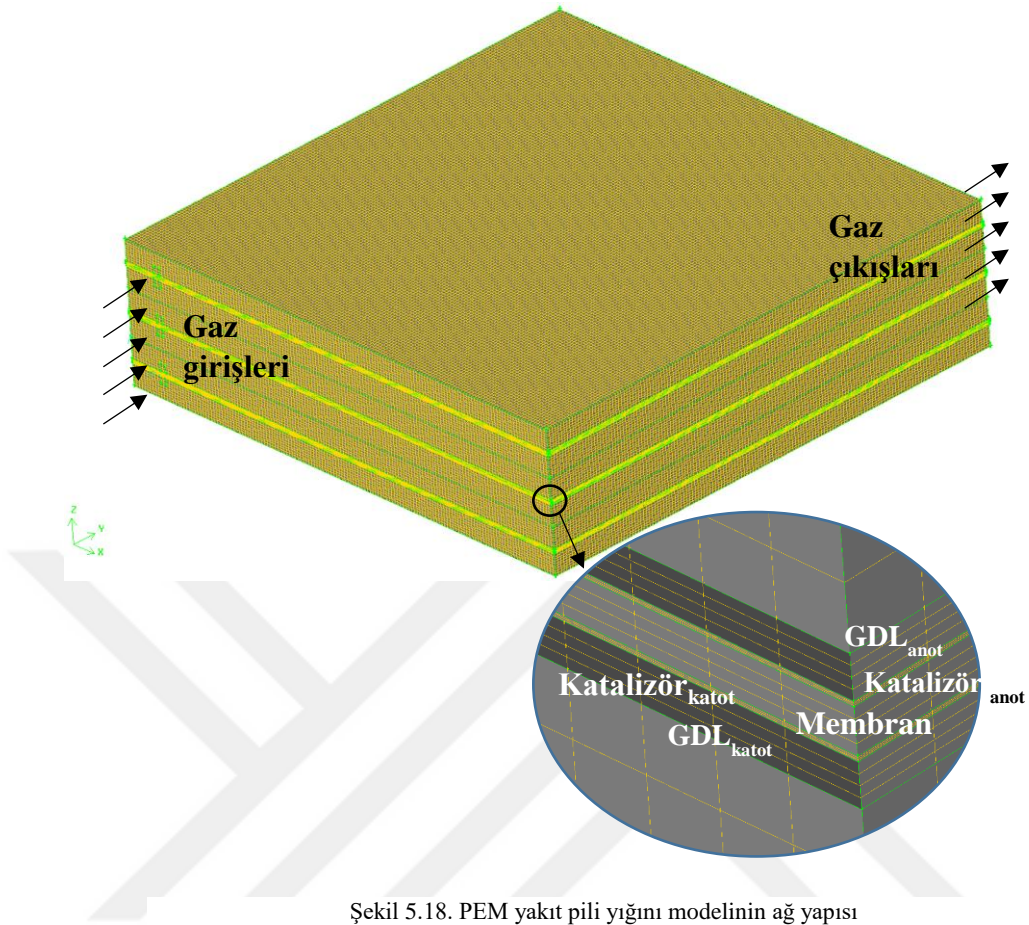
Şekil 5.16. PEM yakıt pili yığın yönetimi arayüzü



Şekil 5.17. PEM yakıt pili yığını giriş ve çıkış sınır şartları

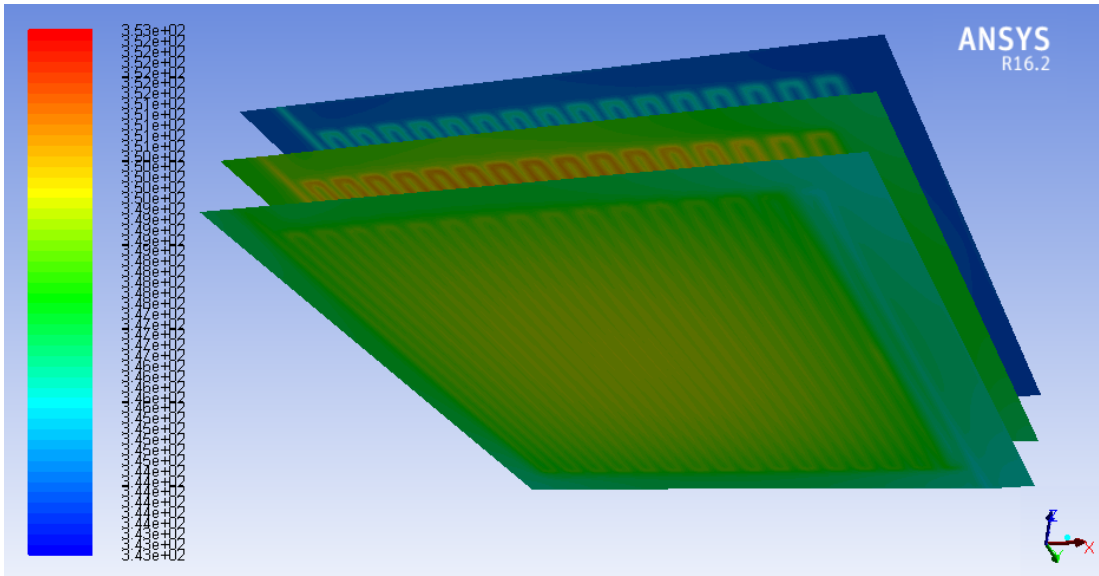
500 iterasyon sonrasında 0,6 V değeri için akım yoğunluğu hesaplanmış, reaktan gazların ve oluşan suyun konsantrasyon değişimleri membran, katalizör tabakası ve akış kanallarında gösterilmiştir. 2633856 ağ sayısına sahip modelin çözümleme süresi yaklaşık 476 dakikadır (Şekil 5.28.). Şekil 5.19 ve Şekil 5.20.'de 3 hücreli yakıt pili yığınının 0,6 V değerindeki çözümleme sonucunda elde edilen membran ve katot katalizör ara yüzlerindeki sıcaklık dağılımları gösterilmektedir.



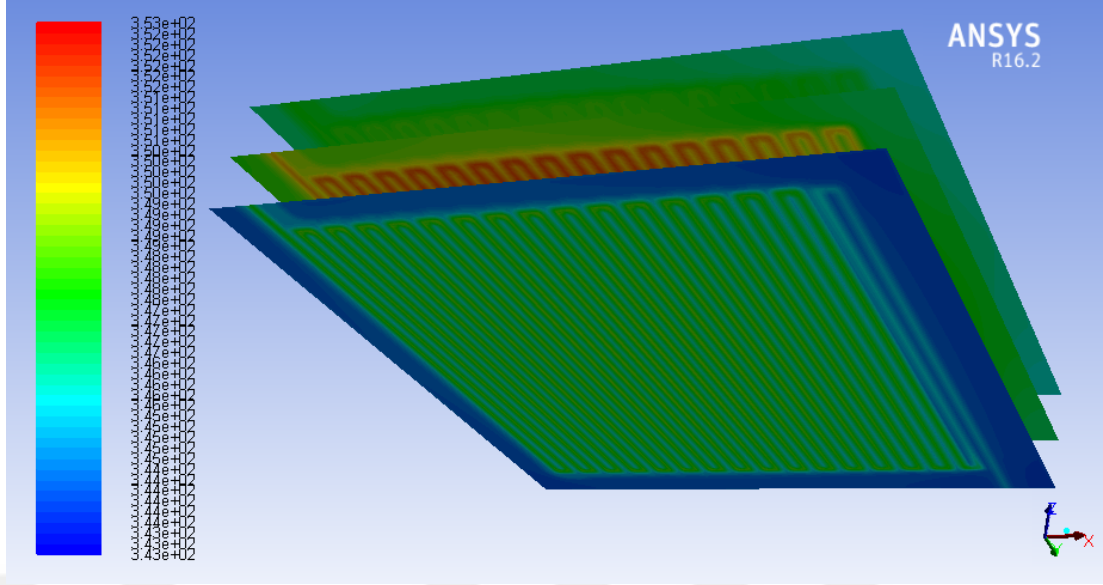


Şekil 5.18. PEM yakıt pili yığını modelinin ağ yapısı

Orta katmanlardaki sıcaklıkların kenardaki pillerin bileşenlerinin sıcaklıklarından daha yüksek olması reaksiyonlar sonucunda artan sıcaklığın uzaklaştırılmamasından kaynaklanmaktadır.

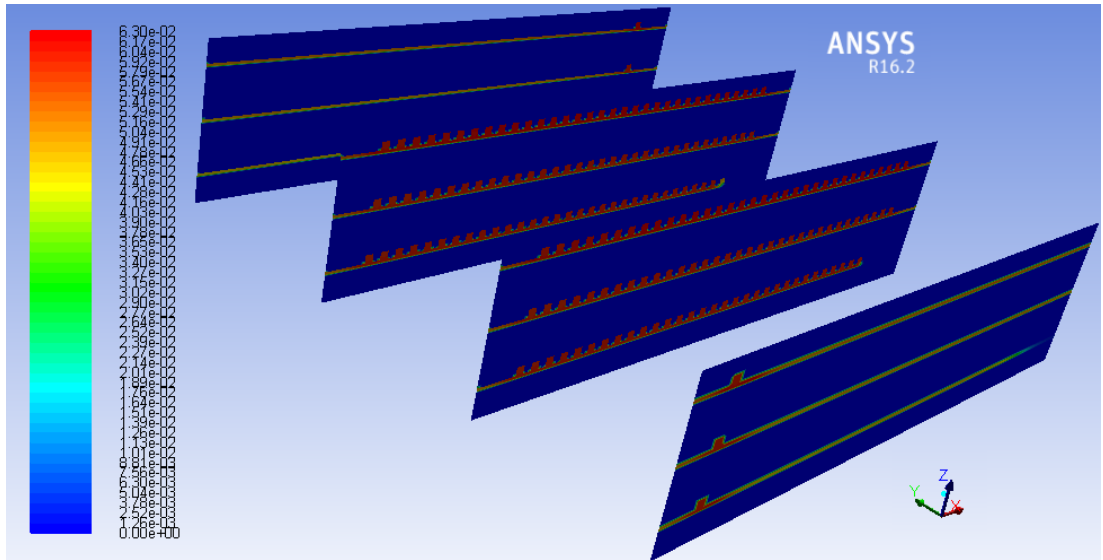


Şekil 5.19. 3 hücreli yakıt pili yığımında membranların sıcaklık dağılımları

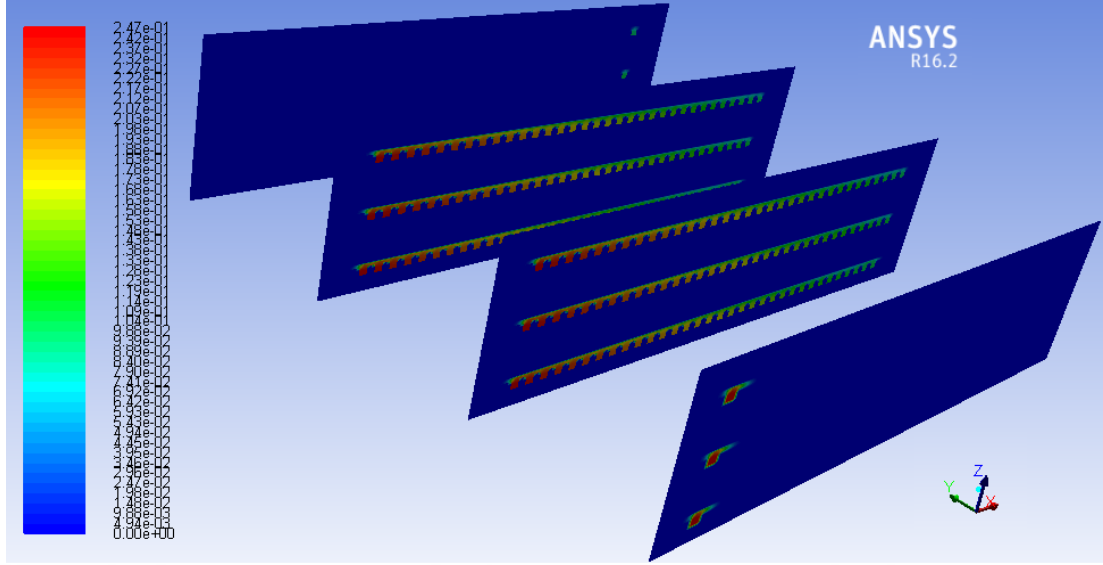


Şekil 5.20. 3 hücreli yakıt pili yığımında katot katalizör tabakalarında sıcaklık dağılımları

Anot tarafında  $H_2$  konsantrasyonunun girişten çıkışa doğru gözle görülür bir azalma meydana getirmemesi ise debisinin kimyasal reaksiyonlar için gerekenden fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 5.21.). Tek pil analizinde de benzer sonuç elde edilmiştir.

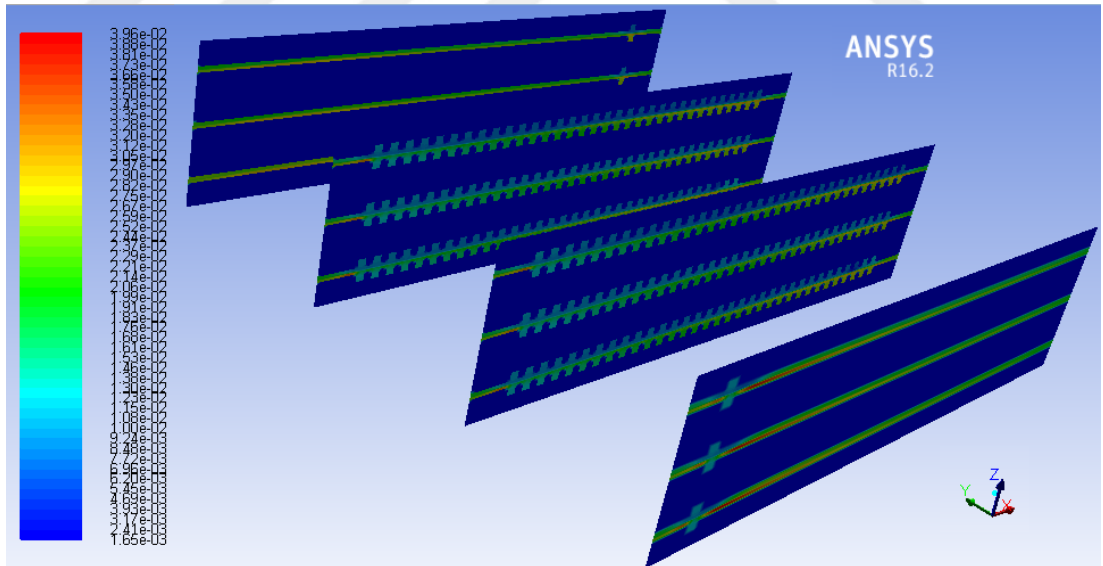


Şekil 5.21. 3 hücreli yakıt pili yığımında x-z ekseninde hidrojen konsantrasyonunun dağılımları



Şekil 5.22. 3 hücreli yakıt pili yığımında x-z ekseninde oksijen konsantrasyonunun dağılımları

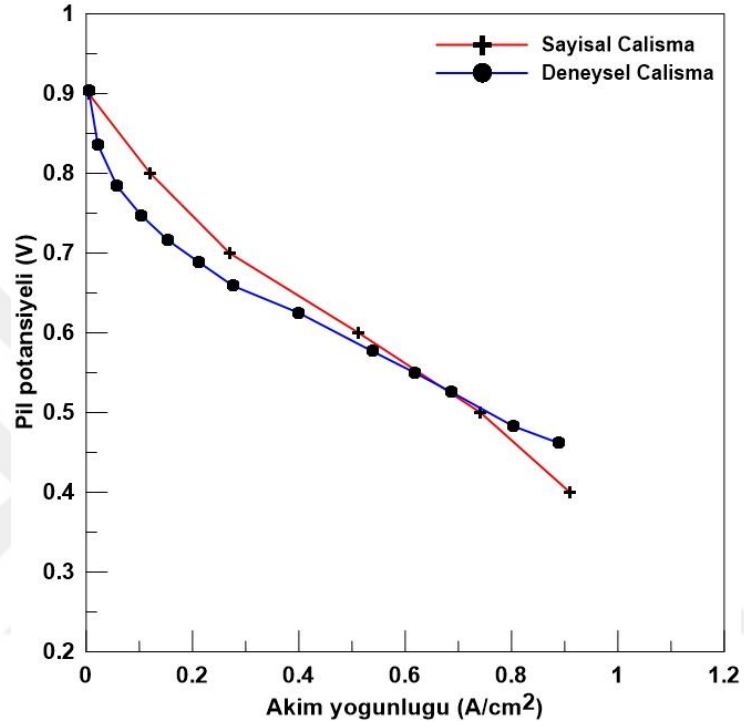
Şekil 5.22.'de görüldüğü üzere katot tarafında gerçekleşen reaksiyonlar nedeniyle, gaz kanalı girişlerinden kanalların çıkışına doğru oksijen konsantrasyonu azalmaktadır.



Şekil 5.23. 3 hücreli yakıt pili yığımında x-z ekseninde su konsantrasyonunun dağılımı

Şekil 5.23.'de ise katot tarafında reaksiyonlar sonucunda oluşan suyun girişten çıkışa artış meydana getirdiği, anot tarafında ise aşırı bir değişim oluşturmadığı, membran katmanlarında ise istenen nemliliği sağladığı görülmektedir.

Deneysel çalışma sonrasında elde edilen yüksek akım ve güç yoğunluğu için Ansys-Fluent'te doğrulama analizleri yapılmıştır. 0,6 V potansiyel değerinde yakıt pilinden elde edilen akım yoğunluğu  $0,5123 \text{ A/cm}^2$  iken deneysel çalışmada elde edilen akım yoğunluğu değeri  $0,4776 \text{ A/cm}^2$ 'dir. Sayısal ve deneysel sonuçların kıyaslanması Şekil 5.24.'de verilmiştir.



Şekil 5.24. Model ve deneysel sonuçlardan elde edilen polarizasyon eğrisi

## BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu çalışma, PEM yakıt pillerinin performans artırılmasına katkıda bulunulmasına yönelik bir çalışmadır. Yakıt pillerinde en kritik problemlerden biri su baskını olayıdır. Su baskını ise uygun bir su yönetimi ile engellenebilir. Bu amaçla tezde polimer kompozit bipolar plakaların reaktan gazlarının akışının gerçekleştiği yüzeylerin kaplanması ile su baskını olayı incelenerek performansı en yüksek seviyede tutacak uygun malzeme belirlenmiştir.

Deneysel çalışmanın 1. aşaması olan kaplama işlemlerinde önce hidrofilik özellikte  $\text{SiO}_2$ , sonra da hidrofobik özellikte PTFE akış kanallarına PVD yöntemi ile kaplanmıştır. 2. aşamada önce kaplamasız plakaların montaj işlemleri tamamlanmış, ardından da pil testlerine geçilmiştir. Yakıt pilinin tek bir hücre yerine 3 hücreli yığın şeklinde de incelenmesinin sebebi, su baskınıyla tıkanan kanallardaki reaktan gazların diğer hücrelere geçemeyecek olması ve bunun da yüksek kapasiteli sistemlerde (örneğin 25 yığın şeklinde 1 kW lık güç üretim sistemi) pil performansında ciddi düşüşler meydana getirmesidir. Her 3 tek pil kıyaslandığında en yüksek akım değerinin dolayısı ile güç değerinin en uygun su yönetimini gerçekleştiren hidrofobik kaplamalı pilde olduğu görülmüştür.

Bir hücreli testlerden sonra üç hücreli pil yığınlarının montaj işlemlerinin ardından testleri yapılmıştır. Bu testlerde hidrofilik karakterdeki pil yığnında akış kanallarının aşırı tıkanmasından dolayı gerçekleşen ani düşüşler sebebiyle herhangi voltaj ve akım değerleri ölçülemedi. Dolayısıyla diğer pil yığınlarında nemli besleme yapılmışken, hidrofilik pil yığnında önce %60 nemli, sonra da %0 nemli (kuru gaz) beslemesi ile testler gerçekleştirilmiştir. Burada yine %60 nemli beslemede düşüşler daha yatay bir şekilde oluşmuş, kuru beslemede ise belli bir süre sonunda sistem stabil hale gelmiş akım ve voltaj değerleri okunabilmiştir. PEM yakıt pili yığını

testlerinde de en yüksek akım ve güç yoğunluğu değerleri hidrofobik özellikteki PTFE kaplamalı plakalarda elde edilmiştir.

Deney tasarımı ve optimizasyon çalışmasında, yapılan kıyaslama testleri sonucunda en yüksek pil performansı elde edilen hidrofobik pil yığını kullanılmıştır. Deney tasarımı programı olan Design Expert(deneme sürümü) tarafından oluşturulan toplam 25 deney sonucunda pil sıcaklığı, nemlendirme sıcaklığı, H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> debilerinin güç yoğunluğuna etkisi incelenmiştir. Güç yoğunluğunu maksimum H<sub>2</sub> debisini minimum tutularak yapılan optimizasyon çalışmasında en uygun değerler pil sıcaklığı 57,826°C, nemlendirme sıcaklığı 56,151°C ve oksijen debisi 1,587 L/dk. işletme şartlarında 432,398 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir.

Ölü-uç yöntemi en yüksek pil yığını performansını elde ettiğimiz hidrofobik pil yığnında hem anot çıkışına hem de katot çıkışına uygulanmıştır. Bu yöntem uygulanarak kuru beslemede 60°C pil sıcaklığı ve 1,29/1,1 L/dk. H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> debilerinde 1,8 V değerinde elde edilen akım değeri 29,969 A elde edilmiştir. Aynı işletme şartlarında ancak nemli besleme elde edilen akım değerine 32,070 A'dir. Yani burada ölü-uç yöntemini kuru besleme yaparak uygulandığında sürekli akış yöntemindeki nemli besleme ile hemen hemen aynı sonuçlar elde edildiği, kuru beslemede gerekli membran nemliliği ölü-uç yöntemi kullanarak sağlanması ile yeterli olduğu görülmüştür.

Sayısal çalışma kısmında deneylerden ve optimizasyon çalışmasında elde edilen en yüksek işletme şartlarında doğrulama yapılmıştır. Oluşturulan 3 boyutlu tek pil modeli deneysel çalışma ile yaklaşık %7,26 hata ile kıyaslanmıştır.

Bu tezde uygun pil tasarımı için kanalların akış özelliklerinin, polimer kompozit plakaları istenen özellikte yeniden üretmek yerine maliyet açısından daha ucuz bir yöntem olan kaplama ile değiştirilmesi suretiyle işletme parametrelerinin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Pil performansını geliştirmek için yapılan öneriler şu şekildedir:

- Bu tezde optimizasyon çalışması deneysel olarak işletme parametrelerinden olan sıcaklık, nem ve reaktan gazlarının debilerinin değiştirilmesi ile yapılmıştır. Tasarım parametrelerinin optimizasyon çalışmaları hesaplamalı akışkanlar dinamiği kullanarak yapılabilir ve ardından seçilen en uygun geometriye sahip pilin üretimi gerçekleştirilerek deneysel çalışması ile kıyaslanabilir.
- Optimizasyonu gerçekleştirilebilecek tasarım parametreleri kanal geometrisi, ısı geçişinin ve dirençlerin performansı oldukça etkilediği son plaka (hardware) ve reaktan gazlarının dağıtımlarının gerçekleştiği manifold olabilir.
- Analizler Ansys-Fluent ile yapılmıştır diğer analiz programları ile aynı şartlarda çözümler yapılarak sonuçlar kıyaslanabilir.
- Bir hücre ve üç hücreli pil yığınını testleri yapılmıştır. Deneysel olarak hidrofilik yapıdaki SiO<sub>2</sub> kaplamalı PEM yakıt pilinde tek hücrede sonuç alınmışken, üç hücrede su baskınlarına sebep olduğu için herhangi akım değerleri ölçülememiştir. Yani hücre sayısının artması su yönetimini hidrofilik şartlarda olumsuz etkilemiştir. Bu sebeple hücre sayısı arttırılarak bu tezde yapılan üç hücreli yığın performansları ile kıyaslanabilir.
- Aynı işletme ve tasarım şartlarındaki farklı aktif alana veya aynı aktif alana ancak farklı hücre sayısına sahip pil yığınları ile su yönetimi ve performans kıyaslamaları yapılabilir.
- Ölü-uç yöntemi anot tarafına farklı sürelerde uygulanarak optimizasyon çalışması yapılarak, açılıp kapanma sürelerinin performansa ve su yönetimine etkisi incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- ANSYS Inc. 2014. Fuel Cell Modules Manual, 1-94.
- Asghari, S., Shahsamandi, M. H., Ashraf Khorasani, M.R. 2010. Design and manufacturing of end plates of a 5 kW PEM fuel cell. *Int J Hydrogen Energ.*, 35(17): 922-927.
- Asri, NF., Husaini, T., Sulong, A.B., Majlan, E.H., Daud, W.R.W. 2017. Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC: A review. *Int J Hydrogen Energ.*, 42(14): 9135-9148.
- Ay, F., Arslan, M.A. 2010. PEM tipi yakıt hücreleri için Grafit-Polimer kompozit bipolar plaka geliştirilmesi, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(2): 73-79.
- Barbir, F. 2005. PEM fuel cells: theory and practice, Elsevier Academic Press, 1-436.
- Bates, A., Hwang, S., Mukherjee, S., Lee, S.C., Kwon, O., Cho, G.H., Park, S. 2013. Simulation of an innovative polymer electrolyte membrane fuel cell design for self-control thermal management. *Int J Hydrogen Energ.*, 38(20): 8422-8436.
- Bernardi, D.M., Verbrugge, M.W. 1992. A Mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *J Electrochem Soc.*, 139(9): 2477-2491.
- Besra, L., Liu, M. 2007. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, 52 (1): 1-61.
- Bhadra Rao Koruprolu, V., Sreenivasulu, B., Govinda Rao, B., Dharma Rao, V., Naidu, S.V. 2015. Effect of operating parameters on the performance of PEM fuel cell with various flow field geometries-A theoretical study. *International Journal of Engineering Science & Advanced Technology*, 5(2): 102-111.
- Brett, D.J.L., Brandon, N.P. 2006. Review of materials and characterization methods for polymer electrolyte fuel cell flow-field plates. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, 4(1): 29-44.
- Carpanese, M.P., Barbucci, A., Canu, G., Viviani, M. 2015. BaCe<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>2.925</sub> dense layer by wet powder spraying as electrolyte for SOFC/SOEC applications. *Solid State Ionics*, 269: 80-85.
- Chisholm, G., Kitson, P.J., Kirkaldy, N.D., Bloor, L.G., Cronin, L. 2014. 3D printed flow plates for the electrolysis of water: an economic and adaptable approach to device manufacture. *Energy Environ. Sci.*, 7(9): 3026-3032.



- Chung, C.Y., Chen, S.K, Chiu, P.J., Chang, M.H., Hung, T.T., Ko ,T.H. 2008. Carbon film-coated 304 stainless steel as PEMFC bipolar plate. *J Power Sources*, 176(1): 276-281.
- Cho, E.A., Jeon, U.S., Hong, S.A., Oh, I.H., Kang, S.G. 2005. Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates. *J Power Sources*, 142(1–2): 177-183.
- Cui, W., Zhang,Z., Song, R., Wang, P. 2018. Ultrasonic assisted pulse electrodeposited Ni-doped TiN coatings. *Ceramics International*, 44(12): 14767-14773.
- Dutta, S., Shimpalee, S., Van Zee, J.B. 2001. Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44(11): 2029-2042.
- Dur, E., Cora, Ö.N. ,Koç, M. 2011. Experimental investigations on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEMFC. *Int J Hydrogen Energ.*, 36(12): 7162-7173.
- EG&G Technical Services Inc. 2004. *Fuel Cell Handbook*, Science Applications International Corporation, 1-427.
- Feng, K., Cai, X., Sun, H., Li, Z., Chu, P.K. 2010. Carbon coated stainless steel bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Diamond and Related Materials*, 19(11): 1354-1361.
- Fu, Y., Hou, M., Xu, H., Hou, Z., Ming, P., Shao, Z., Yi, B. 2008. Ag–polytetrafluoroethylene composite coating on stainless steel as bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*, 182(2): 580-584.
- Fu, Y., Lin, G., Hou, M., Wu, B., Shao, Z., Yi, Y. 2009. Carbon-based films coated 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energ.*, 34(1): 405-409.
- Gevorkian, P. 2007. *Sustainable energy systems engineering*. Mc Graw Hill, USA,233-234.
- Gomes, D.J.C., Souza, N.C., Silva, J.R. 2013. Using a monocular optical microscope to assemble a wetting contact angle analyser. *Measurement*, 46(9): 3623-3627.
- Gomez, A., Raj, A., Sasmito, A.P., Shamim, T. 2014. Effect of operating parameters on the transient performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack with a dead-end anode. *Applied Energy*, 130: 692-701.
- Gurau, V., Liu, H., Kakac, S. 1998. Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells. *American Institute of Chemical Engineers*, 44(11): 2410-2422.
- Hakenjos, A., Muenter, H., Wittstadt, U., Hebling, C. 2004. A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding. *J Power Sources*, 131(1-2): 213-216.
- Hasran, U.A., Kamarudin, S.K., Daud, W.R.W., Majlis, B.Y., Mohamad A.B., Kadhum, A.A.H. , Ahmad,M.M. 2013. Optimization of hot pressing parameters

- in membrane electrode assembly fabrication by response surface method. *Int J Hydrogen Energ.*, 38(22): 9484-9493.
- Heidary, H., Kermani, M.J., Dabir, B. 2016. Influences of bipolar plate channel blockages on PEM fuel cell performances. *Energ Convers Manage.*, 124: 51-60.
- Hsieh, S.S., Her, B.S., Huang, Y.J. 2011. Effect of pressure drop in different flow fields on water accumulation and current distribution for a micro PEM fuel cell. *Energ Convers Manage.*, 52(2): 975-982.
- Hussaini, I.S., Wang, C.Y. 2009. Visualization and quantification of cathode channel flooding in PEM fuel cells. *J Power Sources*, 187(2): 444-451.
- İkiz, F., Püskülcü, H., Eren, Ş. 2000. İstatistiğe Giriş, Barış Yayınları, 1-548.
- Jayakumar, K., Pandiyan, S., Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K.S. 2006. Cost-benefit analysis of commercial bipolar plates for PEMFC's. *J Power Sources*, 161(1): 454-459.
- Jang, J.H., Yan, W.M., Chiu, H.C., Lui, J.Y. 2015. Dynamic cell performance of kW-grade proton exchange membrane fuel cell stack with dead-ended anode. *Applied Energy*, 142: 108-114.
- Jian, Q.F., Ma, G.G., Qiu, X.L. 2014. Influences of gas relative humidity on the temperature of membrane in PEMFC with interdigitated flow field. *Renewable Energy*, 62: 129-136.
- Jung, G.B., Sun, L.M., Jao, T.C., Hunag, B.W., Liu, Y.H. 2012. Hydrophobic PTFE-coated serpentine flow fields with ladder-structure for fuel cell application. *Int J Hydrogen Energ.*, 37(20): 15820-15826.
- Kanani, H., Shams, M., Hasheminasad, M., Bozorgnezhad, A. 2015. Model development and optimization of operating conditions to maximize PEMFC performance by response surface methodology. *Energ Convers Manage.*, 93: 9-22.
- Khazaei, I., Mohammadiun, M. 2013. Numerical investigation of channel geometry on the performance of a PEM fuel cell. *Int J Appl Mech Eng*, 18(1): 85-98.
- Khazaei, I., Sabadban, H. 2016. Effect of humidity content and direction of the flow of reactant gases on water management in the 4-serpentine and 1-serpentine flow channel in a PEM (proton exchange membrane) fuel cell. *Energy*, 101: 252-265.
- Kim, D.J., Jo, M.J., Nam, S.Y. 2015. A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 36-52.
- Kinamoto, T., Nagano, K., Tsumura, T., Toyoda, M. 2010. Thermal and electrochemical durability of carbonaceous composites used as a bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*, 195(19): 6473-6477.
- Koç, B., Ertekin, F.K. 2009. Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. *Gıda Dergisi*, 35(1): 1-8.

- Kumagai, M., Myung, S.T., Asaishi, A., Sun, Y.K., Yashiro, H. 2008. Nanosized TiN-SBR hybrid coating of stainless steel as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 54(2): 574-581.
- Kumar, S., Sahare, P.D., Kumar, S. 2018. Optimization of the CVD parameters for ZnO nanorods growth: Its photoluminescence and field emission properties. *Materials Research Bulletin*, 105: 237-245.
- Lee, H.Y., Lee, S.H., Kim, J.H., Kim, M.C., Wee, D.M. 2008. Thermally nitrided Cu-5.3Cr alloy for application as metallic separators in PEMFCs. *Int J Hydrogen Energ.*, 33(15): 4171-4177.
- Lee, Y.B., Lee, C.H., Lim, D.S. 2009. The electrical and corrosion properties of carbon nanotube coated 304 stainless steel/polymer composite as PEM fuel cell bipolar plates. *Int J Hydrogen Energ.*, 34(24): 9781-9787.
- Lee, Y.B., Lee, C.H., Kim, K.M., Lim, D.S. 2011. Preparation and properties on the graphite/polypropylene composite bipolar plates with a 304 stainless steel by compression molding for PEM fuel cell. *Int J Hydrogen Energ.*, 36(13): 7621-7627.
- Li, H., Tang, Y., Wang, Z., Shi, Z., Wu, S., Song, D., Zhang, J., Fatih, K., Zhang, J., Wang, H., Liu, Z., Abouatallah, R., Mazzab, A. 2008. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*, 178(1): 103-117.
- Lim, J.W., Kim, M., Lee, D.G. 2014. Conductive particles embedded carbon composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *Composite Structures*, 108: 757-766.
- Lin, K., Li, X., Sun, Y., Luo, X., Dong, H. 2014. Active screen plasma nitriding of 316 stainless steel for the application of bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energ.*, 39(36): 21470-21479.
- Liu, B., Wei, M.Y., Ma, G.J., Zhang, W., Wu, C.W. 2016. Stepwise optimization of endplate of fuel cell stack assembled by steel belts. *Int J Hydrogen Energ.*, 41(4): 2911-2918.
- Liu, C., Bi, Q., Leyland, A., Matthews, A. 2003. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour. *Corrosion Science*, 45(6): 1257-1273.
- Liu, X., Trabold, T.A. 2018. Non-active area water mitigation in PEM fuel cells via bipolar plate surface energy modification. *Int J Hydrogen Energ.*, 43(2): 908-920.
- Lobato, J., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., Pinar, F.J., Mena, E., Úbeda, D. 2010. Three-dimensional model of a 50 cm<sup>2</sup> high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence. *Int J Hydrogen Energ.*, 35(11): 5510-5520.
- Lu, Z., Rath, C., Zhang, G., Kandlikar, S.G. 2011. Water management studies in PEM fuel cells, part IV: Effects of channel surface wettability, geometry and

- orientation on the two-phase flow in parallel gas channels. *Int J Hydrogen Energ.*, 36(16): 9864-9875.
- Maslan, N.H., Gau, M.M, Masdar, M.S., Rosli, M.I. 2016. Simulation of porosity and PTFE content in gas diffusion layer on proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Engineering Science and Technology*, 11(1): 85-95.
- Mawdsley, J.R., Carter, J.D., Wang, X., Niyogi, S., Fan, C.Q., Koc, R., Osterhout, G. 2013. Composite-coated aluminum bipolar plates for PEM fuel cells. *J Power Sources*, 231: 106-112.
- Meng, H. 2006. A three-dimensional PEM fuel cell model with consistent treatment of water transport in MEA. *J Power Sources*, 162(1): 426-435.
- Muthukumar, M., Karthikeyan, P. 2016. Effect of different cross-sections of single flow channel on the performance of PEM fuel cell. *Int J Adv Eng Tech.*, 7(2): 302-305.
- Myung, S.T., Kumagai, M., Asaishi, R., Sun, Y.K., Yashiro, H. 2008. Nanoparticle TiN-coated type 310S stainless steel as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 10(3): 480-484.
- Nasa Glenn Research Center. A Comparison of Flow-Through Versus Non-Flow-Through Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems for NASA's Exploration Missions. <http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20100023189>, Son erişim tarihi: 04 Eylül 2015.
- Nguyen, T., White, R. 1993. A water and heat management model for proton exchange-membrane fuel cells. *J Electrochem Soc.*, 140(8): 2178-2186.
- Nowak, A.P., Salgueroa T.T., Kirbya, K.W., Zhong, F., Blunk, R.H.J. 2012. A conductive and hydrophilic bipolar plate coating for enhanced proton exchange membrane fuel cell performance and water management. *J Power Sources*, 210: 138-145.
- Oh, M.H., Yoon, Y.S., Park, S.G. 2004. The electrical and physical properties of alternative material bipolar plate for PEM fuel cell system. *Electrochimica Acta*, 50(2-3): 777-780.
- Okur, O., İyigün, Karadağ, Ç., Boyacı, San, F.G., Okumuş, E., Behmenyar, G. 2013. Optimization of parameters for hot-pressing manufacture of membrane electrode assembly for PEM (polymer electrolyte membrane fuel cells) fuel cell. *Energy*, 57: 574-580.
- Orsi, A., Kongstein, O.E., Hamilton, P.J., Oedegaard, A., Svenum, I.H., Cooke, K. 2015. An investigation of the typical corrosion parameters used to test polymer electrolyte fuel cell bipolar plate coatings, with titanium nitride coated stainless steel as a case study. *Journal of Power Sources*, 285: 530-537.
- Owejan, J.P., Trabold, T.A., Jacobson, D.L., Arif, M., Kandlikar, S.G. 2007. Effects of flow field and diffusion layer properties on water accumulation in a PEM fuel cell. *Int J Hydrogen Energ.*, 32(17): 4489-4502.
- Pei, F., Yuan, H., Zhang, T., Zhou, Z. 2013. A Study on PEMFC performance and faults diagnosis using FLUENT 3D models. *Procedia Engineering*, 61: 370-375.

- Quan, P., Lai, M.C. 2007. Numerical study of water management in the air flow channel of a PEM fuel cell cathode. *J Power Sources*, 164(1): 222-237.
- Roshandel, R., Arbabi, F., Moghaddam, G.K. 2012. Simulation of an innovative flow-field design based on a bio inspired pattern for PEM fuel cells. *Renewable Energy*, 41: 86-95.
- Salva, J.A., Iranzo, A., Rosa, F., Tapia, E., Lopez, E., Isorna, F. 2016. Optimization of a PEM fuel cell operating conditions: Obtaining the maximum performance polarization curve. *Int J Hydrogen Energ.*, 41(43): 19713-19723.
- San, F.G.B., Gulsac, I.I. 2013. Effect of surface wettability of polymer composite bipolar plates on polymer electrolyte membrane fuel cell performances. *Int J Hydrogen Energy*, 38(10): 4089-4098.
- San, F.G.B., Gulsac, I.I., Okur, O. 2013. Analysis of the polymer composite bipolar plate properties on the performance of PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cells) by RSM (response surface methodology). *Energy*, 55: 1067-1075.
- Scholta, J., Escher, G., Zhang, W., Küppers, L., Jörissen, L., Lehnert, W. 2006. Investigation on the influence of channel geometries on PEMFC performance. *J Power Sources*, 155(1): 66-71.
- Schüller, E., Vassen, R., Stöver, D. 2002. Thin electrolyte layers for SOFC via wet powder spraying(WPS). *Advanced Engineering Materials*, 4(9): 659-662.
- Shimpalee, D., Lilavivat, V., McCrabb, H., Khunatorn, Y., Lee, H.K., Lee, W.K., Weidner, J.W. 2016. Investigation of bipolar plate materials for proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energ.*, 41(31): 13688-13696.
- Shimpalee, S., Beuscher, U., Van Zee, J.W. 2007. Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance. *Electrochimica Acta*, 52(24): 6748-6754.
- Shimpalee, S., Van Zee, J.W. 2007. Numerical studies on rib & channel dimension of flow-field on PEMFC performance. *Int J Hydrogen Energ.*, 32(7): 842-856.
- Show, Y. 2007. Electrically conductive amorphous carbon coating on metal bipolar plates for PEFC. *Surface & Coatings Technology*, 202(4-7): 1252-1255.
- Siegel, C. 2008. Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells. *Energy*, 33(9): 1331-1352.
- Silva, V.B., Rouboa, A. 2012. Optimizing the DMFC operating conditions using a response surface method. *Appl Math Comput.*, 218(12): 6733-6743.
- Spornjak, D., Prasad, A.K., Advani, S.G. 2010. In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single-serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources*, 195(11): 3553-3568.
- Spiegel, C. 2008. *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB*. Elsevier Inc., 1-454.
- Springer, T.E., Zawodzinski, T.A., Gottesfeld, S. 1991. Polymer electrolyte fuel cell model. *J Electrochem Soc.*, 138(8): 2334-2342.

- Sreenivasulu, B., Naidu, S.V., Rao, V.D., Vasu, G. 2012. A theoretical simulation of a PEM fuel cell with 4-serpentine flow channel. *International Journal of Computational*, 2(1): 97-106.
- Tafaoli-Masoule, M., Shakeri, M., Esmaili, Q., Bahrami, A. 2011. PEM Fuel Cell Modeling and Pressure Investigation Energy Sources Part A, 33(24): 2291-2302.
- Taniguchi, A., Yasuda, K. 2005. Highly water-proof coating of gas flow channels by plasma polymerization for PEM fuel cells. *J Power Sources*, 141(1): 8-12.
- Tiana, R., Suna, J., Wang, J. 2008. Study on behavior of plasma nitrided 316L in PEMFC working conditions. *Int J Hydrogen Energ.*, 33(24): 7507-7512.
- Tsai, S.Y., Bai, C.Y., Lin, C.H., Shi, G.N., Hou, K.H., Liu, Y.M., Ger, M.D. 2012. The characteristics and performance of electroless nickel and immersion Au plated aluminum alloy bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources*, 214: 51-58.
- Turan, C., Cora, O.N., Koc, M. 2012. Contact resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEM fuel cells e investigations on the effect of manufacturing. *Int J Hydrogen Energ.*, 37(23): 18187-18204.
- Wahdame, B., Candusso, D., François, X., Harel, F., Kauffmann, J.M., Coquery, G. 2009. Design of experiment techniques for fuel cell characterisation and development. *Int J Hydrogen Energ.*, 34(2): 967-980.
- Wang, Y., Northwood, D.O. 2007. An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells. *J Power Sources*, 165(1): 293-298.
- Wang, Y., Northwood, D.O. 2007. An investigation of the electrochemical properties of PVD TiN-coated SS410 in simulated PEM fuel cell environments. *Int J Hydrogen Energ.*, 32(7): 895-902.
- Wang, Y., Shakhshir, S.A., Li, X., Chen, P. 2012. Superhydrophobic flow channel surface and its impact on PEM fuel cell performance. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9(3): 225-236.
- Wang, Z.H., Wang, C.Y., Chen, K.S. 2001. Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 94(1): 40-50.
- Wei, Y., Zhu, H. 2011. Model and simulation of proton exchange membrane fuel cell performance at different porosity of diffusion layer. *International Journal of Modern Education and Computer Science*, 3(2): 22-28.
- Weng, F.B., Jou, B.S., Su, A., Chan, S.H., Chi, P.H. 2007. Design, fabrication and performance analysis of a 200W PEM fuel cell short stack. *J Power Sources*, 171(1): 179-185.
- Wöhr, M., Bolwin, K., Schnurnberger, W., Fischer, M., Neubrand, W., Eigenberger, G. 1998. Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation. *Int J Hydrogen Energ.*, 23(3): 213-218.
- Yi, J.S., Yang, J.D., King, C. 2004. Water management along the flow channels of PEM fuel cells. *American Institute of Chemical Engineers*, 50(10): 2594-2603.

Zhang, L., Li, M., Song, X., Guo, T., Zhu, Z., Ji, W., Wang, H. 2014. Preparation of half-cell by bi-layer wet powder spraying and tape casting for anode-supported SOFCs. *Journal of Alloys and Compounds*, 586: 10-15.



## ÖZGEÇMİŞ

Elif Eker Kahveci, 23.03.1987'da Adapazarı/Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2005 yılında Figen Sakallıoğlu Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2005 yılında başladığı Selçuk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nü 2009 yılında bitirdi. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2012 yılında makine yüksek mühendisi olarak mezun olduktan sonra doktora eğitimine yine Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Bölümü'nde devam etti. 2011 yılından beri Sakarya Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.