KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GAZ DİFÜZYON TABAKALARINDA TERMAL İLETKENLİK KATSAYISI TAYİNİ VE PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT PİLİNİN İZOTERMAL OLMAYAN MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ANIL CAN TÜRKMEN

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GAZ DİFÜZYON TABAKALARINDA TERMAL İLETKENLİK KATSAYISI TAYİNİ VE PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT PİLİNİN İZOTERMAL OLMAYAN MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ANIL CAN TÜRKMEN

Doç. Dr. Cenk Çelik
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin Akay
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Doç. Dr. Hüseyin Pehlivan
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 05.07.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yakıt pili teknolojileri gelecek vaad eden ancak geliştirilmesi gereken teknolojilerden olmasına rağmen, bugüne kadar bu teknoloji tam anlamıyla ticarileşerek yaygınlaşma imkânı bulamamıştır. Bu duruma yakıt pili teknolojisinin özellikle geliştirilme aşamasının oldukça maliyetli olduğu gösterilebilir. Bu sebeple yapılacak doğru modelleme çalışmaları bu teknolojinin ilerlemesi bakımından oldukça önem arz etmektedir. Bu çalışma kapsamında, yakıt pili modellemesi yapılarak yüksek doğruluk oranlarına ulaşılmış ve performansı etkileyen parametrelerin etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamı yalnızca modelleme ile sınırlı tutulmamış ve yakıt pili konusunda bilinmesi gereken olayların tamamına değinilerek rehber niteliği kazandırılmıştır.

Tez çalışmamın her aşamasında bana zaman ayıran, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, yol gösteren ve bana çalışma disiplini katan değerli hocam/danışmanım Doç. Dr. Cenk ÇELİK'e teşekkür ederim.

Beni ekiplerine kabul ederek, teorik ve pratik olarak gelişmemi sağlayan, başta Doç. Dr. Fatma Gül BOYACI SAN ve Doç. Dr. Emin OKUMUŞ olmak üzere, TÜBİTAK MAM - Yakıt Pili Grubu'na teşekkür ederim.

Beni ülkesine davet ederek, laboratuvarlarını açan, tecrübelerini paylaşmaktan hiçbir beis görmeden, sorduğum her soruya, yol gösteren cevaplar vererek bu çalışmanın ilerleyip, bu noktaya gelmesinde büyük katkı sahibi olan, Lund Üniversitesi/İsveç Enerji Bilimleri Bölüm Başkanı Prof. Dr. Bengt SUNDEN'e teşekkürü bir borç bilirim. İsveç'te bulunduğum süre zarfında, hem akademik hem de günlük hayatla ilgili, özellikle deneyler esnasında benimle bol bol beyin fırtınası yapan, dostum, Dr. Mayken ESPINOZA'ya ve kendisi ile uzun aralıklarla, kısa süreli çok verimli tartışmalar yaptığımız, Doç. Dr. Martin ANDERSSON'a teşekkür ederim.

Tez yazımında bana fiziken destek olan, sevgili dostum, Başak TEMEL'e, ne zaman bir karar aşamasında olsam, hiç tereddütsüz bana zaman ayırarak, doğru kararları vermemi sağlayan Melih Batın YILDIZ'a, tam çalışma düğümlenmişken bana sonuca gitme azmi veren İsveç yadigârı dostlarım, Umut Can ADISÖNMEZ ile Setenay MUTLU ADISÖNMEZ çiftine ve Özkan GÜNGÖR'e, detaylı gözden geçirmeleri ile İpek ÇAĞLAYAN'a ayrıca teşekkür ederim.

Bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2017/100 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Yaşamım boyunca benim geleceğim ve mutluluğum adına, maddi ve manevi hiçbir fedakârlıktan kaçınmadan, beni en iyi şekilde yetiştiren, sevgi, saygı ve hoşgörüyü öğreten aileme en içten şekilde teşekkür ederim.

Mayıs – 2018 Anıl Can TÜRKMEN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xi
ÖZET xv
ABSTRACT xvi
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 2
1.1. Amaç ve Hedef 2
1.2. Taslak 3
1.3. Yakıt Pili Tarihçesi 3
1.4. Yakıt Pili Çeşitleri 5
1.4.1. Proton değişim membranlı yakıt pili (PEMYP) 6
1.4.2. Alkalin yakıt pili (AYP) 7
1.4.3. Fosforik asit yakıt pili (FAYP) 8
1.4.4. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP) 8
1.4.5. Katı oksit yakıt pili (KOYP) 9
1.4.6. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) 10
1.5. Kullanım Alanları 11
1.5.1. Otomotiv uygulamaları 12
1.5.2. Sabit güç uygulamaları 16
1.5.3. Taşınabilir güç uygulamaları 18
1.6. Literatür İncelemesi 20
1.6.1. Genel literatür 20
1.6.2. Fiziksel parametrelerin etkisi üzerine çalışmalar 23
1.7. Yakıt Pili Teknolojisinin Gelişimi Önündeki Engeller 25
1.7.1. Maliyet azaltmaları 26
1.7.2. Sistem entegrasyonu 27
1.7.3. Güvenilirlik 32
1.7.4. Teknik sorunlar 33
1.7.4.1. Yakıt 33
1.7.4.2. Teknolojik gelişmeler 34
1.7.4.3. Hükümetlerin girişimleri 36
2. PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT PİLLERİNİN YAPISI VE FİZİKSEL OLAYLAR 40
2.1. PEM Yakıt Pili Elemanları 40
2.1.1. PEMYP yapısı 40
2.2. İki Kutuplu Levhalar 41
2.3. Membran Elektrod Montajı 43
2.3.1. Elektrotlar 43
2.3.2. Zar 45

3. YAKIT PİLLERİNİN MODELLENMESİ 47
3.1. Yakıt Pilinin Modellenmesi Gereksinimi 47
3.2. Modelleme Ve Simülasyonun Avantajları 48
3.3. Karmaşık Sistem Modelleme Yöntemleri 49
3.3.1. Davranış betimlemesi 49
3.3.2. Davranış açıklamaları 50
3.4. Modelleme Hedefleri 51
3.4.1. Bilimsel anlayış 51
3.4.2. Teknolojik gelişme 52
3.4.3. Sistem kontrolü 53
3.5. Yakıt Pili Modellemesinde Yaklaşımlar 54
3.5.1. Alan boyutu: 0D, 1D, 2D, 3D 54
3.5.2. Zamansal davranış: statik veya dinamik 56
3.5.3. Tür: analitik, yarı ampirik, ampirik 56
3.5.4. Model alanlar: yığın, tek hücreli, bireysel katman 57
3.5.5. Model içerisindeki olaylar 58
3.5.5.1. Alanlar: elektrik (elektrokimyasal), akışkan, termal 58
3.5.5.2. Bireysel katman fenomeni 58
3.5.5.3. Elektriksel olayların modellenmesi 59
3.5.5.4. Termal alan modellenmesi 67
3.5.5.5.Akış bölgesinin modellenmesi 72
3.5.6. Tek hücre modellemesi 91
3.5.6.1.Elektriksel bölge 91
3.5.6.2.Akış bölgesi 100
3.5.7. Yığın modellemesi 101
3.5.7.1.Elektriksel bölge 101
3.5.7.2.Akış bölgesi 102
3.5.7.3.Termal bölge 104
4. GAZ DİFÜZYON TABAKALARINDA ISI TRANSFER KATSAYISI TAYİNİ 108
4.1. Giriş 108
4.2. Gaz Difüzyon Tabakasının Isı Transfer Katsayısının Belirlenmesi 114
5. PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT PİLİNİN MODELLENMESİ 117
5.1. Giriş 117
5.2.1. Geçerli denklemler ve denge bağıntıları 118
5.2.1.1. Kütlenin korunumu 118
5.2.1.2. Momentumun korunması 118
5.2.1.3. Maddenin korunumu 119
5.2.1.4. Yükün korunumu 120
5.2.1.5. Enerjinin korunumu 120
5.3. Sayısal Simülasyon 121
5.3.1. Sınır şartları ve kabuller 121
5.3.2. Sayısal sonuçlar 124
5.3.2.1. Sonuçların doğrulanması 124
5.3.2.2. Ağ bağımsızlığı 125
5.3.2.3. Kanal uzunluğu 126
5.3.2.4. Kanal derinliği 133
5.3.2.5. Kanal genişliği 139

5.3.2.6. Kanallar arası mesafe (destek genişliği) 145
5.3.2.7. Gaz difüzyon tabakası kalınlığı 151
5.3.2.8. Katalizör tabakası kalınlığı 157
5.3.2.9. Membran kalınlığı..... 163
5.3.2.10. Gaz difüzyon tabakası porozitesi..... 169
5.3.2.11. Anot tarafında beslenen yakıtın kısmi kütlesi..... 175
5.3.2.12. Katot tarafında nemlendirme 181
5.3.2.13. Anot tarafı besleme debisi 186
5.3.2.14. Katot tarafı besleme debisi 193
5.3.2.15. Anot tarafı katalizörünün aktif yüzey alanı 199
5.3.2.16. Katot tarafı katalizörünün aktif yüzey alanı 205
5.3.2.17. Anot tarafı çıkış basıncı 211
5.3.2.18. Katot çıkış basıncı..... 217
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 223
KAYNAKLAR 226
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 248
ÖZGEÇMİŞ 249

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yakıt pili reaksiyon ve süreçlerinin özeti 11
Şekil 1.2. Yakıt hücrelerinin ve içten yanmalı motorların verimliliğinin karşılaştırılması 14
Şekil 1.3. 10 yıllık süreçte yakıt hücresi maliyet taşıma yolu..... 27
Şekil 1.4. M-C Power'ın erimiş karbonat yakıt pili güç tesisi, San Diego/Kaliforniya 28
Şekil 1.5. Hidrojen üretim tesisi..... 29
Şekil 1.6. Sunlines hidrojen dolum tesisi 30
Şekil 1.7. Bir yeraltı madeni lokomotifi 31
Şekil 1.8. Yakıt hücresi ile çalışan engelli insanlar için tasarlanmış bir araç 32
Şekil 1.9. ABD'de araçlar tarfından kullanılan petrol miktarı..... 37
Şekil 2.1. Yakıt pili temel ve yığın elemanlarının yapısı..... 41
Şekil 2.2. Anodik ve katodik üçlü temas bölgesi 45
Şekil 3.1. (Kara kutu) İnterpolasyon metodu: Deneysel noktalar interpolasyon yöntemiyle bir eğri oluşturur. Modelin eğrisi bütün deney noktalarından geçmelidir. 50
Şekil 3.2. Davranış açıklaması yaklaşımı 52
Şekil 3.3. Yarı bipolar levhanın elektrik eşdeğeri modeli..... 60
Şekil 3.4. Gaz difüzyon tabakasının elektrik eşdeğeri modeli 61
Şekil 4.1. AvCarb 2120 GDT'ye aiy sıcaklığa bağlı ısıl iletkenlik katsayısı değişimi 116
Şekil 4.2. Sigraget 34 BC GDT'ye ait sıcaklığa bağlı ısıl iletkenlik katsayısı değişimi 116
Şekil 5.1. Matematiksel modelin şematik gösterimi 117
Şekil 5.2. Deneysel ve modelin sonucu olan polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması 124
Şekil 5.3. Ağ bağımsızlığı..... 126
Şekil 5.4. Kanal uzunluğuna bağlı performans grafiği (Turuncu: 75mm, Mavi: 50mm, Gri: 25mm)..... 126
Şekil 5.5. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 25 mm, b: 50 mm, c: 75 mm) 128
Şekil 5.6. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 25 mm, b: 50 mm, c: 75 mm) 129
Şekil 5.7. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 25 mm, b: 50 mm, c: 75 mm) 130
Şekil 5.8. Sıcaklık dağılımı (a: 25 mm, b: 50 mm, c: 75 mm)..... 131
Şekil 5.9. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 25 mm, b: 50 mm, c: 75 mm) 132
Şekil 5.10. Kanal derinliğine bağlı performans grafiği (Mavi: 0,5mm, Turuncu: 1 mm, Gri: 1,5 mm)..... 133
Şekil 5.11. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c:

1,5 mm) 134
Şekil 5.12. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 135
Şekil 5.13. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 136
Şekil 5.14. Sıcaklık dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 137
Şekil 5.15. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 138
Şekil 5.16. Kanal genişliğine bağlı performans grafiği (Mavi: 1 mm, Turuncu: 1,5 mm, Gri: 0,5 mm) 139
Şekil 5.17. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 140
Şekil 5.18. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 141
Şekil 5.19. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 142
Şekil 5.20. Sıcaklık dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 143
Şekil 5.21. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 144
Şekil 5.22. Kanal genişliğine bağlı performans grafiği (Mavi: 1 mm, Turuncu: 1,5 mm, Gri: 0,5 mm) 145
Şekil 5.23. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 146
Şekil 5.24. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 147
Şekil 5.25. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 148
Şekil 5.26. Sıcaklık dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 149
Şekil 5.27. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm) 150
Şekil 5.28. Gaz difüzyon tabakası kalınlığına bağlı performans grafiği (Mavi: 0,300 mm, Turuncu: 0,380 mm, Gri: 0,220 mm) 151
Şekil 5.29. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,220 mm, b: 0,300 mm, c: 0,380 mm) 152
Şekil 5.30. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,220 mm, b: 0,300 mm, c: 0,380 mm) 153
Şekil 5.31. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,220 mm, b: 0,300 mm, c: 0,380 mm) 154
Şekil 5.32. Sıcaklık dağılımı (a: 0,220 mm, b: 0,300 mm, c: 0,380 mm) 155
Şekil 5.33. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,220 mm, b: 0,300 mm, c: 0,380 mm) 156
Şekil 5.34. Katalizör tabakası kalınlığına bağlı performans grafiği (Mavi: 0,015 mm, Turuncu: 0,020 mm, Gri: 0,010 mm) 157
Şekil 5.35. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,010 mm, b: 0,015 mm, c: 0,020 mm) 158

Şekil 5.36. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,010 mm, b: 0,015 mm, c: 0,020 mm) 159
Şekil 5.37. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,010 mm, b: 0,015mm, c: 0,020 mm) 160
Şekil 5.38. Sıcaklık dağılımı (a: 0,010 mm, b: 0,015mm, c: 0,020 mm) 161
Şekil 5.39. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,010 mm, b: 0,015mm, c: 0,020 mm) 162
Şekil 5.40. Membran kalınlığına bağlı performans grafiği (Mavi: 0,183 mm, Turuncu: 0,127 mm, Gri: 0,0508 mm) 163
Şekil 5.41. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,0508 mm, b: 0,127 mm, c: 0,138 mm) 164
Şekil 5.42. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,0508 mm, b: 0,127 mm, c: 0,138 mm) 165
Şekil 5.43. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,0508 mm, b: 0,127 mm, c: 0,138 mm) 166
Şekil 5.44. Sıcaklık dağılımı (a: 0,0508 mm, b: 0,127 mm, c: 0,138 mm) 167
Şekil 5.45. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,0508 mm, b: 0,127 mm, c: 0,138 mm) 168
Şekil 5.46. Gaz difüzyon tabakası porozitesine bağlı performans grafiği (Mavi: 0,5, Turuncu: 0,6, Gri: 0,4) 169
Şekil 5.47. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4, b: 0,5, c: 0,6) 170
Şekil 5.48. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4, b: 0,5, c: 0,6) 171
Şekil 5.49. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4, b: 0,5, c: 0,6) 172
Şekil 5.50. Sıcaklık dağılımı (a: 0,4, b: 0,5, c: 0,6) 173
Şekil 5.51. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,4, b: 0,5, c: 0,6) 174
Şekil 5.52. Anot tarafında beslenen yakıtın kısmi kütlesine bağlı performans grafiği (Mavi: 0,6, Turuncu: 0,7, Gri: 0,5) 175
Şekil 5.53. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5, b: 0,6, c: 0,7) 176
Şekil 5.54. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5, b: 0,6, c: 0,7) 177
Şekil 5.55. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5, b: 0,6, c: 0,7) 178
Şekil 5.56. Sıcaklık dağılımı (a: 0,5, b: 0,6, c: 0,7) 179
Şekil 5.57. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,5, b: 0,6, c: 0,7) 180
Şekil 5.58. Katot tarafında nemlendirme kısmi kütlesine bağlı performans grafiği (Mavi: 0,4, Turuncu: 0,3, Gri: 0,5) 181
Şekil 5.59. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,3, b: 0,4, c: 0,5) 182
Şekil 5.60. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,3, b: 0,4, c: 0,5) 183
Şekil 5.61. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,3, b: 0,4, c: 0,5) 184
Şekil 5.62. Sıcaklık dağılımı (a: 0,3, b: 0,4, c: 0,5) 185
Şekil 5.63. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,3, b: 0,4, c: 0,5) 186
Şekil 5.64. Anot tarafı besleme debisine bağlı performans grafiği (Mavi: 0,2 ml/d, Turuncu: 0,3 ml/d, Gri: 0,1 ml/d) 187
Şekil 5.65. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,1 ml/d, b: 0,2 ml/d, c: 0,3 ml/d) 188

Şekil 5.66. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,1 ml/d, b: 0,2 ml/d, c: 0,3 ml/d) 189
Şekil 5.67. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,1 ml/d, b: 0,2 ml/d, c: 0,3 ml/d) 190
Şekil 5.68. Sıcaklık dağılımı (a: 0,1 ml/d, b: 0,2 ml/d, c: 0,3 ml/d) 191
Şekil 5.69. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,1 ml/d, b: 0,2 ml/d, c: 0,3 ml/d) 192
Şekil 5.70. Katot tarafı besleme debisine bağlı performans grafiği (Mavi: 0,5 ml/d, Turuncu: 0,6 ml/d, Gri: 0,4 ml/d) 193
Şekil 5.71. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4 ml/d, b: 0,5 ml/d, c: 0,6 ml/d) 194
Şekil 5.72. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4 ml/d, b: 0,5 ml/d, c: 0,6 ml/d) 195
Şekil 5.73. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4 ml/d, b: 0,5 ml/d, c: 0,6 ml/d) 196
Şekil 5.74. Sıcaklık dağılımı (a: 0,4 ml/d, b: 0,5 ml/d, c: 0,6 ml/d) 197
Şekil 5.75. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,4 ml/d, b: 0,5 ml/d, c: 0,6 ml/d) 198
Şekil 5.76. Anot tarafı katalizörünün aktif yüzey alanina bağlı performans grafiği (Mavi: 10^5 1/m, Turuncu: 10^6 1/m, Gri: 10^4 1/m 199
Şekil 5.77. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m) 200
Şekil 5.78. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m) 201
Şekil 5.79. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m) 202
Şekil 5.80. Sıcaklık dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m) 203
Şekil 5.81. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m) 204
Şekil 5.82. Katot tarafı katalizörünün aktif yüzey alanına bağlı performans grafiği (Mavi: 10^5 1/m, Turuncu: 10^6 1/m, Gri: 10^4 1/m) 205
Şekil 5.83. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m) 206
Şekil 5.84. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m) 207
Şekil 5.85. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m) 208
Şekil 5.86. Sıcaklık dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m) 209
Şekil 5.87. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m) 210
Şekil 5.88. Anot tarafı çıkış basıncına bağlı performans grafiği (Mavi: 0,5 atm, Turuncu: 1 atm, Gri: 0 atm) 211
Şekil 5.89. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm) 212
Şekil 5.90. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm) 213
Şekil 5.91. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm) 214
Şekil 5.92. Sıcaklık dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm) 215

Şekil 5.93. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)..... 216
Şekil 5.94. Katot tarafı çıkış basıncına bağlı performans grafiği (Mavi: 0,5 atm, Turuncu: 1 atm, Gri: 0 atm) 217
Şekil 5.95. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm) 218
Şekil 5.96. Oksjenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm) 219
Şekil 5.97. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)..... 220
Şekil 5.98. Sıcaklık dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)..... 221
Şekil 5.99. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)..... 222

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Farklı yakıt pili teknolojilerinin özeti 6
Tablo 3.1. PEMYP de fiziksel olaylar 59
Tablo 3.2. f_{Pt} ve As arasındaki ilişki 63
Tablo 3.3. Bir nafion membran için ampirik değerler 66
Tablo 3.4. Çeşitli gazların kritik sıcaklık ve basınç değerleri (Slattery-Bird formülü) 80
Tablo 3.5. Referans sıcaklığı ve referans difüzyon katsayısının değerleri (Cussler formülü) 81
Tablo 3.6. Nafion ve Dow membranlarının özellikleri (Schlögl formül katsayıları) 88
Tablo 3.7. Membrandaki referans difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri 89
Tablo 3.8. Membranlardaki proton difüzyon katsayıları 90
Tablo 3.9. Aktivasyon kayıpları denklemi için Ballard Mark IV (Mk IV) de kullanılan ampirik katsayılar 94
Tablo 3.10. Bir Ballard Mk IV yığınında omik kayıpları temsil eden ampirik katsayılar 96
Tablo 3.11. Farklı sıcaklık ve basınç koşullarında CESHR elektrodu ve Nafion 115 membran direnci değerlerini 97
Tablo 3.12. Çift katmanlı kondansatörün sayısal değeri örneği 100
Tablo 3.13. Farklı kanal geometrileri için K_f değerleri. Re, Reynold sayısı ve $\beta \in (0.10)$, küçük ve büyük kesitlerin yüzey alanları arasındaki fraksiyondur (m^2). 101
Tablo 3.14. Ballard Mark V 5 kW yakıt hücresi için hesaplanan ısı transfer parametreleri 105
Tablo 4.1. Kullanılan gaz difüzyon tabakalarının özellikleri 115
Tablo 5. 1. Sınır şartları 122
Tablo 5. 2. PEMYP yapısal parametreler 123
Tablo 5. 3. Modelin hata oranları 125

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Alan, (m^2)
a	: Yerel aktivite
c	: Konsantrasyon (mol/m^3)
C_p	: Termal Isı Kapasitesi, (J/kg.K)
c_f	: Sabit Membrane SO^{-3} Konsantrasyonu, (mol/m^3)
C_{dl}	: İki Katmanlı Kapasite, (F)
CH_3OH	: Metanol
CO	: Karbon Monoksit
CO_2	: Karbondioksit
CO_{2-3}	: Karbonat
D	: Çap, (m)
$D_{()}$	: Difüzyon Katsayısı (m^2/s)
F	: Faraday Sabiti, (96485 C/mol)
f	: Fraksiyon, Oran
f_D	: Darcy Katsayısı
ff	: Fanning Sürtünme Faktörü
I,i	: Akım, (A)
j	: Akım Yoğunluğu, (A/m^2, A/m^3)
H	: Yükseklik, (m)
$H_{()}$	: Henry Sabiti, (m^3.Pa/mol)
H_2O	: Su
H^+	: Hidrojen İyonu
K	: Geçirkenlik, (m^2)
k	: Isı Transferi Katsayısı, ($W/(m^2.K)$), Akışkan Türü
k_c	: Yoğuşma Katsayısı, (1/s)
k_e	: Buharlaşma Katsayısı, (1/(Pa.s))
L	: Yükseklik, (m)
M	: Molar Kütle, (kg/mol)
m	: Kütle, (kg)
N	: Adet
n_{drag}	: Elektro-ozmotik Katsayı
$\dot{N}$	: Molar Akış Hızı, (mol/s)
O_2	: Oksijen
P	: Basınç, (Pa)
Pt	: Platin
Q	: Enerji Taşınımı, (J/s)
q	: Kütle Akışı, (kg/s)
q'	: Birim Hacmin Kütlesel Debisi, ($kg/(m^3.s)$
R	: Direnç, (Ω)
r	: Özdirenç, (Ω.m)
$\tilde{R}$	: Özgül Direnç, ($\Omega.m^2$)
RH	: Nem Miktarı, (%)
S	: Birim Hacim Başına Düşen Alan, (m^2/m^3)

s	: Stokiyometri
Sh	: Sherwood Katsayısı
SM	: Birim Hacimdeki Dış Kuvvetler, (N/m^3)
T	: Sıcaklık, (K,^oC)
u	: Hız, (m/s)
x	: Molar Fraksiyon
V	: Hacim, (m^3)
v	: Voltaj, (V)
z_f	: Sabit SO^{-3} Kümelenmeleri İçin Elektrik Yükü
α	: Yük Aktarım Katsayısı, Gözenekli Katman Gaz Hacim Oranı
α_T	: Düzeltme Katsayısı, ($\Omega.m^2/K$)
β	: Küresel Isı Transferi Katsayısı, ($J/(s.m^2.K)$
γ	: Ampirik Parametre
Δ	: Fark
δ	: Kalınlık, (m)
ε	: Elektrik Sabiti, (F/m)
θ	: Emissivite
λ	: Su İçeriği, Isı İletkenliği, (W/m.K)
μ	: Viskozite, (Pa.s)
ξ	: Kıvrımlılık
ξ_0, γ_0	: Deneysel Yakıt Hücresi Parametresi
ρ	: Yoğunluk (kg/m^3)
σ	: Stefan-Boltzmann Sabiti ($5{,}67.10\text{-}8\ W/(m^2.K^4)$
σ_0	: Elektriksel İletkenlik, (S/m)
ϕ	: Maddenin Fraksiyonu, Gözeneklilik, Porozite
τ	: Ampirik Zaman Sabiti
ΔG	: Serbest Gibbs Enerjisi, (J/mol)
ΔS	: Entropi Değişimi, (J/(mol.K))
∇	: Nabla
$\vec{u}$	: Hız Vektörü, (m/s)
˜	: Boyutsuz Değişken İşareti
$\approx$	: Yaklaşık

Kısaltmalar

0	: Başlangıç
A	: Anot
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
act	: Activation (Aktivasyon)
AHM (VOF)	: Akışkanın Hacmi Metodu (Volume of Fluid)
amb	: Ambient (Ortam)
avg	: Average (Ortalama)
AYP	: Alkalin Yakıt Pili
C	: Katot
cata	: Catalyst (Katalizör)
cell	: Hücre
CESHR	: Center for Electrochemical Systems and Hydrogen Research (Elektrokimyasal sistemler ve hidrojen araştırmaları merkezi)
ch	: Channel (Kanal)

conc	: Konsantrasyon
conv	: Convective (Konvektif)
corr	: Correction (Düzeltme)
crit	: Critical (Kritik)
ct	: Contact (Temas)
DMYP	: Doğrudan Methanol Yakıt Pili
dry	: Kuru
dyn	: Dynamic (Dinamik)
ec	: Electrokinetic (Elektrokinetik)
eff	: Effective (Etkin)
EKYP	: Erimiş Karbonat Yakıt Pili
elec	: Electrical (Elektriksel)
env	: Environment (Ortam)
ext	: External (Dış)
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
fc	: Forced Convection (Zorlanmış taşınım)
GDL	: Gas Diffusion Layer (Gaz difüzyon tabakası)
GDT	: Gaz Difüzyon Tabakası
HAD	: Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği
halfplate	: Yarı Bipolar Plaka
HOR	: Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
hydro	: Hydrolic (Hidrolik)
int	: Internal (İç)
Kn	: Knudsen
KOYP	: Katı Oksit Yakıt Pili
KT	: Katalizör Tabakası
lim	: Limit
local	: Yerel
loss	: Kayıp
mass	: Kütle
mem	: Membran
MEÜ	: Membran Elektrot Ünitesi
MGT	: Mikro Gözenekli Tabaka
mix	: Mixture (Karışım)
NASA	: National Aeronautics and Space Administration (Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi)
nc	: Natural Convection (Doğal taşınım)
OCV	: (Open Circuit Potential (Açık devre voltajı)
ORR	: Oxygen Reduction Reaction (Oksijen indirgenme reaksiyonu)
PEM	: Proton Değişim Membranlı
PEMYP	: Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili
pH:	: Potential of Hydrogen (Hidrojen potansiyeli)
phase	: Faz
plate	: Bipolar Plaka
PTFE	: Polytetrafloroetilen (Teflon)
ref	: Referans
rxn	: Reaction (Reaksiyon)
s	: Surface (Yüzey)
sat	: Saturation (Doyum)

stack	: Yığın
Supp	: Support (Destek)
theo	: Theoretical (Teorik)
tot	: Total (Toplam)
YPA	: Yakıt Pilli Araç

GAZ DİFÜZYON TABAKALARINDA TERMAL İLETKENLİK KATSAYISI TAYİNİ VE PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT PİLİNİN İZOTERMAL OLMAYAN MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu tez kapsamında, öncelikle genel anlamda yakıt pilleri, kullanım alanlarından bahsedilmiş, yakıt pili içerisinde olan fiziksel ve kimyasal olaylarla ilgili detaylar ile bu detayların çözülmesinde farklı yaklaşımlardan bahsedilmiştir. Çalışmanın esas kapsamını oluşturan bölüm olan PEM tipi bir yakıt pilinin modellenmesi, literatür de bulunan deneysel bir çalışmanın verileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Modelleme işlemi gerçekleştirilirken, yakıt pilinde kullanılan herbir eleman ve gerçekleşen herbir olay için mümkün olduğunca deneysel verilerden elde edilen fonksiyonlar kullanılmıştır. Bu bağlamda, literatür de daha önce verilmemiş olan, gaz difüzyon tabakalarının sıcaklığa bağlı ısı transfer katsayıları deneysel yöntemle tayin edilmiş ve modelde kullanılmıştır. Modelleme çalışması Comsol Multiphysics ticari yazılımı ile yapılmış olup, tek kanallı, izotermal olmayan, yatışkın halde, üç boyutlu bir yakıt pilini içermektedir. Geliştirilen model referans alınan deneysel çalışma ile karşılaştırılmış ve doğrulanmıştır. Buna istinaden, yakıt pili işletme parametreleri, geometrik parametreler ve malzeme özelliklerinden oluşan bir dizi parametre seçilmiştir. Seçilen her bir parametreye, deneysel çalışma da kullanılan değerler ile beraber biri bu değerlerin altında, biri üstünde olmak üzere üç farklı değer atanmıştır. Sunulan model, her bir parametre değeri için çözdürülmüş ve yakıt pili performans grafikleri oluşturulmuştur. Bu performans grafikleri ve beraberinde verilen hücre sıcaklığı, membran üzerindeki akım yoğunluğu, kanal içindeki hidrojenin, oksijenin ve katot tarafındaki suyun kütlece oranlarını gösteren sonuçlar ile birlikte yorumlanarak, hangi parametrenin yakıt pili performansını nasıl etkilediği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: GDT Isı Transfer Katsayısı, Parametrik Analiz, PEM Yakıt Pili Modelleme.

DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY COEFFICIENT IN GAS DIFFUSION LAYERS AND DEVELOPMENT OF THE NON-ISOTHERMAL MODEL OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

ABSTRACT

In the scope of this thesis, firstly the fuel cells in general terms, usage areas are mentioned, details about the physical and chemical events in the fuel cell, and different approaches in solving these details are mentioned. The modeling of a PEM type fuel cell, which is the part that constitutes the main scope of the study, was carried out using the data of an experimental work in the literature.

When modeling is performed, each element used in the fuel cell and the functions obtained from the experimental data as much as possible for each event are used. In this context, heat transfer coefficients of gas diffusion layers, which have not been given previously in the literature, have been determined depending on the temperature by the experimental method and used in the model. The modeling work was done with commercial software from Comsol Multiphysics and contains a single channel, non-isothermal, steady, three-dimensional fuel cell. The developed model was compared and verified with the reference experimental work. In this regard, a number of parameters have been selected which consist of fuel cell operating parameters, geometric parameters, and material properties. Each selected parameter has three different values, one of which is below and one above the values used in the experimental study. The presented model was solved for each parameter value and fuel cell performance graphs were created. These performance graphs, together with the accompanying cell temperature, the current density on the membrane, the hydrogen, oxygen in the channel, and the mass proportions of the water on the cathode side were interpreted to determine which parameter affected the fuel cell performance.

Keywords: GDL Heat Transfer Coefficient, Parametric Analysis, PEM Fuel Cell Modeling.

GİRİŞ

Dünya nüfusunun artısı, sanayileşme ve teknolojik gelişmeler enerji tüketiminin hızla artmasına neden olmaktadır. Enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan fosil yakıtlarda ise birçok sorunla karşılaşılmaktadır. Bu sorunlar, fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması ve yakın gelecekte tükenme olasılığının olması (veya çıkarılıp işlenmesinin ekonomik olarak faydalı olmaması) ve bu yakıtların yakılması sonucu ortaya çıkan zehirli gazların neden olduğu olumsuz çevresel etkiler olarak sıralanabilir. Bu nedenle enerji ihtiyacını karşılayacak temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelme zorunlu hale gelmiştir. Bu kaynaklar; güneş, rüzgâr, su gücü, biokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır**.** Günümüzde üç temel yenilebilir enerji kaynağı kullanımı görülmektedir. Güneş enerjisinden yararlanmak için fotovoltaik panel denilen ve güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren yapılar kullanılmaktadır. Günümüzde en çok kurulumu yapılan yenilenebilir enerji kaynağı güneştir. Ancak toplam kurulu güce bakıldığında hidroelektrik santrallerin diğer bütün yenilenebilir enerji üretim metotlarından daha fazla kullanıldığı görülmektedir.

Kapasiteleri ne olursa olsun, yenilebilir enerji üretimine yönelmek kaçınılmaz bir durumdur. Bu yönelimin en büyük avantajı çevreye zarar vermeyen ve sınırsız kaynaklardan enerjinin üretilmesidir. Doğal kaynakların kullanılmasının getirisi ise bir dezavantaj olarak göze çarpmaktadır. Bu dezavantaj ise enerji üretiminin, doğanın o anki koşullarından etkilenmesi ve iniş-çıkış göstermesidir. Bu duruma örnek olarak, gece-gündüz ışınım şiddetleri, rüzgârlı ve durağan hava, yağış miktarı gösterilebilir. Bu düzensiz durum, şebeke dalgalanmalarına veya elektrik kesintilerine yol açmaması için, depolama tekniklerine ihtiyaç duyar. Bu durumda devreye kimyasal veya mekanik enerji depolama sistemleri girmektedir. Kimyasal enerji depolama için en çok kullanılan sistem bataryalardır. Ancak, hidrojen bu konuda oldukça gelecek vaad eden bir ürün olarak karışımıza çıkmaktadır. Hidrojenin kullanılabilmesi için önce elektrik kullanılarak üretilmesi, ardından yakıt pillerine gönderilerek tekrar elektrik üretilmesi gerekmektedir.

1. GENEL BİLGİLER

Yakıt pilleri, kullanılan yakıt ve oksitleyicinin elektrokimyasal reaksiyonu sonucu ortaya çıkan enerjiyi herhangi bir dönüşüm gerekmeksizin yüksek verimle elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Yakıt pilleri, teorik olarak elektrotlara yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece elektrik üretme kapasitesine sahiptir.

1.1. Amaç ve Hedef

Bu tezin amacı günümüzde en çok kullanılan ve gelecek vaad eden yakıt pili çeşidi olan, proton değişim membranlı yakıt pilinin içerisinde gerçekleşen fiziksel ve kimyasal olayların izotermal olmayan modelinin oluşturulmasıdır. Aynı zamanda modellemenin doğruluğunu arttırmak için, yakıt pili içerisinde bulunan gaz difüzyon tabakalarının sıklıkla kullanılan iki çeşidinin ısı transferi katsayıları sıcaklığa bağlı olarak deneysel olarak tayin edilmiş ve sıcaklığa bağlı bir fonksiyon oluşturulmuştur. Bu fonksiyon, modelleme çalışmasına eklenmiştir. Yapılan modelleme çalışması daha önce gerçekleştirilmiş deneysel bir çalışma üzerine kurulmuş ve hata oranları belirlenmiştir. Bilindiği üzere yakıt pilinin deneysel çalışmalarında özellikle geometriyle ilgili olan değişkenlerinin denenmesi oldukça maliyetli ve zaman alan bir süreçtir. Bu sebepten, yakıt pillerine ait modelleme çalışmaları literatürde oldukça fazladır. Ancak yapılan çalışmalardaki en büyük problem, oluşturulan modellerin hata oranlarının yakıt pilinin çalışma aralığında oldukça yüksek olmasıdır. Bu sebepten modellerin kullanışlılığı azalmaktadır. Sunulan model de hata oranı oldukça düşüktür ve bu şekilde deney yapmaksızın farklı parametrelerin denenmesine olanak sunmaktadır. Buna istinaden sunulan modelde yakıt pilinin farklı işletme, malzeme özelliği ve geometrik parametreleri denenmiş ve yakıt pili performansına etkileri incelenmiştir.

1.2. Taslak

Tezin 1. bölümünde yakıt pili teknolojisinin ilk ortaya çıkışı ve tarihsel gelişimi, yakıt pili çeşitleri, kullanım alanları, yakıt pili teknolojisi hakkında yapılan çalışmalar ve yakıt pili teknolojisinin gelişmesindeki engellere değinilmiştir.

2. bölümde; yakıt pili içerisinde gerçekleşen fiziksel olaylar, yakıt pilini oluşturan elemanlar ve bunların görevleri detaylarıyla ele alınmıştır.

3. bölümde; yakıt pili modellemesine giriş yapılmış, yakıt pili modellemenin önemi ve neden gereksinim duyulduğuna, tek hücre, yığın, sistem gibi farklı modelleme tekniklerinin detaylarına, modelleme esnasında kullanılan denklemlere ve bazı fiziksel ve kimyasal olaylar için bu denklemlerin alternatifleri ve kısıtlarına yer verilmiştir.

4. bölümde; yakıt pillerinde gaz difüzyon tabakası olarak kullanılan karbon kağıtların ısı transfer katsayısı ile ilgili olarak daha önce yapılmış çalışmalar ve bu tez kapsamında yapılan deneysel ölçüm sonuçları verilmiştir.

5. bölüm; tek kanallı bir PEM yakıt pili için, hesaplamalı akışkanlar dinamiği kullanarak, korunum denklemleri ve elektrokimyasal reaksiyonları bünyesinde bulunduran sayısal model oluşturulması ve çözümlemesini içermektedir. Sayısal model Comsol Multipysics v5.2 ticari yazılımında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan model, referans alınan deneysel çalışma ile kıyaslanmış, hata oranları bulunmuş, ardından, ağ bağımsızlığı çalışması yapılmıştır. Nihai olarak işletme, geometri ve malzeme parametrelerinden oluşan 16 farklı parametre, 1'i deneysel çalışmanın değeri olacak şekilde 3 farklı değer verilerek koşturulmuş, V-I eğrileri, hidrojen, oksijen ve suyun kanal içindeki dağılımları ile sıcaklık ve membran üzerinde oluşan akıma ait sonuçlar sunulmuştur.

6. bölümde; yapılan modelleme çalışmalarından ortaya çıkan sonuçlar yorumlanmıştır.

1.3. Yakıt Pili Tarihçesi

Yakıt pilleri, tarihi çok eski tarihlere dayanmasına rağmen ilk olarak 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini, ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmıştır. İlk yakıt pili çalışmaları 1838'de Sir William Grove tarafından

hidrojen-oksijen pili üzerinde yapılmıştır. Grove, yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucu sabit akım ve gücün üretildiğini fark etmiştir. 1893 yılında Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın yakıt pili çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırmıştır. 1896'da William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atmış ve kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır. 1937 yılında Emil Baur, Nerst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesini başarıya ulaştırmıştır. Yakıt pillerini günümüzdeki konumuna getiren ve daha sonra NASA programında kullanılan çalışma 1939 yılında Thomas Bacon tarafından alkali yakıt pilleri üzerinde yapılmıştır. Yakıt pilinin uzay çalışmalarında kullanılmasıyla bu alana olan ilgi arttı. NASA ilk defa 1958 yılında hidrojen-oksijen pilini uzay araçlarında kullanmaya başladı. 1980'li yıllarda fosil yakıt rezervlerinin azalması ve bu yakıtların kullanımının neden olduğu çevresel sorunlardan dolayı hidrojenle çalışan yakıt pilleri önem kazandı. Günümüzde bu sistemlerin maliyetlerinin düşürülmesi ve kullanımlarının yaygın hale getirilmesi için çalışmalar sürmektedir [1, 2].

Yakıt pillerinin çeşitli avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır [3].

Avantajlar

- Verimli enerji dönüşümü
- Modüler yapı
- Kirletmeyen
- Düşük bakım
- Sessiz
- Güvenli
- Yüksek enerji yoğunluğu

Dezavantajlar

- Karmaşık çalışma
- Birincil enerji kaynağı olarak en iyisi
- Gaz akışındaki safsızlıklar ömrünü kısaltır
- Darbe talepleri hücre ömrünü kısaltır
- Pahalı
- Sınırlı erişilebilirlik

- Düşük dayanıklılık
- Hacim başına düşük güç yoğunluğu

1.4. Yakıt Pili Çeşitleri

Her bir teknolojinin belirli avantaj ve dezavantajları bulunduğu çeşitli yakıt hücresi teknolojileri mevcuttur. Bu avantajlar ve dezavantajlar onları bazı uygulamalar için az ya da çok uygun hale getirir. Örneğin, PEMYP veya AYP gibi düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri, yüksek sıcaklıktaki yakıt hücrelerinden daha hızlı çalışırlar ve bu da onları taşıma uygulamaları için diğer yakıt hücresi teknolojilerinden daha uygun hale getirir. Bununla birlikte, bu düşük sıcaklıklı yakıt pilleri, yakıt hücresi ve çevre arasındaki küçük sıcaklık farkından dolayı, daha büyük miktarda katalizör ve daha büyük hacimli ısı değiştiriciler gerektirir: bu kısıtlamalar bu yakıt hücrelerini, alan kısıtlamasının esas noktasıdır. Yüksek sıcaklıktaki yakıt hücreleri için bunun tam tersi bir durum söz konusudur: başlatma süresi oldukça uzun olmakla birlikte daha küçük ısı eşanjörleri nedeniyle daha az alan gerektirirler.

Herhangi bir uygulama için bir yakıt hücresi türünün seçimi, her zaman kendi avantajları ve sakıncaları arasında bir optimum uzlaşıdır. Bazı dezavantajların üstesinden gelmek için araştırmacılar aşağıdakilere bakma eğilimindedirler:
1) Yakıt hücresinin boyutunu azaltmak ve su yönetimini iyileştirmek için, taşıma uygulamaları için düşük sıcaklıktaki yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığını (yaklaşık 120 °C'ye kadar) artırılır.
2) Yakıt hücrelerinin ömrünü uzatırken, termal kısıtlamaları, devreye alma süresini ve maliyetlerini düşürerek yüksek sıcaklıktaki yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı düşürülür.

Yakıt hücresi sınıflandırması genellikle elektrolit türüne dayanır. Çünkü elektrolit, hücrenin çalışma sıcaklığını ve iyon iletimini sağlayacak iyon türünü belirler. En yaygın kullanılan teknolojiler Tablo 1.1 de verilmiş.

Tablo 1.1. Farklı yakıt pili teknolojilerinin özeti

Yakıt pili tipi	Kısaltması	Elektrolit	Çalışma sıcaklığı	Uygulamalar
Proton değişim membranlı yakıt pili	PEMYP	Katı polimer membran	80ºC	Ulaşım, sabit, taşınabilir
Alkalin yakıt pili	AYP	Potasyum hidroksit	60-250 ºC	Ulaşım, sabit
Fosforik asit yakıt pili	FAYP	Fosforik asit	200 ºC	Sabit (kojenerasyon)
Erimiş karbonat yakıt pili	EKYP	Alkali metal karbonat	600-800 ºC	Sabit (kojenerasyon)
Katı oksit yakıt pili	KOYP	Seramik	800-1000 ºC	Sabit (kojenerasyon), ulaşım
Doğrudan metanol yakıt pili	DMYP	Polimer membran	80 ºC	Ulaşım, sabit, taşınabilir

1.4.1. Proton değişim membranlı yakıt pili (PEMYP)

Proton değişimli membranlı yakıt hücreleri, 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışır ve %50'lik bir yığın verimliliğine sahiptir. Düşük çalışma sıcaklığı, bu yakıt hücrelerinin nispeten hızlı bir şekilde çalışmasına ve bu teknolojinin özellikle taşımacılık uygulamalarına uyarlanmasını sağlar. Tipik PEMYP güç aralığı, birkaç mililitreden birkaç yüz kilovata kadardır.

PEMYP'nin elektroliti, genellikle, hidrojen iyonlarını (yani, protonlar) taşıyabilen bir perflorlanmış polimer membrandır.

PEMYP'nin başlıca avantajları şunlardır:

- Elektrolit katıdır: elektrolit sızıntısı riski yoktur.
- Çalışma sıcaklığı düşüktür, yani hücrenin tam olarak çalışmaya başlamadan önce ısınması için uzun bir süreye ihtiyaç duymaz.
- Spesifik güç yüksektir ve 1 kW/kg kadar çıkabilir.

Bununla birlikte, kendi dezavantajları vardır:

- Hidrojen protonlarını aktarmak için membranlar iyi derecede hidrasyona tabi tutulmalıdır. Bu koşul karşılanmazsa, yakıt hücresinin kendisinin bozulmasına neden olacak zar bozulması riski vardır.
- Platinin gerekliliği yakıt hücrelerini karbon monoksitten (CO) kontaminasyona duyarlı hale getirir ve bu da katalitik siteleri zehirler.

Yakıt hücresi yığınının imalatı ile ilgili problemlerin yanı sıra, bazı teknik problemlerin aşılması gerekmektedir:

1) Özellikle 0°C'nin altında düşük sıcaklık koşullarında soğuk başlatma yeteneğine sahip hücrelerin imalatı,
2) Isı ve su yönetimi,
3) Özellikle ulaşımda sıklıkla bulunan koşullarda dayanıklılık (Termik ve elektrikli bisiklet, titreşimler, iklim koşulları vb.) [4]

1.4.2. Alkalin yakıt pili (AYP)

1960'lı yıllarda Apollon misyonları, uzay aracında su ve elektrik üretmek için alkalin yakıt pillerine dayanıyordu. Atmosferik basınçta, bu yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı 80 °C ile 90 °C arasındadır ve yığın verimliliği yaklaşık %50'dir. Bununla birlikte, belirli koşullar altında (basınçlı ortam ve yüksek konsantrasyonlu elektrolit), bu sıcaklık 250 °C'ye kadar yükselebilir.

Bu yakıt pilleri çeşitli uygulamalara sahiptir. En önemlisi, NASA tarafından Apollo programlarında [5] mekik için ve 2 ila 12 kW (maksimum güç 16 kW) güç ve 28-32 V çıkış gerilimi sağlamak için (her biri üç hücre) kullanılmıştır. Siemens ayrıca, 1970'li ve 1980'li yıllarda, denizaltılarda kullanılmak üzere 20 kW'lık bir hücre içeren alkalin yakıt hücreleri geliştirdi. Alkali yakıt hücrelerinin gücü 1 ile 100 kW arasında değişir.

Platin temelli PEM yakıt hücrelerinin aksine, alkalin yakıt hücreleri, nikel bazlı anot katalizörleri ve aktif kömür bazlı katot katalizörleri kullanmanın avantajına sahiptir ve böylece üretim maliyetlerini düşürür. Bu tür yakıt hücrelerinin birincil dezavantajı, karbon monoksit duyarlılığıdır. Bu hassasiyet, alkalin yakıt hücrelerinin hidrokarbon

yakıtlı buhar reformasyonuyla kazanılması durumunda ileri bir hidrojen saflaştırma işlemi (karbon monoksitin tamamen ortadan kaldırılmasını) gerektirir. Bu nedenle diğerlerinin yanı sıra AFC nakliye uygulamaları için nadiren kullanılır. Bir diğer nedeni, elektrolitin sıvı ve aşındırıcı olması ve nakliye sırasında sıkça bulunan koşullarda sızıntı yapabilmesidir (titreşim, hızlanma, vb.).

1.4.3. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)

Fosforik asit yakıt hücresi teknolojisi gelişimi ve ticarileşmesi bakımından daha ergindir. Aslında, 50 MW'a kadar sabit FAYP kurulumları ve yaklaşık 200 test sitesi dünya çapında faal durumdadır. Kojenerasyon (eş zamanlı hem elektrik hem de ısı üretimi), fosforik asit yakıt hücrelerinin ana avantajıdır. FAYP'nin güç aralığı 200 kW ile 50 MW arasındadır. Çalışma sıcaklığı 180 ile 210 ^{o}C arasındadır.

Fosforik asit yakıt hücreleri sıvı elektrolit kullandıklarından, alkalin yakıt hücrelerine benzer engelleri vardır. Düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 40 °C), elektrolit katılaşır ve iyon iletkenliği azalır, bu da hücrenin bu sıcaklığın üstünde tutulması gerektiği anlamına gelir. Son olarak, asitin güçlü aşındırıcı özelliği elektrotların zamanla bozulmasına neden olur [4].

1.4.4. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)

Erimiş karbonat yakıt pilleri öncelikli olarak sabit uygulamalar için kullanılır. Böyle bir yakıt hücresine örnek, ABD'de yaklaşık 4000 saat süreyle doğalgazda çalışan 2 MW'lık bir mini reaktör olacaktır. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinin gücü 600 ile 700 °C arasındaki çalışma sıcaklıklarında ve 500 kW ile 10 MW aralığında değişir.

EKYP'de kimyasal reaksiyonlar, proton değişim membranı, alkalin veya fosforik asit yakıt hücrelerinden daha karmaşıktır. İyonik iletim, karbonat iyonunun (CO_{2-3}) anottan elektrolit (erimiş karbonatların oluşturduğu) katoduna göçü yoluyla yapılır.

EKYP'nin özelliklerinden biri (katı oksit yakıt hücresi gibi) çalışma sıcaklığının yakıt gazı olarak karbon monoksit kullanımına izin vermesidir. Karbon monoksit, hidrokarbon reformasyon işleminden üretilebilir. Bu nedenle, anodda iki tür elektrokimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Birincisi, hidrojen içindeki enerjiyi elektriğe dönüştüren birincil tepkidir. Karbon monoksit ve buharın hidrojen ve

karbondioksite dönüştürülmesinden oluşan karışık yakıt gazında karbon monoksit varsa sekonder reaksiyon gerçekleşebilir.

Erimiş karbonat yakıt hücrelerinin yüksek çalışma sıcaklığı bazı avantajlar sağlar:

- Hidrojende, özellikle karbon monoksit (CO) için direkt olarak yanıcı olarak hidrojen ile birlikte kullanılabilen yabancı maddelere daha iyi tolerans gösterirler.
- Hücre içinde hidrokarbon reformu (metan, propan, vb.) oluşabilir. Böylece saf hidrojene ihtiyaç duyulmaz.
- Yüksek işletme sıcaklığı kojenerasyonu sağlar.
- Platin gibi katalizatörler için asal metaller gerekli değildir, bu da üretim maliyetlerini düşürür.

Bununla birlikte, bu yakıt hücresi elektrolit ile nikel oksidin korozyonuyla ilgili bir problemle karşı karşıyadır. Buna ek olarak, anotta alınan ve katotta yeniden enjekte edilen CO_2'nin yönetimi, sistem tasarımını karmaşıklaştırmaktadır. Sonunda, EKYP başlatma süresi çok uzun olduğundan, sadece sürekli güç kaynağı sağlayan sabit uygulamalar için uygun hale getirir [4].

1.4.5. Katı oksit yakıt pili (KOYP)

Bu teknoloji üzerinde çalışmalar 1950'lerin sonunda başladı. Genel çalışma sıcaklıkları 800 ila 1000 ^oC ve "düşük" sıcaklık katı oksit yakıt pilleri için 550 ^oC dolaylarındadır. Bu gibi yüksek sıcaklıklarda, seramik elektrolit mükemmel bir iyonik iletkenlik gösterir. Bu sıcaklıkların altında iyonik iletkenlik kuvvetle azalır.

Katı oksit yakıt hücreleri öncelikli olarak sabit uygulamalarda kullanılır ancak metan (doğal gaz) gibi çeşitli yanıcı maddeleri kabul ettiği için bazı otomobil üreticileri bu yakıt hücrelerinde de bir gelecek görebilirler. Bugüne kadar test edilen katı oksit yakıt hücrelerinin güç aralığı 1 kW ile 10 MW arasındadır. Bu hücrelerin etkinlikleri nispeten yüksek olabilir ve %60'a ulaşabilir [6].

EKYP gibi, KOYP de yüksek çalışma sıcaklığı aralığı nedeniyle yanıcı olarak karbon monoksit kullanabilir.

KOYP teknolojisinin birçok avantajı vardır:

- Yüksek işletme sıcaklığı, kojenerasyon imkânı sağlar ve toplam verimlilik yaklaşık %80'dir.
- Kükürt direnci, fosforik asit veya erimiş karbonat yakıt hücrelerininkinin iki katıdır.
- Platin gibi asal metaller katalizör için gerekli değildir, bu da üretim maliyetlerini düşürür.
- PEMYP'yi bir katalizör olarak platini kullanması nedeniyle zehirleyebilen karbon monoksit'i tolere eder.

Bununla birlikte, bazı dezavantajları var:

- Termal strese dayanabilecek özel malzemelerin kullanılması gereklidir.
- Böyle yüksek çalışma sıcaklıklarında malzeme korozyonu hızlıdır.
- Güç yoğunluğu, özellikle boru tipi KOYP için, PEMYP'den daha düşüktür.
- Çalıştırma zamanı çok uzun ve yakıt hücresi bazen elektrolitin iyonik iletkenliğinin kabul edilebilir derecede yüksek olduğu sıcaklıklara erişmek için, yardımcı ısıtıcıları (örneğin bir brülör) gerektirir.

Katı oksit yakıt hücrelerinin önemli bir zorluğu, malzeme üzerindeki (özellikle mühürler üzerindeki) termal stresini azaltmak ve çalıştırma sürelerini kısaltmak için çalışma sıcaklıklarının düşürülmesidir [4].

1.4.6. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)

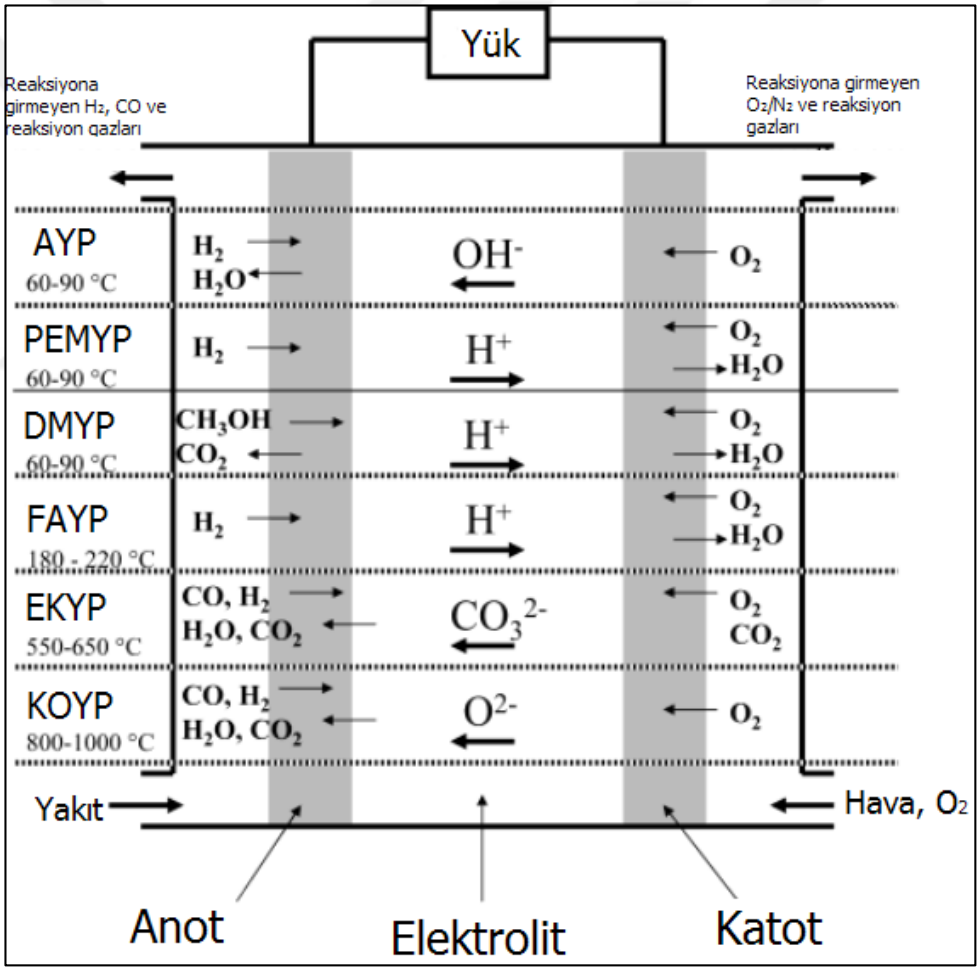
Bu teknoloji oldukça yeni (1990'lı yıllar) ancak taşınabilir uygulamalarda kullanımını zaten göstermiştir. Halen "göçebe hücre teknolojisi" için en yüksek enerji yoğunluğuna ulaşmış olan lityum esaslı pillere ilginç bir alternatif olarak görülüyor. DMYP teknolojisi proton değişimli membranlı yakıt hücrelerine (PEMYP) benzemektedir ancak yakıt için: PEMYP gaz halindeki hidrojen kullanır, DMYP sıvı metanolde çalışır ve kullanımı daha kolay hale getirir. DMYP elektrolitleri ayrıca proton değişim membranı üzerine kuruludur ve H^+ iyonlarının transferi ile iyonik iletkenliğe ulaşır: sıvı metanol (CH_3OH), anotta su ile oksitlenir ve CO_2, hidrojen iyonları üretir ve elektronlar harici elektrik yükü için elektrik akımı üretirler. Hidrojen

iyonları membran elektrolit üzerinden geçer ve yakıt hücresi katodunda oksijen ve elektrik devresindeki elektronlar ile reaksiyona girerek su oluştururlar.

Bununla birlikte, bu teknoloji henüz çözümlenemeyen bazı sorunlarla doludur:

- Hem anot hem de katottaki iki fazlı akışların (sıvı ve gaz) yönetimi,
- Membran üzerinde metanolün katoddan anoda doğru taşınması (yakıt geçiş),
- Zayıf platin aktivitesi, PEMYP'ye göre çok miktarda katalizör gerektirir (en iyi polimer elektrolit yakıt pillerine kıyasla yaklaşık 50 kat fazla platin) [4].

Çeşitli yakıt pili çeşitlerinin reaksiyon ve süreçlerinin özeti Şekil 1.1 de verilmiştir.



Şekil 1.1. Yakıt pili reaksiyon ve süreçlerinin özeti [3]

1.5. Kullanım Alanları

Yakıt hücreleri, bir watt'tan yüzlerce kilowatt'a kadar güç üretebilir. Bu nedenle, yerel elektrik üretiminin gerekli olduğu neredeyse her uygulamada kullanılabilirler.

Otomobiller, otobüsler, ticari araçlar, scooterlar, bisikletler, denizaltılar gibi uygulamalar hâlihazırda bulunmaktadır. Yakıt hücreleri dağıtılmış güç üretimi için, evlerde, binalarda veya bir topluluk düzeyinde, güç kaynağında muazzam esneklik sunan ideal bir çözümdür. Bazı durumlarda, bir yakıt hücresi tarafından üretilen hem güç hem de ısı kullanılabilir ve bu da genel verimin çok yüksek olmasına neden olur. Yedek güç jeneratörü olarak, yakıt hücreleri, içten yanmalı motor jeneratörlerine (gürültü, yakıt, güvenilirlik, bakım) veya pillere (ağırlık, ömür, <bakım) göre birçok avantaj sunar. Küçük yakıt pilleri, pillerin (çeşitli elektronik cihazlarda ve cihazlarda) veya portatif güç jeneratörlerinde olduğu gibi, portatif güç uygulamaları için de caziptir.

Yakıt pili ve yakıt hücresi sistemi tasarımı, bu uygulamaların her biri için mutlaka aynı değildir. Aksine, güç çıkışının yanı sıra her bir uygulama, verimlilik, su dengesi, ısı kullanımı, hızlı başlatma, uzun uyku, ebat, ağırlık, yakıt tedariki gibi özel gereksinimlere sahiptir.

1.5.1. Otomotiv uygulamaları

Tüm büyük otomobil üreticileri, prototip yakıt hücresi araçlarını gösterdi ve üretim ve ticarileştirme planlarını açıkladı. Otomotiv yakıt hücresi teknolojisinin gelişmesi için başlıca etkenler, verimlilik, düşük veya sıfır emisyonlar ve ithal edilmeden ziyade yerli kaynaklardan üretilebilecek yakıtlardır. Otomobillerde yakıt hücresi ticarileşmesinin önündeki temel engeller, yakıt hücrelerinin maliyeti ve hidrojenin maliyeti ve kullanılabilirliğidir. Yakıt hücresi tahrik motoruna birkaç şekilde bağlanabilir [8].

1) Yakıt hücresi, aracı çalıştırmak için gereken tüm gücü sağlayacak şekilde boyutlandırılmıştır. Bir pil mevcut olabilir, ancak sadece başlatma için (örneğin bir 12V pil). Bu konfigürasyon tipik olarak sadece doğrudan hidrojen yakıt hücresi sistemleriyle mümkündür. Bir yakıt işlemcisine sahip bir sistem, iyi bir dinamik yanıt içermezdi. Ayrıca, küçük bir pil yakıt işlemcisi ile bir sistemi başlatmak için yeterli olmayacaktır.

2) Yakıt hücresi yalnızca temel yükü sağlayacak şekilde boyutlandırılmıştır, ancak aracın hızlanması için en yüksek güç, piller veya benzer tepkime aygıtları (ultrakapasitörler gibi) tarafından sağlanır. Bu, yakıt hücresi ve batarya paralel olarak çalıştığı için paralel bir hibrit konfigürasyon olarak düşünülebilir - yakıt hücresi seyir

gücü sağlar ve batarya tepe gücü sağlar (hızlanma gibi). Sistemdeki bir akünün varlığı, yük değişikliklerine daha hızlı yanıt verir. Araç, yakıt hücresi sisteminin, özellikle de yakıt işlemcisinin ön ısıtması olmadan başlatılabilir ve yakıt hücresi sistemi çalışmaya başlayıncaya kadar tamamen akülü elektrikli bir araç olarak çalıştırılabilir. Bir batarya, fren enerjisinin tekrar yakalanmasını sağlar ve bu da daha verimli bir sistemle sonuçlanır. Bataryaya sahip olmanın dezavantajları ekstra maliyet, ağırlık ve hacimdir.

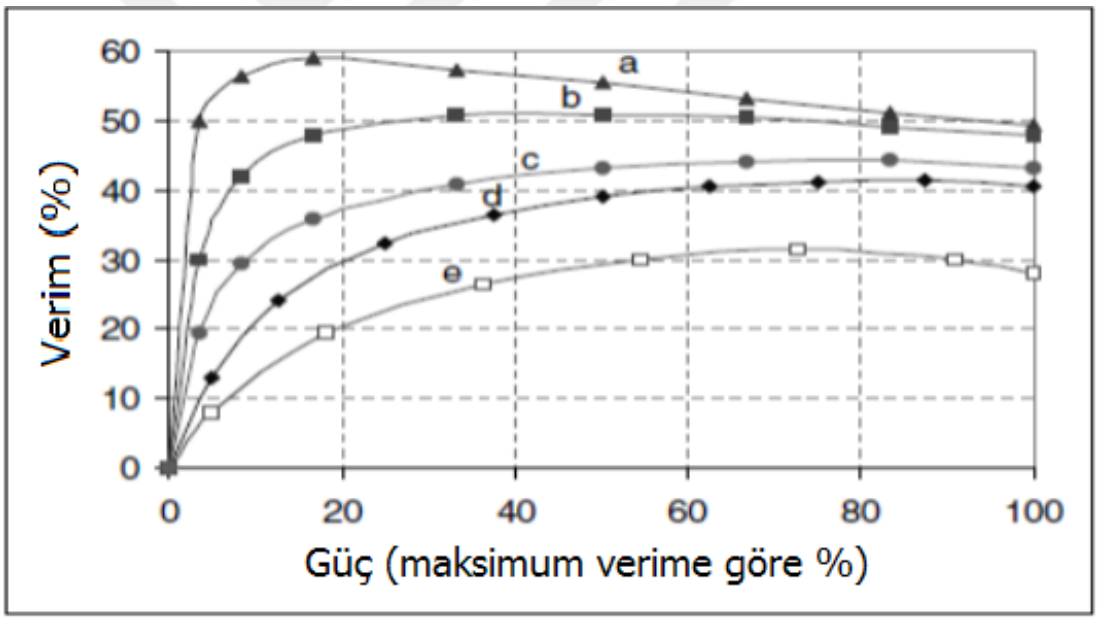
3) Yakıt hücresi sadece pilleri yeniden şarj etmek için boyutlandırılmıştır. Aküler, aracı çalıştırmak için gereken tüm gücü sağlar. Bu, seri hibrit konfigürasyon olarak kabul edilebilir (yakıt hücresi pili şarj eder ve akü elektrik motorunu çalıştırır). Paralel hibrit konfigürasyonunda olduğu gibi bir aküye sahip olmanın aynı avantajları ve dezavantajları geçerlidir. Yakıt pili nominal güç çıkışı, pillerin ne kadar hızlı şarj edileceğine bağlıdır. Daha küçük bir pil daha hızlı yeniden şarj edilmeli ve daha büyük bir yakıt hücresiyle sonuçlanacaktır.

4) Yakıt hücresi sadece yardımcı bir güç ünitesi olarak işlev görür, yani tahrik için başka bir motor kullanılır, fakat yakıt hücresi, taşıtın elektrik sisteminin tamamını veya bir kısmını çalıştırmak için kullanılır [9]. Bu, kamyonlar için özellikle çekici olabilir, çünkü ana motoru çalıştırmak zorunda kalmadan araç hareket etmiyorken, bir klima veya soğutma ünitesinin çalışmasına izin verir.

Genel olarak, bir yakıt hücresi tahrik motoru, karşılaştırılabilir bir içten yanmalı motordan daha verimlidir. Bununla birlikte, yakıt hücrelerinin içten yanmalı motorlara karşı verimliliği en uygun çalışma noktalarında karşılaştırılmamalıdır. Bu iki teknoloji, özünde farklıdır ve çok farklı verimlilik-güç özelliklerine sahiptir. Bir içten yanmalı motor maksimum verimliliğine maksimum güce veya yakınına sahipken [10], yakıt hücresi sistemi kısmi yükte maksimum verimliliğe [11] sahiptir (Şekil 1.2). Bu nedenle, bir otomobil motorunun kısmi yükte çoğu zaman çalıştığı tipik bir sürüş programında bir hidrojenle çalışan yakıt hücresi sevk sisteminin verimliliği, bir içten yanmalı motorun yaklaşık iki katı olabilir [12-14]. Bir sürüş programında hidrojen yakıt hücresi sistemi verimliliği, üst 40'larda ve %50'nin üzerinde olabilir. Bir yakıt hücresi tahrik sisteminin, bir dâhili yakıt işlemcisi ile verimliliği, bir hidrojen yakıt hücresi sisteminin verimliliğinden daha düşüktür, ancak yine de bir içten yanmalı motorun verimliliğinden daha yüksektir. Yakıt hücresi verimliliği avantajı, hem bir

yakıt hücresi hem de içten yanmalı bir motorun hibrit bir konfigürasyonda kullanılması durumunda azalır.

Binek araçlarda hidrojen kullanımıyla ilgili en büyük problemlerden biri de yerleşik depolama alanıdır. Hidrojen, sıkıştırılmış gaz olarak, kriyojenik bir sıvı olarak veya metal hidritler halinde depolanabilir. Hidrojen sıkıştırılmış halde 450 bar'a sıkıştırılmış olsa bile, sıkıştırılmış gaz hidrojen için tanklar hacimlidir. 1 kg hidrojen depolamak için yaklaşık 40–50 litre alan gerekir. Depolanacak yakıt miktarı, aracın yakıt verimliliğine ve gerekli aralığa bağlıdır. Otomotiv yakıt hücreleri, aşırı hava koşullarında (-40 ila + 40 ^{o}C) hayatta kalmalı ve çalışmalıdır. Bu gereksinimin sistem tasarımı üzerinde muazzam bir etkisi vardır. Aşırı soğuk iklimlerde hayatta kalma ve başlatma, antifriz soğutucu ve su yönetimi gibi özel mühendislik çözümleri gerektirir. Su, sistemden tamamen yok edilemez çünkü su, zar iyonik iletkenliği için önemlidir.



Şekil 1.2. Yakıt hücrelerinin ve içten yanmalı motorların verimliliğinin karşılaştırılması [8]

a) Düşük basınçta ve düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücresi sistemi
b) Yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücresi sistemi
c) Yerleşik bir yakıt işlemcisine sahip yakıt hücresi sistemi
d) Sıkıştırma ateşleme içten yanmalı motor (dizel)
e) Buji ateşlemeli içten yanmalı motor (benzin) [10,11]

Yakıt hücresi ısı reddetme ekipmanı (radyatör ve / veya kondenser) aşırı sıcak havalarda (tipik olarak 32 ila 40 ^{o}C [11]) ısı reddi için boyutlandırılmalıdır. Yakıt hücresi sistemi, içten yanmalı bir motordan daha verimli olsa da, benzer veya daha büyük soğutma yüklerine sahiptir. Daha da önemlisi, yakıt hücresinin düşük çalışma sıcaklığı (60 ila 80 ^{o}C) nedeniyle, ısı reddetme ekipmanı tipik olarak benzer bir içten yanmalı motor için olandan çok daha büyüktür [10, 15].

Su dengesi gereksinimleri ek soğutma yüklerine yol açar [10, 15]. Her ne kadar bir yakıt hücresinde su üretilse de, reaktant gazların nemlendirilmesi için ve yakıt işleme için (yerleşik bir yakıt işlemcisi durumunda) suya ihtiyaç duyulur ve egzoz gazlarından geri kazanılması gerekir. Yakıt hücresi teknolojisinin piyasaya sürülmesi için şehir ve bölgesel ulaşım otobüslerinin en olası araç türleri olduğu düşünülmektedir. Otobüsler, tipik olarak yaklaşık 250 kW veya daha fazla olan otomobillerden daha fazla güç gerektirir. Sık başlangıçlar ve dururlar ile daha zorlu bir çalışma rejiminde çalışırlar. Bununla birlikte, bir otobüs yakıt hücresi sisteminin ortalama yakıt ekonomisi, dizel motordan yaklaşık %15 daha iyidir [16]. Otobüsler neredeyse her zaman bir filoda işletiliyor ve merkezi bir tesiste yakıt ikmali yapıyor. Bu, hidrojen ile daha kolay yakıt ikmali yapar. Ek olarak, daha büyük miktarlardaki hidrojenleri (tipik olarak 20 kg'ın üzerinde) depolamak bir problemden daha azdır. Yakıt hücresi otobüsleri, tipik olarak, çatıda bulunan 250 ila 300 bar'da kompozit sıkıştırılmış gaz silindirlerinde hidrojeni depolar. Hidrojen havadan çok daha hafif olduğu için, çatı konumu çok güvenli kabul edilir.

Çatallı asansörler, malzeme taşıma endüstriyel araçlar, havalimanı yer desteği çekici araçlar, çim bakım araçları, golf arabaları ve havalimanı insan taşıma araçları gibi yardımcı araçlar, yakıt hücresi teknolojisinin bir başka erken uyarlayıcısı olabilir. Bu uygulama, yolcu araçları veya otobüsler gibi zorlu değildir. Rakip teknoloji tipik olarak, sık ve uzun şarj gerektiren ve önemli bakım sorunları yaratan kurşun asit bataryaları olan bataryalardır. Yakıt hücresi ile çalışan araçların ilk gösterimleri, bu tür araçların daha düşük işletme maliyeti, daha az bakım, daha düşük çalışma süresi ve daha uzun menzil sunabileceğini göstermiştir [17].

Scooter ve bisikletler, özellikle gelişmekte olan ülkelerde yakıt hücresi teknolojileri için önemli bir pazar olabilir. Ağırlığı, boyutu ve düşük maliyeti ile ilgili zorlu

gerekliliklere rağmen, çeşitli scooter ve bisikletlerde yakıt hücreleri başarılı bir şekilde gösterilmiştir [18]. Güç gereksinimi, otomobiller kıyasla önemli ölçüde daha az - scooterlar için 3 kW'a kadar ve bisikletler için 1 kW'a kadardır. Aralık otomobillerden daha küçük olsa da, hidrojen depolama hacmi kritik konulardan biridir. Bazı prototipler doğrudan metanol yakıt hücresi sistemleri ile gösterilmiştir. Scooter ve bisikletler için yakıt hücreleri neredeyse her zaman hava soğutmalıdır. Bu araçların toplu pazarlardaki yakıt ikmali konusu, otomobil yakıt ikmali konusunda olduğu kadar karmaşıktır. Bununla birlikte, tümleşik depolanacak hidrojenin önemli ölçüde daha küçük miktarlarolması nedeniyle, dağıtımlar veya ev yakıt ikmali cihazları (muhtemelen elektrolizörler) gibi ek seçenekler mümkündür.

1.5.2. Sabit güç uygulamaları

Otomobillerde yakıt hücrelerinin geliştirilmesi ve gösterilmesi genellikle daha fazla dikkat çekse de, sabit enerji üretimi uygulamaları daha büyük bir pazar fırsatı sunmaktadır. Her iki pazar sektörü için sürücüler benzerdir - daha yüksek verimlilik ve daha düşük emisyonlar. Her iki uygulama için sistem tasarımı da prensipte benzerdir. Temel farklılıklar yakıt, güç koşullandırma ve ısı reddi seçimindedir [18]. Otomotiv ve sabit yakıt hücresi sistemleri için bazı şartlar da vardır. Örneğin, otomotiv uygulamalarında boyut ve ağırlık gereksinimleri çok önemlidir, ancak sabit uygulamalarda bu kadar önemli değildir. Sabit ünite için kabul edilebilir gürültü seviyesi, özellikle ünite bina içine monte edilecekse daha düşüktür. Yakıt hücresinin kendisi de herhangi bir gürültü oluşturmaz, hava ve sıvı taşıma cihazlarından ses gelebilir. Otomobil sistemlerinin, çok kısa bir başlatma süresine (bir dakika) sahip olması beklenirken, bir yedek sistemin başlatılması, yedek ya da acil bir güç jeneratörü olarak çalıştırılmadıkça zaman sınırlı değildir. Bazı sabit üniteler sadece iç mekân kurulumları için tasarlanabilse de, hem otomotiv hem de sabit sistemlerin aşırı ortam koşullarında hayatta kalması ve çalışması beklenmektedir. Son olarak, binek otomotiv sistemlerinin, 3.000 ila 5.000 çalışma saatine, otobüs ve kamyon sistemlerine biraz daha uzun ömürlü olması beklenirken, sabit yakıt hücresi güç sistemlerinin 40.000 ila 800.000 saat çalıştırması beklenmektedir (5 ile 10 yıl). Sabit yakıt hücresi güç sistemleri, dağıtılmış üretim kavramını mümkün kılacak ve devasa güç santralleri ekleyerek talebi büyük artışlarla tahmin etmekten ziyade, işletmelerin taleplerindeki artıştan sonra kurulu kapasitelerini artırmalarına olanak sağlayacaktır.

Halen, izinleri almak ve geleneksel bir enerji santrali inşa etmek çok zor görevler haline gelmiştir. Öte yandan yakıt pilleri özel izinlere ihtiyaç duymaz ve neredeyse her yere monte edilebilir – konut alanlarına, hatta konutların içine bile. Son kullanıcılar için yakıt hücreleri güvenilirlik, enerji bağımsızlığı, "yeşil" güç ve nihayetinde daha düşük enerji maliyeti sunar.

Sabit yakıt hücreleri farklı uygulamalarda kullanılabilir:

- Tek güç kaynağı olarak, böylece şebekeyle rekabet etmek veya değiştirmek veya şebekenin kapsamadığı alanlarda elektrik sağlamak.
- Baz yükü veya tepe yükü kapsayan şebeke ile paralel çalışan ek bir güç kaynağı olarak.
- Aşağıdaki güç modundaki güç ve ısı kojenerasyonu veya takip eden ısı modu için.
- Bu enerji kaynaklarının talebi karşılayamadığı dönemlerde güç üreten, aralıklı yenilenebilir enerji kaynakları (fotovoltaik veya rüzgâr türbini gibi) içeren kombine sistemlerde.
- Şebeke (veya herhangi bir birincil güç kaynağı) kapalı olduğunda güç sağlayan bir yedek veya acil güç jeneratörü olarak.

Buna göre, yakıt hücresi sistemi ve özellikle de güç koşullandırması ve modülü, [8] olarak tasarlanabilir:

- Şebekeye paralel - gerektiğinde şebekeden tüketiciye güç sağlamak, ancakşebekeden gelen gücü yakıt piline gitmesine izin vermemek. Yakıt hücresi sistemi, tüketicinin enerji ihtiyacının çoğunu sağlayacak şekilde boyutlandırılabilir, ancak şebeke kısa vadeli talep doruklarını karşılamak için kullanılır. Böyle bir sistem esasen pillere ihtiyaç duymaz (şebeke kapatıldığında başlatma hariç) ve ara bağlantı standartlarına ihtiyaç duymaz.
- Şebeke birbirine bağlı - her iki yönde güç akışına izin vermek, yani gerektiğinde şebekeden tüketiciye güç sağlamak ve yakıt hücresinden şebekeye tekrar güç vermek. Böyle bir sistem, yükü takip etmek şeklinde veya sabit güç olarak tasarlanabilir, çünkü fazla yakıt hücresi gücü şebekeye ihraç edilebilir. Tabii ki, bu tasarım seçeneği bağlantı standartlarını gerektirir.

- Bağımsız – şebeke olmaksızın güç sağlar. Sistem kendine bağlı bütün yükü karşılayabilmelidir. Yük takibini sağlamak için genellikle çok büyük bir batarya bankası kullanılır.
- Yedekleme veya acil durum jeneratörü - sistem hızlı başlatma yeteneğine sahip olmalı ve ayrıca sıklıkla piller veya diğer pikleme cihazları ile birleştirilmelidir. Piller tipik olarak düşük güç / düşük süre yedek güç için üstündür, ancak bir yakıt hücresi sistemi daha yüksek güç (birkaç kW) ve daha uzun süre (30 dakikadan fazla) için rekabet eder. Bir yedek güç sistemi, bir elektrolizör-hidrojen jeneratörü ve hidrojen deposuyla donatılabilir [19]. Bu durumda ünite şebeke elektriğinin mevcut olduğu dönemlerde kendi yakıtını üretir.

Sabit yakıt hücrelerinin ticarileştirilmesi, satış fiyatının yanında yıllık (maksimum değil) verimi, kapasite faktörünü (uygulamaya bağlı olarak), kullanım ömrünü, bakımını ve en önemlisi elektrik ve doğal gaz fiyatları arasında bir orana sahip olan ekonomilerine bağlıdır. Sabit bir yakıt hücresinin uygulanabilir olması için, elektrik ve doğal gaz fiyatları arasındaki oran, yıllık verimliliğinin (yani > 3 ve tercihen > 4) karşılığından daha büyük olmalıdır. Elektrik ve doğal gaz fiyatları zamana ve bölgeden bölgeye değişir. Sabit yakıt hücrelerinin ekonomisi, atık ısı bir kojenerasyon şeklinde kullanıldığında geliştirilebilir. Bazı konut yakıt hücreleri, ısı yükünü takip eden modda çalışacak şekilde geliştirilmektedir.

1.5.3. Taşınabilir güç uygulamaları

Taşınabilir bir güç sistemi, esas olarak çevresel ya da enerji tasarrufu ile ilgili düşüncelerin bir sonucu olmaktan ziyade, kolaylık amacına hizmet eden, birkaç watt'tan kabaca bir kilowatt'a kadar uzanan, küçük bir şebekeden bağımsız elektrik güç ünitesidir [20]. Bu cihazlar iki ana kategoriye ayrılabilir:

1) Pil değişimi, genellikle 100 W altında
2) 1 kW'a kadar taşınabilir güç jeneratörleri

Pil değiştirmeleri olarak kullanılacak küçük yakıt hücrelerinin temel özelliği, yeniden şarj edilmeden çalışma süresidir. Açıkçası, tanım gereği, boyut ve ağırlık da önemlidir. Mevcut ikincil pillere göre daha yüksek güç yoğunluklarına veya daha büyük enerji depolama kapasitesine sahip güç üniteleri, taşınabilir bilgisayarlarda, iletişim ve iletim cihazlarında, elektrikli aletlerde, uzaktan meteorolojik veya diğer gözlem

sistemlerinde ve askeri cihazlarda uygulama bulabilir. Yakıt hücresinin kendisinin yanı sıra, kritik konu yakıt ve depolanmasıdır. Hidrojen, PEM yakıt hücreleri için tercih edilen bir yakıt olmasına rağmen, bu küçük cihazların gerektirdiği küçük miktarlarda bile depolanmasının yoğunluğu veya ağırlığı nedeniyle nadiren kullanılır. Hidrojen oda sıcaklığında metal hidrit depolama tanklarında depolanabilir. Bazı kimyasal hidritler daha yüksek enerji yoğunluğu sunarlar, bununla birlikte, bunların kontrollü bir kimyasal reaksiyonda hidrojen salındığı uygun reaktörlerle donatılması gerekir [21]. Portatif yakıt hücrelerinin çoğu, ya doğrudan yakıt (ya da doğrudan metanol yakıt hücreleri olarak da adlandırılır) ya da mikro-biçimlendiriciler yoluyla metanol ya da daha kesin olarak sulu metanol çözeltileri kullanır.

Askeri pazar özellikle caziptir. Çünkü yeni teknolojilerin erken bir uyarlayıcısı olabilir. Yüksek fiyatlar ve düşük performansla birlikte, uygulamaya özgü diğer gereksinimler de (düşük termal imza, hem operasyonda, hem de uykuda, uygun büyüklükte, ağırlıkta ve emniyetli olması) karşılanması gerekebilir [22]. Erken askeri yakıt hücresi ürünlerinin veya prototiplerinin bazı örnekleri arasında batarya şarj cihazları, askerî güç, telekomünikasyon, navigasyon sistemleri, bilgisayarlar, çeşitli araçlar, dış iskelet, araçlar için yardımcı güç ünitesi, insansız hava araçları, küçük otonom robot araçlar, gözetimsiz sensörler, okyanus sensörleri ile transponderleri ve mühimmatlar sayılabilir [22].

Taşınabilir güç uygulamaları için küçük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi, sayısız yığın konfigürasyonu ile sonuçlanmıştır. Bazı istifler aynı bileşenler, MEÜ'ler, gaz difüzyon tabakaları, bipolar plakalar ve uç plakaları ile daha büyük otomotiv veya sabit güç yakıt hücrelerinin minyatürleştirilmiş kopyalarıdır. Bazıları, hücrelerin iletken şeritler ile bağlandığı düzlemsel bir konfigürasyon kullanır.

Son zamanlarda silikon temelli yongalar üzerinde üretilen mikroakışkan hücreler ortaya çıkmıştır [23, 24]. Bu uygulamalar için yakıt hücresi sistemleri aşırı derecede basitleştirilmiştir. Sistemin sadeliği hücre/yığın boyutundan daha önemlidir. Üretilen güç yoğunluğu genellikle 0,1 W/cm^2'dir. Bu hücreler/yığınlar aktif soğutmaya ihtiyaç duymazlar. Hidrojen kullananlar esas olarak çıkmaz bir modda çalışırlar ve hava genellikle pasif olarak sağlanır.

1.6. Literatür İncelemesi

1.6.1. Genel literatür

PEM yakıt hücrelerinin birçok sayısal modeli, geçmiş yıllarda giderek daha az kısıtlayıcı varsayımlar ve basitleştirmelerle başarılı bir şekilde geliştirilmiştir. Erken sayısal modeller tek boyutludur [25-33]. Modelleme çalışmaları, gaz difüzyon tabakasında, katalizör tabakasında ve membranda temel elektrokimyasal ve taşıma olaylarına odaklanmıştır. Bu sayısal modeller oldukça basitleştirilmiş olsa da, PEM yakıt hücresi modellemesi için gerekli olan temel elektrokimyasal ve taşıma mekanizmalarını açıklamaktadır. Bu nedenle, bu tek boyutlu modellerde birçok önemli başarı elde etmiş, gelecek nesil PEM yakıt hücresi modelleri için önemli yapı taşları olarak görev yapmışlardır. PEM yakıt hücrelerinin nümerik modelleri daha sonra gaz kanallarındaki akış yönü boyunca gaz konsantrasyonu değişimlerini dikkate almak üzere geliştirilmiştir. Bu sözde iki boyutlu sayısal modellerde [34-38], kimyasal türlerin dağılımları ve akış yönü boyunca yerel akım yoğunluğu incelenmiş ve daha pratik su ve termal yönetim konuları üzerinde çalışılmıştır. PEM yakıt hücrelerinin iki boyutlu sayısal modellemesindeki gelişmeler, gaz kanalları, gaz difüzyon tabakaları ve katalizör katmanlarında tam akış alanlarının oluşturulması için hesaplama akışkan dinamiği (HAD) metodolojisinin uygulanması yönündedir [39–41].

Kimyasal türlerin transport denklemleri, elektrokimyasal kinetikten kaynaklanan kaynak / batırma terimleri ile sayısal olarak çözülmüştür. MEA'da elektrolit fazı potansiyelinin dağılımını tahmin etmek için ek bir proton koruma denklemi çözülmüştür. Su muhtevası ve membran içeriğindeki proton iletkenliğinin su içeriği üzerindeki bağımlılıkları ampirik korelasyonlar kullanılarak doğru bir şekilde ele alınmıştır. PEM yakıt hücrelerinin üç boyutlu sayısal modelleri daha sonra geliştirilmiştir [42-59]. Bu sayısal modellerde gaz kanalları ve gaz difüzyon ortamlarında kütle, momentum ve türlerin korunum denklemleri çözülmüş, elektrokimyasal kinetikler ise türler ve yük taşıma denklemlerinde kaynak / batma terimleri ile dikkate alınmıştır. Elektron transferi ve yakıt hücresi performansı üzerindeki etkileri de uygun şekilde işlenmiştir [48, 49, 52]. Bu şekilde, elektronik temas direncinin doğrudan eklenmesi, sabit akım sınır koşulunun uygulanması ve seriye bağlanan hücrelerle yığın modellemesi kolaylıkla birleştirilebilmiştir. Isı

transfer süreci ve termal yönetim de sayısal olarak incelenmiştir [42, 53]. Paralel hesaplama tekniği, büyük ölçekli PEM yakıt hücresi modellemesi için daha da geliştirilmiştir [49, 50, 56]. Sayısal ve deneysel sonuçlar arasında iyi bir anlaşma başarıyla gerçekleştirilmiştir [60, 61]. Su yönetimi, PEM yakıt hücrelerinin tasarımı ve optimizasyonunda merkezi bir konudur. Su genel olarak her iki anot ve katot yanları üzerindeki gaz kanalı girişlerinde bir PEM yakıt hücresine beslenir ve ayrıca katot katalizör tabakasındaki ORR elektrokimyasal işlemiyle üretilir. PEM yakıt hücresinde su, hücre sıcaklığına ve yerel nem durumuna bağlı olarak buhar, sıvı ve katı (buz) formlarda bulunur. Bu nedenle, PEM yakıt hücrelerinde su ve termal yönetim arasında yakın bir bağlantı vardır. Sıvı su dağılımı ve ulaşım davranışları hakkındaki mevcut deneysel verilere dayanarak [62-73], iki fazlı akışlar ve sıvı su taşımacılığı için daha sıkı fiziksel modellerin geliştirilmesi konusunda önemli çabalar sarf edilmiştir [74-93]. Son iki-faz modeli, su yoğuşma / buharlaşma olaylarına ve hücre katodundaki sıvı su taşınmasında mikro gözenekli tabakanın (MGT) oynadığı role özellikle dikkat etmiştir [94-98]. Akışkanın hacim metodu (AHM-VOF) yöntemi, gaz-sıvı ara yüzünün hem gözenekli difüzyon tabakalarında hem de gaz kanallarında açık bir şekilde izlenmesi için genel bir modele uygulanmıştır [99-102]. Bununla birlikte, gaz difüzyonu ortamındaki farklı gözenekli tabakalar boyunca sıvı su taşınmasının ara yüzey olayı, GDT/KT arayüzündeki sıvı damlacık kapsama alanı ve gaz kanallarındaki sıvı su taşınması daha fazla araştırmayı gerektirmektedir. PEM yakıt hücresinin başlangıçtaki başlatma süreçlerinde veya yük değişikliklerinden kaynaklanan geçici tepki davranışları sistematik olarak incelenmiştir. İlk çalışma, tek fazlı veya sahte tek fazlı PEM yakıt hücresi modelleri modellerine dayanmaktadır [103-108] ve bu nedenle sıvı su taşınımı ve birikiminin hücre dinamik yanıtları üzerindeki etkisini araştıramamıştır. Geçici iki fazlı izotermal olmayan PEM yakıt hücresi modelleri, ısı aktarımı ve sıvı su taşınmasının birbirine bağlı olaylarını ve bunların PEM yakıt hücrelerinin geçici tepki davranışları üzerindeki birleşik etkisini dikkate almak için daha da geliştirilmiştir [109-115]. Nümerik sonuçlar, gözenekli malzemelerdeki sıvı suyun mevcudiyetinin, hücre voltajında bir adım değişikliği geçiren bir PEM yakıt hücresi için aşırı akım çekimi ve hata oranın arttığını göstermiştir. Isı transfer işlemi, bir PEM yakıt hücresinin gözenekli ortamdaki sıvı su ve membran içindeki su içeriği ile yakın etkileşimi aracılığıyla dinamik tepkisini etkileyecektir. Farklı gözenekli tabakalar arasındaki arayüzlerde sıvı su birikimi ve GDL/KT ara yüzeyindeki sıvı su

damlacıklarını kapsayan ara yüzey olayları, bir PEM yakıt hücresinin geçici tepkilerinde önemli roller oynar, ancak tam etkiler daha fazla araştırmayı gerektirir.

Bir PEM yakıt hücresinin, donma oluşacak edici hücre sıcaklıklarından başarılı bir şekilde başlaması, otomotiv uygulamaları için bir ön koşuldur. Soğuk başlangıç işlemlerinde, PEM yakıt hücresinin içinde biriken su donar ve katalizör tabakalarında, özellikle katot tarafında reaksiyon bölgelerini kapatır. Hücre sıcaklığı donma noktasının üzerine çıktığında, buz erir. Bu donma/çözülme döngüsü, hücre bileşeni bütünlüğünü tehlikeye atabilir ve yakıt hücresi performansını önemli ölçüde etkileyebilir. Mevcut deneysel gözlem ve ölçüm [116-131] temelinde, soğuk başlangıç olayını incelemek için birçok PEM yakıt hücresi modeli geliştirilmiştir [132–146]. Nümerik sonuçlar, membran içindeki su giriş neminin ve başlangıçtaki su içeriğinin azalmasının, hücre başlatma sürecini önemli ölçüde uzattığını ve böylece bir PEM yakıt hücresinin soğuk başlamasının yararını açıkça göstermiştir. PEM yakıt hücrelerindeki çeşitli taşıma olaylarının karmaşıklığı ve gözenekli ortam içinde mevcut deneysel ölçümler ve gözlemlerdeki sınırlama göz önüne alındığında, geleneksel HAD tekniği kullanılarak gözenekli ortamlarda mikro ve mezo ölçeklerdeki taşıma işlemlerinin doğrudan sayısal simülasyonları [126–128], kafes Boltzmann modelleme metodu [150–152] ve gözenek ağı yaklaşımı [153–155], PEM yakıt hücresi sayısal çalışmalarında giderek daha fazla dikkat çekmiştir. Gözenekli malzemelerin ayrıntılı mikro yapısı kesin olarak yeniden yapılandırılabilir ve bu sayısal çalışmalara doğrudan dâhil edilebilir. Geleneksel HAD çerçevesi [156–160] ve kafes Boltzmann yöntemi [161-163] ve GDT/KT arayüzü üzerindeki sıvı damlacık büyümesi, etkileşimi ve ayrılması ve gazın içinde sıvı su taşınması için AHM yaklaşımını kullanarak doğrudan sayısal simülasyonlar, kanal da kapsamlı bir şekilde yürütülmüştür. Bu simülasyon sonuçları, PEM yakıt hücrelerindeki iki fazlı fenomenin altta yatan fiziğin ve taşınım mekanizmalarının, farklı gözenekli tabakalar boyunca sıvı su taşınmasının ara yüzey etkisi de dahil olmak üzere temel anlayışını genişletmeye hizmet edebilir [154,155, 164, 165]. MGT, sıvı su taşınımını ve hücre performansını arttırmak için dağıtımı [98, 153], farklı kanal geometrilerinin sıvı su hareketi ve gaz akımı ile etkileşimi üzerinde etkin rol oynar [156, 142]. Bu çabalar sonunda makro ölçekli PEM yakıt hücresi modellerinin geliştirilmesini kolaylaştırabilir. Bu nedenle daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır ve bu alanlarda da beklenebilir.

1.6.2. Fiziksel parametrelerin etkisi üzerine çalışmalar

Barreras ve diğ. [166] tarafından, ticari tipte bir PEM yakıt hücresinin bipolar levha paralel kanalında akış dağılımını incelemek için deneysel ve sayısal araştırmalar yapılmıştır. Bu amaçla, akış görselleştirmesi, Navier-Stokes denklemlerine dayalı akış dağılımının iki boyutlu bir sayısal simülasyonu için boya izlerinin yollanmasıyla hız alanını ölçmek için floresan ve lazer kullanılarak elde edilmiştir. Deneysel ve sayısal çalışmalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve her ikisi de akışın bipolar levhadan homojen olmayan dağılımını göstermiştir. Bu durum, muhtemelen yakıtla sınırlı bir batarya gücü dönüşümü vermektedir. Deney sonuçları ve sayısal tahmin arasındaki uyum, yüksek performanslı plakalar üretmek için tasarım alternatiflerini keşfetmek için sayısal kodun geçerliliğini doğrulamıştır.

Alimi ve diğ. [167], bir proton değişim membranı (PEM) yakıt hücresinin farklı iç parametrelerinin etkisini incelemek için iki boyutlu bir sayısal model sunmuşlardır. Model, elektrokimyasal kinetiklerle aynı anda, taşınım olaylarının dağılımını da hesaba katsa bile, çeşitli sınırlamalar altında çözüme ulaşılmıştır. Bu kısıtlamalar, gaz karışımları mükemmel şekilde oluşmuştur; akışlar sıkıştırılamaz ve laminardır; elektrotlar, katalitik tabakalar ve membran homojendir; sistem izotropik ve hücre sıcaklığı 80 °C de sabit olarak çalışır. Model, güç kaynakları, saçılma katmanları, katalizör ve membran katmanları kanallarındaki geçerli koruma denklemlerinin eşsiz bir sistemine dayanmaktadır. Bu denklem sistemi, sonlu hacim yöntemi kullanılarak sayısal olarak çözdürülmüştür. Çalışmada, yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi, membran fazındaki elektrik potansiyeli dağılımları, enine yönde (x yönü) gösterilmiştir. Bu gösterimler, anodik ve katodik katalitik tabakaları ve hücre voltajının 0,4, 0,6 ve 0,8 V değerleri için gösterilmiştir. Profiller, üç tabakada bir elektrik potansiyeli eksikliği gösterir ve membran potansiyeli uygulanan hücre voltajının bir fonksiyonudur.

Shiang-Wuu Pernga ve diğ. [168]: Bazı kısıtlamalar altında bir PEM yakıt hücresinin kanal akışındaki ısı transferini incelemek için sonlu elemanlar yöntemini kullanarak iki boyutlu bir model sunmuşlardır. Model sadece sıvı oksijeni içerir; akışkan akışı kararsız, laminer ve sıkıştırılamazdır; GDL tabakası homojen ve izotropiktir. Isı transferinin geliştirilmesi, drenaj kanalındaki akış modelini kontrol etmek için bir kanadı ve bir dikdörtgen silindiri çapraz olarak monte etmek suretiyle analiz edilmiştir.

Bu yapının kurulması, yazarların, tıkanmanın etkisi arttığında, yapı çevresinde daha iyi yerel ısı transferi performansının ortaya çıktığı sonucuna varmıştır. Diğer yandan, tıkanmanın etkisinde bir artış ile bölme arkasındaki bölgede daha zayıf yerel ısı transferi performansı meydana getirmiştir. Dikdörtgen bir silindirin yerleştirilmesiyle, tıkanma sektörünün artmasıyla dikdörtgen bir silindir etrafında daha iyi yerel ısı transferi performansı oluşmuştur. Dahası, silindirin etrafındaki maksimum alanda ısı transferinin daha iyi bir yerel performansı ortaya çıkarmıştır. Dikdörtgen bir bloğun yerleştirilmesi, bir yapıdan daha iyi bir ısı transferi verimine sahiptir ve bir PEMYP katalizör tabakası termal transfer sisteminin genel gelişimini etkiler. Oluşturulan yapı ve dikdörtgen silindir için, ana kanalın akışından Reynolds sayısını artırarak katalizör tabakası boyunca ısı transferinin verimliliği arttırılmıştır.

Santarelli ve diğ. [169], bir PEM yakıt hücresi tipinin davranışının karakterizasyonu üzerine altı parametrenin değerlerinin varyasyonu üzerine deneysel bir çalışma sunmuşlardır. Bu parametreler, doygunluk sıcaklığındaki anottan akan, kuru koşullarda anottan akan, doygunluktaki katodun akış sıcaklığı, katottan kuru koşullarda akış sıcaklığı ve reaktiflerin basıncı ile hücre sıcaklığıdır. Deneylerde kullanılan yakıt hücresi, Nafion 115'ten yapılmış 25 cm^2 boyutlu bir zardır. Daha yüksek hücre sıcaklığı, hücrenin davranışında bir iyileşme ile membran iletkenliğini ve değişim akımının yoğunluğunu arttırmıştır. Reaktifin doyma sıcaklığındaki bir artış, özellikle düşük ve orta yüklerde daha iyi performansa yol açar. Reaktifin çalışma basıncının artmasıyla, güç eğrisinin maksimum değeri daha yüksek akım yoğunluklarına geçmiş ve bu durum akım yoğunluğu sınırlandırmasının ofsetiyle ilişkilendirilmiştir. Nemlendirmenin ve çalışma basıncının kombine bir etkisi bulunmuştur; çalışma basıncındaki artış reaktifler kuru olduğunda önemli bir gelişme sunmazken, kısmi nemlendirme (sadece anotta) kabul edildiğinde iyileştirmelere yol açmıştır. Anot ve katot nemlendirildiğinde ise basınçtaki artış nedeniyle en iyi gelişmeler elde edilmiştir. Sonuç olarak, aynı çalışma koşullarında diğer yazarların birkaç testi dikkate alınmış ve bir karşılaştırma yapılmıştır.

Hocine BEN MOUSSA ve diğ. [170], kanaldaki gaz akışının geçici bir iki boyutlu modelini ve bir PEMYP'de bir yığın tabakasının katodik yayılımını sunmuşlardır. Kanaldaki türbülans olgusunu modellemek için model k-S türbülans modelini ve fiziksel fenomeni yöneten denklemleri çözmek için sonlu hacim yöntemini

kullanmışlardır. Gaz kanalları sürekli bir ortam olarak kabul edilmiş, Navier-Stokes denklemine, saçılma tabakalarına ve katalizöre uymak için akış rejimi gözenekli ortam olarak kabul edilmiştir. Katı maddenin sıvı üzerine uyguladığı kuvvetin etkisini karakterize eden hareket denkleminde yeni bir terim olarak düşünmüşler ve gözenekli ortamdaki türbülans olgusunu göz ardı etmişlerdir. Difüzyon tabakasının çıkışındaki oksijen konsantrasyonunu ölçmeyi ve sistemin performans koşullarını belirlemeyi hedefmişlerdir. Sayısal sonuçlar, akış rejiminin ve gözenekli ortamın doğasının gaz difüzyon tabakasındaki dağılım üzerindeki etkisini göstermektedir.

Rajesh Boddu ve diğ. [171], ısı ve kütle taşınımı olaylarını ve kanallardaki reaktiflerin bertarafını tanımlayan üç boyutlu bir model sunarlar ve PEM yakıt pili içerisinde reaktiflerin deşarjının gazın difüzyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Özellikle, kütlelerin taşınmasından kaynaklanan kayıplar, bipolar plakaların tasarımı daha ince, daha açık ve daha düşük hacimli olmalıdır. Temas yüzleri, düşük temas direncini, yüksek basınç derecesini azaltırken yüksek bir bütünlük derecesini sağlamalıdır. Bu çalışmada yazarlar, akışın türbülanslı, sıkıştırılamaz ve düzenli olduğunu varsaymışlardır. Bipolar plaka modelleri için kanallardaki gaz akışını analiz etmek için Navier-Stokes denklemlerini sabit viskozite ile çözmüşlerdir. Bipolar plakaların serpantin kanalların farklı geometrileri ile dinamik modellenmesi sonuçları, paralel kanal sayısındaki artışın, basınç temasındaki azalmanın etkili alanını arttırdığını göstermişlerdir.

1.7. Yakıt Pili Teknolojisinin Gelişimi Önündeki Engeller

Yakıt pilleri, topluma ekonomik olarak uygulanmadan önce çözülmesi gereken bir sürü problemi beraberinde getirir. Bu zorlukların arasında maliyet düşürme, güvenilirlik ve sistem entegrasyonu bulunmaktadır. Maliyet düşürme, yakıt hücrelerini diğer enerji oluşum yöntemlerine kıyasla karşılaştırılabilir yapmak için yaşamsal öneme sahiptir. Yakıt hücrelerinin güvenilirliği, yakıt pillerinin ömrünü diğer enerji araçlarına göre uzatacak kadar büyük olmalıdır. Son olarak, sistem entegrasyonu, kullanılan yakıt hücrelerinin gerçek örneklerini ve bu uygulamanın sonuçlarını göstererek kamu yararını bulma yeteneğine sahip olmalıdır.

1.7.1. Maliyet azaltmaları

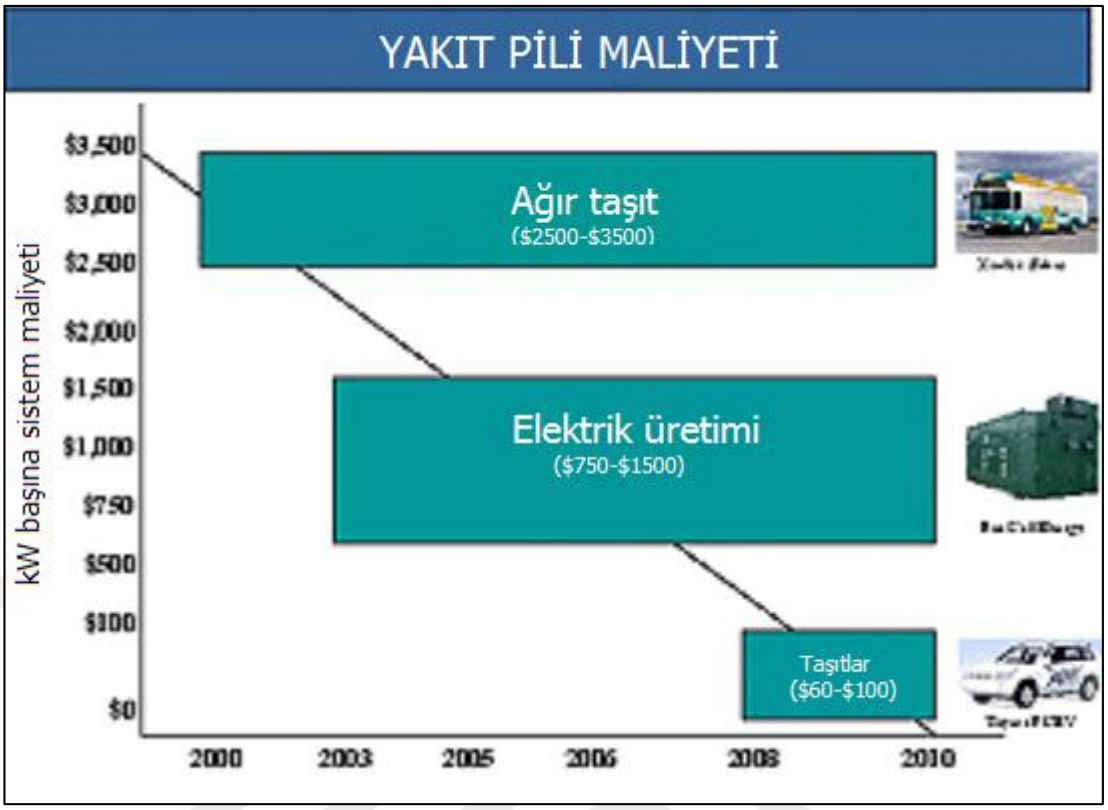
Yakıt hücrelerinin başarısı için maliyet düşürmeleri hayati önem taşır çünkü insanlar, ekonomik açıdan avantajlı olmayan teknolojiyi kabul etmez ve kullanmazlar. Örneğin, yakıt hücreleri kW başına fiyatı düşürene kadar insanlar içten yanmalı motorların güç sağladığı otomobillleri devam edecektir.

Yakıt pillerinin yüksek ilk yatırım maliyeti, yakıt hücrelerinin toplumda yaygın şekilde uygulanması önündeki en önemli kısıtlayıcı faktördür. Yakıt hücrelerinin mevcut enerji üretim yöntemleriyle rekabet edebilmesi için, hem sermaye hem de kurulu maliyeti (bir güç sistemini satın almak ve kurmak için kilovat başına maliyet) düşürülmelidir. Yerleşik güç pazarında, yakıt hücreleri kurulu maliyeti kilovat başına 1,500 US dolar veya daha düşük rakamlara ulaşırsa rekabet edebilir hale gelebilir. Günümüz şartlarında yakıt pili kurulu maliyetleri kilovat başına 4,000 $ üzerinde seyretmektedir. Otomotiv sektöründe ise maliyet 60-100 $ gibi daha rekabetçi rakamlara ulaşmaktadır [172].

Maliyet düşüşlerinin araştırıldığı belirli alanlar şunlardır:

- Maliyet azaltma ve daha düşük maliyetli malzeme alternatiflerinin araştırılması
- Bütünleşik sistemin karmaşıklığını azaltma
- Sıcaklık kısıtlamalarını en aza indirgeme (sisteme karmaşıklık ve maliyet katan)
- Üretimi kolaylaştıracak süreçler
- Güç yoğunluğunu artırma (ayak izi azaltma)
- Artan pazar penetrasyonu sayesinde ölçek ekonomilerinden yarar (hacmi) elde etmek için üretimi arttırımı.

Yakıt hücresi maliyet taşıma yolu Şekil 1.3 de gösterilmektedir [172].



Şekil 1.3. 10 yıllık süreçte yakıt hücresi maliyet taşıma yolu

1.7.2. Sistem entegrasyonu

Yakıt hücrelerinin başarısı için iki önemli istem entegrasyonu şunlardır: (1) şebekeye bağlı ve mobil uygulamalarda entegrasyon sağlanması ve (2) çok yüksek verimlilikler için hibrit sistemlerin geliştirilmesi ve bunun ispatlanması.

Elektrik maliyetini en aza indirgemek için entegre yakıt hücresi sistemleri geliştirilmeli ve olabilirliği ispatlanmalıdır. Çoğu uygulama için bu, sermaye maliyetleri mümkün olduğunca düşük tutulduğunda temel proseslerin verimli bir santrale entegre edilmesini gerektirir. Günümüzde ortaya çıkan spesifik sistemler ve sistem entegrasyonu için yapılması gereken ar-ge çalışmaları: (1) güç çeviricileri, (2) güç klimaları, (3) hibrid sistem tasarımı, (4) hibrid sistem entegrasyonu ve testi, (5) işletme ve bakım konuları ve 6) entegre sistemler için sağlam kontrollerini kapsamaktadır [172].

Yakıt hücreleri, çeşitli sonuçları test etmek amacıyla günümüzde kullanılan birçok uygulamaya entegre edilmiştir. Bu türden bir entegrasyon Şekil 1.4 de gösterilen M-C

Power erimiş karbonat yakıt hücresi santralidir. M-C Power şirketi, yeni nesil yakıt hücresi teknolojisi olan erimiş karbonat yakıt hücrelerini kullanarak, San Diego, Kaliforniya'da ticari ölçekli bir güç jeneratörünü test etmiştir [1]. Deniz Piyadeleri Hava İstasyonu, Miramar da kurulan San Diego test ünitesi, yeni tasarım bir yakıt dönüştürücüsü ve herbiri 11 ft^2'lik aktif Alana sahip 250 adet hücre içeren bir yığın sisteme tam olarak entegre edilmiştir. Bu ünite 210 kW güce ulaşmış olup, sisteme dâhil edilen kojenerasyon sistemiyle birlikte, hava istasyonunda bulunan binaların ısıtmalarında kullanılmak üzere 350 lbs/saat'lik buhar üretimi gerçekleştirilmiştir. Sistemin 2350 saatlik çalışması sonucunda 158 MWh elektrik ve 346,000 lb buhar üretilmiştir. Mevcut programa göre, Miramar tesisi 2001 yılı başlarında, protatiplerden aldıkları veriler doğrultusunda ticari amaçlı yığınlar üretmek amacıyla çalışmalara başlamıştır [173].



Şekil 1.4. M-C Power'ın erimiş karbonat yakıt pili güç tesisi, San Diego/Kaliforniya

Dünyanın ilk hidrojen ve elektrik üretim tesisi Kasım 2002'de Nevada Las Vegas'ta açıldı. [174] Tesis, (Plug Energy Inc., ABD Enerji Bakanlığı ve Las Vegas Şehri ortaklığında Air Products and Chemicals, Inc. tarafından inşa edildi) güvenli ve temiz bir enerji olarak hidrojenin "öğrenme" gösterisi olarak araç yakıt ikmali konusunda alternative olarak görev yapmaktadır. Tesis, küçük ölçekli yerinde hidrojen üretim

teknolojileri, bir hidrojen / sıkıştırılmış doğal gaz karışım yakıt ikmal tesisi ve şebekeye elektrik sağlayan bir 50 kW PEM yakıt hücresi sistemi içermektedir. Yakıt istasyonu ve enerji santrali, Las Vegas Filo ve Nakliyat Merkezinde bulunmaktadır. Diğer iş ortakları arasında Las Vegas Belediyesi tarafından bağışlanan 6 otobüsüne yakıt ikmal noktaları sağlayan NRG Teknolojileri, Nevada ve bu otobüslerin içtan yanmalı motorlarını hidrojen yakacak şekilde modifiye eden ve hidrojen depolamak için basınçlı tank sağlayan Las Vegas Üniversitesi bulunmaktadır. Hidrojen üretim tesisi Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5. Hidrojen üretim tesisi

Sunline Services grubu, Kaliforniya'nın Coachella Vadisi'nde bugüne kadar dünyanın en kompleks hidrojen projesine ev sahipliği yapmaktadır [174]. Hidrojen ve hidrojen / doğal gaz karışımı ile çalışan otobüsler, toplu taşıma araçları olarak kullanılmakta ve Sunline'ın halka açık yakıt ikmal adasında doldurulmaktadır. Biri fotovoltaik şebeke, diğeri doğal gaz reformatörü tarafından sağlanan elektrik ile iki farklı elektrolizör anlık hidrojen üretmektedir. Yerel toplum yapısına yönelik bir müfredat da dâhil olmak üzere tam bir eğitim programı geliştirilmiştir. Dünyanın dört bir yanından yılda 5,000'den fazla ziyaretçi Sunline'ın tesislerini gezmektedir. Sunline'ın deneyimi ve liderliği, bir bilgi tabanı oluşturulması ve hidrojen üretimi ve kullanımı için kodlar ve standartlar geliştirme konusunda etkili bir araçtır. Bu durum, Şekil 1.6 da gösterilmiştir [174].



Şekil 1.6. Sunlines hidrojen dolum tesisi

Yeraltı madenciliği yakıt hücreli araçlar için umut verici bir ticari uygulamadır. Konvansiyonel yeraltı çekiş gücü teknolojileri, maden işçilerinin güvenliği ve sağlığı konusundaki katı madencilik düzenlemelerini ekonomik olarak karşılayamaz. Bu uygulamada yakıt hücreli bir yeraltı aracı (Şekil 1.7.), konvansiyonel teknolojilere göre daha düşük yineleme maliyeti, düşük havalandırma maliyeti ve daha yüksek verimlilik sunmaktadır. Proton değişimli membran yakıt hücresi yığınları, geri dönüşümlü metal hidrit deposu ile birlikte, dört ton lokomotif Reno, Nevada'daki bir yüzey demiryolu alanındaki güvenlik risk değerlendirmesi ve ön performans değerlendirmelerine tabi tutulmuştur. Proje Vehicle Projects LLC, Fuelcell Tahrik Enstitüsü ve Sandia Ulusal Laboratuarları arasındaki bir işbirliği çerçevesinde yapılmıştır [174].



Şekil 1.7. Bir yeraltı madeni lokomotifi

Yüzlerce watt'lık yakıt hücreleri için muhtemel bir ticari başvuru, tekerlekli sandalyeler ve çoğunlukla yaşlılar ya da sakat tarafından kullanılan üç tekerlekli elektrikli "scooter" gibi kişisel mobilite araçlarına güç sağlamaktır. Bu tip araçların kullanıcıları, genellikle huzurevleri ve hastaneler gibi hidrojen arzının kolaylıkla kurulabileceği ortamlarda bulunmaktadır. Pride Mobility Products Corp. (Exeter, PA) tarafından imal edilen Victory (Zafer) adındaki bir kişisel hareket kabiliyeti taşıtı (scooter), Los Alamos Ulusal Laboratuarı'ndaki araştırmacılar tarafından üretilen bir orta düzey yakıt hücresi sistemini kabul edecek şekilde değiştirilmiştir (Şekil 1.8.). Yerleşik elektronik paketi yakıt hücresini korur ve yakıt pilinin çalışmasını optimize etmek için kullanılabilecek bilgileri depolamaktadır. Scooter faal olup aynı modelin konvansiyonel olarak donatılmış bir scooter ile karşılaştırılacaktır [174].

Kalifornia Yakıt Pilleri Ortaklığının görevlerinden biri, yakıt hücresi ile çalışan elektrikli otobüslerin gerçek dünyadaki uygulamalarını değerlendirmek ve 2004 yılında iki yıllık bir gösteri için hidrojen yakıtı kullanarak 20'ye kadar otobüs yerleştirmektir. Tedarikçileri, Uluslararası UTC Yakıt Pilleri ve Ballard Power Systems, transit otobüs motorlarını geliştirmiştir. Üç transit ajansı, Associate PartnersAC Transit, SunLine Transit Ajansı ve Santa Clara Vadisi Ulaşım Otoritesi, otobüs programının ilk test yerleri olarak hizmet vermeye devam etmektedir.

Kaliforniya Yakıt Pili Ortaklığı, hafif iş makinelerinde yakıt hücrelerini de değerlendirmekte ve yakıt pillerinin yakıt tüketimi için gerekli olan hidrojen için çeşitli ham madde yakıtlarına bakmaktadır [174].



Şekil 1.8. Yakıt hücresi ile çalışan engelli insanlar için tasarlanmış bir araç

1.7.3. Güvenilirlik

Yakıt hücreleri, üstün güvenilirlik, güç kalitesi söz konusu ise, yüksek kalitede güç kaynağı olma potansiyeline sahiptir. Ayrıca, uzun süre kesintisiz dönemlerde güç sağlayabilecek olmaları da bu alanda ki yetenekleri arasında göstermek gerekir. Yakıt hücreleri, belirli uygulamalar için çok avantajlı bir pazarlama faktörü olabilecek yüksek kaliteli güç sağlayabilir.

Yakıt hücrelerinin yüksek verimlilikte ve olağanüstü çevresel duyarlılıkla elektrik sağlayabileceği gösterilmiş olmasına rağmen, belirli yakıt hücresi sistemlerinin uzun vadeli performansı ve güvenilirliği piyasaya önemli ölçüde gösterilmemiştir. Yakıt

pillerinin dayanıklılığını ve güvenilirliğini artıracak yakıt hücresi sistemlerinin araştırılması, geliştirilmesi ve sunulması halen devam etmektedir. Bu kategorideki ar-ge konuları, (1) dayanıklılık ve uzun ömür, (2) termal döngü kabiliyeti, (3) kurulu çevredeki dayanıklılık (sismik, ulaşım etkileri, vb.) ve (4) şebeke bağlantı performansıdır [172].

1.7.4. Teknik sorunlar

1.7.4.1. Yakıt

Yakıt hücresi devriminin yakıtıyla ilgili iki önemli konu, hidrojenin depolanması ve hidrojenin bulunabilirliğidir. Yakıt hücresi, reaksiyonunu sağlamak için saf hidrojen gerektirir ve bu hidrojeni sağlama yeteneği kritik önem taşır. Hidrojen sağlama için iki seçenek, saf hidrojenin depolanması ya da hidrojenin kullanım yerinde üretilmesidir. Her iki konunun avantajları ve önlerinde ciddi teknik engeller vardır. Yakıt hücresine yakıt beslenmesindeki ikinci sorun, yakıt hücresine hidrojen veya bazı hidrojen açısından zengin yakıtlar verme becerisidir. Bu, bir hidrojen altyapısının geliştirilmesi anlamına gelmektedir. Bu durum, milyonlarca dolara mal olmakta, hükümet ve sanayi tarafından büyük bir taahhüt oluşturmaktadır. Yakıt hücresi, geniş çaplı pazar kabulünü gerçekleştirebilmek için önce her iki sorunun da çözülmesi gerekir.

Yakıt hücresinin ilk tercihi, yerinde hidrojen depolama tekniği kullanmaktır. Mevcut şartlarda ki zorluk, yakıt depose dolu konvensiyonel bir taşıtın menziline yetecek kadar yakıt pilli araçların kendi üzerlerinde hidrojen depolayabilme zorunluluğudur. Yakıt hücreleri, yakıt ağırlığı başına kullanılan enerji miktarı ve kullanılan yakıt miktarı ile boşa harcanan miktar açısından içten yanmalı motorlara göre enerji açısından çok daha verimlidir. Bununla birlikte, hidrojen gazı çok dağınıktır ve makul bir boyutta yerleşik yakıt tanklarında sadece küçük bir miktar (ağırlık bakımından) depolanabilir. Bu, hidrojenin depolandığı basıncın arttırılmasıyla, kimyasal veya metal hidrit depolama seçenekleri geliştirilerek aşılabilir. Araştırmacılar hidrojeni daha etkili ve güvenli bir şekilde depolayacak yüksek basınçlı tanklar ve hidrit sistemleri geliştirmektedir. İkinci seçenek, anlık hidrojen üreten bir sisteme sahip olmaktır. Bu sistem ise tasarıma ağırlık katmakta ve karmaşıklık kazandırmaktadır. Böylece, özellikle boyut gereksinimlerinden dolayı, bu tarz sistemlerin, küçük avuç içi cihazlarda uygulanması daha zor hale gelmektedir. Bu sorun, mikro yakıt hücreleri ve mikro yakıt hücresi

reformırları geliştirilmeye çalışılarak ele alınmaktadır. Bu teknik, yakıt hücresi sistemini bütünleştirecek ve mikroişlemci teknolojisinin bilgi ve tekniklerinin kullanılmasını sağlayacaktır.

Potansiyel hücre reformunun ikinci alanı yakıt pilli araç (YPA) projesinde gerçekleşecektir. Saf H_2'nin depolanması zor veya pahalı hale geldiği durumlarda, bu yöntem gereklilik olmaktadır. Metan, saf H_2'den daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip olduğu için, YPA projelerinde kullanımı uygun olacaktır. Bu reform süreci, sistemin ağırlığına, karmaşıklığını ve boyutunu arttıracak; ancak kullanıcıya daha uzun bir çalışma menzili sağlayacak ve saf H_2 YPA'lerde kullanıldığında gerekli olacak yeni güvenlik sorunlarının çoğunu giderecektir.

Sektör ve hükümetler için diğer önemli engel, tüketicilerin hidrojeni nasıl alacaklarıdır. Rafinerilerden yerel dolum istasyonlarına benzini vermek için kullanılan kapsamlı sistem, saf hidrojeni taşımak ve depolamak için kullanılmaya uygun değildir. Tüketicilere hidrojen temin etmek için yeni tesisler ve sistemler gerekli olacaktır, bu önemli zaman ve para harcanmasına sebep olacaktır. Bir hidrojen toplumunun yararları gerçekten takdir edilebilecekse, enerji politikasındaki bu büyük değişim gerekli olacaktır. Bu alandaki karşılaşılan mevcut sorunlar teknik olarak ağır basmamaktadır. Teknik gelişmeler her zaman bir soruna çözüm sunmasına ragmen, kısa vadeli meseleler politika, para ve zaman meselesidir. H_2'nin üretimi büyük bir ölçekte mümkün olduğu için yakıt üretmek ve tüketiciye ulaştırmak için yalnızca altyapı geliştirilmesi meselesidir.

1.7.4.2. Teknolojik gelişmeler

Yakıt pilleri, diğer gelişmiş enerji üretim teknolojileri ile rekabet edebilmek için teknolojik gelişmede birkaç gelişme yaşamak zorundadır. Bu teknolojik atılımlar büyük olasılıkla ulusal laboratuarlar, üniversiteler veya sanayi tarafından yenilikçi kavramların desteklenmesi yoluyla gerçekleşecektir. Bu yenilikçi kavramlar bilime iyi oturmalıdır, ancak daha önce araştırılmamış olan yakıt hücresi teknolojisinin bitki, kontroller, malzemeler ve diğer yönlerini denetlerken geleneksel yakıt hücresi Ar-Ge'sinden farklı olabilir. Bu alanlarda yenilikçi ve verimli kavramlar bulunabilir:

- Yeni yakıt hücresi türleri
- Kirletici toleransı (CO, kükürt)
- Yeni yakıt hücresi malzemeleri (elektrolit, katalizör, anot ve katot)

Bu hedefleri gerçekleştirmek için hükümet, sanayinin teknolojik durumunu iyileştirmek için adımlar atmıştır. Hükümet, anot egzoz gazının hidrojen ve diğer bileşenlerinin oksidasyon kinetiğini ve katalitik harcanmış gaz brülöründeki kirletici türlerin oluşumunu taklit etmek için modellenmeye başlamıştır. 323 K'lik (50^{o}C) bir giriş sıcaklığı ile H_2'nin oksidasyonu yavaş ilerlemektedir, ancak giriş sıcaklıklarının artmasıyla H'nin oksidasyonu çok daha hızlı (350K'de) ilerlemektedir. Bu modelleme faaliyeti deneysel veriler kullanılarak doğrulanmış ve düzenlenmiş ve düzenlenmemiş iz kirleticilerin emisyonlarını en aza indirmek için kullanılmıştır. Metan ve diğer hidrokarbonları içeren diğer türlerin oksidasyonunu incelemek için gelecekteki modelleme yapılacaktır. Su-gaz kaydırma reaksiyonu için konvansiyonel düşük sıcaklık, bakır-çinko oksit katalizörleri başlangıçta bakır oksitin ana bakırdan indirgenmesi ile aktive edilmelidir. Bu reaksiyon egzotermiktir ve katalizörün sinterlenmesini önlemek için dikkatle kontrol edilen koşullar altında ilerlemelidir. Aktive edildiğinde, katalizör tekrar oksitlenmeyi önlemek için ortam havasına maruz kalmadan korunmalıdır ve katalizörün aktivitesinin bozulmasını önlemek için 2500 ^{o}C'den daha az sıcaklıkta çalışmalıdır. Konvansiyonel yüksek sıcaklık demir-krom katalizörleri, önceden indirgeme yoluyla aktivasyona ihtiyaç duyar ve havaya maruz kaldıklarında aktivite kaybeder. Havaya maruz kaldıklarında aktivasyon gerektirmeyen aktivitelerin yanı sıra yüksek yüzey alanlı katalizör destekleri de eşit veya daha iyi kinetik özelliklere sahip sağlam, termal olarak stabil, vites katalizörleri gereklidir. Uzun vadede, program yüksek sıcaklık, ucuz membranlar ve oksijen katalizörlerinin yüksek riskli gelişimini hedeflemektedir. Tipik olarak, yakıt hücresi yığın çalışma sıcaklıkları 800^{o}C ile sınırlıdır. Önemli avantajlar, günümüz membranlarıyla karşılaştırılabilir akım yoğunluklarını koruyan ve önemli bir nemlendirme gerektirmeyen 100-1500 ^{o}C'de çalışan, ucuz, yüksek sıcaklıkta bir membranın geliştirilmesinden elde edilecektir. Bu membran, CO toleransını artıracak ve ısı reddini azaltarak yoğunlaştırıcı ve radyatör boyutunda dramatik bir düşüşe izin verecektir.

Daha önce belirtildiği gibi, yakıt hücresi sistemleri için verimlilik hedeflerini karşılamak için daha yüksek çalışma voltajlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Geliştirilmiş kinetikli geliştirilmiş oksijen indirgeme elektrokatalistlerinin geliştirilmesi yararlı olacaktır, çünkü hücre voltaj kaybına en önemli katkı polarizasyondur. Ek olarak, gelişmiş oksijen katalizörleri, yakıt hücresi sistemlerinde süperşarj için kullanılan hava kompresörlerine duyulan ihtiyacı azaltabilir veya ortadan kaldırabilir.

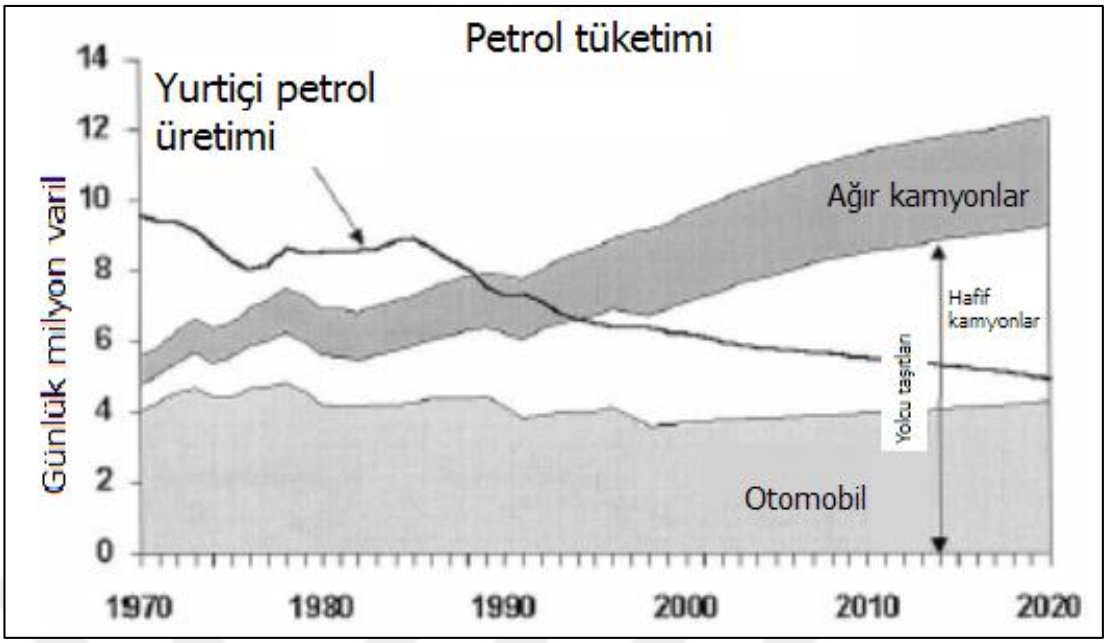
1.7.4.3. Hükümetlerin girişimleri

Özellile Amerikan hükümeti, kendi halkı için bir yakıt olarak hidrojeni kullanmak için büyük uğraş vermektedir. Tamamı hidrojene dayalı bir ekonominin, hidrojen esaslı bir araç filosu ile başlayacağını biliniyor olmasına ragmen bu çalışmalar sürmektedir. Hükümet, çeşitli nedenlerden ötürü, bu alanı teknolojinin geliştirilmesinde ilk adım olarak hedef almıştır. Birinci neden, otomobil endüstrisinin çok geniş imkânları olması, dolayısıyla bir hidrojen ekonomisine dönüştürülmesinde maddi yardımda bulunabilecek kapasitesinin varlığıdır. İkinci olarak, birçok askeri araç varlığı ve bu araçların çeşitliliği, bir hidrojen ekonomisinin faydaları ile büyük ölçüde geliştirilebilir. Üçüncüsü trafiğin neden olduğu petrol kullanım miktarı ve kirletici madde miktarının her geçen gün daha da artmasıdır. Hidrojen yakıt hücrelerini kullanarak bu sorunların herbirini azaltmak mümkün olacaktır.

Hükümetlerin girişimi "FreedomCar" programı kapsamında gerçekleşmektedir. Programın vizyonu, emniyet, serbest dolaşım özgürlüğü ve araç seçim özgürlüğü ile yabancı petrol ve zararlı emisyonlardan arındırılmış tam fonksiyonlu araba ve kamyonlara sahip olmaktır. Hükümetlerin programın temel direği aşağıda listelenmiştir.

- Petrol bağımlılığından kurtulma özgürlüğü
- Kirletici emisyonlardan uzak olma
- İstediğiniz aracı seçme özgürlüğü
- İstediğiniz yerde, istediğiniz zaman sürüş özgürlüğü
- Uygun fiyat ve rahatlıkla yakıt elde etme özgürlüğü

Aşağıdaki Şekil 1.9. da hükümet endişelerinden birini göstermektedir.



Şekil 1.9. ABD'de araçlar tarfından kullanılan petrol miktarı

Bu gelişim, muazzam ulusal yararlar sağlayacaktır. Bunlardan bazıları, ulaşım özgürlüklerini korumak ve sürdürmek suretiyle, ülkenin ulaşım enerjisini ve çevresel geleceğini sağlamaktır. Bu, teknoloji yoluyla sağlanan bağımsızlık ve güvenlik üzerine oluşturulmuş bir fikir tabanıdır. Devlet, sanayi ve sanayi araştırma ortakları (ulusal laboratuarlar, üniversiteler), petrol arzı talebimizi karşılamak için ithal edilen petrolün istikrarlı bir şekilde büyümesinin problemli olduğunu ve uzun vadede sürdürülebilir olmadığını kabul etmektedir. Bir ekonomik sektöre sınırlama getiren tek bir çaba bu eğilimi başarıli kılmaz. Petrol tüketim modellerimizi değiştirirsek ekonomimizin her son kullanım bölgesi boyunca politika ve araştırma programları da dâhil olmak üzere çok katmanlı bir yaklaşım gerektirecektir. Nakliye sektörünün bu zorlukla mücadelede önemli bir rolü vardır ve FreedomCAR araştırma girişimleri sonucunda elde edilen başarı, takip edilen daha geniş ulusal hedef ve hedeflere ulaşılmasına yardımcı olacaktır [175].

Onların stratejik yaklaşımı, uygun fiyatlı hidrojen ile çalışan yakıt hücresi araçlarının seri üretimini sağlayacak teknolojileri geliştirmek ve hidrojen altyapısının bunları desteklemesini sağlamaktır. Petrol tüketimini ve diğer hidrojen esaslı mallar ve hizmetler gibi çevresel etkileri önemli ölçüde azaltmak için diğer teknolojilere destek vermeye devam emek gerekmektedir. Tek bir araçta yapılacak uygulama hedefleri yerine, fikir, geniş araç yelpazesinde uygulanabilir teknolojileri geliştirmek ve böylece

endüstrinin yeni teknolojiyi tek araç yerine tüm araçlarla arayüz oluşturmasını sağlamaktır.

Teknolojik engeller olmasıyla birlikte, hükümetler zaman ve kaynaklar göz önüne alındığında bu engellerin üstesinden gelebileceklerini bilmektedir.

Gelecekteki yakıt hücresi ile çalışan trenler için geleneksel içten yanmalı motor / otomatik şanzıman sistemleri ile kıyaslanabilir maliyetlerle güvenilir sistemler sağlamak istenmektedir. Bu çalışmanın gerçekleşmesi için ortaya konulan hedefler:

- 15 yıl ömre sahip, 18 saniye süreyle 55 kW ve 30 kW kesintisiz güç verebilen elektrik itiş sisteminin maksimum maliyeti 12 $/kW olması,
- 325 W/kg güç yoğunluğuna ve saf hidrojende 220 W/l'ye ulaşan, en yüksek verimi %60, dayanıklı yakıt hücresi güç sistemi oluşturulması (hidrojen depolama dahil).

Maliyet hedefleri:

- 30 $/kW'a mal olan, %45 pik fren motoru verimliliğine ulaşan ve dahası emisyon standartlarına uyan veya aşan içten yanmalı sistemler.
- Yakıt reformörü de dahil olmak üzere verimliliği % 45 olan ve emisyon standartlarını karşılayan veya aşan, 2010 için 45 $/kW, 2015'de 30 $/kW maliyet hedefli yakıt hücresi sistemleri.

Dayanıklı ve uygun güvenilir hibrid elektrikli araçların etkinleştirilmesi için, 20 W/kW'lık bir maliyetle, 18 saniye için 25 kW'lik deşarj gücüyle 300W'da 15 yıllık ömrü olan bir elektrikli tahrik tren enerji depolama sistemi geliştirmesi hedeflenmektedir. Hidrojenin ekonomiye geçişini sağlamak için, hidrojen yakıtlarının yaygınlaşmasını sağlamak ve mevcut araçların işlevsel özelliklerini korumak gerekli olacaktır. Bu hedefleri gerçekleştirmek için:

- Hidrojen enerjisi fiyatlarının, galon başına 1,50 US dolar (2001 yılı için) benzin piyasası fiyatların çekilmesi,
- %6 hidrojen içeren hidrojen depolama kapasitesini, spesifik enerji 2000 Wh/ kg ve enerji yoğunluğunu 1100 Wh/l'lik bir maliyetle gösteren hidrojen depolama sistemleri (5$/kWh).

- Hidrojen üzerinde çalışan içten yanmalı sistemlerin, 2010 yılı için 45 $/kW ve 2015'de 30 $/ kW maliyet hedeflerini karşılaması, fren motoru maksimum verimliliği % 45 olması ve emisyon standartlarını karşılaması veya aşması.

Üretim altyapısını iyileştirmek için, araç yapısının ve alt sistemlerinin ağırlığının %50 oranında azaltılması, satılabilirliği ve geri dönüştürülebilir/yenilenebilir malzemelerin artan kullanımını eş zamanlı olarak sağlayan ve destekleyen, yüksek hacimli üretim araçları için malzeme ve üretim teknolojileri diğer hedeflerdir.

Sektör ve destek grupları, YPA kullanımının yaygınlaştırılmaını en kısa sürede elde etmeye yardımcı olmak için bu hedeflerin/standartların tümünü takip etmektedir. Bu teknik ve düzenleyici engeller başarıyla tamamlandıktan sonra, topluma tam ölçekli YPA entegrasyonunun başlatılması mümkün olacaktır.

2. PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT PİLLERİNİN YAPISI VE FİZİKSEL OLAYLAR

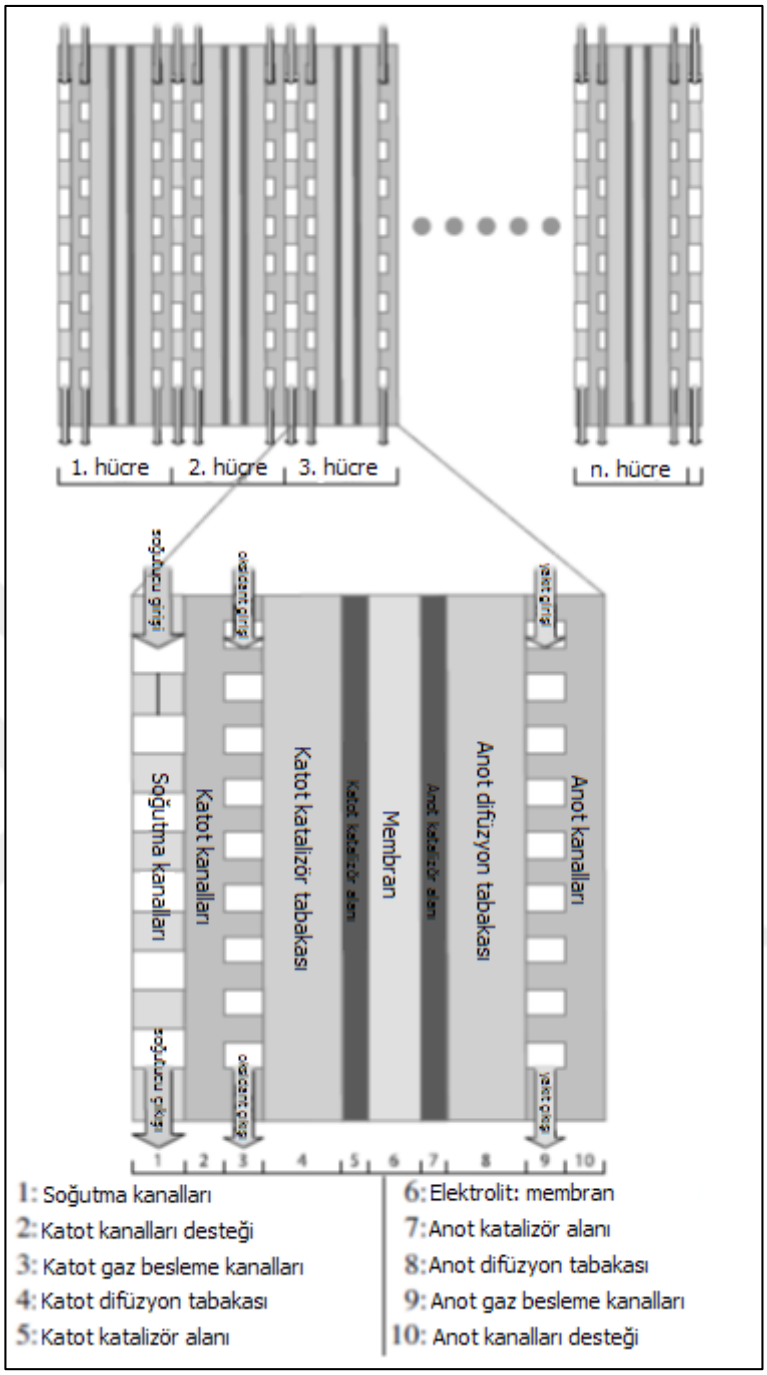
2.1. PEM Yakıt Pili Elemanları

2.1.1. PEMYP yapısı

Bir proton değişim membranlı yakıt hücresi yığını, bir dizi temel yakıt hücresinden oluşur; burada her hücre, bir veya daha fazla fonksiyonu yerine getiren farklı tabakalardan oluşur (Şekil 2.1).

Tekli bir yakıt hücresi iki ana kısma ayrılabilir:
1) Gazın gelmesini, elektrik akımının toplanmasını, hücrenin mekanik desteğini ve sonuçta hücrenin soğumasını sağlayan iki kutuplu plakalar;
2) Membran elektrod birleşimi (MEÜ). MEÜ üç alt kısma ayrılabilir: difüzyon katmanı (elektrodun gözenekli bölümü), katalizör katmanı (aktif reaksiyon bölgesi, elektrod ve membran arasındaki arabirim) ve membran.

Yakıt hücreleri, çalışma sırasında çeşitli işlevler gerektirir (Şekil 2.1) [176]:
1) Kanallardan difüzyon katmanlarına gaz (tepkiyen) ikmali, çift kutuplu plakalar tarafından desteklenmektedir.
2)Reaksiyon bölgelerine tepkiyen difüzyonu, difüzyon katmanlarıyla sağlanır.
3) Hem anot hem de katot taraflarındaki elektrokimyasal reaksiyonlar, katalizör tabakası (elektrodun aktif alanı) ile sağlanır.
4) Elektron transferini önlerken anottan katoda proton transferi, polimer membran tarafından yapılır.
5) Elektrik akımının iletimi, hücrenin tüm iletken parçaları (elektrotlar ve iki kutuplu plakalar) tarafından üstlenilir.
6) Su membrandan (arka difüzyon, elektro-ozmotik olay), buhar ve sıvı formda difüzyon tabakaları vasıtası ile kanallar içinde taşınır.
7) Isı, soğutma kanallarında katı bileşenler (çoğunlukla iki kutuplu plakalar) ve soğutucu ile giderilir.



Şekil 2.1. Yakıt pili temel ve yığın elemanlarının yapısı

Bu nedenle, yakıt hücresi bileşen tasarımı atanan görevlerdeki her bir bileşenin performansını optimize etmelidir.

2.2. İki Kutuplu Levhalar

İki kutuplu plakalar, istif içindeki iki temel yakıt hücresi arasındaki sınırı oluşturur ve mekanik yapı desteğinde önemli bir rol oynamaktadır.

İki kutuplu plakaların birçok rolü vardır [176, 177]:

- Reaktantların (plakanın her iki yanındaki hidrojen, oksijen veya hava) kanallardan difüzyon katmanlarına beslenmesi,
- Bir hücrenin anotundan bir sonraki hücre katotuna elektron toplamak. Çift kutuplu plakalar, hücrelerin elektriksel seri bağlantısında rol oynar, bu nedenle plakaların elektriksel iletkenliği mümkün olduğunca yüksek olmalıdır: 100 S/cm'den daha yüksek [176],
- Yakıt hücrelerinin mekanik desteğini sağlar. Hücre, yakıt hücrelerinin güç yoğunluğunu (özgül güç) arttırmak için mümkün olduğunca hafif kalırken mekanik kısıtlamalara (bağlama kuvveti) direnmesi gerekir,
- Her iki taraftaki reaktif gazların ayrılmasını sağlar. Dolayısı ile plakalar gaz için geçirimsiz olmalıdır; daha spesifik olarak, geçirgenlik 10^{-7} mbar/(s.cm^2)'den düşük olmalıdır [178],
- Elektrokimyasal reaksiyondan soğutma kanallarına doğru ısıyı boşaltmak. Plakaların ısıl iletkenliği mümkün olduğunca yüksek olmalıdır: Plaka bir akışkan tarafından soğutulursa, ısı tek başına plakatan boşaltıldığında en az 20 W/mK ve 100 W/mK'den büyük olmalıdır,
- Kullanılmayan gazların ve elektrokimyasal reaksiyondan oluşan suyun boşaltılması.

Genel olarak söylemek gerekirse, mevcut iki kutuplu plakalar grafit ve metal olarak iki tür malzemeden yapılmaktadır.

Grafit, yakıt hücresi çalışma koşullarında (yüksek sıcaklık, korozyon) mükemmel bir kararlılık gösterdiği için, iki kutuplu plakalar yapmak için kullanılan ilk materyallerden biridir. Bununla birlikte, plakanın yüzeyinde birçok konfigürasyona (paralel, serpatin, ızgara, paralel-serpantin, vb.) sahip olabilen gaz kaynağı için mikrokanallara ihtiyaç duyulacaktır. Grafit plaka üzerinde kanal işleme maliyetleri, genellikle seri üretim ve yakıt hücrelerinin ticarileştirmesi için çok yüksektir. Buna ek olarak, grafit doğal olarak gözenekli olduğu için, plakalar kendilerini gazdan etkilenmeyecek hale getirmek için özel işlemler gerektirir (reaktant).

Metalik plakalar, grafit ile karşılaştırıldığında önemli bir dezavantaja sahiptir. [176]: alüminyum, titanyum veya nikel bazında korozyona (2 ila 3 arasında zayıf pH ve

yüksek sıcaklık nedeniyle) maruz kalırlar. Bir plakanın zar zehirlenmesindeki (metalik iyonların difüzyonu) korozyon sonuçlarını ve iki kutuplu plakanın elektriksel temas direncini arttırır. Bu nedenle metal plakalar elektriksel olarak iletken olması gereken, korozyona uğramayan bir malzeme (grafit, soy metaller, iletken polimerler, vb.) ile kaplanmalıdır.

Bununla birlikte, metal plakaların kullanılması iki kutuplu plakaların üretim maliyetlerini önemli ölçüde azaltabilir. Grafitten farklı olarak (işleme gerektirir) sıkıştırma işlemleri ile üretilebilirler. Buna ek olarak, 1mm'den daha az kalınlıkta olabilirler, bu da grafit esaslı plakala kullananlara kıyasla çok daha yüksek güç yoğunluklarına neden olan son derece kompakt yakıt hücreleriyle sonuçlanır.

2.3. Membran Elektrod Montajı

2.3.1. Elektrotlar

Hidrojenin oksidasyonunu ve oksijenin indirgenmesini içeren reaksiyonlar elektrodlarda gerçekleşir. Bu elektrodlar, elektrolit ile temas eden yüzeyin hidrofobik bir polimer ve platin karbon parçacıkları (katalizör) ile kaplandığı bir karbon kâğıt veya kumaştan oluşur.

Bu elektrotlarda iki bölge ayırt edilebilir:

- Reaktant gazının katalizör alanlarına tedariğini ve yan ürünlerin boşaltılmasını sağlayan gözenekli difüzyon tabakası,
- Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği katalizör parçacıkları bulunan aktif bölge.

Difüzyon katmanı, birden fazla hedefe ulaşılabilecek şekilde tasarlanmalıdır:

- Yakıt hücresinin konsantrasyon kayıplarını en aza indirgemek için reaktantların (oksijen veya hidrojen) kanallardan aktif bölgeye verimli bir şekilde difüzyonunu sağlamak. Kullanılan malzeme bu işlevi yerine getirecek kadar gözenekli olmalıdır (gözeneklilik difüzyon tabakasında %40 ila %80 arasında değişebilir [176]).
- Aktif bölgede (yan ürün) üretilen suyun herhangi bir taşkınlık olgusunun (su damlacıkları tarafından reaktif bölgelerin engellenmesi) önlenmesi için kanallara

doğru boşaltılmasını sağlamak. Birinci aşamada da açıklandığı gibi, bu işlevi yerine getirmek için malzemenin gözenekli olması gerekir:

- Elektronların iki kutuplu plakalara taşınması için iyi bir elektriksel iletken olmalıdır.
- İki kutuplu plakalar içinde ısının reaksiyon bölgesinden soğutma kanallarına aktarılması için iyi bir termal iletken olmalıdır.
- Kanallarda zar deformasyonunu önleyerek membran için mekanik destek rolü oynamalıdır.

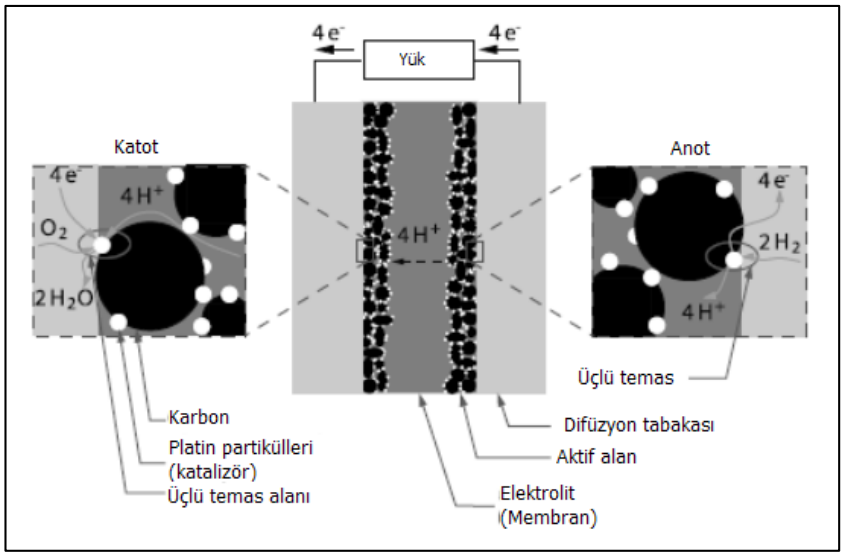
Bu nedenle difüzyon tabakası, yüksek elektriksel ve termal iletim özelliklerine sahip gözenekli bir karbon materyalden (gaz difüzyonuna izin verir) oluşur.

Difüzyon tabakasına ek olarak, aktif bölge veya katalizör tabakası, elektrokimyasal reaksiyonların bulunduğu yerdir. Reaksiyonlar, üçlü temas bölgesinde (elektrolit, katalizör ve reaktantlar) ve difüzyon katmanı ile elektrolit zar arasındaki ara birimde gerçekleşir (Şekil 2.2). Bu üçlü temas bölgesi çok önemlidir, çünkü aşağıdakileri mümkün kılar:

- Gazın, gözenekli difüzyon tabakasından aktif katalizör alanlara doğru gelişi;
- Katalizör nedeniyle elektrokimyasal reaksiyon;
- Membranda proton iletimi;
- Bipolar plakalara doğru elektron iletimi (yani elektrik devresi).

Elektrodun üretim sürecine bağlı olarak, bu bölge ya difüzyon tabakasına (elektrodun gözenekli kısmı) ya da zara (elektrolit) bağlanır. Zarın her iki tarafındaki bu aktif bölgeler, yakıt hücresinin performansı için kritik öneme sahiptir. Bazı kısıtlamalara uymaları gerekir:

- Anoda etkili yakıt (hidrojen, metanol) oksidasyonu ve katoda oksijen indirgemesi sağlamak için mümkün olduğunca büyük bir aktif yüzeye sahip olması,
- Mümkün olduğunca uzun ömürlü olması (on binlerce saat [177]),
- Omik kaybı en aza indirgemek için mümkün olduğunca yüksek bir elektrik iletkenliğine sahip olması,
- Reaktant gazlara erişimi sağlaması,
- Mümkün olduğunca karbon monoksit için yüksek toleransa sahip olması (CO emiliminden anodik katalizör zehirlenmesi).



Şekil 2.2. Anodik ve katodik üçlü temas bölgesi

Platin, katottaki oksijenin azaltılması ve anottaki hidrojenin oksidasyonu için en sık kullanılan katalizördür. Bir katalizör kullanmak, belirli bir kimyasal reaksiyonun reaksiyon oranını arttırmamızı sağlar. Platin varlığı ile katottaki oksijenin azalma hızı ve anottaki hidrojen oksidasyonu on kat artmıştır [177]. Reaksiyon hızındaki bu artış yakıt hücresinin aşırı potansiyelini ve buna bağlı kayıplarını azaltır.

Son gelişmeler, elektrot imalatı için gerekli platin miktarında (pahalı ve nadir bulunan bir malzeme) büyük oranda azalmaya neden olmuştur. 1990'lardan önce elektrotlarda kullanılan platin miktarı 28 mg/cm2'nin üzerindeydi. 1990'ların başında, üretim prosedürlerinde yapılan iyileştirmeler, laboratuar koşullarında saf hidrojen kullanımını 0,4 mg/cm^2'ye [176], bazen 0,2 mg/cm^2 ve 0,02 mg/cm^2'ye düşürdü. Katalizörlerin en önemli özelliği, miktarı (kütlesi) değil, yüzey alanıdır: aynı miktarda (kütle) platin için, bileşen parçacıklar ne kadar küçükse, toplam yüzey alanı o kadar büyüktür. Bu nedenle, katalizör olarak kullanılan platin parçacıkları, mümkün olduğunca küçük, yaklaşık 4 nm veya daha az çapta olmalıdır.

2.3.2. Zar

Elektrolit, elektrodların katodik ve anodik aktif bölgeleri arasına yerleştirilir. Bir proton değişimli zar yakıt hücresindeki elektrolit, aşağıdakileri yapmak üzere tasarlanmış katı bir polimer zardır.

1) Mümkün olduğunca az ohm kayıp ile protonları anottan katoda iletin. Zar, mümkün olduğunca yüksek proton iletkenliğine sahip olmalıdır: membran ne kadar ince olursa protonik iletkenliği de o kadar yüksek olur.

2) Katodik ve anodik elektrotları elektriksel olarak izole edin.

3) Katotik (oksijen) ve anodik (hidrojen) reaktantları, ikisi arasındaki doğrudan reaksiyonlardan kaçınmak için zarın her iki tarafında ayırın, böylesi bir reaksiyon yakıt hücresini tahrip eder. Zarın kalınlığı ile gazın sızdırmazlığı artar.

Polimer zar materyalinde proton transferi, zar içerisinde bulunan su ve anot ile katot arasındaki elektrik alanı ile gerçeklenir. Membranın protonik iletkenliği bu nedenle su içeriğine bağlıdır ve yakıt pilinin performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir: iletken bir kuru zar olarak suya doymuş bir membran, iyonik olarak 10 kat daha fazladır.

Ayrıca zar iletkenliği normal çalışma koşullarında 25 °C ile 80 °C arasında değişen sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa, iyonik iletkenlik o kadar yüksek olur ve yakıt pili performansı o kadar iyi olur. Böylece, sıcaklığı 25 °C'den 80 °C'ye yükseltmek zarın iletkenliğini iki katına çıkarır. Bununla birlikte, zarın çalışma sıcaklığı sınırı, asit polimerinin malzeme kararlılığı nedeniyle yaklaşık 85°C'dir. Şu anda bu sıcaklık sınırını yaklaşık 120 °C'ye, hatta 160 ° C'ye yükseltmek için araştırma yapılmaktadır.

Yakıt hücresi tasarımı zarın mekanik özelliklerini de içermelidir: su içeriğine bağlı olarak zar hacmi, operasyon esnasında %10'a kadar yükselebilir veya azalabilir [176].

3. YAKIT PİLLERİNİN MODELLENMESİ

3.1. Yakıt Pilinin Modellenmesi Gereksinimi

Dinamik bir sistemin bir modele başvurmadan belirli koşullara tepkisini öngörme, nispeten küçük sistemler için bile genellikle çok zordur. Söz konusu sistem hakkında çoğu zaman bilgi toplamak gerekir: fiziksel yapısı, öğeleri veya alt sistemleri (kendi alt sistemlerine bölünebilir), bunlar ile çevre arasındaki bağlantıları ve son olarak işlevlerini veya rollerini. Bu nedenle bir sistem, "bir hedefe ulaşmak için örgütlenmiş dinamik etkileşimdeki bir dizi öğe" olarak tanımlanabilir [179].

Örneğin, bir yakıt hücresi istifi çeşitli öğelerden oluşur: yakıt hücresi yığınlarını oluşturan tek hücreler. Tek hücre ya kendi başına bir alt sistem olarak görülebilir ya da alt elemanlara (gaz besleme kanalları içeren katodik ve anodik çift kutuplu plakalar, soğutma kanalları, anot ve katot difüzyon tabakaları, zar, contalar, terminal plakalar, vb.) ayrışabilir. Bu elementlerin her biri, istenilen derecede ayrıma bağlı olarak, bu şekilde mikroskopik hatta nanometrik seviyelere (örneğin, platin partikülleri) ayrışabilir. Bu elementler birbirine bağlıdır: örneğin, katot kanalları, gazın difüzyon katmanı vasıtasıyla katalitik bölgelere ulaşmasını sağlamakla görevlidir; gaz tüketimi oranı, yükün, harici bir sistem (çevre) olduğu yakıt hücresi yığına bağlı elektrik yüküne bağlıdır. Elementlerin bazıları farklı alanlarda birden fazla fonksiyona sahip olabilir: bipolar plakalar gaz beslemeyi, elektrik akımının toplanmasını ve iletilmesini, hücrelerin mekanik desteğini, reaktif gazların anottan ve katottan ayrılmasını, reaksiyon ile oluşan su ve ısının ayrıca da tamamlanmamış gazın boşaltılmasını sağlar.

Bu nedenle, bir modelin bir sistemin davranışını simüle etmesi ve sistem geliştirme (kavram) ya da çalışma koşulları (fiziksel olay ya da kontrolün anlaşılması) ile ilgili potansiyel olarak yararlı bilgiler sağlamaları beklenir. Bu nedenle, model gerçek sistemin nispeten güvenilir bir kısmını alıyor ve davranışını önceden tanımlanmış sınırlar içinde ve varsayımlarımızın kısıtlamaları içinde anlamamızı sağlıyor.

3.2. Modelleme Ve Simülasyonun Avantajları

Karmaşık sistemlerin incelenmesinde modelleme ve simülasyon çok faydalı araçlardır. Çalıştığımız sistemin küresel veya yerel çalışma noktalarında çok çeşitli koşulların ve değişkenlerin etkisini tespit etmemizi sağlarlar.

En basit yakıt hücresi modelleri, belirli bir yakıt hücresini kullanarak bir sistemin verimini değerlendirebilmemiz için, akımın gerilim düşüşüne (ve böylece bir hücredeki voltaj kayıplarına) olan etkisini incelememize olanak tanır. Örneğin daha karmaşık bir model, sıcaklık, gaz nemi ve hava akış oranının bir fonksiyonu olarak katalitik alanların yüzeyi üzerindeki hava nemliliğinin veya akım yoğunluğunun dağılımının etkisini değerlendirmemize olanak tanır.

Modelin kullanıcısı, gerçek sistemin bozulması veya tahrip edilmesi riski olmaksızın çeşitli hipotezleri test edebilir. Örneğin, gerçek sistemin tahrip olmasına neden olabilecek dinamikler, matematiksel bir model üzerinde gerçek bir maddesel sonuca sahip değildir. Bu, özellikle yakıt hücreleri gibi kırılgan veya pahalı sistemler için önemlidir.

Son olarak, deney gerçek sistemden ziyade bir modelden yapıldığından, yavaş süreçleri (sıcaklık dinamikleri) hızlandırmak veya hızlı işlemleri yavaşlatmak (elektrokimyasal olgu) için zaman değişkenini değiştirmek mümkündür. Bir iklim test odasına başvurmaksızın genel sıcaklığı değiştirerek çevre ile etkileşim kurmak da mümkündür.

Bununla birlikte, model gerçek sistem değildir. Bu nedenle, gerçek sistemin yerine geçemez ve yerini alamaz. Hiçbir model, ne kadar karmaşık olursa olsun, gerçek sistemin tüm davranışlarını bütün yönleriyle mükemmel biçimde tarif etmeyi umduğundan, model belirsizliklerinden bağımsız olarak kalacaktır. Bu nedenle modelin kendi sınırları vardır: yalnızca belirli bir çalışma alanı ve belirli bir amaç için geçerlidir.

3.3. Karmaşık Sistem Modelleme Yöntemleri

Karmaşık bir sistem modeline iki yaklaşım vardır.

1) Davranış betimlemesi, sistemin davranışını taklit etmek içindir.
2) Davranış açıklaması, sistemin davranışını anlamaya yöneliktir.

3.3.1. Davranış betimlemesi

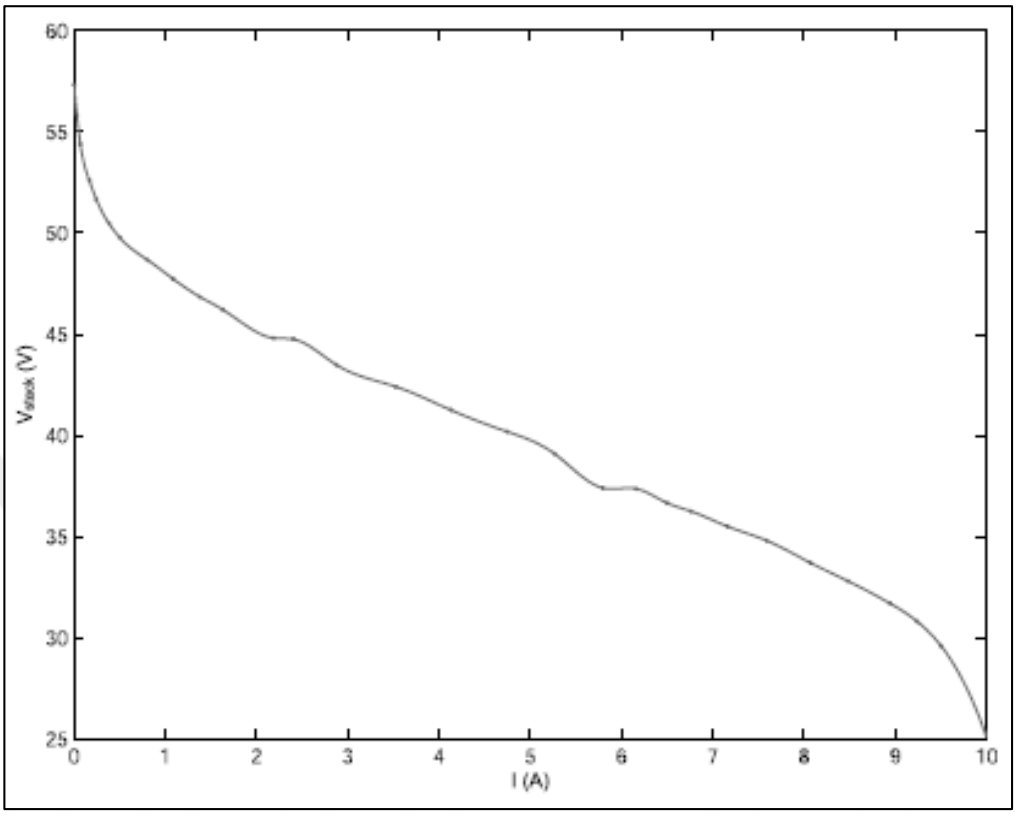
Tanımlama tabanlı yöntemler, girdileri ve çıktıları matematiksel ilişkilerle bağlamaya çalışırken, gerçek sistemi taklit etmek için, bir veya daha fazla özdeş sistemden gelen gözlemlerin, davranışları (çıktıları) farklı koşullar altında veya uyaranlara (girişlere) bakarak türetilmesine dayanmaktadır.

Kurulan matematiksel ilişkiler esasen modeli fiziksel olarak önemsemek değil, sistemin davranışını olabildiğince sadık kalarak çoğaltmaktır (diğer bir deyişle model ve deney sonuçları arasındaki sayısal hataları asgariye indirmektir). Bu matematiksel ilişkiler, deney noktalarının enterpolasyonunu sağlayan basit polinomlar olabilir (Şekil 3.1); deneysel parametrelerin bilinen bir fonksiyonun katsayılarından doğrusal olmayan regresyona dayalı olarak tanımlanması gereken matematiksel ilişkiler (Şekil 3.2); ya da diferansiyel denklemlere başvurmadan çok sayıda girdi ve çıktı değişkeniyle dinamik davranışa (yani, fiziksel niceliklerin zamansal evrimi) yaklaşmamıza olanak sağlayacak bir sinir ağı (sinir ağı eğitimini gerçekleştirmek için yeterli deneysel verilerin toplandığı koşuluyla).

Bu tip modelin sunumları, genellikle iç olaylarının hiçbirinin bilinmediği ve açıklanmadığı için "kara kutu" tipi bir model olarak adlandırılır: iç mekanizmalar saklıdır. Modelin bir parçası sistemde meydana gelen belli olayları tanımlayabilir ve açıklayabilir, ancak diğer bölümün operasyonu gizlidir ve deneysel parametre tanımlaması gerektirir, buna "gri kutu" modeli denir. Bu modeller, çoğunlukla yakıt hücreleri için kullanılır, çünkü çoğu modelin bir bölümünü "kalibre etmek" için deneysel veriler gerektirir.

Kara kutuların dezantajı, iç mekanizmalarının gizli olması (bu durumda yakıt hücresi) sebebiyle kapsamlı test yapmayı ancak gerçeği taklit ederek oluşturmasıdır. Fransız

matematikçi René Thom'ın ifadesiyle, "kara bir kutuyu açmanın tek akla yatkın yöntemi onunla oynamaktır" [180].



Şekil 3. 1. (Kara kutu) İnterpolasyon metodu: Deneysel noktalar interpolasyon yöntemiyle bir eğri oluşturur. Modelin eğrisi bütün deney noktalarından geçmelidir.

Bu tip modelin neden olduğu bir diğer güçlük, yalnızca belirli deneysel koşullar altında geçerli olmasıdır. Bu koşulların değiştirilmesi sistemi büyük ölçüde geçersiz kılmaktadır.

3.3.2. Davranış açıklamaları

Davranış açıklaması tabanlı model, sistemin iç süreçlerini ve fiziksel olayları modelleyerek davranışını açıklamaya çalıştığı için sistemin kapsamlı bir incelemesini gerektirir. Bu yaklaşım, bir sistemin yapısal olarak alt sistemlerine ayrışmasını gerektirir. Buna göre, her bir alt sistem, araştırılan olayların anlaşılacağı ve geçerli bir karmaşıklık seviyesine ulaşıncaya kadar kendi alt sistemlerinde daha da ayrışır.

Oluşturulan yapı sayesinde, her bir alt sistemin davranışı ve diğer alt sistemler ve çevre ile olan etkileşimi, modellenen olaylarla ilgili temel fizik denklemlerinden türetilebilir.

Bunlara genellikle mekanistik modeller veya kara kutu tipi modellerin aksine "beyaz kutu" modelleri denir.

Bu tür modellerde deney, yalnızca modelin geçerliliği için yararlıdır. Yakıt hücreleri alanında beyaz kutu modelleri nadiren görülür. Bazı denklemler her zaman bir parametreleme veya deneysel parametre tanımlaması gerektirir. Dolayısıyla, literatürde bulunan modellerin çoğu, siyah kutu ve beyaz kutu elemanlarından gri kutu modelleridir.

Bu modeller, gerçek sistemin davranışını (kara kutu modellerinin aksine) açıkladığından, test edilmemiş çalışma koşullarını öngörme yeteneğine sahiplerdir; böylece belirli koşullardaki olası davranışları analiz edebiliyoruz [4].

3.4. Modelleme Hedefleri

Modeller, belirli bir amaç için geliştirilmiştir. Bu nedenle karmaşık modeller her zaman gerekli değildir ve kara kutu modellerinin yeterli olduğu durumlarda mevcuttur ve nispeten hızlı geliştirme süreleri nedeniyle tercih edilir.

Çoğu durumda, kara kutu modelleri yetersizdir çünkü sistemin nasıl ve neden böyle davrandığını açıklamazlar. Böylece, açıklayıcı modeller yaygın olarak kullanılır. Bu modellerin olası birden fazla kullanımı arasında bir ayrım yapabilir [4]:

1) Bilimsel anlayış
2) Teknolojik gelişme
3) Sistem kontrolü

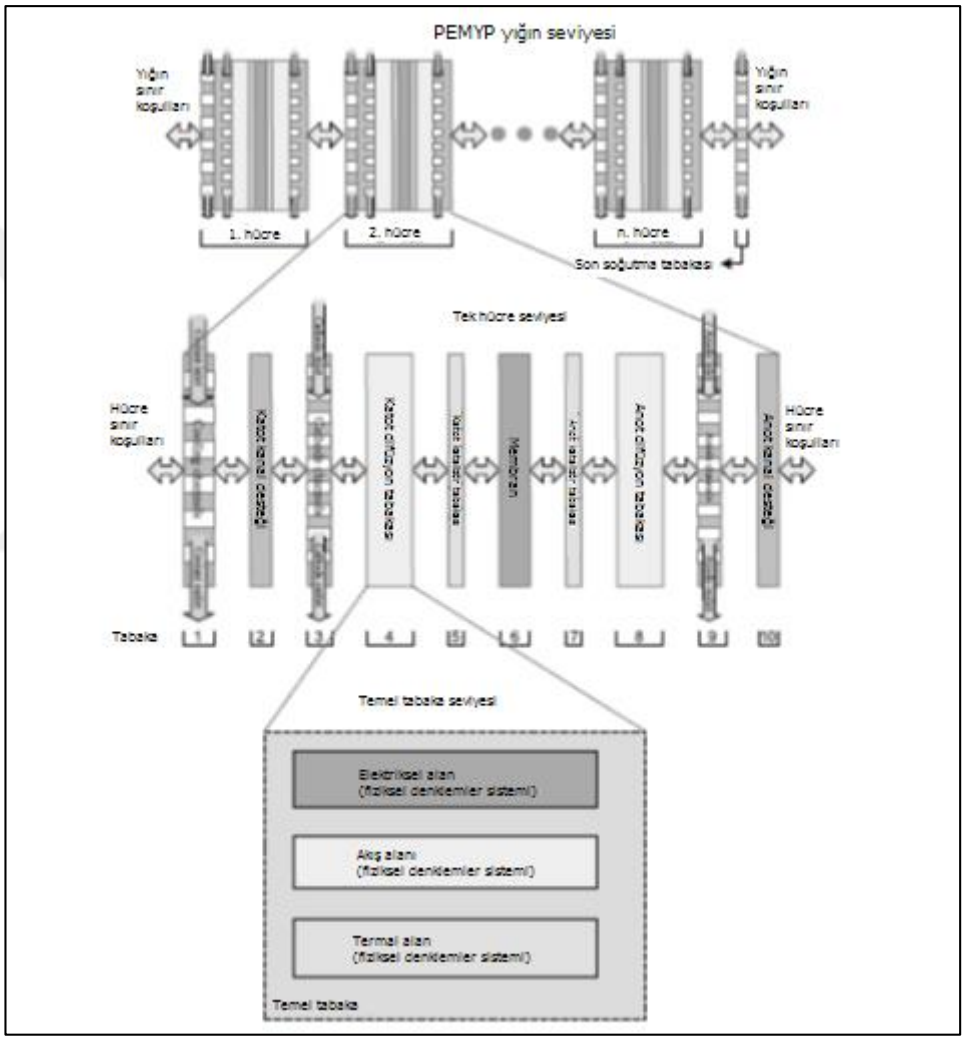
3.4.1. Bilimsel anlayış

Modelleme ve simülasyon gerçek bir sistem davranışını daha iyi anlamaya etkendir (Şekil 3.2). Bu modeller, bireysel unsurlara dayanılarak sonuca varılamayacak veya anlaşılamayacak davranışları ortaya çıkarabilir, ancak bu unsurların birleştirildiği bütün sistemin simülasyonunda görünecektir.

Dolayısıyla, bir yakıt hücresi modelinde, geri difüzyon ve elektro-osmos olayları göstererek güçlü akımların ve giriş hava nemliliğinin, membranın su içeriği üzerindeki etkisini incelemek mümkün olacaktır; bunun tersine, zarın su içeriğinin yakıt

hücresinin yerel akım yoğunlukları üzerindeki etkisini inceleyebiliriz. Yalnızca bu öğelerin doğru modellendiği bir model, böyle bir birleştirme olayının çalışmasına olanak tanır.

Model, matematiksel denklemler olarak modele dâhil edilebilen farklı bilimsel hipotezlerin test edilmesinde son derece yararlı olabilir. Bu hipotezlerin geçerliliği simüle edilen ve gerçek sonuçları karşılaştırarak tespit edilebilir [4].



Şekil 3. 2. Davranış açıklaması yaklaşımı

3.4.2. Teknolojik gelişme

Modellerin ve simülasyonların çoğu uygulaması, gerçek sistemin tasarımı, boyutlandırılması ve performans iyileştirmeleri teknolojik gelişme alanına girmektedir. Bu alandaki modellerin birçok tasarım parametresi vardır (ör. Eleman geometrisi, malzeme türü, vb.). Bu parametreler, zaman ve para açısından çok pahalı

olan çok sayıda prototipin üretiminden kaçınırken, farklı özümleri test etmek için "sanal prototipler" in yapımı sonucuyla parametreleştirilebilir.

Özel algoritmaların kullanılması ve modelin parametrelerinin bazılarının değiştirilmesi yoluyla, parametreleştirilmiş bir model de sisteme özel kısıtlamalara uymanın yanı sıra belirli bir amaca (örn. Maliyet, kütle, boyut ve performans) göre optimize edilebilir. Çoğu zaman, belirli hedef ve kısıtlamalara göre küresel sistemin yalnızca bazı unsurlarının optimize edilmesi gerekir.

Örneğin, bir yakıt hücresinin katodik kanallarının geometrisinin optimizasyonu, performansı en üst düzeye çıkarır (minimum mekanik kayıp, boğulmayı önlemek için suyun boşaltılması, en düzgün akım yoğunluğu dağılımı vb.).

Bir yakıt hücresi modeli, bir kere modellenmiş, yakıt hücresi modeli ile birleştirilebilen ve test edilebilen daha iyi bir sisteme neden olan hava kompresörleri ve nemlendiriciler gibi yardımcı sistemleri geliştirmeye ve tasarlamaya yardımcı olabilir [4].

3.4.3. Sistem kontrolü

Gerçek sistemi kontrol etmek amacıyla bir model geliştirilebilir. Model genellikle denetime özel bir biçimde yazılır:

- Bloklama şematiği veya aktarım fonksiyonları (Laplace alanı) olarak, eşleşmelerin tepki döngüleri olarak göründüğü modelleme sistemi unsurları;
- Durum vektörü gösterimi olarak, durum vektörü x ile gösterilen durum değişkenlerini bağlayan diferansiyel denklem sistemine, bunların zaman türevi x, çıktıları y ve girdi vektörü u aşağıdaki formda (doğrusal veya doğrusal olmayan) sistemi oluşturur;
- Komponentler arası enerji akışında bağ grafikleri gibi diğer formlar, akış-çaba çiftlerinde temsil edilir ve sistemin nedenselliğini açıkça gösterir.

İlişkili araçlar ve teoriler, dinamikleri, kararlılık koşulları, doğal frekans ve benzeri gibi çeşitli yönleriyle sistemimizi analiz etmemizi sağlayacak farklı model biçimleri için vardır. Bu model tabanlı araçlar, sistemin doğal özelliklerine göre uyarlanmış bir denetleyici oluşturmanıza yardımcı olur. Bu matematiksel yöntemler, modelin

önceden tanımlanmış tüm çalışma koşullarında sistemin kararlı kalacağını ispatlamamızı sağlar. Model gerçek sisteme sadıksa, bu kararlılık koşulları da gerçek sistem kontrolcü tarafından sağlanacaktır.

Bu nedenle model, sisteme adapte edilmiş tasarım kontrollerine yardımcı olabilir, böylece doğru ve önceden tanımlanmış limitler içinde çalışabilir. Kontrolörün çözümleri ve parametreleri, gerçek sistem üzerinde uygulanmadan önce sistemin modeli ile aynı anda test edilebilir. Modelin belirli kısımları ölçülebilir olmayan fiziksel miktarları veya gerçek sistemde araçların çok pahalı olacağı miktarları "ölçmek" için kullanılabilir: gözlemciler veya tahminciler olarak da adlandırılan bu yazılım algılayıcıları, ölçülmemiş fiziksel büyüklükleri gerçek sistem için alınan diğer ölçümlere dayanarak hesaplayabilir ve tahmin edebilir. Bu modeller ayrıca bazı arızaları veya çalışma modu değişimlerini tespit etmek ve önlemek için sistem teşhisi için de kullanılabilir.

Örneğin, bir yakıt hücresi zarının ortalama su içeriğini ölçmek olanaksızdır. Hücrenin voltaj ve akım ölçümlerine dayanan nispeten basit bir model sayesinde direnç ile membran su içeriği arasındaki fiziksel ilişkiden membranın direncini ve böylece su içeriğini hesaplamak mümkündür. Son olarak, belirli denetleyiciler sistemin genel modelini bütünleştirir. Bu model tabanlı denetleyiciler, gerçek zamanlı olarak verilen kısıtlamalar altında sistemin kısıtlamalarını veya sistemin optimizasyonunu yönetirken bile sistemin davranışının önceden tahmin edilmesini sağlar [4].

3.5. Yakıt Pili Modellemesinde Yaklaşımlar

3.5.1. Alan boyutu: 0D, 1D, 2D, 3D

Yakıt hücresi modeli, aşağıda açıklandığı gibi farklı alan boyutlarına gereksinim temelinde oluşturulabilir.

0B**:** Sıfır boyutlu bir model, bir mekânsal boyuta sahip bir denklem içermez (örn. Kartezyen x, y veya z koordinatları). Bir 0B modelinde, fiziksel denklemler kanallardaki hücre voltajı veya toplam basınç gibi skaler değişkenleri tanımlar, ancak tek tek hücrelerdeki sıcaklık dağılımı gibi fiziksel niceliklerin mekânsal dağılımını

tahmin edemez. Bu tür bir model yakıt hücrelerinin polarizasyon eğrisini tanımlamak için sıklıkla kullanılmaktadır.

1B/Yarı 2B: Tek boyutlu bir model, tek bir mekânsal eksende fiziksel olayın tanımlanmasını sağlar. Bu eksen genellikle gaz difüzyonu yönünde seçilir. Bu tip modelde, difüzyon ekseni boyunca elektriksel, akışkan ve termal olaylar modellenebilir. Örneğin, zar içindeki su dağılımı elde edilebilir. Termal olay, aynı zamanda, hücrelerin sıcaklık dağılımını tahmin etmek için de kullanılabilir. Bununla birlikte, tek bir model ekseninin kullanılması, gaz kanallarındaki akışkanın olay yönünü tanımlarken, kanallardaki akışkanın yönü gaz difüzyon yönüne normaldir. 1B ve yarı 2B modeller literatürde en çok kullanılan modellerdir. Bir yarı 2B modeli, 1B modelini andırır, ancak kanal yönünde meydana gelen sıvı olayını (difüzyon eksenine ek olarak) açıklar [CHU 10]. Bununla birlikte, bu model hala doğru bir 2B modeli değildir. Modelin iki eksenini ayırt edebiliriz, ancak belirli bir konumda (kanallar veya kanallar dışındaki katmanlar), model için daima tek bir eksen bulunur. İki eksen birleştirilemez: (x, y) tipi koordinatlar böyle bir modelde mantıklı değil.

2B: İki boyutlu bir model yakıt hücresinin işlevsel katmanlarında iki modelleme ekseni içerir. Bu iki eksen, çoğunlukla, akışkanlardaki akış yönüne dik olarak seçilir ve kanallardaki 2B akışkan alanlarının ayrıntılı modellemesini sağlar. Bu tür model, 1B modeliyle analiz edilemeyen farklı türde kanalları (düz, serpantinli, inter-dijital vb.) Incelememize olanak tanır. 2B fiziksel olayı sonlu elemanlar veya hacimler yöntemi ile doğru olarak modellemek için, HAD (Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği) yöntemleri yaygın olarak kullanılır.

3B**:** Üç boyutlu modeller yakıt hücresi modelinin en eksiksiz modelidir. Yakıt hücresini modellemek için tüm matematiksel uzay eksenlerini göz önüne alırlar. Bu tip bir model kullanılarak, daha kesin olguların ayrıntılı modelleri (örneğin, akışkan akışıyla (akışkan yönü ekseni) kanallardaki difüzyon tabakası yüzeyine doğru gaz konveksiyonu (difüzyon ekseni) oluşturulabilir. Elektrik alanındaki akım yoğunluğuna ilaveten, akışkan ve termal alanlar da 3B olarak gösterilebilir. HAD yöntemi bu model model için gereklidir ve karmaşıklık (ve dolayısıyla hesaplama süresi) nispeten yüksektir [4].

3.5.2. Zamansal davranış: statik veya dinamik

Bir hücre modeli ayrıca zamansal davranışına (yani, dinamik, zamana bağlı bir model veya statik, zamana bağlı olmayan bir model) dayanarak ayırt edilebilir.

Statik modeli durağan koşullarda hücrenin olaylarını (yani fiziksel büyüklükler zamana göre değişmez) tanımlayabilir. Bu model tipi fizik denklemlerinde fiziksel niceliklerin zaman türevini içermez. Bu, yükün dinamiği nispeten yavaş olduğunda, sabit bir durum uygulamasında bir yakıt hücresinin modellenmesi için (örneğin yüksek güçlü elektrikli jeneratör, kesintisiz güç kaynağı vb.) kullanışlıdır. Ayrıca, tüm uygulamalarda basit bir yakıt hücresi modeli (ör. 1B'de) olarak veya fiziksel niceliklerin kararlı durum dağılımını tanımlamak için bir 2B veya 3B model olarak da kullanılabilir.

Dinamik yakıt hücresi modeli fiziksel realiteye daha yakındır. Bu modelde zaman bağımlı diferansiyel denklemler yakıt hücrelerinin bir veya daha fazla fiziksel alanlarında kullanılır. Bu modeller yakıt hücresinin iki çalışma noktası arasındaki geçişleri tanımlayabilir. Dinamiğin göz önüne alınması, yükün dinamiklerinin nispeten önemli olduğu mobil uygulamalarda (örneğin araç ve küçük elektrik kaynağı) yakıt hücrelerini modelleyebilmek için gereklidir. Genellikle, 2B veya 3B modellerin HAD yoluyla dinamik modellemesi son derece karmaşık olduğu için dinamik modeller genellikle 1B modelleri ile ilişkilendirilir ve genellikle tek bir hücre veya hatta bir kısmı ile sınırlıdır [4].

3.5.3. Tür: analitik, yarı ampirik, ampirik

Yakıt hücresini modellemede kullanılan üç tür fiziksel denklemi ayırt edebiliriz: analitik, yarı ampirik ve ampirik denklemler.

Analitik bir model, fiziksel fenomeni tanımlayan temel fiziksel denklemlerin global kullanımını sağlar. Denklemin değişkenlerinin her biri açık bir anlam taşır. Bu denklemler belirli bir yakıt hücresi için değil, temel denklemlerdir, genel olarak tüm yakıt hücreleri için geçerlidir. Analitik modelin parametreleri, hücrenin kurucu maddelerinin fiziksel özelliklerinden doğrudan saptanabilir. Bununla birlikte, bazı durumlarda, bir malzemenin karakteristiği (veya mülkü) kolaylıkla bilinemez veya

ölçülebilir değildir. Bu gibi durumlarda, fiziksel özellikler, modellenecek yakıt hücresi üzerindeki spesifik deneysel testlerden tespit edilebilir. Böylece, modellenecek her hücre için, temel denklemlerin fiziksel parametreleri deneysel verilere dayanarak da tanımlanabilir. Bir yandan, analitik modeli yakıt hücrelerini modellemek için daha genel ve anlaşılabilirdir. Öte yandan, modelin denklemlerinden bazıları oldukça karmaşık olabilir.

Analitik modelin avantajlarına rağmen, analitik olarak tanımlanması zor veya imkânsız olan olaylarla her zaman karşılaşmak mümkündür. Bazı durumlarda, olgu tam kompleksliği ile tanımlanamaz. Bu gibi durumlarda yarı ampirik bir model kullanılabilir. Yarı ampirik modeller, bilinen olaylar için temel denklemleri kullanır, ancak diğer fenomen yakıt hücresi üzerindeki deneylerden modellenmiştir. Ampirik denklemler, spesifik test koşulları altında kesin bir materyal için belirlenir. Deneylerle tasdik edilmeyen koşullar dışında kullanılamazlar: bu nedenle sistem genel özelliklerinin bir kısmını kaybeder. Bununla birlikte, yarı ampirik modeller çoğunlukla temel fiziksel denklemlere dayanmaktadır.

Aksine, ampirik modeller çoğunlukla deneyle türetilen ampirik matematiksel denklemlere dayanırlar. Bu modellerin geçerlilik koşulları çok sınırlıdır. Ampirik denklemler bu tip modelde nispeten basit olabilir. Bazı durumlarda, ampirik bir denklem basit bir matematiksel enterpolasyon eğrisidir. Ampirik denklemler, temel denklemleri spesifik test koşullarına göre basitleştirerek de elde edilebilir [4].

3.5.4. Model alanlar: yığın, tek hücreli, bireysel katman

Bir yakıt hücresi çeşitli fonksiyonel katmanlara ayrılabilir. Belli modellerde tüm bu katmanların dâhil edilmesi gereksizdir. Örneğin, gaz kanallarındaki akışkan alanların modellenmesi membranın modellenmesini gerektirmez.

Ayrıntılı bir modelin genel durumunda, her bir katman kendi fizik olayı ile ayrı ayrı modellenir. Çoğu durumda, ayrı katmanlar, bir yakıt hücresini modellemek için gereken en küçük temel öğelerdir. Bununla birlikte, tek tek yakıt hücrelerini göz önünde bulundurmak için bu tek tek katmanları (ve bunların ayrıntılı olayları) ihmal edebiliriz. Gerçekte, bir yakıt hücresi daima bir seri bağlı birden fazla tekli yakıt

hücresi yığınından oluşur. Bir yakıt hücresi modelinde, istif ayrıca, her bir hücrenin bireysel davranışını ayrıntılı olarak açıklamaksızın genel olarak düşünülebilir [4].

3.5.5. Model içerisindeki olaylar

3.5.5.1. Alanlar: elektrik (elektrokimyasal), akışkan, termal

Bir yakıt hücresi farklı fizik alanlarını kapsıyor: elektrik (veya elektrokimyasal), akışkan ve termal.

Model, modelleme amacına bağlı olarak tüm bu alanları veya tek bir fizik alanını içerebilir. Yakıt hücresi bir elektrik üreten aygıt olduğundan, elektrik alanı genellikle tüm yakıt hücresi modellerinde bulunur. Gaz difüzyonu veya konveksiyon gibi akışkan fenomen yakıt hücresi performansı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Dolayısıyla kesin bir model, akışkan fizik içermesini gerektirir. Yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı değişirse iletkenlik, konveksiyon veya radyasyona bağlı sıcaklık değişimleri de dikkate alınmalıdır. Böyle bir durumda termal fizik modele eklenmelidir [4].

3.5.5.2. Bireysel katman fenomeni

Yakıt hücresinin her katmanında farklı fiziksel fenomenler ayırt edilebilir. Yakıt hücresinin eksiksiz bir modeli, tüm bu fenomeleri denklemlerinde göz önüne alabilir; ancak literatürde bulunan modellerin çoğunda sadece bunlardan bazıları bulunur. PEMYP'de bulunan temel fiziksel olaylar, Tablo 3.1'de listelenmiştir.

Bir PEMYP modeli her zaman yukarıdaki kombinasyondur. Örneğin, bir sistem 1B, dinamik ve analitik olabilir, her üç katmanlı alanın ayrı katman seviyesinde modellenen farklı olgularla birlikte yer alır.

Tablo 3.1. PEMYP de fiziksel olaylar

Elektriksel alan	
	Termal dinamik voltaj
	Aktivasyon kayıpları
	Omik kayıplar
	Konsantrasyon veya kütle iletim kayıpları
	Üniform olmayan akım yoğunluğu
	Çift katman kapasitesi
Akış alanı	
	Kanal basınç düşümü
	Kanal boyunca gaz kullanımı
	Kanal geometrisinin etkisi
	Kanal basınç dinamikleri
	Sıvı ve gaz halindeki suyun bifazik etkisi
	Su yoğuşması/buharlaşması
	Difüzyon tabakalarındaki gazın difüzyonu
	Difüzyon tabakası taşmaları
	Katalizör tabakasındaki mikroskobik gaz difüzyonu
	Membrandaki üniform olmaan su dağılımı
	Membrandaki su taşınımı
	Membrandaki dinamil su içeriği değişimi
Termal alan	
	İsotermal olmayan sıcaklık dağılımı
	Dinamik sıcaklık değişimi
	Katı malzemeler arasındaki iletim
	Kanallardaki zorlanmış taşınım
	Kütle taşınımı esnasındaki ısı akısı
	Dış yüzeylerde doğal taşınım (veya radyasyon)
	Faz değişiminden kaynaklı kayıp ısı

3.5.5.3. Elektriksel olayların modellenmesi

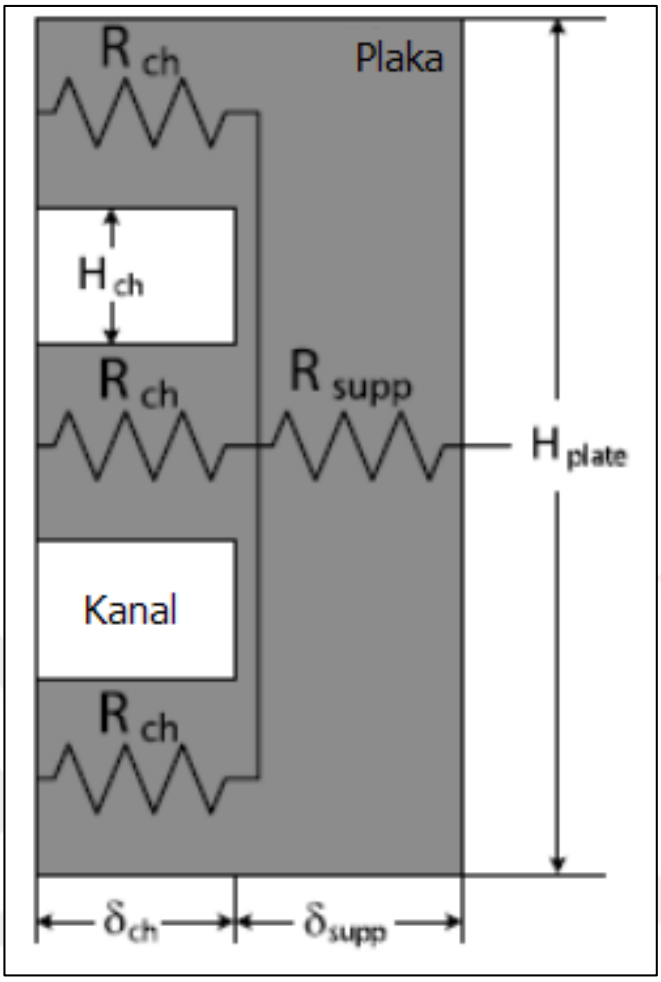
İki kutuplu plakanın toplam direncini (katot, anot veya soğutma) modellemek için, bir seri ve paralel direnç modeli [181, 182] tarafından önerilir.

Şekil 3.3 de yarım plaka şeması gösterilmektedir.

Kanal destek parçasının eşdeğer direnci R_{supp} (Ω) şu şekilde belirlenebilir;

$$R_{supp} = \frac{r_{plate} \cdot \delta_{supp}}{H_{plate} \cdot L_{plate}} \tag{3.1}$$

Burada, r_{plate}, bipolar plakaların öz direnci (Ω·m), δ_{supp}, katı desteğin kalınlığı (m), H_{plate}, toplam plaka yüksekliği (m) ve L_{plate}, plakaların uzunluğudur (m).



Şekil 3. 3. Yarı bipolar levhanın elektrik eşdeğeri modeli [181, 182]

Kanal kısmının R_{ch} (Ω) eşdeğer direnci, aşağıdaki şekilde de belirlenebilir;

$$R_{ch} = \frac{r_{plate}.\delta_{ch}}{(H_{plate}-N_{ch}.H_{ch}).L_{plate}} e \quad (3.2)$$

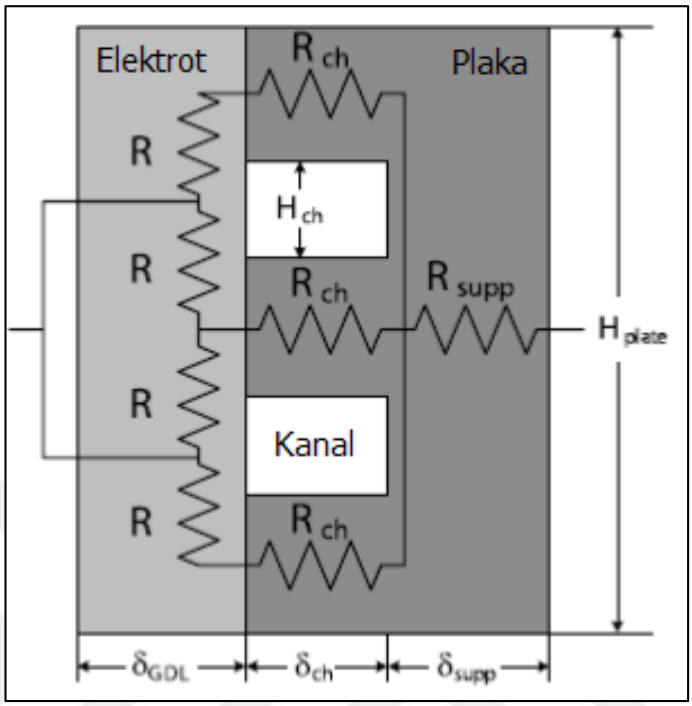
Burada, N_{ch}, kanal sayısı, H_{ch}, gaz kanalı yüksekliği (m) ve δ_{ch}, kanal parçasının kalınlığıdır (m).

Bu nedenle, yarı bipolar plakanın toplam direnci aşağıdaki yöntemlerle elde edilir;

$$R_{halfplate} = R_{supp} + R_{ch} \quad (3.3)$$

Aynı formülasyonlar, bipolar plakanın katot, anot ve soğutma kısımlarına uygulanabilir. Böylece tüm plakanın toplam direnci hesaplanabilir.

İki kutuplu levhanın eş değer direnç modeline ek olarak, aynı zamanda bir gaz difüzyon tabakası direnç modeli önerilmektedir [181] (Şekil 3.4).



Şekil 3. 4. Gaz difüzyon tabakasının elektrik eşdeğeri modeli [181]

Gaz difüzyon tabakasının eşdeğer direncinin levhanın direncine göre dikey olarak konumlandırıldığına dikkat edilmelidir.

Bu tabakanın genel direnç R_{GDL} (Ω) şu şekilde hesaplanır;

$$R_{GDL} = \frac{r_{GDL}^{eff}}{8.N_{ch}.\delta_{GDL}.L_{plate}} . \frac{H_{plate}}{N_{ch}} \quad (3.4)$$

Burada, r_{GDL}^{eff}, gaz difüzyon tabakasının etkin öz direnci (Ω·m) ve δ_{GDL}, gaz difüzyon tabakası kalınlığıdır (m).

Etkili direnç, gaz difüzyon tabakası malzemesinin normal direnci, r_{GDL} (Ω·m) ve katmanın gözenekliliğinin boş fraksiyonu ϕ_{GDL}'den hesaplanabilir;

$$r_{GDL}^{eff} = \frac{r_{GDL}}{(1-\delta_{GDL})^{3/2}} \quad (3.5)$$

Katalizör tabakasındaki elektriksel olaylar modellenirken birden fazla yaklaşım kullanılmaktadır. Aktivasyon kaybı, Tafel denkleminden türetilen bir formül kullanılarak modellenebilir [183-189];

$$V_{act} = -\frac{RT}{0.5F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,eff}} . \frac{P_{O_2,ref}}{P_{O_2}}\right) \tag{3.6}$$

Burada, i, akım (A), $i_{0,ref}$, 1 atm basınçtaki saf oksijen için referans akımı (A), P_{O2}, oksijenin kısmi basıncı (Pa) ve $P_{O2,ref}$ = 101325, referans basınçtır (Pa). Denklem kullanarak akım değişiminin hesaplanması bir sonraki bölümde gösterilecektir.

Aktivasyon kaybı, temel Butler-Volmer denklemini kullanarak örtük olarak modellenebilir [181, 190-195];

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha.n.F}{R.T}V_{act}} - e^{\frac{-(1-\alpha)n.F}{R.T}V_{act}}\right) \tag{3.7}$$

Burada, i_0, değişim akımı (A) ve α, is the yük aktarım katsayısı. Bir PEMYP de, α, genellikle 0,125 ve 0,6 arasındadır.

Küçük katalizör tabakası kalınlıkları için bile, elektrokimyasal reaksiyon katmanın 3B alanında (üçlü temas bölgesi) gerçekleşir. Ayrıca, elektron ve proton difüzyon ekseni boyunca fiziksel niceliklerin eğimi diğer eksenlerden daha fazladır.

Aktif katmandaki akımın ve voltajın uzaysal dağılımının modellenmesi gerektiğinde, difüzyon ekseni z'ye (kanaldan zara) göre aşağıdaki diferansiyel denklemler kullanılabilir [181, 196, 197, 193];

$$\frac{d}{dz} i(z) = \frac{\tilde{m}_{Pt}\tilde{A}_s}{\delta_{cata}} i_0(z) \left(e^{\frac{\alpha.n.F}{R.T}V_{act}(z)} - e^{\frac{-(1-\alpha)n.F}{R.T}V_{act}(z)}\right) \tag{3.8}$$

$$\frac{d}{dz} V_{act}(z) = \left(\frac{1}{\sigma^{eff}_{mem}} + \frac{1}{\sigma^{eff}_{cata}}\right) . i(z) - \frac{1}{\sigma^{eff}_{mem}} i_{cell} \tag{3.9}$$

Burada, $\tilde{m}_{Pt}$, birim alandaki Pt katalizör kütlesi (kg/m^2), $\tilde{A}_s$, birim katalizör kütlesindeki katalizör yüzey alanı (m^2/kg), δ_{cata}, katalizör tabakası kalınlığı (m), i_{cell}, hücre akımı (A) ve σ^{eff}_{mem} ile σ^{eff}_{cata}, sırasıyla membrane etkin elektriksel iletkenliği ve katalizör tabakası malzemesi (karbon) etkin elektriksel iletkenliğidir (S/m).

Difüzyon ekseni boyunca değişim akımı $i_0(z)$ aynı değildir, çünkü bu değişim akımı katmanın difüzyon ekseni boyunca oksijen konsantrasyonuna (O_2) bağlıdır.

Membran ve katalizatör katmanı malzemesinin etkin iletkenlikleri, temel iletkenlik σ_{mem} ve σ_{cata} (S/m), katalizör katmandaki membran maddesinin fraksiyonu φ_{mem} ve katalizör tabakası gözenekliliği φ_{cata};

$$\sigma_{mem}^{eff} = \left(\varphi_{mem}.\varphi_{cata}\right)^{3/2}\sigma_{mem} \tag{3.10}$$

$$\sigma_{cata}^{eff} = \left(1 - \varphi_{cata}\right)^{3/2}\sigma_{cata} \tag{3.11}$$

$$\varphi_{cata} = 1 - \left(\frac{1}{\rho_{Pt}} + \frac{1 - f_{Pt}}{f_{Pt}.\rho_{cata}}\right).\frac{\tilde{m}_{Pt}}{\delta_{cata}} \tag{3.12}$$

Burada, f_{Pt}, platin ve karbon destek arasındaki kütlesel oran ve ρ_{Pt} ile ρ_{cata}, sırasıyla platin ve katalizör tabakasının yoğunluklarıdır (kg/m^3).

f_{Pt} ve $\tilde{A}_s$ arasındaki ilişki, Table 3.2 de verilmiştir [181].

Tablo 3. 2. f_{Pt} ve $\tilde{A}_s$ arasındaki ilişki

f_{Pt}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1
$\tilde{A}_s$	$1{,}4.10^5$	$1{,}12.10^5$	$8{,}8.10^4$	$7{,}2.10^4$	$3{,}2.10^4$	$1{,}1.10^4$	$2{,}8.10^4$

Değişim akımı, i_0, basit bir formuülle hesaplanabilir [198, 192];

$$i_0 = i_{0,ef}\left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}}\right)^{\gamma_{O_2}}.\left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+,ref}}\right)^{\gamma_{H^+}} \tag{3.13}$$

$$i_{0,ref} = j_{0,ref}.A_{cata} \tag{3.14}$$

Burada, $i_{0,ref}$, referans değişim akımı (A), c_x, x maddesinin konsantrasyonu (mol/m^3), $c_{x,ref}$, standart koşullarda x maddesinin referans consantrasyonu, A_{cata}, katalizör tabakasının geometric yüzey alanı (m^2), $\gamma()$, her bir elektrot için ampirik olarak tanımlanacak bir parameter, $j_{0,ref} = 4{,}4.10^{-3}$ (A/m^2), katot katalizör tabakasında standart değişim akımı yoğunluğu ve $j_{0,ref} = 6.10^{-3}$ (A/m^2) anot katalizör tabakasında standart değişim akımı yoğunluğudur.

Proton konsantrasyonuyla bağlantılı ikinci terimin, oksijen konsantrasyon terimine kıyasla genellikle ihbar edilebilir.

Eşitlik [9.14] 'te kullanılan sabit referans değişim akım değerinden farklı olarak katot değişim akım yoğunluğu $j_{0,ref}$ (A/m^2), Parthasarathy tarafından gösterilen ampirik bir formül ile hesaplanabilir [199, 193, 200];

$$\log_{10}\left(\frac{j_{0,ref}}{10^4}\right) = 3{,}507 - \frac{4{,}001}{T} \tag{3.15}$$

Burada, T, reaksiyon sıcaklığıdır (K).

Katot değişim akımının ampirik bir modeli [201] tarafından önerilmiştir;

$$i_0 = 0{,}9.A_{cata}.\exp\left(35000\,\frac{T - 343}{343.T}\right) \tag{3.16}$$

Çift katlı kapasitenin bir düzlemsel kondansatör olduğunu dikkate alarak, değeri aşağıdaki teorik formülden hesaplanabilir [196];

$$C_{dl} = \varepsilon_0.\varepsilon_r\,\frac{S_{dll}.\delta_{cata}}{\delta_{dl}}\,A_{cata} \tag{3.17}$$

Burada $\varepsilon_0 = 8{,}854.10^{-12}$ (F/m) elektrik sabiti, ε_r elektrolitik ve elektrot fazları arasındaki statik elektromanyetik geçirgenliktir (ampirik olarak tanımlanabilir), S_{dl} katalizör katmanı birim hacim tarafından etkili katalizör yüzey alanıdır (m^2/m^3) ve δ^{dl} elektriksel çift katmanlı kalınlıktır (m).

Bazı bilim insanları, çift katman kapasitesinin sabit olduğunu kabul etmektedir. Membran ve elektrotların farklı tiplerine bağlı olarak, bu özgül kapasite 120 ila 420 (F/m^2) arasında olabilir.

Nafion tipi membran direnci Springer ampirik modeli ile elde edilebilir [183, 202, 203, 201, 182, 204, 185, 186, 200, 187, 205, 206, 194, 195, 188, 189];

$$r_{mem}(z) = \begin{cases} \dfrac{1}{0{,}1879}\,e^{1268\left(\frac{1}{T_{mem}} - \frac{1}{303}\right)} & \lambda(z) \le 1 \\ \dfrac{1}{0{,}5139.\lambda(z) - 0{,}326}\,e^{1268.\left(\frac{1}{T_{mem}} - \frac{1}{303}\right)} & \lambda(z) > 1 \end{cases} \tag{3.18}$$

Burada, $r_{mem}(z)$, z difüzyon ekseni boyunca membranın yerel öz direnci (Ω.m), λ(z), membranın su içeriği ve T_{mem}, membrane sıcaklığı (K).

Membran öz direncine ait doğrusal bir model [208] tarafından sunulmuştur;

$$r_{mem}(z) = \frac{1}{0{,}45.\lambda(z)} \tag{3.19}$$

Bu model, yalnızca önceki modelin doğrusal bir sadeleştirilmesi olduğunu göz önünde bulundurabiliriz.

Bir başka Nafion tipi membran direnç modeli (Mann ampirik modeli) [209, 210, 211, 212] tarafından kullanılmaktadır;

$$r_{mem}(z) = \frac{181{,}6.\left[1 + 0{,}03.J + 0{,}062\left(\frac{T_{mem}}{303}\right)^2.J^{2,5}\right]}{e^{\left(4{,}18\left(\frac{T_{mem} - 303}{T_{mem}}\right)\right)}.[\lambda(z) - 0{,}634 - 3.J]}$$

(3.20)

$$J = \frac{i}{10^4.A_{mem}} \tag{3.21}$$

Burada, i, hücre akımı (A) ve A_{mem}, membrane kesit alanıdır (m^2).

Zarın üçüncü dereceden bir polinom modeli (Neubrand modeli) [184] tarafından da önerilmiştir;

$$r_{mem}(z) = \frac{1}{0{,}0013.\lambda(z)^3 + 0{,}0298.\lambda(z)^2 + 0{,}2658.\lambda(z)} \tag{3.22}$$

Toplam membran direnci, membrane kalınlığı üzerindeki yerel direnç, δ_{mem}, entegre edilerek elde edilebilir;

$$R_{mem} = \frac{1}{A_{mem}} \int_0^{\delta_{mem}} r_{mem}(z).dz \tag{3.23}$$

Genel membran direncine aşağıdaki formül (Marr modeli) kullanılarak yaklaşılabilir [181];

$$R_{mem} = \frac{\left(\frac{\delta_{mem}}{A_{mem}} + \frac{F.K_{hydro}.C_{H^+}.\Delta P_{A\text{-}C}}{\mu H_2O.i}\right)}{\left(\sigma_{mem} + \frac{F^2.K_{ec}.c^2_{H^+}}{\mu H_2O}\right)} \quad (3.24)$$

Burada, K_{hydro}, membrane hidrolik geçirgenliği (m^2), c_{H+}, yük konsantrasyonu (mol/m^3), ΔP_{A-C}, membranın anot ve katot tarafları arasındali basınç farkı (Pa), μ_{H2O}, membrandaki suyun viskozitesi (Pa.s), σ_{mem}, genel membrane iletkenliği (S/m) ve K_{ec}, membrane elektrokinetik geçirgeniği (m^2).

Nafion tipi bir membran için, eşitlik [9.24] parametreleri için değerler Tablo 3.3 de özetlenmiştir.

Tablo 3. 3. Bir nafion membran için Denklem (3.24) için ampirik değerler

$K_{hydro}(m^2)$	$K_{ec}(m^2)$	$C^+_H(mol/m^3)$	$\sigma_{mem}(S/m)$	$\mu H_2O(Pa.s)$
$1{,}58.10^{-18}$	$1{,}13.10^{-19}$	1,200	17	$3{,}565.10^{-4}$

Nafion zarının çalışma sıcaklığı 40 ila 80 °C arasında ise, membranın genel direnci R_{mem} (Ω), doğrusal enterpolasyon kullanılarak Ceraolo ampirik modeli kullanılarak hesaplanabilir [191];

$$R_{mem} = \frac{\tilde{R}_{ref} + \alpha_T(T_{mem} - T_{ref})}{A_{mem}} \quad (3.25)$$

Burada, $\tilde{R}_{ref} = 2{,}69\times10^{-5}$, referans özgün direnç ($\Omega.m^2$), $\alpha_T = 2{,}02\times10^{-7}$, düzeltme katsayısı ($\Omega.m^2/K$) ve $T_{ref} = 343{,}15$, referans sıcaklık (K).

Membran içindeki elektrik akımı akışına bağlı potansiyel kayıp da Nernst-Planck ve Schlögl denklemleri kullanılarak şu şekilde ifade edilebilir [213, 214, 194];

$$V_{mem} = \int_0^{\delta_{mem}} \left[\frac{-i}{A_{mem}}.r_{mem}(z) + F.r_{mem}(z).C_{H^+}.u_{H^+}\right].dz \quad (3.26)$$

Burada, c_{H+}, membranın proton iletkenliği (mol/m^3) ve u_{H+}, membrandan geçen protonun hızıdır (m/s).

3.5.5.4. Termal alan modellenmesi

Kanallardaki gaz sıcaklığının zamana bağlı olarak değişmediğini (sabit durum) görürsek, kanallardaki gaz akışının x ekseni boyunca sıcaklık profili [187] tarafından modellenebilir;

$$\sum_i\left(\dot{N}_i.M_i.C_{p,i}\right)\frac{dT_{ch}}{dx} = \Delta H_{w,g\rightarrow 1}.\frac{d\dot{N}_{w,g\rightarrow l,ch}}{dx} + \beta.\frac{A_{int,ch}}{L_{ch}}.\left(T_{supp} - T_{ch}\right) \quad (3.27)$$

Burada, i kanallardaki türleri temsil eder, $\dot{N}$, tür molar akış hızı (mol/s), M_i, türün molar kütlesi (kg/mol), C_p, i tipi termal kapasitesi (J/(kg.K), T_{ch}, gaz kanalı sıcaklığı (K), $\dot{N}_{w,g\rightarrow l,ch}$, su yoğuşmasının molar akış hızı (mol/s), β, küresel ısı transfer katsayısıdır (J/(s.m^2.K), $A_{int,ch}$ kanal iç yüzey alanı (m^2), L_{ch} kanal uzunluğudur (m) ve T_{supp} kanalın katı destek yapısının sıcaklığıdır (K).

[187] tarafından küresel ısı transfer katsayısı için önerilen değer β = 25 (J/(s.m^2.K))'dir.

Su yoğunlaşmasının entalpi değişiminin (gizli ısı) değeri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilebilir [187];

$$\Delta H_{w,g\rightarrow l} = 45{,}07 - 41{,}9.(T - 273{,}15) + 3{,}44.10^{-3}(T - 273{,}15)^2$$
$$+ 2{,}54.10^{-6}(T - 273{,}15)^3 - 8{,}98.10^{-10}(T - 273{,}15)^4 \quad (3.28)$$

Yakıt hücresi çalışması sırasında gaz kanalındaki sıcaklık değişimini ve katı desteği modellemek için gaz kanalları veya katı destek, bir enerji koruma denkleminin kurulabileceği bir kontrol hacmi olarak düşünülebilir [215, 205];

Kanallardaki gazlar için kullanılacak termal enerji denklemi:

$$\sum_i\left(m_i.C_{p,i}\right)\frac{dT_{ch}}{dt} = \dot{Q}_{mass,ch} + \dot{Q}_{fc,ch} + \dot{Q}_{w,g\rightarrow l,ch} \quad (3.29)$$

Burada, m_i kanallardaki türlerin kütlesi (kg) ve $C_{p,i}$, ilgili termal kapasitesidir (J/(kg.K)). Konvektif kütle taşınımına (J/s) bağlı enerji akışı ile;

$$\dot{Q}_{mass,ch} = \left(\sum_j\left(\dot{N}_{,in}.M_j.C_{p,j}\right)\right).(T_{in} - T_{ch}) \quad (3.30)$$

Burada, T_{in}, gaz girişi sıcaklığıdır (K).

Bu denklemde çıkış akılarının kontrol hacmiyle (yani gaz kanalları) aynı sıcaklıkta olması nedeniyle çıkış akıları bu denklemde görünmemektedir. Kanallarda zorlanmış konveksiyondan (J/s) kaynaklanan enerji akışı Newton'un soğutma kanununa göre aşağıdaki gibidir;

$$\dot{Q}_{fc,ch} = h_{fc,ch}.A_{int,ch}.\left(T_{supp} - T_{ch}\right) \tag{3.31}$$

Burada $h_{fc,ch}$, kanallardaki zorlanmış konveksiyon ısı transfer katsayısıdır ($W/(m^2.K)$).

Son olarak, kanallardaki su fazı değişimine bağlı enerji akışı aşağıdaki gibidir;

$$\dot{Q}_{w,g\rightarrow l,ch} = \Delta H_{w,g\rightarrow l}.\dot{N}_{w,g\rightarrow l,ch} \tag{3.32}$$

Kanal katı destek için kullanılacak termal enerji denklemi;

$$\rho_{supp}.V_{supp}.C_{p,supp}\frac{dT_{supp}}{dt} = \dot{Q}_{cd,supp} + \dot{Q}_{fc,supp} + \dot{Q}_{nc,supp} + \dot{Q}_{rd,supp} \tag{3.33}$$

Burada, ρ_{supp} katı destek plakası yoğunluğu (kg/m^3), V_{supp} katı destek hacmi (m^3), $C_{p,supp}$, katı destek termal kapasitesidir ($J/(Kg.K)$) ve T_{supp} katı destek sıcaklığıdır (K).

Katı destek plakasının dış yüzeyi yeterince büyükse (örn. Bir yığın halinde) ve plakanın sıcaklığı ortamınkiyle karşılaştırıldığında yüksekse doğal konveksiyon ve dış yüzey radyasyon fenomeni ihmal edilemez (Denklem (3.33) son iki terimi).

Fourier yasasına göre diğer katı plakalar (J/s) ile iletimden kaynaklanan enerji akışı aşağıdaki gibidir;

$$\dot{Q}_{cd,supp} = \sum\left(\frac{\lambda_{supp}}{L_{supp}}.A_{ct}.\left(T_{ct} - T_{supp}\right)\right) \tag{3.34}$$

Burada, λ_{supp}, katı destek termal iletkenliği ($W/(m.K)$), L_{supp} diğer katı katmanlarla kontrol hacminin merkezi ve temas yüzeyi arasındaki mesafe (m), A_{ct} ise diğer katı katmanlarla temas yüzeyi alanı (m^2) ve T_{ct}, temas yüzeyinin sıcaklığıdır (K).

Kanallarda zorlanmış konveksiyontan (J/s) kaynaklanan enerji akışı aşağıdaki gibidir;

$$\dot{Q}_{fc,supp} = h_{fc,ch}.A_{int,ch}.\left(T_{ch} - T_{supp}\right) \tag{3.35}$$

Dış levha yüzeyindeki (J/s) doğal konveksiyon nedeniyle oluşan enerji akışı aşağıdaki gibidir;

$$\dot{Q}_{nc,supp} = h_{nc,supp}.A_{ext,supp}.\left(T_{env} - T_{supp}\right) \tag{3.36}$$

Burada, $h_{nc,supp}$ doğal konveksiyon ısı transfer katsayısıdır (W/(m^2.K)), $A_{ext,supp}$ çevre ile temas halinde dış katı destek plakası yüzey alanı (m^2) ve T_{env} ortam sıcaklığıdır (K).

Plakanın dış yüzeyindeki (J/s) radyasyona bağlı enerji akışı şu şekilde yazılmıştır;

$$\dot{Q}_{rd,sup} = \theta.\sigma.A_{ext,supp}.\left(T_{env} - T_{supp}\right)^4 \tag{3.37}$$

Burada θ, katı destek plakasının emissivitesi (0-1 arasında) ve $\sigma = 5{,}67.10^{-8}$ Stefan-Boltzmann sabitidir (W/(m^2.K^4)).

Kararlı durumda, gaz difüzyon tabakasındaki enerji denkleminin korunumu [192, 194] ile modellenebilir:

$$\left(\frac{\dot{N}_k}{A_{GDL}}.M_k.C_{p,k}\right)\frac{dT_{GDL}}{dz} = \lambda_{GDL}^{eff}\frac{d^2T_{GDL}}{dz^2} + \left(\frac{i}{A_{GDL}}\right)^2\frac{1}{\sigma_{GDL}} + \Delta H_{w,g\rightarrow l}\frac{\dot{N}_{w,g\rightarrow l,GDL}}{A_{GDL}.\delta_{GDL}} \tag{3.38}$$

Burada, A_{GDL} gaz difüzyon tabakasının kesit alanıdır (m^2), indeks k katmandaki akışkan türünü temsil eder, z difüzyon ekseni, $\lambda_{eff,GDL}$ etkin ısı iletkenliği (W /(m.K)), I, yakıt pili akımı (A), σ_{GDL}, gaz difüzyon tabakasının elektrik iletkenliği (S/m), $\dot{N}_{w,g\rightarrow l,GDL}$, gaz difüzyon tabakasındaki su yoğunlaşma molar akış hızını (mol/s) ve δ_{GDL} Katman kalınlığı (m).

Etkin tabakanın ısıl iletkenliği aşağıdaki yöntemlerle elde edilebilir;

$$\lambda_{GDL}^{eff} = \varphi_{GDL}\left(\alpha.\lambda_g + (1 - \alpha)\lambda_{w,l}\right) + \left(1 - \varphi_{GDL}\right)\lambda_{GDL,solid} \tag{3.39}$$

Burada, ϕ_{GDL} katman porozitesi, α gözenekli katmandaki gaz hacim oranı, λ_g katmandaki gaz termal iletkenliği (W/(m.K)), $\lambda_{w,l}$ sıvı su termal iletkenliği (W/(m.K)) ve $\lambda_{GDL,solid}$, katı maddenin katı madde ısıl iletkenliğidir (W/(m.K)).

Difüzyon katmanını bir termal kontrol hacmi olarak düşünürsek, dinamik enerji koruma denklemi [215, 205, 216] tarafından tanımlanabilir;

$$\rho_{GDL}^{avg}.V_{GDL}.C_{p,GDL}^{avg}\frac{dT_{GDL}}{dt}=\dot{Q}_{cd,GDL}+\dot{Q}_{mass,GDL}+\dot{Q}_{src,GDL}+\dot{Q}_{w,g\rightarrow l,GDL} \quad (3.40)$$

Burada, ρ_{GDL}^{avg}, gaz difüzyon katmanının ortalama yoğunluğudur (kg/m^3), V_{GDL}, GDT hacmi (m^3), $C_{p,GDL}^{avg}$, GDL ortalama ısıl kapasitesi (J/(kg.K)) ve T_{GDL} katmanın sıcaklığıdır (K).

İletim $\dot{Q}_{cd,GDL}$, konvektif kütle taşıma $\dot{Q}_{mass,GDL}$ ve su fazı değişikliği $\dot{Q}_{w,\ g->l}$, GDT'ye bağlı ısı akısı denklemleri Denklem (3.34), (3.30) ve (3.31) de verilmiştir.

Difüzyon katmanındaki ısı kaynağı katmanın elektrik direncine (Joule etkisi) bağlıdır (genelde bu kaynak membranın Joule etkisi ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir);

$$\dot{Q}_{src,GDL}=i^2\frac{\delta_{GDL}}{\sigma_{GDL}.A_{GDL}} \quad (3.41)$$

Katalizör alanlarındaki kararlı durumda enerji dağılımı şu şekilde ifade edilebilir [194];

$$\sum_k\left(\frac{\dot{N}_k}{A_{GDL}}.M_k.C_{p,k}\right)\frac{dT_{cata}}{dz}=\lambda_{cata}^{eff}.\frac{d^2T_{cata}}{dz^2}+\left(\frac{i}{A_{cata}}\right)^2\frac{1}{\sigma_{cata}}+\frac{i}{A_{cata}.\delta_{cata}}.V_{act}-\frac{i}{A_{cata}.\delta_{cata}}.\frac{T.\Delta S}{nF} \quad (3.42)$$

Burada V_{act} katalizör alanlarındaki (V) aktivasyon voltajı, ΔS elektrokimyasal reaksiyonun entropi değişimi (J/(mol.K)) ve n reaksiyon süresince değiştirilen elektronların sayısıdır.

Katalitik yerin etkin termal iletkenliğini hesaplamak için gaz, elektrik iletken malzemeler (elektrot), proton iletken malzeme (elektrolit) ve sıvı su varlığı aynı anda düşünülmelidir.

Katalitik bölgelerdeki enerjinin korunumu için dinamik denklem, [205, 216] tarafından verilmektedir;

$$\rho_{cata}^{avg}.V_{cata}.C_{p,cata}^{avg}\frac{dT_{GDL}}{dt}=\dot{Q}_{cd,cata}+\dot{Q}_{mass,cata}+\dot{Q}_{src,cata} \quad (3.43)$$

İletim $\dot{Q}_{cd,cata}$ ve konvektif kütle taşıma $\dot{Q}mass,cata$, nedeniyle ısı akıları Denklem (3.34) ve (3.30) ile aynı formül kullanılarak hesaplanabilir.

Katalizör alanlarındaki ısı kaynağı üç ayrı kaynağa bölünebilir;

$$\dot{Q}_{src,cata} = i.V_{act} - i.\frac{T.\Delta S}{nF} + i^2.\frac{\delta_{cata}}{\delta_{cata}.A_{cata}} \tag{3.44}$$

Sağ bölümün birinci terimi, aktivasyon voltajına bağlı olarak ısı kaynağını temsil eder, ikinci terim reaksiyonun entropi değişiminden dolayı ısı kaynağını temsil eder (burada ΔS entropi değişimidir (J/(mol.K))) ve üçüncü terim Joule etkisini temsil eder (elektrik direncinden dolayı). Genellikle, katman çok ince olduğu için Joule etkisi katalitik bölgelerde göz ardı edilebilir.

Membrandaki kütle akışı sadece sıvı su için anlam ifade eder. Membran için kararlı durumda enerji denkleminin korunması, [194, 192] tarafından tanımlanabilir;

$$\dot{N}_{w,l}M_{H_2O}C_{p,H_2O}\frac{dT_{mem}}{dz} = \lambda_{mem}.\frac{d^2T_{mem}}{dz^2} + \left(\frac{i}{A_{mem}}\right)^2.\frac{1}{\sigma_{mem}} \tag{3.45}$$

Membrandaki dinamik enerji koruma denklemi [205, 216] tarafından verilir;

$$\rho_{mem}.V_{mem}.C_{p,mem}\frac{dT_{mem}}{dt} = \dot{Q}_{cd,mem} + \dot{Q}_{mass,mem} + \dot{Q}_{src,mem} \tag{3.46}$$

Burada;

$$\dot{Q}_{mass,mem} = \dot{N}_{w,l,n}.M_{H_2O}.C_{p,H_2O}.(T_{ct} - T_{mem}) \tag{3.47}$$

$$\dot{Q}_{cd,mem} = \sum\left(\frac{\lambda_{mem}}{L_{mem}}.A_{mem}.(T_{ct} - T_{mem})\right) \tag{3.48}$$

$$\dot{Q}_{src,mem} = i^2.\frac{\delta_{mem}}{\sigma_{mem}.A_{mem}} \tag{3.49}$$

Membrandaki ısı kaynağı sadece direncinden kaynaklanmaktadır. PEMYP için membranın elektriksel direnci (proton iletimi) diğer katmanlarla karşılaştırıldığında en baskın olanıdır. Elektronik iletkenlik direnci (elektrotta ve bipolar plakada) genel olarak göz ardı edilebilir.

3.5.5.5.Akış bölgesinin modellenmesi

Yığının anot ve katottaki nemlendirme ile kararlı durumda çalıştığını varsayarsak, kanallardaki kütle dengesi aşağıdaki gibi özetlenebilir [213, 181, 188];

$$\dot{N}_{A,H_2,GDL} = \frac{i}{2F} \tag{3.50}$$

$$\dot{N}_{A,H_2O,GDL} = \alpha.\dot{N}_{A,H_2,GDL} \tag{3.51}$$

$$\dot{N}_{A,O_2,GDL} = \frac{i}{4F} \tag{3.52}$$

$$\dot{N}_{C,H_2O,GDL} = (1 + \alpha)\dot{N}_{A,H_2,GDL} \tag{3.53}$$

$$\dot{N}_{C,O_2,in} = s_c.\dot{N}_{C,O_2,GDL} \tag{3.54}$$

$$\dot{N}_{C,O_2,out} = (s_c - 1).\dot{N}_{C,O_2,GDL} \tag{3.55}$$

$$\dot{N}_{C,H_2O,in} = \frac{x_{C,H_2O,in}}{x_{C,O_2,in}}\dot{N}_{C,O_2,in} \tag{3.56}$$

$$\dot{N}_{C,H_2O,out} = \dot{N}_{C,H_2O,in} + \dot{N}_{C,H_2O,GDL} \tag{3.57}$$

$$\dot{N}_{A,H_2,in} = s_A.\dot{N}_{A,H_2,GDL} \tag{3.58}$$

$$\dot{N}_{A,H_2,out} = (s_A - 1).\dot{N}_{A,H_2in} \tag{3.59}$$

$$\dot{N}_{A,H_2O,in} = \frac{x_{A,H_2O,in}}{x_{A,H_2,in}}\dot{N}_{A,H_2,in} \tag{3.60}$$

$$\dot{N}_{A,H_2O,out} = \dot{N}_{A,H_2O,in} - \dot{N}_{A,H_2O,GDL} \tag{3.61}$$

Burada, s_C ve s_A katod ve anoda ait stokiyometri oranı katsayılarıdır, x_{sub}, anot ve katottaki tür olan x'in molar fraksiyonlarıdır ve α, gaz difüzyon katmanından geçen su/oksijen molar akış oranıdır (mol/s). Bu oran, membrandaki su akışından hesaplanabilir.

Yığın akışkan akışları geçici durumda ve kanal hacimleri önemsiz değilse, gaz basıncının dinamik etkisi hesaba katılmalıdır [217, 184, 218]. Kanallardaki gazların

ideal gaz olduğunu farz edersek, her bir gaz için kütle koruma denklemleri aşağıdaki gibidir;

$$\frac{V_{A,ch}}{RT}\frac{dP_{A,ch,H_2}}{dt} = \dot{N}_{A,H_2,in} - \dot{N}_{A,H_2,out} - \frac{i}{2F} \tag{3.62}$$

$$\frac{V_{A,ch}}{RT}\frac{dP_{A,ch,H_2O}}{dt} = \dot{N}_{A,H_2,in} - \dot{N}_{A,H_2,out} - \alpha\frac{i}{2F} \tag{3.63}$$

$$\frac{V_{C,ch}}{RT}\frac{dP_{C,ch,O_2}}{dt} = \dot{N}_{A,H_2,in} - \dot{N}_{A,H_2,out} - \frac{i}{4F} \tag{3.64}$$

$$\frac{V_{C,ch}}{RT}\frac{dP_{C,ch,O_2}}{dt} = \dot{N}_{A,H_2,in} - \dot{N}_{A,H_2,out} - (1+\alpha)\frac{i}{2F} \tag{3.65}$$

Burada, $V_{A,ch}$ ve $V_{C,ch}$ sırasıyla anot ve katot kanalı hacimleri (m^3), P_{sub} ilgili bölgenin basıncı ve α, gaz difüzyon katmanından geçen su/hidrojen molar akış oranıdır (mol/s). Yakıt hücresinin genel durumunda, giren gazın giriş akışı ölçülür (veya stokiyometrik oran olarak bulunur). Çıkış akışını girdi akışından bağımsız olarak elde etmek için, çıkış akışı kanal basınçları ve çıkış basınçları arasındaki "akış-basınç" ilişkisinden modellenebilir.

Herhangi bir sıcaklıkta, kanallardaki maksimum su buharı kütlesi (kg) ideal gaz kanunundan hesaplanabilir;

$$m^{max}_{H_2O,g,ch} = \frac{P^{sat}_{H_2O,ch}.V_{ch}.M_{H_2O}}{R.T} \tag{3.66}$$

Burada $P^{sat}_{H_2O,ch}$ kanaldaki su doyum basıncıdır (Pa).

Doyum basıncı, $P^{sat}_{H_2O,ch}$, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir;

$$\log_{10}\left(10^{-5}.P^{Sat}_{H_2O}\right) = -2{,}1794 + 0{,}02953(T - 273{,}15) - 9{,}1837\times10^{-5}(T-273{,}15)^2 + 1{,}4454\times10^{-7}(T - 273{,}15)^3 \tag{3.67}$$

$m_{H_2O,ch,tot}$, (kg) kanallarındaki toplam su kütlesine bağlı olarak, aşağıdaki faz değişim ilişkileri elde edilebilir (l: sıvı, g: gaz);

$$\text{Eğer; } m_{H_2O,ch,tot} \ll \Rightarrow \begin{cases} m_{H_2O,g,ch} = m_{H_2O,ch,tot} \\ m_{H_2O,l,ch} = 0 \\ P_{H_2O,g,ch} = P_{H_2O,ch} \end{cases} \tag{3.68a}$$

$$\text{Eğer; } m_{H_2O,g,ch} > m^{max}_{H_2O,g,ch} \Rightarrow \begin{cases} m_{H_2O,g,ch} = m^{max}_{H_2O,g,ch} \\ m_{H_2O,l,ch} = m^{max}_{H_2O,ch,tot} - m^{max}_{H_2O,g,ch} \\ P_{H_2O,g,ch} = P^{sat}_{H_2O,ch} \end{cases} \quad (3.68b)$$

Burada, $m_{H2O,g,ch}$, kanallar içindeki su buharının kütlesini (kg), $m_{H2O,l,ch}$, sıvı fazdaki suyun kütlesini (kg) ve $P_{H2O,g,ch}$, ise buhar basıncıdır (Pa).

Sonsuz oranlı faz değişim modeline ek olarak (sadece su doyma basıncına bağlıdır), su yoğuşması / buharlaşma için sonlu bir oranda bir model önerilmiştir [183];

$$P_{H_2O,ch} \gg P^{sat}_{H_2O,ch} \frac{dm_{H_2O,g\rightarrow l,ch}}{dt} = k_c . \frac{V_{ch}}{RT} \left(P_{H_2O,ch} - P^{sat}_{H_2O,ch}\right) M_{H_2O} \quad (3.69a)$$

$$P_{H_2O,ch} < P^{sat}_{H_2O,ch} \frac{dm_{H_2O,g\rightarrow l,ch}}{dt} = k_e . m_{H_2O,l,ch} \left(P_{H_2O,ch} - P^{sat}_{H_2O,ch}\right) M_{H_2O} \quad (3.69b)$$

Burada, $dm_{H_2O,g\rightarrow l,ch}/dt$, suyun faz değiştirme oranı (kg/s), $k_c = 100$, yoğuşma katsayısı (s^{-1}) ve $k_e = 9{,}8717.10^{-4}$, buharlaşma katsayısıdır ($Pa^{-1}.s^{-1}$).

Suyun gaz fazı ile sıvı fazı arasındaki kılcal basıncı ihmal edilirse ve kanallardaki sıvı ve gaz halindeki suyun hızlarının eşit olduğu varsayılırsa, kanalda çıkışındaki sıvı su kütle akışı $q_{H_2O,l,ch,out}$ (kg / s) aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$q_{H_2O,l,ch,out} = \frac{m_{H_2O,l,ch}}{\rho_{g,ch} . V_{ch}} q_{g,ch,out} \quad (3.70)$$

Burada, $\rho_{g,ch}$, kanallardaki gaz yoğunluğu (kg/m^3) ve $q_{g,ch,out}$, kanal çıkışındaki gazın kütlesel debisidir (kg/s).

Kanal geometrisini ve özelliklerini hesaba katan bir mikroskopik model [219, 220] tarafından önerilmiştir;

$$q_{H_2O,l,ch,out} = \left(P_{g,ch} - P_{g,ch,out}\right) . f\left(m_{H_2O,l,ch}\right) \quad (3.71)$$

Burada, $f\left(m_{H_2O,l,ch}\right)$, kanal geometrisine ve özelliklerine bağlı olan doğrusal olmayan bir fonksiyondur.

Bir gaz için kanallardaki (laminar veya türbülanslı akış) basınç kaybı, Darcy yasası ile modellenebilir [202, 221];

$$\Delta P = f_D \frac{L_{ch}.\rho_g.u_g^2}{2.D_{hydro}} \quad (3.72)$$

Burada, f_D, Darcy katsayısı, ρ_g, gaz yoğunluğu (kg/m^3), L_{ch}, kanal uzunluğu (m), u_g, ortalama gaz akış hızı (m/s) ve D_{hydro}, kanalın hidrolik çapıdır (m).

Laminar akış koşullarında, Darcy katsayısı aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$f_D = \frac{64}{Re} \quad (3.73)$$

Burada, Re, Reynold sayıdır.

Düz kanalda Reynold sayısı;

$$Re = \frac{\rho_g.u_g.D_{hydro}}{\mu_g} \quad (3.74)$$

Genellikle, bir yakıt hücresi kanalları düz değildir. Aslında, kanallar genellikle serpantinli ve çok sayıda dönemeçe sahiptir. Ayrıca, gaz difüzyon tabakasının yüzeyi, bipolar plakadaki kanalla aynı sıvı özelliklerine sahip değildir. Genel akış laminer olmasına rağmen, gerçekte akım yerel olarak türbülanslı olabilir.

Katot kanalı girişlerinde Reynold sayısı [202] 'da önerilmiştir;

$$Re = \frac{i}{F} . \frac{M_g.s_C}{\mu_g.x_{O_2}.2.N_{ch}.(\delta_{ch}+H_{ch})} \quad (3.75)$$

Burada, i, hücre akımı (A), M_g ise gaz molar kütlesi (kg/mol), s_C katod tarafındaki oksijenin stokiyometrik oranı, x_{O2} oksijenin molar oranı, N_{ch} paralel kanalların sayısı, δ_{ch}, kanal kalınlığı (m) ve H_{ch}, kanal yüksekliğidir (m).

Gaz akışının bir laminer akış olması ve kanal kesitinin kare olacağı düşünüldüğünde, kanallardaki basınç kaybı (gaz basıncı) aşağıdaki gibi modellenebilir [181];

$$\Delta P = \frac{56,91 . \mu_g.L_{ch}.u_g}{2 . D_{hydro}^2} \quad (3.76)$$

Burada, μ_g kanallardaki gaz viskozitesi (Pa.s), L_{ch} kanal uzunluğudur (m), u_g ortalama gaz akış hızı (m/s) ve D_{hydro} kanal kanalının hidrolik çapıdır (m).

Kanallarda y ekseni akış ekseni (girişten çıkışa akış) olarak düşünürsek, akış ekseni boyunca her türün molar akış değişimi (mol/s), [215, 222, 187];

$$\frac{d\dot{N}_{i,ch}}{dy} = - H_{ch}.\dot{N}^{local}_{i,GDL}(y) \tag{3.77}$$

Burada, $\dot{N}^{local}_{i,GDL}(y)$, i türü için GDL'e doğru yerel molar akış yoğunluğudur (mol/(s.m^2). Burada i, anot tarafı için H_2 veya H_2O, katot tarafı için O_2 veya H_2O'dur.

Her bir türün yerel molar akış yoğunlukları için ifade, yerel akım yoğunluğu j (A/m^2) ve Denklem (3.50) ve (3.53)'den elde edilebilir.

Yakıt hücresi çalışması sırasında anot ve katotun stokiyometrisi genel olarak farklıdır. Hava ile beslenen katottaki oksijen tüketimi, toplam akışın yalnızca küçük bir bölümünü oluşturur (havadaki oksijen içeriği: yaklaşık %21) ve toplam akı hızı sabit kabul edilebilir. Anotta ise, hidrojen tüketiminin akış hızı üzerindeki etkisi daha belirgindir.

Gaz tüketimine bağlı olarak üstel bir gaz basınç düşüşü düşünürsek, kanallardaki tüketilen gazın ortalama efektif basıncının yaklaşık değeri [213] tarafından önerilir;

$$P^{avg}_{O_2,ch} = \frac{P_{O_2,in} - P_{O_2,out}}{\ln\left(\frac{P_{O_2,in}}{P_{O_2,out}}\right)} \tag{3.78}$$

$$P^{avg}_{H_2} = \frac{P_{H_2,in} + P_{O_H,out}}{2} \tag{3.79}$$

Gaz difüzyon katmanına doğru reaktant molar akış, yakıt hücresi akımı tarafından uygulanır (Denklem (3.50) ve (3.52)). Kanallardan gaz difüzyon tabakasının yüzeyine böyle bir akış sağlamak için, kanalların merkezi ve gaz difüzyon tabakası yüzeyi arasında bir gaz konsantrasyon gradyanı oluşur. Bu konsantrasyon gradyeni, gaz akışı ile birlikte artar. Bu degradeler [181, 199] tarafından modellenebilir;

$$C_{C,O_2,GDL\text{-}ch} = C_{C,O_2,ch} - \frac{D_{C,hydro}}{Sh.D_{C,O_2,ch}.A_{C,ch}}\dot{N}_{C,O_2,GDL} \tag{3.80}$$

$$C_{A,H_2,GDL\text{-}ch} = C_{CA,H_2,ch} - \frac{D_{A,hydro}}{Sh.D_{A,H_2,ch}.A_{A,ch}}\dot{N}_{A,H_2,GDL} \tag{3.81}$$

Burada $c_{(sub),GDL-ch}$, kanallar ve gaz difüzyon katmanı (mol/m^3) arasındaki temas yüzeyindeki konsantrasyon, $c_{(sub),ch}$, kanalların ortasındaki konsantrasyon (mol/m^3), Sh=2,3, laminer akış için Sherwood sayısı, $D_{(sub),ch}$ kanallardaki türlerin difüzyon katsayısı (m^2/s) ve $A_{(sub)}$, kanallar ile gaz difüzyon tabakasının temas alanıdır (m^2).

Katot kanallarındaki oksijen difüzyon katsayısı da [181, 199] 'de gösterilmiştir;

$$D_{C,O_2,ch} = \frac{1 - x_{C,O_2,ch}}{\frac{x_{C,N_2,ch}}{D_{O_2\text{-}N_2}} + \frac{x_{C,H_2O,ch}}{D_{O_2\text{-}H_2O}}} \tag{3.82}$$

Burada, $x_{C,(sub),ch}$, katot kanallarındaki türlerin molar oranı ve $D_{O2\text{-}(alt)}$, oksijen ve türler arasındaki ikili difüzyon katsayısıdır (m^2/s). İkili difüzyon katsayılarının hesaplanması için formüller bir sonraki bölümde gösterilmiştir.

Hidrojen difüzyon katsayısı, Denklem (3.82) 'da O_2'yi H_2 ile değiştirerek de elde edilebilir.

Stefan-Maxwell kanunu, i'nin birden fazla türe [183, 217, 191, 184] difüzyonunu tanımlamaktadır;

$$\frac{dP_{g,i}}{dz} = \frac{\Delta P_{gi}}{\delta_{GDL}} = \frac{R.T}{A_{GDL}.P_{tot}} . \sum_j^{j \neq i} \frac{P_{g,i}(z).\dot{N}_{g,j} - P_{g,j}(z).\dot{N}_{g,j}}{D_{g,i\text{-}j}^{eff}} \tag{3.83}$$

Burada $\Delta P_{g,i}$, kanal tarafındaki ve katalizör tarafındaki i türlerinin basınç farkı, z, tabakadaki türlerin difüzyon ekseni, δ_{GDL}, gaz difüzyon tabakası kalınlığı (m), A_{GDL}, katman kesit alanı (m^2)), P_{tot} toplam gaz basıncı (Pa), $N_{ij,(sub)}$ alt türlerin molar akış hızı (mol/s) ve $D_{g,i\text{-}j}^{eff}$ etkili difüzyon katsayısıdır (m^2/s) Gözenekli ortamda i ve j türleri arasında (burada j, i dışındaki türleri temsil eder).

N farklı gaz için, n Stefan-Maxwell denkleminin sistemi sadece n-1 bağımsız denklemi temsil eder. Denklem sistemini çözmek için ek bir koşul gereklidir. Yakıt hücreleri için, bu denklem sistemini tamamlamak için gaz difüzyon tabakasının her iki tarafındaki toplam gaz basıncı eşitliği sıklıkla kullanılır;

$$P_{tot} = \sum_n P_{g,GDL-ch} = \sum_n P_{g,GDL-cata} \tag{3.84}$$

Fick yasası aynı zamanda iki farklı tür i ve j arasındaki difüzyon olgusunu tanımlayabilir [181, 199, 182, 205];

$$\frac{dP_{g,i}}{dz} = \frac{\Delta P_{g,i}}{\delta_{GDL}} = - \frac{R.T.\dot{N}_{g,i}}{A_{GDL}.D^{eff}_{g,i-j}} \tag{3.85}$$

Gaz difüzyon tabakasında ikiden fazla türün mevcut olması halinde i'den başka türler Fick denkleminde karışık bir gaz olarak (yani tek bir türe) muamele edilebilir.

Gaz difüzyon tabakasındaki gözenekler yeterince küçükse gaz parçacıklarının ortalama serbest mesafesi gözeneklerin çapından daha büyük olabilir. Bu durumda, Stefan-Maxwell veya Fick kanunları gibi boşlukta gaz difüzyonunu açıklayan kanunlar geçerli değildir. Bu koşullarda (gözenekli bir ortamda difüzyon), Knudsen difüzyon modeli kullanılmalıdır [192, 216];

$$\frac{dP_{g,i}}{dz} = \frac{\Delta P_{g,i}}{\delta_{GDL}} = \{\text{adi difüzyon}\} - \frac{RT}{A_{GDL}.D^{eff}_{g,Kn,i}} \dot{N}_{g,i} \tag{3.86}$$

Burada {adi difüzyon}, boşluktaki sıradan Stefan-Maxwell veya Fick difüzyon yasasını ve $D^{eff}_{g,Kn,i}$'yi temsil eder. i, i türleri için etkili Knusden difüzyon katsayısıdır. Normal difüzyonu tanımlamak için Stefan-Maxwell yasasını kullanırsak, denklem iyi bilinen "Tozlu Gaz Modeli" denklemine dönüşür.

Knudsen katsayısı (etkili düzeltme olmaksızın) hesaplanabilir;

$$D_{g,Kn,i} = \frac{1}{3} D_{pr,avg} \sqrt{\frac{8.R.T}{\pi.M_{g,i}}} \tag{3.87}$$

Burada $D_{pr,avg}$ ortalama gaz difüzyon tabakası gözenek çapı (m), $\pi \approx 3{,}14$ ve $M_{g,i}$ gazın i mol kütlesi (kg/mol) 'dir.

Statik difüzyon denklemlerine ek olarak, gaz basıncının dinamiği süreklilik denklemi [191, 184] ile modellenebilir;

$$\frac{\varphi_{GDL}}{RT} \frac{\partial P_{g,i}}{\partial t} + \frac{\partial \dot{N}_{g,i}}{\partial t} = 0 \tag{3.88}$$

Burada φ_{GDL} gaz difüzyon tabakası gözenekliliğidir.

Elektrokimyasal reaksiyon sırasında, üretilen su sürekli tahliye edilemez ve buhar doyma basıncına ulaşırsa katot gaz difüzyon katmanında sıvı su damlacıkları ortaya çıkabilir. Sıvı su, "üçlü temas" bölgesinde ince bir tabaka oluşturabilir ve böylece reaksiyon katalizörü bölgelerinde doğrudan oksijen difüzyonunu önleyebilir. Bu fenomen yakıt hücrelerinde oluştuğunda "elektrot taşması" olarak adlandırılır. Taşkın oluşursa, reaktantlar tepkime bölgesine (katalizör) ulaşmadan gözenekli gaz difüzyon katmanına ilaveten bu sıvı katman boyunca dağılmalıdır. Bu fenomen modellenmek istenirse, suda gaz difüzyonu için bir model gereklidir.

Sıvı su tabakasındaki oksijen difüzyonu, Fick kanunu [213, 181, 199] ile modellenebilir;

$$\frac{dC_{O_2}}{dz} = \frac{C_{O_2,GDL} - C_{O_2,cata}}{\delta_{w,l}} = \frac{\dot{N}_{O_2}}{D_{O_2\text{-}w,l}} \tag{3.89}$$

Burada, c_{O2}, su tabakasındaki oksijen konsantrasyonu (mol/m^3), $\delta_{w,l}$ sıvı su tabaka kalınlığı (m) ve $D_{O2\text{-}w,l} \approx 8.10^{-9}$, 358 K'de sıvı suyun içindeki oksijen difüzyon katsayısıdır (m^2/ s). Hidrojen difüzyonu için, gaz difüzyon katmanı ve katalizör alanları arasında çok ince bir su tabakası mevcut olsa da, anotta hiç su üretilmediğinden, anotta taşma önemsiz hale gelir. Bu nedenle, anot su katında hidrojen konsantrasyon gradyanının olmadığı varsayılabilir.

Sıvı sudaki gaz çözünmesinden (oksijen veya hidrojen) dolayı, elektrodun "gaz-sıvı su" temas arayüzünde gaz konsantrasyonunda bir fark vardır. İdeal gaz kanununu dikkate alarak, bu fark Henry kanunundan hesaplanabilir [213, 181, 199, 182];

$$C_g^{phase\text{-}eau} = \frac{P_g^{phase\text{-}gaz}}{H_{h,g\text{-}w,l}} = \frac{RT}{H_{h,g\text{-}w,l}} C_g^{phase\text{-}gaz} \tag{3.90}$$

Burada $P_g^{phase\text{-}gaz}$, arayüzde gaz fazındaki türlerin basıncıdır (Pa) ve $H_{h,g\text{-}w,l}$ sıvı suyun içindeki gaz Henry sabitidir (m^3.Pa/mol).

Sıvı sudaki oksijen ve hidrojen için Henry sabitinin ifadeleri sırasıyla;

$$H_{h,O_2\text{-}w,l} = 7{,}79.10^4.\exp\left(5{,}7 - \frac{1700}{T}\right) \tag{3.91}$$

$$H_{h,H_2\text{-}w,l} = 1{,}3.10^5.\exp\left(168 - \frac{500}{T}\right) \quad (3.92)$$

Burada, T, sıcaklıklıktır (K).

Bir yakıt hücresi difüzyon tabakasında birçok gaz var: hidrojen, oksijen, azot, su buharı vb. Boşluktaki sıradan difüzyon katsayıları önce getirilecektir. Daha sonra, kütle düzeltme yöntemleri, boşluk difüzyon formüllerini gözenekli bir ortama uyarlamak için verilir.

İkili gaz difüzyon katsayıları [213, 198, 223, 203, 191, 199, 186, 200, 188, 189] 'dan (Slattery-Bird formülü) hesaplanabilir;

$$D_{i\text{-}j} = \frac{101325}{P_{tot}}.\alpha.\left(\frac{T}{\sqrt{T_{crit,i}.T_{crit,j}}}\right)^b.\left(\frac{P_{crit,i} - P_{crit,j}}{101325^2}\right)^{1/3}.\left(T_{crit,i}.T_{crit,j}\right)^{5/12}.\left(\frac{10^{-3}}{M_i} + \frac{10^{-3}}{M_j}\right)^{1/2} \quad (3.93)$$

$D_{i\text{-}j}$, i ve j türleri arasındaki difüzyon katsayısıdır (m^2/s), P_{tot}, türlerin toplam basıncı (Pa), T'nin gaz sıcaklığı (K), T_{crit} ve P_{crit} kritik sıcaklık ve basınçtır. Türler (sırasıyla K ve Pa) ve M, türlerin molar kütlesidir (kg/mol). A ve b katsayıları, gazların polar gaz olup olmadığına göre belirlenir. Farklı gazların kritik değerleri Tablo 3.4'te özetlenmiştir.

Tablo 3. 4. Çeşitli gazların kritik sıcaklık ve basınç değerleri (Slattery-Bird formülü)

Gaz	**T_{crit}(K)**	**P_{crit}(Pa)**
Hydrogen (H_2)	33,3	$12{,}97.10^5$
Air	132,4	$37{,}49.10^5$
Nitrogen (N_2)	126,2	$33{,}94.10^5$
Oxygen (O_2)	154,4	$50{,}36.10^5$
Vapor (H_2O)	647,3	$220{,}38.10^5$

Tür i ve j için yalnızca polar olmayan gazlar (örneğin H_2) varsa, o zaman;

$a = 2{,}745.10^{-4}$

$b = 1{,}823$ (3.94)

En az bir polar gaz (örn., H_2O) varsa, o zaman;

$a = 3{,}64.10^{-4}$

$b = 2{,}334$ (3.95)

i ile j arasındaki ikili difüzyon katsayısı toplam basınç P_{tot} (Pa) ve sıcaklık T (K) [190]'nin bir fonksiyonu olarak Cussler formülü ile elde edilebilir;

$$D_{i\text{-}j} = D_{ij}^{ref} . \frac{P_{tot}}{P_0} . \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad (3.96)$$

Burada, D_{ij}^{ref}, i ve j arasındaki referans difüzyon katsayısıdır (m^2/s), P_0 = 101325 referans basınçtır (Pa) ve T_0 referans sıcaklığıdır (K). Farklı gaz çiftleri için referans katsayı değerleri Tablo 3.5'te özetlenmiştir.

Tablo 3. 5. Referans sıcaklığı ve referans difüzyon katsayısının değerleri (Cussler formülü)

Gaz bileşimi	$\mathbf{T_0(K)}$	$\mathbf{D_{ij}^{ref}(m^2/s)}$
H_2 - H_2O	307,1	$9{,}15 \times 10^{-5}$
H_2 - CO_2	298,0	$6{,}46 \times 10^{-5}$
H_2O - CO_2	307,5	$2{,}02 \times 10^{-5}$
O_2 - H_2O	308,1	$2{,}82 \times 10^{-5}$
O_2 - N_2	293,2	$2{,}20 \times 10^{-5}$
H_2O - N_2	307,5	$2{,}56 \times 10^{-5}$

Çevrede ikiden fazla gaz varsa, diğer gazlara göre gaz difüzyon katsayısı i, gaz i ile diğeri arasındaki tekli ikili difüzyon katsayılarından elde edilebilir (n, mevcut ilave gazların sayısıdır) [181, 200, 195];

$$D_{i\text{-}mix} = \frac{\sum_{j=1\rightarrow 1}^{j\neq i} x_j . M_j}{\left(\sum_{j=1\rightarrow n} x_j . M_j\right) . \left(\sum_{j=1\rightarrow n}^{j\neq i} \frac{x_j}{D_{i\text{-}j}}\right)} \quad (3.97)$$

$D_{i\text{-}mix}$ gaz i'nin diğer gazlara (m^2/s) göre "eşdeğer" difüzyon katsayısı olduğu, x'in gaz molar fraksiyonunun, M'nin gaz molar kütlesinin (kg/mol), ve $D_{i\text{-}j}$'nin i ve j arasındaki ikili difüzyon katsayısı (m^2/s).

Gözenekli bir katmandaki difüzyon katsayısını doğru bir şekilde ifade etmek için, boşluk difüzyon katsayısı bazı formüllerle düzeltilmelidir.

Brüggerman düzeltmesi [183, 203, 186, 200] tarafından önerildi;

$$D_{i-j}^{eff} = D_{i-j}.\varphi^{\xi} \tag{3.98}$$

Burada φ katmanın porozitesi ve ξ katmanın kıvrımlılığıdır. Yakıt hücreleri için, ξ, 1,5 ila 10 arasındadır.

[224] tarafından bir başka düzeltme formülü (Mezedur düzeltmesi) önerildi;

$$D_{i-j}^{eff} = D_{i-j}.(1 - (1 - \varphi)^{0,46}) \tag{3.99}$$

Difüzyon katsayısı [200, 224, 205] tarafından da (Tomadakis düzeltmesi) düzeltilebilir;

$$D_{i-j}^{eff} = D_{i-j}.\varphi \left(\frac{\varphi - \varphi_p}{1 - \varphi_p}\right)^{\alpha} \tag{3.100}$$

Burada $\varphi_P = 0,11$ eşik katsayısıdır ve düzlemsel (düzlemsel) difüzyon için $\alpha = 0,521$ veya çapraz (enine-düzlemde) difüzyon için $\alpha = 0,785$'tir (örneğin 1B modellemesinde çapraz düzlem kullanılır).

Gözenekli bir ortam için daha önce tarif edilen düzeltmelere ek olarak, gözenekli katmanda sıvı su varsa ek bir düzeltme katsayısı kullanılabilir [200, 224, 205];

$$D_{i-j(\text{with liquid water})}^{eff} = D_{i-j}^{eff} . \left(1 - \frac{V_{w,l}}{V_{pore}}\right)^{m} \tag{3.101}$$

Burada $V_{w,\,l}$ katmandaki sıvı su hacmi (m^3) ve V_{pore} tabaka içindeki gözenekli hacmi (m^3), m, ampirik katsayısı (genellikle $m \approx 1,5$) olarak alır.

Katalizör tabakasında üç farklı eleman bulunur: elektrot fazı (gazların gelişi), elektrolit fazı (proton transferi) ve katalizör (platin, elektrokimyasal reaksiyonların yeri).

Yakıt hücresinin katalizatör katmanının detaylı bir modeli oluşturmak için bu üç unsur ayrı olarak düşünülmelidir. Bu üç farklı element için kullanılan denklemler, difüzyon katmanı (elektrot fazı) ve membran (elektrolit fazı) için gösterilenlerle aynıdır.

Genel olarak, katalizör tabakası kalınlığı, difüzyon tabakasına kıyasla çok incedir. Tür konsantrasyon gradyan fenomeni ihmal edilebilir.

Bununla birlikte, katalizör tabakasındaki difüzyon önemsiz değilse (örn. Kalın tabaka veya mikroskopik model) elektrod fazındaki difüzyon modelleri, gaz difüzyon tabakası ile hemen hemen aynıdır ve sadece geometrik parametreler (gözeneklilik, kıvırcıklık vb.) değiştirilmelidir.

Platin varlığı ile katalizör tabakası gözenekliliği φ_{cata} [181, 193] ile hesaplanabilir;

$$\varphi_{cata} = 1 - \left(\frac{1}{\rho_{Pt}} + \frac{1 - m_{ratio,Pt}}{\rho_{Pt} \cdot m_{ratio,Pt}}\right) \cdot \frac{m'_{Pt}}{\delta_{cata}} \tag{3.102}$$

Burada, ρ_{Pt}, platinin yoğunluğu (kg/m^3), ρ_{car}, karbonun yoğunluğu (kg/m^3), $m_{ratio,Pt}$ platinyumun karbon desteğine kütle oranını, m'_{Pt} birim yüzey alanı başına kullanılan platin kütlesidir (burada, ρ_{Pt}, platin yoğunluğunu (kg/m^3), ρ_{car} ise karbon destek yoğunluğunu (kg/m^2) ve δ_{cata} katalizör tabakasının kalınlığıdır (m).

Katalizör sahalarında tüketilen gazların molar akış hızı yakıt hücresi akımı ile orantılıdır;

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{i}{2F} \tag{3.103}$$

$$\dot{N}_{O_2} = \frac{i}{4F} \tag{3.104}$$

Burada, i, yakıt hücresi akımı (A) ve F = 96485 Faraday sabiti (C/mol) 'dir.

Reaktant akış hızı ve yakıt hücresi akımı arasında geçici bir durum düşünürsek, birinci derece ilişki [217] tarafından önerilir;

$$\tau_A \frac{d\dot{N}_{H_2}}{dt} = \frac{i}{2F} - \dot{N}_{H_2} \tag{3.105}$$

$$\tau_C \frac{d\dot{N}_{O_2}}{dt} = \frac{i}{4F} - \dot{N}_{O_2} \tag{3.106}$$

Burada τ_A ve τ_C ampirik olarak tanımlanabilen iki zaman sabiti (anot ve katot için) dir.

Su üretimi molar debisi;

$$\dot{N}_{H_2O} = \frac{i}{2F} \tag{3.107}$$

Membran malzemesindeki gaz difüzyonu, difüzyon ekseni z [198, 223, 194] üzerindeki Nernst-Planck denklemi (Fick kanununun değiştirilmiş şekli) ile modellenebilir;

$$D_{g,mem} \cdot \frac{d^2 c_{g,cata}}{dz^2} = u_{g,cata} \cdot \frac{dc_{g,cata}}{dz} \tag{3.108}$$

Burada, $D_{g,mem}$, membrane malzemesi içinde gaz difüzyon katsayısı(m^2/s), $c_{g,cata}$, tabakadaki gaz konsantrasyonu (mol/m^3) ve $u_{g,cata}$, tabakadaki gaz hızıdır (m/s).

Oksijen difüzyon katsayısı D_{O2-mem} (m^2/s), [181, 199, 193, 200] tarafından verilen ampirik bir formülle hesaplanabilir;

$$D_{O_2\text{-mem}} = -1{,}0664.10^{-9} + 9{,}0215.10^{-10}.\exp\left(\frac{T - 273{,}15}{106{,}65}\right) \tag{3.109}$$

Nafion ve Dow tipi membranlardaki oksijen difüzyon katsayısı $D_{O2\text{-mem}}$ (m^2/s) için bir başka formül (Ogumi formülü), [198] tarafından verilmektedir:

$$D_{O_2\text{-mem}} = 3{,}1.10^{-7}.\exp\left(-\frac{2768}{T}\right) \tag{3.110}$$

Nafion membranlarında $D_{H2\text{-mem}}$ (m^2/s) hidrojen difüzyon katsayısı için bir formül (Yeo formülü), [198, 194] tarafından önerilmiştir:

$$D_{H_2\text{-mem}} = 4{,}1.10^{-7}.\exp\left(-\frac{2602}{T}\right) \tag{3.111}$$

Oksijen membran fazında dağılınca (çözünme), "gaz - membran fazı" temas arayüzünde bir oksijen konsantrasyonu farkı oluşur. Bu fark, Henry yasası ile modellenebilir.

Zar malzemesindeki Henry hidrojen sabiti ifadesi aşağıdaki gibidir [190];

$$H_{h,O_2\text{-mem}} = \frac{10^6}{101325}\exp\left(14{,}1 - \frac{666}{T}\right) \tag{3.112}$$

Katalizatör tabakasının zar fazındaki sıvı su difüzyon modelleri tam olarak membrandakiyle aynıdır. Su difüzyon denklemleri Denklem (3.129) ve (3.134)'de gösterilmiştir.

Membranın herbir noktadaki su içeriği λ_w ve yerel su aktivitesi a_w hesaplanabilir, hesaplanması [183, 203 219, 204, 185 186, 205] 'de gösterilmiştir (Springer formülü);

$$\lambda_w = \begin{cases} 0{,}043 + 17{,}89\ .a_w - 39{,}85.a_w^2 + 36.a_w^3 & \text{eğer } 0 \le a_w < 1 \\ 14 + 1{,}4.(a_w - 1) & \text{eğer } 1 \le a_w < 3 \\ 16{,}8 & \text{eğer } a_{w \ge} 3 \end{cases} \quad (3.113)$$

$$a_w = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{sat}} \quad (3.114)$$

Burada, $P_{H_2O}^{sat}$, zar içindeki yerel su doyum basıncıdır (Pa).

Membranda su içeriği için diğer bir denklem (Siegel formülü) [205 195] 'de gösterilmiştir. Bu ifade genellikle membrandaki su konsantrasyonunun hesaplanması için kullanılır;

$$\lambda_w = \frac{C_{H_2O,mem}}{\frac{\rho_{dry,mem}}{M_{mem}} - 0{,}0126.C_{H_2O,mem}} \quad (3.115)$$

Burada, $c_{H2O,mem}$, membrandaki su konsantrasyonu (mol/m^3), $\rho_{dry,mem}$ membran yoğunluğunun (kg/m^3) ve M_{mem} eşdeğer membran kütlesi (kg/mol) olduğu $c_{H2O,\,mem}$.

Bir Nafion tipi zar için $\rho_{dry,\,mem} = 1{,}97.10^3$ (kg/m^3) ve $M_{mem} = 1{,}0$ (kg/mol).

Membranın (mol/s) elektro-ozmotik su akışı Denklem (3.116) ile modellenebilmektedir;

$$\dot{N}_{H_2O,drag} = n_{drag}.\frac{i}{F} \quad (3.116)$$

Burada n_{drag} elektro-ozmotik katsayısı ve i yakıt hücresi akımıdır (A).

Elektro-ozmotik katsayının doğrusal bir formülü [203, 201, 184, 182, 186, 200, 187, 188] tarafından önerilmiştir (Springer formülü);

$$n_{drag} = \frac{2,5}{22}\lambda_w \quad (3.117)$$

Burada, λ_w membran içerisindeki su içeriğidir.

Elektrosmotik katsayısı için ampirik bir formül (Pukrushpan formülü), [219, 204, 185, 205, 206] tarafından önerilmiştir;

$$n_{drag} = 0,0029.\lambda_w^2 + 0,05\ .\lambda_w - 3,4.10^{-19} \quad (3.118)$$

Elektro-ozmotik katsayı için başka bir formül de [183] tarafından kullanılmaktadır (Bao formülü);

$$n_{drag} = \left(\frac{1}{(0,35.\lambda_w)^4} + \frac{1}{(1,47)^4}\right)^{-1/4} \quad (3.119)$$

Membranda geri-difüzyon su akışı (mol/s) [183, 203 201, 182, 200, 194, 188] ile modellenebilmektedir;

$$\dot{N}_{H_2O,back_diff} = A_{mem}.\frac{\rho_{dry,mem}}{M_{mem}}.D_{back_diff}.\frac{d\lambda_w}{dz} \quad (3.120)$$

Burada A_{mem}, membran kesit alanı (m^2), D_{back_diff} su geri-difüzyon katsayısı (m^2/s) ve z difüzyon eksenidir.

$\lambda_w > 4$ için zar içindeki geri difüzyon katsayısı (m^2/s), [183, 203, 201, 182, 200, 194, 188] tarafından önerilmiştir (Springer formülü);

$$D_{back_diff} = 10^{-10}.\exp\left(2416.\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right).\left(2,563 - 0,33.\lambda_w + 0,0246.\lambda_w^2 - 0,00067.\lambda_w^3\right) \quad (3.121)$$

Burada, T, membrane sıcaklığıdır (K).

Tüm λ_w değerleri için geri difüzyon katsayısı için bir ifade, [186, 187] tarafından verilmektedir (Nguyen formülü);

$$D_{back_diff} = 6,25.10^{-10}.\lambda_w.\exp\left(2416.\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (3.122)$$

Bu geri difüzyon katsayısı için bölümler halinde bir eşitlik [219, 204, 185, 205, 206] tarafından önerilmiştir (Pukrushpan formülü);

$$D_{back_diff} = D_0.\exp\left(2416.\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right) \tag{3.123}$$

Buna ek olarak;

$$D_0 = \begin{cases} 10^{-10} & \text{eğer} \quad 0 \le \lambda_w < 2 \\ 10^{-10}.\left(1 + 2.(\lambda_w - 2)\right) & \text{eğer} \quad 2 \le \lambda_w \le 3 \\ 10^{-10}.\left(3 - 1{,}67.(\lambda_w - 3)\right) & \text{eğer} \quad 3 < \lambda_w < 4{,}5 \\ 1{,}25.10^{-10} & \text{eğer} \quad \lambda_w \ge 4{,}5 \end{cases} \tag{3.124}$$

Difüzyon katsayısı için su içeriğine ilişkin üstel bir formül de [184] tarafından verilmiştir (Neubrand formülü);

$$D_{back_diff} = 10^{\left(-10{,}775 + 0{,}3463.\lambda_w - 0{,}0189.\lambda_w^2 + 0{,}0004.\lambda_w^3\right)} \tag{3.125}$$

İki membran tarafı arasında bir basınç farkı varsa, katot ve anot arasındaki basınç gradyanına bağlı su akışı, [183, 182, 194] cinsinden ifade edilebilir;

$$\dot{N}_{H_2O,conv} = A_{mem}.\varphi_{H_2O,mem}.C_{H_2O,mem}.\frac{k_{hydro}}{\mu_{H_2O}}.\frac{\Delta P}{\delta_{mem}} \tag{3.126}$$

Burada $\varphi_{H2O,\,mem}$ membrandaki su hacim oranı, k_{hydro} membranın hidrolik geçirgenliği (m^2), μ_{H2O} su viskozitesi (Pa.s) ve δmem membran kalınlığıdır (m).

Uygulamada su konsantrasyonu ve su hacmi oranı için aşağıdaki ifadeler kullanılabilir;

$$C_{H_2O,mem} = \frac{\rho_{dry,mem}}{M_{mem}}.\lambda_w \tag{3.127}$$

$$\varphi_{H_2O,mem} = \frac{0{,}35}{16{,}8}.\lambda_w \tag{3.128}$$

Membrandaki net su akış oranı (mol/s), Denklem (3.116), (3.120) ve (3.26) 'da belirtilen üç akışın toplamıdır. Denklem (3.117), (3.127) ve (3.128) ifadelerini alırsak bu akış, [201, 208, 188] ile ifade edilebilir (Springer formülü);

$$\dot{N}_{H_2O,mem} = \frac{2{,}5}{22}.\lambda_w.\frac{i}{F} - A_{mem}.\frac{\rho_{dy,mem}}{M_{mem}}.D_{back_{diff}}(\lambda_w).\frac{d\lambda_w}{dz} - A_{mem}.\frac{0{,}35}{16{,}8}.\lambda_w.\frac{\rho_{dy,mem}}{M_{mem}}.\lambda_w.\frac{k_{hydro}}{\mu_{H_2O}}.\frac{P_A - P_C}{\delta_{mem}} \tag{3.129}$$

Basınç farkı önemsiz ise, basınç gradyanındaki son terim gerekli değildir. Aşağıdaki denklem, λ_w'nin birinci mertebeden diferansiyel denklemidir. Doğrusal diferansiyel denklemi istersek, ortalama su içeriği λ_w, λ_w ile bağlantılı bazı ifadelerde kullanılabilir (ör. D_{back_diff} (λ_w)).

İki sınır şartı olan $\lambda_{w,C}$ ve $\lambda_{w,A}$ (katot ve anot taraflarındaki su içeriği) kullanılarak, Denklem (3.129) λ_w ve $\dot{N}_{H_2O,mem}$ için ayrı bir çözüm üretebilir.

Basınç gradyanı terimini ihmal edersek ve zar içerisinde doğrusal bir su dağılımı varsayarsak, [219, 204, 185, 186, 187, 205, 206, 194] da ifade edilen Nguyen denklemi;

$$\dot{N}_{H_2O,mem} = n_{drag} \cdot \frac{i}{F} - A_{mem} \cdot \frac{\rho_{dry,mem}}{M_{mem}} . D_{back_{diff}} \cdot \frac{\lambda_{w,C} - \lambda_{w,A}}{\delta_{mem}} \quad (3.130)$$

Net su akısı $\dot{N}_{H_2O,mem}$ ifadesi açıkça hesaplanabilir.

Zardaki net su akış hızı ayrıca, akışkan basınç ve elektrik potansiyel gradyanları [198, 223, 192, 225] dikkate alınarak su hızından (m/s) modellenebilir (Schlogl formülü);

$$u_{H_2O,mem} = \frac{K_{ec,mem}}{\mu_{H_2O}} . z_f . c_f . F . \left(\frac{\Delta V}{\delta_{mem}}\right) - \frac{K_{hydro,mem}}{\mu_{H_2O}} . \frac{\Delta P}{\delta_{mem}} \quad (3.131)$$

Burada, $K_{ec,mem}$, membranın elektrokinetik geçirgenliği (m^2), $K_{hydro,mem}$, membranın hidrolik geçirgenliği (m^2), μ_{H2O}, suyun vizkozitesi (Pa.s), $z_f = -1$, sabit SO^{-3} kümelenmeleri için elektrik yükü ve c_f, sabit membrane SO^{-3} konsantrasyonu (mol/m^3).

Zar yoluyla potansiyel gradiyent terimi $\frac{\Delta V}{\delta_{mem}}$, aşağıda verilen Nernst-Planck ifadesinden elde edilebilir. Çeşitli membran türleri için Denklem (3.131) 'deki membran özellikleri Tablo 3.6 da gösterilmektedir.

Tablo 3. 6. Nafion ve Dow membranlarının özellikleri (Schlögl formül katsayıları)

	Nafion 117	**Dow 5-mil (95 °C)**
$\mathbf{c_f(mol/m^3)}$	1,200	1,500
$\mathbf{K_{ec,mem}}$ $\mathbf{(m^2)}$	$7{,}18.10^{-20}$	$1{,}13.10^{-19}$
$\mathbf{K_{hydro,mem}}$ $\mathbf{(m^2)}$	$1{,}8.10^{-18}$	$1{,}8.10^{-18}$

Membrandaki su difüzyonu, su, protonlar ve RSO^{-3} aglomerasyonu arasındaki çoklu tür difüzyonu olarak da düşünülebilir. Bu difüzyon, şarjlı akışın potansiyel gradyanının etkisiyle Stefan-Maxwell denklemi ile tanımlanır [216];

$$\frac{RT}{x_j}.\frac{\Delta x_j}{\delta_{mem}} + z_j.F.\left(\frac{\Delta V}{\delta_{mem}}\right) = \sum_{i=H_2,H_2O,RSO^{-3}}^{i\neq j}\frac{RT}{D_{ij,mem}}\left(u_i - u_j\right) \tag{3.132}$$

x_j, $j \in (H^+, H_2O, RSO^{-3})$ türlerinin molar fraksiyonudur, z_j, türlerin yüküdür (H^+ için +1 ve RSO^{-3} için -1) u, zar içindeki türlerin hızıdır (m/s), ve $D_{ij,\,mem}$ membrandaki i ile j arasındaki difüzyon katsayısıdır (m^2/s). $URSO^{-3} = 0$ olduğuna dikkat ediyoruz.

Membran difüzyon katsayıları aşağıdaki hesaplanabilir;

$$D_{ij,mem} = D_{0,ij,mem}.\lambda_w.\exp\left(-\frac{E_{0,ij,mem}}{R}.\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \tag{3.133}$$

Burada, $E_{0,\,ij,mem}$ i ve j türleri arasındaki aktivasyon enerjisidir (J/mol), T = 298 referans sıcaklığı (K), $D_{0,ij,mem}$ referans difüzyon katsayısıdır (m^2/s) ve λ_w membran su içeriğidir. Membrandaki tüm türler için referans difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri Tablo 3.7 de özetlenmiştir.

Tablo 3. 7. Membrandaki referans difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

	$\mathbf{H_2O/H^+}$	$\mathbf{H_20/RSO_3^-}$	$\mathbf{H^+/RSO_3^-}$
$D_{0,ij,mem}$ (m^2/s)	$0{,}85.10^{-10}$	$0{,}55.10^{-11}$	$0{,}22.10^{-10}$
$E_{0,ij,mem}$ (J/mol)	$10{,}54.10^{3}$	$20{,}25.10^{3}$	$1{,}054.10^{3}$

Membranın su dinamikleri kütle dönüşümü denklemine [226, 205] ile modellenebilmektedir:

$$A_{mem}\delta_{mem}\frac{dc_{H_2o,mem}}{dt} = \frac{A_{mem}.\delta_{mem}.\rho_{dry,mem}}{M_{mem}}.\frac{d\lambda_w}{dt} = \sum \dot{N}_{H_2O,mem} \tag{3.134}$$

Su akışlarının toplamı, elektro-ozmotik akış, geri difüzyon akışı ve anot ve katot taraflarındaki basınç gradyeni veya potansiyel eğimi nedeniyle akış içerir.

Membranda proton akış hızı direkt olarak yakıt hücre akımı ile bağlantılıdır;

$$\dot{N}_{H^+,mem} = \frac{i}{F} \tag{3.135}$$

Zardaki proton akış hızı potansiyel gradyan, konsantrasyon gradyanı ve proton hızının bir fonksiyonu olarak Nernst-Planck denklemi ile ifade edilebilir [198, 223, 192, 225];

$$\dot{N}_{H^+,mem} = A_{mem}\left(-\frac{F}{RT}D_{H^+}.c_{H^+}.\frac{\Delta V}{\delta_{mem}} - D_{H^+}\frac{\Delta c_{H^+}}{\delta_{mem}} + c_{H^+}.u_{H^+}\right) \quad (3.136)$$

Burada, D_{H+}, zar içindeki proton difüzyon katsayısıdır (m^2/s), c_{H+} proton konsantrasyonu (mol/m^3) ve u_{H+} proton hızıdır (m/s).

Yakıt hücresi zarında, proton konsantrasyonu sabit olduğu düşünülür, bu nedenle Denklem (3.136) sağındaki ikinci terim gözardı edilebilir. Denklem (3.136) ve $u_{H^+} = u_{H_2O,mem}$ ile, potansiyel gradyan ifadesi aşağıdaki gibi elde edilebilir;

$$\frac{\Delta V}{\delta_{mem}} = -\frac{i.R.T}{A_{mem}.F^2.D_{H^+}.c_{H^+}} + \frac{R.T.u_{H_2O,mem}}{F.D_{H^+}} \quad (3.137)$$

Elektron-tarafsızlık yasasını göz önüne alarak, proton konsantrasyonu şu şekilde ifade edilebilir;

$$c_{H^+} = -z_f.c_f \quad (3.138)$$

Çeşitli membranlardaki difüzyon katsayıları Tablo 3.8 de gösterilmektedir.

Tablo 3. 8. Membranlardaki proton difüzyon katsayıları

	Nafion 117 (80°C)	**Nafion 117 (95°C)**	**Dow 5-mil (95°C)**
D_{H^+} (m^2/s)	$4{,}5.10^{-9}$	$5{,}6.10^{-9}$	$8{,}0.10^{-9}$

Böylece, Denklem (3.131), Denklem (3.137) ve (3.138) kullanılarak analitik olarak çözülebilir.

Proton difüzyonu ayrıca su, protonlar ve RSO^{-3} aglomera'sının çok difüzyon modeli ile modellenebilir. Kullanılan formüller Denklem (3.132) ve (3.133) ile aynıdır.

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak su doygunluk basıncı $P^{sat}_{H_2O}$ [187, 188] tarafından hesaplanabilir;

$$\log_{10}\left(\frac{P^{sat}_{H_2O}}{101325}\right) = -2{,}1794 + 0{,}02953.(T - 273{,}15) - 9{,}1837.10^{-5}.(T - 273{,}15)^2 + 1{,}4454 \text{ x}10^{-7}.(T - 273{,}15)^3 \quad (3.139)$$

Burada, T, sıcaklıktır (K).

[191] tarafından bir üstel buhar doyum basıncı formül önerilmiştir;

$$P_{H_2O}^{sat} = 7{,}714.10^{10}.\exp\left(-\frac{5052{,}9}{T}\right) \quad (3.140)$$

3.5.6. Tek hücre modellemesi

3.5.6.1. Elektriksel bölge

PEMYP içindeki genel elektrokimyasal reaksiyon şu şekilde yazılabilir;

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \quad (3.141)$$

Yakıt hücresi, kimyasal enerjiyi (elektrokimyasal reaksiyon) direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürür. Tersinir bir reaksiyonun teorik olarak çevrenin değişmesine neden olmaması ve dolayısıyla geri döndürülemez enerji dağılımları olmaksızın, hücrenin sağlayabileceği maksimum elektriksel çalışma, yük ve voltajın çarpımına eşittir;

$$W_e = n_e.F.E = -\Delta G \quad (3.142)$$

Burada, n_e, temel kimyasal reaksiyon sırasında (oksijen-hidrojen reaksiyonu $n_e = 2$ olduğu zaman) değiştirilen elektronların sayısıdır, F = 96485 C/mol, Faraday sabitidir ve E, yakıt hücresinin elektromotor kuvvetidir (emf).

Gibbs serbest enerjisi veya Gibbs enerjisi olarak da bilinen serbest entalpi değişimi ΔG (nihai durum-başlangıç durumu), bir durum fonksiyonudur; boyutu enerjidir. Bu fonksiyon basınçtan etkilenmeden bir sistem durumu değişimi sırasında mevcut olan enerjiyi verir. Bu enerji terimi, bir reaksiyondan elde edilen enerji, basınç ve hacimdeki değişikliklerle yapılan işi dikkate almadan hesaplanması gerektiğinde kullanılır. Reaksiyon, $\Delta G<0$ ise doğal olarak gerçekleşebilir. Bir yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyon;

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \quad (3.143)$$

Reaksiyonun, -237,16 kJ/mol'luk bir serbest entalpi değeri vardır. Bu nedenle reaksiyon gerçekleşebilir, ancak onu başlatmak (etkinleştirmek) için az miktarda enerji gerekir; bu enerjiye aktivasyon enerjisi denir [177].

Sabit sıcaklık ve basınçta oluşan bir kimyasal reaksiyon için, A ve B tepkenleri M ve N ürünlerini oluşturur (a, b, m ve n, kendi stoikometrik katsayıları olarak);

$$aA + bB \rightleftharpoons mM + nN \tag{3.144}$$

Termodinamik ve ideal gaz kanunlarından türetilmiş ΔG ifadesi aşağıdaki gibidir (standart basınç 1 bar'dır ve tüm bileşenleri gaz halinde kabul edilmiştir) [227];

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + R.T.\ln\left(\frac{P_M^m.P_N^n}{P_A^a.P_B^b}\right) \tag{3.145}$$

Burada G_0^T standart şartta Gibbs enerjisinin değişimini, T (K) sıcaklık, P_x (atmosferdeki x'in kısmi basıncı) basıncı temsil eder ve R ideal gazlar için evrensel gaz sabitini temsil eder.

Standart gaz durumu, referans basıncı 1 bar olan saf ideal gazın halidir. Standart gaz durumu "◦" ile gösterilir. Eşitlik [8.1] 'e bakılırsa, Gibbs enerjisi ifadesi (suyun gaz formunda elde edildiğini) çıkartılabilir;

$$\Delta G_T = \Delta G_{T(g)}^\circ + R.T.\ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}\,P_{O_2}^{1/2}}\right) \tag{3.146}$$

Su, sıvı formda (genellikle PEMYP de ki durumda) elde edildiğinde, aktivitesi 1'e eşittir. ΔG_T ifadesi şu halde olur;

$$\Delta G_T = \Delta G_{T(l)}^\circ + R.T.\ln\left(\frac{1}{P_{H_2}.P_{O_2}^{1/2}}\right) \tag{3.147}$$

$\Delta G_{T(l)}^\circ$ ifadesi, Denklem (3.141) 'den çıkarılabilir [8.2];

$$\Delta G_{T(l)}^\circ = -\,n_e.F.E_T^\circ \tag{3.148}$$

Burada, E_T°, T sabit sıcaklıkta, standart koşullarda yakıt hücresinin elektromotor kuvvetidir.

Değeri aşağıdaki gibi sıcaklığa (T_0'ye yakın T için) bağlıdır: [213];

$$E_T^\circ \approx E_0^\circ + (T - T_0)\left(\frac{\Delta S^\circ}{n_e.F}\right) \quad (3.149)$$

İkinci ifadenin değeri yüksek yakıt hücresi çalışma sıcaklığı bölgesinde hafifçe değişir ve genellikle standart sıcaklık ve basınçtaki (STD, 298,15 K ve 1 bar) sabit ve entropi değişikliğine eşit olarak kabul edilir: $\Delta S^\circ = -164$ J/(mol.K). E_0° değerinin standart koşullardaki referans elektrik potansiyeli: 1,229 volttur.

Denklem (3.149) aşağıdaki gibi de yazılabilir;

$$E_T^0 = \beta_1 + \beta_2.T \quad (3.150)$$

Burada;

$$\beta_1 = E_0^0 - \frac{T_0.\Delta S^\circ}{n_e.F} \quad (3.151)$$

$$\beta_2 = \frac{\Delta S^\circ}{n_e.F} \quad (3.152)$$

Sabitleri sayısal değerleriyle değişimi sonucu aşağıdaki ifade elde edilir;

$$E_T^0 = 1{,}229 - 0{,}85.10^{-3}(T - 298{,}15) \quad (3.153)$$

Denklem (3.147) ve (3.153) 'te bulunan sabitler sayısal değerleriyle değiştirilerek bir PEMYP'nin termodinamik gerilimi aşağıdaki gibi ifade edilebilir [213, 214, 223, 198, 190, 203, 191, 209, 210, 211, DAS 07, 201, 204, 185, 225, 212, 200, 205, 228, 206, 229, 230, 218];

$$E_{cell} = 1{,}229 - 0{,}85.10^{-3}(T_{cell} - 298{,}15) + 4{,}3085.10^{-5}T_{cell}\left(\ln\frac{P_{H_2}}{101325} + \frac{1}{2}\ln\frac{P_{O_2}}{101325}\right) \quad (3.154)$$

Burada, E_{cell} hücrenin termodinamik voltajı (V), T_{cell}, sıcaklık (K), P_{H_2} ve P_{O_2} sırasıyla hidrojen ve oksijen basınçlarıdır.

Gerçekte, Denklem (3.154) tarafından verilen teorik Nernst gerilimine asla ulaşılamaz ve teorik ve gerçek gerilimler arasında sabit bir kayma vardır. Bu kayma yaklaşık olarak tahmin edilmektedir [183, 201];

$$V_{corr} \approx 0{,}2 \text{ veya } 0{,}15 \tag{3.155}$$

Burada, V_{corr}, tamamlayıcı düzeltme voltajıdır (V).

Bir reaksiyon, reaktif molekülleri birbirine bağlamadan kendiliğinden oluşamaz. Kimyasal bir reaksiyon başlatmak için gereken enerjiye aktivasyon enerjisi denir: yararlı enerjiye dönüştürülmez ve bu nedenle bir enerji kaybı olarak kabul edilir. Aktifleştirme kayıpları hem katot hem de anotta görülür, ancak genellikle PEMYP de katottan daha önemlidir.

Bu model Butler-Volmer fiziksel denkleminden geliştirilmiştir [213, 214, 181, 209, 211, 212, 205, 229, 230];

$$V_{act,C,A} = \xi_1 + \xi_2.T_{cell} + \xi_3.T_{cell}.\ln\left(\frac{P_{O_2}/101325}{5{,}08.10^6.e^{\frac{-498}{T_{cell}}}}\right) + \xi_4.T_{cell}.\ln(i_{stack}) \tag{3.156}$$

Burada, $V_{act,C,A}$ aktivasyon kaybıyla ilişkili gerilim düşümü ve ξ_1 - ξ_4 deneysel yakıt hücresi verilerinden tanımlamak için dört parametredir. Basınç, P_{O_2}, birimi pascal(Pa)'dır.

ξ1 - ξ4 değerlerini belirlemek için doğrusal regresyon tabanlı bir parameter tanımlama yöntemi kullanılır [213].

Bu model yarı ampiriktir, çünkü her parametre (ξ_1 - ξ_4) Butler-Volmer denkleminde fiziksel bir anlam taşır. Ballard Mark IV (Mk IV) için yayınlanan parametre değerlerine bir örnek Tablo 3.9'de verilmiştir [213].

Tablo 3. 9. Aktivasyon kayıpları denklemi (Denklem (3.156) için Ballard Mark IV (Mk IV) de kullanılan ampirik katsayılar

ξ1	ξ2	ξ3	ξ4
−0,9514	$3{,}12.10^{-3}$	$7{,}4.10^{-5}$	$-1{,}87.10^{-4}$

Tafel modeli aşağıdaki gibi ifade edilir [182, 225, 228];

$$V_{act} = \frac{R.T_{cell}}{\alpha.n.F} \ln\left(\frac{i_{stack}}{i_0}\right) \quad (3.157)$$

Burada, i_0, is the denge durumu değişim akımı (A), n reaksiyon sırasında değiştirilen elektronların sayısı ve α tanımlanacak parametredir (Tafel denkleminin "simetrik parametresi").

Daha önce gösterilen Tafel denkleminin matematiksel bir basitleştirilmesinden iki nispeten basit model kullanılabilir [231, 208];

$$V_{act} = c.\ln(i_{stack}) \quad (3.158)$$

Burada c deney verilerinden tanımlanacak parametredir [203, 218];

$$V_{act} = a + b.\log(i_{stack}) \quad (3.159)$$

Burada a ve b, deneysel veriden tanımlanacak parametrelerdir.

Aktivasyon kaybı, deneysel olarak üstel bir denklem olarak da ele alınabilir; [204, 206];

$$V_{act} = a + b.(1 - e^{-c.i_{stack}}) \quad (3.160)$$

Burada a, b ve c tanımlanacak parametrelerdir.

Katodik basınç P_C (Pa), buhar doyum basıncı P_{sat} (Pa), sıcaklık T_{cell} (K) ve oksijen basıncı P_{O2} (Pa) 'nın bir fonksiyonu olarak bu parametrelerin bir ifadesi "doğrusal olmayan regresyon" yöntemi kullanılarak ifade edilebilir. İfade aşağıdaki gibi yazılmalıdır [206];

$$a = 0{,}279 - 8{,}5.10^{-4}(T_{cell} - 298{,}15) + 4{,}308.10^{-5}.T_{cell}.\left[\ln\left(\frac{P_C - P_{sat}}{101325}\right) + \frac{1}{2}.\ln\left(\frac{0{,}1173.(P_C - P_{sat})}{101325}\right)\right] \quad (3.161)$$

$$b = \left(-1{,}618.10^{-5}.T_{cell} - 1{,}618.10^{2}\right).\left(\frac{P_{O_2}}{0{,}1173} + P_{sat}\right)^2 + \left(1{,}8.10^{4}.T_{cell} - 0{,}166\right).\left(\frac{P_{O_2}}{0{,}1173} + P_{sat}\right) + \left(-5{,}8.10^{-4}.T_{cell} + 0{,}5736\right) \quad (3.162)$$

$$c = 10 \tag{3.163}$$

PEMYPler de çalışmaları esnasında iç ohmik kaybına bağlı voltaj düşmesi (membran + plaka) görülmektedir. Nernst-Planck denkleminden türetilen yarı ampirik doğrusal bir model [213, 214, DAS 07, 229, 230];

$$V_{ohm} = i_{stack}.R_{cell} = i_{stack}.\left(\gamma_1 + \gamma_2.T_{cell} + \gamma_3.i_{stack}\right) \tag{3.164}$$

Burada, V_{ohm} hücrenin omik (veya direnç) kayıplarına bağlı voltaj üşüşü (V), R_{cell}, hücrenin eşdeğer iç direnci (Ω), γ_1 - γ_3, deneysel veriden tanımlanacak parametrelerdir. Örnek olarak Ballard Mk IV'na ait daha önce yayınlanmış parameter değerleri Tablo 3.10'de verilmiştir [213];

Tablo 3. 10. Bir Ballard Mk IV yığınında omik kayıpları temsil eden eşitlik [8.24]'e ait ampirik katsayılar

γ_1	γ_2	γ_3
$1{,}605.10^{-2}$	$-3{,}5.10^{-5}$	$8{,}0.10^{-5}$

Membran ve yakıt hücresi elektrot malzemelerini biliyorsak, elektriksel direnci deneysel olarak ölçülebilir. Elektrik direnç değerleri bir arama tablosunda sentezlenebilir [KIM 95, 231];

$$V_{ohm} = i_{stack}.R_{cell,const} \tag{3.165}$$

CESHR elektrodu ve Nafion 115 membran direncinin değişik sıcaklıklarda, basınçlarda ve reaktantlarda yayınlanan sayısal değerleri [232] 'de sunulmuş ve Tablo 3.11'te özetlenmiştir.

Ohmik kayıp eşdeğer bir iletkenlik modeli [218]:

$$V_{ohm} = \frac{n.F.D_{diff}}{b.(1-a)}.\ln\left(\frac{i_{lim} - i_{stack}}{i_{lim}}\right) \tag{3.166}$$

Burada, D_{diff}, iyonik difüzyon katsayısı (m^2/s), i_{lim}, yığının akım sınırı ve a ile b, deneysel veriden tanımlanacak parametrelerdir.

Tablo 3. 11. Farklı sıcaklık ve basınç koşullarında CESHR elektrodu ve Nafion 115 membran direnci değerlerini

Reaktant	Sıcaklık (◦C)	Basınç (atm)	Özdirenç ($\Omega \cdot cm^2$)
H_2/Hava	50	1	0,363
		3	0,363
		5	0,406
	70	1	0,238
		3	0,306
		5	0,280
H_2/O_2	50	1	0,300
		3	0,313
		5	0,298
	70	1	0,259
		3	0,231
		5	0,242

Yığın çalışması sırasında, anot ve katot gazları kanallardan gaz difüzyon tabakaları (GDT) vasıtasıyla katalitik bölgelere yayılır.

Tersine, üretilen su katalitik bölgelerden kanallara dağılır. Diffüzyon tabakasından geçen bu akışlar, kanallar ve katalitik bölgeler arasındaki türlerin kısmi basınç gradyanlarını yaratır. Genel olarak, bir yakıt hücresi modelinde kullanılan gaz basınçları, ölçümleri daha kolay olduğu için kanallardaki basınçlardır. Bununla birlikte, elektrokimyasal reaksiyonlar katalitik bölgelerde gerçekleşir: Bu nedenle doğruluk için, elektrokimyasal reaksiyon sırasında gerçek gaz basıncı katalitik alan basınçları olmalıdır. Doğru bir modele sahip olmak için, elektrik alanındaki difüzyon katmanı boyunca bu basınç gradyenlerinin etkisini göz önüne almak için bir voltaj düzeltmesi gereklidir. Bu voltaj düzeltmesi "konsantrasyon kaybı" olarak bilinir.

Yukarıda belirtildiği gibi, voltaj konsantrasyonu kaybı, gaz kanalları ve katalitik bölgelerdeki basınç farkı göz önünde bulundurularak ve Denklem (3.154) daki kanal gaz basıncının kullanılmasıyla hesaplanabilir [203, 182];

$$V_{conc} = a.\ln\left(\frac{P_{H_{2,ch}}}{P_{H_{2,cata}}}.\sqrt{\frac{P_{O_{2,ch}}}{P_{O_{2,cata}}}}\right) \tag{3.167}$$

Burada, V_{conc}, konsantrasyon kaybına bağlı voltaj düşüşü (V), a, tanımlanacak katsayı, $P_{i,ch}$, kanaldaki malzeme madde türlerinin kısmı basıncı (Pa) ve katalitik bölgelerdeki kısmı basınctır (Pa). (ch: kanallar, cata: katalitik bölge).

Yakıt hücresi katotunda konsantrasyon kaybının ampirik bir modeli [231] tarafından önerilmiştir;

$$V_{conc} = a.e^{n.i_{stack}} + b.\ln\left(\frac{P_{tot,ch}}{P_{O_{2,ch}}}\right) \quad (3.168)$$

Burada, $P_{tot,ch}$ katot kanallarındaki toplam gaz basıncıdır (Pa) ve a, b ve n tanımlanacak parametrelerdir.

Denklemde basınç terimlerinin kullanılmasını önlemek için, ampirik bir model [209, 210, 211, 205, 208, 229] tarafından önerilir;

$$V_{conc} = a.\ln\left(1 - \frac{i_{stack}}{i_{lim}}\right) \quad (3.169)$$

Burada, i_{lim}, hücrenin sınır akımı (A) ve a, deneysel olarak tanımlanacak bir parametredir (lim: limit).

Yığın akımı ve sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Denklem (3.169)'e dayanan bir başka model [225] tarafından önerilmiştir;

$$V_{conc} = a.T_{stack}.i_{stack}\ln\left(\frac{i_{lim}}{i_{lim} - i_{stack}}\right) \quad (3.170)$$

Burada, a, tanımlacank bir parametredir.

[204, 206] tarafından konsantrasyon kaybı için daha detaylı bir ampirik model önerilmiştir;

$$V_{conc} = i_{stack}.\left(a.\frac{i_{stack}}{i_{lim}}\right)^{b} \quad (3.171)$$

Burada, a ve b, tanımlanacak parametrelerdir.

"Doğrusal Olmayan Regresyon" kullanarak, bu parametrelerin buhar doyum basıncının P_{sat} (Pa), sıcaklık T_{cell} (K) ve oksijen basıncı P_{O2} (Pa) 'nın bir fonksiyonu olarak ifadesi elde edilebilir;

Eğer, $P_{O2} / 0{,}1173 + P_{sat} < 2{,}0265.10^5$ Pa, ise;

$$a = \left(7{,}16.10^{4}.T_{cell} - 0{,}622\right).\left(\frac{P_{O_2}}{0{,}1173} + P_{sat}\right) + \ - 1{,}45.10^{-3}.T_{cell} + 1{,}68 \quad (3.172a)$$

Aksi takdirde;

$$a = \left(8{,}66.10^{-5}.T_{cell} - 0{,}068\right).\left(\frac{P_{O_2}}{0{,}1173} + P_{sat}\right) + \left(-1{,}6.10^{-4}.T_{cell} + 0{,}54\right) \quad (3.172b)$$

$$b = 2 \quad (3.173)$$

$$i_{lim} = 2{,}2 \quad (3.174)$$

Denklem (3.170)'e yakın bir model [228, 218] tarafından önerilmiştir;

$$V_{conc} = a.\frac{R.T_{stack}}{F}.\ln\left(\frac{i_{lim} - i_{stack}}{i_{lim}}\right) \quad (3.175)$$

Burada, a, tanımlanacak bir parametredir.

Bunu, Denklem (3.170) ile karşılaştırırsak, i_{stack} terimi logaritmanın katsayısında görünmez.

Denklem (3.168)'in üstel ifadesi alınarak, [201] tarafından modifiye kayıp modeli önerilmiştir;

$$V_{conc} = a.\frac{R.T_{cell}}{F}.\ln\left(\frac{P_{tot,ch}}{P_{O_{2.ch}}}\right) \quad (3.176)$$

Burada, a, tanımlanacak bir parametredir.

Çift katmanlı kapasitörün dinamik olayı, yığın aktivasyon voltajının $V_{act,\,dyn}$'in geçici değerini etkiler. Bu etki, [209, 210, 211, 229, 230] tarafından önerilen şekilde eşdeğer elektrik kapasitesi değerini içeren bir birinci dereceden sistem tarafından modellenebilir;

$$\frac{d}{dt}V_{act,dyn} = \frac{i_{stack}}{C_{dl}}.\left(1 - \frac{1}{V_{act}}.V_{act,dyn}\right) \quad (3.177)$$

Burada $V_{act,\,dyn}$, aktivasyon kaybının dinamik voltajı (V), V_{act} aktivasyon kaybının son statik voltajı (V) ve C_{dl}, hücrenin iki katmanlı kapasitörüdür (F).

Modüldeki konsantrasyon kaybına göre gerilimi de hesaba katarsak, Denklem (3.177)'deki $V_{act,\,dyn}$ ve V_{act} terimleri sırasıyla, ($V_{act,\,dyn}$ + $V_{conc,\,dyn}$) ve (V_{act} + V_{conc}) ile değiştirilmelidir.

Bu hücre çift katlı kapasitörün farklı PEMYP tipleri için değeri [211, 229, 230] de yayınlanmıştır. Bu değerler Tablo 3.12'te özetlenmiştir.

Tablo 3. 12. Çift katmanlı kondansatörün sayısal değeri örneği

Hücre tipi (yığın)	**Bir hücrenin çift katman kapasitesi (F)**
Ballard Mark IV	2–3
SR-12	4,8

3.5.6.2. Akış bölgesi

Bir hücrenin akışkan modeli, hücrenin içine veya dışına akan akının (statik veya dinamik) kütle dengesini sağlayarak elde edilebilir. Bu akılar arasında oksijen, azot, buhar ve sıvı su (katot), hidrojen, buhar (anot) ve soğutma akışı (hava veya su ile) bulunur.

Yakıt hücresinin giriş ve çıkışındaki besleme kanallarındaki basınç kaybını göz önüne alırsak, bu kayıp, sürtünme ve geometriden kaynaklanan kayıpları hesaba katarak Bernoulli yasası ile modellenebilir [221];

$$\frac{\Delta\left(u_g^2\right)}{2} + \frac{\Delta P_g}{\rho} = 2.u_g^2.f_f.\left(\frac{L_{ch}}{D_{hydro}}\right) + K_f.\frac{u_g^2}{2} \tag{3.178}$$

Burada, u_g, gaz hızı (m/s), ρ, gaz yoğunluğu (kg/m^3), P_g, gaz basıncı (Pa), L_{ch}, kanal uzunluğu (m), D_{hydro}, kanalın hidrolik çapı, f_f (Fanning sürtünme faktörü) ve K_f, aşağıdaki gibi tanımlanan iki katsayıdır;

$$f_f = \begin{cases} 16/\mathrm{Re} & \text{eğer} \quad \mathrm{Re} \ll 2100 \text{ (laminar akış)} \\ 0{,}079.\mathrm{Re}^{-0.25} & \text{eğer} \quad \mathrm{Re} > 2100 \text{ (türbülanslı akış)} \end{cases} \tag{3.179}$$

Tablo 3. 13. Farklı kanal geometrileri için K_f değerleri. Re, Reynold sayısı ve $\beta \in (0.10)$, küçük ve büyük kesitlerin yüzey alanları arasındaki fraksiyondur (m^2).

Geometri	**K_f**
Düz kanal	0,0
Yuvarlak giriş	0,05
Ani daralma	0,45.(1-β)
Tamamen açık valf	0,2
Orifis (keskin kenarlı)	2,7.(1-β).(1-β^2).(1/β^2)

3.5.7. Yığın modellemesi

3.5.7.1. Elektriksel bölge

N_{cell} sayıdaki tek hücrenin bir yığın haline getirilmesiyle oluşan yakıt pilinin toplam voltajı, bir hücrenin voltajının toplam hücre sayısıyla basit bir çarpımı ile bulunabilir;

$$V_{stack} = N_{cell}.V_{cell} \tag{3.180}$$

Burada, V_{stack}, yığının toplam voltajı (V), N_{cell}, yığındaki hücre sayısı, V_{cell}, bir hücrenin voltajını göstermektedir. Bu yöntemi kullanarak yığın gerilimini modellemek için en az bir hücrenin elektriksel modeli gereklidir.

Yığın voltajı ayrıca, tek tek modellenmiş tek hücre voltajlarının voltajlarının toplamından modellenebilir [233];

$$V_{stack} = \sum_{k=1}^{N_{cell}}. V_{cell,k} \tag{3.181}$$

Bununla birlikte, bu yöntem her bir hücrenin ayrı ayrı modellenmesi gerektiğini gerektirir. Gerçekte, her hücre benzer fiziksel özelliklerini (geometri ve malzeme özellikleri gibi) paylaşıyor olsa da, istif çalışma durumundayken aynı sınır koşullarını (örneğin sıcaklık, gaz basıncı veya membran direnci) paylaşmaz. Bu nedenle, hücrelerin fiziksel realiteye yaklaşabilmek için ayrı ayrı modellenmesi gerekir.

Tabii ki, bu modelleme yöntemi, tek bir hücrenin modelinden daha zordur. Yüksek model hassasiyetinin gerekli olmadığı bazı durumlarda, hücre voltaj çarpma metodunun adaptasyonu daha kolaydır.

3.5.7.2. Akış bölgesi

Yığın düzeyinde akışkan bir model, yığının içine veya dışına çıkan sıvı basınçlarının ve akış oranlarının belirlenmesini sağlayabilir. PEMYP'ler için akışkan devreler üç kısma ayrılabilir:

1) Katot devreleri: oksijen (O_2), azot (N_2) ve sıvı/gaz su (H_2O);
2) Anot devreleri: hidrojen (H_2), sıvı/gaz su (H_2O) ve gaz reformasyonu varsa karbondioksit (CO_2);
3) Soğutma devreleri: hava (O_2, N_2, vb.) veya sıvı su (H_2O).

Bir yığın içindeki statik akı davranışı aşağıdaki fonksiyonlarla ifade edilebilir [214];

$$\dot{N}_{w,1,prod} = \dot{N}_{H_2,cons} = \dot{N}_{H_2,out} - \dot{N}_{H_2,A,in} \tag{3.182}$$

$$\dot{N}_{w,g,A,out} = \dot{N}_{H_2,A,out} \cdot \left(\frac{X^{sat}_{w,A} . P^{sat}_{w,A}}{P_{A,in} - X^{sat}_{w,A} . P^{sat}_{w,A}} \right) \tag{3.183}$$

$$\dot{N}_{w,g,C,out} = \left(\dot{N}_{O_2,C,out} + \dot{N}_{N_2,C,out} \right) . \left(\frac{X^{sat}_{w,C} . P^{sat}_{w,C}}{P_{C,in} - X^{sat}_{w,C} . P^{sat}_{w,C}} \right) \tag{3.184}$$

$$\dot{N}_{w,1,C,out} = \dot{N}_{w,1,prod} - \dot{N}_{w,g,A,out} - \dot{N}_{w,g,C,out} \tag{3.185}$$

$$\dot{N}_{R,in} = \dot{N}_{R,out} \tag{3.186}$$

Burada, P, sıvı basıncı (Pa), N, molar akış hızı (mol/s) ve x, gerçek buhar basıncı ve su doygunluk basıncı arasındaki oran (eks.: harcanan, w: su, l: sıvı , g: gaz, prod: üretilen, A: anot, C: katot, R: soğutma, in: giriş, out: çıkış, sat: doygunluk).

Aslında, istifin gaz devrelerinden her biri, kontrol hacmi olarak düşünülebilecek akışkan hacmini temsil eder. Bu hacimlerde gaz basıncı veya akışındaki değişiklikler anlık değildir. Gaz hacminin etkilerini modellemek için, kütle dinamik dengesi (sıvı suyun varlığı veya yokluğunun hesaba katılması) dikkate alınmalıdır [203, 217, 201, 219, 206, 230].

Aşağıdaki diferansiyel denklem, sabit bir gaz sıcaklığı varsayılarak ideal gaz kanunlarından türetilebilir;

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dm_g}{dt} . \frac{R.T}{M_g.V} \tag{3.187}$$

Burada, m_g, gaz kütlesi (kg), M_g ise gaz molar kütlesi (kg/mol), R = 8,314 (J/(mol.K)) evrensel gaz sabiti, T sıcaklık (K) ve V, Gaz hacmi (m^3).

Her kütle akışı yığın elektrik akımı ve yığın hücre sayılarının bir fonksiyonu olarak hesaplanabilir;

$$\frac{dm_{H_2}}{dt} = q_{A,in} . \frac{m_{H_{2,in}}}{m_{H_{2,in}} + m_{w,g,A,in}} - \frac{I_{stack}.N_{cell}}{2.F} . M_{H_2} - \left(q_{A,out} + q_{purge}\right) . \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{w,g,A}} \tag{3.188}$$

$$\frac{dm_{w,g,A}}{dt} = q_{A,in} . \frac{m_{w,g,A,in}}{m_{H_2} + m_{w,g,A,in}} - \alpha . \frac{I_{stack}.N_{cell}}{2.F} . M_{H_2} - \left(q_{A,out} + q_{purge}\right) . \frac{m_{w,g,A}}{m_{H_2} + m_{w,g,A}} \tag{3.189}$$

$$\frac{dm_{O_2}}{dt} = q_{C,in} . \frac{m_{O_{2,in}}}{m_{O_{2,in}} + m_{N_{2,in}} + m_{w,g,C,in}} - \frac{I_{stack}.N_{cell}}{4.F} . M_{O_2} - q_{C,out} . \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + m_{N_2} + m_{w,g,C}} \tag{3.190}$$

$$\frac{dm_{N_2}}{dt} = q_{C,in} . \frac{m_{N_{2,in}}}{m_{O_{2,in}} + m_{N_{2,in}} + m_{w,g,C,in}} - q_{C,out} . \frac{m_{N_2}}{m_{O_2} + m_{N_2} + m_{w,g,C}} \tag{3.191}$$

$$\frac{dm_{w,g,C}}{dt} = q_{C,in} . \frac{m_{w,g,C,in}}{m_{O_{2,in}} + m_{N_{2,in}} + m_{w,g,C,in}} - (1 + 2.\alpha) . \frac{I_{stack}.N_{cell}}{2.F} . M_{H2O} - q_{C,out} . \frac{m_{w,g,C}}{m_{O_2} + m_{N_2} + m_{w,g,C}} - \frac{dm_{w,g\rightarrow l}}{dt} \tag{3.192}$$

$$\frac{dm_{w,l,C}}{dt} = \frac{dm_{w,g\rightarrow l}}{dt} - q_{C,out} . \frac{m_{w,l,C}}{m_{O_2} + m_{N_2} + m_{w,g,C}} \tag{3.193}$$

$$\alpha = \frac{q_{mem,H_2O,net}}{q_{mem,H^+,net}} \tag{3.194}$$

Kanallardaki gaz akışının dinamik dengesine ek olarak, kanal giriş veya çıkış bölümlerinde gaz akışı ve gaz basıncı arasındaki ilişkiler (kanallar yerine), nozul akış modeli [206, 230] ile verilebilir.

Kanalların giriş veya çıkış bölümlerinden geçen bir gaz akışı, sırasıyla akış yönü (daha yüksek) ve akış yönünün tersine (düşük basınçlar) olan P_{up} ve P_{dw}'nin bir

fonksiyonudur. Akış karakteristikleri, kritik basınç oranı ile ayırt edilen iki bölgeye ayrılabilir;

$$P_{ratio} = \left(\frac{P_{dw}}{P_{up}}\right) \tag{3.195}$$

$$P_{ratio,crit} = \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \tag{3.196}$$

Burada, γ, Cp/Cv gazının özgül ısı kapasitelerinin oranıdır. $P_{ratio,crit}$ 'nin pratiğe göre değerine bağlı olarak, gaz debisi ve basıncı arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilir;

$$q = \begin{cases} C_D.P_{up}.A.\sqrt{\frac{2.\gamma}{(\gamma - 1).R.T_{up}}\left(P_{ratio}^{\frac{2}{\gamma}} - P_{ratio}^{\frac{\gamma+1}{\gamma}}\right)} & \text{eğer } P_{ratio} > P_{ratio,crit} \\ C_D.P_{up}.A\sqrt{\frac{\gamma}{R.T_{up}}\left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}}} & \text{eğer } P_{ratio} \ll P_{ratio,crit} \end{cases} \tag{3.197}$$

Burada, C_D, nozulun tahliye katsayısı ve A kanalın kesit alanı (m^2)'dır. Birçok PEMYP için C_D = 0,85'dir.

Akış doğrultusunda ve akış doğrultusuna ters yöndeki basınçlar arasındaki fark yeterince küçükse basit ve doğrusal bir nozul akışı modeli kullanılabilir [203, 219];

$$q = K_D.\left(P_{up} - P_{dw}\right) \tag{3.198}$$

Burada, K_D, sabit katsayıdır.

3.5.7.3. Termal bölge

Yığının termal bir modeli, yığın çalışması sırasında çeşitli ısı kaynaklarını ve yığın ve dış ortam üzerindeki etkilerini gösterir.

Küresel bir bakış açısından, bir yığının enerji dengesi çeşitli ısı kaynakları göz önüne alınarak yapılabilir. Birden fazla modelleme yaklaşımı aşağıdaki bölümlerde gösterilmektedir.

Suyun faz dönüşümü olmayan model [214, 201, 230];

$$m_{stack}.C_{p,stack}.\left(\frac{dT_{stack}}{dt}\right) = \dot{Q}_{theo} - \dot{Q}_{elec} - \dot{Q}_{conv} - \dot{Q}_{loss} \quad (3.199)$$

$$\dot{Q}_{theo} = \dot{N}_{H_2,cons}.\Delta H_{rxn} \quad (3.200)$$

$$\dot{Q}_{elec} = N_{cell}.V_{cell}.i_{stack} \quad (3.201)$$

$$\dot{Q}_{conv} = \sum_{k\in\{H_2,O_2,N_2,H_2O\}} .q_{k,out}.C_{p,k(T_{out} - T_{stack})} - \sum_{k\in\{H_2,O_2,N_2,H_2O\}} .q_{k,out}.C_{p,k(T_{in} - T_{stack})} \quad (3.202)$$

$$\dot{Q}_{loss} = h_{nc}.A_{stack}.(T_{stack} - T_{amb}) \quad (3.203)$$

Burada, $\dot{Q}_{theo}$, elektrokimyasal reaksiyon sırasında üretilen toplam teorik termodinamik gücü, $\dot{Q}_{elec}$ elektrik enerjisi (W), $\dot{Q}_{conv}$ kanallardaki konvektif ısıyı (W), $\dot{Q}_{loss}$, yığının dış yüzeyi tarafından dağıtılan ısıyı (W), ΔH_{rxn}, reaksiyonun entalpi değişimini (J/mol), h, ısı transfer katsayısı (W/(m^2.K)) ve A_{stack}, yığının dış yüzeyini (m^2) ifade eder. Kanallarda zorla konveksiyonla oluşan ısı transferi katsayıları biliniyorsa, Denklem (3.203) şu şekilde de yazılabilir;

$$\dot{Q}_{conv} = h_{fc,A}.A_A.\left(T_{stack} - \frac{T_{A,in} + T_{A,out}}{2}\right) + h_{fc,C}.A_C.\left(T_{stack} - \frac{T_{C,in} + T_{C,out}}{2}\right) \quad (3.204)$$

Burada, h_{fc}, zorla taşınan konveksiyon ısı transfer katsayısıdır (W/(m^2.K)) ve A, katottaki (alt simge C) veya anottaki (alt simge A) kanalların iç yüzeyi (fc: zorla taşınım) 'dir. Bu modelin (h.A) değerleri Ballard Mark V 5 kW yakıt hücresi için ölçülmüştür. Sonuçlar örnek olarak Tablo 3.14'de verilmiştir. Hesaplanan ısı aktarım parametreleri (W/K) cinsindendir.

Tablo 3. 14. Ballard Mark V 5 kW yakıt hücresi için hesaplanan ısı transfer parametreleri

Isı transferi parametreleri	Hesaplanan değer (W/K)
$h_{fc,A}.A_A$	2
$h_{fc,C}.A_A$	10
$h_{nc}.A_{stack}$	17

Denklem (3.119) ve (3.204) tarafından tanımlanan olaya ek olarak, yığın çalışması sırasında, su buharı basıncının doyum basıncına eriştiğinde, su buharı, sıvı halde

yoğunlaşır. Aksi halde, buhar basıncı düşerse su buharlaşabilir. Bir faz değişikliği sırasında su sıcaklığı sabit kalır, ancak "gizli ısı" adı verilen bir ısı değişimi gerçekleşir.

Enerji dengesizliğinde bu ısıyı hesaba katarsak, Denklem (3.119) aşağıdaki gibi değiştirilmelidir [217];

$$m_{stack}.C_{p,stack}.\left(\frac{dT_{stack}}{dt}\right) = \dot{Q}_{theo} - \dot{Q}_{elec} - \dot{Q}_{conv} - \dot{Q}_{loss} - \dot{Q}_{latent} \quad (3.205)$$

Burada, $\dot{Q}_{latent}$, gizli ısıdır (J/s);

$$\dot{Q}_{latent} = H_{\gamma}.\frac{d}{dt}\left(\Delta m_{w,g\rightarrow 1} - \Delta m_{w,1\rightarrow 1}\right) \quad (3.206)$$

Burada, H_{γ} su buharlamasına özel gizli ısıdır (J/kg).

Elektrik akımı fonksiyonu olarak yığın sıcaklık değişimi, ampirik bir yöntem kullanılarak da elde edilebilir. Yığının "sıcaklık-akım" eğrilerini deney yoluyla elde edersek, bir çalışma noktası (i_0, T_0) etrafındaki (i_{stack}, T_{stack}) ilişkisi basit bir polinom fonksiyonu olarak yazılabilir [228];

$$\alpha.\frac{dT_{stack}}{dt} = -\left(T_{stack} - T_{amb}\right) + \delta.i_{stack} + \gamma.i_{stack}^2 \quad (3.207)$$

Burada, i_{stack}^2, Joule (rezistif) kayıplarını temsil eder. $\delta.i_{stack}$ elektrokimyasal tepkimenin termal katkısı, reaktant ile ürünün sıcaklık değişimi (akımla orantılıdır) ve yığın soğutma ($T_{stack} - T_{amb}$), α ile ifade edilmiştir.

Eğer, i_0 ve T_0 çevresindeki küçük karışıklıkları ($\tilde{i}$, $\tilde{T}$) da göz önünde tutarsak;

$$i_{stack} = i_0 + \tilde{i} \quad (3.208)$$

$$T_{stack} = T_0 + \tilde{T} \quad (3.209)$$

Denklem (3.207) aşağıdaki şekilde de yazılabilir;

$$\alpha.\frac{d\tilde{T}}{dt} = -\tilde{T} + \beta.\tilde{i} + \gamma.\tilde{i}^2 \text{ ve } \beta = 2.\gamma.i_0 + \delta \quad (3.210)$$

Deneysel ölçüler ($\tilde{i}$, $\tilde{T}$), "Levenberg-Marquardt" doğrusal olmayan regresyon yöntemi aracılığıyla Denklem (3.210)'deki katsayı değerlerini belirlememizi sağlar [234]. Bu

yöntemi kullanarak bir PEMYP yığını için yayınlanmış değerlerin bir örneği (SR-12 500 W) aşağıda verilmiştir;

$$\alpha = 6{,}41.10^{2}\ (s) \tag{3.211}$$

$$\beta = -1{,}40.10^{-1}\ (K/A) \tag{3.212}$$

$$\gamma = 1{,}21.10^{-1}\ (K/A^{2}) \tag{3.213}$$

4. GAZ DİFÜZYON TABAKALARINDA ISI TRANSFER KATSAYISI TAYİNİ

4.1. Giriş

Hidrojen yakıt hücrelerinde elektrokimyasal enerji dönüşümü, önemli sıcaklık değişimlerine yol açan ekzotermik bir işlemdir [234, 235]. Sıcaklık alanı ve ilgili ısı transfer oranları hakkında doğru bilgiler, sıcaklık alanı bağıl nem, membran su içeriği ve reaksiyon kinetiklerini de etkilediği için, proton değişim membranındaki (PEM) yakıt hücrelerinde uygun ısı ve su yönetimi stratejilerinin tasarlanmasında özellikle önemlidir. Bu bağlamda ana yakıt hücresi bileşenlerinden biri, yaygın olarak gaz difüzyon tabakasına (GDT) atıf yapılan gözenekli gaz taşıma tabakasıdır. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan GDT'ler, tipik olarak ince bir "kağıt" veya "dokunmuş kumaş" biçiminde bir lifli yapıdan oluşur. GDT, bir PEM yakıt hücresi için beş anahtar işlev sağlar: (1) mekanik destek, (2) elektronik iletkenlik, (3) ısı giderme, (4) katalizör katmanlarına reaktant erişim ve (5) ürün çıkarılmasıdır [236].

GDT mikro yapısının gözenekli doğası, etkili bir ısı iletkenliği, yakıt hücresi performans analizinde önemli bir rol oynayan bir taşıma parametresi [237], hesaplama modellerinde [238] kullanılmasını gerekli kılmaktadır. Gözenekli olmanın yanı sıra, GDT'ler anizotropiktir ve bu da etkili termal iletkenliği karakterize etmenin karmaşıklığına katkıda bulunur. Ramousse ve diğ. [237] dokumasız karbon keçeli GDT'lerin etkili termal iletkenliğini araştırmış ve seri veya paralelde iki fazı (katı ve gaz) bağlayan bir model kullanarak iletkenlik sınırlarını tahmin etmiştir. Model, deneysel ölçümlerinin yanı sıra, literatürde bildirilen çoğu değerden en az bir mertebe daha düşük bir iletkenlik değeri vermiştir. Ramousse ve diğ. [237] aynı zamanda karbon fiberler arasındaki temas ve büzülme dirençleri nedeniyle, karbon keçelerin etkili termal iletkenliğinin saf karbondan çok daha düşük olduğunu ve katı fazın etkili termal iletkenliğini tahmin etmek için Danes ve Bardon [239] korelasyonunu kullandıklarını belirtmiştir. Khandelwal ve Mench [240] GDT'lerin düzlemsel termal iletkenliğini ölçmüşlerdir. Çeşitli kalınlık ve gözenekte iki farklı ticari GDT'yi

incelemişlerdir. Sıcaklık ve politetrafloroetilen (PTFE) içeriğinin etkili termal iletkenlik üzerindeki etkisini incelediler ve üretici veri sayfasıyla yakın değerler elde ettiler. Literatürde etkili termal iletkenlik için rapor edilen deneysel veriler, geniş bir değer aralığı, 0,1-1,6 W/(m.K) arasındadır ve olası tutarsızlık kaynaklarını daha iyi anlamak için açıkça ihtiyaç vardır [234, 237]. Literatür taraması, GDT'nin etkin termal iletkenliğini ve parametrelerin değişmesi gibi eğilimlerini doğru bir şekilde tahmin edebilen genel bir modele duyulan ihtiyacı göstermektedir. Çünkü güvenilir korelasyonlar mevcut değildir ve kıvrımlılık, lifler arasındaki temas alanının yarıçapı ve lifler arasındaki açı gibi geometrik parametrelerin etkisi ile ilgili veri ve anlayış eksikliği vardır.

PEMYP malzemelerin termal iletkenliğinin güvenilir ölçümleri önemlidir ve aynı zamanda zorludur. PEMYP çalışma sırasında su içeriği, sıkıştırma basıncı, PTFE ve sıcaklık değişecektir. Dahası, PEMYP katman bileşenleri, kısmen saydam ve çok incedir. Bazı materyaller için, termal iletkenlik aynı zamanda izotrop değildir. Zorluklar her materyal için farklıdır ve burada PEMYP bileşeninin ısıl iletkenliğini elde etmek için daha önceki çabaların kısa bir incelemesini sunulmuştur. Mevcut literatüre dayanarak, GDT'nin termal iletkenliğinin yeni yeni iyi anlaşılmaya başlandığını belirtmek oldukça doğru bir yaklaşım olmaktadır. Bu konuyla ilgili en kapsamlı gözden geçirmelerden biri Zamel ve Li'ye [241] aittir ve şimdiki gözden geçirme kısmen çalışmalarının bir uzantısıdır. GDT için, düzlem içi ve düzlemsel termal iletkenlikler farklıdır. Düzlem içi elektriksel iletkenlik, düzlemsel elektriksel iletkenlikten birkaç kat daha büyük olduğu için, ilk önce [242-244] kabul edilmiş ve daha sonra düzlem içi termal iletkenliklerin, düzlem içi olanda birkaç kat daha büyük olduğu deneysel olarak doğrulanmıştır [245-247]. Düzlem içi termal iletkenliklerin, düzlemden (genellikle GDT sıkıştırmasına bağlı olarak) beş ila on kat daha büyük olduğu bulunmuştur. Düzlemsel ısı iletkenlik ölçümlerinde, termal temas direnci, dökme malzeme ısıl iletkenliği ve uygulanan sıkıştırma basıncı ile kalınlık değişimi dikkate alınmalıdır [248-250]. Bu ölçümlerde, cihaz ve numune arasındaki termal temas direncini yığın malzeme termal direncinden ayırmak gerekir; bu da zorluklara yol açabilir ve makul varsayımların yapılması ve hesaba katılması gerekir. Hem su hem de PTFE, GDT'nin ısı iletkenliğini etkilemektedir [251, 249, 250, 252, 253].

Vie ve Kjelstrup [254], termal iletkenlik, MGT ve katalizör tabakaları arasına termokupllar yerleştirerek ve ısı kaynaklarını ısı iletkenliğini belirleyerek yakıt hücrelerinde in-situ olarak ölçmüştür. Termokupllar için yer hakkında kesin bilgi eksikliği, bu yaklaşımla kesinliği azaltmıştır. GDT (ETEK ELAT) ve KT'nın ortalama termal iletkenliğini 0,2 ± 0,1 W/(m.K) olarak belirlemişlerdir. Isıl direncin (örnek ve aparata temas) ilk ex-situ deneyleri Ihonen ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [255]. Khandelwal ve Mench [251], ısı iletkenliği ve aparata termal temas direncinin çözüldüğü GDT malzemelerin ilk ex-situ ölçümlerini rapor etmiştir. Bu çalışmada [251], sıkıştırma ve dolayısıyla gerçek kalınlık ölçülmemiştir ve dolayısıyla rapor edilen değerlerin kesinliği azalmıştır. Ramousse ve diğ. [256] benzer bir yaklaşım kullanmıştır. Fourier kanununun gerektirdiği üç parametrenin tamamını ve baskı ölçümlerinin bir fonksiyonu olan ex-situ ölçümleri hakkındaki ilk rapor, Burheim ve diğ. [250] tarafından yayınlanmıştır. Sıkıştırma nedeniyle gerçek kalınlık için düzeltme yapılırken, rapor edilen termal iletkenlik değerleri %5-20 azalır. Bu, Fourier yasasının (yeniden yazılan: k=q.dx.dT) doğrudan bir sonucu olarak görülebilir. Burada kalınlıktaki azalma, azalan termal iletkenliğe yol açar. Belki de bu çalışmanın en önemli kısmı, GDT-GDT temas termal direncinin göz ardı edilebilir olduğunu ve bu nedenle istifleme materyalleri düzlemsel ısı iletkenlik ölçümleri için geçerli bir yaklaşım olduğunda bunu ihmal ettiğimizi gösterilmesidir.

Genel olarak, bu çalışmalar birlikte, oda sıcaklığında ve kuru malzemeler için bir ELAT GDT'nin düzlemsel ısı iletkenliğinin yaklaşık 0,2 W/(m.K), bir Sigracet GDT'nin 0,3-0,4 W/(m.K) ve Toray GDT 0,3-0,8 W/(m.K) olduğunu önerilmiştir ve kabul edilmiştir. Toray GDT'lere gelince önemli bir nokta, kalın kâğıtların kalın malzemeler için daha yüksek termal iletkenliğe sahip olmasıdır [249]. Bu, daha kalın malzemelerdeki ek bağlayıcıya atfedilebilir çünkü bunlar, bir karbon bağlayıcı [257] kullanılarak "yapıştırılmış" olan daha ince GDT'lerden oluşur. Bu, termal iletkenliği ölçerken hesaba katılmalıdır. Bu, termal iletkenliği ölçerken hesaba katılmalıdır. Eğer dört Toray-030'u bir Toray-120 ile karşılaştırırsak (Toray-030'ların yapıştırıcısı olan dört bağlayıcı), Toray-030'ların yığında büyük bir GDT-GDT temas direncinin olduğu görülür. Oysa bu aslında Toray-120'ler içindeki GDT-GDT bölgelerinde yapay olarak artan bir iletidir. Bu sorun, Toray kâğıtlarını istiflemenin literatürde tartışmaya açık olmaya devam etmektedir. Sıcaklıktaki değişiklikler GDT'ler için termal iletkenlikteki

değişikliklere yol açar. Bunlar hem Zamel ve diğ. [247, 258]. Kalınlık kontrollü sıkıştırma ile düzlemsel termal iletkenlik için; %16 oranında sıkıştırmanın, PTFE içeriğinden bağımsız olarak GDT'nin termal iletkenliğinin, sıcaklığa önemli ölçüde bağlı olmadığı bulunmuştur [258]. Düzlemsel ısı iletkenliği için, PTFE içermeyen GDT'ler için, oda sıcaklığında ölçülen değerlerin 60 ^{o}C'de ve daha yüksek değerlerde yapılan ölçümlerden elde edilen değerlerle kıyaslandığında ısı iletkenliğinin ~%50 oranında düştüğü bulunmuştur [247]. PTFE uygulanmış numuneler için, düzlem içi ısı iletkenliği, sırasıyla -20 ila +120 ^{o}C aralığında neredeyse etkilenmemiştir [247]. Bu, Khandelwal ve Mench'in Nafion için bildirdikleriyle benzerdir [251]. GDT'ye su eklenmesi, her bir GDL tipinin oda sıcaklığında termal iletkenliğini iki ila üç arasında bir faktörle arttırmak için ölçülmüştür [249]. Bu, Li-ion pillerde [259-261] ve süper kapasitörlerde [262, 263] karbon elektrotlara elektrolit eklerken neyin yeniden üretildiğine eşdeğerdir. Son zamanlarda yapılan bir çalışma, termal iletkenliğin, su içeriği [264] ve özellikle de doygunluğun ilk %10'u ile kademeli olarak arttığını göstermektedir. Doygunluk, gözenek hacminin göreceli olarak doldurulmasını ifade eder. Çalışma, termal iletkenlikteki artışın, önce GDT'ye girdiği ve daha sonra gözenekler su ile doldurulduğu sırada düzleştiğini göstermektedir. Doğrusal bir davranışın yokluğu daha önce gösterilmiştir [249], fakat asla böyle sayılmamıştır [264]. Su, hava kabarcıklarını çıkarmak ve suyu yeniden oluşturmak için bir ultrason cihazı kullanarak, atmosferik basıncı düşüren sıvı sudaki numuneleri batırarak ölçümün üstüne ilave edildi. Cihaza termal temaslar hesaba katılmamıştır. Yüksek sıcaklıklarda, yani 70 ^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, etkili ısı iletkenliği, sözde ısı borusu etkisiyle daha da arttırılır. Isı borusu etkisi, daha yüksek sıcaklıkta bir ısı akısı buharlaşan su ve daha düşük bir sıcaklıkta yoğunlaşan su ile uygulanır ve aynı zamanda, faz değişimiyle indüklenen akış olarak da ifade edilir [265,266]. Isı borusu etkisinin 70-90 ^{o}C [252] sıcaklık aralığında düzlemsel ısıl iletkenliği %20-40 arttırdığı bulunmuştur. Dahası, Shum ve diğ. SGL 10BA'nın (PTFE içerikli GDT) termal iletkenliğini incelemiş ve doygunluk çok düşük olmasına rağmen, kuruma döngülerinde termal iletkenliğin çok yüksek olduğunu bulunmuştur. Bu çalışmada GDT içeren suyun ısıl iletkenliği x-ışını bilgisayarlı tomografi (XCT) ile birlikte yapılmıştır [267]. Çalışma, suyun daha büyük gözeneklerden çıkarıldığını ve kurumuş işlemin sonunda, lif-lif temas bölgelerinin yakınında çok küçük damlacıklar olarak kaldığını gösterdi. Bu, GDT'ye ilk girdiğinde suyun daha büyük damlalar olarak

göründüğü için ilginçtir [268]. Bu nedenle, daha sonra fiber-elyaf temas bölgelerine yeniden ovalanmalı ve daha sonra kuru ortamda en uzun süre orada kalmalıdır. Bu (fiber temas) bölgeleri genellikle GDT'lerde ısı iletimi için ana mekanizmalar olarak kabul edilmektedir ve bu lekelerdeki çok küçük ilave su damlacıkları bile GDT'nin etkili termal iletkenliğine güçlü bir şekilde katkıda bulunmaktadır. Bu, bir lif-fiber temas noktası (nokta) yoluyla ısı transfer etmek yerine, bir frak-su temas bölgesine (hacim) sahiptir. Shum ve diğ., kurutmanın sonunda, kalan damlacıkların büyük çoğunluğunun 2-10 μm olduğunu, daha küçük olanların daha büyük olanlardan [267] daha sık olduğunu ve lifin lif temas noktalarının yakınında bulunması gerektiğini göstermişlerdir. PTFE, suyun tersine, her tür GDT'nin düzlemsel termal iletkenliğini azalttığı bulunmuştur [269]. Bu, PTFE içeriğini değiştirmeyi içeren tüm çalışmalar arasında ortak bir sonuçtur. Literatürdeki ortak anlayış, PTFE'nin yokluğunda ve bir GDT'nin sıkıştırıldığı zaman, etkili termal iletkenliğin artışına yol açan daha "fiberden-fiber" temasların üretildiği şeklinde görünmektedir. PTFE varlığında, sıkıştırılmamış GDTler termal iletkenliği, karbon fiberler arasında bir miktar ısı ileten PTFE tarafından artırılır [270]. GDT sıkıştırıldıktan hemen sonra PTFE, fiber temasından daha fazla elyafı önler ve daha sonra, PTFE'den dolayı GDT'nin etkili düzlemsel termal iletkenliği azaltılır. Bu, en küçük PTFE kısımları GDT'ye eklendiğinde bile gözlemlenir. Yaşlı GDT'ler, yüzeyden reddedilmek yerine GDT içinde su tutulmasını arttırdığı gösterilen PTFE içeriğine sahiptir [271, 272-274]. GDT'lerin yaşlanması GDT'lerin oksijen açısından zengin suda [271] kaynatılması veya GDT'lerin neredeyse kaynayan hidrojen peroksit çözeltilerinde ısıtılmasıyla gerçekleştirilebilir [271, 272]. GDT'leri 1000 saate kadar oksijenle zenginleştirilmiş suda kaynatmak suretiyle kuru GDT'lerin termal iletkenliği sabit kalırken, su ile ısıl iletkenlik artmıştır [271]. Bu yaşlanma prosedürü sırasında, PTFE kısmen uzaklaştırılmış ve bir kez termal iletkenlik ölçümlerine yeniden hidratlanmıştır. Bu ısıl iletkenlikte hafif bir artışa yol açar. Kuru ve ıslak GDT'nin yaşlanma ve ısıl iletkenlikteki farkı soruyu; GDT'lerin yaşlanması sırasında hangi bölgelerden PTFE çıkarıldı? Bir alternatif ise PTFE'nin lif-fiber temas bölgelerinden uzaklaştırılmasıdır. Sistematik olarak kaldırılmış ise, başka bir alternatif tam tersidir. Bir yandan, PTFE, dağıtılmış PTFE ile su ilave edilerek GDT'ye sokulur ve daha sonra su kurutulur [267]. Bu, PTFE'nin esas olarak fiberden fibere temas bölgesinde tahsis edilmesi gerektiği anlamına gelir. Bu, PTFE çıkarıldığında suyun bu bölgelerde termal iletimi

iyileştireceğini gösterir. Öte yandan, ıslak termal iletkenlikteki hafif artış, suyun daha büyük gözenek yapılarında daha aktif olduğunu göstermektedir. PTFE'nin XCT kullanarak yaşlanma sırasında nerede ve nasıl kaldırıldığı konusunda daha iyi çalışmalar bu nedenle daha yüksek doygunluk seviyeleri kontrolü ile daha fazla termal iletkenlik çalışması ile birlikte gereklidir. Nafion, bir PEMYP'de en yaygın kullanılan membrandır. Bir çalışma, oda sıcaklığında termal iletkenliğin su alımıyla lineer olarak arttığını, 0,18 ila 0,27 W/(m.K)'den 0'a yakın su içeriğinde ve sülfonik grupta [250] 22 adede kadar su ile arttığını göstermektedir. Bir başka çalışma, kuru bir Nafion'un ısı iletkenliğinin, sıcaklık ile 0,17 (oda sıcaklığı) ila 0,14 (65 ^{o}C) [251] arasında lineer bir şekilde azaldığını gösterdi. Kuru Nafion'un düzlem içi termal iletkenliği Alzhami ve diğ. [269], ve 35 °C'de 0,19 W/(m.K)'den 65 °C'de 0,14 W/(m.K)'ya düştüğü bulunmuştur. Bu nedenle, Nafion için, düzlem içi termal iletkenliğin, düzlemsel termal iletkenlikten önemli ölçüde farklı olmadığı yorumlanabilir. PEMYP için yapılan farklı MGT'nin termal iletkenliği, ilk olarak, Burheim ve diğ. tarafından diğer herhangi bir yakıt hücresi bileşeninden bağımsız olarak araştırıldı [275]. Değer, 5 ila 16 bar arasında değişen sıkıştırma basınçlarında 0,06 ila 0,10 W/(m.K) arasında değiştiği bulunmuştur. MGT, bir PEMYP'nin en ince tabakaları arasında olmasına rağmen, bir PEMYP'deki genel sıcaklık dağılımı üzerinde hala önemli bir etkiye sahip olabilecekleri kadar düşük bir termal iletkenlik ile ortaya çıkmaktadır. Thomas ve diğ., bu tabakadaki sıcaklık gradyanının su taşınmasına katkıda bulunduğunu ve sıcaklıktaki bu artışın suyun MGT içinde bir gaz fazında tutulmasına yardımcı olduğunu göstermiştir [276]. MGT termal iletkenliğini zorlayıcı derecelere kadar takip eden çalışmalar, GDT substratı ile bütünleşmeyi açıklamaktadır [277, 278]. Tartışma GDT ve MGT'nin entegre olup olmadığını ve bunun ne anlama geldiğini tartışıyor. Eğer [278]'te önerildiği gibi, bu bölge önemli ve süper yüksek termal iletkenliğe sahipse, MGT'nin MGT termal iletkenliği 0,1 W/(m.K) ve daha azdır. Eğer [277]'de önerildiği gibi, MGT GDT'nin üzerinde tek bir tabaka olarak muamele edilebiliyorsa ve GDT termal iletkenliği herhangi bir MGT müdahalesi ile etkilenmezse, MGT termal iletkenliği 0,2 W/(m.K) ve daha fazladır. Bu çalışmada bir takip olarak, Bock ve diğ., MGT-GDT kompozit materyali MGT ile tüm GDT'yi doldurarak MGT'yi GDT'yi tamamen dolduracak şekilde çekmeye çalışmıştır [279]. Bu çalışma, termal iletkenliğin önemli ölçüde arttığını, ancak [278]'te önerildiği kadar olmadığını göstermiştir. Prensipte sonuçların da etkileyebileceği tüm farklı MGT'lerin ne olduğu

belirsizdir. MGT-GDT kompozitinde ısı aktarımındaki kompozisyon ve mekanizmalarla ilgili birkaç araştırma sorusu cevapsız görünmektedir. MGT ve katalizör tabakaları birçok benzerliğe sahiptir ve bu nedenle 10-30 um'lik bir kalınlığa sahip olmasına rağmen KT'nin termal iletkenliğini de araştırmak ilginçtir. KT termal iletkenliğinin en az üç çalışması vardır [280, 281, 261]. Bu çalışmalardan ikisi, bağımsız katalizör katmanlarını incelemiştir. En eski çalışmada, KT, karbon siyahı üzerindeki Pt nano parçacıklarından ve ağırlık olarak eşit iyonomerlerden oluşuyor ve termal iletkenliğin, kuru KT'ler için 5-15 bar sıkıştırma basıncında 0,07-0,11 W/(m.K) aralığında olduğu bildirilmiştir [280]. İyonomer miktarının iki katına çıkarılması veya Pt'nin uzaklaştırılması sonuçları önemli ölçüde etkilememiştir. Bununla birlikte, yoğunlaşarak su eklenmesi, termal direnci iki katına kadar azaltıyor görünmektedir. Deneysel olarak ölçülmüş ve KT termal iletkenliğini rapor eden diğer çalışma, kuru termal iletkenlik için 5-15 bar sıkıştırma basıncı aralığında 0,21-0,24 W/(m.K) olduğunu bildirilmiştir [281]. İki çalışma arasında önemli bir fark, en sonuncusu [281], grafitize edilmiş karbonu kullanmasıdır [280]. Diğer bir fark, bu iki çalışmanın ilkinin KT imalatında bir hava fırçası kullanması, diğer taraftan bir silindir kullanmasıdır. Grafitasyonun gözenekli karbonun termal iletkenliğini dört kat artırdığı kanıtlandığı için, bu iki fark, sıkıştırılabilirlik ve ısı iletkenliğindeki farkı da açıklayabilir [259]. Ahadi ve diğ. [281] sayısal bir modelle desteklenmiştir [261]. Açıkçası, aynı zamanda KT termal iletkenliği içinde, birkaç araştırma sorusu cevapsız kalmaktadır.

4.2. Gaz Difüzyon Tabakasının Isı Transfer Katsayısının Belirlenmesi

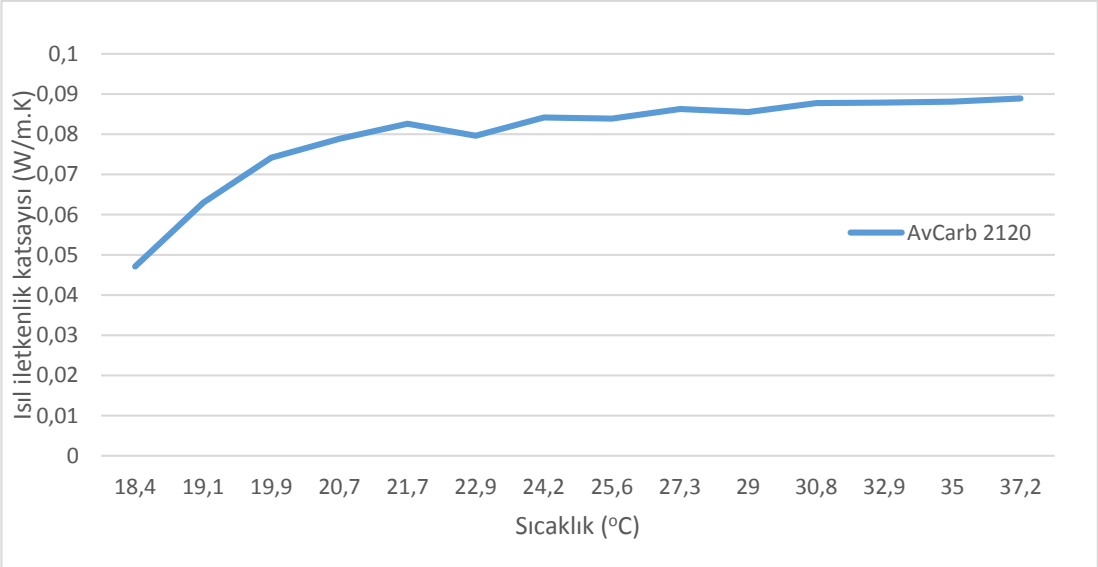
Giriş kısmında da anlatıldığı üzere, gaz difüzyon tabakasının ısıl iletkenlik katsayısı tayini oldukça önemli ve ölçülmesi zor olan bir çalışmadır. Buna istinaden yapılan çalışma, diğer bütün koşullar sabit tutularak, kapsamında farklı sıcaklıklarda, izolasyonlu bir ortamda çeşitli gaz difüzyon tabakalarının ısı transfer katsayıları tayin edilmiştir. Uygulanan yöntemde, ısı transfer katsayısı bilinen iki bakır plaka arasına iki farklı gaz difüzyon tabakası yerleştirilmiştir. Uygulanan basınç yalnızca GDT'nin bakır plakalara temasını sağlayacak ancak sıkışması olmamasını sağlayacak ölçüdedir. Ölçüm noktaları iki taraftakı bakır plakanın orta noktalarıdır. Ölçüm prensibi olarak bakır plakanın bir tarafı ısıtılması diğer tarafının soğutulması yoluyla, sistemin sabit bir sıcaklıkta tutulması ve ısıtma ile soğutma gücünün ölçümü şeklinde oluşturulmuştur. Bu çalışma kapsamında iki farklı ticari GDT'nin (Sigraget 34 BC ve

AvCarb 2120) ısıl iletkenlik katsayıları farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. Kullanılan GDTlerin özellikleri Tablo 4.1 de verilmiştir.

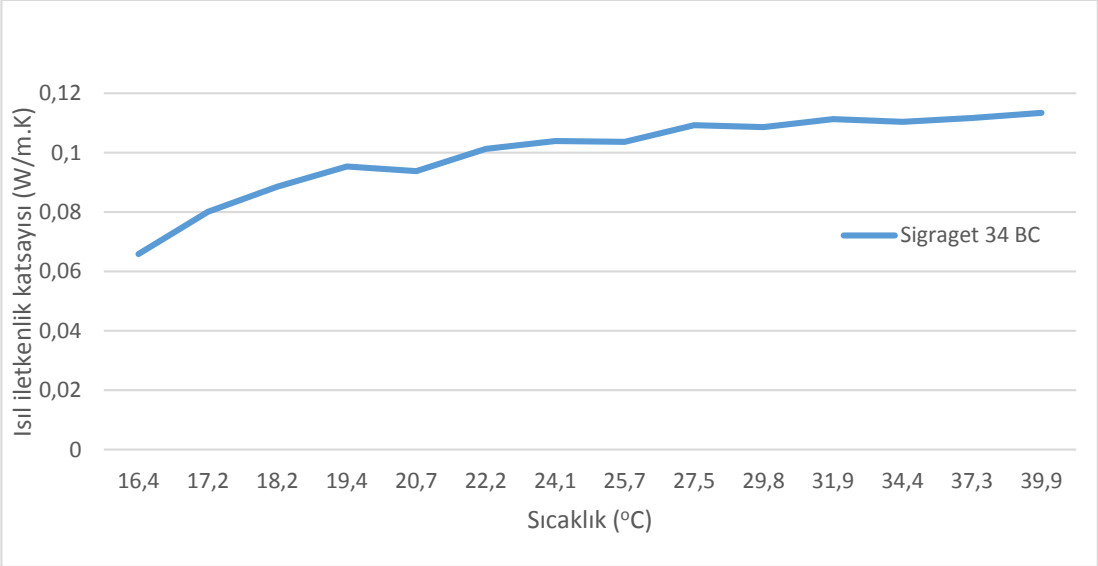
Tablo 4. 1. Kullanılan gaz difüzyon tabakalarının özellikleri

Özellik	**Sigraget 34 BC**	**AvCarb 2120**
Tipi	Karbon kâğıt	Karbon kâğıt
Kalınlık	315 μm	248 μm
Temel ağırlık	140 g/cm^2	101 g/cm^2
Elektriksel direnç	<14	<14
Porozite	0,75	-
PTFE kaplama	Var	Var
Mikro gözenekli tabaka	Var	Var

Yapılan deneysel çalışmalar göstermiştir ki AvCarb 2120 için ısı transfer katsayısı 0,047 ile 0,089 W/(m.K) arasında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Aynı durum Sigraget 34 BC için de geçerlidir. Ancak aralık biraz daha yukarıdadır. Sigraget 34 BC için elde edilen değerler 0,066 ile 0,113 W/(m.K) arasında değişmektedir. Şekil 4.1 de AvCarb 2120 ye ait, Şekil 4.2 de ise Sigraget 34 BC GDT'ye ait sıcaklığa bağlı ısı transfer katsayılarını gösteren grafikler verilmiştir.



Şekil 4.1. AvCarb 2120 GDT'ye ait sıcaklığa bağlı ısıl iletkenlik katsayısı değişimi



Şekil 4.2. Sigraget 34 BC GDT'ye ait sıcaklığa bağlı ısıl iletkenlik katsayısı değişimi

Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar bir sonraki bölümde anlatılacak olan bilgisayar modelinde parametre olarak kullanılmıştır.

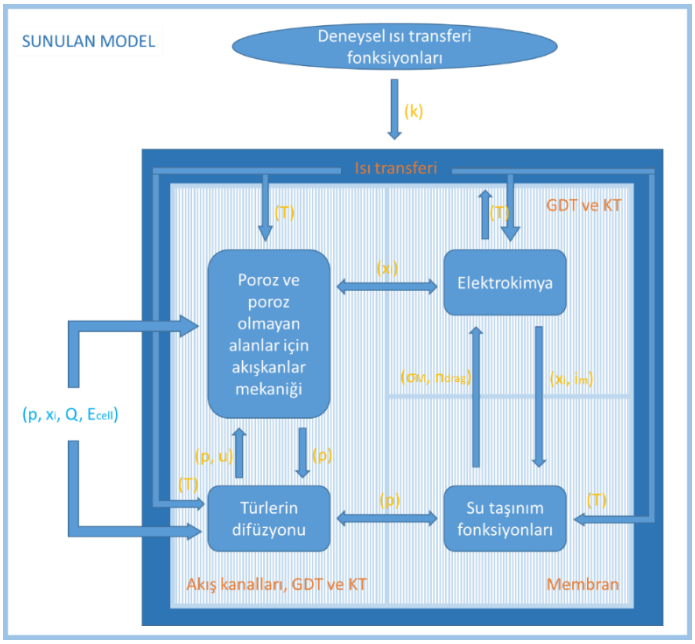
5. PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT PİLİNİN MODELLENMESİ

5.1. Giriş

Çalışmanın bu kısmında deneysel bir PEM yakıt pili çalışmasının verileri kullanılarak, bilgisayar ortamında bu çalışmaya özgü bir model oluşturularak, deney esnasında değiştirilmeyen parametrelerin değiştirilmesi durumunda yakıt pili performansındaki değişimler incelenmiştir. Oluşturulan model öncelikle deneysel çalışma ile kıyaslanarak hata yüzdeleri elde edilmiştir. Temel model oluşturulduktan sonra çeşitli yakıt pili ve işletme parametreleri her birine üç adet farklı değer verilerek model koşturulmuştur. Farklı parametrelerin performans üzerinde etkisi incelendikten sonra, bulunan en iyi kombinasyon tekrar analize tabi tutularak, yeni bir polarizasyon eğrisi oluşturulmuş ve baz alınan deneysel çalışma ile kıyaslanmıştır. Çalışmada Comsol Multiphysics 5.2 ticari yazılımı kullanılmıştır. Model elektrokimyasal reaksiyonları, difüzyon ve taşınım olaylarını ve ısı transferini içermektedir.

5.2. Matematiksel Model

Hazırlanan matematiksel modele ait şematik gösterim Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5. 1. Matematiksel modelin şematik gösterimi

5.2.1. Geçerli denklemler ve denge bağıntıları

Yakıt hücresi, daha genel olarak HAD (Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği) yöntemi (sonlu elemanlar, sonlu hacim vb.) kullanılarak modellenebilir.

Bu bölümde, temel denklemler basitçe vektör formunda anlatılmaktadır. Birkaç vektör denkleminin önceki bölümlerde 1B formunda gösterildiğini ve vektör formunun 3B uzayda modelleme için kullanıldığına dikkat edilmelidir.

Bu denklemler koruma ilkelerine dayanır: Kütlenin korunması, momentumun korunması, maddenin korunması, yükün korunması ve enerjinin korunması.

5.2.1.1. Kütlenin korunumu

Uzaydaki genel kütle koruma denklemi [190, 185, 186, 200, 195, 189, 229] tarafından tanımlanmıştır;

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho.\vec{u}) = 0 \qquad (5.1)$$

Burada ρ yoğunluk (kg/m^3), $\vec{u}$ hız vektörü (m/s) ve ∇, Nabla operatörüdür. Modelin kararlı durumda olması durumunda zamanla ilgili kısmi türev kaldırılabilir.

5.2.1.2. Momentumun korunması

Momentum koruma denklemi, yakıt hücrelerinde sıvı hızı alanının ve basınç alanının modellenmesini sağlar [190, 186, 195, 189, 229];

$$\frac{\partial(\rho.\vec{u})}{\partial t} + \vec{u}.\nabla(\rho.\vec{u}) = - \nabla P + \nabla(\mu.\nabla\vec{u}) + S_M \qquad (5.2)$$

Burada P basınç (Pa), μ akışkan viskozitesi (Pa.s) ve S_M birim hacimdeki dış kuvvetlerdir (N/m^3). Bu dış kuvvet, her yakıt hücresi tabakası için farklıdır.

Gaz kanalı katmanında;

$$S_M = 0 \qquad (5.3)$$

Difüzyon katmanı ve katalizör alan elektrot fazında;

$$S_M = - \frac{\mu}{K}.\varphi.\vec{u} \quad (5.4)$$

Burada K katman geçirgenliği (m^2) ve φ katmanın gözenekliliğidir.

Membran ve katalizördeki membran fazında;

$$S_M = - \frac{\mu}{K_{hydro}}.\varphi.\vec{u} + \frac{K_{ec}}{K_{hydro}}.c_f.z_f.F.\nabla V \quad (5.5)$$

Burada, K_{ec}, membranın elektrokinetik geçirgenliği (m^2), K_{hydro}, membranın hidrolik geçirgenliği (m^2), z_f = -1 sabit bir membran bölgesindeki yük katsayısı, c_f, membran yük yoğunluğu (mol/m^3), F, Faraday sabiti (C/mol) ve V, membran elektrik potansiyelidir (V).

5.2.1.3. Maddenin korunumu

Madde koruma denklemi, yakıt hücresindeki her tür i için uygulanmalıdır [190, 185, 186, 200, 195, 189, 229];

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \nabla\left(\vec{u}.\rho_i\right) = \nabla\left(D_i.\nabla\rho_i\right) + S_{s,i} \quad (5.6)$$

Burada, ρ_i, i türünün yoğunluğu (kg/m^3), Di, i türünün difüzyon katsayısı (m^2/s) ve $S_{s,i}$, türün hacim kaynağı (kg/m^3). Türlerin hacim kaynağı, katalitik bölgelerdeki elektrokimyasal reaksiyon sırasında türlerin tüketimi ve üretimi nedeniyle ortaya çıkmaktadır:

$$S_{s,H_2} = - \frac{M_{H_2}}{V} \cdot \frac{i}{2F} \quad (5.7)$$

$$S_{s,O_2} = - \frac{M_{O_2}}{V} \cdot \frac{i}{4.F} \quad (5.8)$$

Burada, M, molar kütle (kg/mol), V, katmanın hacmi (m^3) ve i, yakıt hücresi akımı (A)'dır. Su fazı tabakasındaki değişimi göz önüne alırsak, ilişkili kaynaklar aşağıdaki gibidir;

$$S_{s,H_2O,g} = q'_{w,g,prod} \quad (5.9)$$

$$S_{s,H_2O,l} = \frac{M_{H_2O}}{V} \cdot \frac{i}{2F} - q'_{w,g,prod} \quad (5.10)$$

Burada, $q'_{w,g,prod}$, birim hacmin buharlaşma kütlesel debisi (kg/(m^3.s))'dir.

5.2.1.4. Yükün korunumu

Yük koruma denklemi iki farklı şarj akısı tarafından verilebilir [195, 189, 229]. Elektron akışına (katalizör alanlarındaki kanal destek katmanı, difüzyon katmanı ve elektron iletme fazı (elektrot fazı));

$$\nabla(\sigma_e^{eff}.\nabla V_e) = S_{C,m} \tag{5.11}$$

Burada, σ_e^{eff}, malzemenin etkin elektriksel iletkenliği (S/m), V_e, malzemenin elektrik potansiteli (V), ve $S_{C,m}$, hacimsel akım yoğunluğudur (A/m^3). Proton akısı için (membrandaki ve katalizör içindeki membrandaki);

$$\nabla\left(\sigma_m^{eff}.\nabla V_m\right) = S_{C,m} \tag{5.12}$$

Burada, σ_m^{eff}, etkin membrane faz iletkenliği (S/m) ve Vm, membrane fazındaki elektriksel potansiyel (V)'dir. Hacimsel akım yoğunluğu yalnızca katalizör tabakasında bulunur;

$$S_{C,e} = \frac{i}{V} \tag{5.13}$$

$$S_{C,m} = -\frac{i}{V} \tag{5.14}$$

5.2.1.5. Enerjinin korunumu

Yakıt hücresindeki sıcaklık değişimi ve dağılımını tanımlayan enerji korunumu denklemi, [190, 185, 200, 195, 229] tarafından tanımlanmıştır;

$$C_p \frac{\partial(\rho.T)}{\partial t} + C_p.\vec{u}.\nabla(\rho.T) = \nabla(\lambda.\nabla T) + S_T \tag{5.15}$$

Burada, C_p, termal kapasite (J/(kg.K)), T, sıcaklık (K), λ, termal iletkenlik (W/(m.K)), and S_T, hacimsel enerji kaynağıdır (W/m^3).

Elektron iletiminden kaynaklanan kaynak, membran fazı haricinde tüm katmanlarda bulunur;

$$S_{T,e} = \left(\frac{i}{A}\right)^2 . \frac{1}{\sigma_e^{eff}} \quad (5.16)$$

Burada i/A akım yoğunluğudur (A/m^2). Membran fazında proton iletimine bağlı olarak kaynak;

$$S_{T,m} = \left(\frac{i}{A}\right)^2 . \frac{1}{\sigma_m^{eff}} \quad (5.17)$$

Katalizör bölgelerindeki elektrokimyasal reaksiyona bağlı kaynak;

$$S_{T,r} = \frac{1}{V} . (i.V_{act} - i.\frac{T.\Delta S}{n.F} \quad (5.18)$$

Burada, V_{act}, aktivasyon kaybı (V), ΔS elektrokimyasal reaksiyonun entropi değişimi (J/(mol.K)) ve n, reaksiyon süresince değiştirilen elektronların sayısıdır. Son olarak, katmandaki sıvı su yoğunlaşmasını göz önüne alırsak, latent ısıdan kaynaklanan enerji kaynağı aşağıdaki gibidir:

$$S_{T,g\rightarrow l} = \frac{-q'_{w,g,prod}}{M_{H_2O}} . \Delta H_{w,g\rightarrow l} \quad (5.19)$$

Burada, $\Delta H_{w,g->l}$, su yoğuşmasının entalpi değişimidir (J/mol).

5.3. Sayısal Simülasyon

5.3.1. Sınır şartları ve kabuller

Modelleme çalışmalarında iki önemli nokta olan sınır şartları ve modelleme işleminin kabulleri olabildiğince deneysel çalışmaya bağlı kalınarak uygulamıştır. Burada şu vurgulanmalıdır ki, hiç bir modelleme çalışması gerçek malzeme özelliklerini tam olarak sağlayamaz. Bunun nedeni, bir sistem veya yapıda kullanılan malzemeler hiçbir zaman tamamen saf veya homojen olarak üretilememesidir. Her ne kadar, homojen olmayan yapıların modellenmesi mümkün olsa da, bu yaklaşım bile kendi içinde homojen yapılar barındırmaktadır. Dolayısıyla kısmi olarak homojendirler. Bu çalışmada bu yaklaşım yerine sistemdeki her elemanın kendi içinde homojen ve ideal malzemeler olduğu kabulü yapılmıştır. Yakıt pillerinin özellikler poroz yapılı elemanlardan oluşan sistemler olmasından ötürü bu homojenlik makro seviyede

düşünülmelidir. Makro seviyede bakıldığında por çapları ve porların dağılımı (por yoğunluğu) sabittir. Bunlar dışında kalan genel olarak kabuller aşağıda verilmiştir:

- Yakıt olarak kullanılan hidrojen ve oksitleyici olarak kullanılan hava ideal gaz olarak kabul edilmiştir.
- Elektrotlar ve kanalların geçirgenlik, gözeneklilik ve iletkenlik gibi özellikleri homojen kabul edilmiştir.
- Model tek fazlı olup türler gaz fazındadır ve sıvı mevcudiyeti ihmal edilmiştir.
- Gazlar hem konveksiyonla hem de difüzyonla taşınmaktadır.
- Sistem sürekli halde çalışmaktadır.
- Üç boyutlu inceleme yapılmıştır.
- Nemlendirilmiş hidrojen ve nemlendirilmiş hava akış kanallarının girişlerinden verilmektedir.
- Akım toplama plakaları ve bipolar plakalar kullanılmadığından, buralarda oluşan omik kayıplar ihmal edilmiştir.
- Hücre sıcaklığı sabit olmamakla birlikte, bipolar plakaların temas noktalarındaki (deneysel yöntemlerde ölçümlerin yapıldığı bölgeler) sıcaklık sabit ve 65 °C'dir.
- Membran hidrojen, oksijen ve azot için geçirgen değildir. Membrandan yalnızca su ve protonlar taşınmaktadır.

Sınır şartları, Tablo 5.1. de, modele ait parametreler ise Tablo 5.2. de verilmiştir.

Tablo 5. 1. Sınır şartları

Sınır şartı	**Açıklama**	**Değer**
$x_{H_2O,a,in}$	Anot su beslemesi mol fraksiyonu	$\frac{p_{sat}.RH_a}{p_a}$
$x_{H_2,a,in}$	Anot hidrojen beslemesi mol fraksiyonu	$1-x_{H_2O,a,in}$
$x_{H_2O,c,in}$	Katot su beslemesi mol fraksiyonu	$\frac{p_{sat}.RH_c}{p_c}$
$x_{O_2,c,in}$	Katot oksijen beslemesi fraksiyonu	$0,21(1-x_{H_2O,c,in})$
$x_{H_2O,c,in}$	Katot su beslemesi fraksiyonu	$0,79(1-x_{H_2O,c,in})$

Tablo 5. 2. PEMYP yapısal parametreler

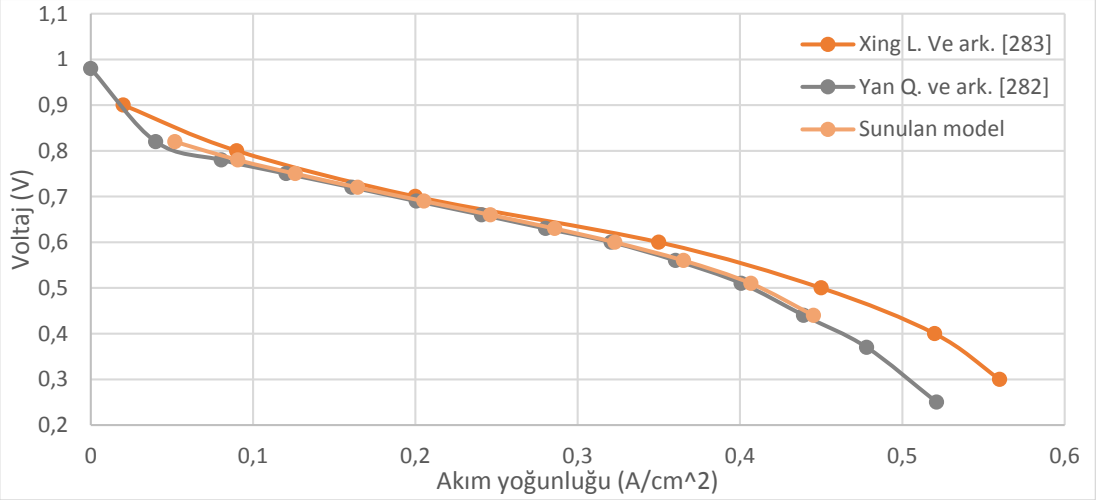
Parametreler	Değer	Referans
KANALLAR		
Genişlik, w (mm)	1	[282]
Derinlik, d (mm)	1	[282]
Uzunluk, l (mm)	10	[282]
GAZ DİFÜZYON TABAKASI (GDT)		
Kalınlık, d_{GDL} (mm)	0,380	[282]
Porozite, ε_{GDL}	0,4	[284, 285]
Elektriksel iletkenlik, σ_{GDL} (S/m)	150	[282]
Geçirgenlik, $\kappa_{p,GDL}$ (m^2)	4,97(10-13(ε_{GDL})1,5)	[286]
KATALİZÖR TABAKASI (KT)		
Kalınlık, t_{CL} (mm)	Anot: 10; Katot: 15	[282]
Porozite, ε_{CL}	ε_{GDL}/5	[282]
Elektriksel iletkenlik, σ_{cl} (S/m)	1000	[282]
Geçirgenlik, $\kappa_{p,cl}$ (m2)	4,97(10-13(ε_{cl})1,5)	[286]
MEMBRAN (M)		
Kalınlık, t_M (mm)	120	[282]
Yük konsantrasyonu, c_f (mol/m^3)	$1,2.10^3$	[26, 287]
ELEKTROT PARAMETRELERİ		
Anot platin yüklemesi, $m_{Pt,a}$ (mg/cm^2)	0,2	[282]
Katot platin yüklemesi, $m_{Pt,c}$ (mg/cm^2)	0,4	[282]
Anot karbon yüklemesi, $m_{C,a}$ (mg/cm^2)	0,6	[282]
Katot karbon yüklemesi, $m_{C,c}$ (mg/cm^2)	0,6	[282]
İŞLETME PARAMETRELERİ		
Çalışma sıcaklığı, T (K)	343,15	[282]
Anot basıncı, p_a (atm)	1	[282]
Katot basıncı, p_c (atm) 1.0	1	[282]
Bağıl nem, RH (%) 100	100	[282]
Anot sitokiyometrisi, x_a 1.2	1,2	[282]
Katot sitokiyometrisi, x_c	2	[282]

5.3.2. Sayısal sonuçlar

Yapılan modelleme çalışmaları referans alınan deneysel çalışmaya bağlı kalınarak yapılmıştır. Sunulan model öncelikle deney sonuçlarıyla ardından kendi içinde ağ bağımsızlığ yönünden kıyaslanmıştır. Bu kıyaslamaların ardından yakıt pilinin çeşitli işletme ve geometric koşullarına göre parametrik analizler yapılmıştır.

5.3.2.1. Sonuçların doğrulanması

Deneysel veriler, bu deneysel verilerden yararlanarak yapılmış litertürdeki diğer bir modelleme çalışmasının sonuçları ve bu tez kapsamında oluşturulan modelin sonuçları, Şekil 5.2 de karşılaştırmaktadır. Deneysel veriler bir referans makaleden [282] alınmış olup, serpantin akış kanallarına sahip 25 cm^2 aktif alanı olan Mississippi Eyalet Üniversitesi tarafından imal edilen bir yakıt hücresine aittir. Anot ve katot katalizör yüklemeleri eşit ve platin için 0,4 mg/cm^2, karbon için 0,6 mg/cm^2'dir. Deneysel çalışmada H_2 stokiyometrisi 1,2, Hava stokiyometrisi 2, yakıt pili sıcaklığı 65 °C, ortam basıncı 1 atm, gaz nem oranı %100'dür. Şekil 1'den anlaşılacağı gibi, modelden elde edilen sonuçlar deney verileri ile bir uyum içindedir. Akım yoğunluğunun artışına bağlı olarak, tipik hücre voltajında düşüşler oluşmuştur. Daha yüksek akım yoğunluklarına çıkıldığında kütle aktarım direncinden ötürü akım yoğunluğunda daha hızlı düşüş gözlemlenmiştir. Modelin voltaj seviyelerine bağlı olarak hata oranları Tablo 5.3 de verilmiştir.



Şekil 5. 2. Deneysel çalışmanın ve iki farklı modelin sonucu olan polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

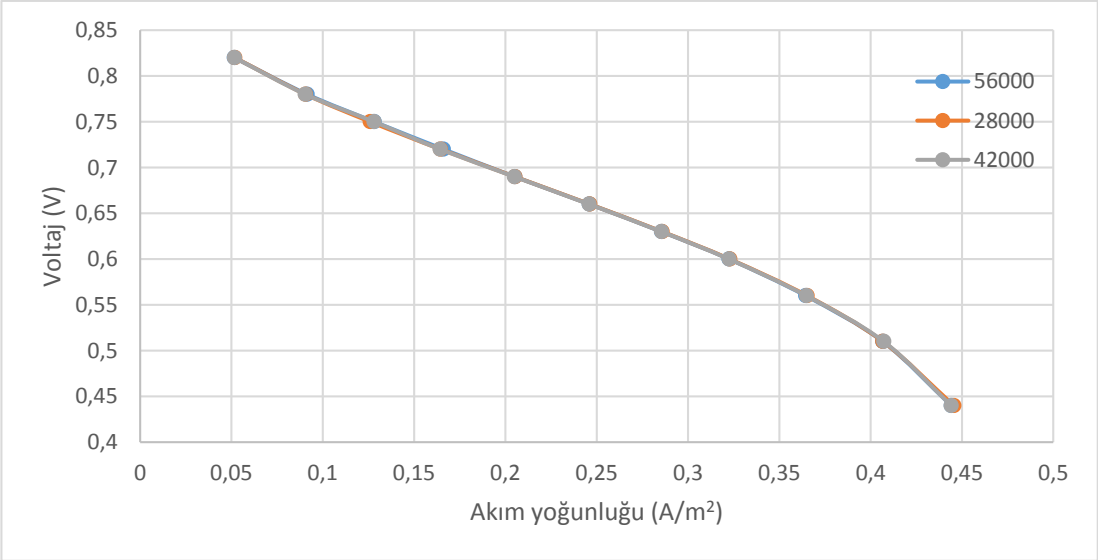
Şekil 5.2 ve Tablo 5.3'den de görülebileceği hazırlanan model deneysel çalışma verilerini sağlamaktadır. Sunulan sonuçlar bu modelin kullanılabilir olduğuna istinaden verilmiştir. Kullanılan yakıt pili en yüksek güç değerini 0,51 V değerinde verdiği için ilerleyen bölümlerde gösterilen analizlere özgü resimler bu değer baz alınarak yapılmıştır. Analiz sonuçlarını gösteren resimlerde deneyde de olduğu gibi anot ve katot akışları ters yönlüdür. Buna istinaden anot tarafı akış yönü +Y, katot tarafı akış yönü –Y yönünde gerçekleşmektedir.

Tablo 5. 3. Modelin hata oranları

Voltaj değeri (V)	Hata oranı (%)
0,82	29,291
0,78	12,063
0,75	4,169
0,72	1,59
0,69	1,631
0,66	1,383
0,63	0,981
0,6	0,549
0,56	0,13045
0,51	0,142
0,44	0,708

5.3.2.2. Ağ bağımsızlığı

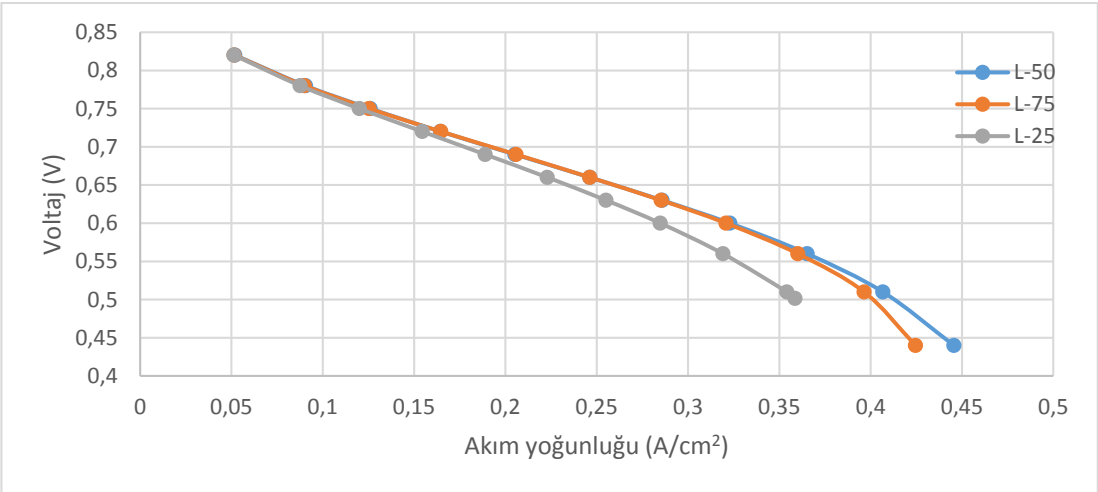
Model, sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak hazırlandığından eleman sayısının modelin doğruluğuna etkisi araştırılmalıdır. Bu sebeple farklı eleman sayıları kullanılarak I-V grafiğinde ki değişim gözlemlenmiştir. Model, 56000, 42000 ve 28000 eleman kullanılarak çözülmüştür. Eleman sayısının modelin doğruluğuna etkisi Şekil 5.3 de gösterilmektedir. Şekil 5.3 de görüldüğü gibi eleman sayısının değiştirilmesi, modelin doğrulunu etkilememiştir.



Şekil 5. 3. Ağ bağımsızlığı

5.3.2.3. Kanal uzunluğu

Model de tanımlanan parametrelerden ilki kanal uzunluğudur. Kanal uzunluğu genel anlamda toplam reaksiyon alanı arttığı için artması beklenmektedir. Ancak, bu arttırımın bir limiti bulunmaktadır. Şekil 5.4 de farklı kanal uzunluklarına ait yakıt pili performans grafiği verilmiştir. Şekil 5.4 den de anlaşılabileceği gibi 25 mm uzunluğundaki kanalın performansı diğer iki değişkene göre oldukça düşüktür. Kanal uzunluğu arttırıldığında performans artmıştır. Buna rağmen, 50 mm lik kanal uzunluğuna sahip yakıt pili 75 mm olana göre özellikle düşük voltajlarda daha iyi performans göstermiştir.

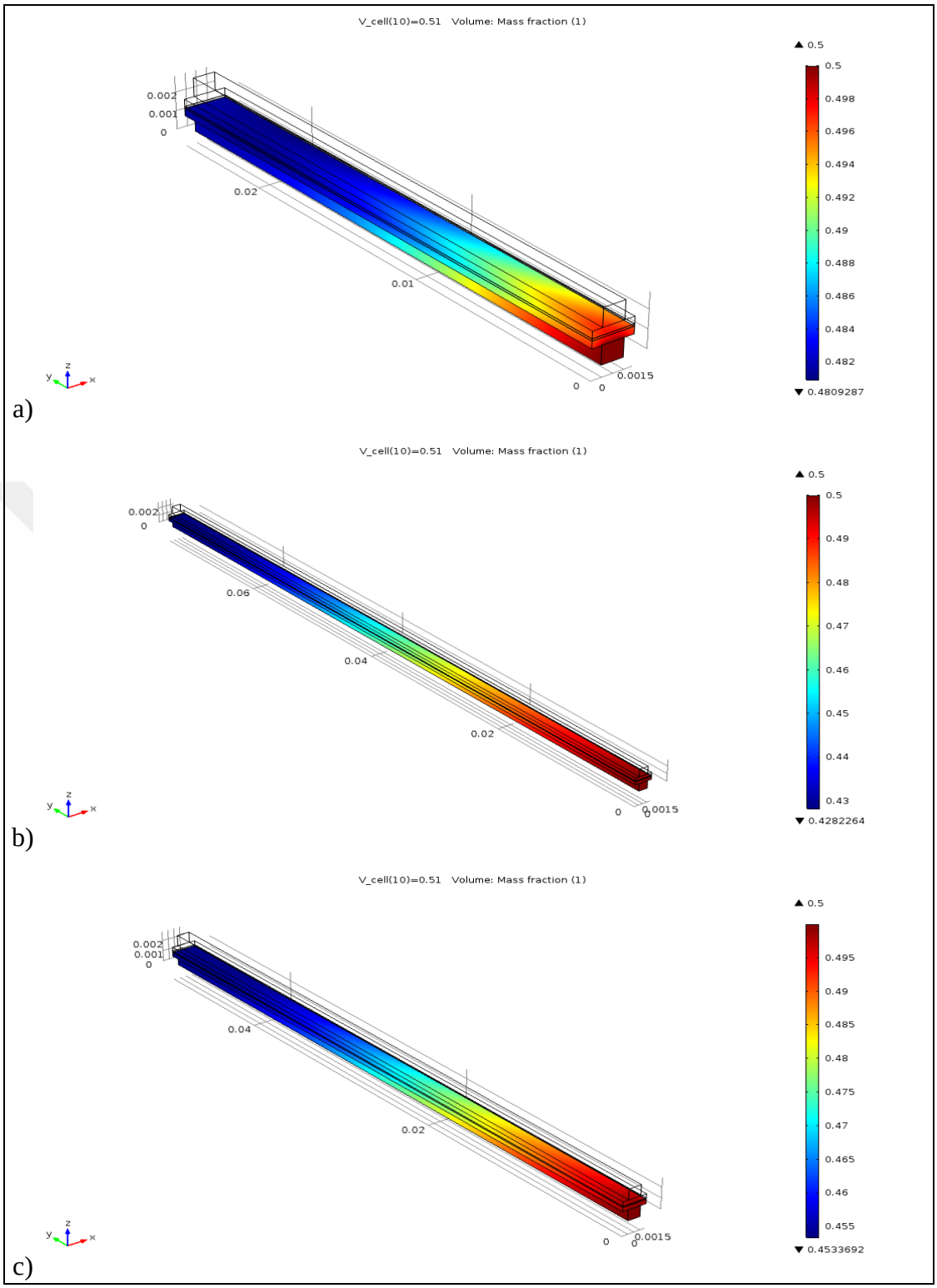


Şekil 5. 4. Kanal uzunluğuna bağlı performans (Turuncu: 75mm, Mavi: 50mm, Gri: 25mm)

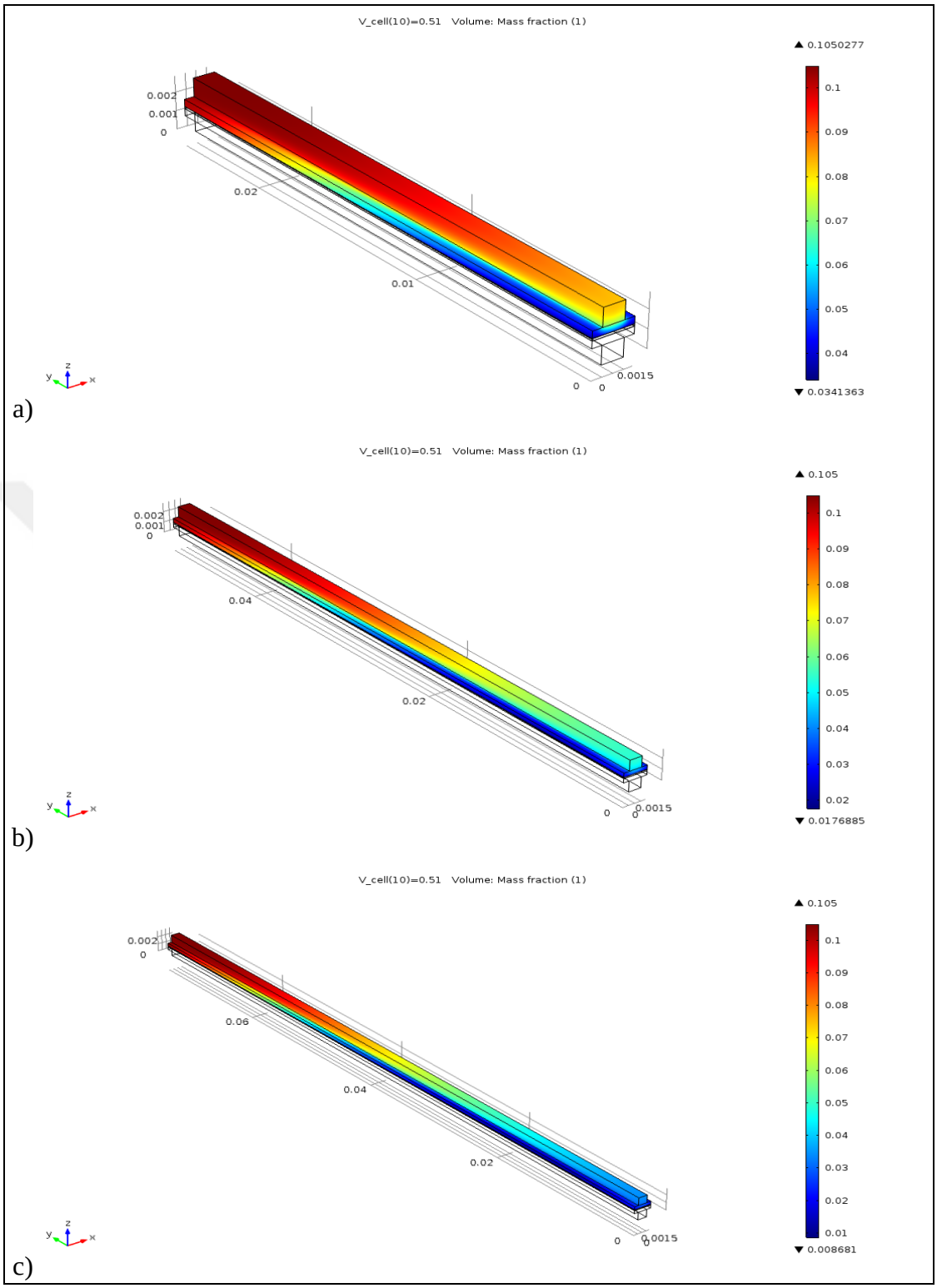
Şekil 5.5 de sırasıyla farklı kanal uzunluklarına sahip yakıt pillerinin hidrojenın kütlece yüzde dağılımı gösterilmiştir. Hidrojen seviyesi en düşük seviye olan % 42,8 seviyesine kadar düşmüştür düşmüştür. Yani hidrojen kullanım oranı %7,2'dir. Bu diğer yakıt pilleriyle kıyaslandığında en yüksek seviyedir.

Şekil 5.6 farklı kanal uzunluklarına sahip yakıt pillerinin oksijenin kütlece yüzdesi gösterilmiştir. Oksijen kullanımı en yüksek 75 mm uzunluğundaki yakıt pilinde gerçekleşmiştir. Ancak bu kullanım performansın 50 mm'lik kanala sahip yakıt pilinin performansının üzerine çıkmasını sağlamaya yetmemiştir.

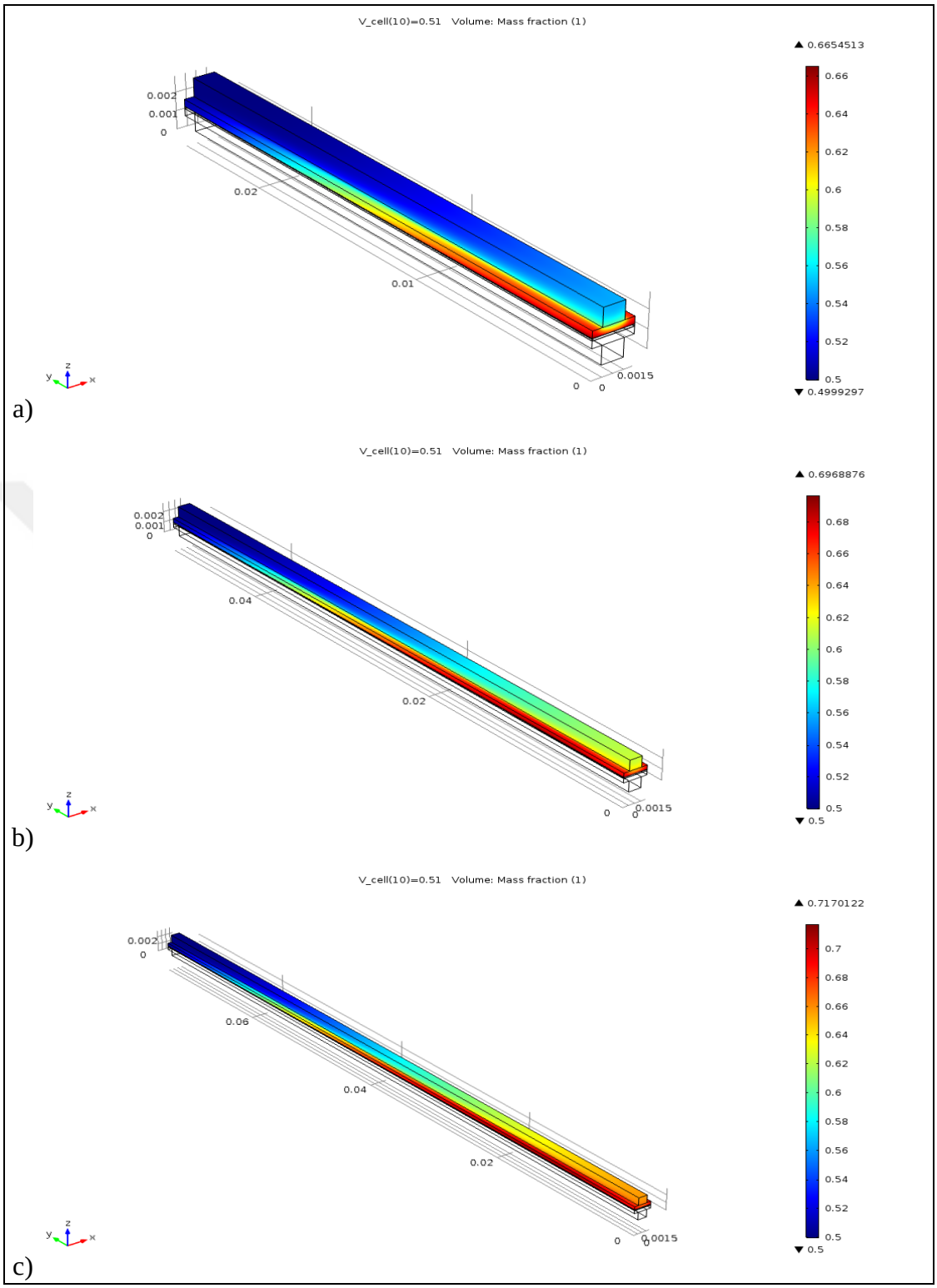
Şekil 5.7 da katot tarafındaki su miktarları gösterilmiştir. Oksijen kullanımına paralel olarak kanal içindeki su oluşumu artmıştır. Su miktarının kanal içinde çok fazla oluşu, reaksiyon bölgesine oksijenin ulaşmasını engellemiştir. Bununla birlikte su oluşumum sıcaklığı düşürmeside performansın düşmesi üzerinde etkilidir.



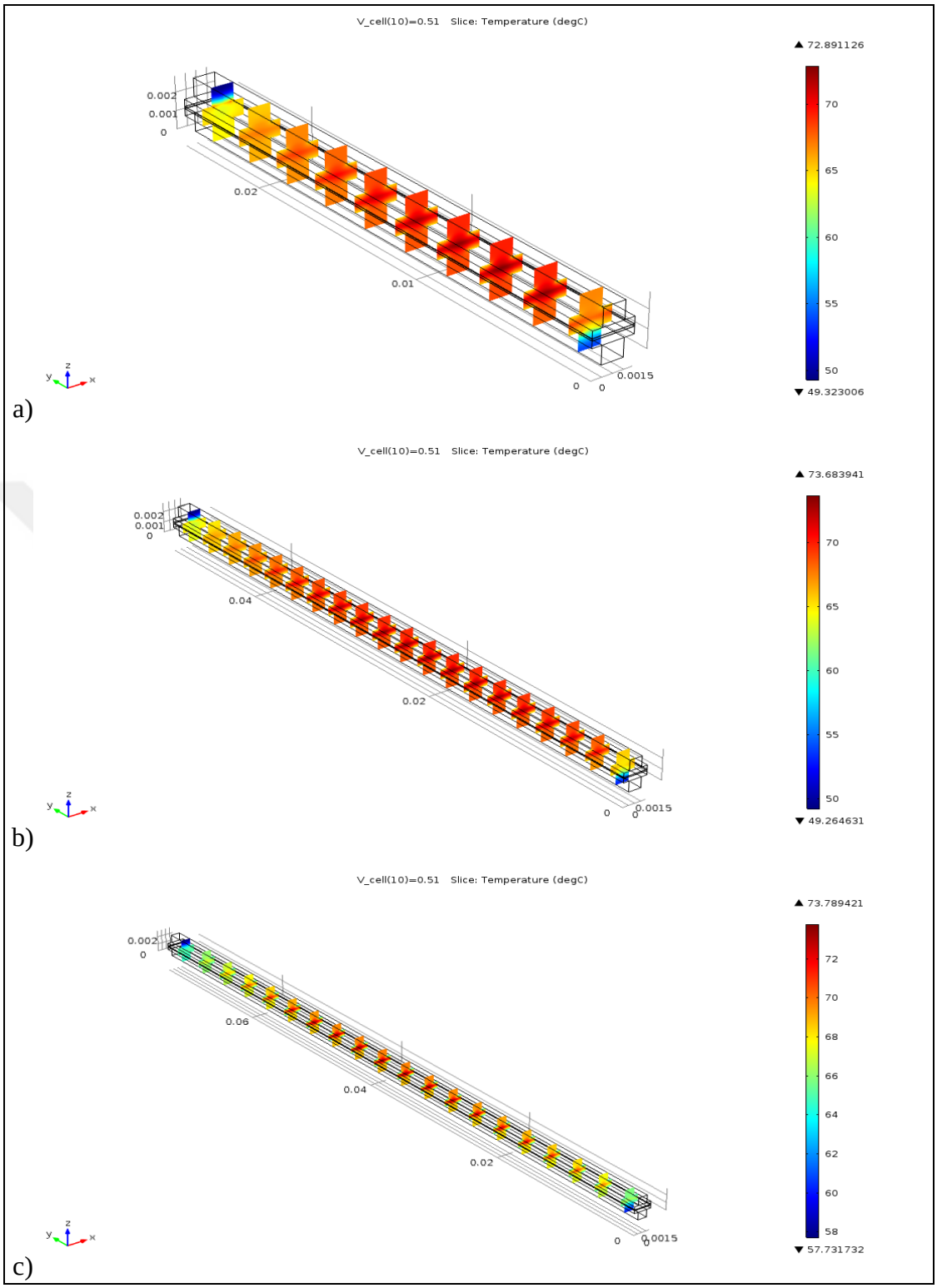
Şekil 5. 5. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 25 mm, b: 50 mm, c: 75 mm)



Şekil 5. 6. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 25 mm, b: 50 mm, c: 75 mm)



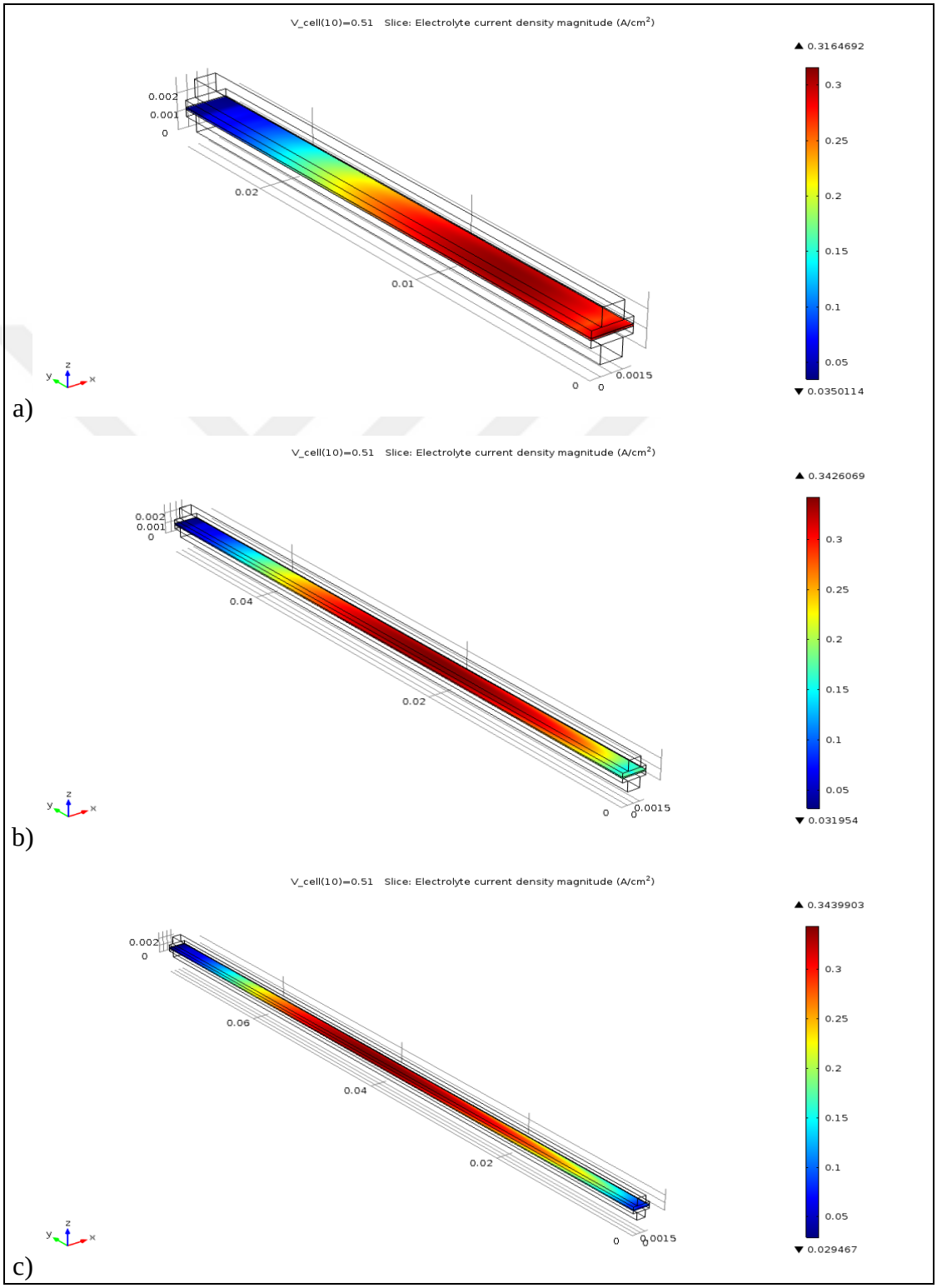
Şekil 5. 7. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 25 mm, b: 50 mm, c: 75 mm)



Şekil 5. 8. Sıcaklık dağılımı (a: 25 mm, b: 50 mm, c: 75 mm)

Şekil 5.8 de yakıt pili içerisinde sıcaklık dağılımı görülmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı gibi 25 mm ve 50 mm'lik kanallarda yüksek sıcaklıklar kanalın uçlarına daha yakındır. Ancak 75 mm'lik kanalda kanalın orta bölgelerinde en yüksek sıcaklıklara ulaşılmıştı. Bu durumum oluşan suyun ısıyı taşımasından

kaynaklanmaktadır. En yüksek sıcaklığın en yüksek olduğu 75 mm'lik kanalda sıcaklık dağılımına bakıldığında kanalın orta bölgesinden sonra sıcaklığın belirli bir seviyenin altına düşmesi yakıt pilinin ortalama akım yoğunluğunu düşürmüştür.

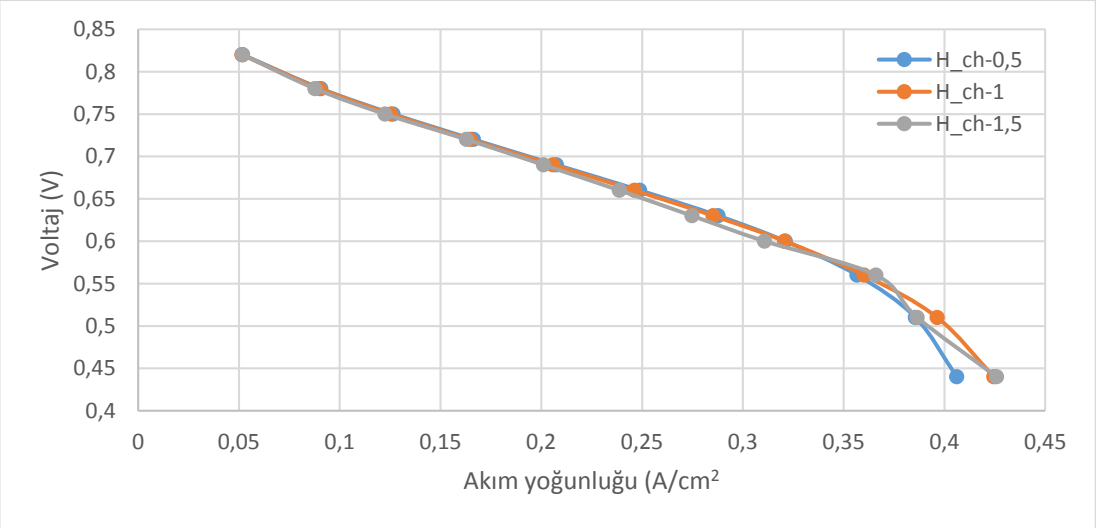


Şekil 5. 9. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 25 mm, b: 50 mm, c: 75 mm)

Bu durumum membran üzerindeki akım yoğunluğunu gösteren Şekil 5.9 incelendiğinde rahatça görülebilmektedir. 25 mm'lik kanalda akım yoğunluğu kanalın çıkışına doğru artış göstermesine rağmen kanal boyu performansın artışını sınırlamıştır. 75 mm'lik kanalda ise kanalın orta bölgesinde oluşan yüksek sıcaklık, su oluşumunu arttırdığından kanalın devamında sıcaklık düşüşü dolayısıyla katalizör performansının düşmesine sebebiyet vermiştir. Kanal uzunluğu kıyasında en iyi performans 50 mm uzunluğundaki kanaldan elde edilmiştir.

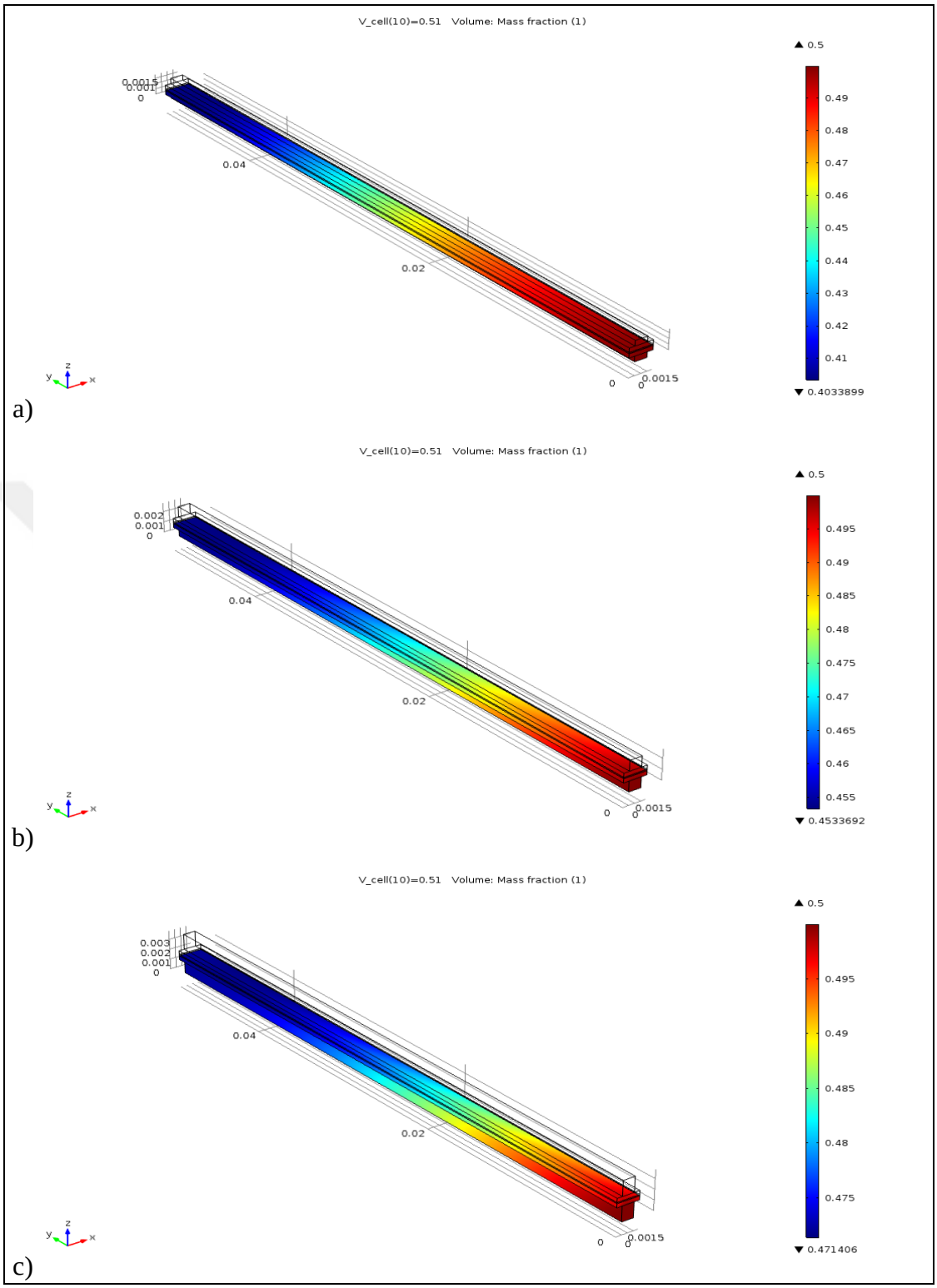
5.3.2.4. Kanal derinliği

Yakıt pili performansına etki edeceği düşünülen bir diğer parametre akış kanalının derinliği olarak belirlenmiştir. Şekil 5.10 de farklı derinliklerdeki akış kanalına sahip yakıt pillerine ait performans grafiği verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi kanalın derinliği performans üzerinde çok ciddi bir etkiye sahip değildir. Buna rağmen çok küçük bir fark ile 1 mm kanal derinliğine sahip yakıt pilinin performansı daha yüksektir.

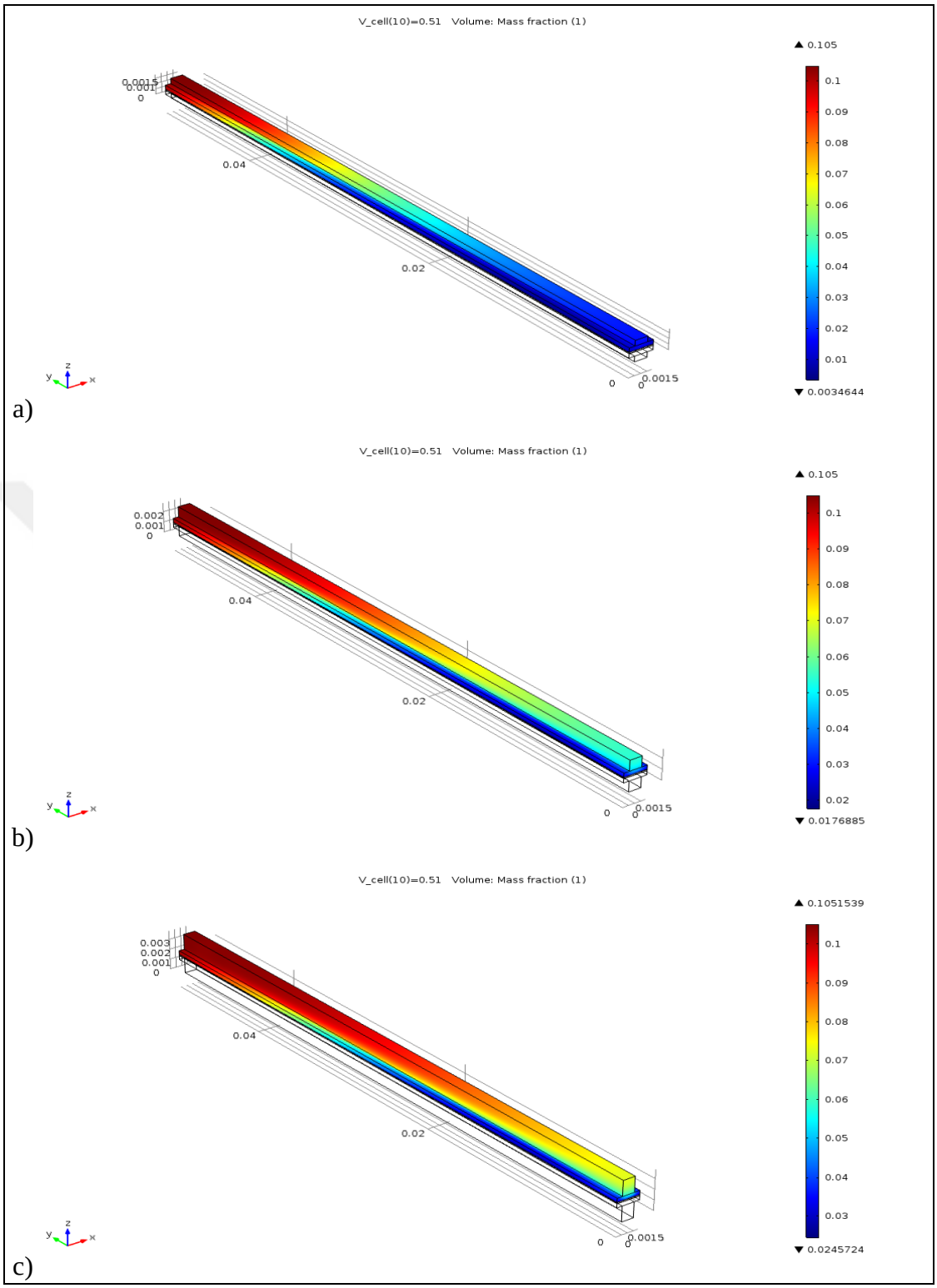


Şekil 5. 10. Kanal derinliğine bağlı performans (Mavi: 0,5mm, Turuncu: 1 mm, Gri: 1,5 mm)

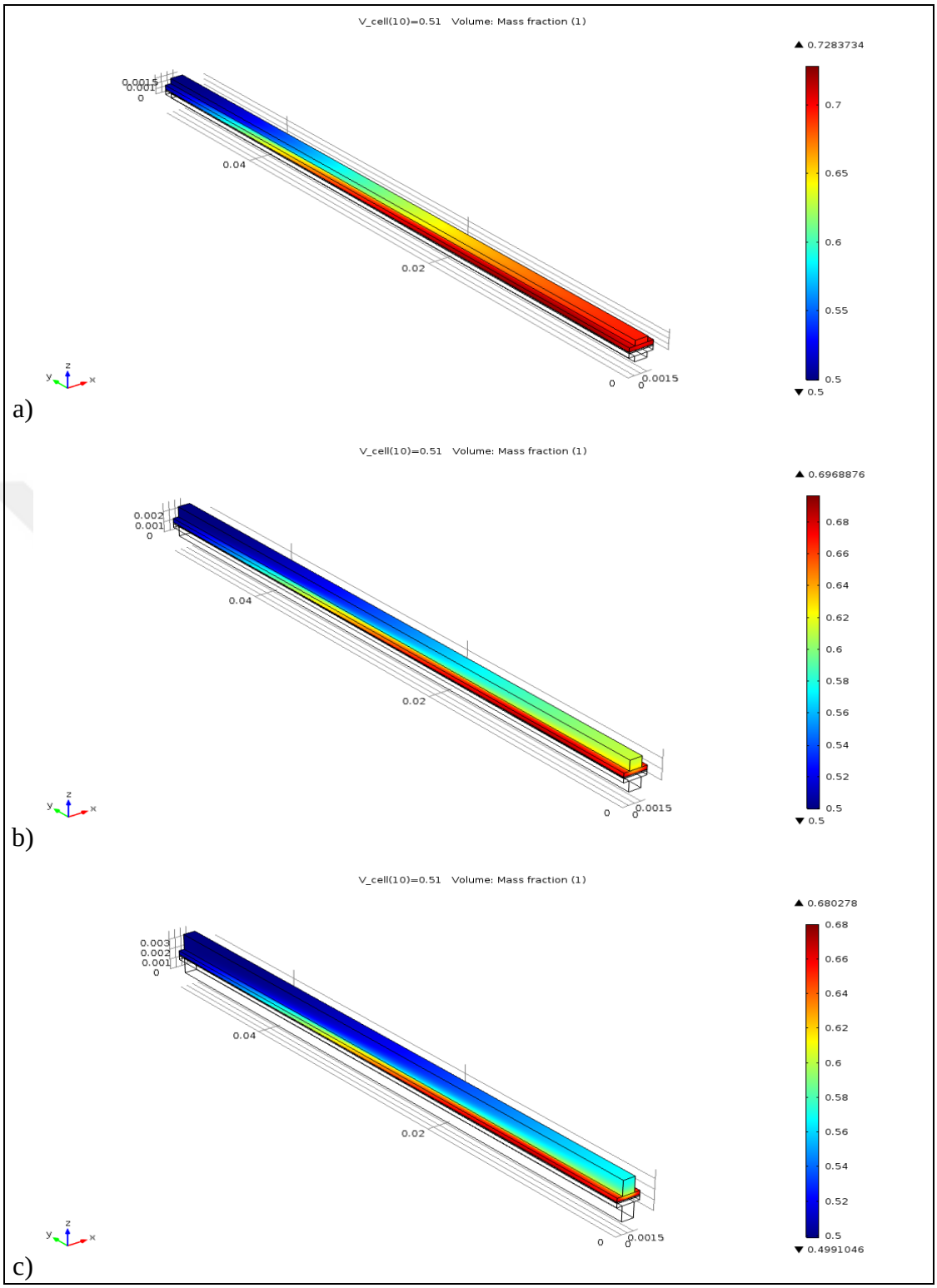
Şekil 5.11 de farklı kanal derinliklerine sahip yakıt pillerine ait kütlece hidrojen dağılımları verilmiştir. Şekil 5.12 da farklı kanal derinliklerine sahip yakıt pillerine ait kütlece oksijen dağılımları verilmiştir. Bu iki şekil değerlendirildiğinde en yüksek yakıt ve oksijen kullanımları 0,5 mm derinliğindeki kanallara sahip yakıt pilinde görülmüştür.



Şekil 5. 11. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)



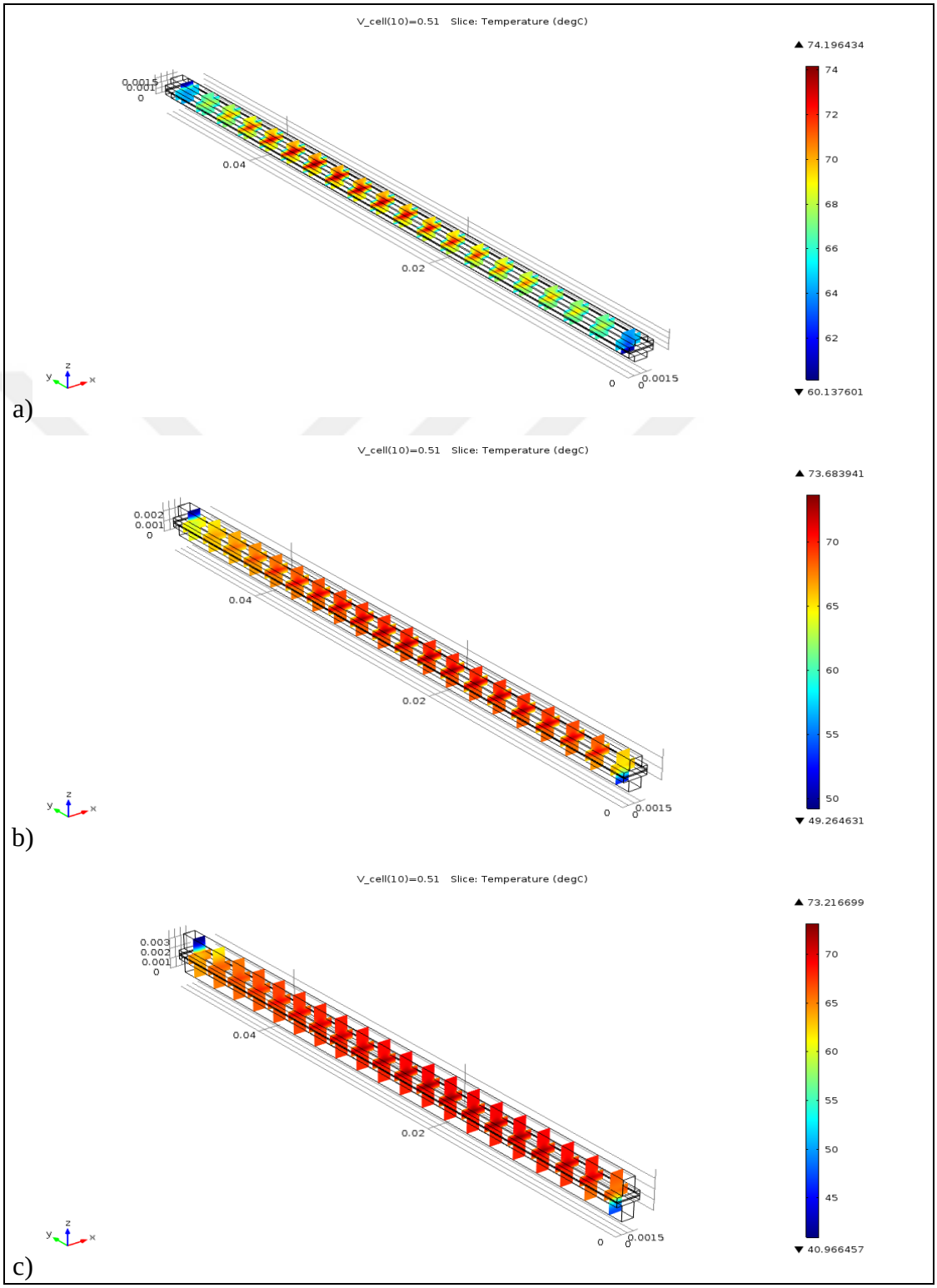
Şekil 5. 12. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)



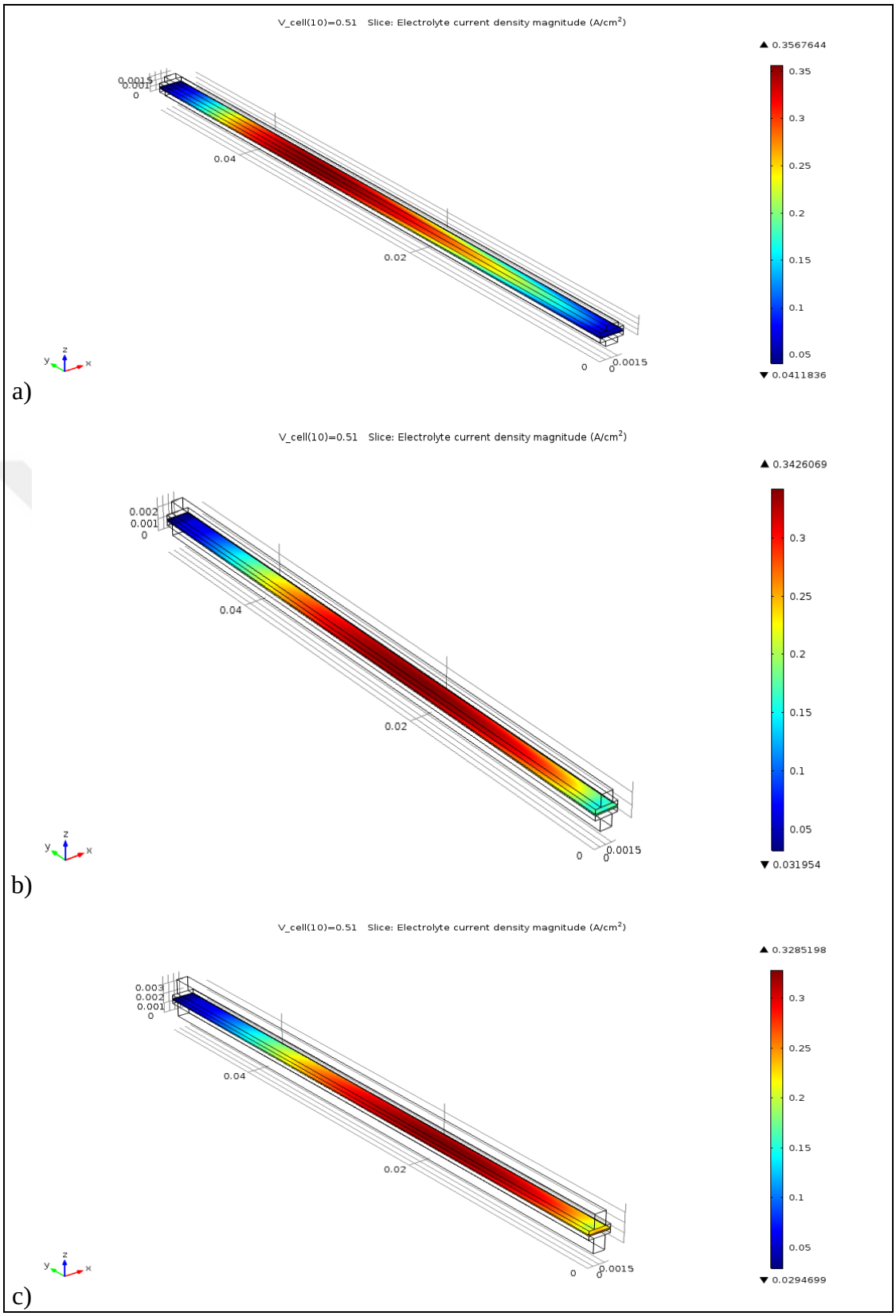
Şekil 5. 13. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)

Şekil 5.13 de verilen katot tarafındaki su miktarlarına bakıldığında özellikle 0,5 mm kanal derinliğine sahip yakıt pilindeki aşırı su oluşumu bu bölgedeki katalizöre oksijen

difüziyetini azalttığından, kanalın çıkış ucuna doğru reaksiyon düşük performansta gerçekleşmiş ve buna bağlı sıcaklık ile akım yoğunluğundaki düşüşler gerçekleşmiştir.



Şekil 5. 14. Sıcaklık dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)

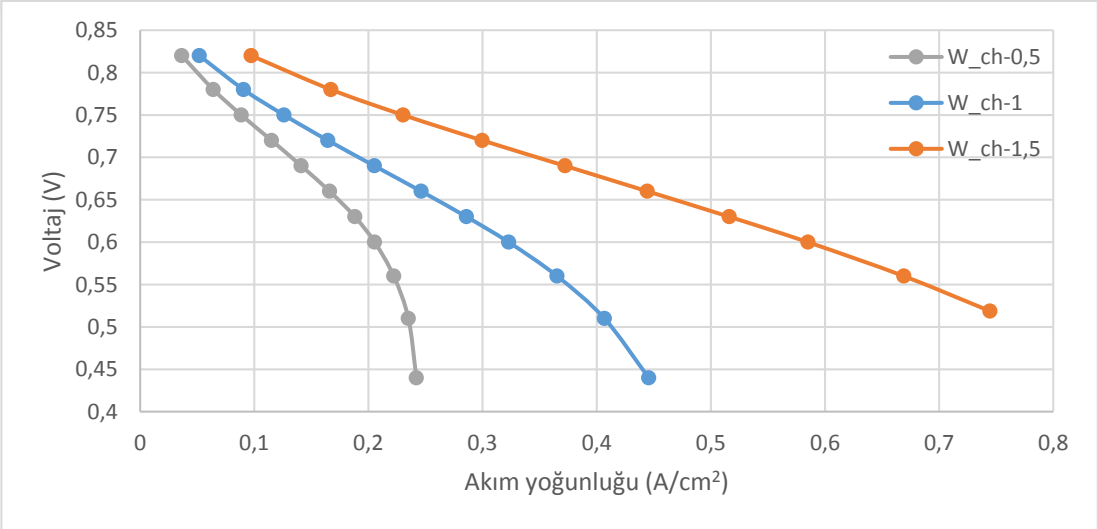


Şekil 5. 15. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)

Şekil 5.14 de sırasıyla 0,5, 1 ve 1,5 mm kanal derinliğine sahip yakıt pillerindeki sıcaklık dağılımı ve Şekil 5.15 de ise membran üzerinde oluşan akım yoğunluğunun dağılımı verilmiştir.

5.3.2.5. Kanal genişliği

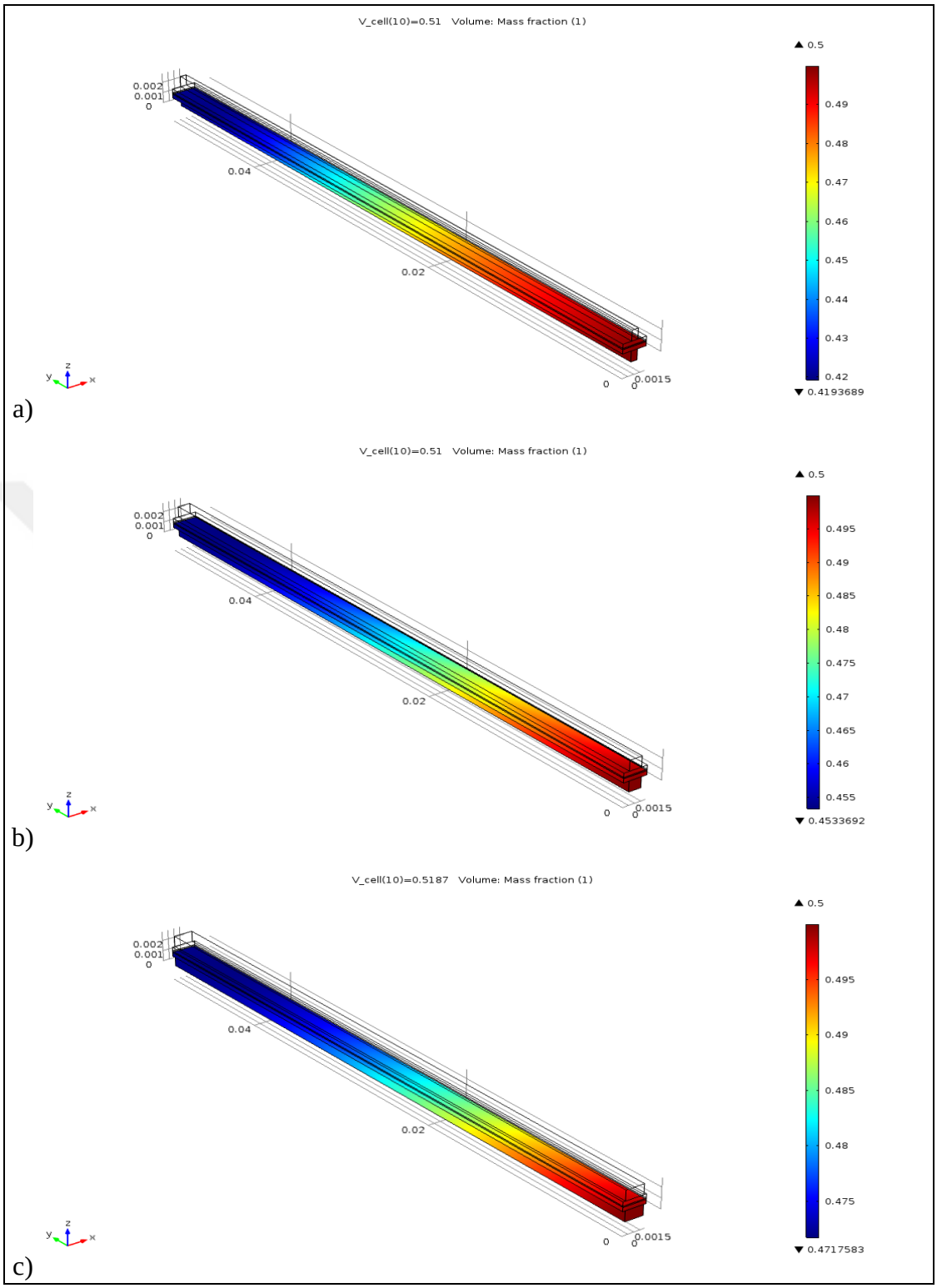
Yakıt pilinin geometrik parametreleri arasında kanal genişliğide bulunmaktadır. Şekil 3.16 da farklı kanal genişliklerine sahip yakıt pillerine ait performans grafikleri verilmiştir. Grafiğe bakıldığında, kanal genişliği yakıt pili performansı üzerinde yüksek bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Kanal genişliğinin artması yakıt pili performansındaki artışı beraberinde getirmiştir.



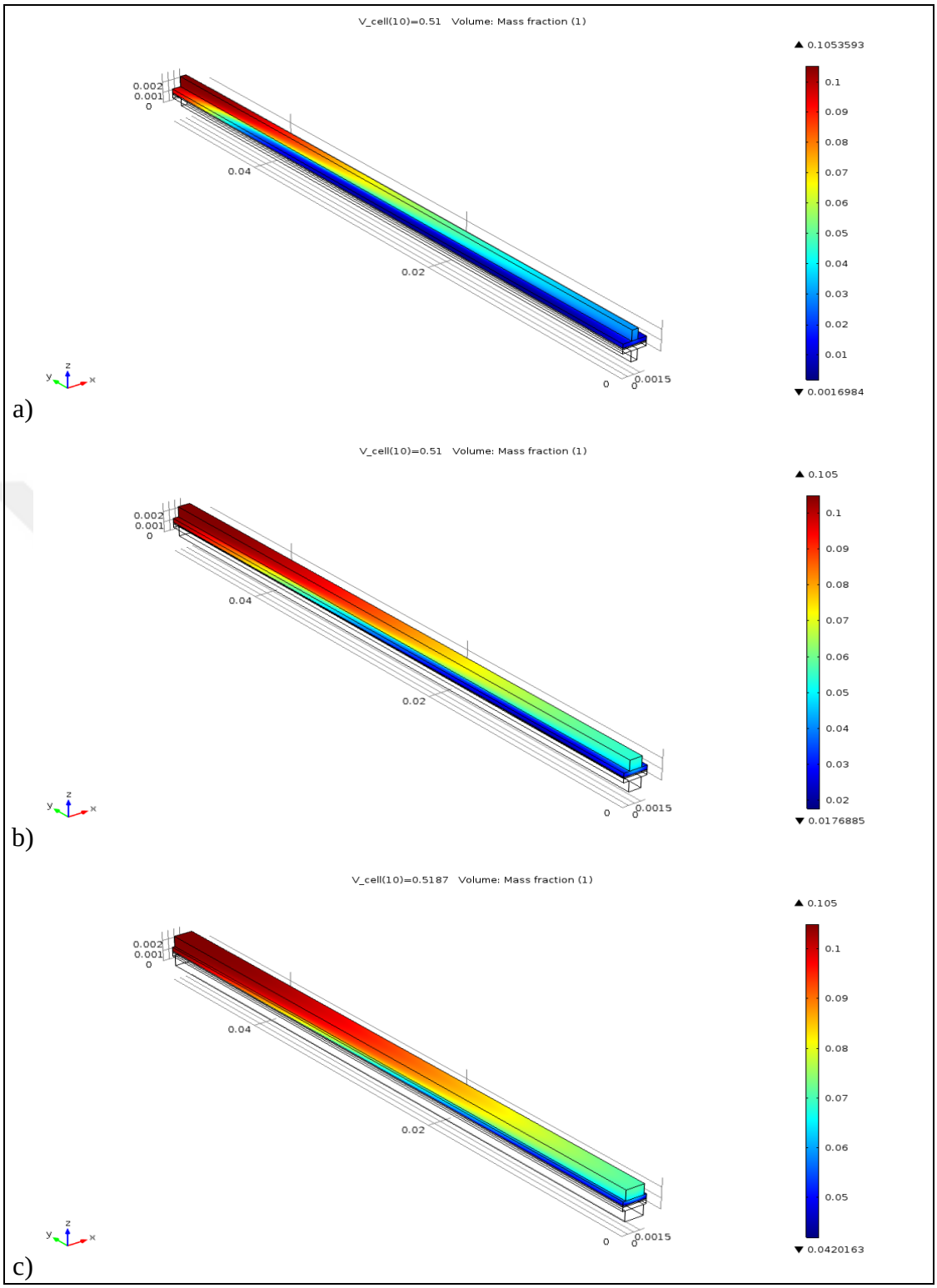
Şekil 5. 16. Kanal genişliğine bağlı performans (Mavi: 1 mm, Turuncu: 1,5 mm, Gri: 0,5 mm)

Şekil 5.17 de sırasıyla 0,5, 1, 1,5 mm kanal genişliklerine sahip yakıt pillerine ait hidrojenin kütlece dağılım yüzdesi verilmiştir. Hidrojen dağılımlarına bakıldığında en yüksek hidrojen kullanımı 0,5 mm genişliğindeki kanallara sahip yakıt pilinde gerçekleşmiştir.

Şekil 5.18 de verilen oksijen dağılımlarına bakıldığında da aynı hidrojen kullanımı gibi oksijen dağılımının da en yüksek 0,5 mm'lik yakıt pilinde gerçekleştiği görülmektedir. Bu verilere paralel olarak reaksiyon sonucu oluşan su miktarı yine en yüksek 0,5 mm'lik kanal genişliğine sahip yakıt pilinde görülmektedir.



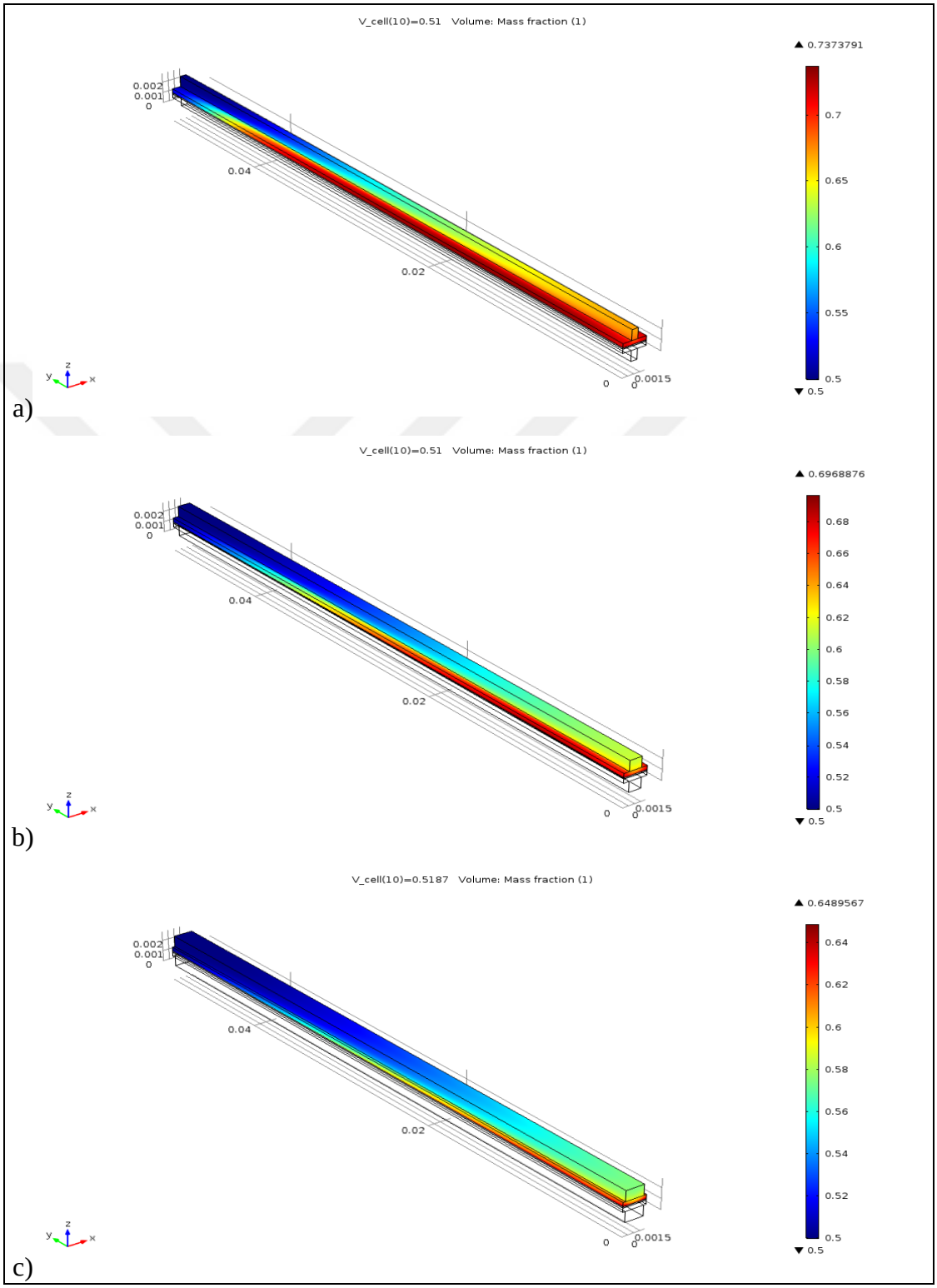
Şekil 5. 17. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)



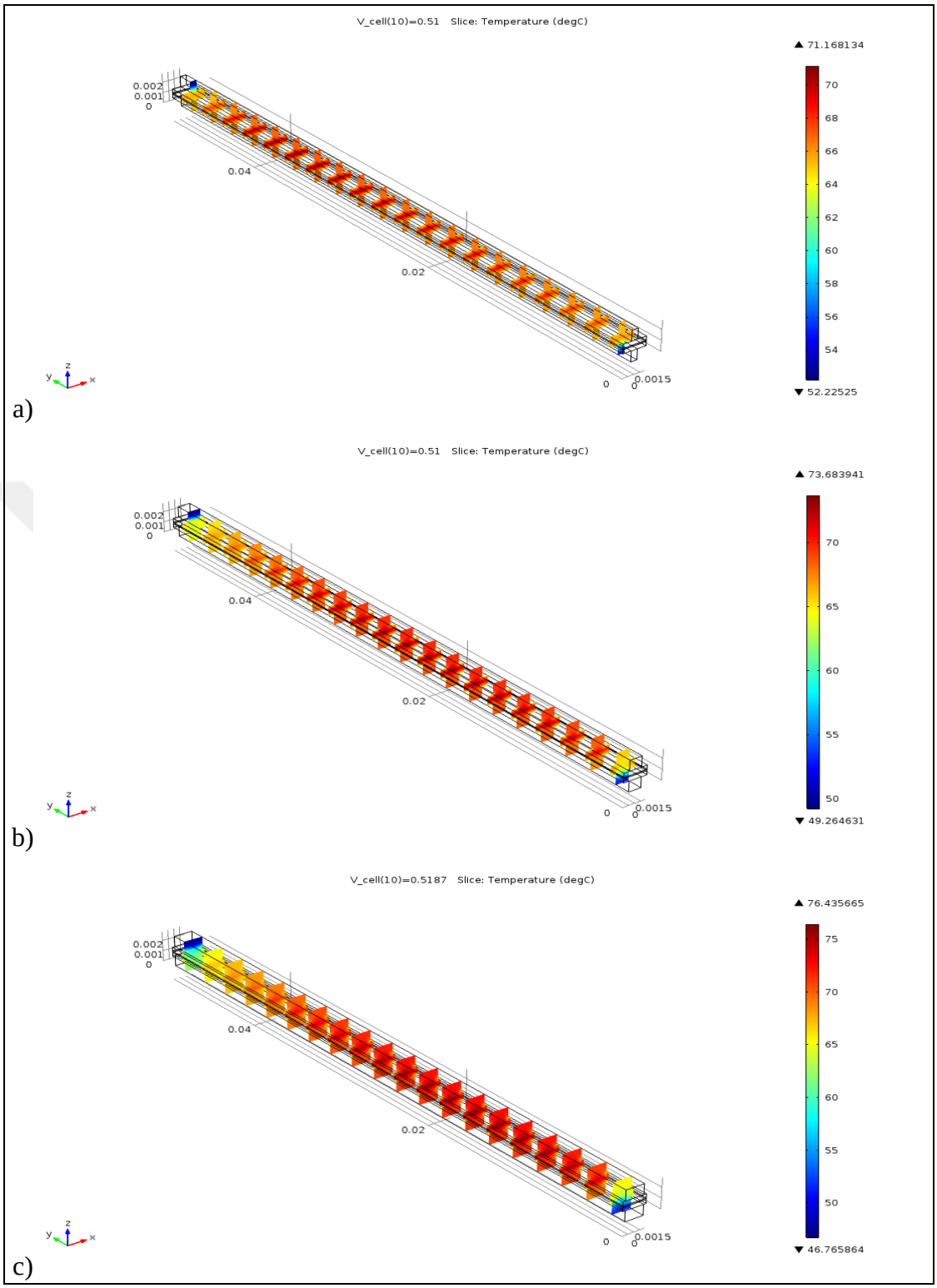
Şekil 5. 18. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)

Su miktarının kütlece dağılım yüzdesi Şekil 5.19 da verilmiştir. Yalnızca türlerin kütlece dağılımlarına bakarak yakıt pili performanındaki artışı açıklamak mümkün

olmamaktadır. Bu sebepten Şekil 5.20 de gösterilen sıcaklık dağılımları ile Şekil 5.21 de membran üzerindeki akım yoğunluk dağılımlarına bakılmalıdır.



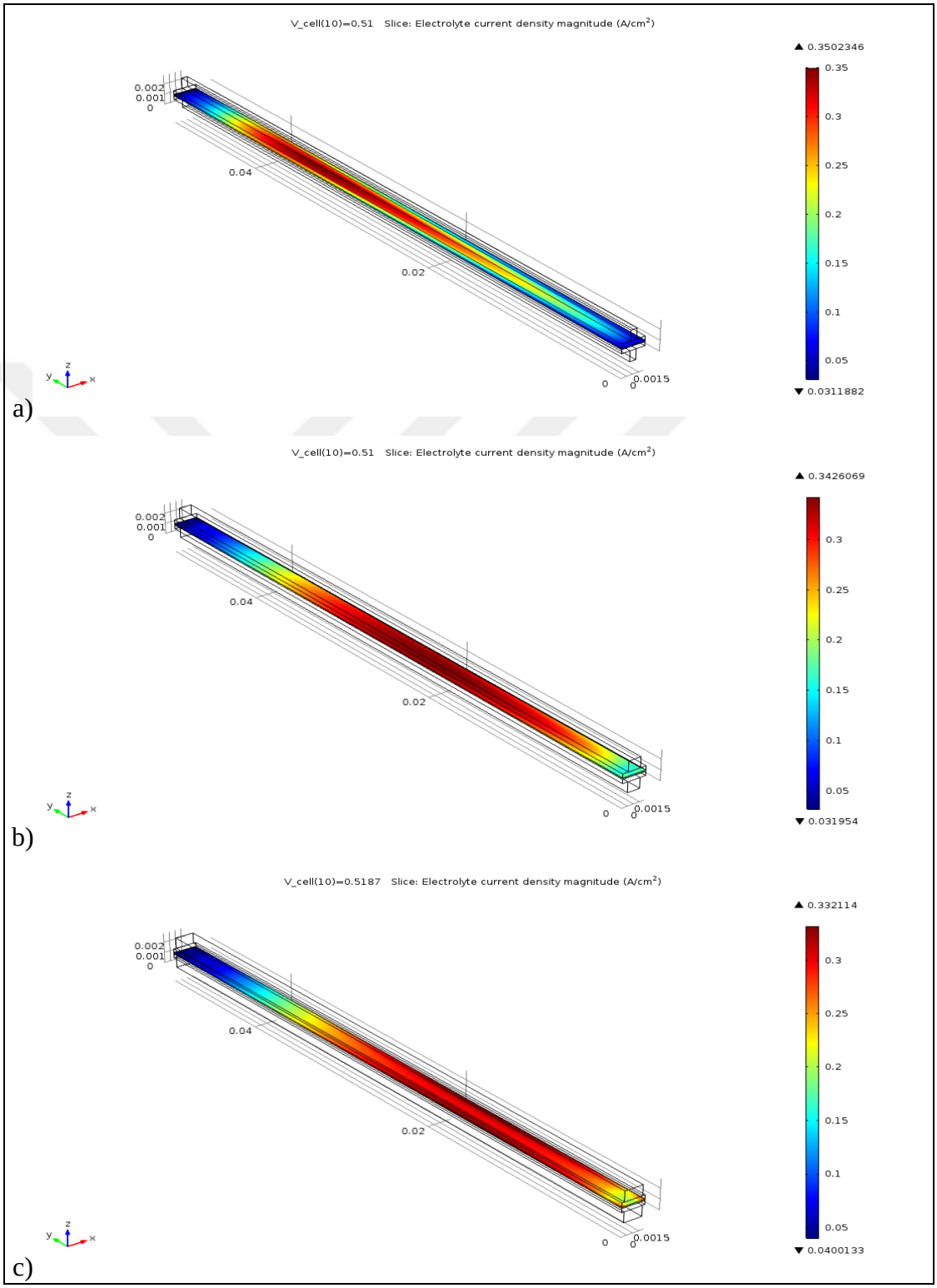
Şekil 5. 19. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)



Şekil 5. 20. Sıcaklık dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)

Bu grafiklere bakıldığında görülmektedir ki, kanalın dar olması sıcaklık ve akım yoğunluğunun düşük olması ve bu parametrelerin dağılımlarının oldukça dar bir

alanda gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Sıcaklık ve akım yoğunluğu arasında çok güçlü bir bağ bulunmaktadır.

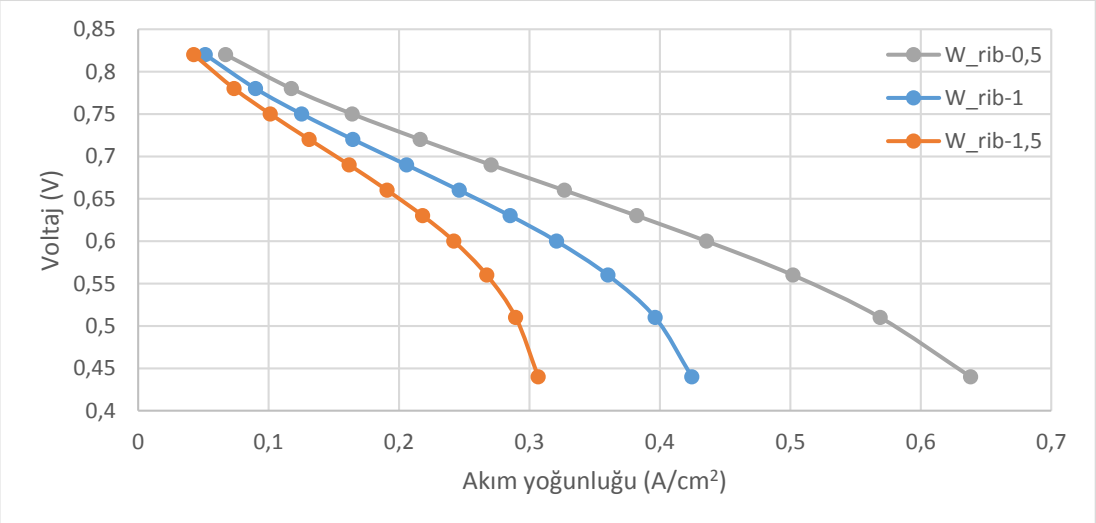


Şekil 5. 21. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)

Buna istinaden türlerin kütlece dağılımları performansın yüksek olması gerektiğini gösterse de, reaksiyon dar kanallarda oldukça dar bir alanda gerçekleşmesine, kanal genişledikçe de buna bağlı olarak reaksiyon alanının genişlemesi sebebiyle ortalama akım yoğunluğu dolayısıyla performansta artış görülmüştür.

5.3.2.6. Kanallar arası mesafe (destek genişliği)

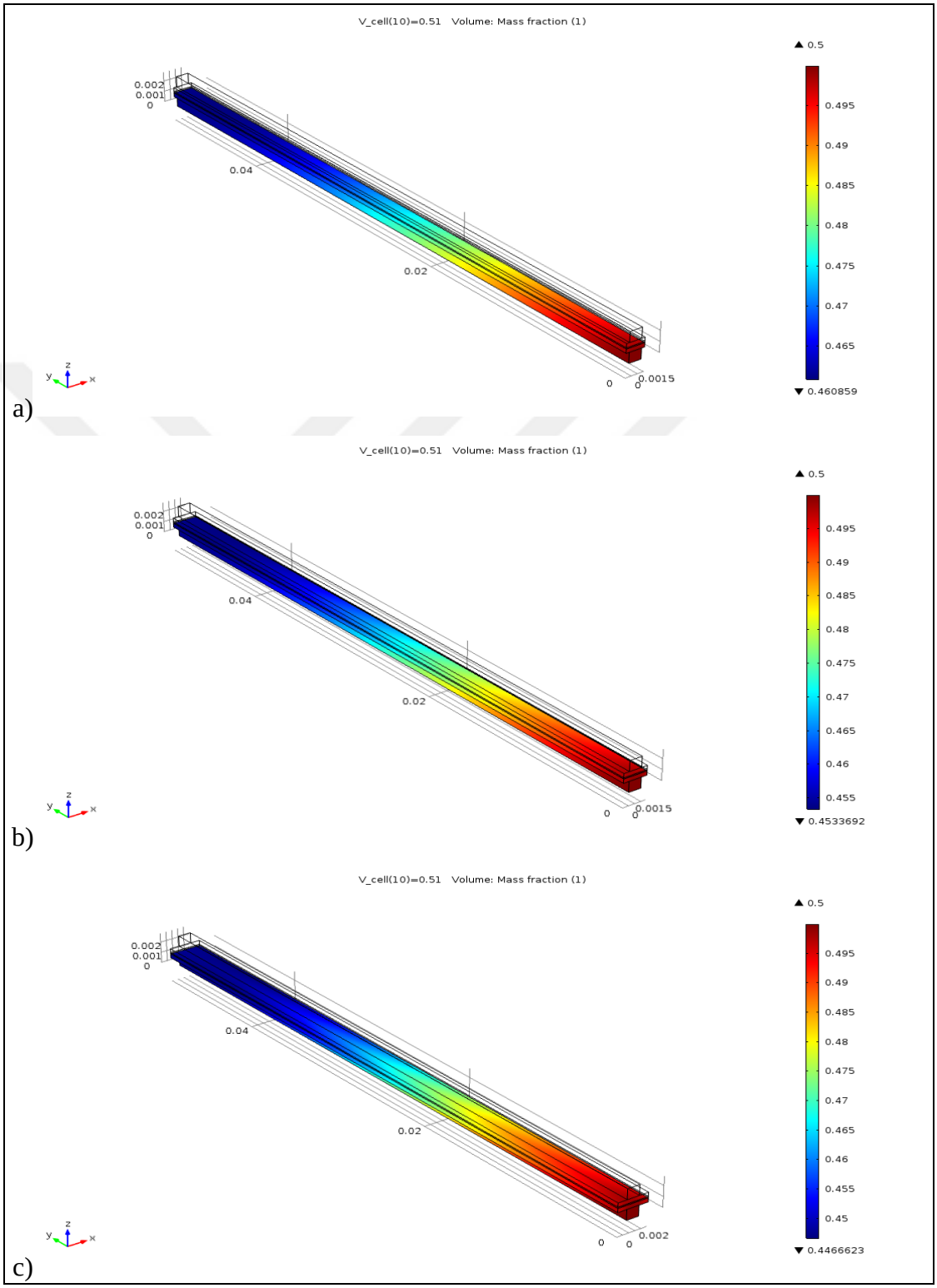
Kanallar arası mesafe yakıt pili performansını etkileyen bir parametredir. Tek hücre bir yakıt pili düşünüldüğünde, aktif alanın sabit kalmak koşulu ile kanallar arası mesafenin azaltılması aynı alana daha çok kanal sığdırılabileceğinden yakıt pili performansının artması beklenen bir durumdur. Ancak Hazırlanan model tek kanallı bir yakıt piline ait olduğundan kanallar arası mesafenin performansa etkisi araştırılması gerek bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Bununla birlikte tek kanalda, kanallar arası mesafeden bahsetmete açıklanması gereken bir durumdur. Bu parametre tek hücreli bir yakıt pili düşünüldüğünde iki kanal arasında kalan mesafenin yarısı olarak hesap edilmiştir. Buna istinaden Şekil 5.22 de kanallar arası mesafe olarak 0,5, 1, 1,5 mm alınarak hazırlanan modellerin performansı gösterilmiştir. Performans grafiğine bakıldığında kanallar arası mesafenin düşmesi performans üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.



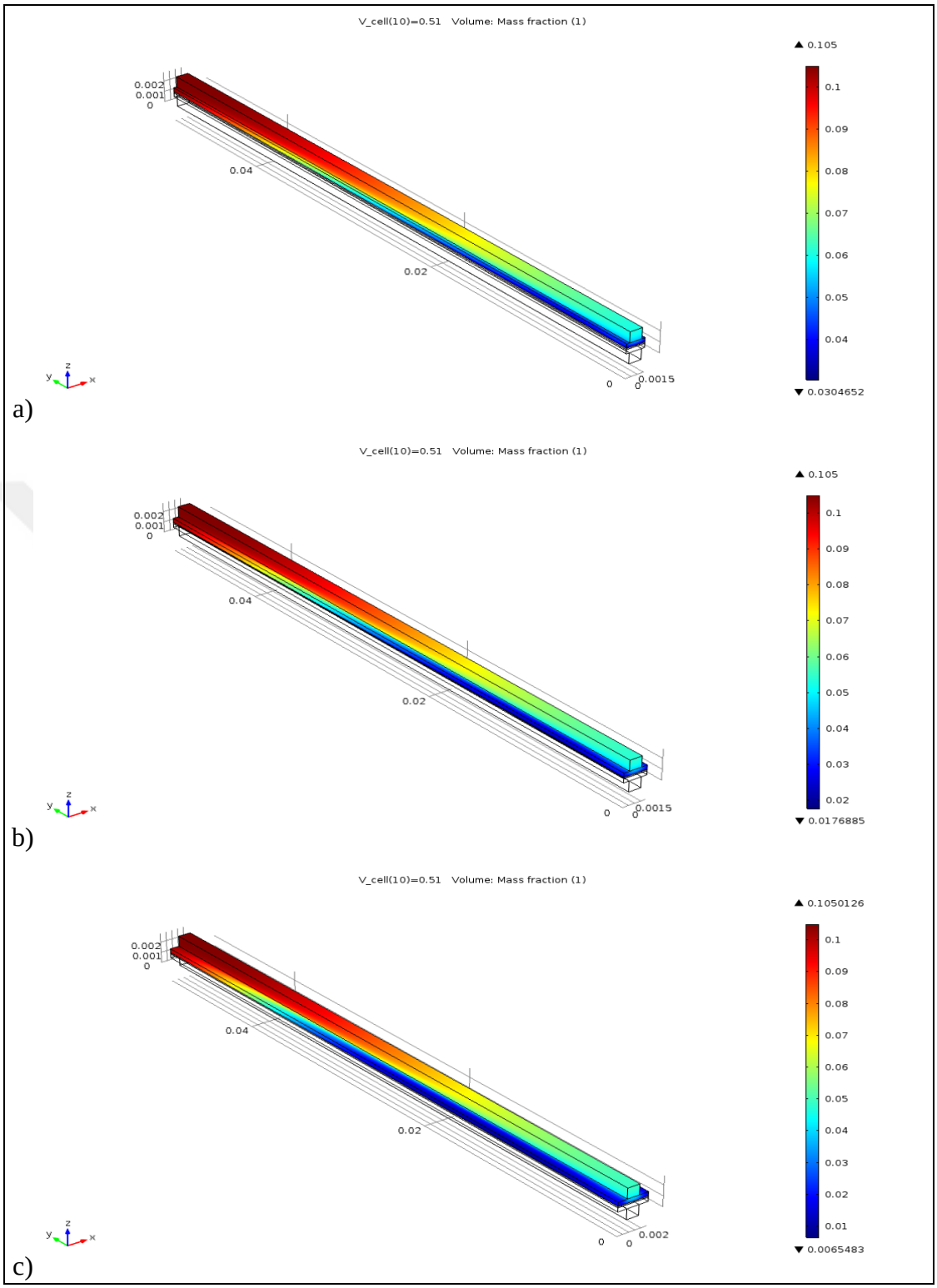
Şekil 5. 22. Kanal genişliğine bağlı performans (Mavi: 1 mm, Turuncu: 1,5 mm, Gri: 0,5 mm)

Şekil 5.26 da yakıt pili sıcaklık dağılımları ve Şekil 5.27 de ise akım yoğunlukları dağılımı verilmiştir. Burada elde edilen bütün sonuçlar kanal genişliğindeki durum ile

aynıdır. Reaksiyon alanı ile kanal genişliği arasındaki oran yakıt pili performansını doğrudan etkilemiştir.



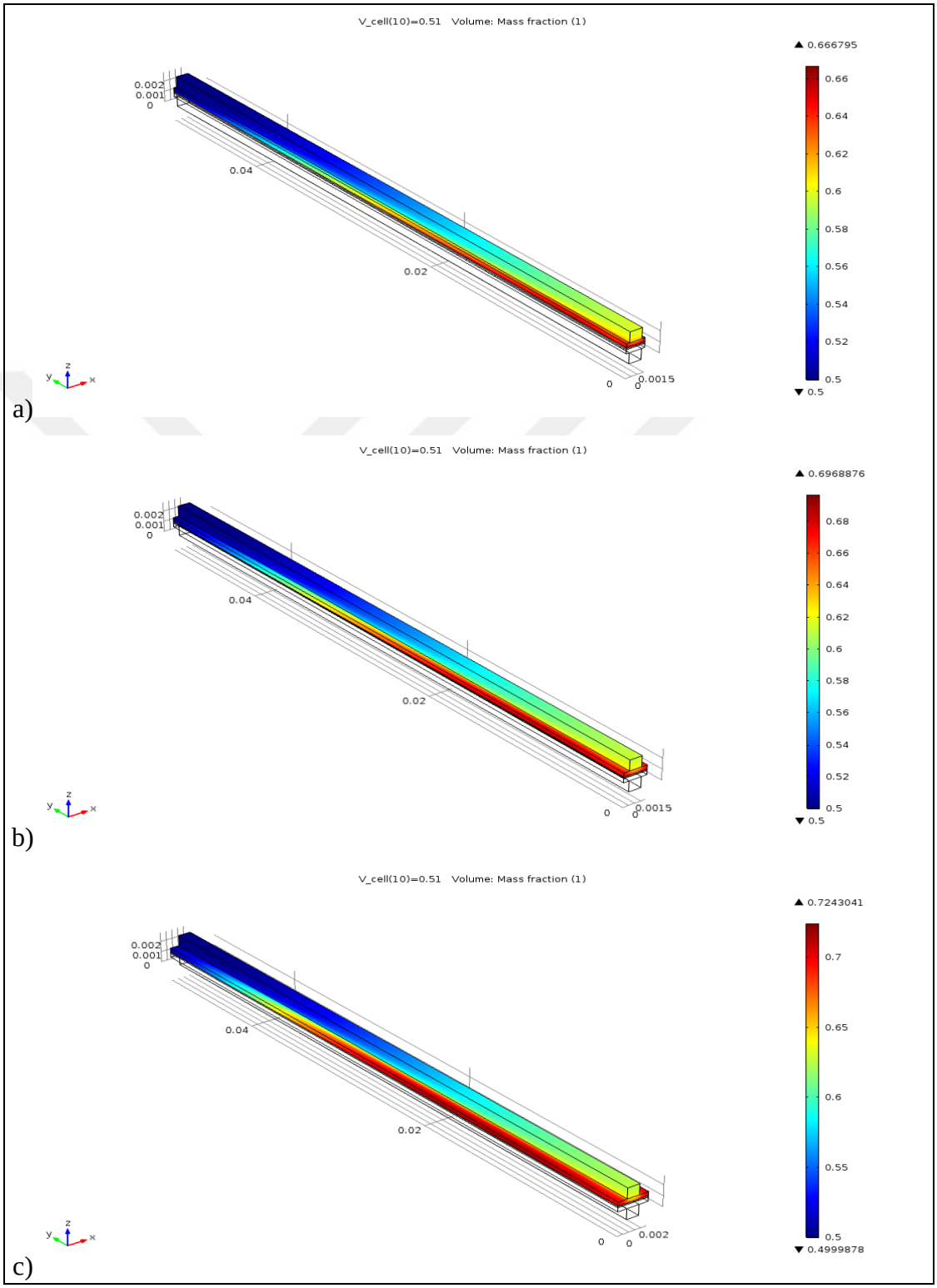
Şekil 5. 23. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)



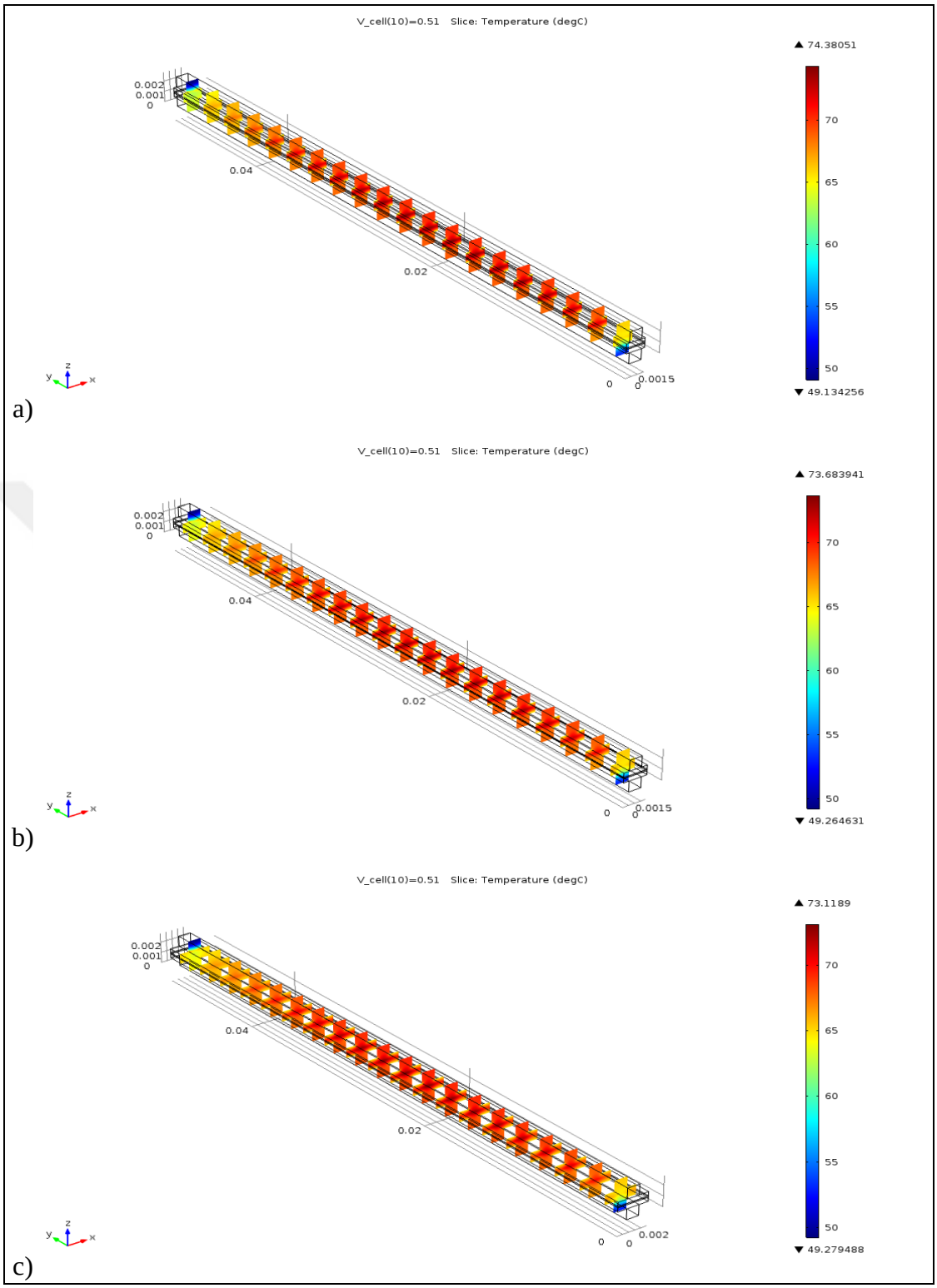
Şekil 5. 24. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)

Şekil 5.23 de sırasıyla kanallar arası mesafesi 0,5, 1 ve 1,5 mm olan yakıt pillerine ait kütlece hidrojen yüzdesi dağılımları verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi en

yüksek hidrojen tüketimi kanallar arası mesafesi 1,5 mm olan yakıt pilinde görülmektedir.



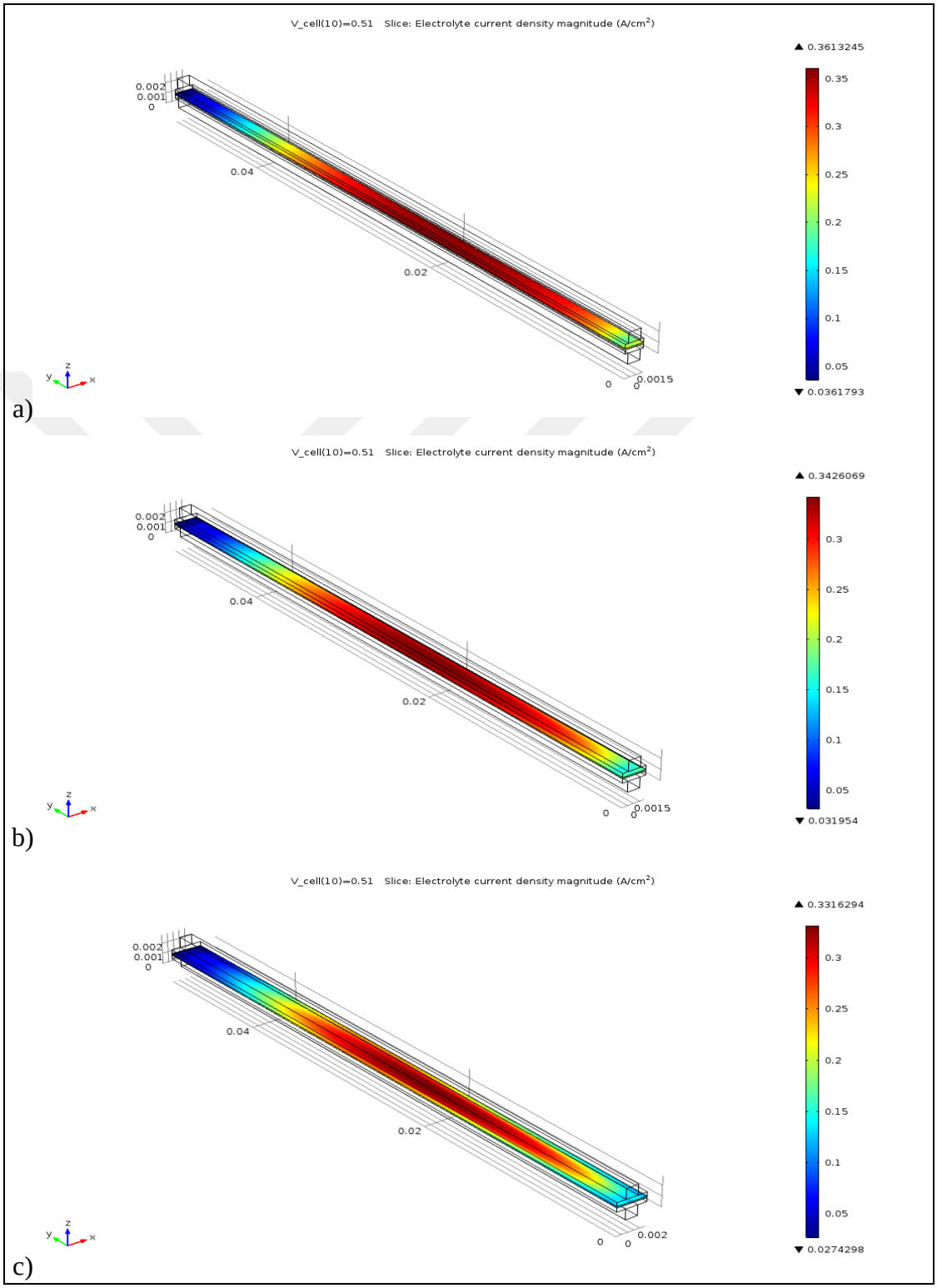
Şekil 5. 25. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)



Şekil 5. 26. Sıcaklık dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)

Aynı durum Şekil 5.24 verilen kütlece oksijenin yüzde dağılımı içinde geçerlidir. Oksijen dağılımına bağlı olarak yakıt pili içerisindeki katot tarafı kütlece suyun yüzde

dağılımları Şekil 5.25 de verilmiştir. Burada tıpkı kanal genişliği parametresinde olduğu gibi yakıt pilindeki sıcaklık ve akım yoğunluğu dağılımına da bakmak gerekir.

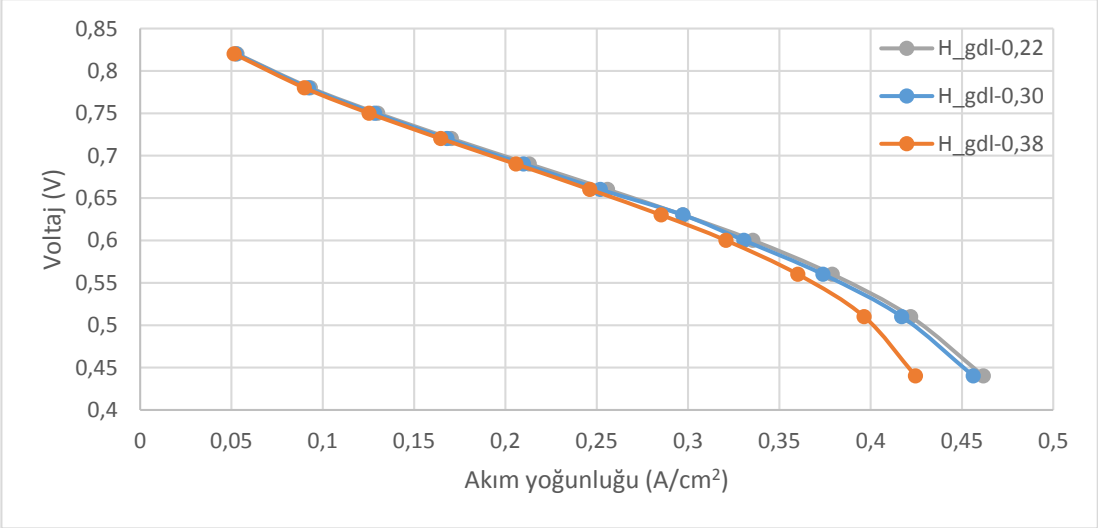


Şekil 5. 27. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,5 mm, b: 1 mm, c: 1,5 mm)

Şekil 5.26 da yakıt pili sıcaklık dağılımları ve Şekil 5.27 de ise akım yoğunlukları dağılımı verilmiştir. Burada elde edilen bütün sonuçlar kanal genişliğindeki durum ile aynıdır. Reaksiyon alanı ile kanal genişliği arasındaki oran yakıt pili performansını doğrudan etkilemiştir.

5.3.2.7. Gaz difüzyon tabakası kalınlığı

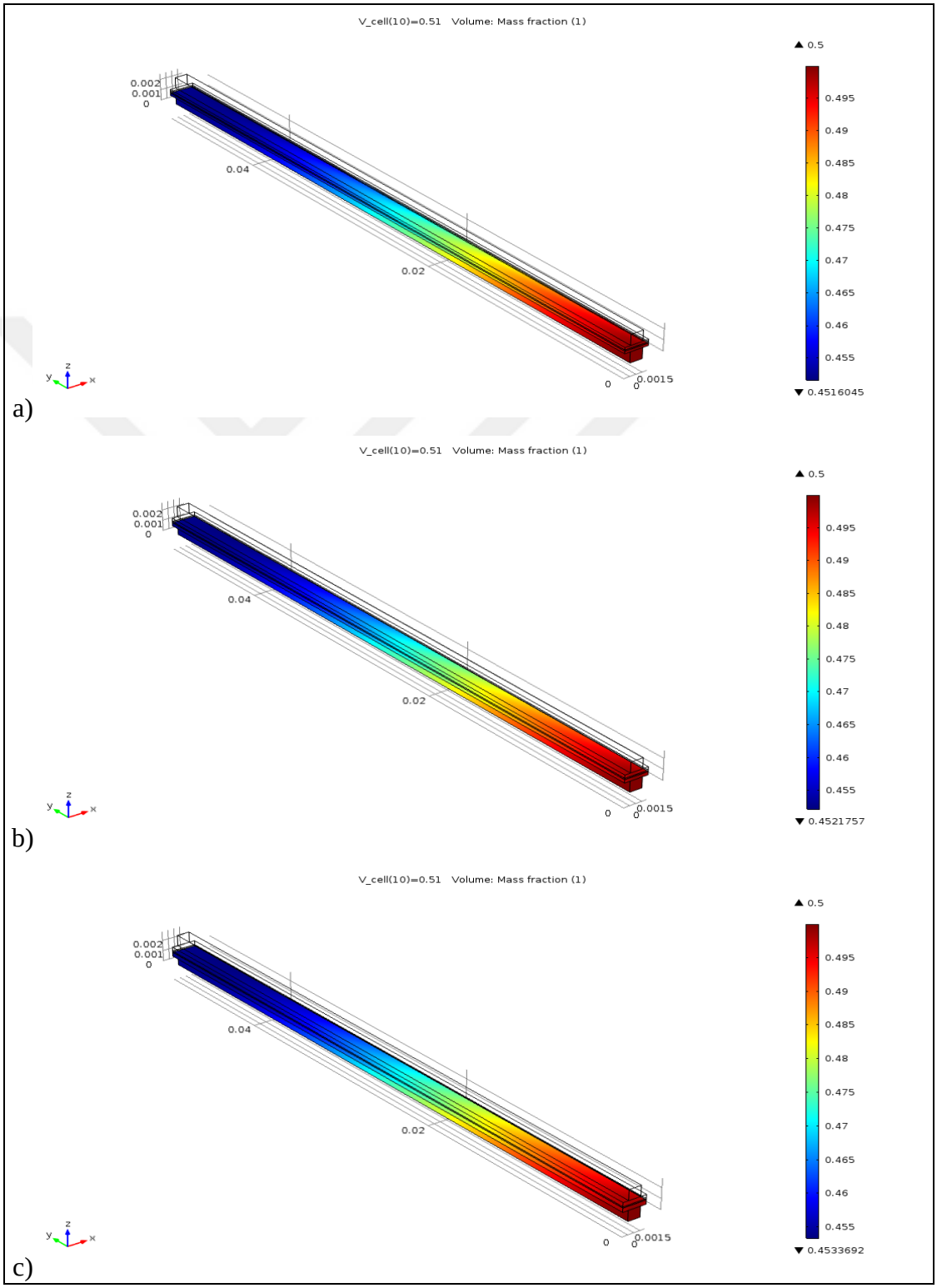
Gaz difüzyon tabakası (GDT) kalınlığı özellikle farklı firmaların ürettiği gaz difüzyon tabakalarının kullanıldığı yakıt pilleri için bilinmesi gerekli olan bir parametrededir. Günümüz de birçok farklı gaz difüzyon tabakası üretilmektedir. Farklı gaz difüzyon parametrelerinin kalınlıkları, poroziteleri gibi çeşitli farklı özellikleri bulunmaktadır. Bu parametre incelenirken diğer bütün parametreler sabit tutularak yalnızca kalınlık parametresi değiştirilerek bu durumun performansa etkisi incelenmiştir. Bu sebepten ticari olan 3 gaz difüzyon tabakasının kalınlığı baz alınarak analiz koşturulmuştur. Bu bilgilere istinaden yapılan analizlerin sonucunda elde edilen performans grafikleri Şekil 5.28 de verilmiştir. Şekil 5.28 de görüldüğü gibi gaz difüzyon tabakasının kalınlığı azaldıkça performansın arttığı görülmektedir.



Şekil 5. 28. Gaz difüzyon tabakası kalınlığına bağlı performans (Mavi: 0,300 mm, Turuncu: 0,380 mm, Gri: 0,220 mm)

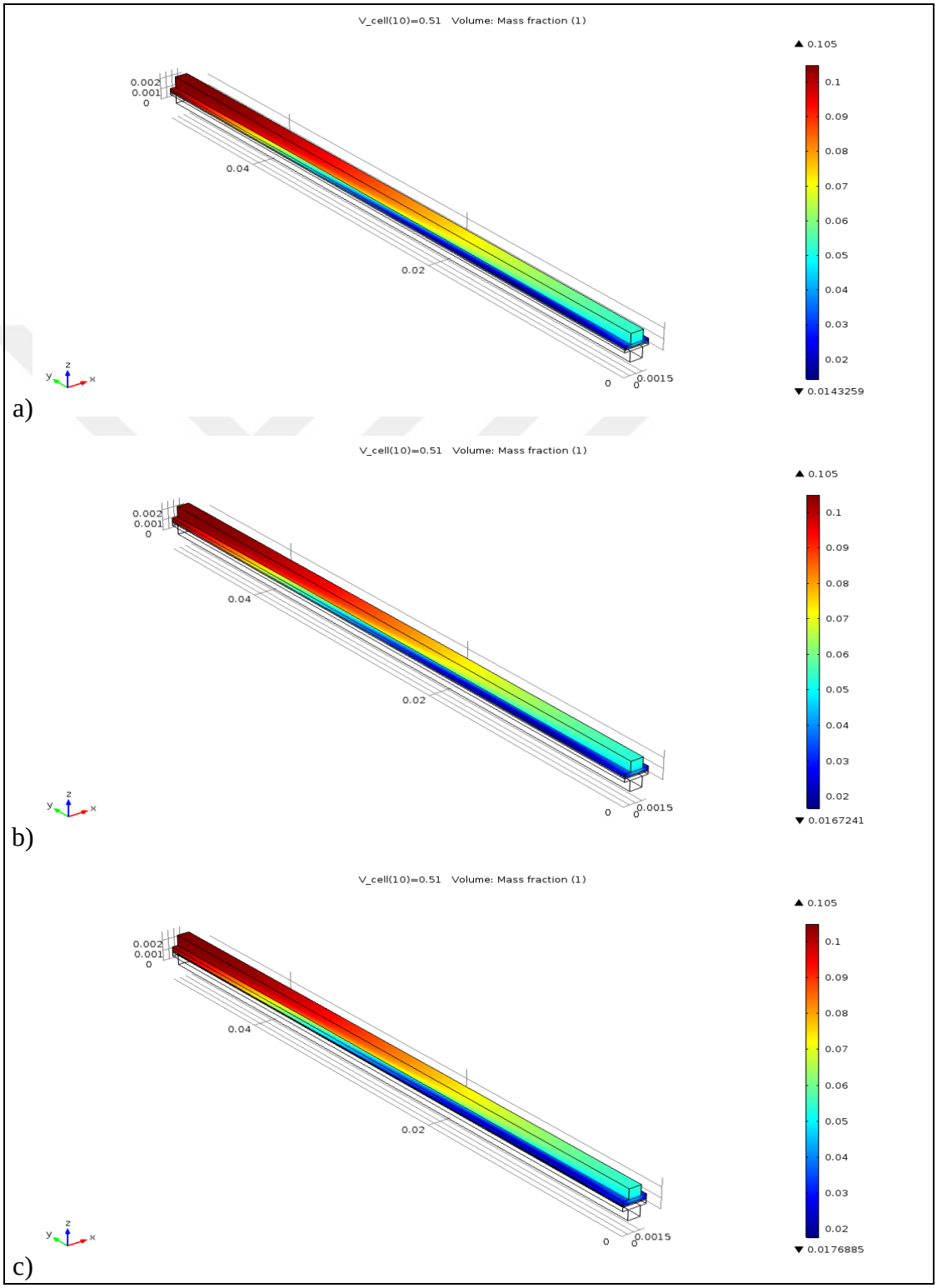
Görüldüğü gibi seçilen değerler 0,08 mm aralıklarla seçilmiştir. Burada elde edilen önemli bir buldu şudur ki, kalınlıktaki azalma bir yere kadar performans artışını sağlayabilmiştir. Özellikle 0,300 ile 0,220 mm kalınlıklardaki GDTlerin performansının oldukça yakın olması ancak 0,380 ile 0,300 mm kalınlığındaki

GDTlerin performansının nispeten daha uzak olması gaz difüzyon tabakası kalınlığının azaltılmasının performans üzerinde etkisinin bir noktada sınırlanacağını göstermektedir.



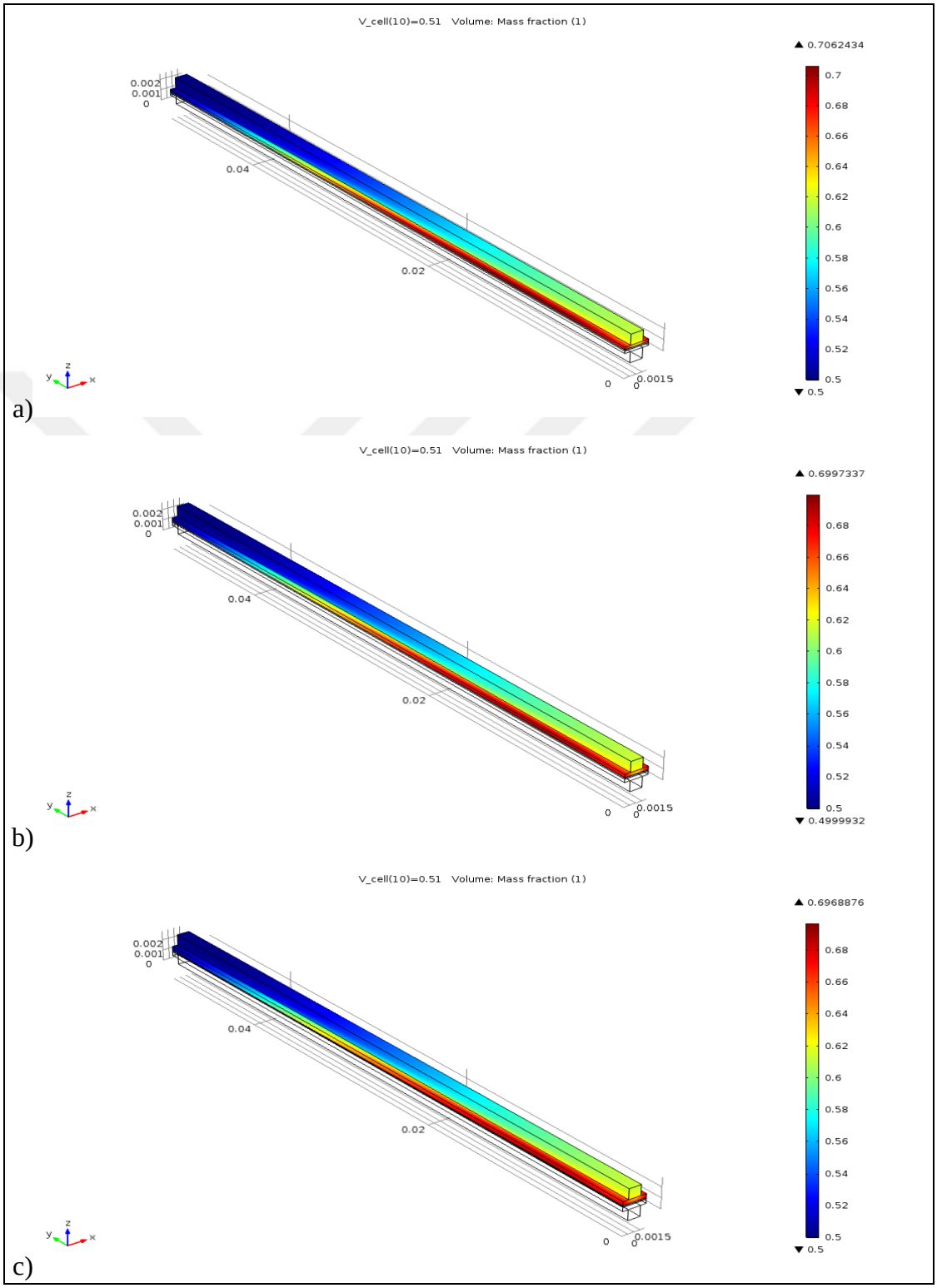
Şekil 5. 29. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,220 mm, b: 0,300 mm, c: 0,380 mm)

Şekil 5.29 da kütlece hidrojen yüzdeleri dağılımı verilmiştir. Hidrojen kullanımına bakıldığında çok küçük farklar olduğu görülmektedir. Ancak oksijen kullanımına bakıldığında bu farkın biraz daha büyük olduğu görülmektedir.



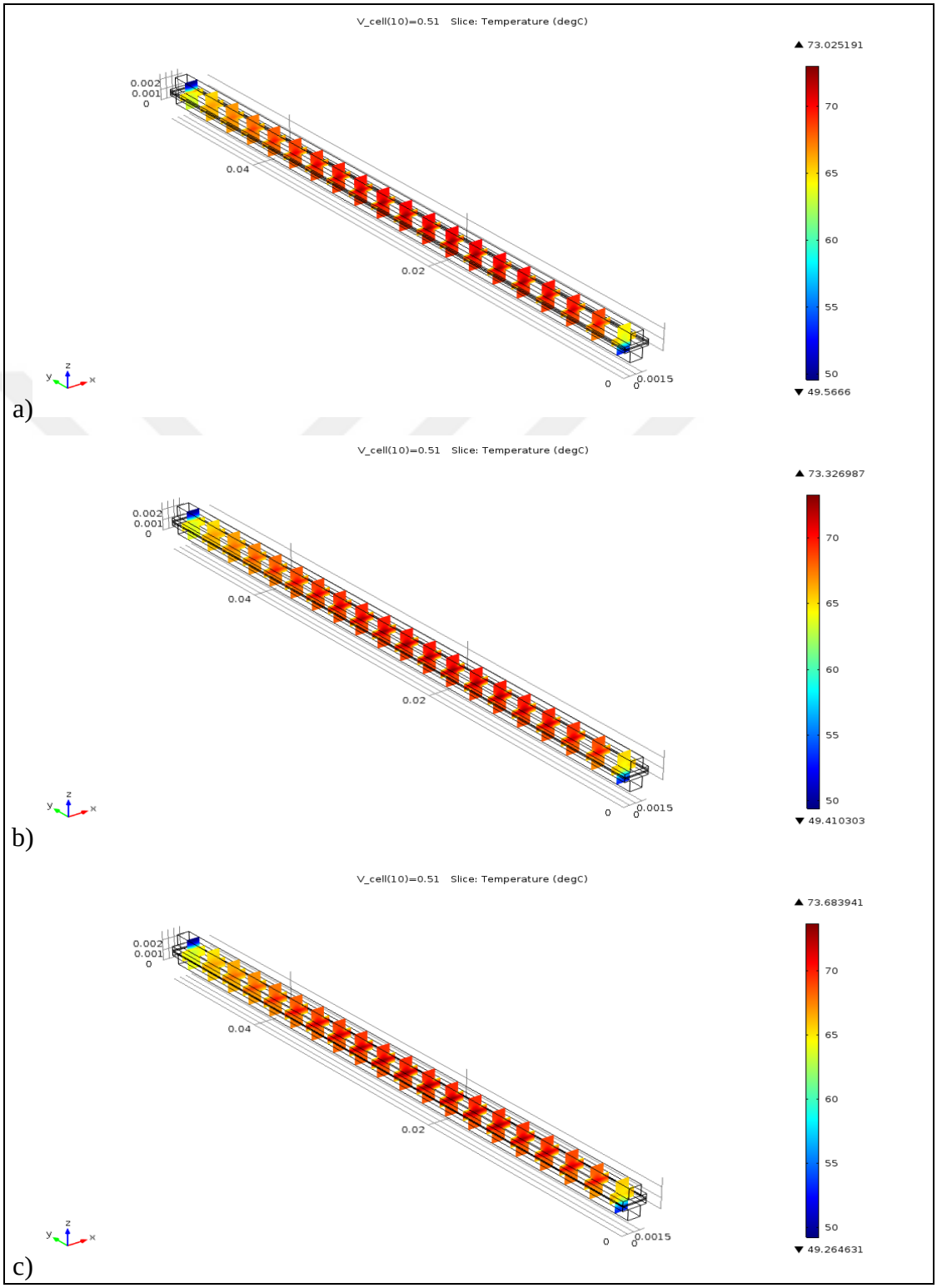
Şekil 5. 30. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,220 mm, b: 0,300 mm, c: 0,380 mm)

Buna bağlı su oluşumlarıda reaksiyon şartlarına göre tutarlıdır. Şekil 5.30 da kütlece oksijen yüzdesi dağılımları, Şekil 5.31 de ise katot tarafı kütlece su yüzdesi verilmiştir.



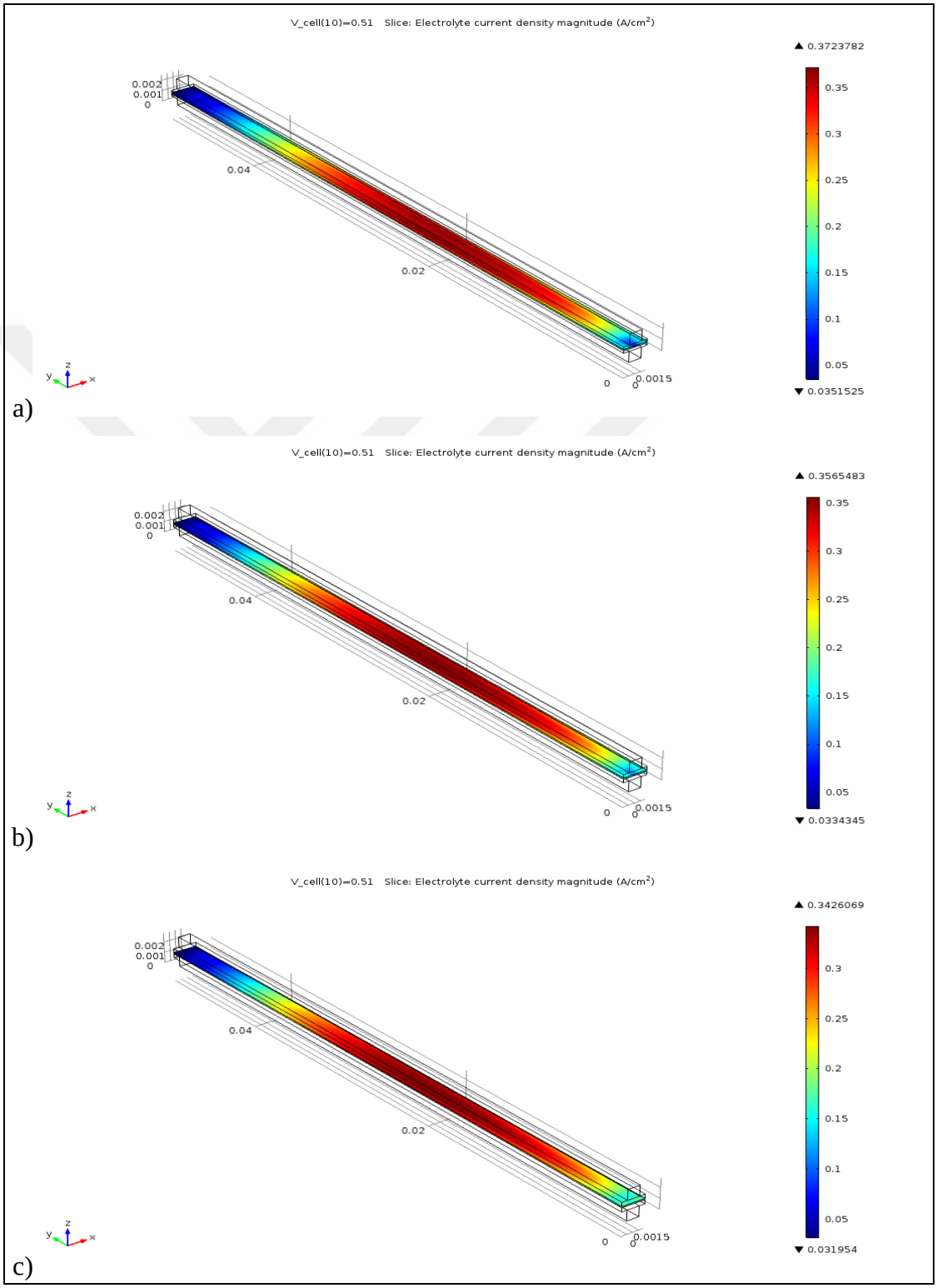
Şekil 5. 31. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,220 mm, b: 0,300 mm, c: 0,380 mm)

Yakıt pili sıcaklıklarına bakıldığında, her 3 tip arasındaki sıcaklık farkı oldukça düşüktür. Sıcaklık dağılımına ait sonuçlar Şekil 5.32 de verilmiştir.



Şekil 5. 32. Sıcaklık dağılımı (a: 0,220 mm, b: 0,300 mm, c: 0,380 mm)

Sıcaklık farklarındaki bu küçük farklar yakıt ve oksidantın kullanım oranlarıyla tam ters bir karakter izlemektedir. Ancak bu durum türlerin kullanımının daha baskın olarak yakıt pili performansına etki ettiğini göstermiştir.



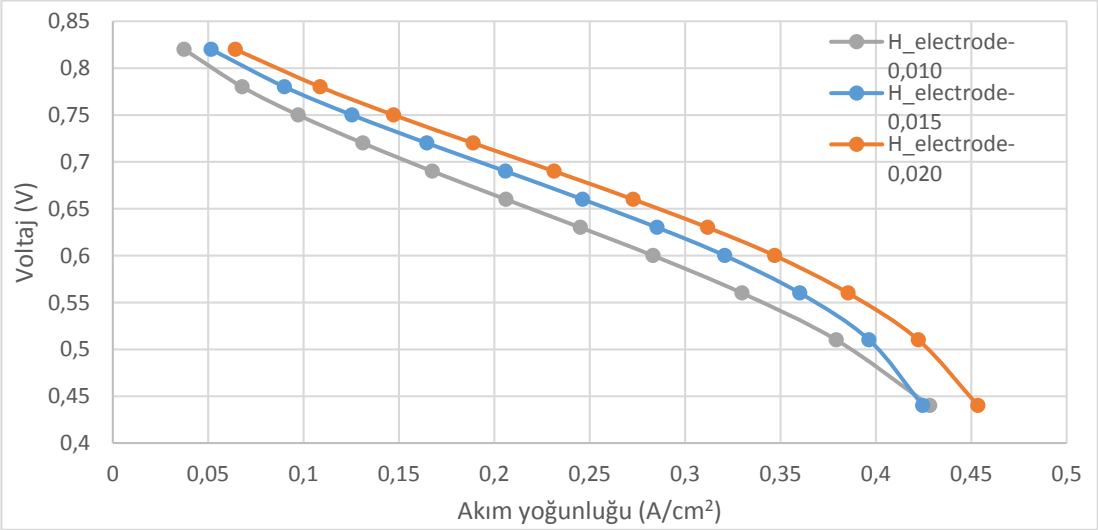
Şekil 5. 33. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,220 mm, b: 0,300 mm, c: 0,380 mm)

Bu durum akım yoğunluğunun membran üzerindeki dağılımı incelendiğinde net olarak görülmektedir.

Akım yoğunluğunun membran üzerindeki dağılımını gösteren sonuçlar Şekil 5.33 de verilmiştir. Bu nokta da dikkat edilmesi gereken bir başka durum ise gaz difüzyon tabakasının elektriksel direncidir. Bilindiği üzere özellikleri aynı olan malzemelerde kalınlık arttıkça malzeminin direnci de artmaktadır. Dolayısıyla üzerinden geçen akımla birlikte gaz difüzyon tabakası üzerinde harcanan güçte artmaktadır. Bu durumda ince GDTlerin performansının daha yüksek olması sebeplerinden biridir.

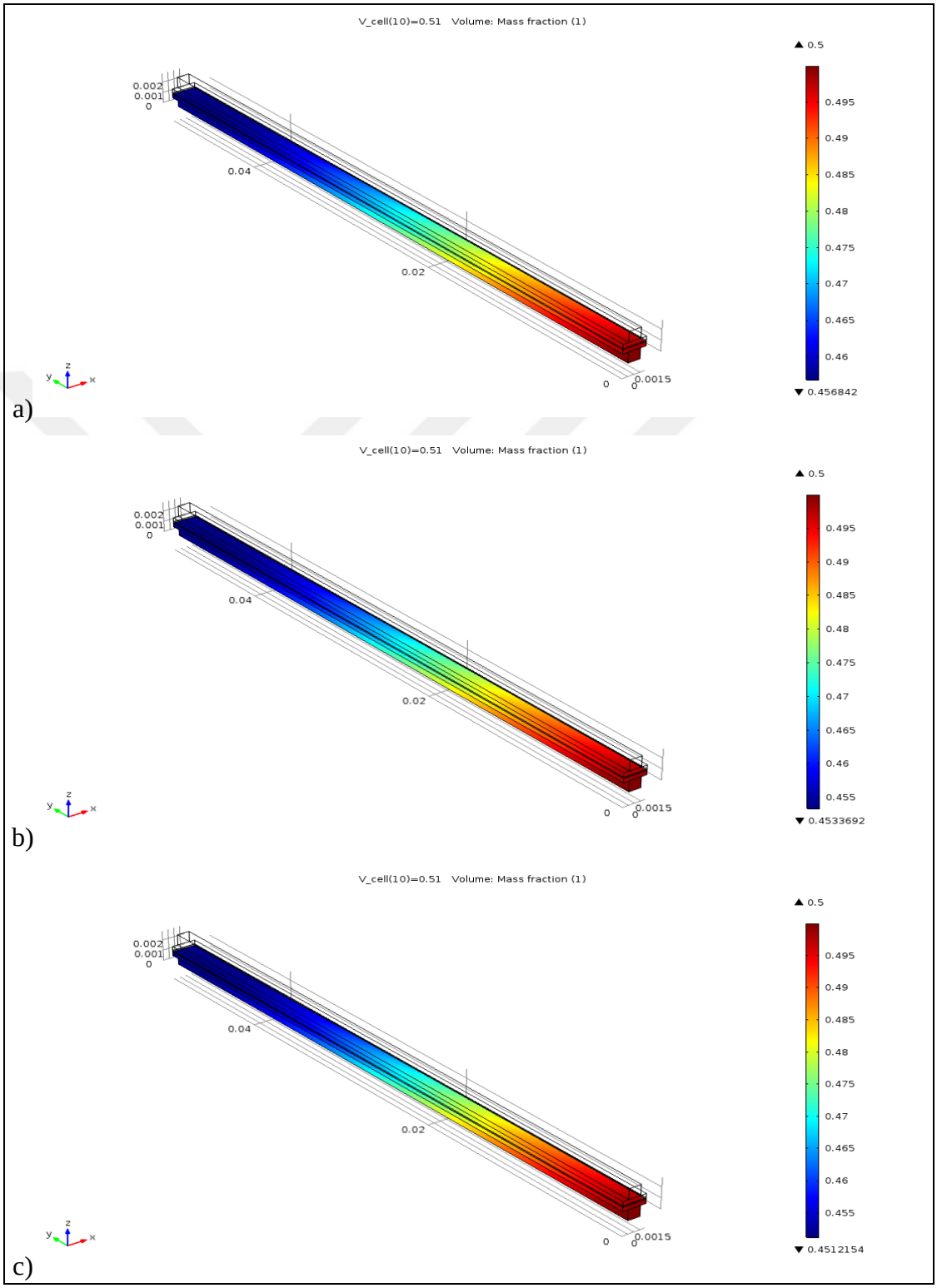
5.3.2.8. Katalizör tabakası kalınlığı

Katalizör tabakası yakıt pilinin kalbidir ve reaksiyonun gerçekleştiği alandır. Dolayısıyla katalizör tabakasının kalınlığındaki değişim yakıt pili performanını doğrudan etkilemektedir. Genellikle yakıt pillerinde katalizör tabakası kalınlığı yerine katalizör yüklemesinden bahsedilmektedir. Katalizör yüklemesi birim alanda ağırlıkça kullanılan katalizör miktarıdır. Homojen yapıda uygulanan katalizör yüklemesinin geometrik etkisi katalizör tabakası kalınlığının artışıdır. Daha önce anlatıldığı gibi, modelin kabulleri arasında malzemelerin homojen olması durumundan bahsedilmiştir. Dolayısıyla bu modelleme çalışmasında kullanılan katalizör miktarı, katalizör tabakasının kalınlığı ile ifade edilmiştir.



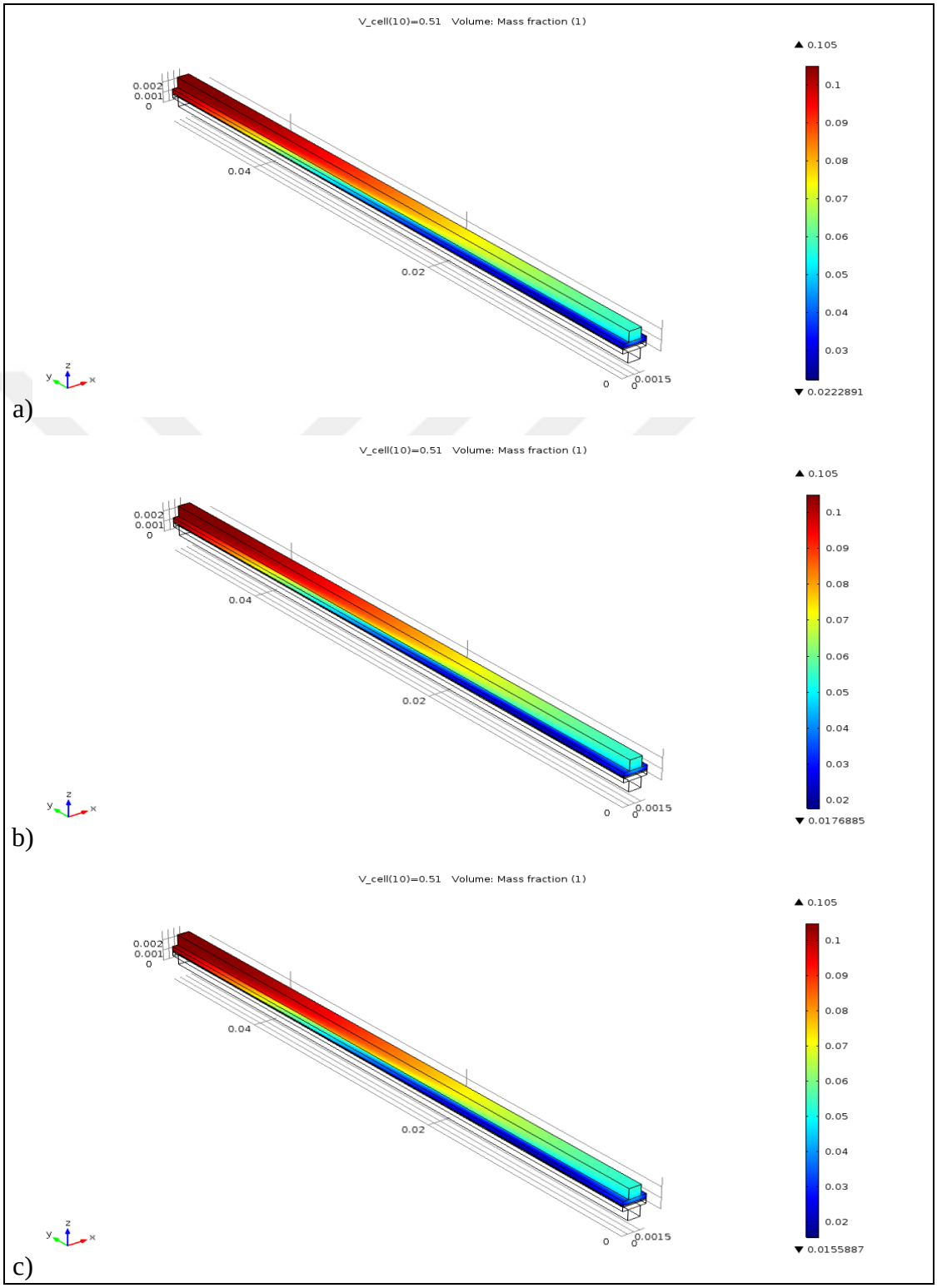
Şekil 5. 34. Katalizör tabakası kalınlığına bağlı performans (Mavi: 0,015 mm, Turuncu: 0,020 mm, Gri: 0,010 mm)

Katalizör tabakası kalınlığı anot ve katot için aynıdır. Şekil 5.34 de farklı katalizör tabakası kalınlıklarının yakıt pili performansı üzerindeki etkisi verilmiştir.



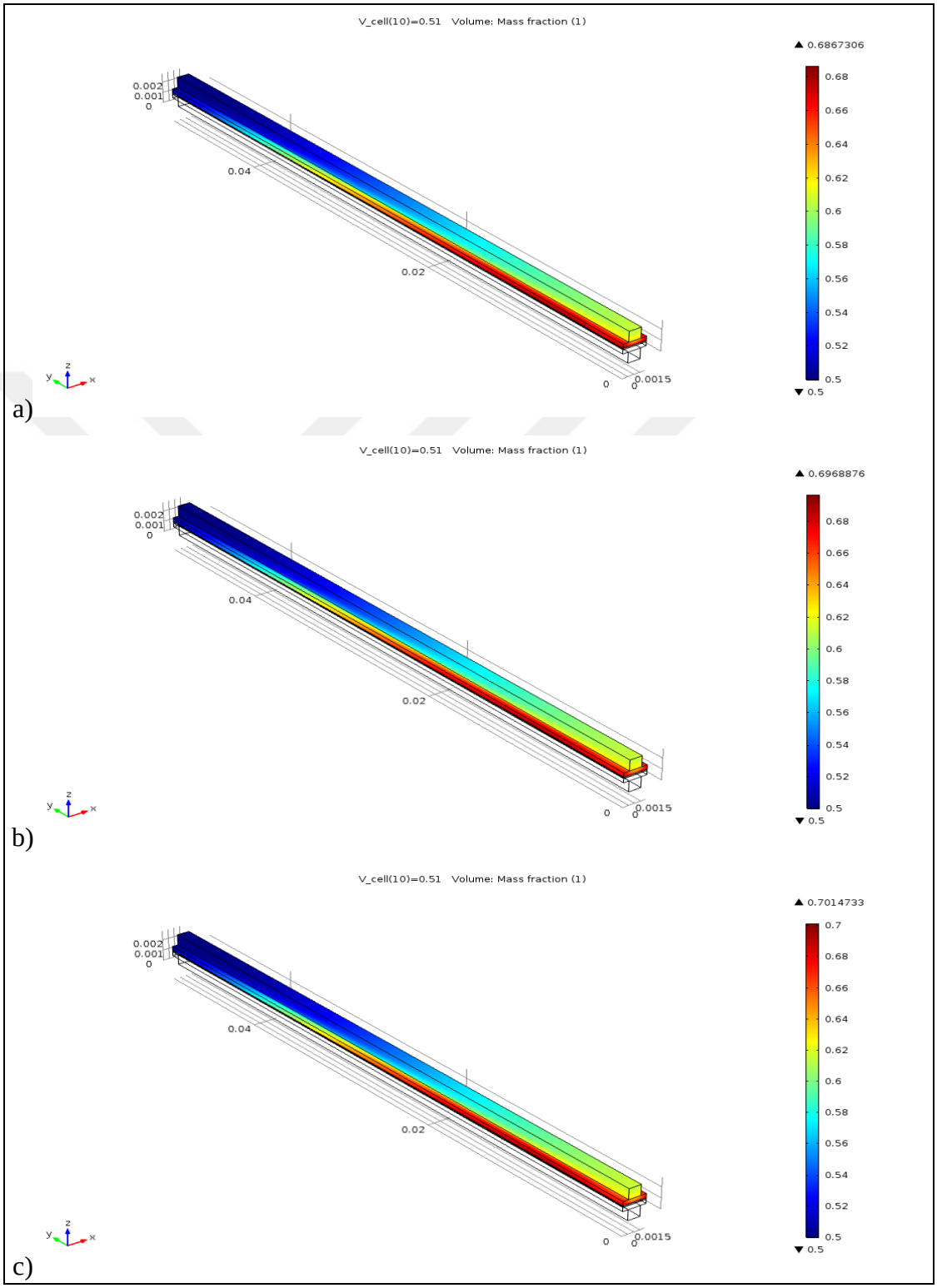
Şekil 5. 35. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,010 mm, b: 0,015 mm, c: 0,020 mm)

Performans eğrilerine bakıldığında katalizör tabakasının kalınlığı arttıkça yakıt pili performansı artmıştır. Şekil 5.35 de kütlece hidrojen yüzdesinin dağılımı verilmiştir.



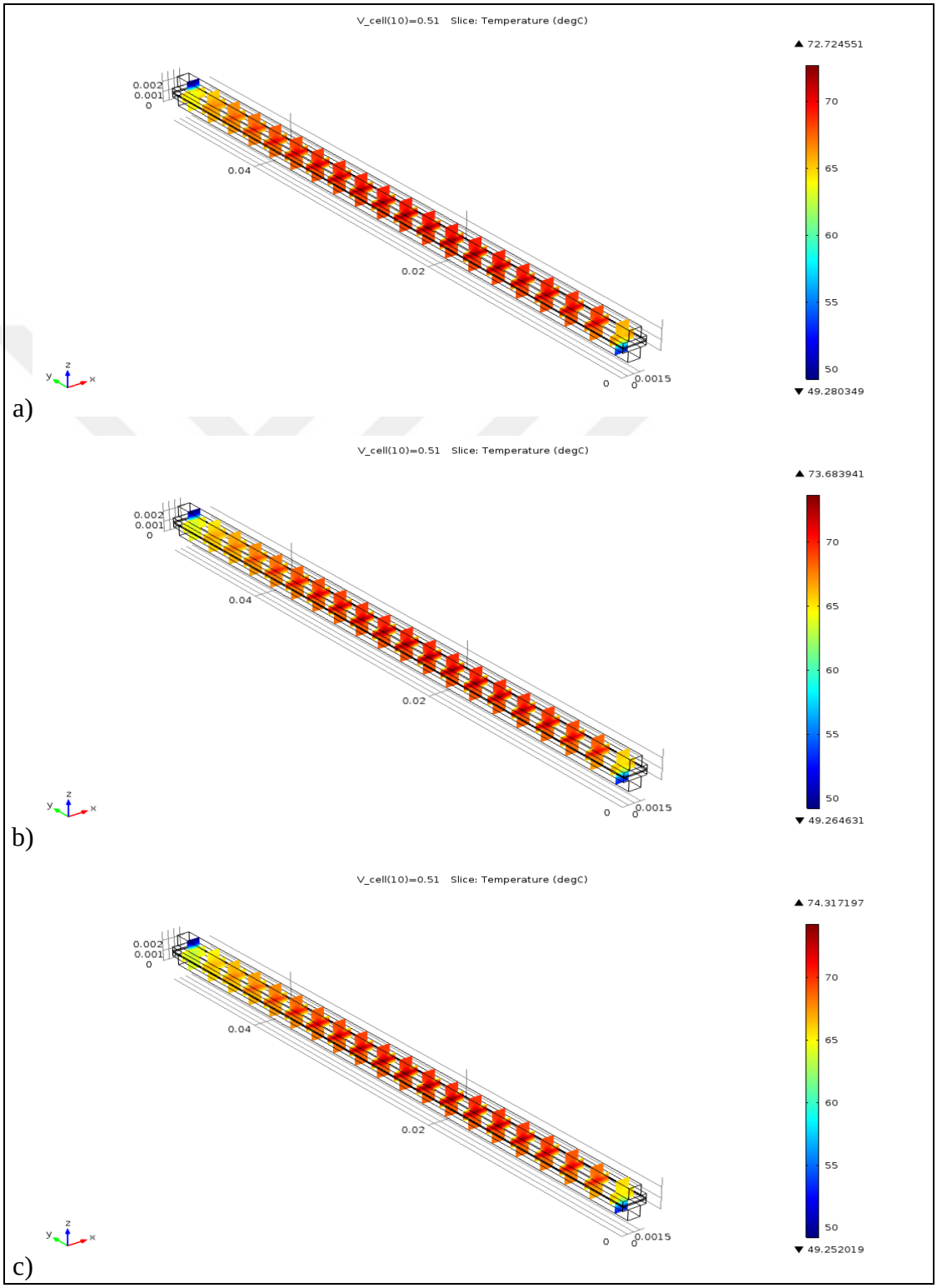
Şekil 5. 36. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,010 mm, b: 0,015 mm, c: 0,020 mm)

Hidrojen kullanımına bakıldığında en yüksek hidrojen tüketimi en yüksek katalizör yüklemesi kalınlığına sahip yakıt pili modelinde gerçekleşmiştir.



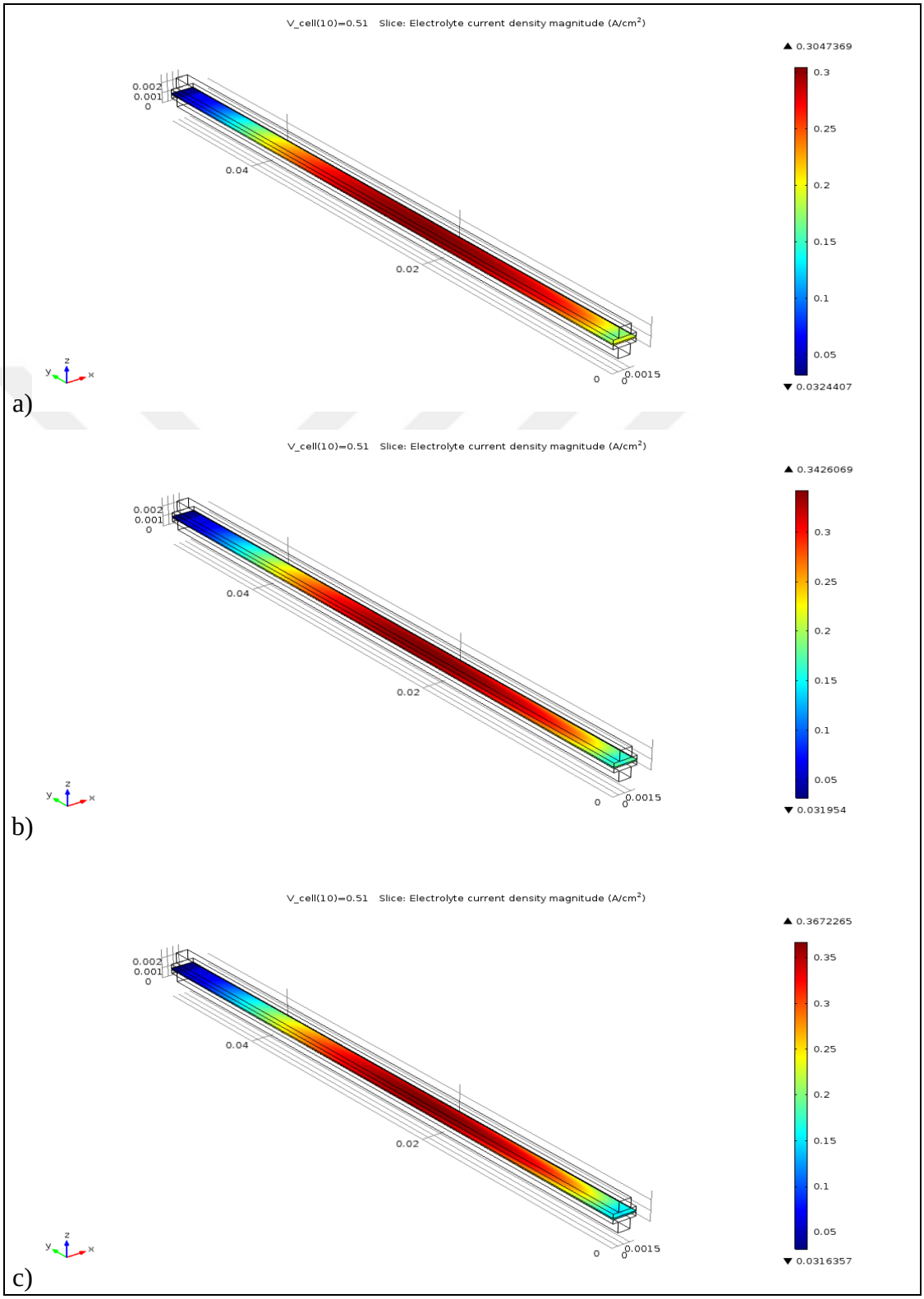
Şekil 5. 37. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,010 mm, b: 0,015mm, c: 0,020 mm)

Buna paralel olarak, Şekil 5.36 da verilen kütlece oksijen yüzdesi dağılımı da, değerlere bakıldığında katalizör kalınlığı yüksek olan yakıt pilinde oksijen tüketim miktarı daha fazladır.



Şekil 5. 38. Sıcaklık dağılımı (a: 0,010 mm, b: 0,015mm, c: 0,020 mm)

Reaksiyon ürünü olan su üretimine bakıldığında belirtilen sonuçlar doğrulanmaktadır. Katot tarafında var olan suyun kütlece yüzdelik dağılımı Şekil 5.37 de verilmiştir.



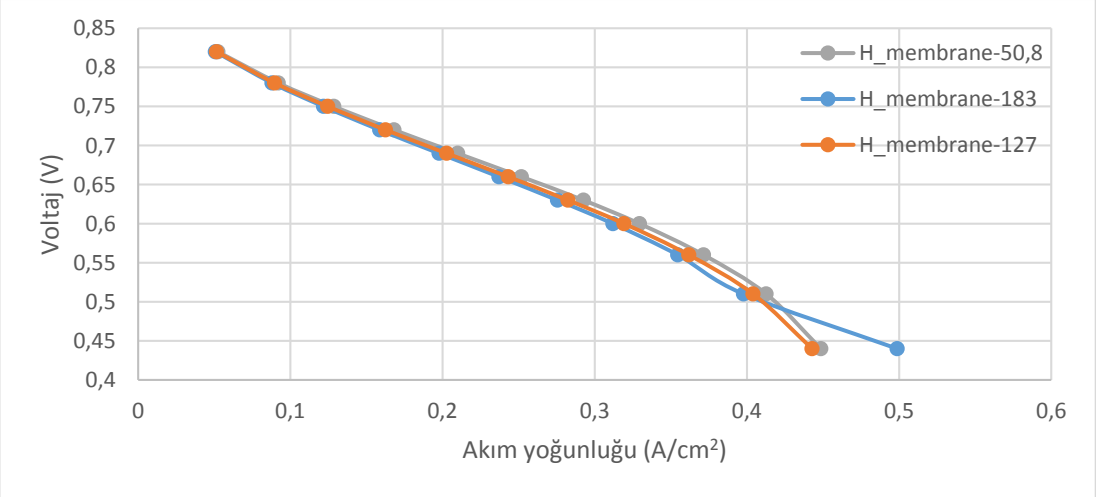
Şekil 5. 39. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,010 mm, b: 0,015mm, c: 0,020 mm)

Katalizör miktarının artışı reaksiyona giren yakıt ve oksidant miktarının artışı demek olduğundan, reaksiyon alanın da oluşan ısı miktarı artmaktadır.

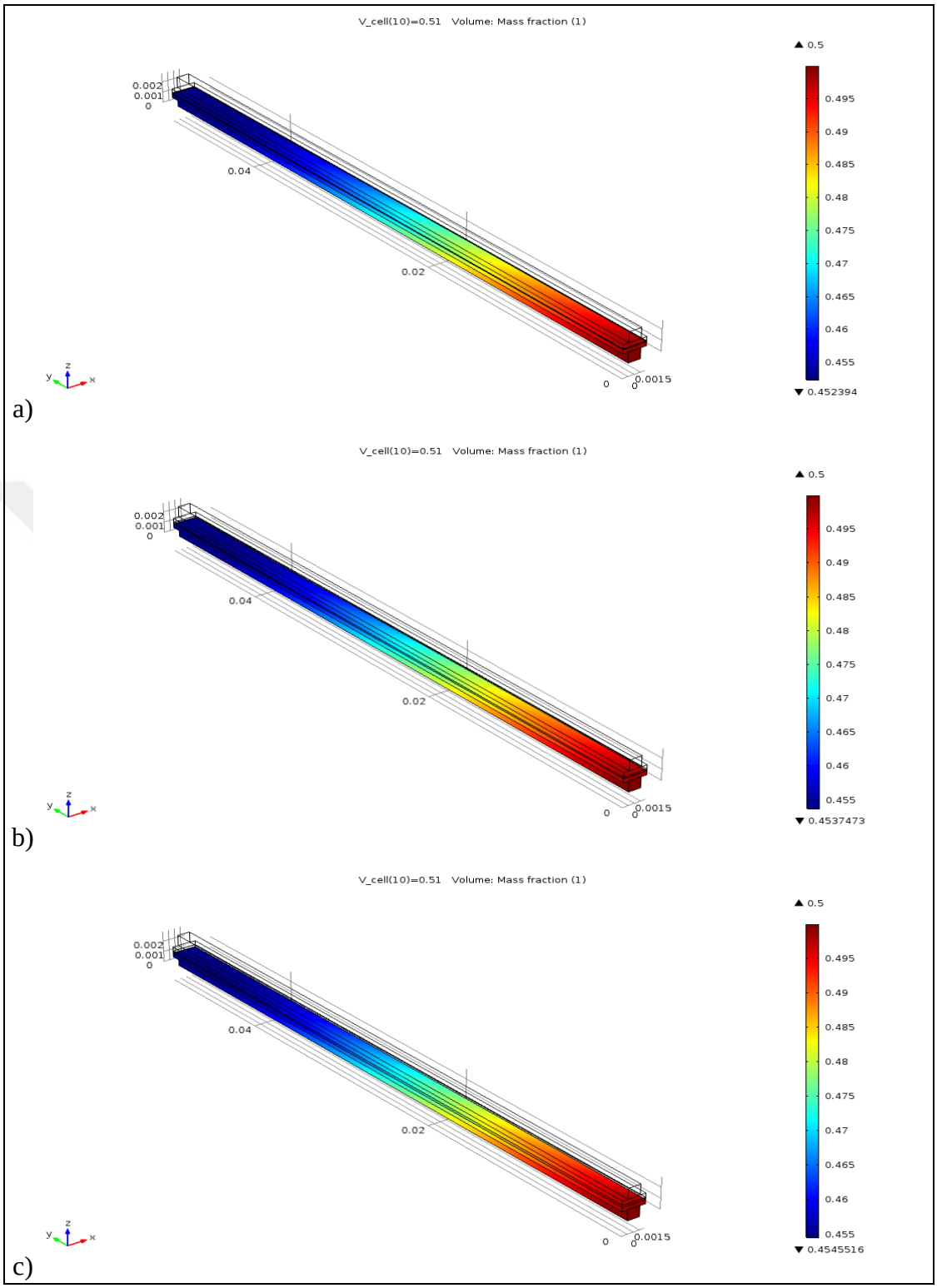
Buna bağlı olarak yakıt pilinin sıcaklığı artmaktadır. Yakıt pili sıcaklık dağılımı Şekil 5.38 de gösterilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak akım yoğunun artışı beklenen bir sonuçtur. Membran üzerindeki akım yoğunluğunu gösteren sonuçlar Şekil 5.39 da verilmiştir. Akım yoğunluğunun dağılış karakteristiği her üç sonuçta da aynıdır. Yalnızca değerleri artmıştır.

5.3.2.9. Membran kalınlığı

Yakıt pilinde elektrolit olarak günümüzde en çok kullanılan DuPont® firmasının Nafion membranıdır. Bu tip membranlar farklı koşullar için farklı kalınlıklarla üretilmektedir. Bu çalışmada Nafion 212, 115 ve 117 tipi membranların kalınlıkları baz alınarak analizler koşturulmuştur. Bu sebepten membran kalınlıkları sırasıyla 50,8, 183 ve 127 µm olarak seçilmiştir. Bu kalınlıklar belirtilen membranlara ait gerçek kalınlıklardır. Şekil 5.40 de bu üç membran kullanılarak elde edilen performans grafileri verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi membran kalınlığı yakıt pili performansına oldukça sınırlı olarak etki etmektedir. Kalınlığı daha düşük olan 50,8 µm'lik membran küçük bir farkla da olsa daha yüksek performans göstermiştir.



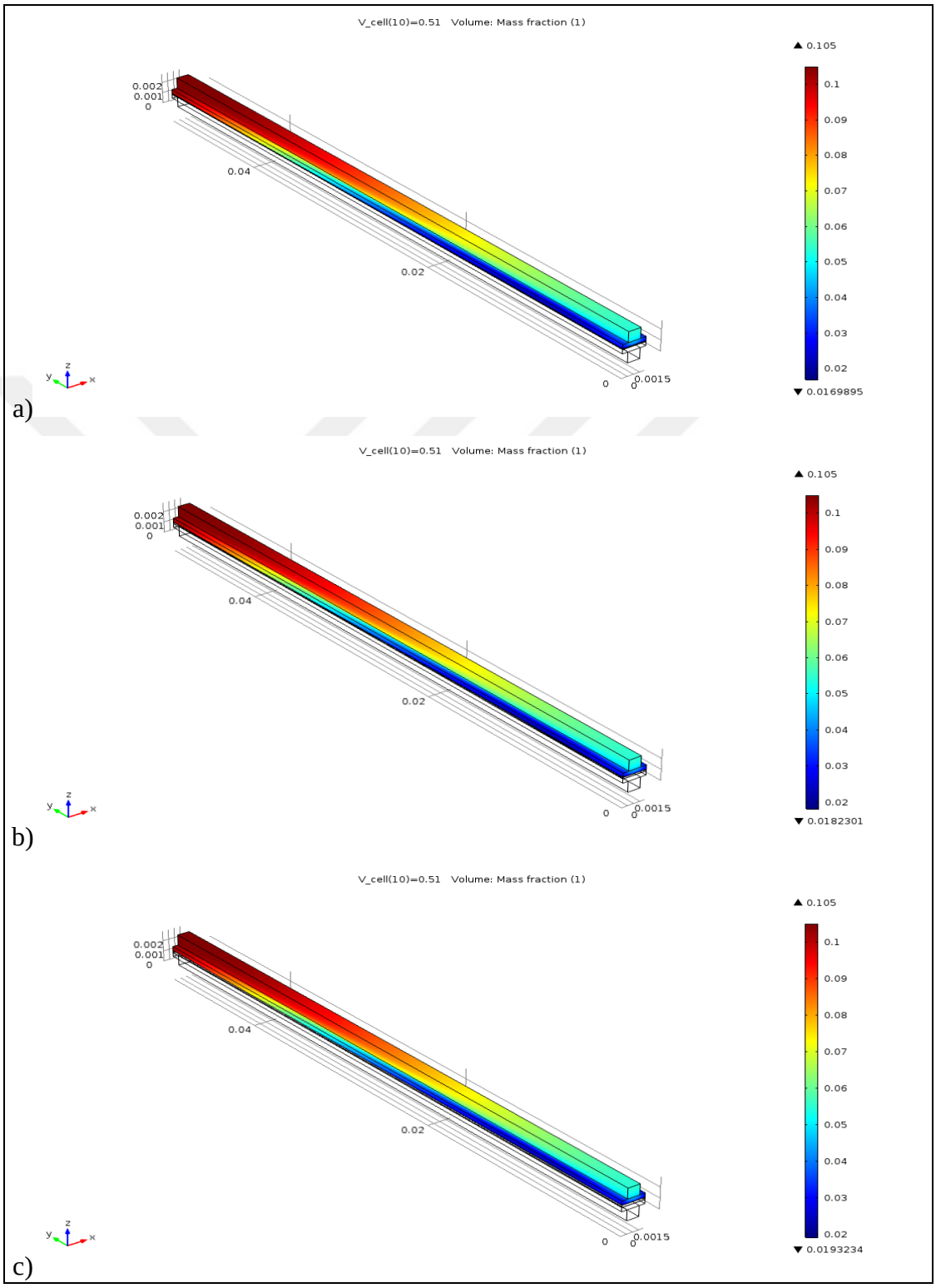
Şekil 5. 40. Membran kalınlığına bağlı performans (Mavi: 0,183 mm, Turuncu: 0,127 mm, Gri: 0,0508 mm)



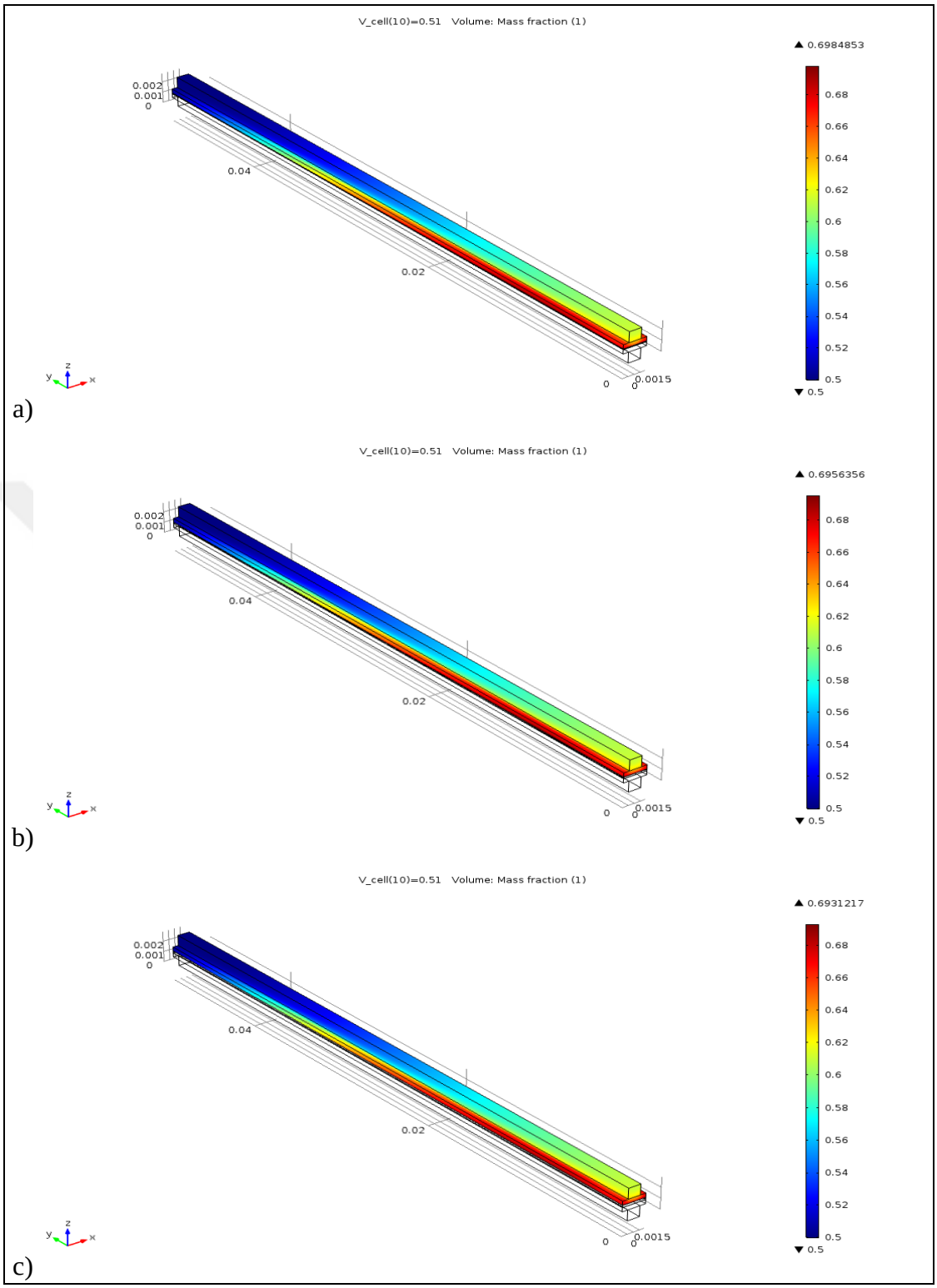
Şekil 5. 41. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,0508 mm, b: 0,127 mm, c: 0,138 mm)

Yakıt pili içerisindeki türlerin harcanma durumlarına bakıldığında aralarında çok az fark olduğu görülmektedir. Bu durum hem yakıt, hem de oksidant için geçerlidir. Şekil

5.41 de kütlece hidrojenin yüzde olarak dağılımı verilmiştir. Şekil 5.42 de kütlece oksijen yüzde olarak dağılımı verilmiştir.



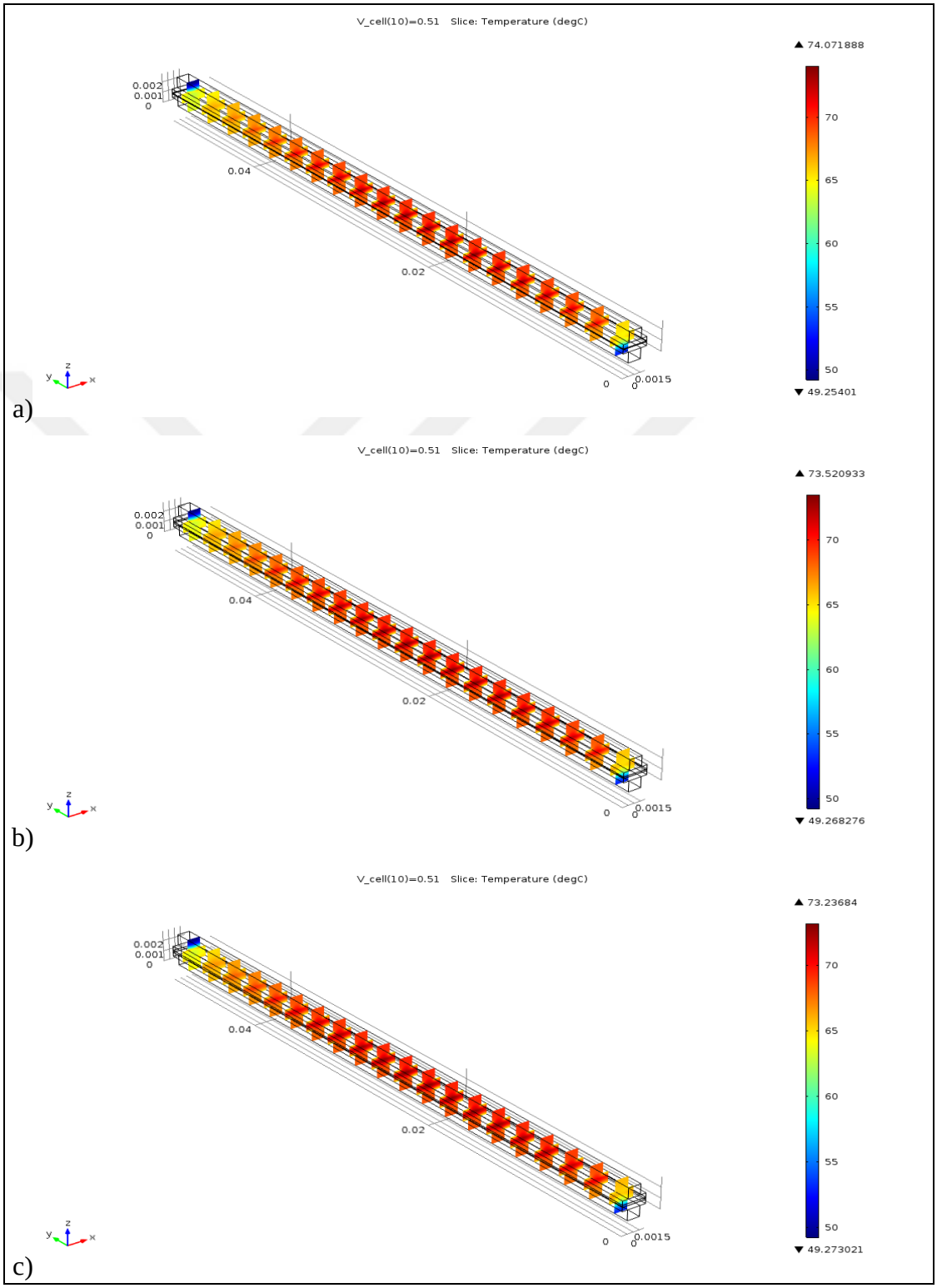
Şekil 5. 42. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,0508 mm, b: 0,127 mm, c: 0,138 mm)



Şekil 5. 43. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,0508 mm, b: 0,127 mm, c: 0,138 mm)

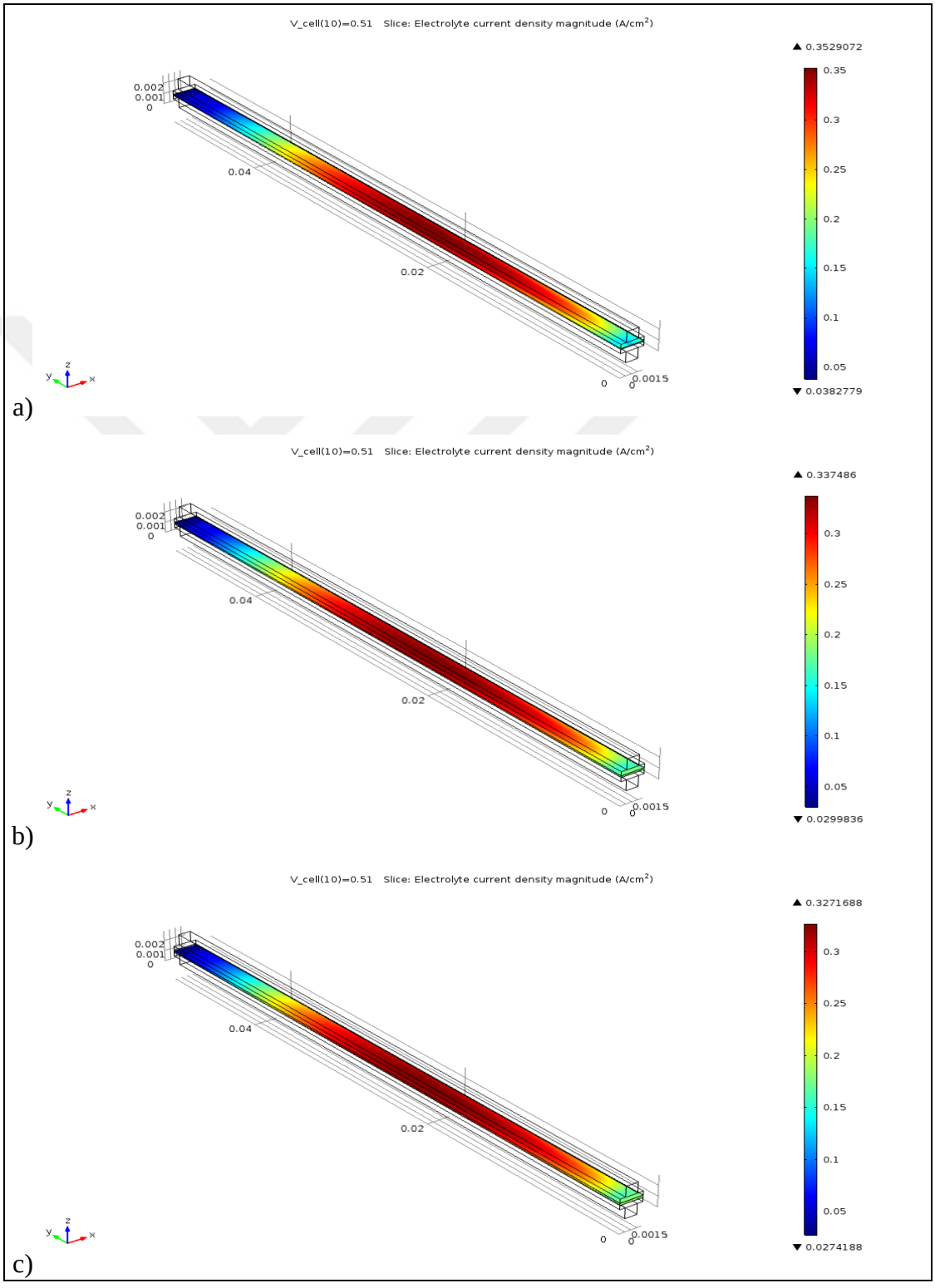
Reaksiyon kinetiği sonucunda açığa çıkan su miktarının kütlece yüzde olarak dağılımını gösteren sonuçlar Şekil 5.43 de verilmiştir. Türlerin dağılımı ve kullanım

oranlarına bakınca yakıt pili sıcaklık dağılımları da küçük farklılıklar göze çarpmaktadır.



Şekil 5. 44. Sıcaklık dağılımı (a: 0,0508 mm, b: 0,127 mm, c: 0,138 mm)

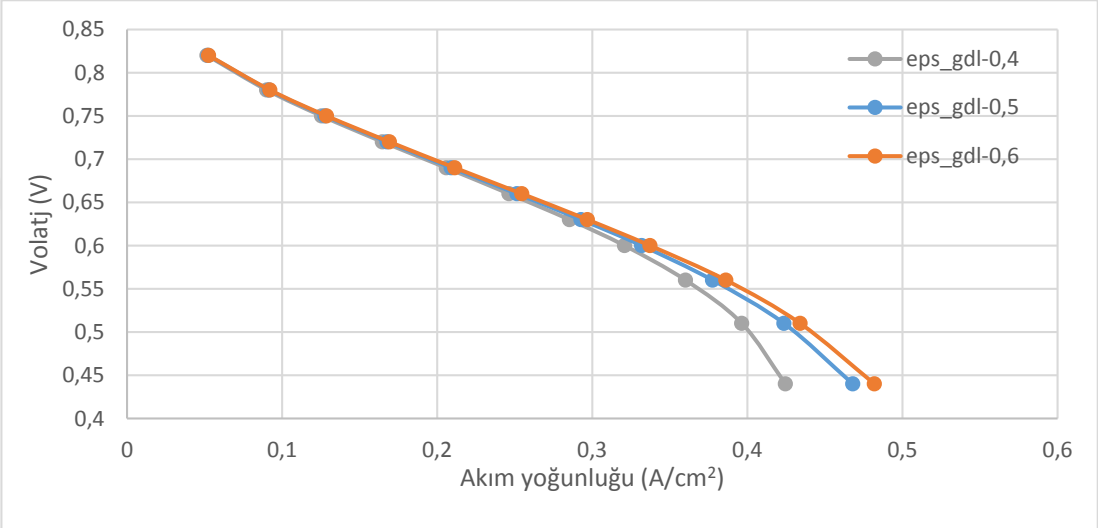
En yüksek sıcaklık Şekil 5.44 de gösterilen sıcaklık dağılımlarında anlaşılacağı gibi 50,8 μm kalınlığındaki membrandan elde edilmiştir. Bu sıcaklık farklılığına bağlı olarak Şekil 5.45 de gösterilen akım yoğunluk dağılımları gerçekleşmektedir.



Şekil 5. 45. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,0508 mm, b: 0,127 mm, c: 0,138 mm)

5.3.2.10. Gaz difüzyon tabakası porozitesi

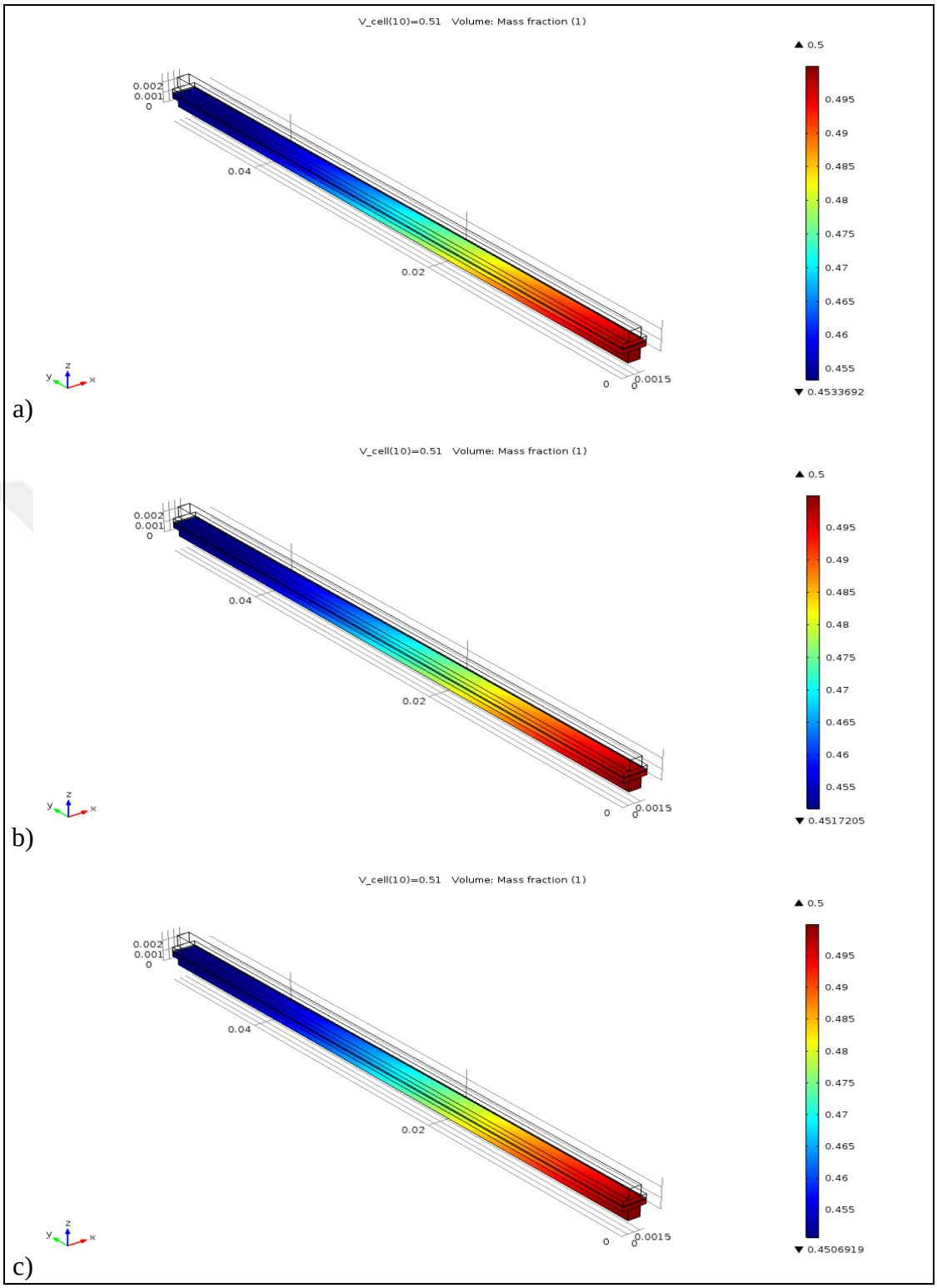
Gaz difüzyon tabakası porozitesi özellikle reaksiyon alanına ulaşan yakıt ve oksidantı etkilemesi bakımından yakıt pili performansı üzerinde etkisi bulunmaktadır. Bu çalışma da üç farklı porozite kullanılmıştır. Şekil 5.46 da porozitenin yakıt pili performansı üzerindeki etkisi görülmektedir. Performans grafiğinden de anlaşılacağı gibi en yüksek performansı 0,6 poroziteye sahip yakıt pili göstermiştir.



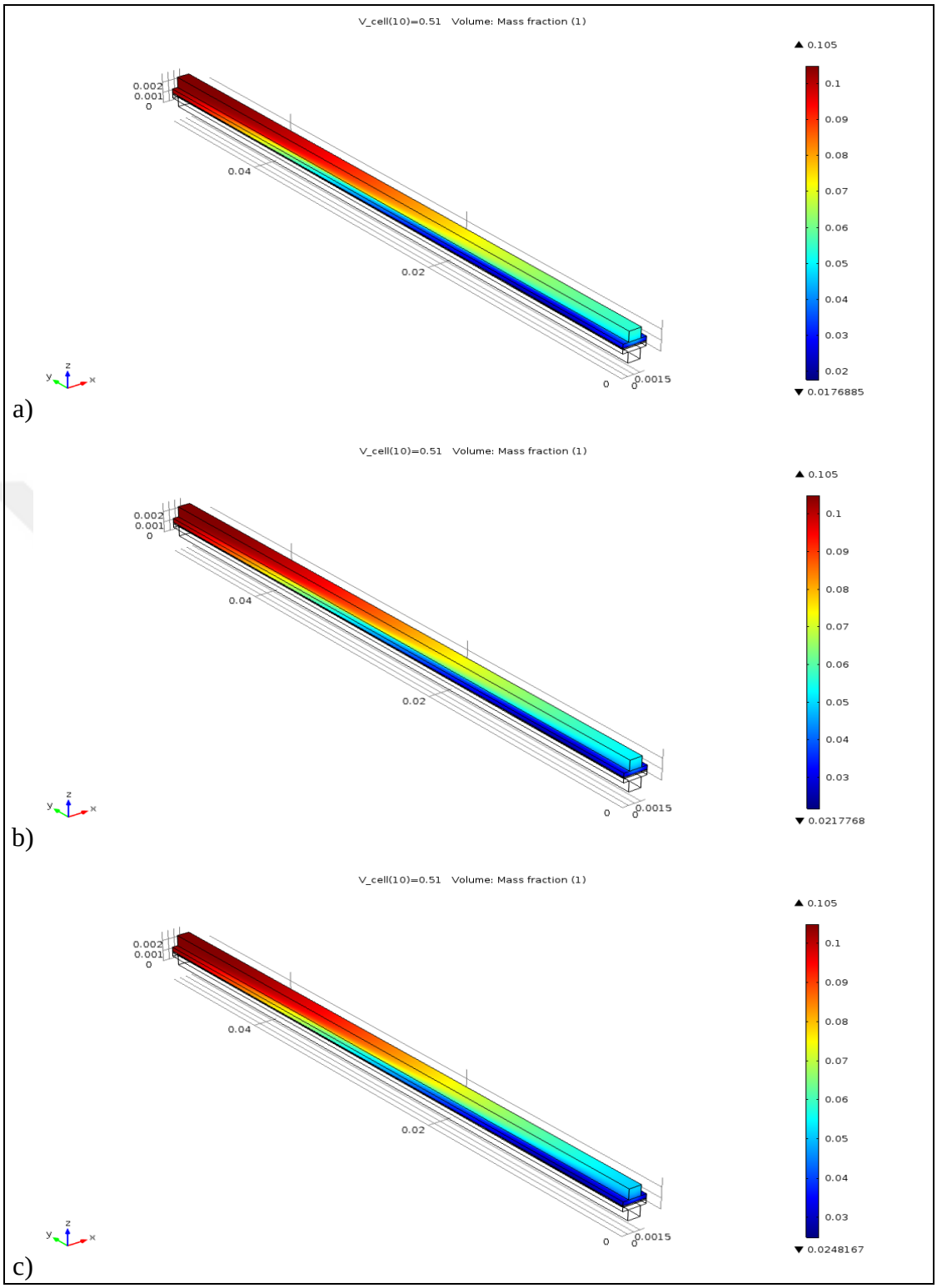
Şekil 5. 46. Gaz difüzyon tabakası porozitesine bağlı performans (Mavi: 0,5, Turuncu: 0,6, Gri: 0,4)

Şekil 5.47 de yakıt pili içerisindeki hidrojenin kütlece yüzde dağılımını gösteren sonuçlar verilmiştir. Hidrojen kullanımlarına bakıldığında en yüksek kullanım 0,6 poroziteye sahip yakıt pilinde gerçekleşmiştir.

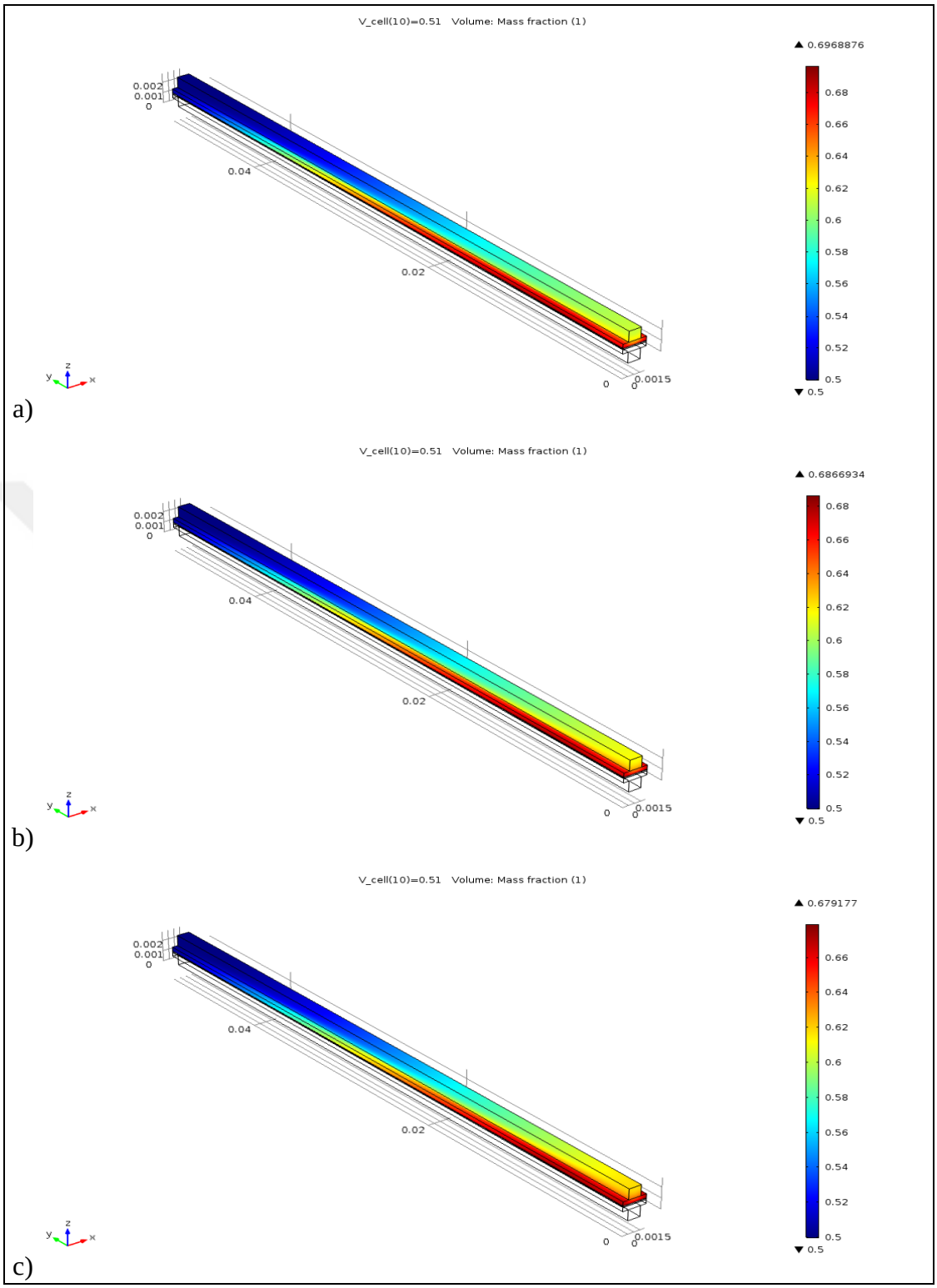
Buna zıt olarak oksijen kullanımı porozite arttıkça azalmıştır. Bu sonuç Şekil 5.48 de verilen kütlece oksijen yüzdesi dağılımından elde edilmiştir. Buna bağlı olarak aynı oranda katot tarafındaki su miktarı da nispeten düşüktür.



Şekil 5. 47. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4, b: 0,5, c: 0,6)

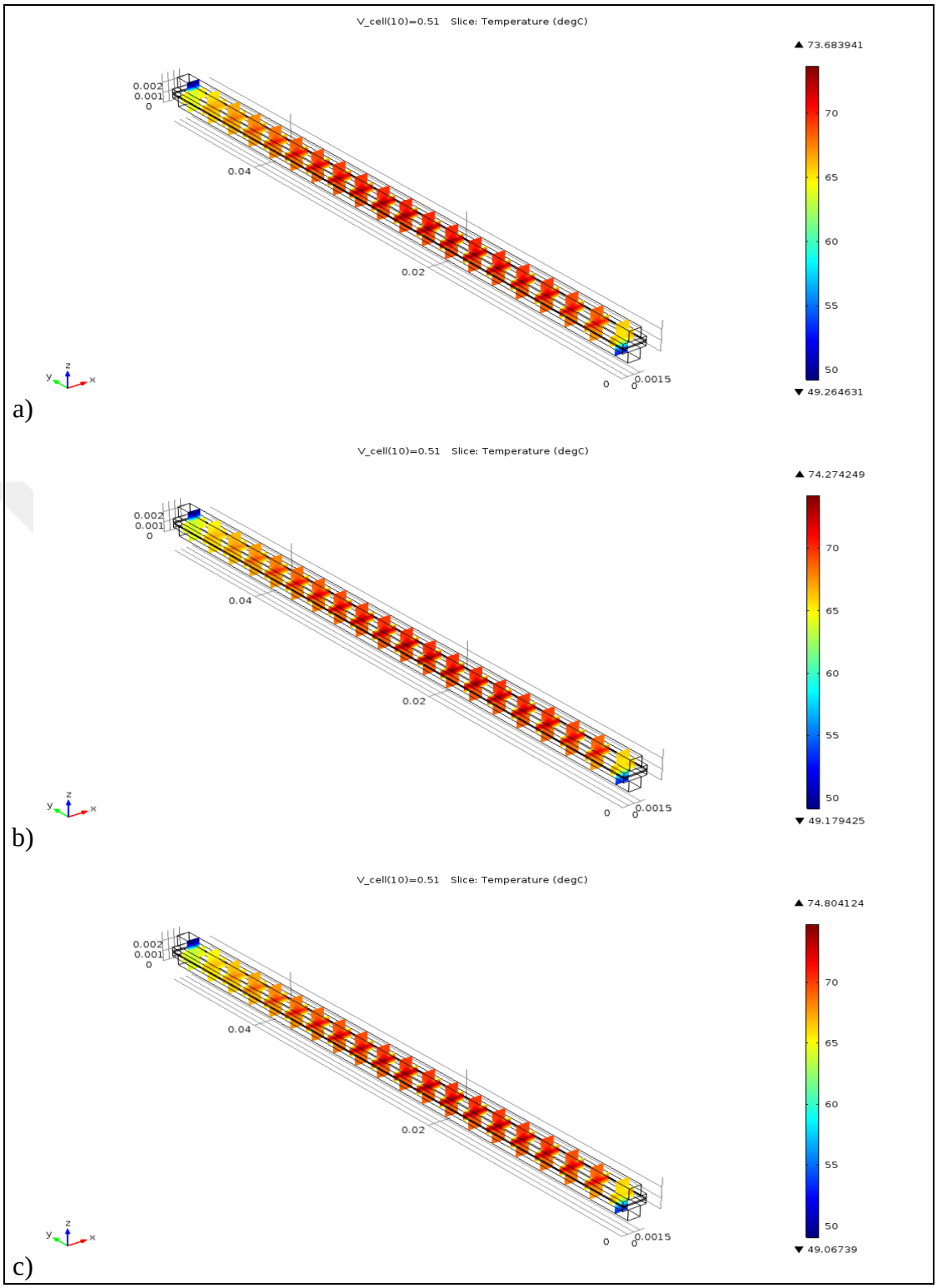


Şekil 5. 48. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4, b: 0,5, c: 0,6)



Şekil 5. 49. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4, b: 0,5, c: 0,6)

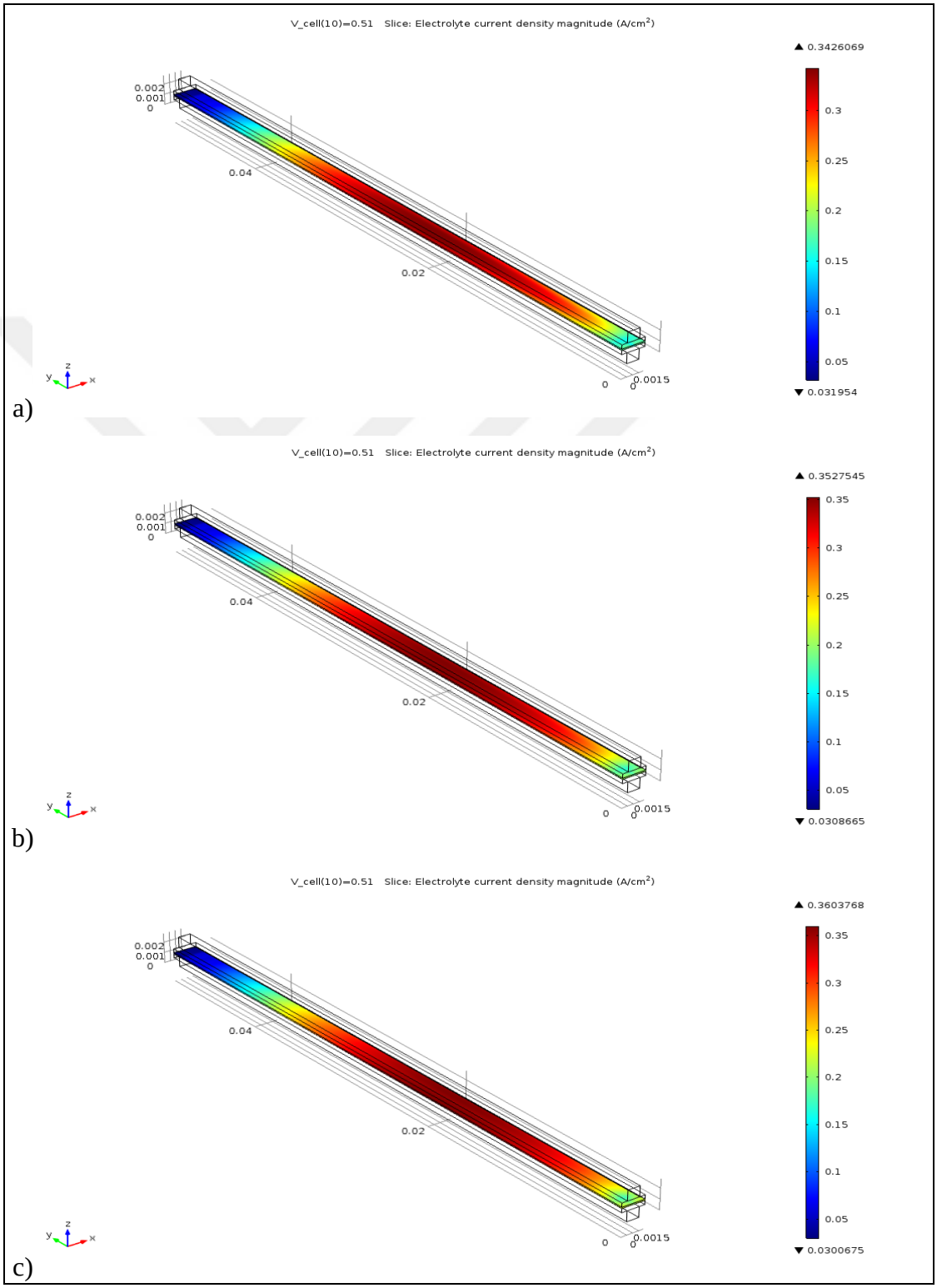
Katot tarafındaki kütlece su yüzdesini gösteren sonuçlar Şekil 5.49 da verilmiştir. Hidrojen kullanımının porozite arttıkça artması ancak oksijen kullanım miktarının düşmesi bir diğer parametreye bakılması gerekliliğini ortaya koymuştur.



Şekil 5. 50. Sıcaklık dağılımı (a: 0,4, b: 0,5, c: 0,6)

Sıcaklık parametresi burda belirleyici bir göstergedir. Şekil 5.50 de sıcaklık dağılımları verilmiştir. Yakıt pili sıcaklık dağılımından da anlaşılacağı gibi porozite artışı sıcaklık artışını da beraberinde getirmiştir. Buradan anlaşılmaktadır ki,

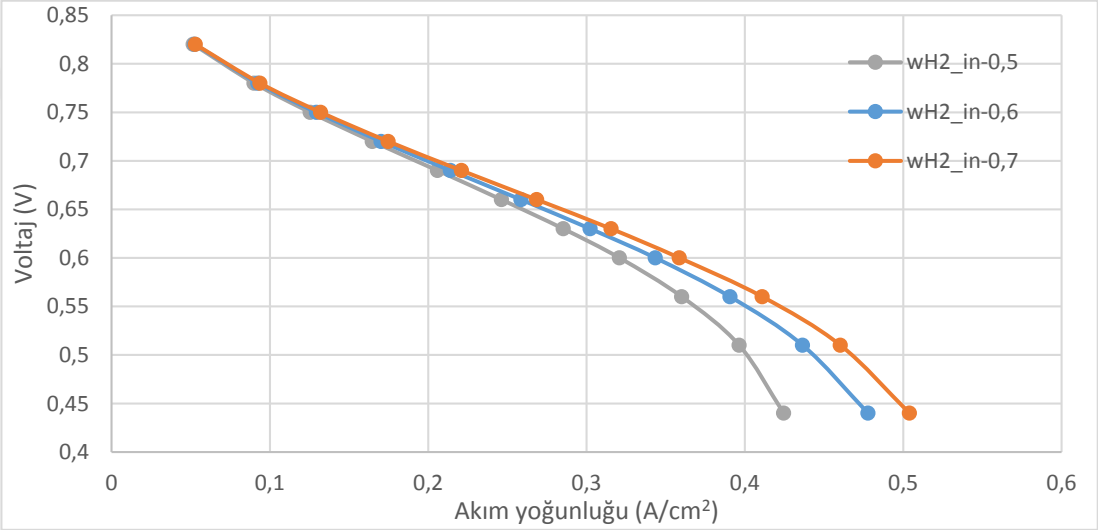
hidrojenin porozite artışından ötürü kullanımının artışı az da olsa yakıt pili performansının artmasını sağlamıştır. Akım yoğunluğunun membran üzerindeki dağılımı ve değerlerininde ki artış Şekil 5.51 de gösterilmektedir.



Şekil 5. 51. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,4, b: 0,5, c: 0,6)

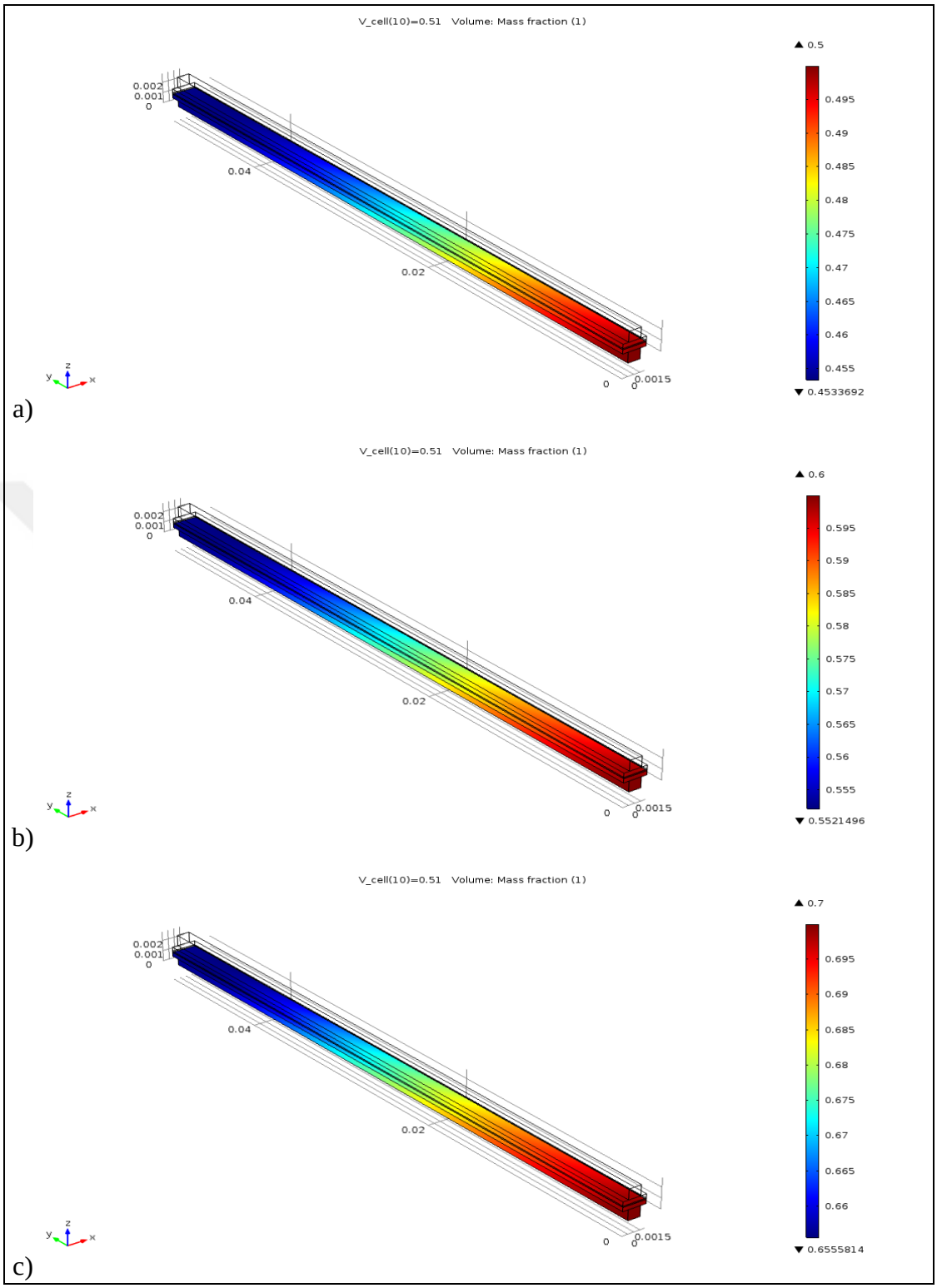
5.3.2.11. Anot tarafında beslenen yakıtın kısmi kütlesi

Yapılan çalışmada model alınan deneysel çalışmaya bağlı kalınarak hidrojen nemli olarak beslenmiştir. Buna istinaden model kütlece farklı hidrojen yüzdelerini içeren yakıt ile beslenmiştir. Şekil 5.52 de kütlece hidrojen yüzdesini içeren yakıtla beslenmiş yakıt pillerine ait performans grafiği verilmiştir. Performans grafiğinden de anlaşılacağı üzere en yüksek performans 0,7 hidrojen içeren yani hidrojence en zengin olan yakıt karışımı tarafından sağlanmıştır. Bununla beraber yakıt içindeki hidrojen miktarı arttıkça yakıt pili peformansında artış gözlemlenmiştir.

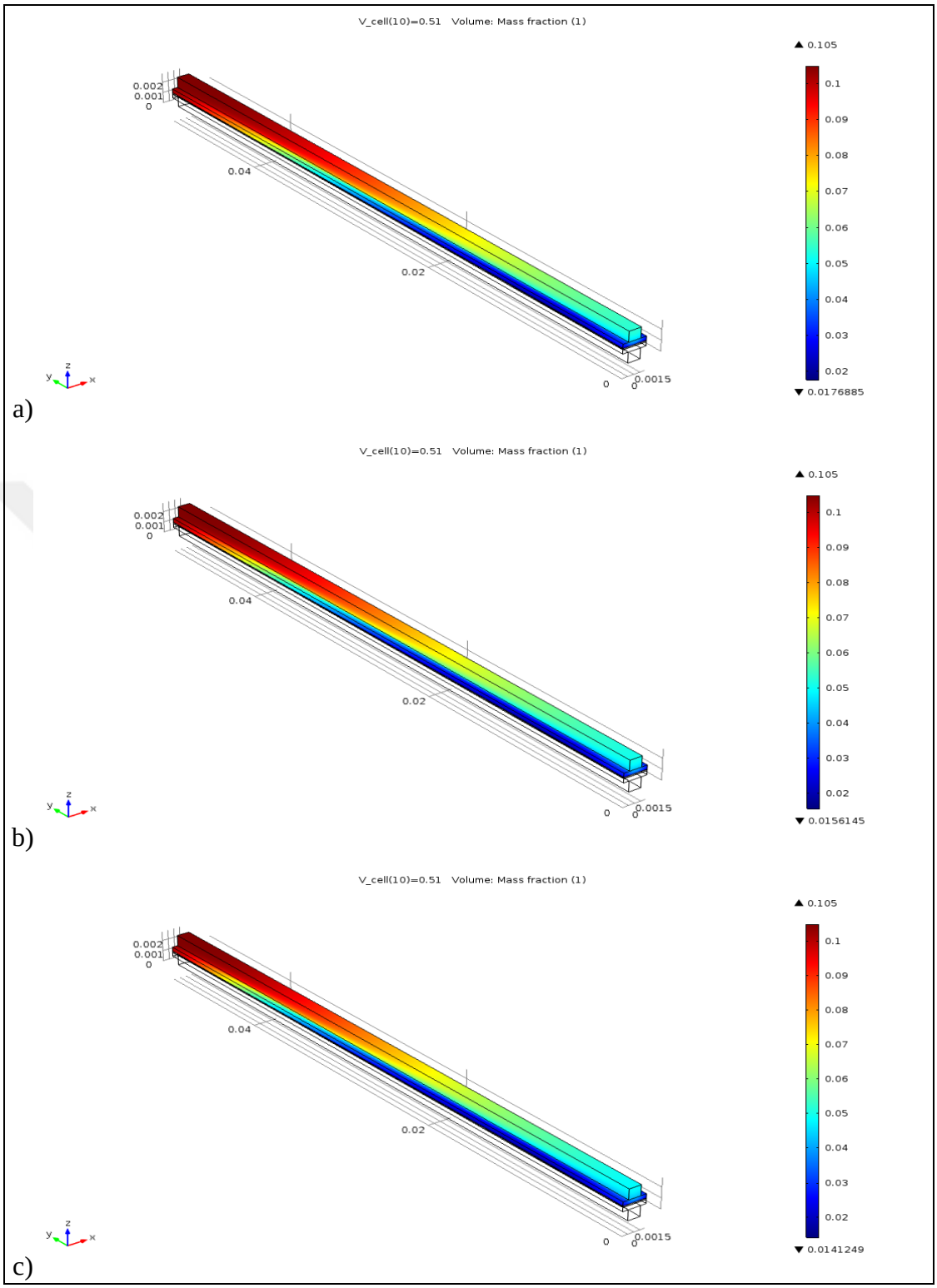


Şekil 5. 52. Anot tarafında beslenen yakıtın kısmi kütlesine bağlı performans (Mavi: 0,6, Turuncu: 0,7, Gri: 0,5)

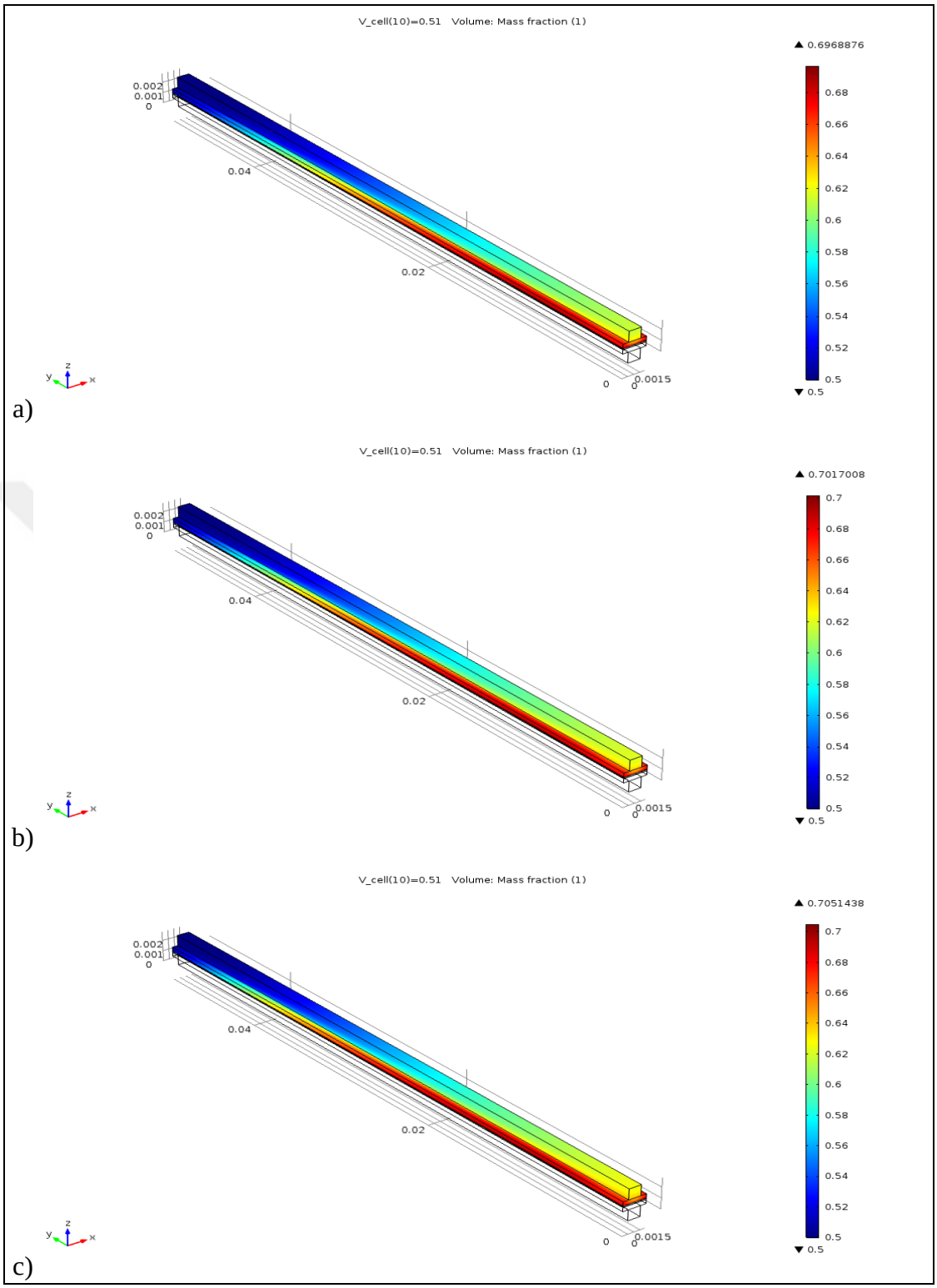
Şekil 5.53 de yakıt pilinin farklı hidrojen oranlarında beslenmesi ile elde edilen hidrojen kullanımı ve kütlece hidrojen yüzdelerinin dağılımı verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında hidrojen kullanımı bütün yakıt kompozisyonları için çok yakın değerlerdedir.



Şekil 5. 53. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5, b: 0,6, c: 0,7)



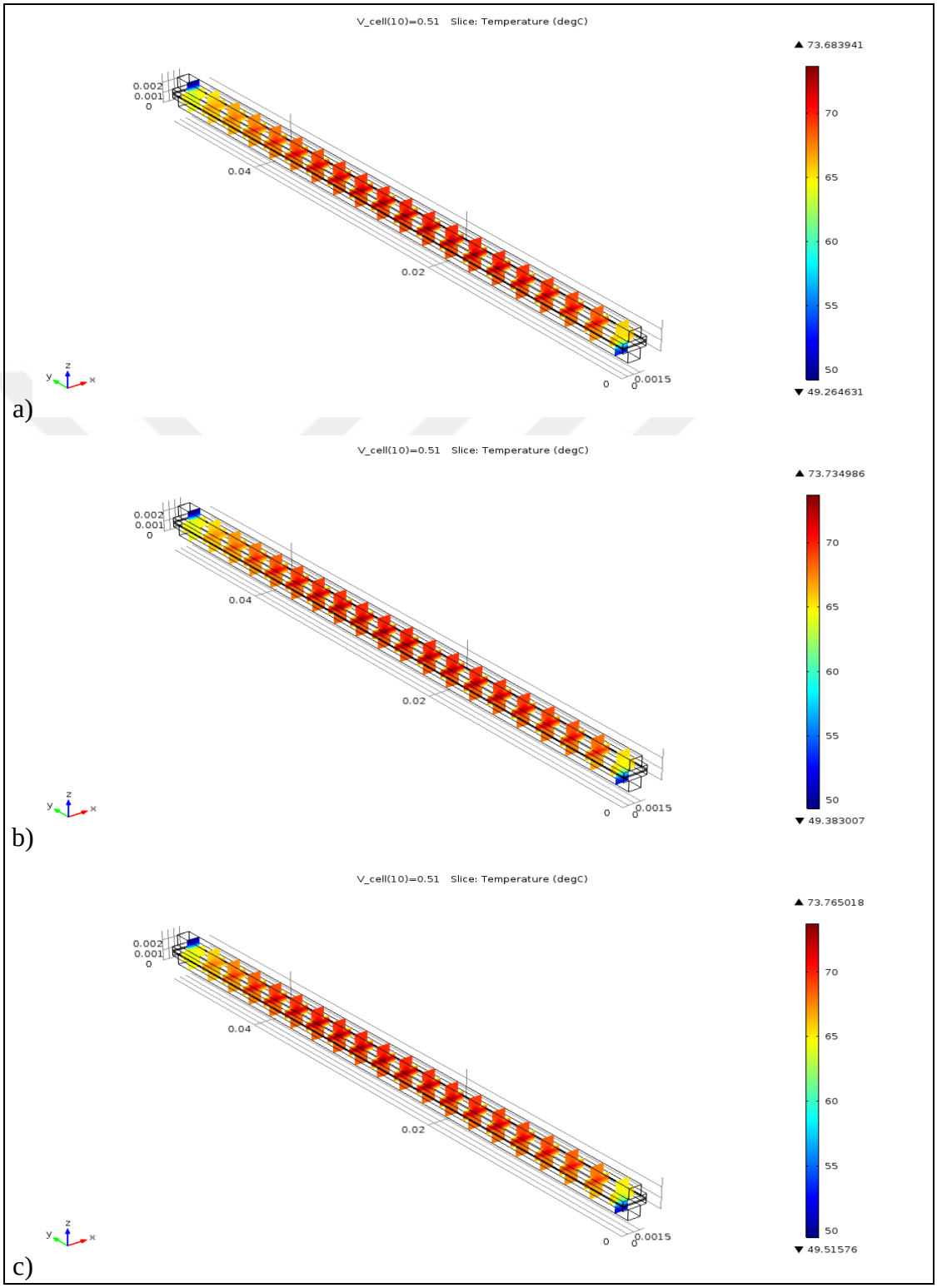
Şekil 5. 54. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5, b: 0,6, c: 0,7)



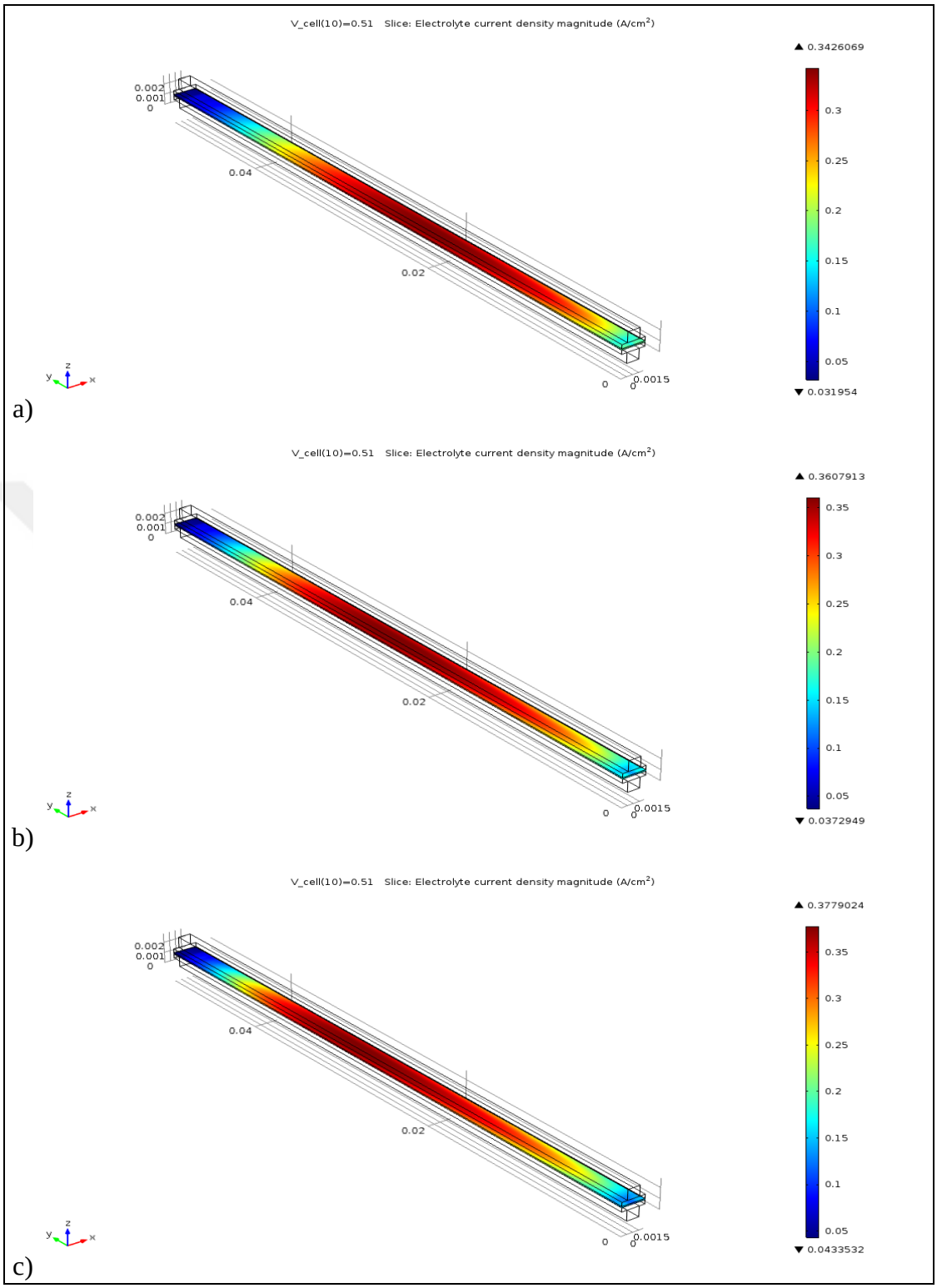
Şekil 5. 55. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,5, b: 0,6, c: 0,7)

Ancak kütlece oksijen yüzdesinin dağılımına bakıldığında oksijen kullanımının arttığı görülmektedir. Buna bağlı olarak katot tarafındaki su üretiminde de artış gözlenmiştir. Kütlece oksijen yüzdesinin dağılımını gösteren sonuçlar Şekil 5.54 de, Katot

tarafındaki kütlece su yüzdesinin dağılımını gösteren sonuçlar ise Şekil 5.55 de gösterilmiştir.



Şekil 5. 56. Sıcaklık dağılımı (a: 0,5, b: 0,6, c: 0,7)



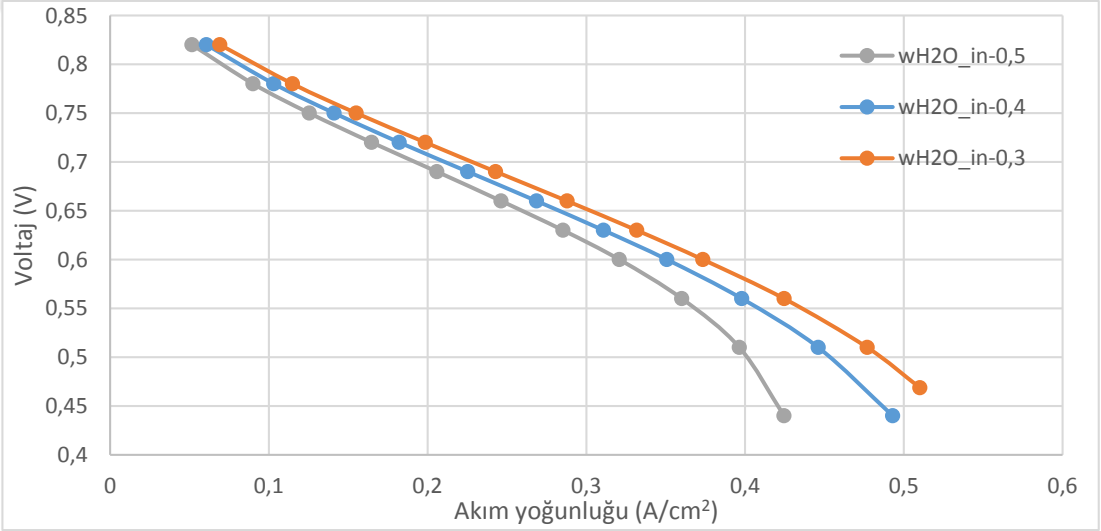
Şekil 5. 57. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,5, b: 0,6, c: 0,7)

Yakıt pili sıcaklığı ve buna bağlı olarak akım yoğunluğundaki artış oldukça küçük değerlerdedir. Yakıt pili sıcaklığı nı gösteren sonuçlar Şekil 5.56 da, membran

üzerindei akım yoğunluğunun dağılımını gösteren sonuçlar ise Şekil 5.57 de verilmiştir.

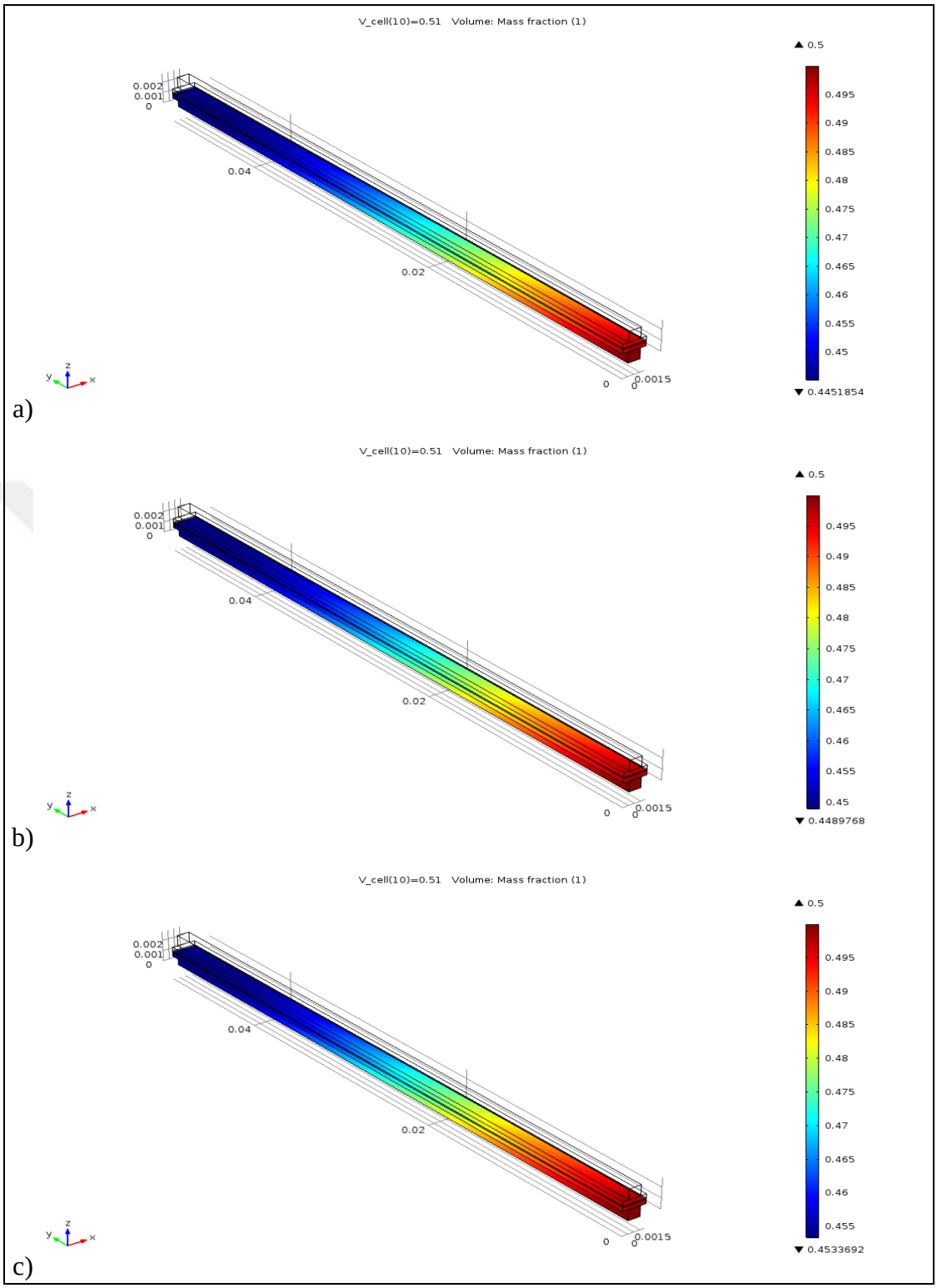
5.3.2.12. Katot tarafında nemlendirme

Katot nemlendirmesi yakıt pilleri içerisinde iki önemli öneme sahiptir. İlk olarak, nemlendirme miktarı arttıkça membranı nemli tutulabilmektedir. İkinci olarak ise oksidant kompozisyonunun değiştirerek giren oksijen miktarının düşmesine sebebiyet vermektedir. Bu çalışma da 3 farklı nemlilik müktarı kütlece yüzde olarak tanımlanmıştır. Şekil 5.58 de katot tarafı giriş neminin kütlece yüzde olarak değişimin yakıt pili performansına etkisi gösterilmektedir.



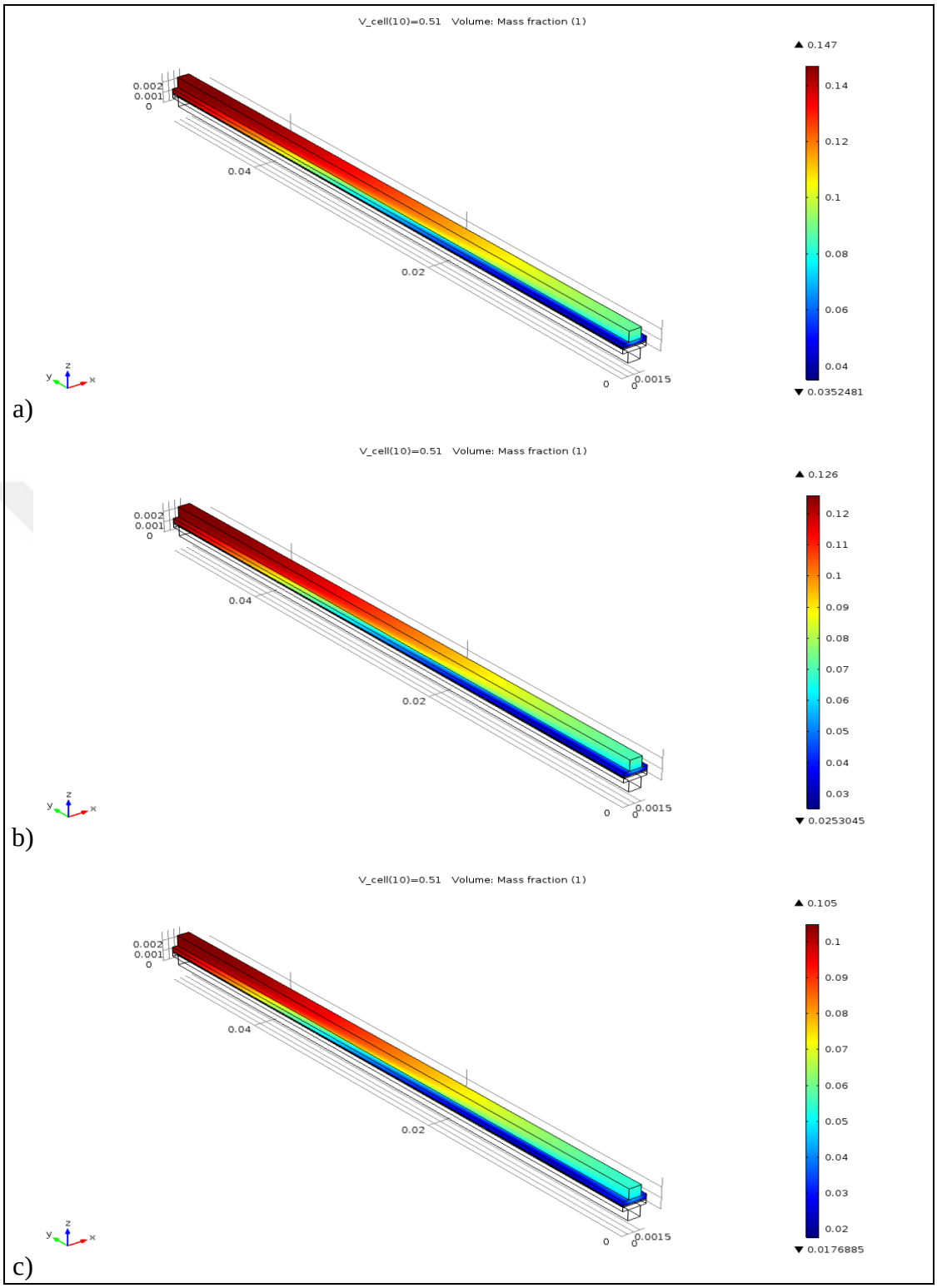
Şekil 5. 58. Katot tarafında nemlendirme kısmi kütlesine bağlı performans (Mavi: 0,4, Turuncu: 0,3, Gri: 0,5)

Buna bağlı olarak katot tarafındaki su miktarı da nemlilik arttıkça artmıştır. Kütlece katot tarafındaki su yüzdesinin dağılımını gösteren sonuçlar Şekil 5.61 de verilmiştir. Türlerin kullanımıyla doğru orantılı olarak yakıt pili sıcaklığı artmış ve membrane üzerindeki akım yoğunluğu maksimum değerleri yükselmiştir. Şekil 5.62 de sıcaklık dağılımı, Şekil 5.63 de ise membrane üzerindeki akım yoğunluğunun dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 5. 59. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,3, b: 0,4, c: 0,5)

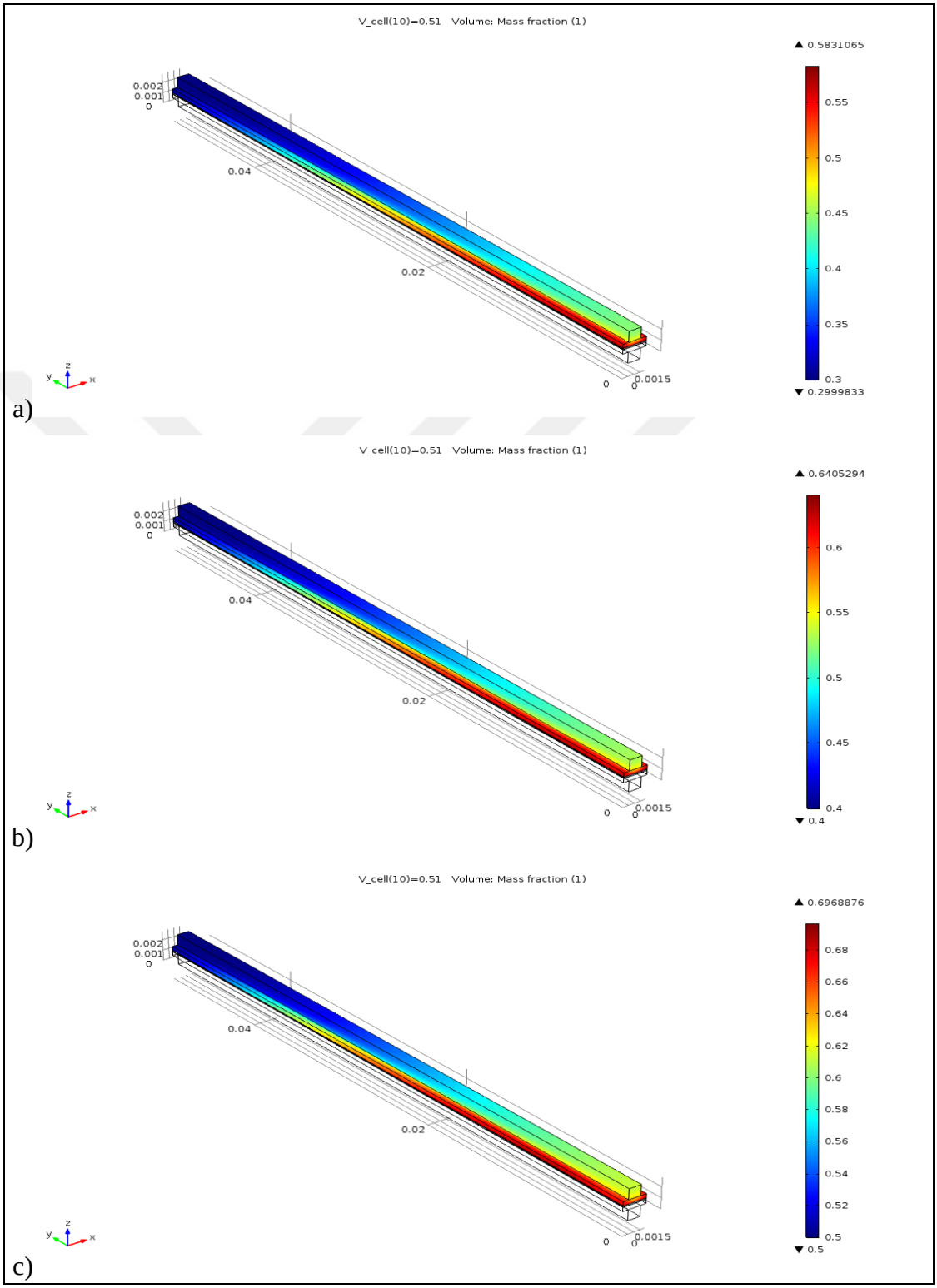
Şekil 5.59 da yakıt pili içerisindeki kütlece hidrojen yüzdelerinin dağılımını gösteren sonuçlar verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında hidrojen kullanımın arttığı görülmektedir.



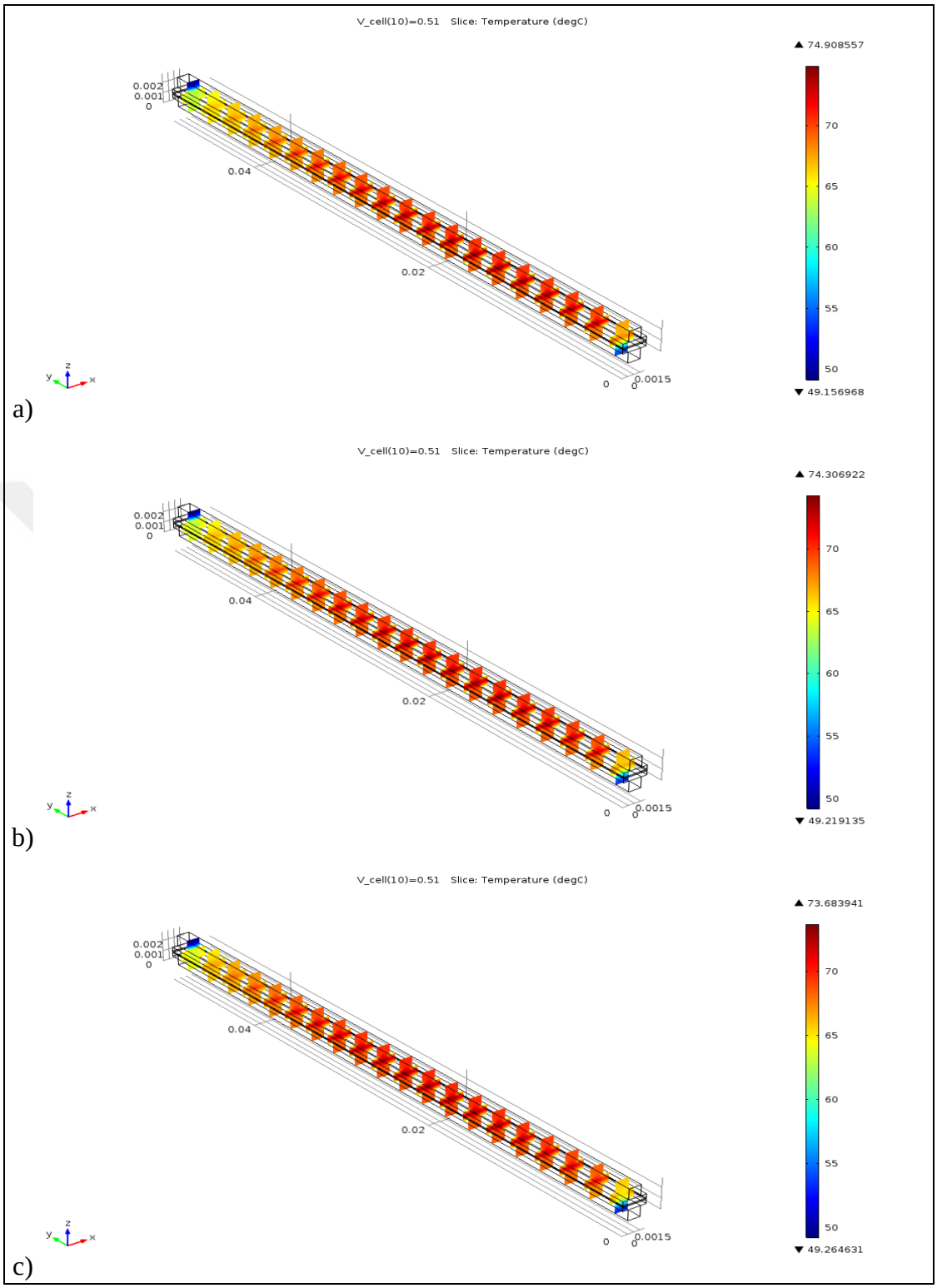
Şekil 5. 60. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,3, b: 0,4, c: 0,5)

Kütlece oksijen yüzdesi dağılımlarına bakıldığında, nemlilik miktarı arttıkça oksijen kullanımında azalma tespit edilmiştir. Şekil 5.60 da kütlece oksijenin dağılım

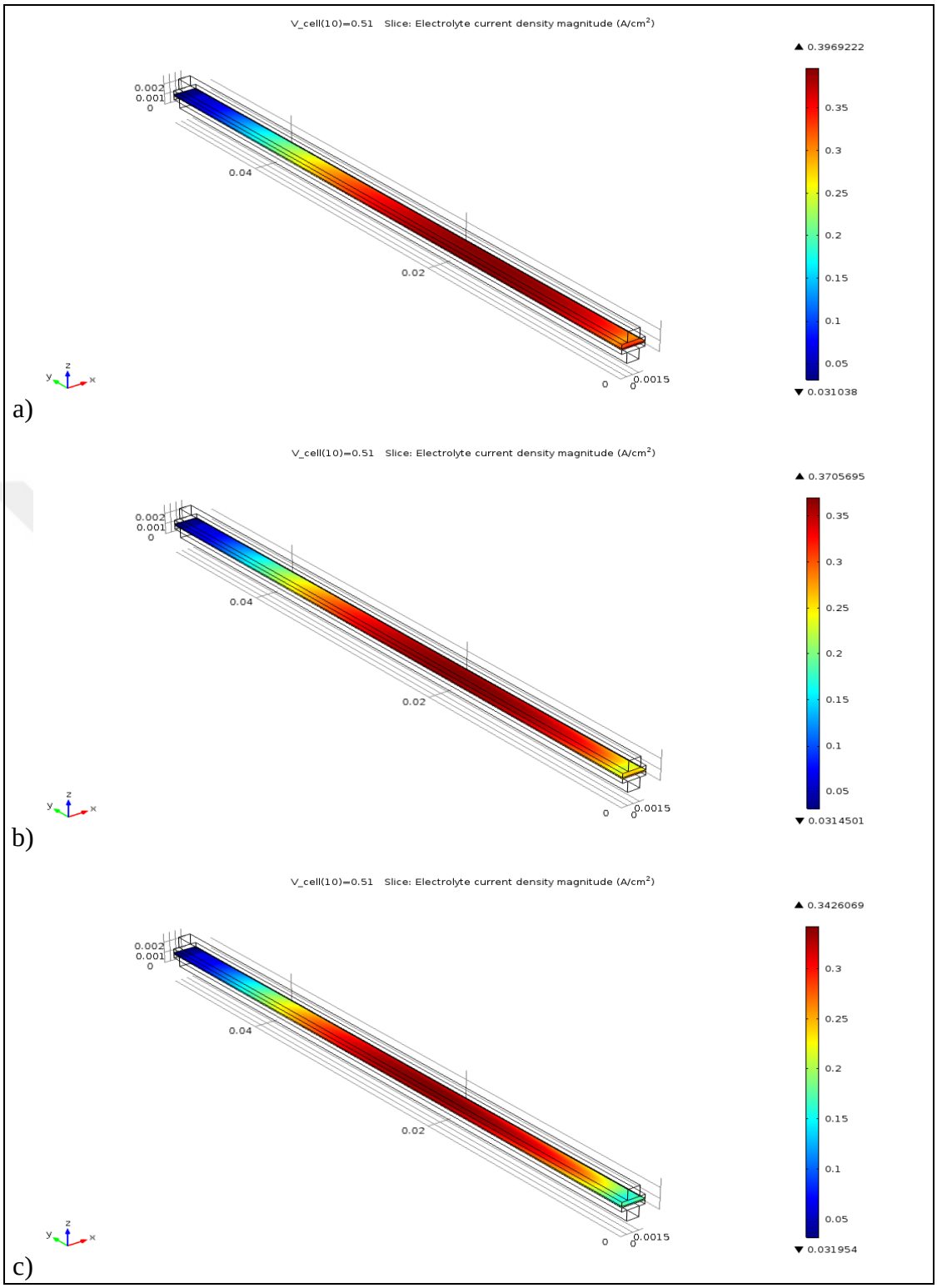
yüzdeleri verilmiştir. Oksijen kullanımındaki bu azalma ölçek kısmına bakıldığında açıkça görülmektedir.



Şekil 5. 61. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,3, b: 0,4, c: 0,5)



Şekil 5. 62. Sıcaklık dağılımı (a: 0,3, b: 0,4, c: 0,5)

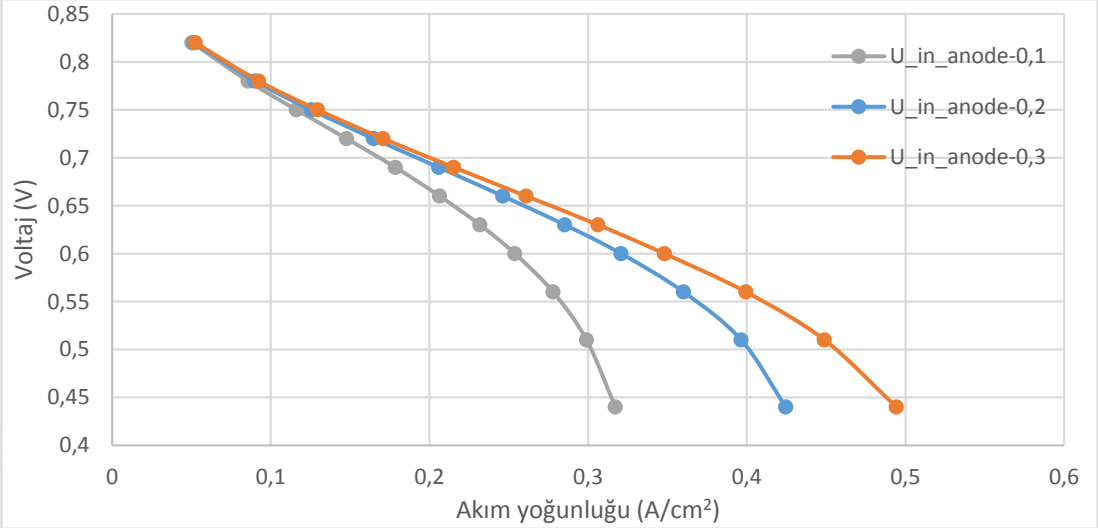


Şekil 5. 63. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,3, b: 0,4, c: 0,5)

5.3.2.13. Anot tarafı besleme debisi

Anot tarafı besleme debisi birm zamanda yakıtın katalizöre ulaşma hızını etkilediğin performansı değiştirebilen bir parametredir. Şekil 5.64 de 0,1, 0,2, 0,3 ml/d debide

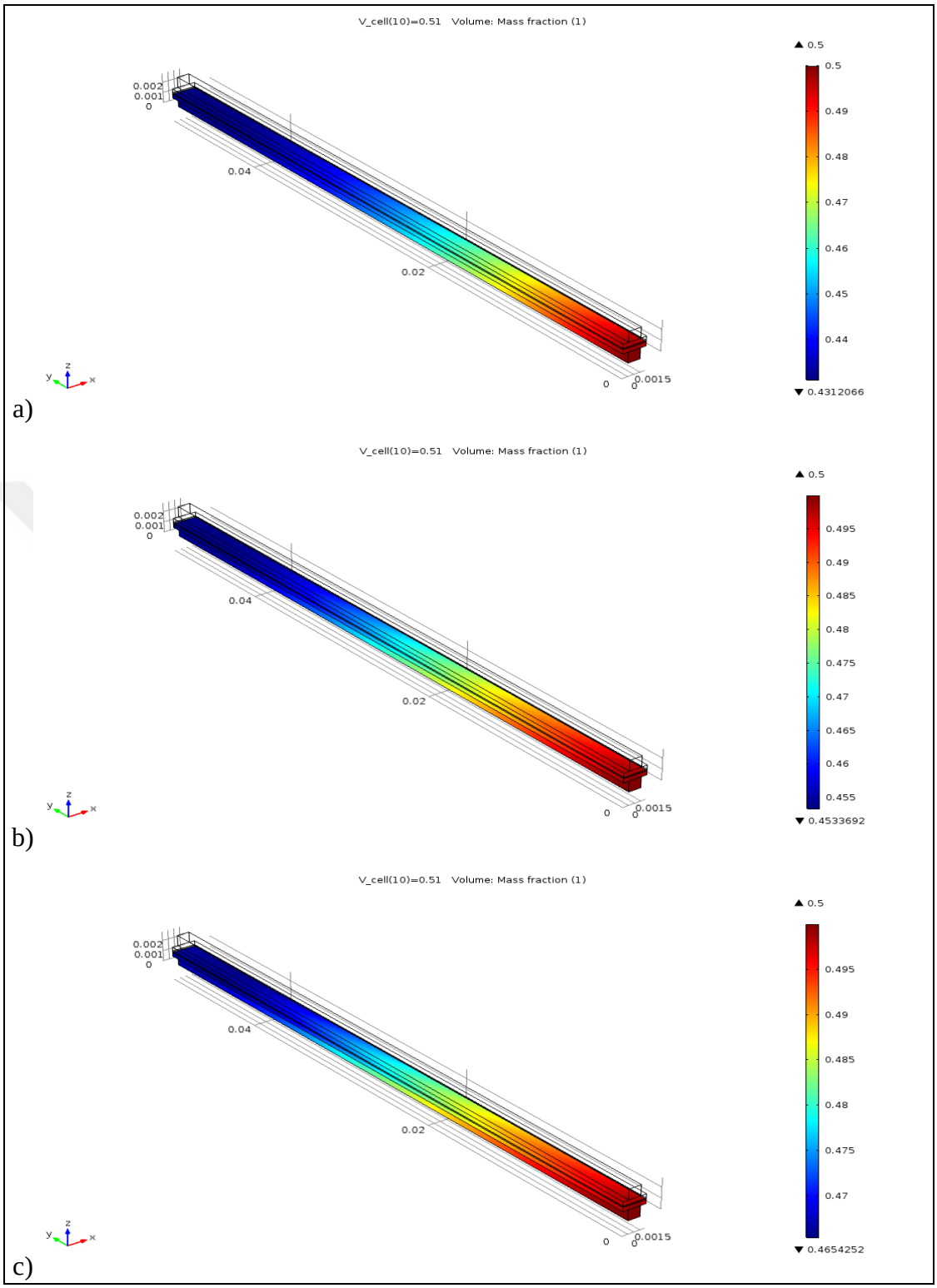
beslenen yakıtın performans üzerindeki etkisi verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi en yüksek performans 0,3 ml/d yakıt debisinde sağlanmıştır.



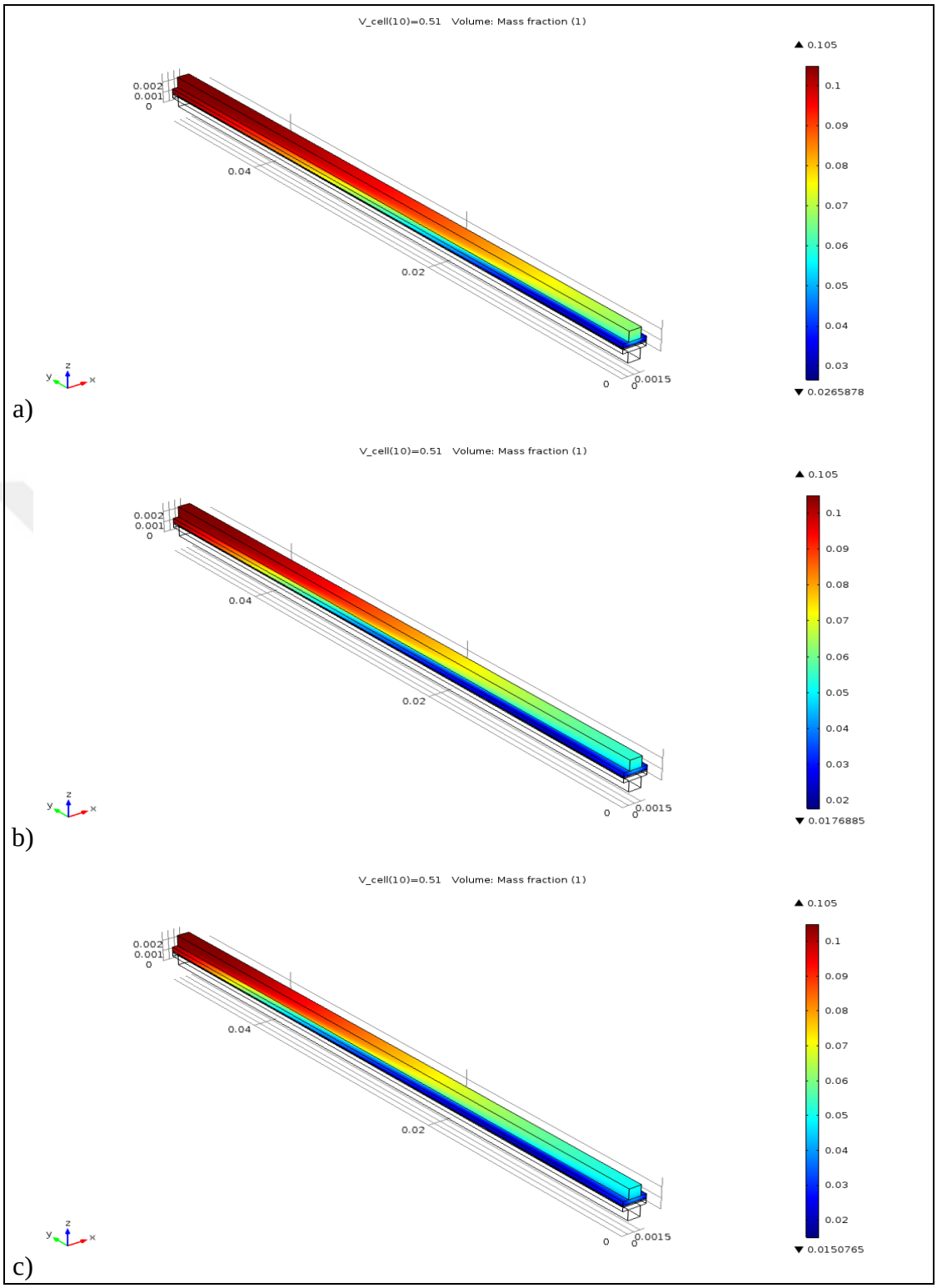
Şekil 5. 64. Anot tarafı besleme debisine bağlı performans (Mavi: 0,2 ml/d, Turuncu: 0,3 ml/d, Gri: 0,1 ml/d)

Şekil 5.65 de verilen kütlece hidrojen yüzdesinin dağılımlarına bakılınca en yüksek hidrojen tüketimi 0,3 ml/d debide verilen yakıtın kullanıldığı yakıt pilinde gerçekleşmiştir. Hidrojen kullanımına bağlı olarak oksijen kullanımında da yakıt debisi artışına bağlı olarak artış yaşanmıştır. Bu durum yakıt debisinin artışının reaksiyon hızını arttırdığı görülmektedir. Dolayısıyla katot tarafındaki su miktarı da artmaktadır.

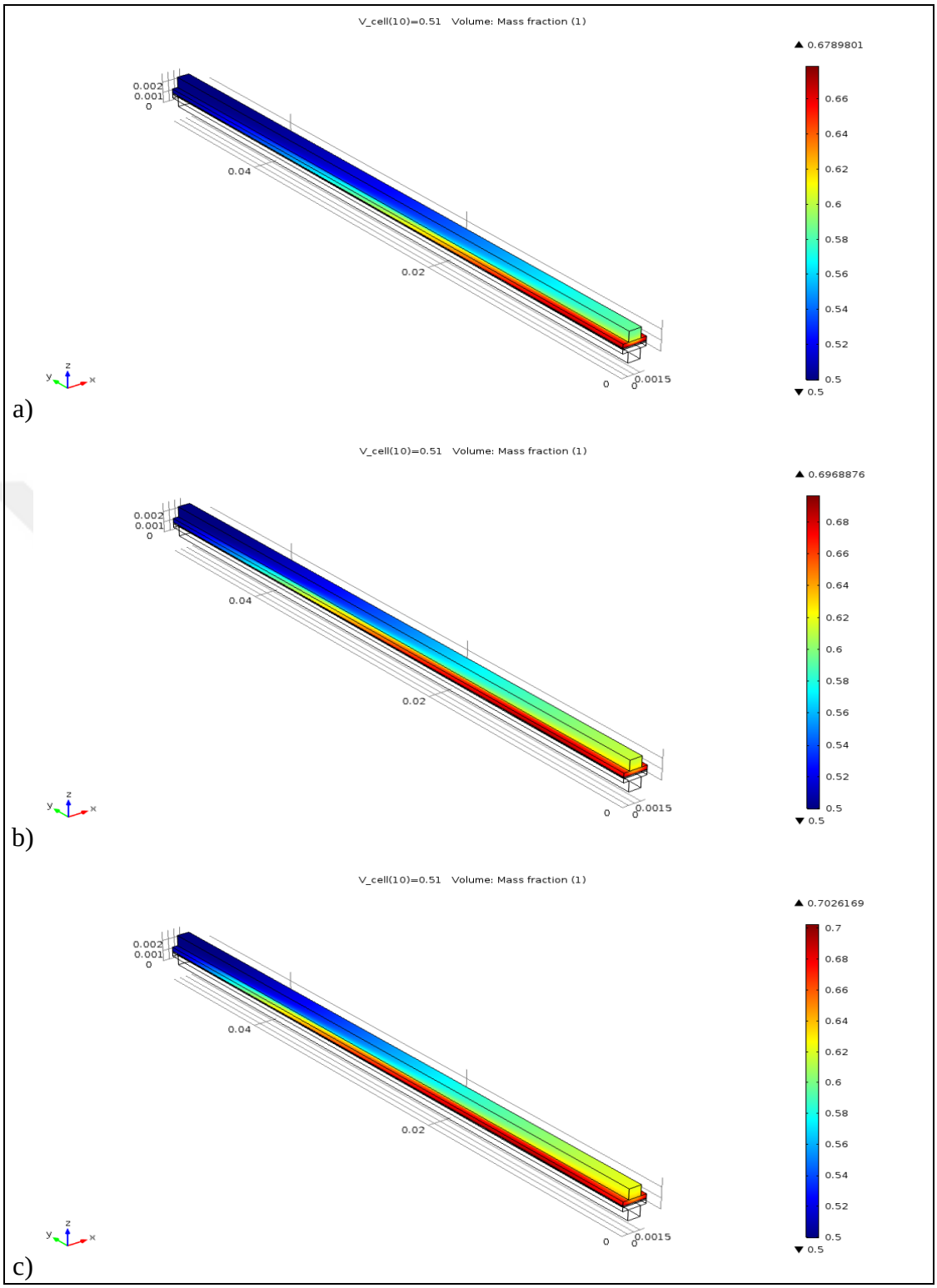
Şekil 5.66 da kütlece oksijen yüzdesinin dağılımı, Şekil 5.67 de ise katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılım sonuçları verilmiştir.



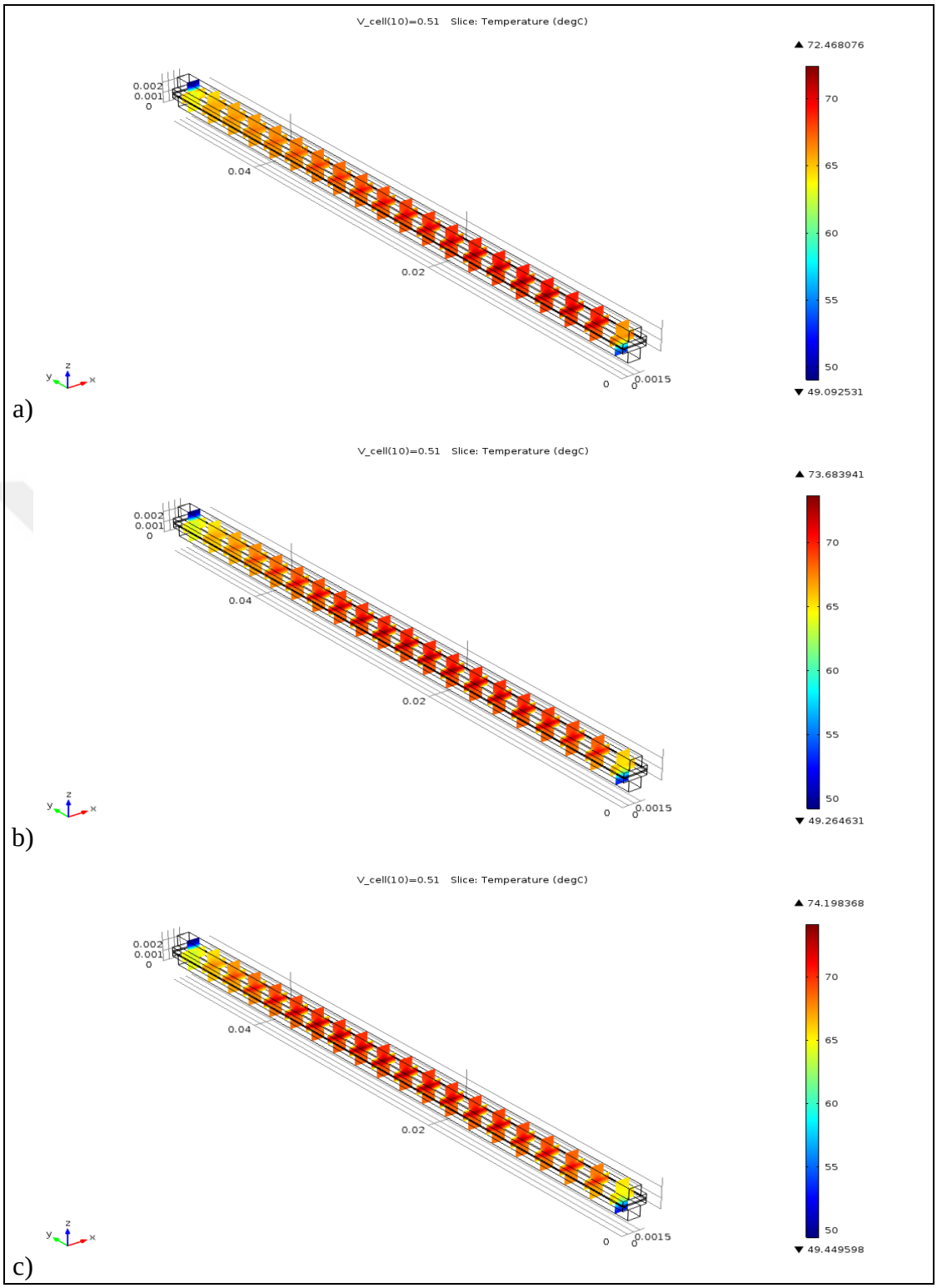
Şekil 5. 65. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,1 ml/d, b: 0,2 ml/d, c: 0,3 ml/d)



Şekil 5. 66. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,1 ml/d, b: 0,2 ml/d, c: 0,3 ml/d)



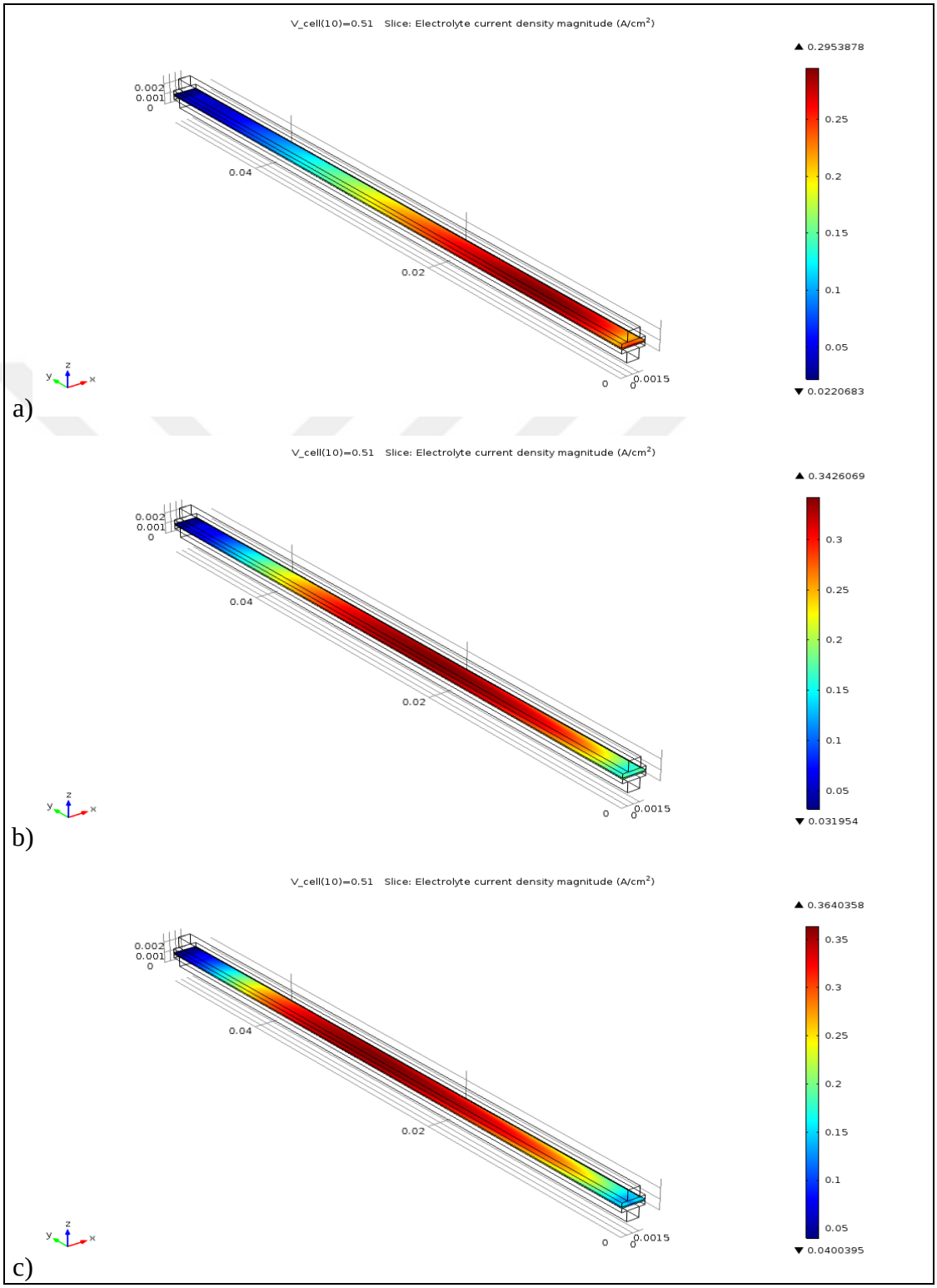
Şekil 5. 67. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,1 ml/d, b: 0,2 ml/d, c: 0,3 ml/d)



Şekil 5. 68. Sıcaklık dağılımı (a: 0,1 ml/d, b: 0,2 ml/d, c: 0,3 ml/d)

Reaksiyon hızının artması birim zamanda oluşan ısı miktarını da arttırmaktadır. Dolayısıyla yakıt pili sıcaklıklarına bakıldığında da yakıt debisindeki artış sıcaklık artışına sebep olmaktadır. Türlerin kullanımı ve sıcaklık artışı akım yoğunluğunda da

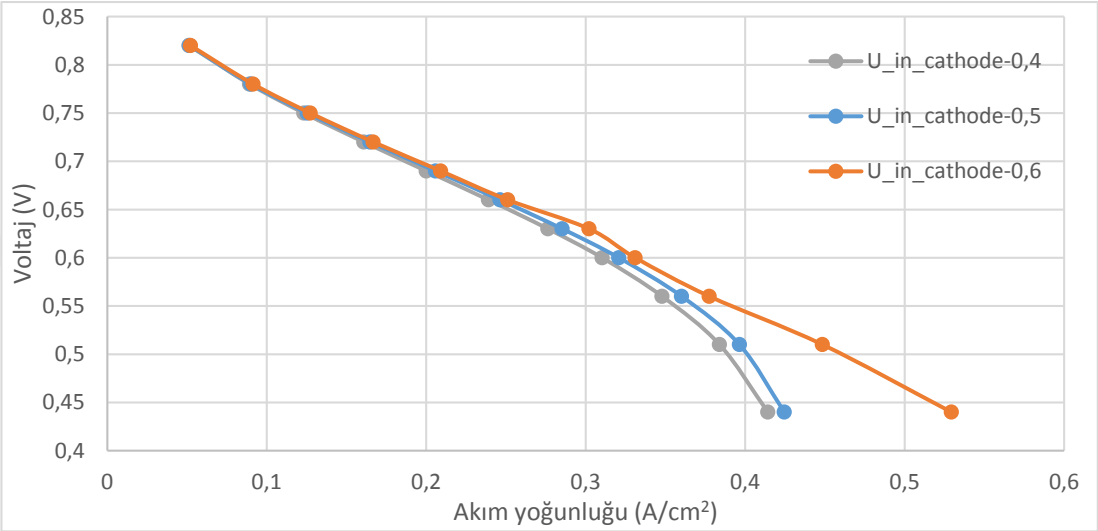
artış meydana getirmiştir. Şekil 5.68 de yakıt pilinin sıcaklık dağılımları, Şekil 5.69 da ise membrane üzerindeki akım yoğunluğunun dağılımı verilmiştir.



Şekil 5. 69. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,1 ml/d, b: 0,2 ml/d, c: 0,3 ml/d)

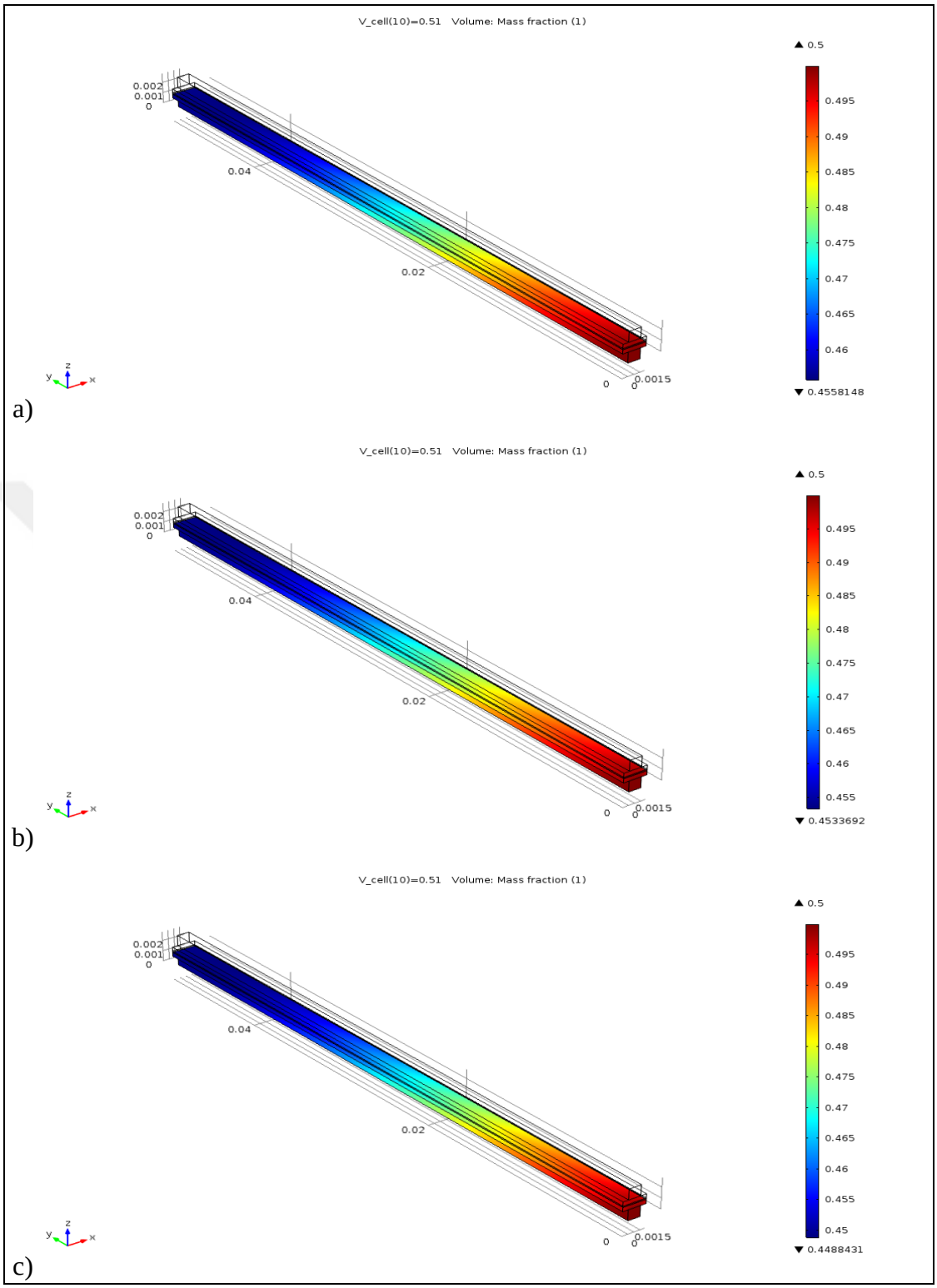
5.3.2.14. Katot tarafı besleme debisi

Katot tarafındaki besleme debisindeki artış yakıt pili performanına olumlu olarak etkilemektedir. Özellikle 0,6 ml/d oksidant debisine ulaşıldığında performans eğrisinde bulunan konsantrasyon kayıpları yaşanmadığı görülmektedir. Şekil 5.70 de farklı oksidant besleme debilerinin yakıt pili performansına etkisi gösterilmektedir.

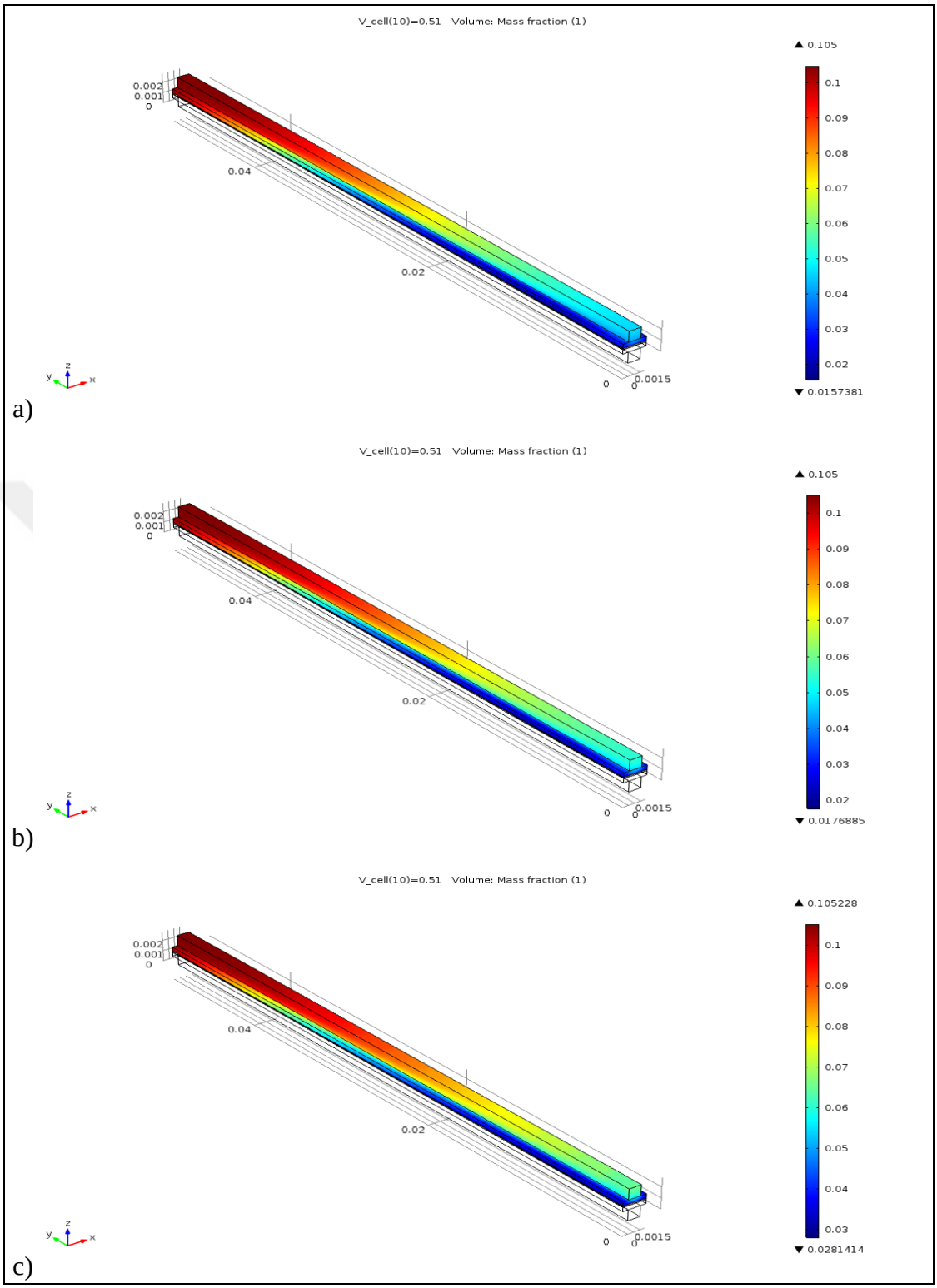


Şekil 5. 70. Katot tarafı besleme debisine bağlı performans (Mavi: 0,5 ml/d, Turuncu: 0,6 ml/d, Gri: 0,4 ml/d)

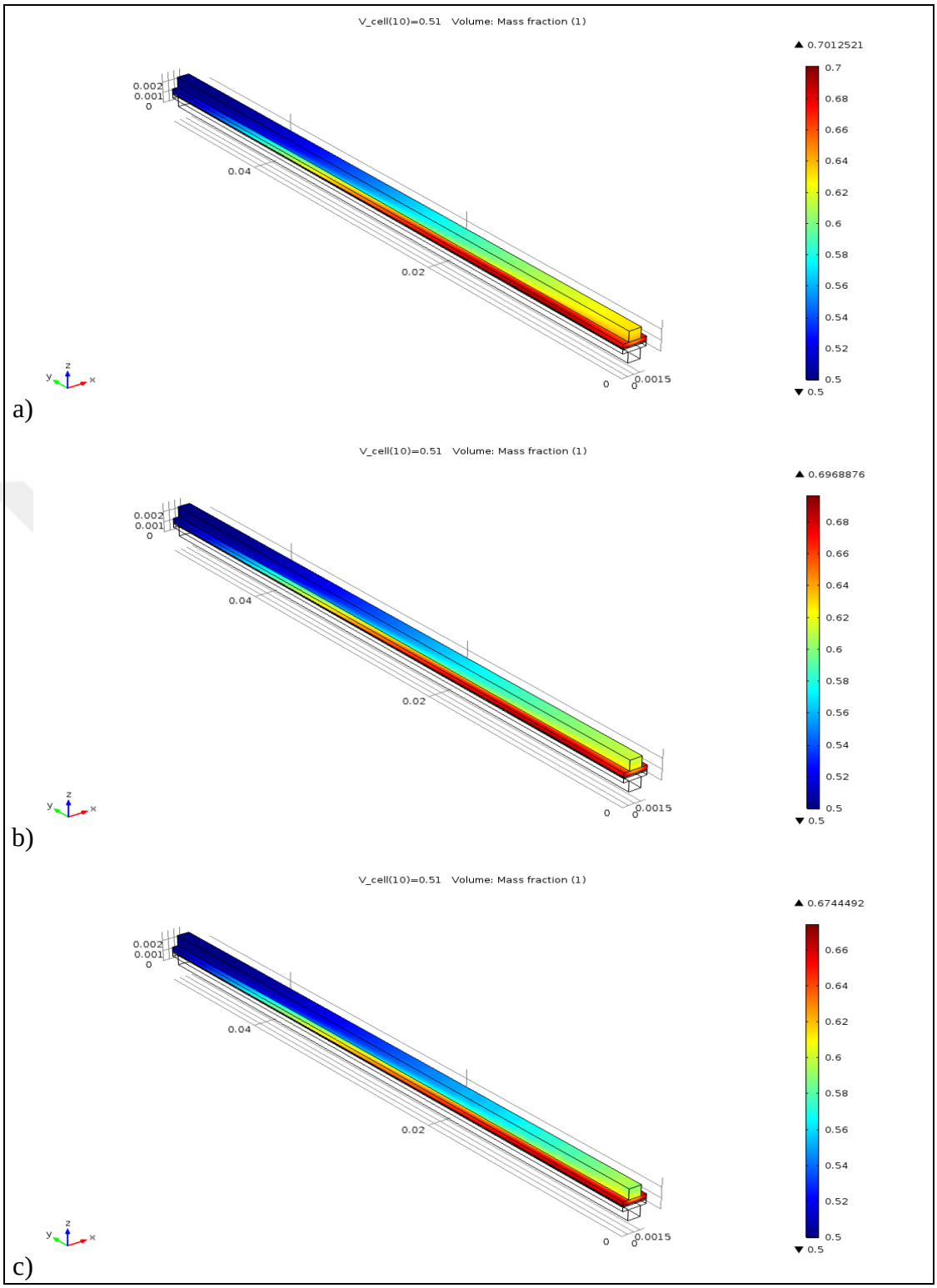
Şekil 5.71 de yakıt pili içerisindeki hidrojen dağılımın kütlece yüzde dağılımı verilmektedir. İlgili şekillere bakıldığında hidrojen kullanımın oksidant debisinin artışıyla beraber attığı görülmektedir. Aynı durum oksijen için de geçerlidir. Şekil 5.72 de oksijenin kütlece yüzdelik dağılımı gösterilmektedir.



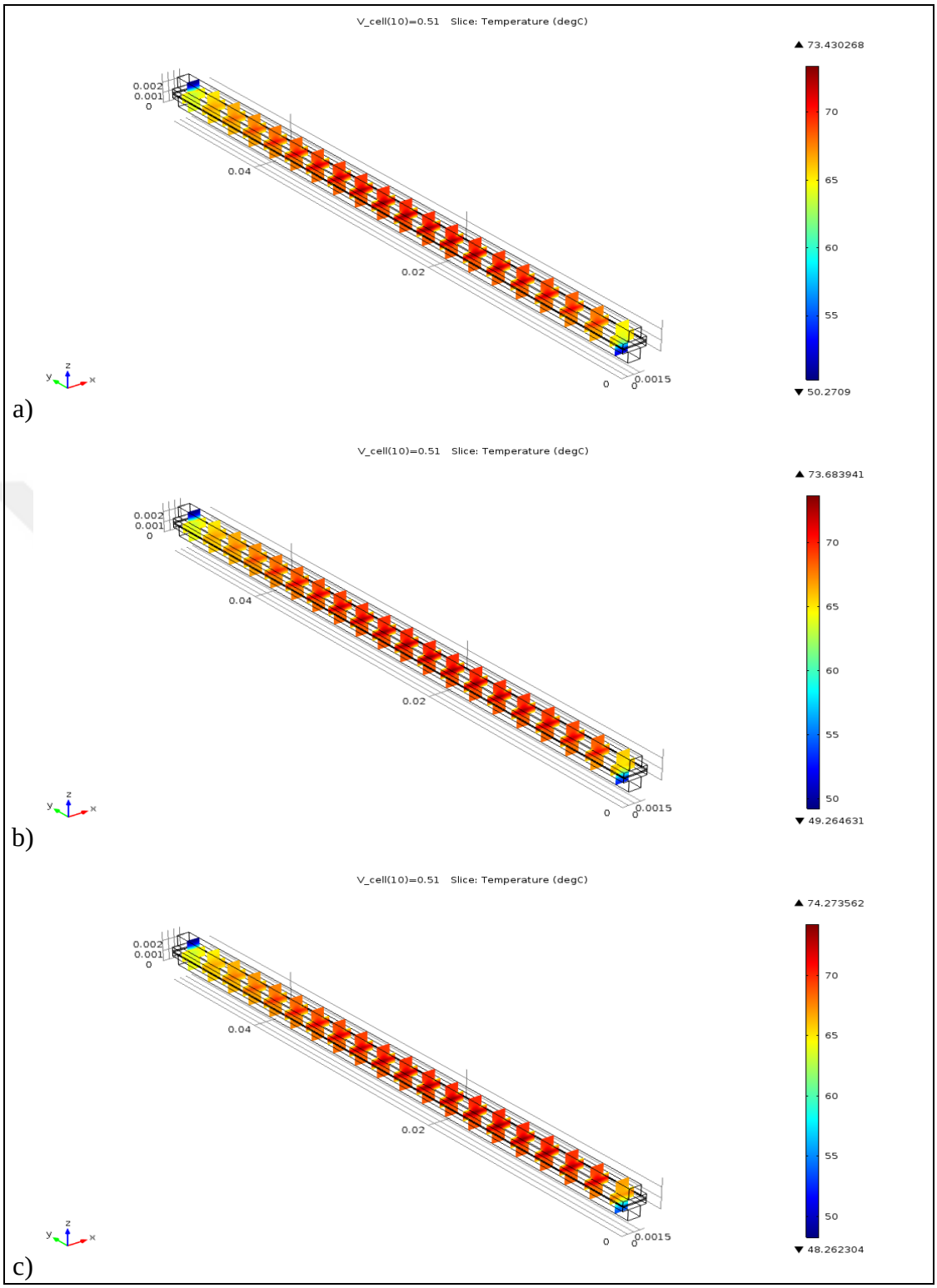
Şekil 5. 71. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4 ml/d, b: 0,5 ml/d, c: 0,6 ml/d)



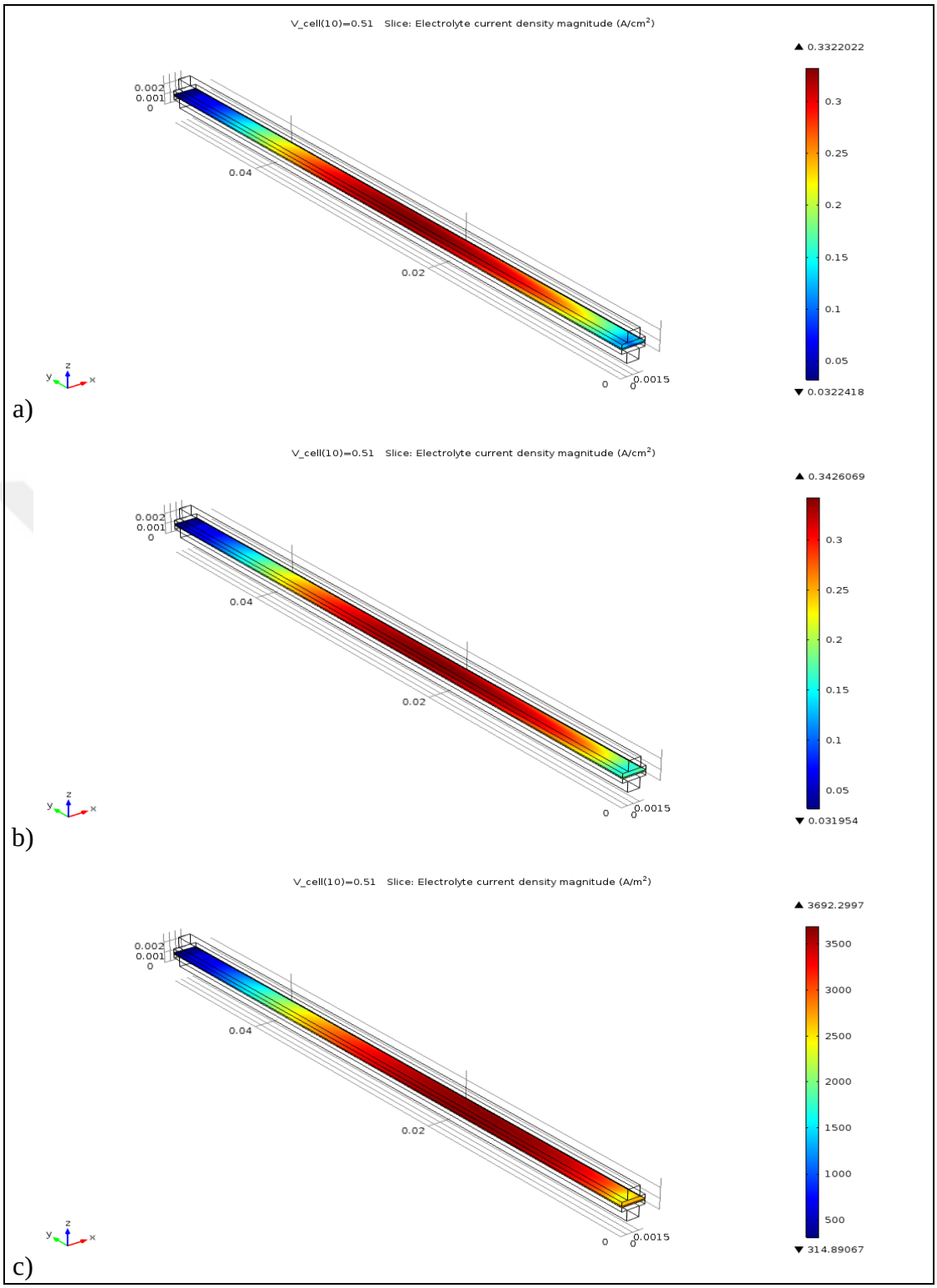
Şekil 5. 72. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4 ml/d, b: 0,5 ml/d, c: 0,6 ml/d)



Şekil 5. 73. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0,4 ml/d, b: 0,5 ml/d, c: 0,6 ml/d)



Şekil 5. 74. Sıcaklık dağılımı (a: 0,4 ml/d, b: 0,5 ml/d, c: 0,6 ml/d)



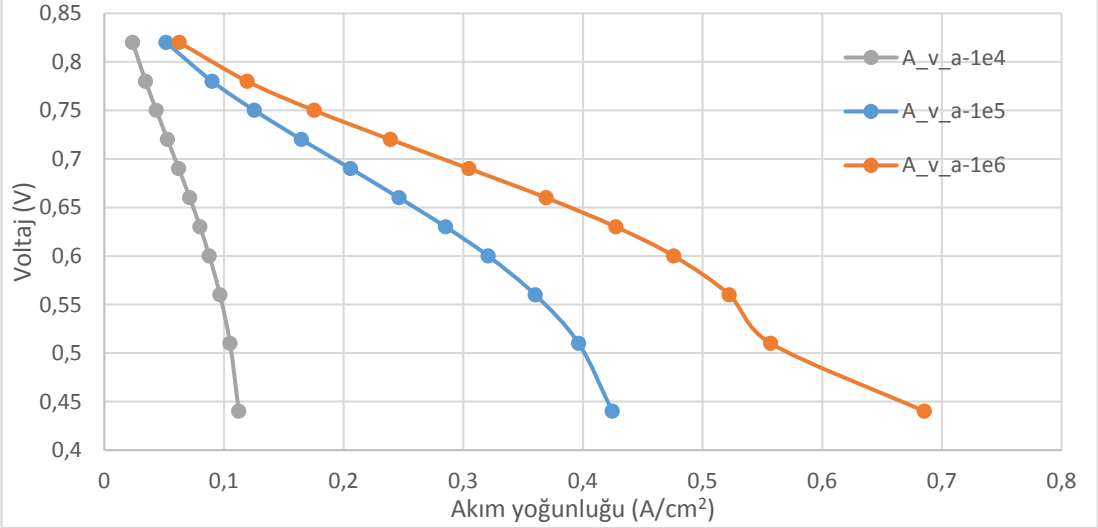
Şekil 5. 75. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0,4 ml/d, b: 0,5 ml/d, c: 0,6 ml/d)

Oksijen kullanımına bağlı olarak katot tarafındaki su oluşumu da artmıştır. Reaksiyon ürünlerinden biri olan su diğeri ise ısıdır. Şekil 5.73 de katot tarafındaki kütlece su yüzdesinin dağılımları, Şekil 5.74 de yakıt pili içerisindeki sıcaklık dağılımları, Şekil

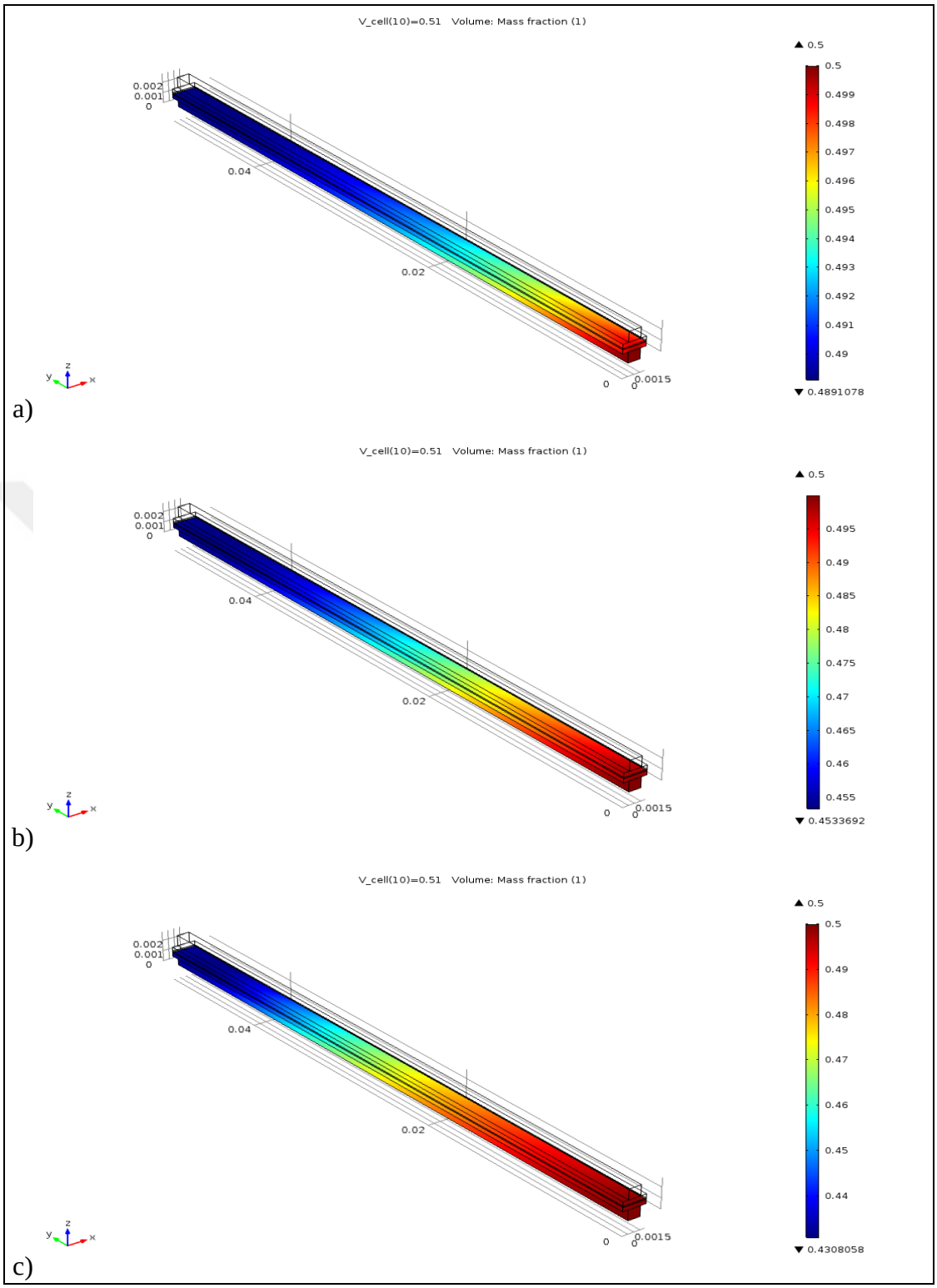
5.75 de ise membrane üzerindeki akım yoğunluklarının dağılımları verilmiştir. Akım yoğunluk dağılımların bakıldığında 0,6 ml/d debide gönderilen oksidant yakıt pilinde yüksek akım veren bölgeyi orta bölgeden kanalın çıkış bölgelerine doğru genişletmiştir.

5.3.2.15. Anot tarafı katalizörünün aktif yüzey alanı

Yakıt pilinde katalizör miktarı kadar katalizör aktif yüzey alanı da önemli bir parametredir. Özellikle nano boyuttaki katalizörlerin kullanımları ile katalizör yüzey alanı arttırılabilmektedir. Buna istinaden bu parametrede incelenmesi gereken bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu bölümde yalnızca anot tarafındaki katalizörün aktif yüzey alanının değişi incelenmiştir. Şekil 5.76 da 10^4, 10^5 ve 10^6 1/m değerlerinde aktif yüzey alana sahip anot tarafı katalizörlerin performans grafiği verilmiştir. En yüksek performans beklendiği gibi aktif yüzey alanı 10^6 1/m olan yakıt pilinden alınmıştır.



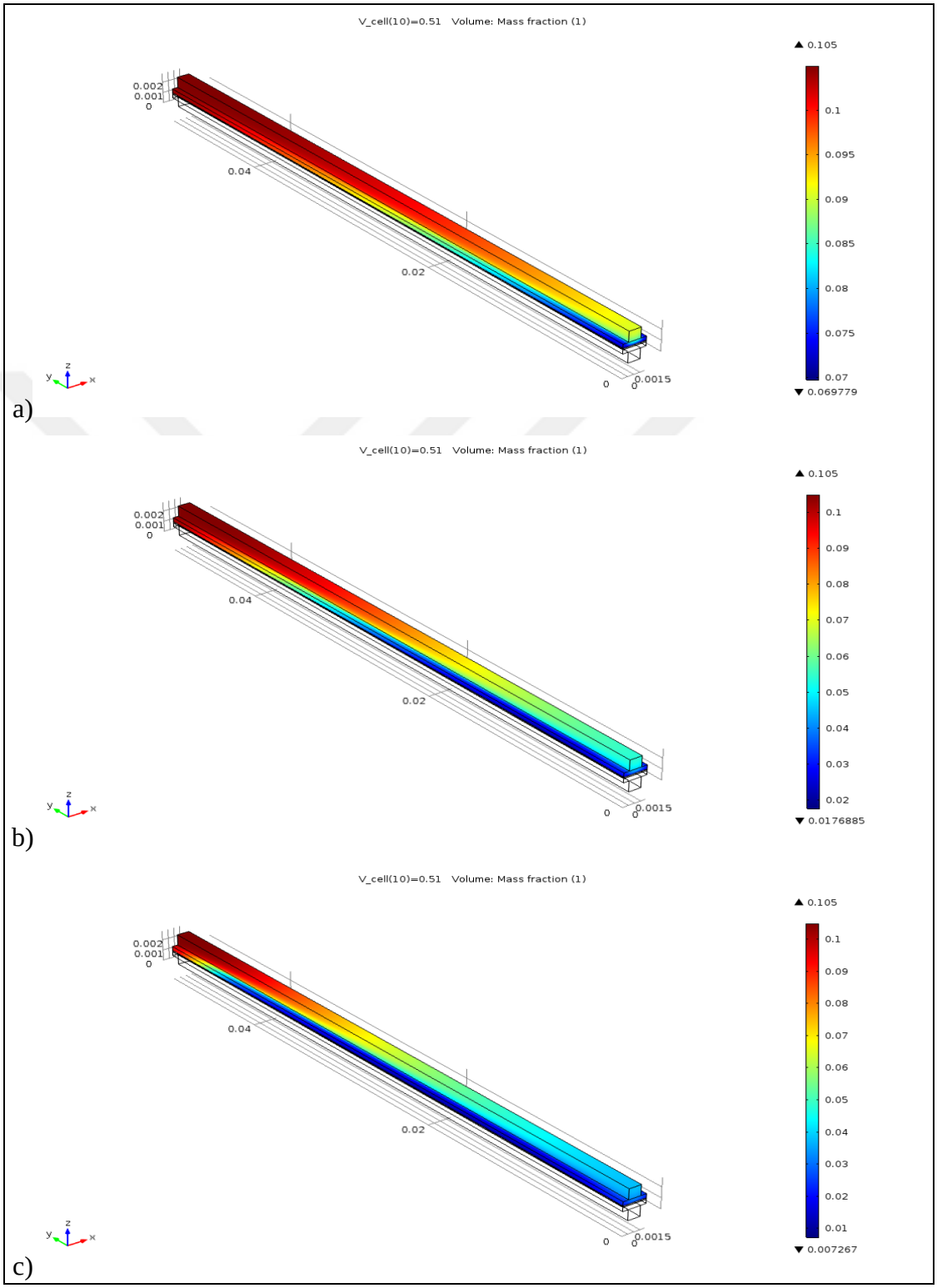
Şekil 5. 76. Anot tarafı katalizörünün aktif yüzey alanina bağlı performans (Mavi: 10^5 1/m, Turuncu: 10^6 1/m, Gri: 10^4 1/m



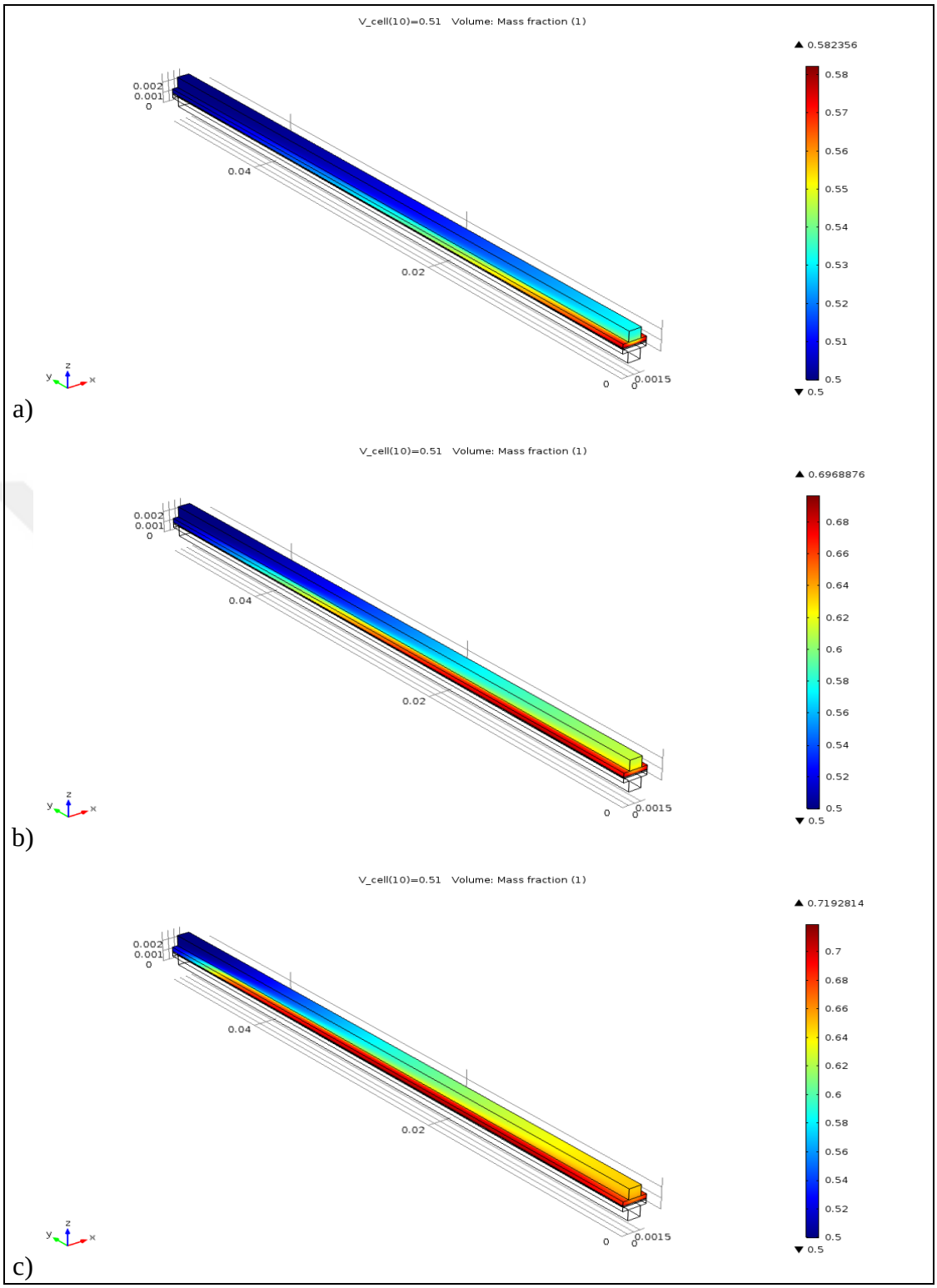
Şekil 5. 77. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m)

Hidrojen kullanımlarına bakıldığında katalizörün aftif yüzey alanı arttıkça hidrojen kullanımı da artmaktadır. Aktif yüzey alanının artması reaksiyon hızını arttırdığında buna bağlı olarak katot tarafında oksijen kullanımında da aktif yüzey alanının artışına

bağlı artış meydana gelmiştir. Şekil 5.77 de kütlece hidrojen yüzdelerinin dağılımları, Şekil 5.78 de ise kütlece oksijen yüzdelerinin dağılımları verilmiştir.

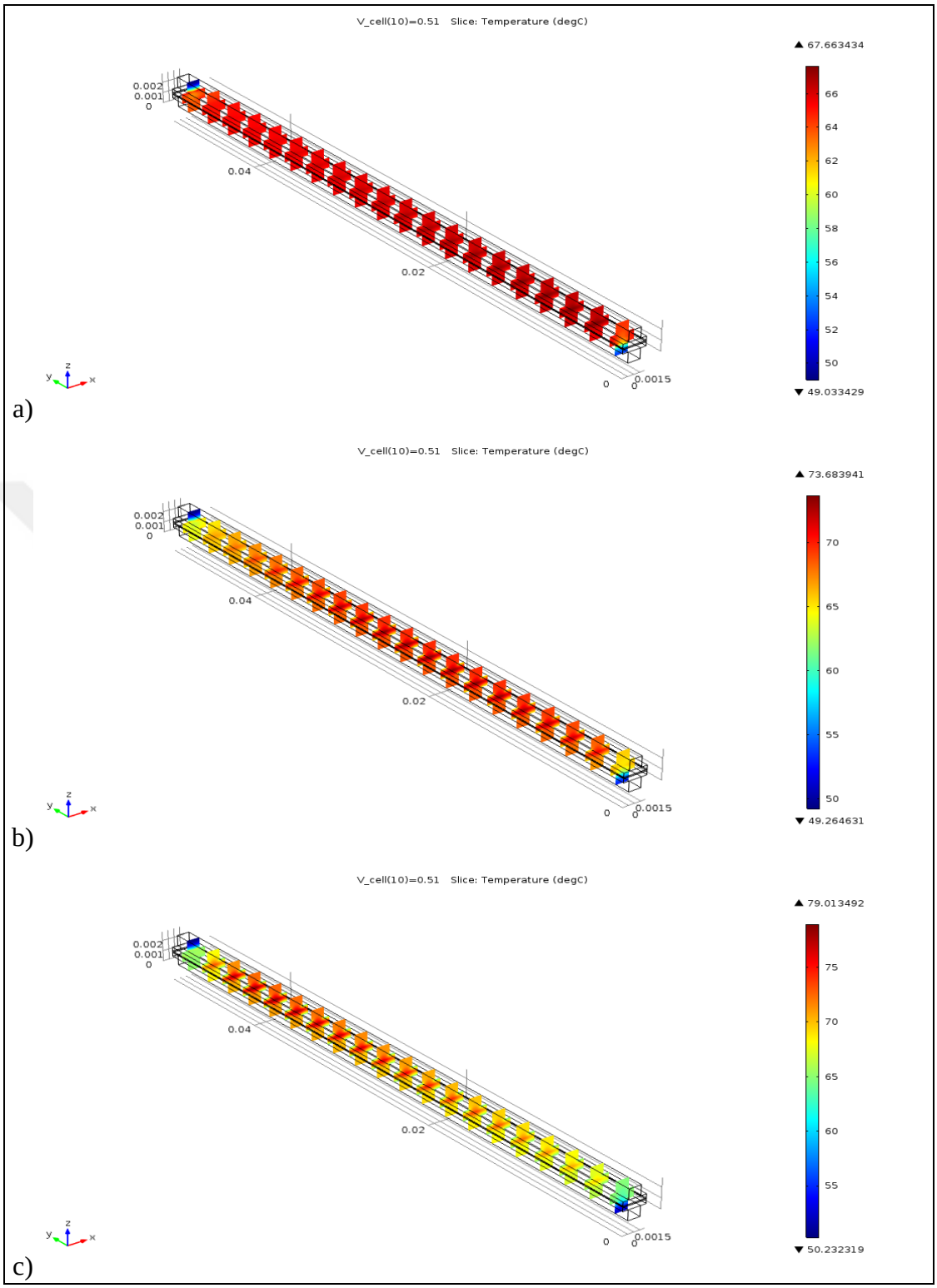


Şekil 5. 78. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m)

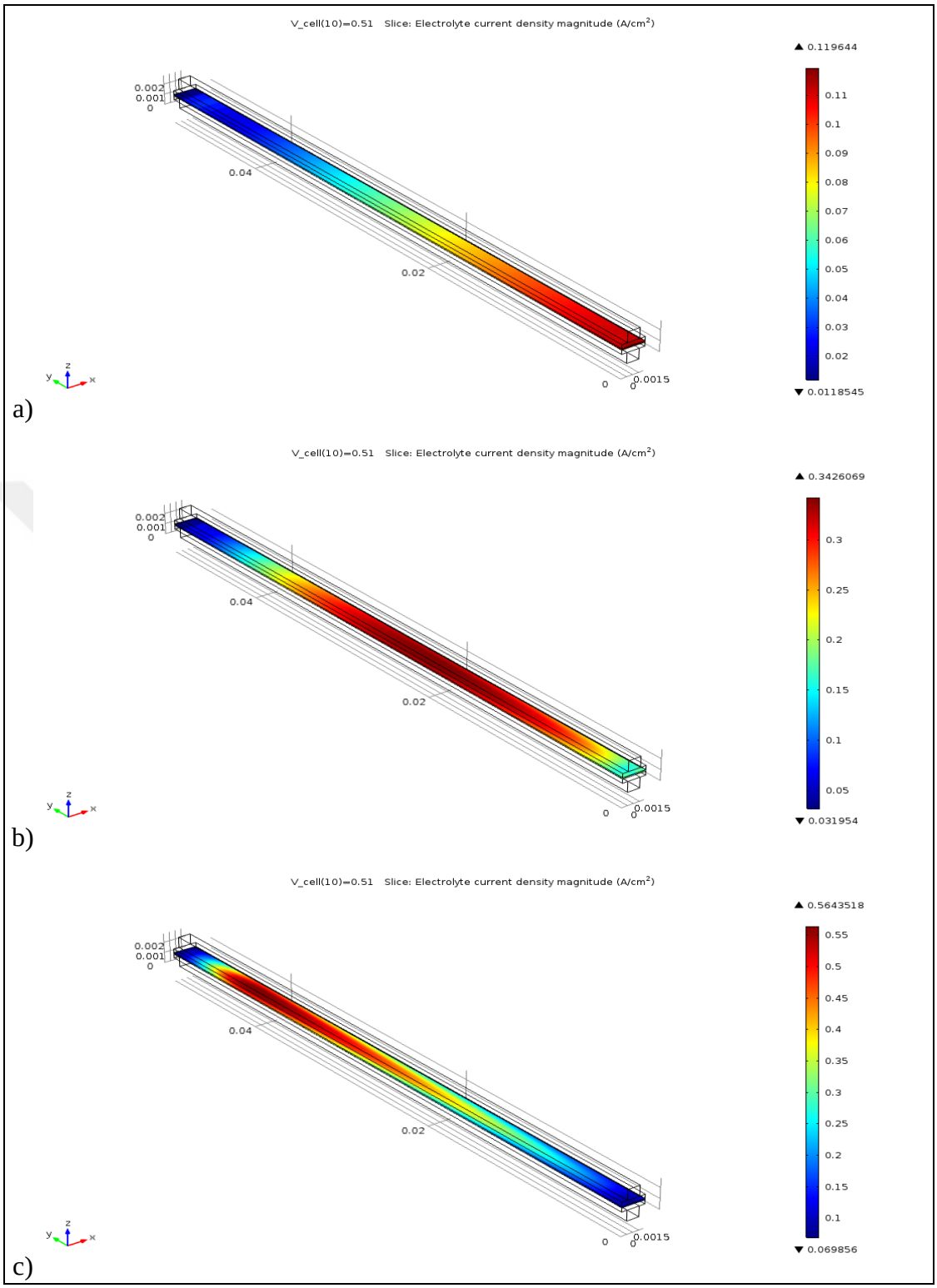


Şekil 5. 79. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m)

Katottaki su miktarlarına bakıldığında da reaksiyon aktif yüzey alanının artışıyla oldukça artmıştır. Şekil 5.79 da katot tarafındaki kütlece su yüzdelerinin dağılımı verilmiştir.



Şekil 5. 80. Sıcaklık dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m)



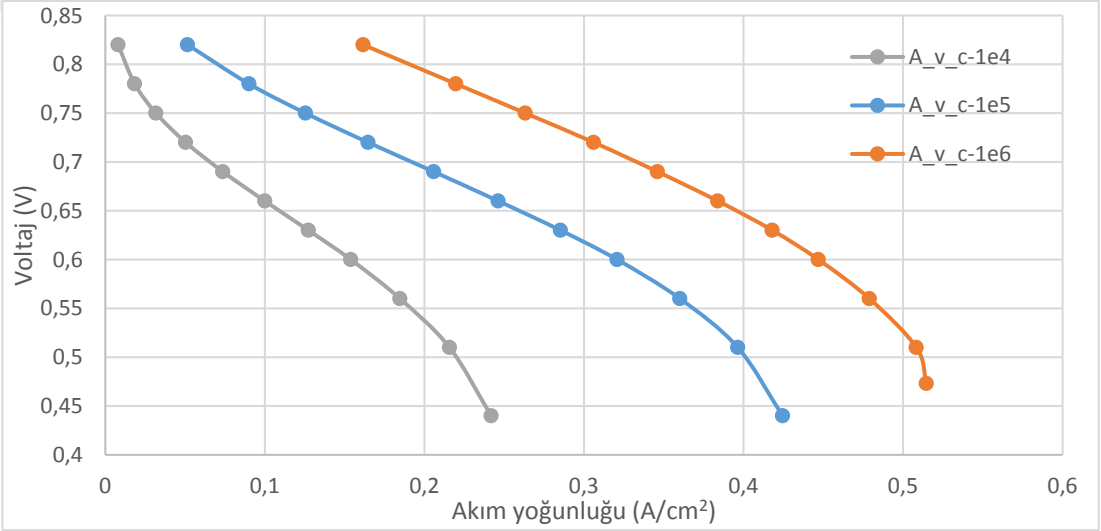
Şekil 5. 81. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m)

Reaksiyon hızının artışıyla yakıt pili sıcaklığı ve membrane üzerindeki akım yoğunlukları da artmıştır. Şekil 5.80 de sıcaklık dağılımları, Şekil 5.81 de ise akım yoğunluğunun membrane üzerindeki dağılımları verilmiştir. Burada dikkate değer bir

nokta katalizör aktif yüzey alanı aşırı arttığı durumda katot tarafının giriş kasımlarında dahi çok yüksek akım yoğunluklarına ulaşılmış, hatta kanalın devamında oksijenin yeterli gelmemesinden dolayı oksijen açlığı oluşmuştur.

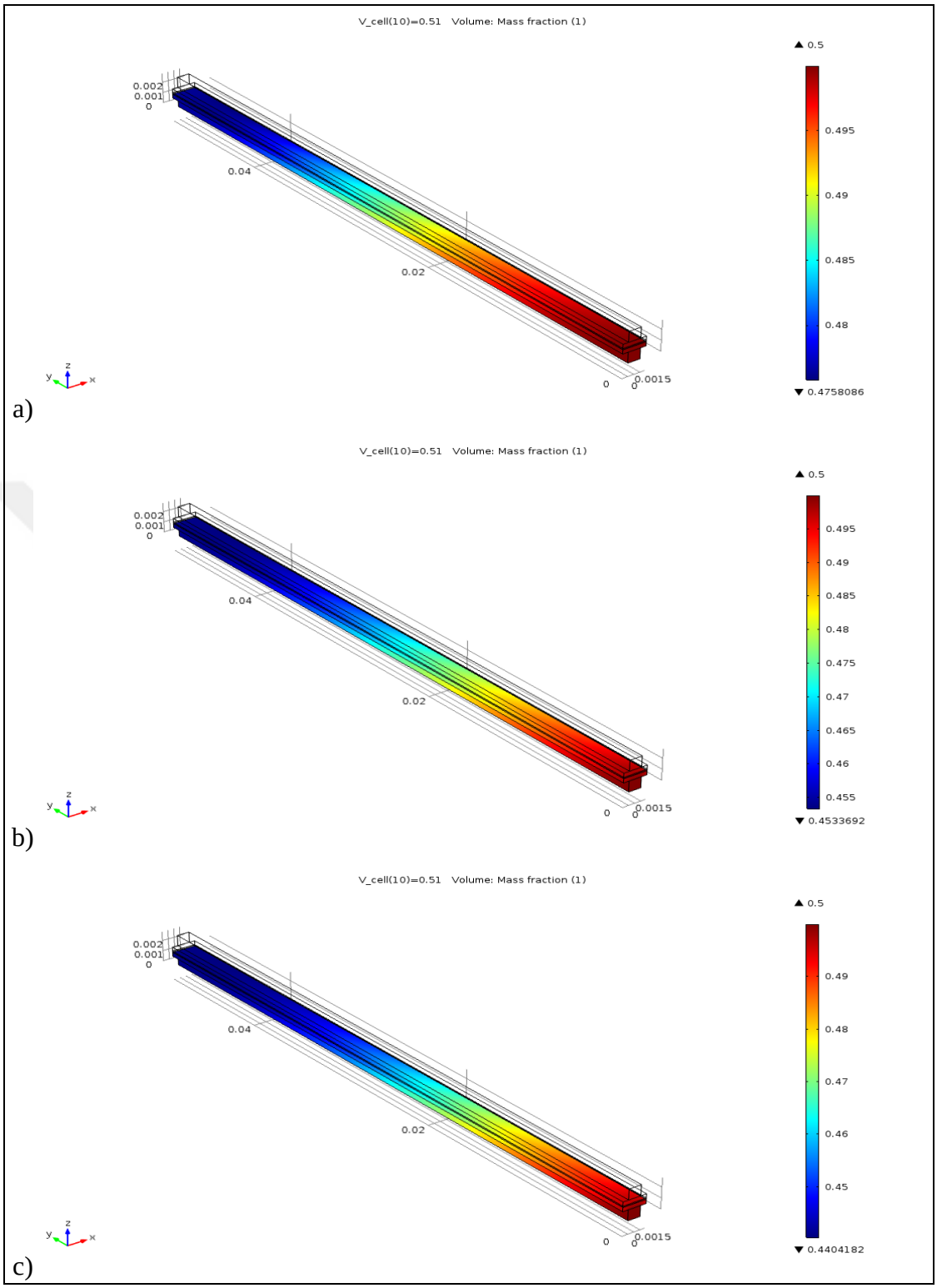
5.3.2.16. Katot tarafı katalizörünün aktif yüzey alanı

Daha önceki başlıkta incelendiği gibi katalizör aktif yüzey alanı katot tarafı içinde oldukça önemlidir. Bu parametrede yine anot tarafındaki değerler kullanılmıştır. Şekil 5.82 de farklı değerlerdeki katot tarafı katalizör aktif yüzey alanlarına bağlı performans grafikleri verilmiştir. Performans grafiklerinden de anlaşılabileceği gibi en yüksek aktif yüzey alanine sahip yakıt pilinin performansı en en yüksek çıkmıştır.

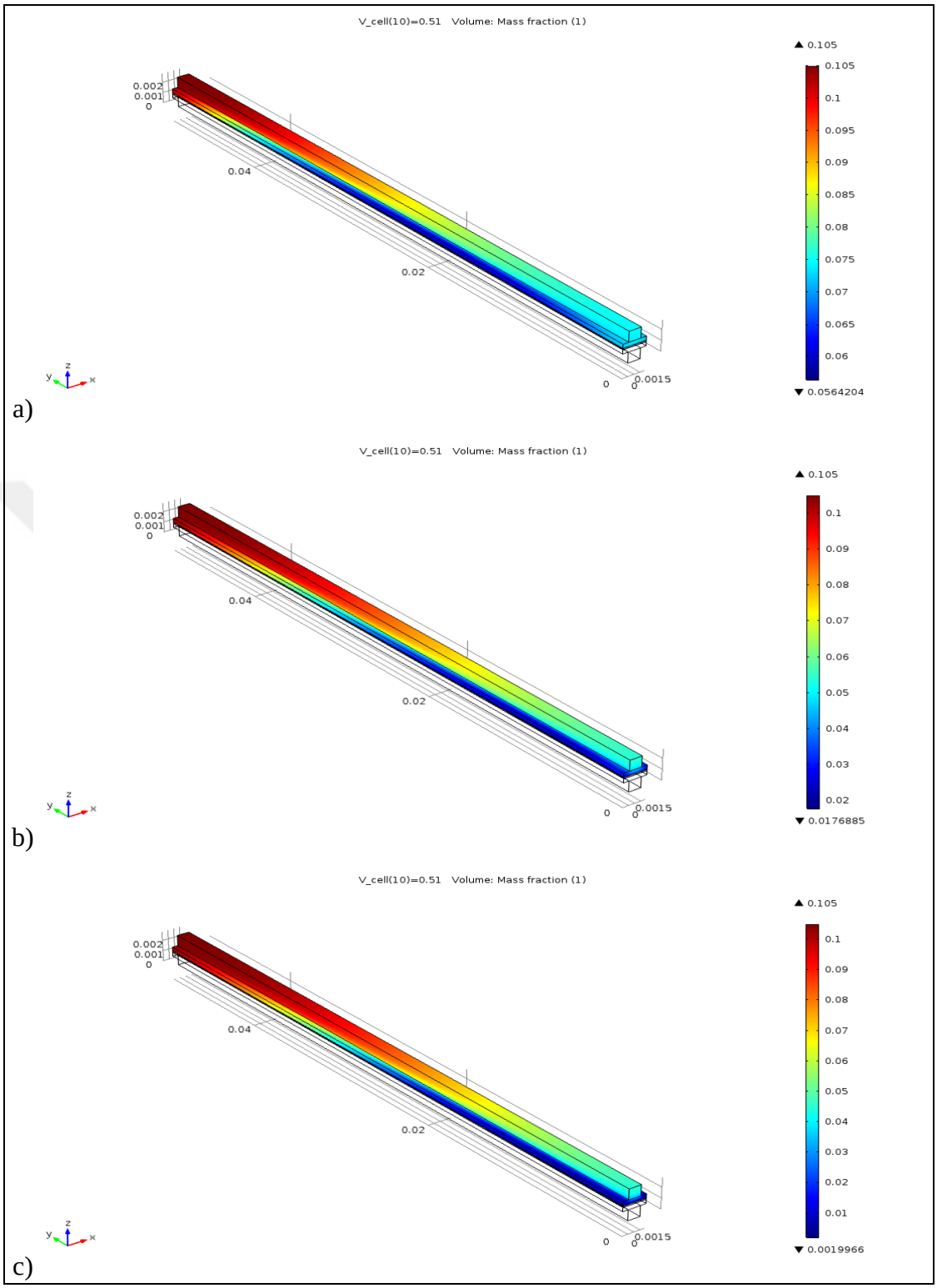


Şekil 5. 82. Katot tarafı katalizörünün aktif yüzey alanına bağlı performans (Mavi: 10^5 1/m, Turuncu: 10^6 1/m, Gri: 10^4 1/m)

Şekil 5.83 de kütlece hidrojen yüzdelerinin dağılımları verilmiştir. Hidrojen kullanımlarına bakıldığında katalizör aktif yüzey alanı yükseldikçe hidrojen kullanımı bir miktar artmıştır.



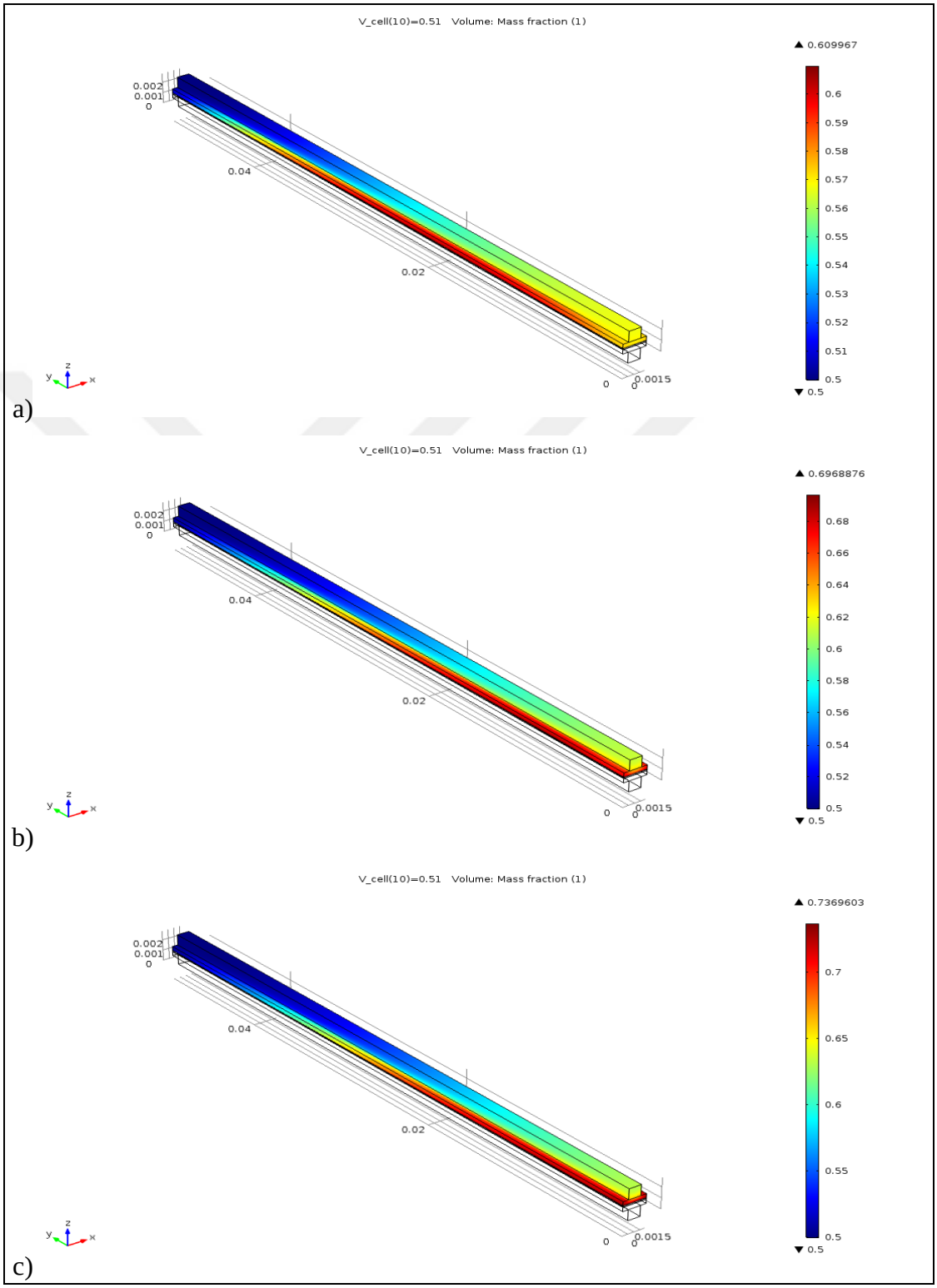
Şekil 5. 83. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m)



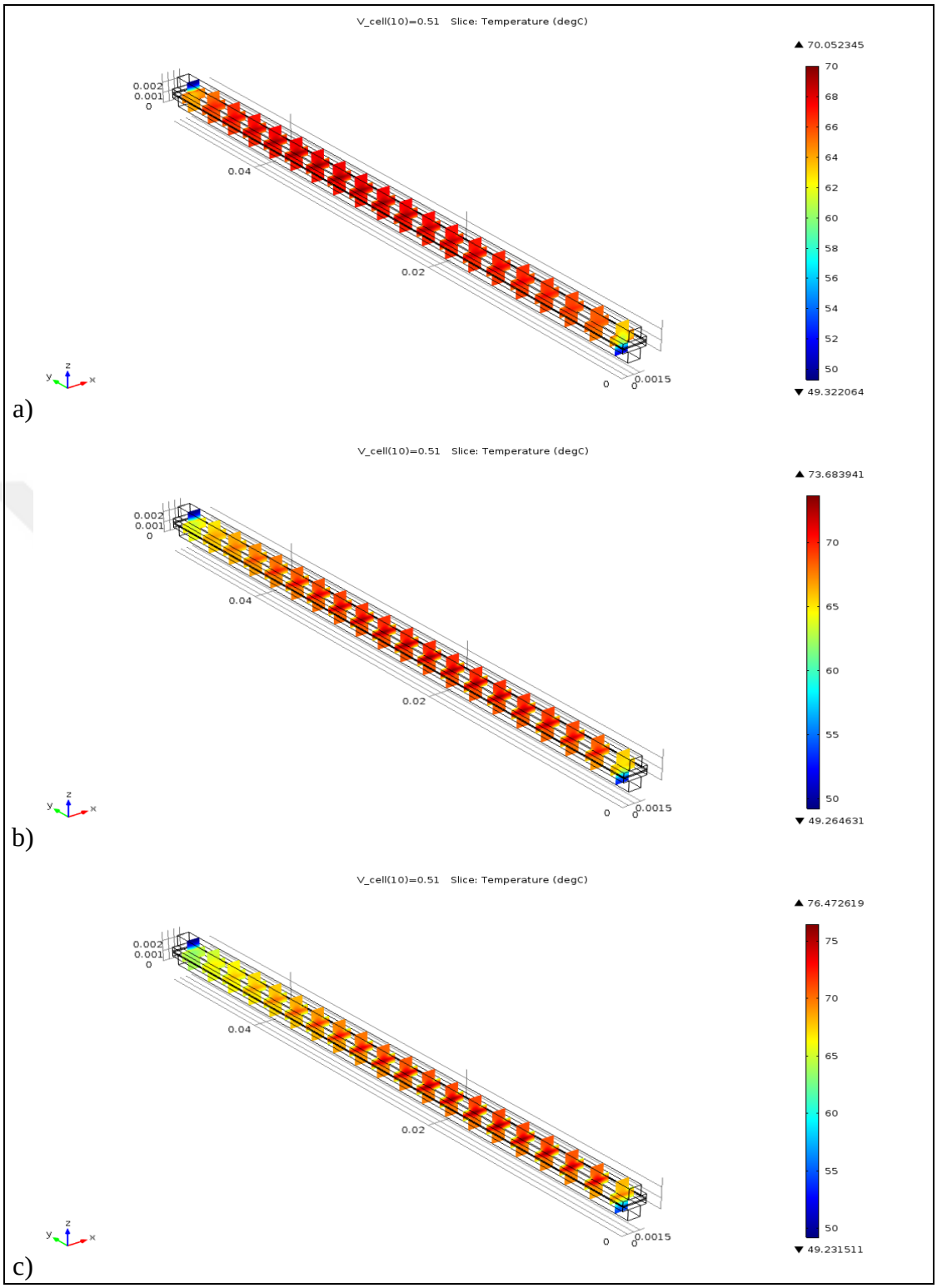
Şekil 5. 84. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m)

Ancak esas yükselme oksijen kullanımlarında gözlemlenmiştir. Katalizör aktif yüzey alanının 10^6 1/m olduğu yakıt pilinde katot kanalının çıkışında oksijen miktarı neredeyse yok denecek kadar azdır. Bununla beraber aynı yakıt pilinde su oluşumu

aşırı miktarda artış göstermiştir. Şekil 5.84 de kütlece oksijen yüzdesinin dağılımları, Şekil 5.85 de ise katot tarafı kütlece su yüzdesinin dağılımları verilmiştir.



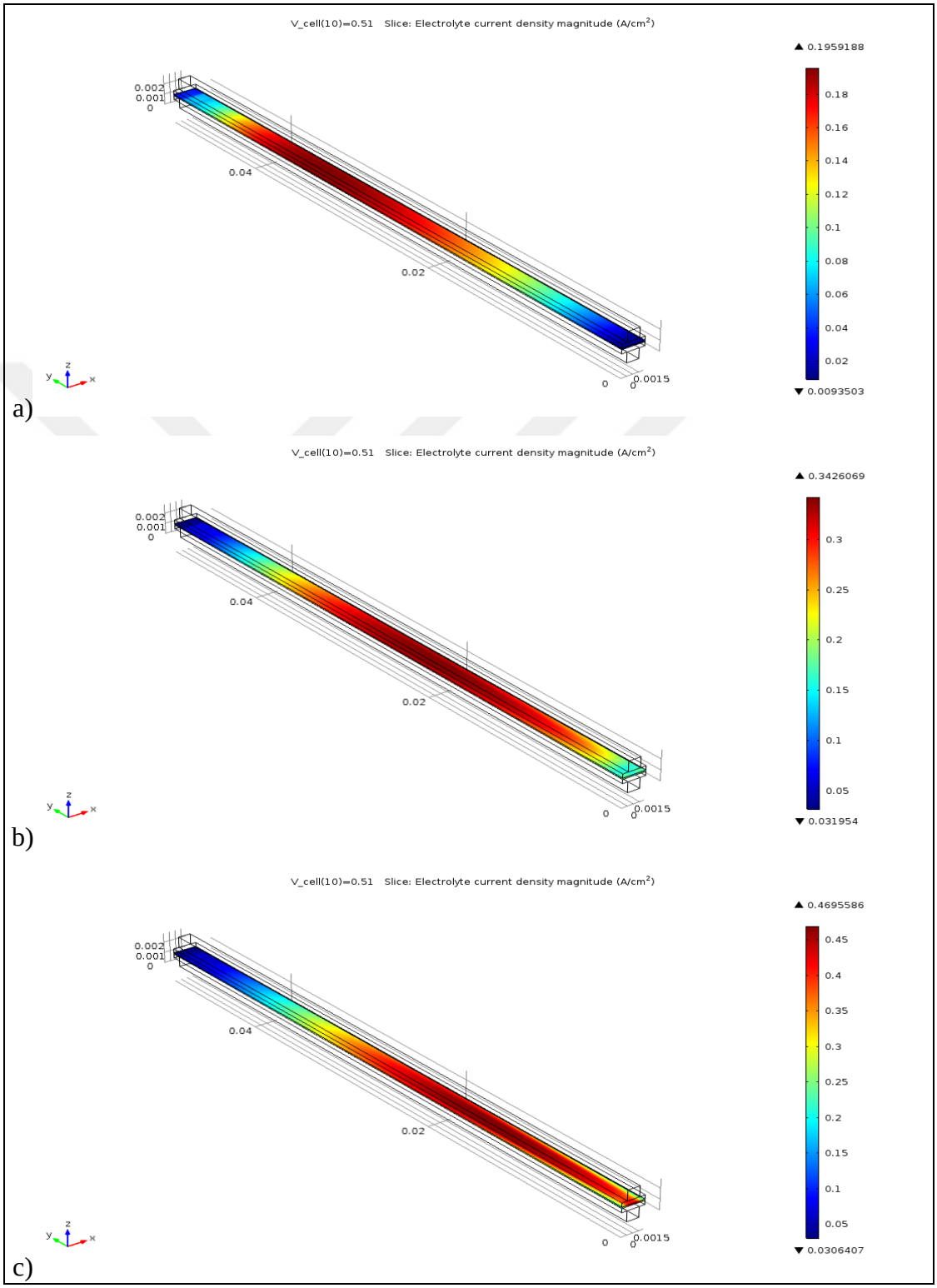
Şekil 5. 85. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m)



Şekil 5. 86. Sıcaklık dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m)

Yakıt pili sıcaklık dağılımlarına ve membrane üzerindeki akım yoğunluğu dağılımlarına bakıldığında katalizör aktif yüzey alanine artması bu değerleride

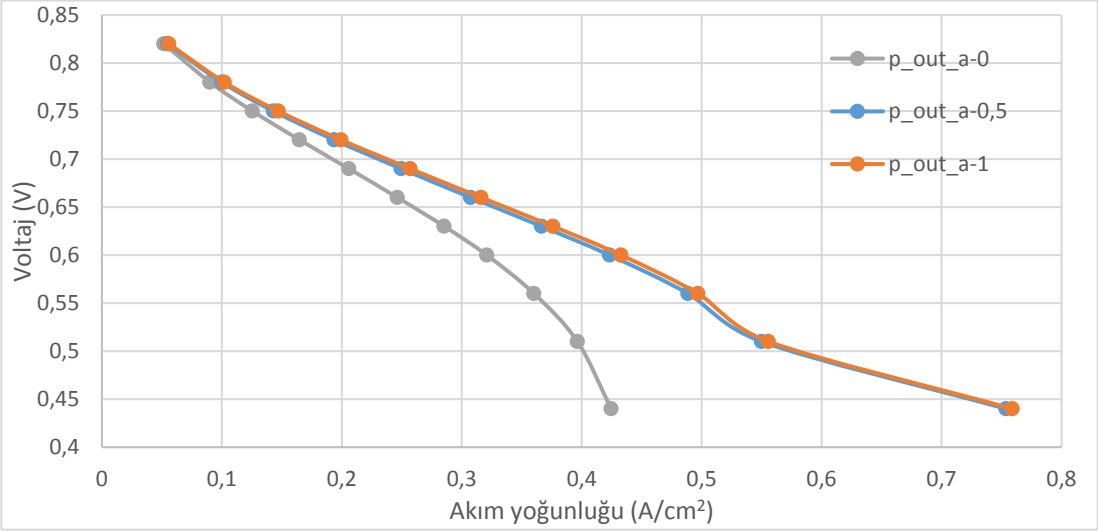
paralelinde arttırmıştır. Şekil 5.86 da yakıt pili sıcaklık dağılımları, Şekil 5.87 de membrane üzerindeki akım yoğunluğu dağılımları verilmiştir.



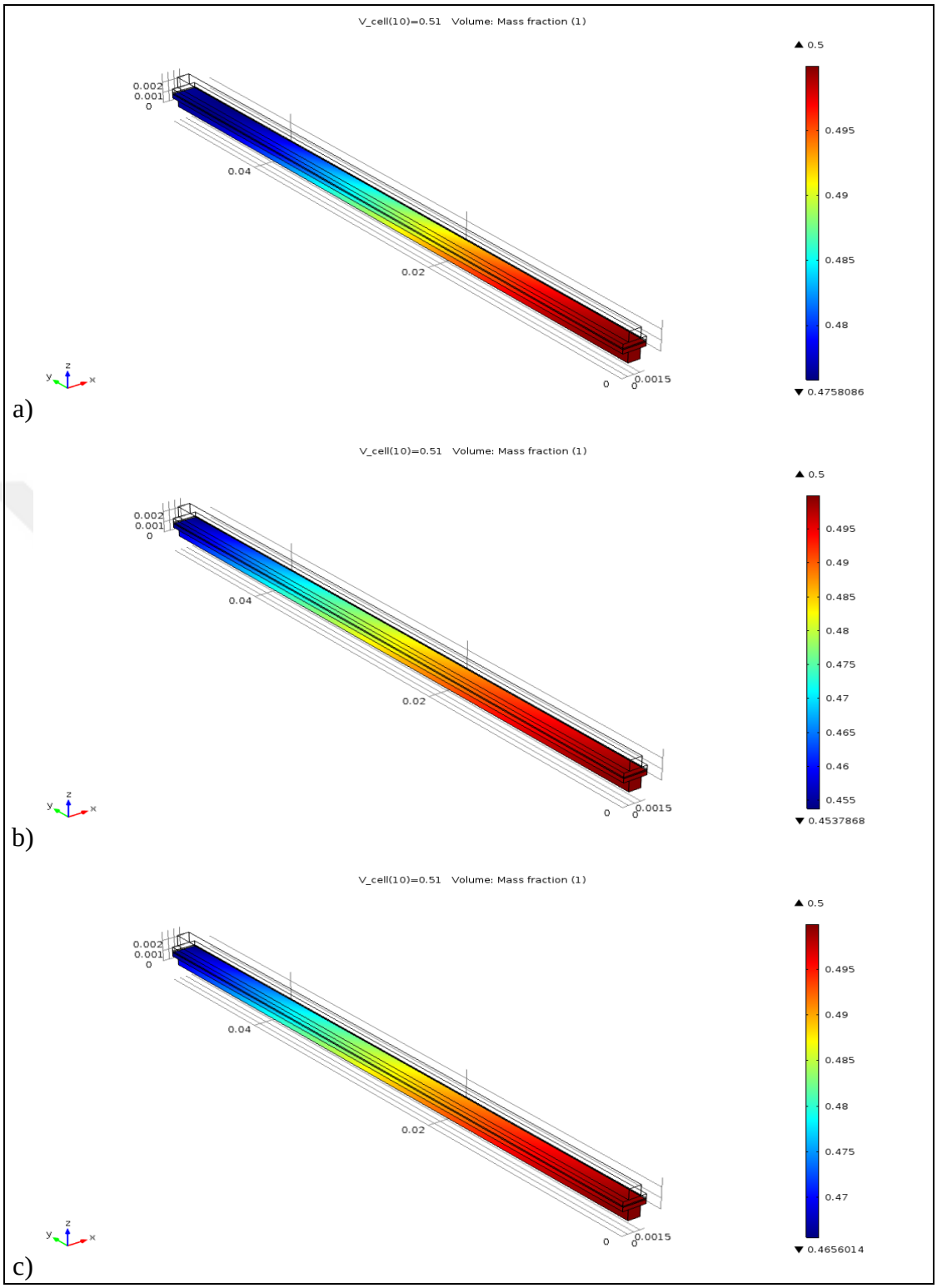
Şekil 5. 87. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 10^4 1/m, b: 10^5 1/m, c: 10^6 1/m)

5.3.2.17. Anot tarafı çıkış basıncı

Yakıt pilinde yakıt beslemesi belli bir basınç altında yapılmaktadır. Bu değer giriş basıncı olarak tanımlanır. Bu çalışmada sabit bir basınç değeriyle besleme yapılarak, kanalın çıkış basıncına verilmek üzere 0, 0,5 ve 1 atm basınçlar tanımlanmıştır. Buradaki basınç standart açık hava basıncı üzerine eklenmiş değerdir. Bu durumda 0 atm çıkış basıncı, kanalın çıkışında hiçbir ters basınç olmaksızın kullanılmayan hidrojenin veya üretilen suyun serbestçe çıkması anlamını taşımaktadır. Bu koşullar göz önünde bulundurularak, Şekil 5.88 de farklı çıkış basınçlarında yakıt pili performansları verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi yakıt pili çıktılarının herhangi bir ters basınç olmaksızın yakıt pilini terketmesi en düşük performansın elde edilmesine sebep olmuştur. Ancak yakıt pili basınçlandırıldığında performans artmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, yakıt pilinin basınçlandırılması durumunda alçak veya nispeten yüksek basıncın arasında performans açısından çok fark olmamasıdır. Buradan anlaşılmaktadır ki, yakıt pili performansı çıkışın basınçlandırılması yoluyla arttırılmak isteniyorsa, basıncın yüksek tutulmasına gerek yoktur; baınçlandırılması yeterlidir.



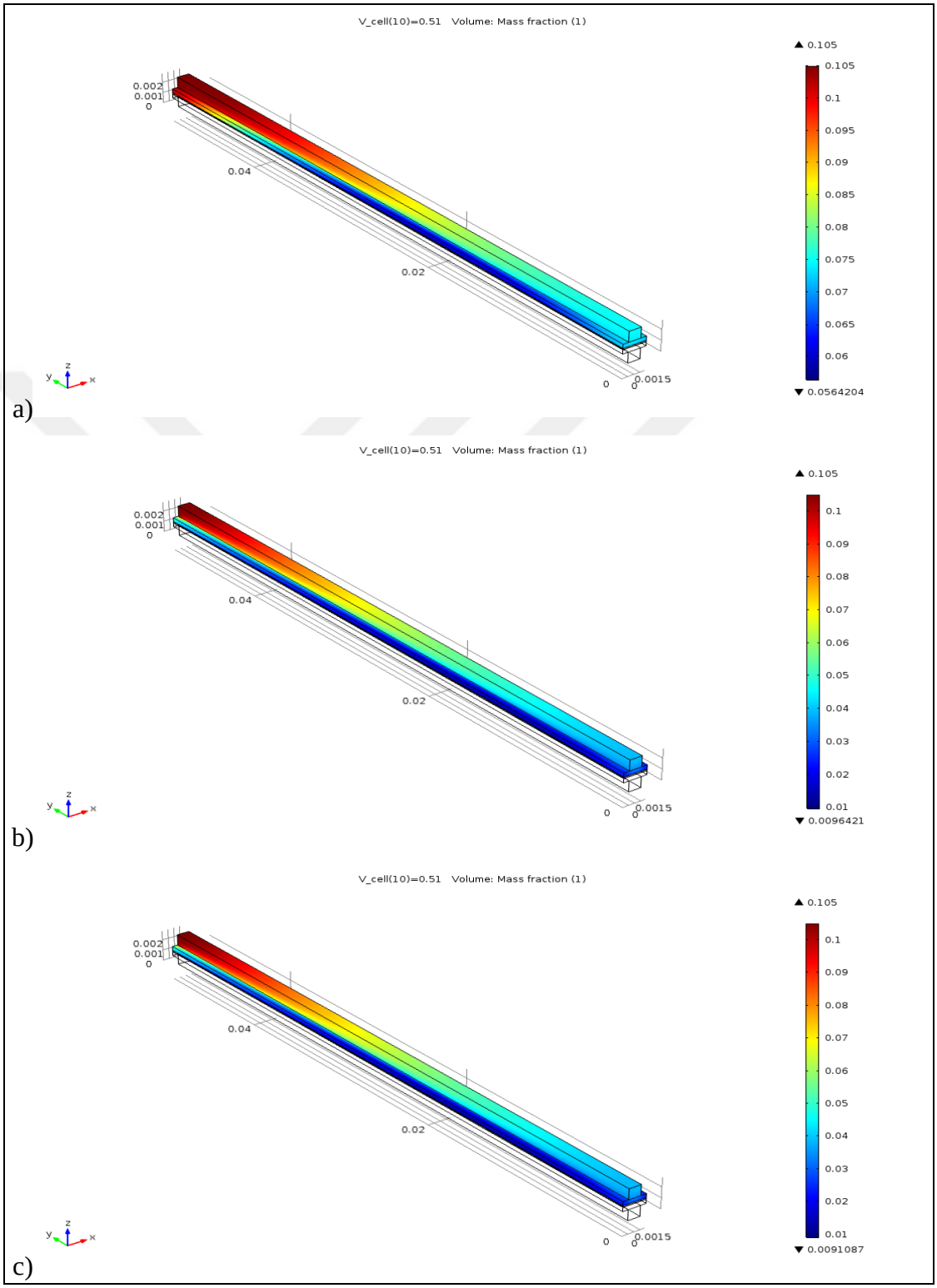
Şekil 5. 88. Anot tarafı çıkış basıncına bağlı performans (Mavi: 0,5 atm, Turuncu: 1 atm, Gri: 0 atm)



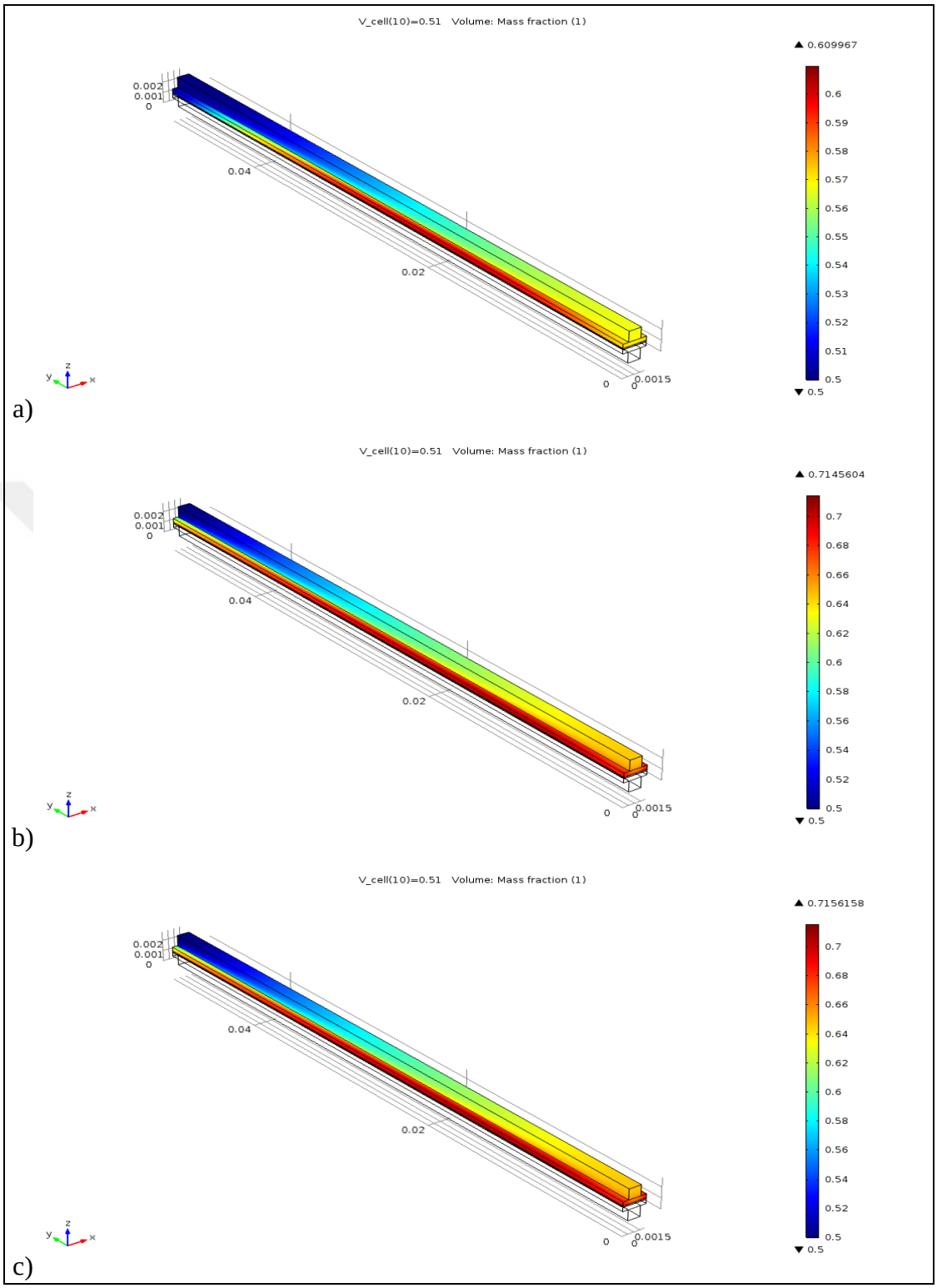
Şekil 5. 89. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)

Şekil 5.89 da kütlece hidrojen yüzdeleri dağılımları verilmiştir. Hidrojen kullanım miktarların bakıldığıda çıkış basıncı arttırıldığında hidrojen kullanımı artmıştır. Ancak

bu değişimi esas olarak basınçlandırılmış ve basınçlandırılmamış şeklinde ayrılması daha doğrudur.



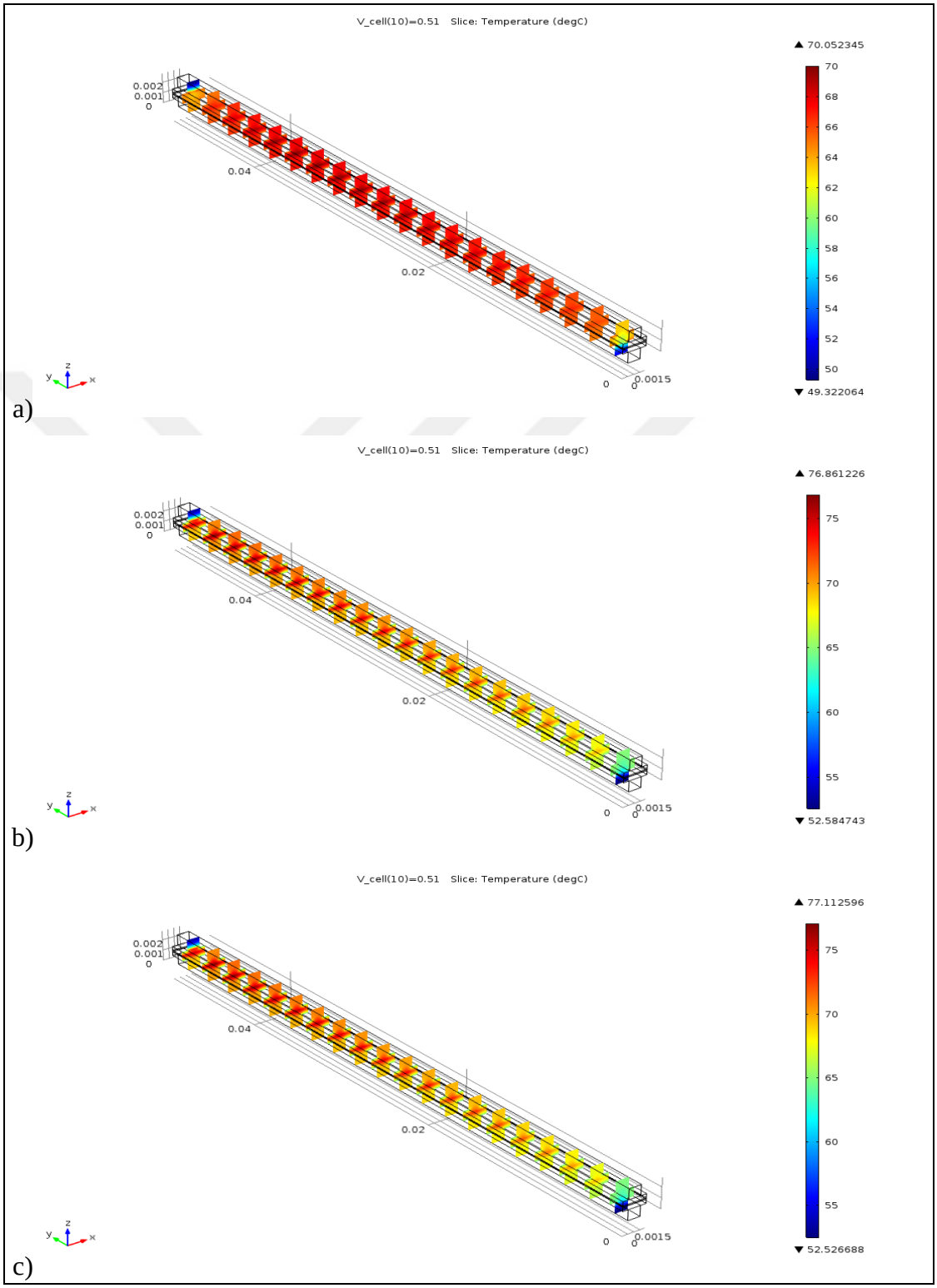
Şekil 5. 90. Oksijenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)



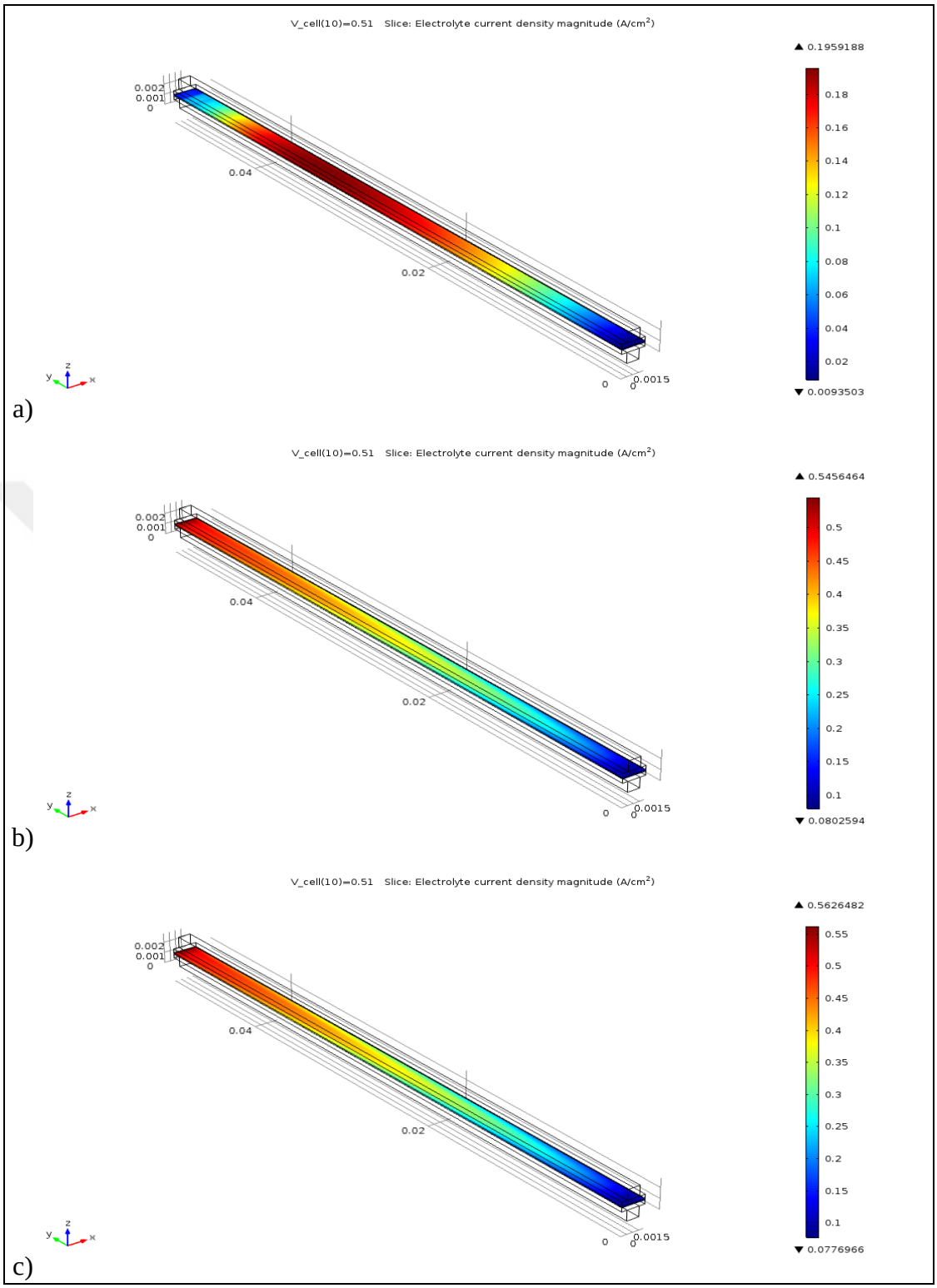
Şekil 5. 91. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)

Oksijen kullanımına ve su oluşumuna bakıldığında da hidrojen tüketimi gibi basınçlandırılan durumda türlerin kullanımı artmaktadır. Şekil 5.90 kütlece oksijen

yüzdeleri dağılımları ve Şekil 5.91 de ise katot tarafı kütlece su yüzdesinin dağılımları verilmiştir.



Şekil 5. 92. Sıcaklık dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)



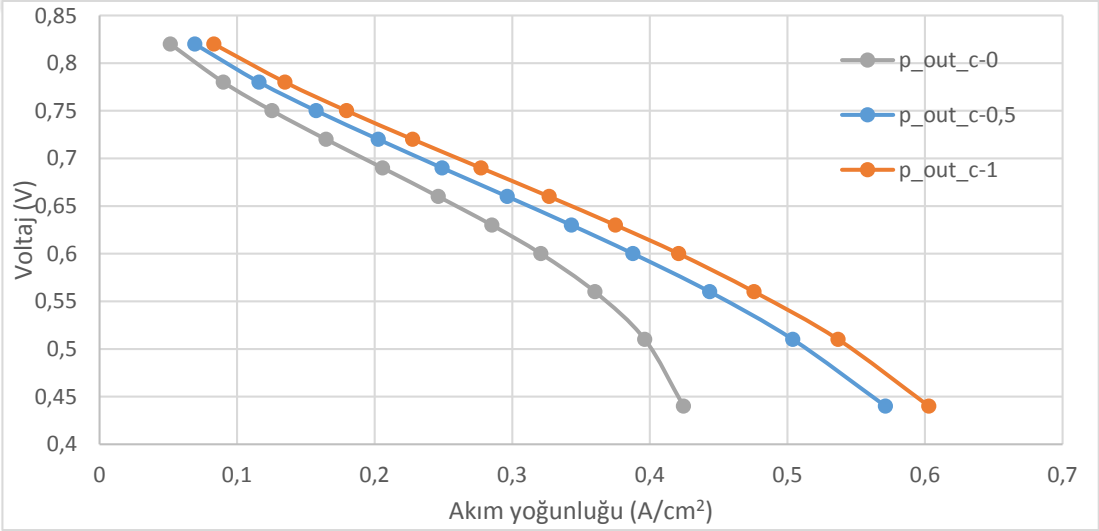
Şekil 5. 93. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)

Yakıt pili sıcaklık ve akım yoğunlukları dağılımlarına beraber bakıldığında basınçlandırılmamış yakıt pilinde reaksiyon hızı ve yakıt pili sıcaklığı kanalın orta bölgelerinde yüksekken, kanalların giriş ve çıkış uçlarında bu parametrelerin değerleri

düşüktür. Ancak yakıt pili anot tarafı basınçlandırıldığında, sıcaklık artışı ve akım yoğunluğu değerlerinin yüksek olduğu bölge, oksidant giriş (yani hidrojen çıkışı) bölgesinde yoğunlaşmıştır. Şekil 5.92 de yakıt pili sıcaklık dağılımı ve Şekil 5.93 de membran üzerindeki akım yoğunluğunun dağılımı verilmiştir.

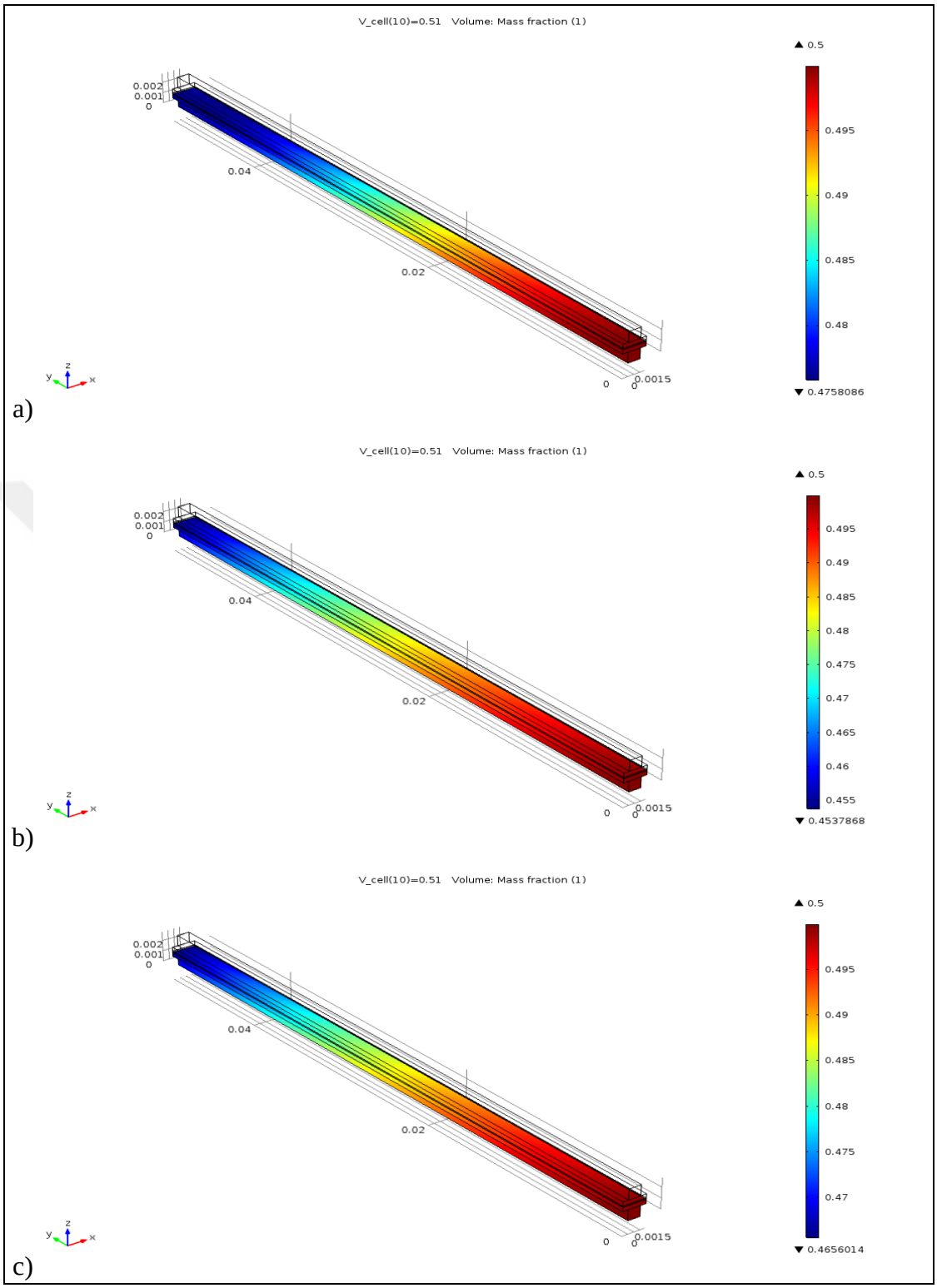
5.3.2.18. Katot çıkış basıncı

Anot çıkış basıncı bahsinde geçti üzere, katot çıkış basıncı da yakıt pili performansı üzerinde etkiye sahiptir. Şekil 5.94 de farklı katot kanalı basınçlandırma değerlerinde çalıştırılmış yakıt pillerinin performansları verilmiştir. Grafiğe bakıldığında basınçlandırma değeri arttıkça performansın arttığı görülmektedir.

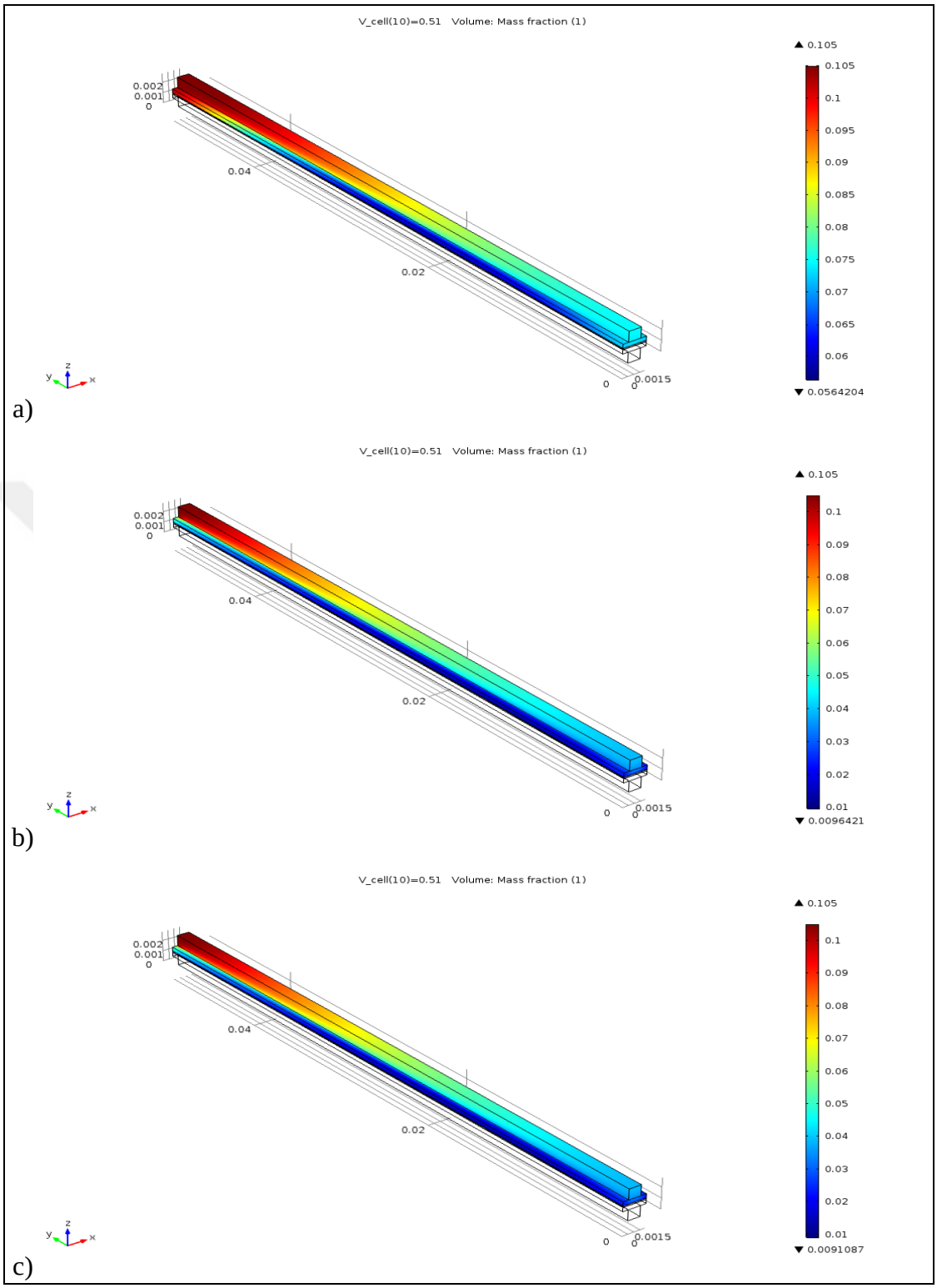


Şekil 5. 94. Katot tarafı çıkış basıncına bağlı performans (Mavi: 0,5 atm, Turuncu: 1 atm, Gri: 0 atm)

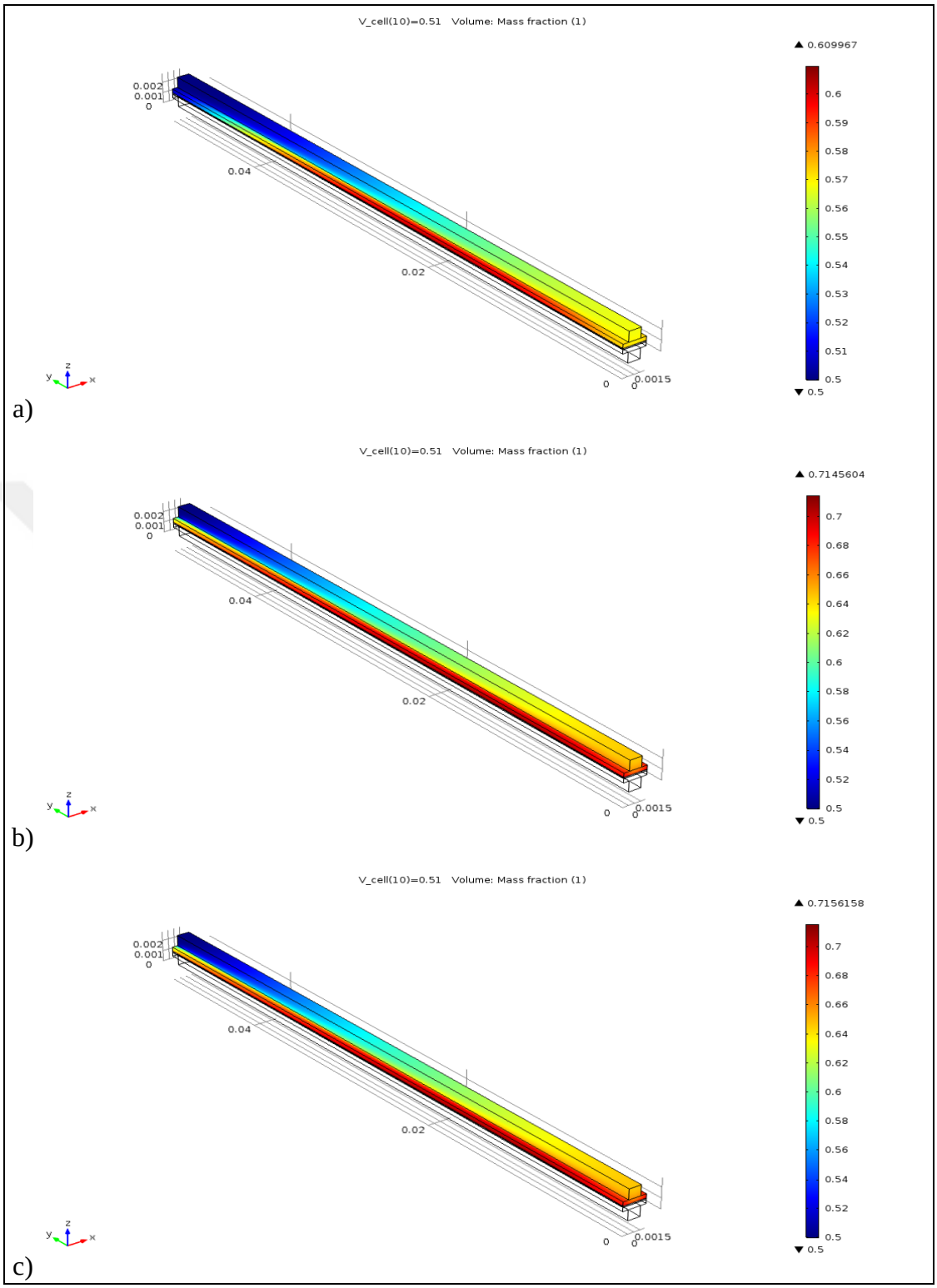
Şekil 5.95 de kütlece hidrojen yüzdesinin dağılımları verilmiştir. Hidrojen kullanımı basınç değeri arttıkça artma eğilimindedir. Ancak küçük bir farkla çıkış basıncı 0,5 atm olan yakıt pilindeki hidrojen kullanımı, çıkış basıncı 1 atm olan yakıt pilinden biraz daha fazladır.



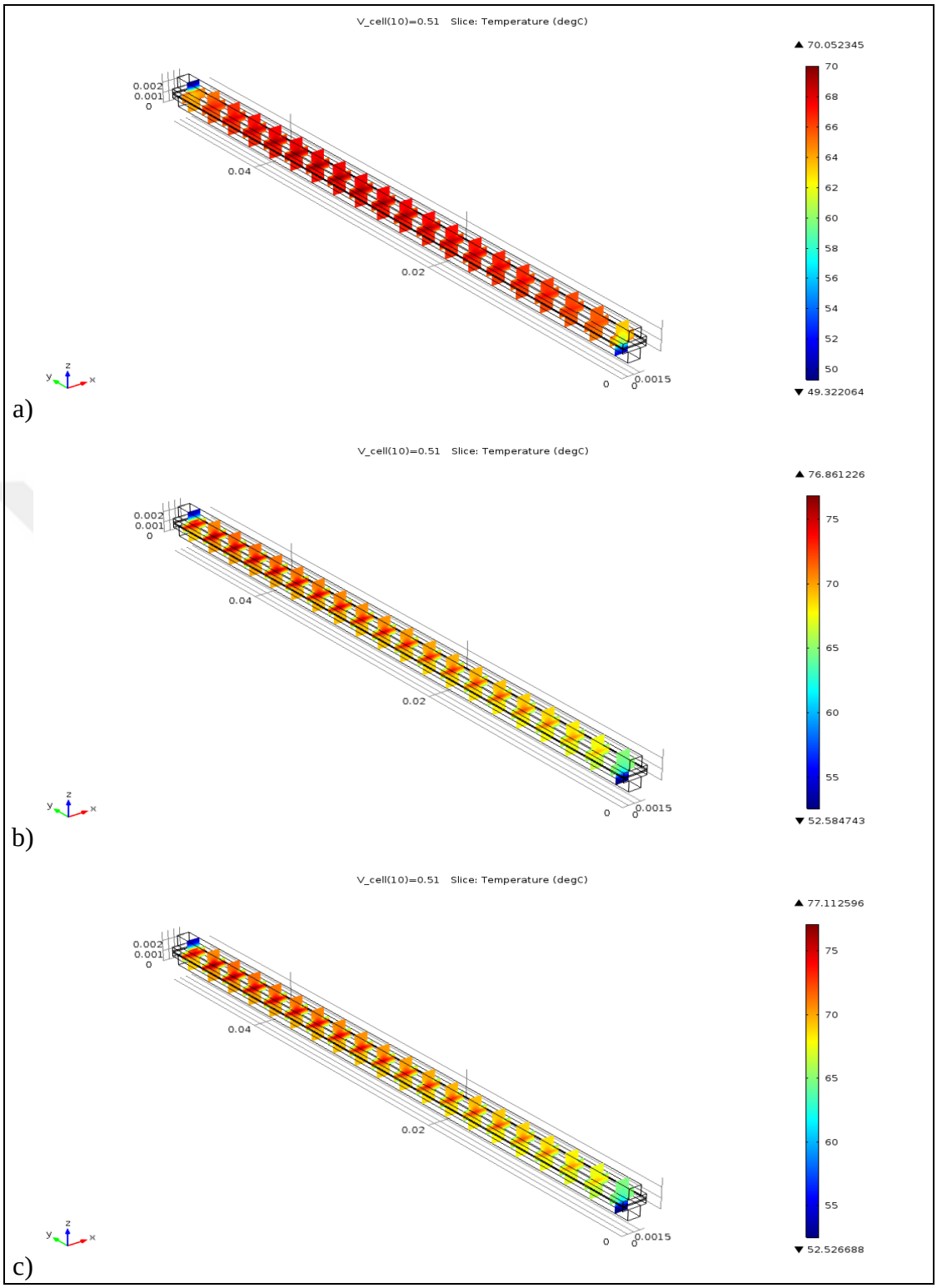
Şekil 5. 95. Hidrojenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)



Şekil 5. 96. Oksjenin kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)



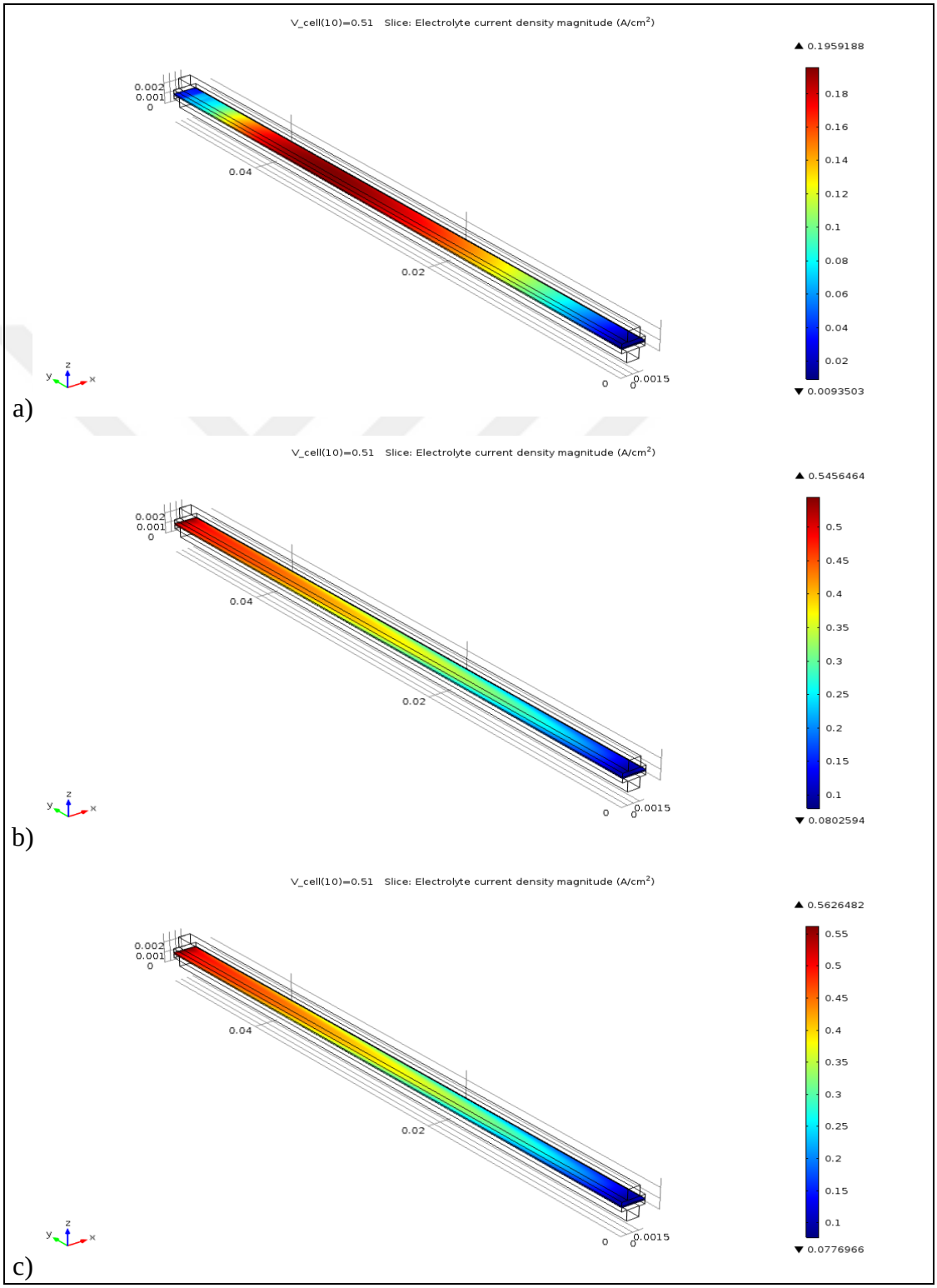
Şekil 5. 97. Katot tarafındaki suyun kütlece yüzde dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)



Şekil 5. 98. Sıcaklık dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)

Oksijen kullanımları ise katot basıncı arttıkça artmıştır. Hatta oksijen miktarı katot kanalı çıkışında o kadar düşüktür ki, yakıt pilinde oksijen açlığı oluşmuştur. Varılan bu sonuçlar, Şekil 5.96 da verilen kütlece oksijen yüzdesi dağılımları, Şekil 5.97 de

verilen kütlece su yüzdesi dağılımları, Şekil 5.98 de verilen sıcaklık dağılımları, Şekil 5.99 da verilen akım yoğunluğunun membrane üzerindeki dağılımını gösteren sonuçlardan elde edilmiştir.



Şekil 5. 99. Membran üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı (a: 0 atm, b: 0,5 atm, c: 1 atm)

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, gelecek vaad eden teknolojilerden yakıt pili teknolojisi üzerine çalışılmıştır. Günümüzde araştırma ve üretim noktasında en ileri teknolojiye proton değişim membran yakıt pillerinde ulaşılmıştır. Ancak yapılan çalışmalar gözlendiğinde bu kadar çalışma yapılmasına rağmen bazı noktaların gözden kaçtığı görülmektedir. Özellikle imalatı maliyetli olan sistemler modelleme yoluyla bilgisayar ortamında çeşitli iyileştirmeler yapılarak, çıkan sonuçlara istinaden üretimlerin gerçekleştirilmesi makul olandır. Literatüre bakıldığında, hazırlanan yakıt pili modellerinin hata oranlarının yüksek olduğu dolayısıyla gerçek sistemleri ifade etmediği göze çarpmaktadır. Bu noktadan hareketle sebepler araştırılmıştır ve birçok parametrenin çeşitli koşullar altında değiştiği ancak modellemede kolaylık olması bakımından bu parametrelerin sabit kabul edildiği gözlenmiştir. Bu parametrelerden biri çeşitli komponentlerin ısı iletkenlik katsayılarıdır. Bu çalışma kapsamında iki farklı gaz difüzyon tabakasının ısıl iletkenlik katsayıları sıcaklığa bağlı olarak deneysel olarak elde edilmiştir. Isıl iletkenlik katsayısı fonksiyonları elde edilmiş ve bu fonksiyonlar diğer birçok ihmal edilen fonksiyonla birlikte model içine yerleştirilmiştir. Modelleme işlemi yapılırken literatürde daha önce bulunan bir deneysel çalışmanının verilerinden yararlanılmış ve modelin doğruluğu ispatlanmıştır. Özellile yakıt pilinin çalışma aralığı göz önünde bulundurulduğunda sunulan model %0,889 hata oranıyla literatürde bulunan en küçük hata payına sahip modeldir. Çalışma kapsamını oluşturan temel soru "Hangi parametre yakıt pili performansına nasıl etki eder?"'dir. Bu sorunun cevabı hazırlanan ve doğrulanan modelin sonuçlarının verildiği bir önceki bölümde detaylı olarak verilmiştir. Hazırlanan model üzerinde 16 farlı parametre her biri 3 adet değer içerecek şekilde koşturulmuş ve çeşitli sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlara istinaden elde edilen bulgular aşağıda sıralanmıştır.

- Kanal uzunluklarının artması veya azalması yakıt pilinin karakterine bağlı olarak performans üzerinde etkisi bulunmaktadır. Ancak reaksiyon hızı yeterli ise kanal uzunluğunu arttırmak performansı arttırır.

- Kanal derinliği performansa oldukça sınırlı etkiyen bir parametre olarak göze çarpmıştır. Her ne kadar daha önce verilen sonuçlarda bir kanal derinliği ölçüsünün daha iyi olduğu gözüksede, aradaki fark ihmal edilebileek kadar küçüktür.
- Kanal genişliğindeki artış yakıt pili performansında artış sağlamaktadır. Bu durum, gaz difüzyon tabakasına ulaşan reaktantların miktarında birim zamandaki artıştan kaynaklanmaktadır. Burada yaklaşık olarak, kanal genişliğindeki her 0,5 mm'lik artış, 0,51 V çalışma voltajında 1,83 kat performansta artış sağlamıştır.
- Kanallar arasındaki mesafe parametresi, kanal genişliği parametresinin tam tersi bir etkiye sahiptir. Yine bu durumunda sebebi gaz difüzyon tabakasına birim zamanda ulaşan reaktant miktarındaki değişimdir.
- Gaz difüzyon tabakası kalınlığındaki artış, yakıt pili performansını olumsuz etkilemektedir. Bu duruma sebep olarak omik kayıplar ve gaz difüzyon tabakasının kalınlaşmasıyla birlikte kanal içinden gaz difüzyon tabakasının porlarına dolan reaktantların katalizöre ulaşmadan kanal boyunca hareket edip, tekrar kanala ulaşmaları olarak gösterilebilir. Ancak GDT kalınlığının düşmesinin performansa etkisi bir noktadan sonra çok fazla yarar sağlamamıştır. Bu kritik nokta, seçilen değerler arasından 0,300 mm olarak verilebilir.
- Katalizör tabakası kalınlığındaki artış, reaksiyon alanının arttırığından yakıt pili performansında artış meydana getirmektedir. Kalınlık artışı aynı zamanda katalizör yüklemesi manasına geldiğinden, giren yakıt veya oksidantın reaksiyona girme oranı kalınlık arttıkça artmaktadır. Burada yaklaşık olarak her 5μm'lik katalizör kalınlığındaki artış, performansı 0,51 V çalışma voltajında 1,065 kat arttırmaktadır.
- Membran kalınlığı genel olarak yakıt pili performansına çok yüksek oranda etkilemese de özellikle su ve hidrojen iyonlarının geçişinde kolaylık sağlaması bakımından ince membranlar kullanılması bir miktar performansı arttırmıştır.
- Gaz difüzyon tabakası porozitesindeki artış yakıt pili performansını arttırmaktadır. Bu artış doğrusal olmamakla birlikte tam olarak artış fonksiyonunu bulmak için daha fazla değer de model tekrar koşturulmalıdır.
- Anot tarafında beslenen yakıtın kısmı kütlesi arttıkça performansta artmaktadır. Ancak daha önce verilen performans grafiğine bakıldığında hidrojenin kısmi kütlesindeki artışın performans üzerindeki artışı etkisi azalan bir şekilde devam etmektedir.

- Katot tarafındaki nemlendirme azaldıkça yakıt pili performansı artmaktadır. Bu durum, nemlendirme artışıyla oksijen girişinin azalmasından kaynaklanmaktadır.
- Anot tarafı besleme debisi arttıkça özellikle düşük akımlarda yakıt pili performansında artış oluşmaktadır. Bu durum reaksiyon alanına birim alanda giren hidrojen miktarının artıyor olmasıyla açıklanabilir. Ancak artışın azalma eğiliminde oluşu, bu değerin bir maksimumdan geçeceğini göstermektedir.
- Katot tarafındaki besleme debisi yakıt pili teorik voltajının yarına düşene kadar etkisi görülmemiş bir parametredir. Ancak bu sınırdan sonra debi artışı performans artışını beraberinde getirmiştir. Ayrıca yüksek oksidant debilerinde konsantrasyon kayıplarının daha az görüldüğü de performans grafiğinden anlaşılmaktadır.
- Anot tarafı ve katot tarafı katalizörünün aktif yüzeylerinin artışı yakıt pili performanını da arttırmaktadır. Anot tarafındaki etkinin daha büyük olduğu görülmekle beraber, katot tarafında, 0,51 V'dan 0,44 V değerine inildiğinde ani bir performans düşüşü gözlenmiştir. Buradaki etkiyi tam anlayabilmek için katot tarafı besleme debisi arttırılarak tekrar modeli koşturmak gerekir.
- Kanal çıkışındaki basıncın arttırılması, anot tarafında da katot tarafında da performans artışını beraberinde getirmiştir. Anot tarafına bakıldığında, performansın artması için karşı bir basınç olması yeterli ancak değeri önemsiz görülmektedir. Katot tarafına bakıldığında ise basınç arttıkça performansta artış meydana gelmektedir. Basınçlandırılmamış ve 1 atm basınç uygulanmış sistemde anot tarafında 1,401, katot tarafında ise 1,354 kat performans artışı sağlanmaktadır.

Yukarıdaki verilen ifadelerden de anlaşılacağı üzere yakıt pili performansı birçok farklı parametreye bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Yapılan modelleme çalışmasının sonuçları yeni yapılacak olan deneysel sistemlerde dikkat edilmesi gereken parametrelere ışık tutmakta, mikro ve mezo boyutlarda yeni modeller geliştirilmesi veya tek hücre, yığın ve sistem modellerinin geliştirilmesinde yol gösterici olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Çetinkaya M., Karaosmanoglu F., Yakıt Pilleri, *Makina Mühendisleri Odası Bülteni*, 2005.

[2] Yılmaz B., Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri İçin Anot Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, 2006.

[3] Winter M., Brodd R. J., What Are Batteries, Fuel Cells And Supercapacitors, *Chem. Rev*. 2004, 104, 4245-4269.

[4] Proton Exchange Membrane Fuel Cells Modeling

[5] Blunier B., Miraoui A., Pile À Combustible: Principes, Technologies Modélisation Et Application, *Ellipses-Technosup,* Paris, Fransa, 2007.

[6] Mench M., *Fuel Cell Engines*, Wiley Online Library, 2008.

[7] Fuel Cell Technology Reaching Towards Commercialization

[8] Barbir F., *PEM Fuel Cells: Theory And Practice*, Elsevier Academic Press, New York, 2005.

[9] Tachtler J., Dietsch T., Goetz G., Fuel Cell Auxiliary Power Unit – Innovation For The Electric Supply Of Passenger Cars, Sae Paper No. 2000-01-0374, İn Fuel Cell Power For Transportation 2000 (Sae Sp-1505) (Sae, Warrendale, Pa, 2000), Pp. 109–117.

[10] Masten D. A., Bosco A. D., System Design For Vehicle Applications: Gm/Opel, Editörler: Lamm A., Gasteiger H., *Handbook Of Fuel Cell Technology– Fundamentals, Technology And Applications*, **Vol. 4**, J. Wiley, New York, 714–724, 2003.

[11] Stone R., Competing Technologies For Transportation, Editörler: Hoogers G., *Fuel Cell Technology Handbook*, Crc Press, Boca Raton, Fl, 2003.

[12] Thomas C.E., James B. D., Lomax F. D., Kuhn I. F., Fuel Options For The Fuel Cell Vehicle: Hydrogen, Methanol Or Gasoline? *International Journal Of Hydrogen Energy*, 2000, **25**(6), 551–568.

[13] Well-To-Wheel Energy Use And Greenhouse Gas Emissions Of Advanced Fuel/Vehicle Systems, *North American Analysis*, *General Motors in Cooperation With Argonne National Laboratory, Bp Amoco, Exxonmobil And Shell*, 2001.

[14] Weiss M. A., Heywood J. B., Drake E. M., Schafer A., Auyeung F. F., On The Road in 2020, *A Life-Cycle Analysis Of New Automobile Technologies* ,Massachusetts Institute Of Technology, Boston, 2000.

[15] Fronk, M. H., Wetter D. L., Masten D. A., Bosco A., Pem Fuel Cell System Solutions For Transportation, Sae Paper No. 2000-01-0373, *Fuel Cell Power for Transportation*, Sae, Warrendale, Pa, 101–108, 2000.

[16] Hoogers *G., Automotive Applications, Editörler: Hoogers G., Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2003.

[17] Croper M., Fuel Cell Market Survey: Niche Transport, *Fuel Cell Today*, 823, 2004.

[18] Barbir F., System Design For Stationary Power Generation, Editör: Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H., *Handbook Of Fuel Cell Technology – Fundamentals, Technology And Applications*, **Vol. 4**, J. Wiley, New York, 683–692, 2003.

[19] Barbir F., Maloney T., Molter T., Tombaugh F., Fuel Cell Stack And System Development: Matching Market To Technology Status, Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Ca, 948–951, 2002.

[20] Hoogers G., Portable Applications, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, Boca Raton, 2003.

[21] Heinzel A., Hebling C., Portable Pem Systems, Editörler: Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H., *Handbook Of Fuel Cell Technology – Fundamentals, Technology And Applications*, **Vol. 4**, J. Wiley, New York, 1142–1151, 2003.

[22] Geiger S., Jollie D., Fuel Cell Market Survey: Military Applications, *Fuel Cell Today*, 756, 2004.

[23] Shah K., Shin W. C., Besser R. S., A Pdms Micro Proton Exchange Membrane Fuel Cell By Conventional And Non-Conventional Microfabrication Techniques, *Sensors And Actuators B: Chemical*, 2004, **97(**2, 3), 2004, 157–167.

[24] Yamazaki Y., Application Of Mems Technology To Micro Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, **50(**2, 3), 2004, 659–662.

[25] Bernardi D. M., Verbrugge M.W., Mathematical Model Of A Gas Diffusion Electrode Bonded To A Polymer Electrolyte. *Aiche J.*, 1991, **37**, 1151–1163.

[26] Bernardi D. M., Verbrugge M.W., A Mathematical Model Of The Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 2477–2491.

[27] Springer T. E., Zawodzinski T. A., Gottesfeld, S., Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 2334–2342.

[28] Fuller T. F., Newman J., Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 1218–1225.

[29] Maggio G., Recupero V., Mantegazza C., Modeling of Temperature Distribution in A Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack. *J. Power Sources*, 1996, **62**, 167–174.

[30] Motupally S., Becker A. J., Weidner J. W., Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 3171–3177.

[31] Janssen G. J. M., A Phenomenological Model of Water Transport in A Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, A1313–A1323.

[32] Costamagna P., Transport Phenomena in Polymeric Membrane Fuel Cells, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**, 323–332.

[33] Rowe A., Li X., Mathematical Modeling of PEMFCs, *J. Power Sources*, 2001, **102**, 82–96.

[34] Nguyen T. V., White R. E., A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2178–2186

[35] Yi J. S., Nguyen T. V., An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 1149–1159.

[36] Weber A. Z., Newman J., Transport in Polymer Electrolyte Membranes I. Physical Model, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A1008–A1015.

[37] Weber A. Z., Newman J., Transport in Polymer Electrolyte Membranes II. Mathematical Model, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A311–A325.

[38] Weber A. Z., Newman J., Transport in Polymer Electrolyte Membranes II, Model Validation in A Simple Fuel-Cell Model, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A326–A339.

[39] Hum B., Li X., Two-Dimensional Analysis of Pem Fuel Cells, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, **34**, 205–215.

[40] Gurau V., Liu H., Kakac S., Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Aiche J.*, 1998, **44**, 2410–2422.

[41] Um S., Wang C. Y., Chen K. S., Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 4485–4493,

[42] Shimpalee S., Dutta S., Numerical Prediction of Temperature Distribution in PEM Fuel Cells, *Numer. Heat Transfer A-Appl.*, 2000, **38**, 111–128.

[43] Dutta S., Shimpalee S., Van Zee J. W., Three-Dimensional Numerical Simulation of Straight Channel PEM Fuel Cells, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, **30**, 135–146.

[44] Dutta S., Shimpalee S., Van Zee, J.W., Numerical Prediction of Mass-Exchange Between Cathode and Anode Channels in A PEM Fuel Cell, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2001, **44**, 2029–2042.

[45] Berning T., Lu D. M., Djilali N., Three-Dimensional Computational Analysis of Transport Phenomena in A PEM Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2002, **106**, 284–294.

[46] Mazumder S., Cole J. V., Rigorous 3-D Mathematical Modeling of PEM Fuel Cells I. Model Predictions Without Liquid Water Transport, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A1503–A1509.

[47] Um S., Wang C. Y., Three-Dimensional Analysis Of Transport and Electrochemical Reactions in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2004, **125**, 40–51.

[48] Meng H., Wang C. Y., Electron Transport in PEFCs, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A358–A367.

[49] Meng H., Wang C. Y., Large-Scale Simulation of Polymer Electrolyte Fuel Cells by Parallel Computing, *Chem. Eng. Sci.*, 2004, **59**, 3331–3343.

[50] Shimpalee S., Greenway S., Spuckler D., Predicting Water and Current Distributions in A Commercial-Size PEMFC, *J. Power Sources*, 2004, **135**, 79–87.

[51] Liu H., Zhou T., Cheng P., Transport Phenomena Analysis in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Heat Transfer*, 2005, **127**, 1363–1379.

[52] Meng H., Wang C. Y., Multidimensional Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cells under A Current Density Boundary Condition, *Fuel Cells*, 2005, **5**, 455–462.

[53] Ju H., Meng H., Wang C. Y., A Single-Phase Non-Isothermal Model for PEM Fuel Cells, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2005, **48**, 1303–1315.

[54] Wang Y., Wang C. Y., Modeling Polymer Electrolyte Fuel Cells with Large Density and Velocity Changes, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, A445–A453.

[55] Sivertsen B. R., Djilali N., CFD-Based Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2005, **141**, 65–78.

[56] Wang Y., Wang C. Y., Ultra Large-Scale Simulation of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2006, **153**, 130–135.

[57] Meng H., A Three-Dimensional PEM Fuel Cell Model with Consistent Treatment of Water Transport in MEA, *J. Power Sources*, 2006, **162**, 426–435.

[58] Meng H., A Three-Dimensional Mixed-Domain PEM Fuel Cell Model with Fully-Coupled Transport Phenomena, *J. Power Sources*, 2007, **164**, 688–696.

[59] Wang X. D., Zhang X. X., Yan W. M., Determination of the Optimal Active Area for Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Parallel, Interdigitated or Serpentine Designs, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 3823–3832.

[60] Ju H., Wang C. Y., Experimental Validation of A Pem Fuel Cell Model by Current Distribution Data, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1954–A1960.

[61] Ju H., Wang C. Y., Cleghorn S., Nonisothermal Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cells I. Experimental Validation, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, A1645–A1653.

[62] Uber K., Pcza D., Hebling C., Visualization of Water Buildup in the Cathode of A Transparent PEM Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2003, **124**, 403–414.

[63] Yang X. G., Zhang F. Y., Lubawy A. L., Visualization of Liquid Water Transport in A Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, **7**, A408–A411.

[64] Tsushima S., Teranishi K., Hirai S., Magnetic Resonance Imaging of the Water Distribution within A Polymer Electrolyte Membrane in Fuel Cells, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, **7**, A269–A272.

[65] Turhan A., Heller K., Brenizer J. S., Quantification of Liquid Water Accumulation and Distribution in A Polymer Electrolyte Fuel Cell Using Neutron Imaging, *J. Power Sources*, 2006, **160**, 1195–1203.

[66] Sinha P. K., Halleck P., Wang C. Y., Quantification of Liquid Water Saturation in A PEM Fuel Cell Diffusion Medium using Xray Microtomograph, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, **9**, A344–A348.

[67] Spernjak D., Prasad A. K., Advani S. G., Experimental Investigation of Liquid Water Formation and Transport in A Transparent Single-Serpentine PEM Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2007, **170**, 334–344.

[68] Manke I., Hartinig C., Grunerbel M., Investigation of Water Evolution and Transport in Fuel Cells with High Resolution Synchrotron X-Ray Radiograph, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 174105–3.

[69] Bazylak A., Sinton D., Liu Z. S., Effect of Compression on Liquid Water Transport and Microstructure of PEMFC Gas Diffusion Layers, *J. Power Sources*, 2007, **163**, 784–792.

[70] Hussey D. S., Jacobson D. L., Arif M., Neutron Imaging of the Through-Plane Water Distribution of An Operating PEM Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2007, **172**, 225–228.

[71] Hickner M. A., Siegel N. P., Chen K. S., In Situ High Resolution Neutron Radiography of Cross-Sectional Liquid Water Profiles in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**, B427–B434.

[72] Bazylak A., Liquid Water Visualization in PEM Fuel Cells: A Review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 3845–3857.

[73] Turhan A., Kim S., Hatzell M., Impact of Channel Wall Hydrophobicity on Through-Plane Water Distribution and Flooding Behavior in A Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 2734–2745.

[74] He W., Yi J. S., Nguyen T. V., Two-Phase Flow Model of the Cathode of PEM Fuel Cells using Interdigitated Flow Fields, *Aiche J.*, 2000, **46**, 2053–2064.

[75] Wang Z. H., Wang C. Y., Chen K. S., Two-Phase Flow and Transport in the Air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2001, **94**, 40–50.

[76] You L., Liu H., A Two-Phase Flow and Transport Model for the Cathode of PEM Fuel Cells, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2002, **45**, 2277–2287.

[77] Berning T., Djilali N., A 3D Multiphase Multicomponent Model of the Cathode and Anode of A Pem Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A1589–A1598.

[78] Siegel N. P., Ellis M. W., Nelson D. J., A Two Dimensional Computational Model of A PEMFC with Liquid Water Transport, *J. Power Sources*, 2004, **128**, 173–184.

[79] Meng H., Wang C. Y., Model of Two-Phase Flow and Flooding Dynamics in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, A1733–A1741.

[80] Lin G., Nguyen T. V., A Two-Dimensional Two-Phase Model of A PEM Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A372–A382.

[81] Tao W. Q., Min C. H., Liu X. L., Parameter Sensitivity Examination and Discussion of PEM Fuel Cell Simulation and Model Validation Part I. Current Status of Modeling Research and Model Development, *J. Power Sources*, 2006, **160**, 359–373.

[82] Wang Y., Wang C. Y. A Nonisothermal Two-Phase Model for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A1193–A1200.

[83] Hu G., Fan J,: A Three-Dimensional, Multicomponent, Two Phase Model for A Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Straight Channels, *Energy Fuel*, 2006, **20**, 738–747.

[84] Ju H., Luo G., Wang C. Y., Probing Liquid Water Saturation in Diffusion Media of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, B218–B228.

[85] Luo G., Ju H., Wang C. Y. Prediction of Dry-Wet-Dry Transition in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, B316–B321.

[86] Meng H., A Two-Phase Non-Isothermal Mixed-Domain PEM Fuel Cell Model and Its Application to Two-Dimensional Simulations, *J. Power Sources*, 2007, **168**, 218–228.

[87] Wang Y., Modeling of Two-Phase Transport in the Diffusion Media of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2008, **185**, 261–271.

[88] Ju H., Analyzing the Effects of Immobile Liquid Saturation and Spatial Wettability Variation on Liquid Water Transport in Diffusion Media of Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEMFCs), *J. Power Sources*, 2008, **185**, 55–62.

[89] Wu H., Li X., Berg P., On the Modeling of Water Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 6913–6927.

[90] Meng H., Numerical Studies of Liquid Water Behaviors in PEM Fuel Cell Cathode Considering Transport Across Different Porous Layers, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 5569–5579.

[91] Wang X. D., Xu J. L., Lee D. J., Parameter Sensitivity Examination for A Complete Three-Dimensional, Two-Phase, Nonisothermal Model of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 15766–15777.

[92] Zheng L. J., Srouji A. K., Turhan A., Computational Exploration of Ultra-High Current PEFC Operation with Porous Flow Field, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, F267–F277.

[93] Meng H., Han B., Ruan B., Numerical Modeling of Liquid Water Transport Inside and Across Membrane in PEM Fuel Cells, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 2013, **8**, 104–114.

[94] Nam J. H., Kaviany M., Effective Diffusivity and Water Saturation Distribution in Single- And Two-Layer PEMFC Diffusion Medium, *Int. J. Heat And Mass Transfer*, 2003, **46**, 4595–4611.

[95] Pasaogullari U., Wang C. Y., Two-Phase Transport and the Role of Micro-Porous Layer in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 4359–4369.

[96] Weber A. Z., Hickner M. A., Modeling and High-Resolution Imaging Studies of Water Content Profiles in A Polymer Electrolyte -Fuel-Cell Membrane-Electrode Assembly, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 7668–7674.

[97] Gurau V., Zawodzinski T. A., Mann J. A., Two-Phase Transport in PEM Fuel Cell Cathodes, *J. Fuel Cell Sci. Tech.*, 2008, **5**, 021009.

[98] Meng H., Multi-Dimensional Liquid Water Transport in the Cathode of A PEM Fuel Cell with Consideration of the Micro-Porous Layer (MPL), *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 5488–5497.

[99] Le A. D., Zhou B., A General Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2008, **182**, 197–222.

[100] Le A. D., Zhou B., A Generalized Numerical Model for Liquid Water in A Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Interdigitated Design, *J. Power Sources*, 2009, **193**, 665–683.

[101] Le A. D., Zhou B., Shiu H. R., Numerical Simulation and Experimental Validation of Liquid Water Behaviors in A Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathode with Serpentine Channels, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 7302–7315.

[102] Kang S., Zhou B., Cheng C. H., Liquid Water Flooding in A Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathode with An Interdigitated Design, *Int. J. Energy Res.*, 2011, **35**, 1292–1311.

[103] Wang Y., Wang C. Y., Transient Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 1307–1315.

[104] Wang Y., Wang C. Y., Dynamics of Polymer Electrolyte Fuel Cells Undergoing Load Changes, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 3924–3933.

[105] Shimpalee S., Lee W. K., Van Zee J. W., Predicting the Transient Response of A Serpentine Flow-Field PEMFC I. Excess to Normal Fuel and Air, *J. Power Sources*, 2006, **156**, 355–368.

[106] Shimpalee S., Lee W. K., Van Zee J. W., Predicting the Transient Response of A Serpentine Flow-Field PEMFC II. Normal to Minimal Fuel and Air, *J. Power Sources*, 2006, **156**, 369–374.

[107] Wu H., Berg P., Li X., Non-Isothermal Transient Modeling of Water Transport in PEM Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2007, **165**, 232–243.

[108] Wu H., Li X., Berg P., Numerical Analysis of Dynamic Processes in Fully Humidified PEM Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**, 2022–2031.

[109] Natarajan D., Nguyen T. V., A Two-Dimensional Two-Phase Multicomponent Transient Model for the Cathode of A Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, A1324–A1335.

[110] Song D., Wang Q., Liu Z. S., Transient Analysis for the Cathode Gas Diffusion Layer of PEM Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2006, **159**, 928–942.

[111] Meng H., Numerical Investigation of Transient Responses of A PEM Fuel Cell Using A Two-Phase Non-Isothermal Mixed-Domain Model, *J. Power Sources*, 2007, **171**, 738–746.

[112] Shah A. A., Kim G. S., Sui P. C., Transient Nonisothermal Model of A Polymer Electrolyte Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2007, **163**, 793–806.

[113] Wang Y., Wang C.Y., Two-Phase Transients of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, B636–B643.

[114] Sun H., Zhang G. S., Guo L. J., A Study of Dynamic Characteristics of PEM Fuel Cells by Measuring Local Currents, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 5529–5536.

[115] Mishra B., Wu J. X., Exploring Transient Behavior at Startup of A Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *J. Fuel Cell Sci. Tech.*, 2010, **7**, 021004.

[116] McDonald R. C., Mittelsteadt C. K., Thompson E. L., Effects of Deep Temperature Cycling on Nafion 112 Membranes and Membrane Electrode Assemblies, *Fuel Cells*, 2004, **4**, 208–213.

[117] Cho E., Ko J. J., Ha H. Y., Characteristics of the PEMFC Repetitively Brought to Temperatures Below 0^{o}C, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A1667–A1670.

[118] Cho E., Ko J. J., Ha H. Y., Effects of Water Removal on the Performance Degradation of PEMFCs Repetitively Brought to 0^{o}C, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A661–A665.

[119] Hou J., Yu H., Zhang S., Analysis of PEMFC Freze Degradation at −20^{o}C after Gas Purging, *J. Power Sources*, 2006, **162**, 513–520.

[120] Yan Q., Toghiani H., Lee Y. W., Effect of Sub-Freezing Temperatures on A PEM Fuel Cell Performance, Startup and Fuel Cell Components, *J. Power Sources*, 2006, **160**, 1242–1250.

[121] Oszcipok M., Riemann D., Kronenwett U., Statistic Analysis of Operational Influences on the Cold Start Behavior of PEM Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2005, **145**, 407–415.

[122] Oszcipok M., Hakenjos A., Riemann D., Start Up and Freezing Processes In PEM Fuel Cells, *Fuel Cells*, 2007, **7**, 135–141.

[123] Tajiri K., Tabuchi Y., Wang C. Y. Isothermal Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, B147–B152.

[124] Tajiri K., Tabuchi Y., Kagami F., Effects of Operating and Design Parameters on PEFC Cold Start, *J. Power Sources*, 2007, **165**, 279–286.

[125] Thompson E.L., Capehart T. W., Fuller T. J., Investigation Of Low-Temperature Proton Transport in Nafion Using Direct Current Conductivity and Differential Scanning Calorimetry, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A2351–A2362.

[126] Thompson E. L., Jorne J., Gasteiger H. A., Oxygen Reduction Reaction Kinetics in Subfreezing PEM Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, B783–B792.

[127] Thompson E. L., Jorne J., Gu W., PEM Fuel Cell Operation at −20ºC I. Electrode and Membrane Water (Charge) Storage, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**, B625–B634.

[128] Ge S., Wang C. Y., In Situ Imaging of Liquid Water and Ice Formation in An Operating PEFC During Cold Start, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, **9**, A499–A503.

[129] Ge S., Wang C. Y., Characteristics of Subzero Startup and Water/Ice Formation on the Catalyst Layer in A Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 4825–4835.

[130] Ishikawa Y., Morita T., Nakata K., Behaviors of Water Below the Freezing Point in PEFCs, *J. Power Sources*, 2007, **163**, 708–712.

[131] Ishikawa Y., Hamada H., Uehara M., Super-Cooled Water Behavior Inside Polymer Electrolyte Fuel Cell Cross-Section Below Freezing Temperature, *J. Power Sources*, 2008, **179**, 547–552.

[132] Sundaresan M., Moore R. M., Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack Thermal Model to Evaluate Sub-Freezing Startup, *J. Power Sources*, **145**, 534–545.

[133] Ahluwalia R. K., Wang X., Rapid Self-Start of Polymer Electrolyte Fuel Cell Stacks from Subfreezing Temperatures, *J. Power Sources*, 2006, **162**, 502–512.

[134] Mao L., Wang C. Y., Analysis of Cold Start in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, B139–B146.

[135] Wang Y., Analysis of the Key Parameters in the Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, B1041–B1048.

[136] Khandelwal M., Lee S., Mench M. M., One-Dimensional Thermal Model of Cold-Start in A Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack, *J. Power Sources*, 2007, **172**, 816–830.

[137] Mao L., Wang C. Y., A Multiphase Model for Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, B341–B351.

[138] Jiang F., Fang W., Wang C. Y., Non-Isothermal Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, 2007, **53**, 610–621.

[139] Meng H., A PEM Fuel Cell Model for Cold-Start Simulations, *J. Power Sources*, 2008, **178**, 141–150.

[140] Meng H., Numerical Studies of Cold-Start Phenomenon in PEM Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6521–6529.

[141] Meng H., Numerical Analyses of Non-Isothermal Self-Start Behaviors of PEM Fuel Cells from Subfreezing Startup Temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 5738–5747.

[142] Jiao K., Li X., Three-Dimensional Multiphase Modeling of Cold Start Processes in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 6876–6891.

[143] Hiramitsu Y., Mitsuzawa N., Okada K., Effects of Ionomer Content and Oxygen Permeation of the Catalyst Layer on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cold Start-Up, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 1038–1045.

[144] Meng H., Ruan B., Numerical Studies of Cold-Start Phenomena in PEM Fuel Cells: A Review, *Int. J. Energy Res.*, 2011, **35**, 2–14.

[145] Jiao K., Alaefour I. E., Karimi G., Cold Start Characteristics of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 11832–11845,

[146] Ko J., Ju H., Comparison of Numerical Simulation Results and Experimental Data During Cold-Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Appl. Energy*, 2012, **94**, 364–374.

[147] Wang G. Q., Mukherjee P. P., Wang C. Y., Direct Numerical Simulation (DNS) Modeling of PEFC Electrodes – Part I. Regular Microstructure, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 3139–3150.

[148] Wang G. Q., Mukherjee P. P., Wang C. Y., Direct Numerical Simulation (DNS) Modeling of PEMFC Electrodes – Part II. Random Microstructure. *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 3151–3160.

[149] Wang Y., Cho S. C., Thiedmann R., Stochastic Modeling and Direct Simulation of the Diffusion Media for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2010, **53**, 1128–1138.

[150] Hao L., Cheng P., Lattice Boltzmann Simulations of Anisotropic Permeabilities of Carbon Paper Gas Diffusion Layers, *J. Power Sources*, 2009, **186**, 104–114.

[151] Mukherjee P. P., Wang C. Y., Kang Q., Mesoscopic Modeling of Two-Phase Behavior and Flooding Phenomena in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 6861–6875.

[152] Mukherjee P. P., Kang Q., Wang C. Y., Pore-Scale Modeling of Two-Phase Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells – Progress And Perspective, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 346–369.

[153] Nam J. H., Lee K. J., Hwang G. S., Microporous Layer for Water Morphology Control in PEMFC, *Int. J. Heat Mass Tranfer*, 2009, **52**, 2779–2791.

[154] Ji Y., Luo G., Wang C. Y., Pore-Level Liquid Water Transport through Composite Diffusion Media of PEMFC, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, B1753–B1761.

[155] Wu R., Zhu X., Liao Q., A Pore Network Study on Water Distribution in Bi-Layer Gas Diffusion Media: Effects of Inlet Boundary Condition and Micro-Porous Layer Properties, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 9134–9143.

[156] Quan P., Zhou B., Sobiesiak A., Water Behaviors in Serpentine Micro-Channel for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathode, *J. Power Sources*, 2005, **152**, 131–145.

[157] Jiao K., Zhou B., Effects of Electrode Wettabilities on Liquid Water Behaviors in PEM Fuel Cell Cathode, *J. Power Sources*, 2008, **175**, 106–119.

[158] Zhu X., Sui P. C., Djilali N., Three-Dimensional Numerical Simulations of Water Droplet Dynamics in A PEMFC Gas Channel, *J. Power Sources*, 2008, **181**, 101–115.

[159] Chen L., Luan H., He Y. L., Effects of Roughness of Gas Diffusion Layer Surface on Liquid Water Transport in Micro Gas Channels of A Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Numer. Heat Transfer A-Appl.*, 2012, **62**, 295–318.

[160] Mondal B., Jiao K., Li X., Three-Dimensional Simulation of Water Droplet Movement in PEM Fuel Cell Flow Channels with Hydrophilic Surfaces, *Int. J. Energy Res.*, 2011, **35**, 1200–1212.

[161] Hao L., Cheng P., Lattice Boltzmann Simulations of Liquid Droplet Dynamic Behavior on A Hydrophobic Surface of A Gas Flow Channel, *J. Power Sources*, 2009, **190**, 435–446.

[162] Han B., Yu J., Meng H., Lattice Boltzmann Simulations of Liquid Droplets Development and Interaction in A Gas Channel of A Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2012, **202**, 175–183.

[163] Han B., Meng H., Lattice Boltzmann Simulation of Liquid Water Transport in Turning Regions of Serpentine Gas Channels in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2012, **217**, 268–279.

[164] Hizir F. E., Ural S. O., Kumber E. C., Characterization of Interfacial Morphology in Polymer Electrolyte Fuel Cells: Microporous Layer and Catalyst Layer Surfaces, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 3463–3471.

[165] Bajpai H., Khandewal M., Kumber E. C., A Computational Model for Assessing Impact of Interfacial Morphology on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 4196–4205.

[166] Barreras F., Lozano A., Valino L., Mar´1 C., Pascau A., Flow Distribution in A Bipolar Plate of A Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Experiments and Numerical Simulation Studies, *Journal Of Power Sources*, 2005, **144**, 54–66.

[167] Alımı W., Chouıkh R, Guizani A., Modélisation Des Transferts De Masse Et De Charges Au Sein D'une Cellule Á Combustible De Type PEMFC, *13èmes Journées Internationales De Thermique Albi*, France, 28-30 Ağustos 2007.

[168] Perng S. W., Wen Wu H., Heat Transfert in A PEMFC Flow Channel, *Applied Thermal Engineering*, 2009, **29**, 3579–3594.

[169] Santarelli M. G., Torchio M. F., Experimental Analysis of the Effects of the Operating Variables on the Performance of A Single PEMFC, *Energy Conversion And Management*, 2007, **48**, 40–51.

[170] Moussa H. B., Haddad D., Oulmi K., Zitouni B., Modélisation Numérique De L'écoulement Turbulent Dans Le Canal Et La Couche De Diffusion Cathodique D'une Pile A Combustible (PEMFC), Université De Batna, Algérie.

[171] Boddu R., Marupakula U. K., Summers B., Development of Bipolar Plates with Different Flow Channel Configurations for Fuel Cells, *Journal Of Power Sources*, 2008, **12**, 156.

[172] Li Z., http://www.nfcrc.uci.edu, (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2017).

[173] http://fuelcells.si.edu/mc/mcfc3.htm., (Ziyaret tarihi: 2 Ocak 2018).

[174] http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen/demonstrations. html., (Ziyaret tarihi: 23 Ağustos 2002).

[175] Eg&G Services, Fuel Cell Handbook, *Parsons Inc.*, Morgantown,West Virginiak, 2000.

[176] Barbir F., *PEM Fuel Cells: Theory And Practice*, Academic Press, 2005.

[177] Blunier B., Miraoui A., Pile A Combustible: Principes, Technologies Modélisation et Application, *Ellipses-Technosup*, Paris, 2007.

[178] Larminie J., Dicks A., *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., Wiley, 2003.

[179] De Rosnay J., Le Macroscope: Vers Une Vision Globale, Éditions Du Seuil, 1977.

[180] Thom R., Brookes W., Rand D., Mathematical Models of Morphogenesis, *Ellis Horwood*, 1983.

[181] Baschuk J., Li X., Modelling of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells with Variable Degrees of Water Flooding, *Journal of Power Sources*, 2000, **86**, 16.

[182] Grasser F., Rufer A.C., A Fully Analytical PEM Fuel Cell System Model for Control Applications, *Industry Applications Conference*, 2006, Record of The 2006 IEEE, **5**, 2162-2168, 8-12 October 2006.

[183] Bao C., Ouyang M., Yi B., Modeling And Control of Air Stream and Hydrogen Flow with Recirculation in A PEM Fuel Cell System–I. Controloriented Modeling, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 2006, **31(**13), 1879-1896.

[184] Friede W., Rael S., Davat B., Mathematical Model and Characterization of the Transient Behavior of A PEM Fuel Cell, *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2004, **19**(5), 1234-1241.

[185] Li P. W., Schaefer L., Wang Q. M., Zhang T., Chyu M. K., Multigas Transportation and Electrochemical Performance of A Polymer Electrolyte Fuel Cell with Complex Flow Channels, *Journal Of Power Sources*, 2003, **115**(1), 90-100.

[186] Lum K. W., Mcguirk J. J., Three-Dimensional Model of A Complete Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell - Model Formulation, Validation and Parametric Studies, *Journal Of Power Sources*, 2005, **143(**1-2), 103-124.

[187] Nguyen T. V., White R. E., A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, **140**(8), 2178-2186.

[188] Springer T., Zawodzinski T., Gottesfeld S., Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *Journal of The Electrochemical Society*, 1991, **(138**)8, 9.

[189] Um S., Wang C. Y., Chen K. S., Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, **(147)**12, 4485-4493.

[190] Berning T., Lu D., Djilali N., Three-Dimensional Computational Analysis of Transport Phenomena in A PEM Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2002, **106**, 11.

[191] Ceraolo M., Miulli C., Pozio A., Modelling Static and Dynamic Behaviour of Proton Exchange Membrane Fuel Cells on The Basis of Electrochemical Description, *Journal of Power Sources*, 2003, **113**(1), 131-144.

[192] Djilali N., Lu D., Influence of Heat Transfer on Gas and Water Transport in Fuel Cells, *International Journal of Thermal Sciences*, 2002, **41**, 12.

[193] Marr C., Li X., Composition and Performance Modelling of Catalyst Layer in A Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Journal Of Power Sources*, 1999, **77(**1), 17-27.

[194] Rowe A., Li X., Mathematical Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 2001, **102**(1-2), 82-96.

[195] Siegel N. P., Ellis M. W., Nelson D. J., Von Spakovsky M. R., Single Domain PEMFC Model Based on Agglomerate Catalyst Geometry, *Journal Of Power Sources*, 2003, **115**(1), 81-89.

[196] Eikerling M., Kornyshev A. A., Electrochemical Impedance of the Cathode Catalyst Layer In Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, **475**(2), 107-123.

[197] Eikerling M., Kornyshev A. A., Modelling the Performance of the Cathode Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, **453**(1-2), 89-106.

[198] Berning T., Lu D., Djilali N., Three-Dimensional Computational Analysis of Transport Phenomena In A PEM Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2002, **106**, 11.

[199] Das P. K., Li X., Liu Z. S., Analytical Approach to Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Performance and Optimization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, **604**(2), 72-90.

[200] Matamoros L., Brüggemann D., Simulation of the Water and Heat Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 2006, **161**(1), 203-213.

[201] De Francesco M., Arato E., Start-Up Analysis for Automotive PEM Fuel Cell Systems, *Journal of Power Sources*, 2002, **108**(1-2), 41-52.

[202] Barbir F., Gorgun H., Wang X., Relationship Between Pressure Drop and Cell Resistance as A Diagnostic Tool for PEM Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 2005, **141**(1), 96-101.

[203] Blunier B., Miraoui A., Modelling of Fuel Cells Using Multidomain Vhdl-Ams Language, *Journal of Power Sources*, 2008, **177**(2), 434-450.

[204] Kawaguchi K., Onoey., Nakaya M., Fukano G., Watanabe K., Seki T., Ohtani T., An Application of On-Line Tracking Simulator to A PEMFC, *Sıce-Icase International Joint Conference*, Busan, Kore, 18-21 Ekim 2006.

[205] Park S. K., Choe S. Y., Dynamic Modeling and Analysis of A 20- Cell PEM Fuel Cell Stack Considering Temperature and Two-Phase Effects, *Journal of Power Sources*, 2008, **179**(2), 660-672.

[206] Pukrushpan J. T., Peng H., Stefanopoulou A. G., Simulation and Analysis of Transient Fuel Cell System Performance Based on A Dynamic Reactant Flow Model, *ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition*, New Orleans, USA, 17-22 Kasım 2002.

[207] Rowe A., Li X., Mathematical Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal Of Power Sources*, 2001, **102**(1-2), 82-96.

[208] Sena D. R., Ticianelli E. A., Paganin V. A., Gonzalez E. R., Effect of Water Transport in A PEFC At Low Temperatures Operating with Dry Hydrogen, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, **477**(2), 164-170.

[209] Cirrincione M., Pucci M., Cirrincione G., Simões M. G., A Neural Non-Linear Predictive Control for PEM-FC, *Journal of Electrical Systems*, 2005, **1**(2), 18.

[210] Correa J. M., Farret F. A., Canha L. N., An Analysis of the Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using An Electrochemical Model, *Industrial Electronics Society*, 2001, *Iecon'01, The 27th Annual Conference Of The IEEE*, **1**, 141-146.

[211] Correa J. M., Farret F. A., Canha L. N., Simões M. G., An Electrochemical-Based Fuel-Cell Model Suitable for Electrical Engineering Automation Approach, *IEEE Transactions On Industrial Electronics*, 2004, **51**(5), 10.

[212] Mann R. F., Amphlett J. C., Hooper M. A., Jensen H. M., Peppley B. A., Roberge P. R., Development and Application of A Generalized Steadystate Electrochemical Model for A PEM Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2000, **86**, 8.

[213] Friede W., Rael S., Davat B., Mathematical Model and Characterization of the Transient Behavior of A PEM Fuel Cell, *IEEE Transactions On Power Electronics*, 2004, **19**(5), 1234-1241.

[214] Amphlett J., Baumert R., Mann R., Peppley B., Roberge P., Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, **142**(1), 15.

[215] Amphlett J., Mann R., Peppley B., Roberge P., Rodrigues A., A Model Predicting Transient Responses of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 1996, **61**, 6.

[216] Dumercy L., Glises R., Kauffmann J. M., Louahlia-Galous H., Transient Thermal Computation of A PEM Fuel Cell by A Nodal Modeling, *Vehicular Technology Conference*, Orlanda, ABD, 6-9 Ekim 2003.

[217] Wöhr M., Bolwin K., Schnurnberger W., Fischer M., Neubrand W., Eigenberger G., Dynamic Modelling and Simulation of A Polymer Membrane Fuel Cell Including Mass Transport Limitation, *Journal of Hydrogen Energy*, 1998, **23**(3), 6.

[218] Caisheng W., Nehrir M. H., Shaw S. R., Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits, *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 2005, **20**(2), 442-451.

[219] Yerramalla S., Davari A., Feliachi A., Biswas T., Modeling and Simulation of the Dynamic Behavior of A Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2003, **124**(1), 104-113.

[220] Karnik A. Y., Stefanopoulou A. G., Sun J., Water Equilibria and Management Using A Two-Volume Model of A Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2007, **164**(2), 590-605.

[221] Zhang F. Y., Yang X. G., Wang C. Y., Liquid Water Removal from A Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, **153**(2), A225-A232.

[222] Koh J. H., Seo H. K., Lee C. G., Yoo Y. S., Lim H. C., Pressure and Flow Distribution in Internal Gas Manifolds of A Fuel-Cell Stack, *Journal of Power Sources*, 2003, **115**(1), 54-65.

[223] Kornyshev A. A., Kulikovsky A. A., Characteristic Length of Fuel and Oxygen Consumption in Feed Channels of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, 2001, **46**(28), 4389-4395.

[224] Bernardi D. M., Verbrugge M. W., Mathematical Model of A Gas Diffusion Electrode Bonded to A Polymer Electrolyte, *Aiche Journal*, 1991, **37**(8), 13.

[225] Nam J. H., Kaviany M., Effective Diffusivity and Water Saturation Distribution in Single- and Two-Layer PEMFC Diffusion Medium, *International Journal of Heat And Mass Transfer*, 2003, **46**(24), 4595-4611.

[226] Maggio G., Recupero V., Pino L., Modeling Polymer Electrolyte Fuel Cells: An Innovative Approach, *Journal of Power Sources*, 2001, **101**(2), 275-286.

[227] Okada T., Xie G., Tanabe Y., Theory of Water Management at the Anode Side of Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, **413**(1-2), 49-65.

[228] Hoogers G., *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, 2003.

[229] Pasricha S., Shaw S. R., A Dynamic PEM Fuel Cell Model, *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 2006, **21**(2), 484-490.

[230] Wang C. Y., Two-Phase Transients of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, **154**(7), B636-B643.

[231] Xue X., Tang J., Smirnova A., England R., Sammes N., System Level Lumped-Parameter Dynamic Modeling of PEM Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2004, **133**, 17.

[232] Lee J. H., Lalk T. R., Appleby A. J., Modeling Electrochemical Performance in Large Scale Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks, *Journal of Power Sources*, 1998, **70**(2), 258-268.

[233] Kim J., Lee S. M., Srinivasan S., Chamberlin C. E., Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with An Empirical Equation, *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, **142**(8), 2670-2674.

[234] Gao F., Blunier B., Miraoui A., El-Moudni A., Cell Layer Level Generalized Dynamic Modeling of A PEMFC Stack Using Vhdl-Ams Language, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(13), 24.

[235] Moré J., The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory, *Numerical Analysis*, 1978, 105-116.

[236] Djilali N., Lu D., Influence of Heat Transfer on Gas and Water Transport in Fuel Cells, *Int. J. Therm. Sci.*, 2002, **41**, 29–40.

[237] Demin A., Tsiakaras P., Gorbova E., Hramova S., A SOFC Based on A Co-Ionic Electrolyte, J. Power Sources, 2004, **131**, 213–216.

[238] Feser J. P., Prasad A. K., Advani S. G., *J. Power Sources*, 2006, **162**, 1226–1231.

[239] Ramousse J., Didierjean S., Lottin P., Maillet D., *Int. J. Therm. Sci.*, 2008, **47**, 1–8.

[240] Sivertsen B. R., Djilali N., CFD-Based Modelling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2005, **141**(1), 65–78.

[241] Danes F., Bardon J.P., Conductivité Thermique Des Feutres De Carbone, İsolants À Forte Anisotropie: Modèle De Conduction Par La Phase Solide, *Revue G´En´Erale De Thermique*, 1997, **36**, 302–311.

[242] Khandelwal M., Mench M. M., Direct Measurement of Through-Plane Thermal Conductivity and Contact Resistance in Fuel Cell Materials, *J. Power Sources*, 2006, **161**(2), 1106–1115.

[243] Zamel N., Li X., Effective Transport Properties for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells – With A Focus on the Gas Diffusion Layer, *Progress in Energy and Combustion Sci*., 2013, **39**(1), 111-146.

[244] Pharoah J. G., Karan K., Sun W., On Effective Transport Coefficients in PEM Fuel Cell Electrodes: Anisotropy of the Porous Transport Layers, *J. Power Sources*, 2006, **161**(1), 214–224.

[245] Danes F., Bardon J., Thermal Conductivity of the Carbon Felts, Strongly Anisotropic Insulants: Modelling of Heat Conduction by Solid Phase, *Revue Generale De Thermique*, 2008, **36**, 200–208.

[246] Sadeghi E., Bahrami M., Djilali N., Analytic Determination of the Effective Thermal Conductivity of PEM Fuel Cell Gas Diffusion Layers, *J. Power Sources*, 2008, **179**(1), 200–208.

[247] Sadeghi E., Djilali N., Bahrami M., A Novel Approach to Determine the In-Plane Thermal Conductivity of Gas Diffusion Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2011, **196**(7), 3565–3571.

[248] Teertstra P., Karimi G., Li ., Measurement of In-Plane Effective Thermal Conductivity in PEM Fuel Cell Diffusion Media, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**(3), 1670–1675.

[249] Zamel N., Litovsky E., Shakhshir S., Li X., Kleiman J., Measurement of In-Plane Thermal Conductivity of Carbon Paper Diffusion Media in the Temperature Range of −20 °C to +120 °C, *Appl. Energy*, 2011, **88**(9), 3042–3050.

[250] Ramousse J., Lottin O., Didierjean S., Maillet D., *Int. J. of Thermal Sci.*, **47**(9), 1–6.

[251] Burheim O., Lampert H., Pharoah J. G., Vie P. J. S., Kjelstrup S., Through-Plane Thermal Conductivity of PEMFC Porous Transport Layers, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, 2011, **8**(2): 021013-021013-11.

[252] Burheim O., Vie P. J. S., Pharoah J.G., Kjelstrup S., Ex-Situ Measurements of Through-Plane Thermal Conductivities in A Polymer Electrolyte Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2010, **195**(1), 249–256.

[253] Khandelwal M., Mench M. M., Direct Measurement of Through-Plane Thermal Conductivity and Contact Resistance in Fuel Cell Materials, *J. Power Sources*, **161**(2), 1106–1115.

[254] Wang Y., Gundevia M., Measurement of Thermal Conductivity and Heat Pipe Effect in Hydrophilic and Hydrophobic Carbon Papers, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2013, **60**(1), 134–142.

[255] Sadeghifar H., Djilali N., Bahrami M., Effect of Polytetrafluoroethylene (PTFE) and Micro Porous Layer (MPL) on Thermal Conductivity of Fuel Cell Gas Diffusion Layers: Modeling and Experiments, *J. Power Sources*, 2014, **248**, 632– 641.

[256] Vie P.J.S., Kjelstrup S., Thermal Conductivities from Temperature Profiles in the Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**(7), 1069–1077.

[257] J. Ihonen, M. Mikkola, And G. Lindhberg. Flooding of Gas Diffusion Backing in PEFCs: Physical and Electrochemical Characterization *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(8), A1152–A1161.

[258] Ramousse J., Lottin O., Didierjean S., Maillet D., Heat Sources in Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2009, **192**(2), 435–441.

[259] Fishman Z., Hinebaugh J., Bazylak A., Microscale Tomography Investigations of Heterogeneous Porosity Distributions of PEMFC GDLs, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(11), B1643–B1650.

[260] Zamel N., Litovsky E., Shakhshir S., Li X., Kleiman J., Measurement of the Through-Plane Thermal Conductivity of Carbon Paper Diffusion Media for the Temperature Range from −50 to +120 °C, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36(**19), 12618–12625.

[261] Burheim O. S., Aslan M., Atchison J. S., Presser V., Thermal Conductivity and Temperature Profiles in Carbon Electrodes for Supercapacitors, *J. Power Sources*, 2014, **246**, 160–166.

[262] Hauge H. H., Presser V., Burheim O., In-Situ and Ex-Situ Measurements of Thermal Conductivity of Supercapacitors, *Energy*, 2014, **78**, 373–383.

[263] Xu G., Lamanna J. M., Mench M. M., Direct Measurement of Through-Plane Thermal Conductivity of Partially Saturated Fuel Cell Diffusion Media, *J. Power Sources*, 2014, **256**, 212–219.

[264] Kim S., Mench M.M., Investigation of Temperature-Driven Water Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cell: Phase-Change-Induced Flow, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(3), B353–B362.

[265] Weber A. Z., Newman J., Coupled Thermal and Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**(12), A2205–A2214.

[266] Shum A. D., Parkinson D. Y., Xiao X., Weber A. Z., Burheim O. S., Zenyuk I. V., Investigating Phase-Change-Induced Flow in Gas Diffusion Layers in Fuel Cells with X-ray Computed Tomography, *Electrochim. Acta*, 2017, **256**, 279-290.

[267] Zenyuk I. V., Parkinson D. Y., Hwang G., Weber A. Z., Probing Water Distribution in Compressed Fuel-Cell Gas-Diffusion Layers Using X-Ray Computed Tomography, *Electrochem. Communications*, 2015, **53**, 24–28.

[268] Alhazmi N., Ismail M. S., Ingham D. B., Hughes K. J., Ma L., Pourkashanian M., The In-Plane Thermal Conductivity and the Contact Resistance of the Components of the Membrane Electrode Assembly in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2013, **241**, 136–145.

[269] Yableckia J., Nabovati A. A., Bazylak A., Modeling the Effective Thermal Conductivity of An Anisotropic Gas Diffusion Layer in A Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**(6), B647–B653.

[270] Burheim O. S., Ellila G., Fairweather J. D., Labouriau A., Kjelstrup S., Pharoah J. G., Ageing and Thermal Conductivity of Porous Transport Layers Used for PEM Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2013, **221**, 356–365.

[271] Das P. K., Grippin A., Kwong A., Weber A. Z., Polyaniline Nanofiber/Carbon Black Composite as Oxygen Reduction Catalyst for Air Cathode Microbial Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**(5), B489-B496.

[272] Fairweather J. D., Spernjak D., Weber A. Z., Harvey D., Wessel S., Hussey D. S., Jacobson D. L., Artyushkova K., Mukundan R., Borup R. L., Effects of Cathode Corrosion on Through-Plane Water Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, **160**(9), F980–F993.

[273] De Bruijn F. A., Dam V. A. T., Janssen G. J. M., Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components, *Fuel Cells*, 2008, **8**(1), 3–22.

[274] Burheim O. S., Su H., Pasupathi S., Pharoah J. G., Pollet B. G., Thermal Conductivity and Temperature Profiles of the Micro Porous Layers Used for the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**(20), 8437–8447.

[275] Thomas A., Maranzana G., Didierjean S., Dillet J., Lottin O., Thermal and Water Transfer in PEMFCs: Investigating the Role of the Microporous Layer, *Int. J. Of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(6), 2649–2658.

[276] Andisheh-Tadbir M., Kjeang E., Bahrami M., Thermal Conductivity of Microporous Layers: Analytical Modeling and Experimental Validation, *J. Power Sources*, 2015, **296**, 344–351.

[277] Burheim O. S., Crymble G. A., Bock R., Hussain N., Pasupathi S., Du Plessis A., Le Roux S., Seland F., Su H., Pollet B. G., Thermal Conductivity in the Three Layered Regions of Micro Porous Layer Coated Porous Transport Layers for the PEM Fuel Cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, **40**(46), 16775–16785.

[278] Bock R., Shum A., Khoza T., Seland F., Hussain N., Zenyuk I. V., Burheim O. S., Experimental Study of Thermal Conductivity and Compression Measurements of the GDL-MPL Interfacial Composite Region, *ECS Trans.*, 2016, **75**(14), 189–199.

[279] Burheim O. S., Su H., Hauge H. H., Pasupathi S., Pollet B. G., Study of Thermal Conductivity of PEM Fuel Cell Catalyst Layers, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**(17), 9397–9408.

[280] Ahadi M., Tam M., Saha M. S., Stumper J., Bahrami M., Thermal Conductivity of Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Part 1 – Experimental Study, *J. Power Sources*, 2017, **354**, 207–214.

[281] Ahadi M., Putz A., Stumper J., Bahrami M., Thermal Conductivity of Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Part 2 – Analytical Modeling, *J. Power Sources*, 2017, **354**, 215–228.

[282] Yan Q., Toghiani H., Causey H., Steady State and Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) Under Various Operating Conditions and Load Changes, Journal of Power Sources, 2006, **161**, 492-502.

[283] Xing L., Mamlouk M., Scott K., A Two Dimensional Agglomerate Model for A Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Energy, 2013, 1-15.

[284] Khajeh-Hosseini-Dalasm N., Kermani M. J., Ghadiri Moghaddam D., Stockie J. M., A Parametric Study of Cathode Catalyst Layer Structural Parameters on the Performance Of A PEM Fuel Cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 2417-2427.

[285] Suzuki A., Sen U., Hattori T., Miura R., Nagumo R., Tsuboi H., Ionomer Content in the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC): Effect on Diffusion and Performance, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 2221-2229.

[286] Ismail M. S., Hughes K. J., Ingham D. B., Ma L., Pourkashanian M., Effect of Anisotropic Permeability and Electrical Conductivity of Gas Diffusion Layers on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Appl. Energy*, 2012, **95**, 50-63.

[287] Shan-Hai G., Bao-Lian Y., A Mathematical Model for PEMFC in Different Flow Modes, *J. Power Sources*, 2003, **124**, 1-11.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] Okumuş E., Boyacı San F.G., Okur O., **Türkmen A. C.**, Erdör Türk B., Çengelci E., Development of Boron-Based Hydrogen and Fuel Cell System for Small Unmanned Aerial Vehicle, *International Journal of The Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 2691-2697.

[2] Özkale C., Çelik C., **Türkmen A. C.**, Çakmaz S. E., Decision Analysis Application Intended for Selection of A Power Plant Based on Renewable Energy Sources, *Renewable & Sustainable Energy Review*, 2017, **70,** 1011-1021.

[3] **Türkmen A. C.**, Çelik C., Saraç H. İ., Doğru B. M., The Effect of Different Catalyst Layer Porosity on Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *2nd International Conference on Energy Materials And Fuel Cell Research*, 2018, Boston, ABD.

[4] **Türkmen A. C.**, Çelik C., The Effect of Different Gas Diffusion Layer Porosity on Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Fuel*, 2018, **222**, 465-474.

[5] **Türkmen A. C.**, Demirtaş D., Esen H., Çelik C., The Relationship Between Flow Channel Geometry and Pressure Drop in A Direct Methanol Fuel Cell with Parallel Channels, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Türkiye, 15-18 Mart 2018.

[6] **Türkmen A. C.**, Demirtaş D., Esen H., Çelik C., The Relationship Between Fuel Flow Rate And Pressure Drop İn A Direct Methanol Fuel Cell With Parallel Channels, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Türkiye, 15-18 Mart 2018.

[7] **Türkmen A. C.**, Solmaz S., Çelik C., Analysis of Fuel Cell Vehicles with Advisor Software, *Renewable & Sustainable Energy Review*, 2017, **150,** 556-564.

[8] **Türkmen A. C.**, Solmaz S., Çelik C., Saraç H. İ., Yakıt Pillerinin Taşıtlarda Kullanımı ve Hidromobil Projesi, *19. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongrasi*, Samsun, Türkiye, 9-12 Eylül 2013.

[9] **Türkmen A. C.**, Solmaz S., Çelik C., Saraç H.İ., ADVISOR Programıyla Yakıt Pilli Araçların Analizi, *19. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongrasi*, Samsun, Türkiye, 9-12 Eylül 2013.

[10] **Türkmen A. C.**, Yıldız F., Çelik C., Sunden B., Modeling The Impact of Number of Fin and Material on The Heat Sink Performance with CFD Analysis, *2nd South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, Piran, Slovenia, 15-18 Haziran 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Bostancı Atatürk İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini İstanbul Köy Hizmetleri Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi'nde Makine Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başladı ve 2013 yılında tamamladı. Aynı yıl 3 aylık bir proje olan DFG SFB/TR 96 kodlu "Makine takımlarının termo-enerjik tasarımı" (Thermo-energetic design of machine tools) projesi kapsamında Chemnitz Teknik Üniversitesi /Almanya da görev aldı. 2014 yılından itibaren Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir. Yüksek lisansa başladığı 2014 yılında TÜBİTAK MAM Yakıt Pili Teknolojileri Grubu'nda "Elektrikli Araçlar için Bor Temelli Yakıt Pili Menzil Artıcı" ve "Küçük insansız hava araçları için bor tabanlı hidrojen üretimi ve yakıt pili sistemi geliştirilmesi" projelerinde 1,5 yıl boyunca BOREN bursiyeri olarak görev almıştır. Bu çalışmalarından ötürü Lund Üniversitesi/İsveç'e misafir araştırmacı olarak davet edilmiş ve burada hem tez konusundaki çalışmalarına devam etmiş, hem de lisans öğrencilerine ders vermiştir. Lund Üniversitesi adına Formula Student yarışması kapsamında yapılan yarış aracına "Aerodinamik Takım Lideri" olarak katkı sunmuştur. Özellikle yenilebilir enerji kaynakları, yakıt pilleri ve enerji hasadı konularında çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalara istinaden yayınlanmış 22 adet yayını bulunmaktadır. Halen yakıt pili, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve enerji hasadı konularında çalışmalarını sürdürmektedir.