

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAKIT PİLLİ HİBRİT SANTRALLER

Bilal AKBULUT

Tez Yöneticisi

Prof. Dr. Mehmet CEBECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ELAZIĞ, 2007

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmamda bana her türlü konuda yardımcı olan danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet CEBECİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bilal AKBULUT

ELAZIĞ – 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAKIT PİLLİ HİBRİT SANTRALLER

Bilal AKBULUT

Yüksek Lisans Tezi

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Bu tez, ...-...-.... tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet CEBECİ

Üye: Prof.Dr. Mustafa POYRAZ

Üye: Yrd.Doç.Dr. Zafer AYDOĞMUŞ

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	IV
TABLOLAR LİSTESİ	VII
SİMGELER	VIII
KISALTMALAR	IX
ÖZET	X
ABSTRACT	XI
1 GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgi	1
1.2. Yakıt Pillerinin Yapısı ve Çalışma Özellikleri.....	1
1.2.1. Yakıt Pili Tarihçesi ve Gelişimi	1
1.2.2. Yakıt Pili Yapısı ve Çalışması	2
1.3. Yakıt Pili Akımı Sınırlayan Etkenler	4
1.4. Yakıt Pili Hücrelerinin Seri Bağlanması ve Bipolar Tabakalar	5
1.5. Yakıt Pili Gaz Sağlanması ve Soğutma	6
1.6. Yakıt Pili İle Hibrit Sistem Oluşturulması	9
1.7. Tez Çalışmasının Amacı	9
2. YAKIT PİLİ TÜRLERİ	10
2.1. Sınıflandırma.....	10
2.2. Düşük Sıcaklık Yakıt Pilleri.....	11
2.2.1. Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili	11
2.2.1.1. PDMYP Bileşenleri.....	12
2.2.2. Alkali Yakıt Pili	15
2.3. Orta ve Yüksek Sıcaklık Yakıt Pilleri	16
2.3.1. Genel Bilgi	16
2.3.2. Ortak Özellikler.....	17
2.3.2.1. Yakıt İşleme	17
2.3.2.2. Isı Eşanjörlerinin Kullanımı, Exergy ve Pinch Teknolojisi	19
2.3.3. Fosforik Asit Yakıt Pili	20
2.3.3.1. FAYP Bileşenleri	21
2.3.3.2. Yığın.....	23
2.3.3.3. Yığın Soğutulması ve Manifolajlama	24
2.3.3.4. FAYP Performansı	24

2.3.3.5. FAYP’ndeki Son Gelişmeler	26
2.3.4. Erimiş Karbonat Yakıt Pili	28
2.3.4.1. EKYP Hücre Bileşenleri	30
2.3.4.2. Yığın Konfigürasyonu ve Sızdırmazlık	32
2.3.4.3. Dahili Yakıt işleme	33
2.3.4.4. EKYP Performansı	34
2.3.4.5. Pratik EKYP Sistemleri.....	35
2.4. Katı Oksit Yakıt Pili	38
2.4.1. KOYP Hücre Bileşenleri.....	39
2.4.2. KOYP İçin Pratik Tasarım ve Yığın Düzenlemeleri	42
2.4.3. KOYP Performansı	45
3. YAKIT PİLLERİNDE GERİLİM VE VERİM	47
3.1. Genel Bilgi	47
3.2. Yakıt Pili Enerjisi ve Çıkış Gerilimi	48
3.3. Verimlilik ve Verimlilik Limiti.....	51
3.4. Verimlilik ve Yakıt Pili Gerilimi	54
3.5. Basınç ve Gaz Konsantrasyonu Etkisi	55
3.5.1. Nernst Denklemi	55
3.5.2. Hidrojenin Kısmi Basıncı.....	57
3.6. Yakıt ve Oksidant Faydalanımı	58
3.7. Sistem Basıncı.....	58
3.8. Gerilim Düşümüne Neden Olan Yakıt Pili Tersinmezlikleri	60
3.8.1 Aktivasyon Kayıpları	60
3.8.2. Yakıt Geçiş ve İç Akımlar	61
3.8.3 Omik Kayıplar.....	64
3.8.4. Kütle Taşınımı ya da Konsantrasyon Kayıpları	64
4. YAKIT PİLLİ HİBRİT SİSTEMLER.....	67
4.1. Genel Bilgi	67
4.2. KOYP-Gaz Türbini Hibrit Sistemi.....	68
4.3. KOYP-Termo Fotovoltaik Hibrit Sistemi	70
4.4. PDMYP-Rüzgar Gücü Hibrit Sistemi	71
4.5. PDMYP-Solar Güç Hibrit Sistemi	73
4.6. PDMYP-Solar Güç-Rüzgar Gücü Hibrit Sistemi.....	74
4.7. Yakıt Pili- Ultrakapasitör Hibrit Sistemi.....	74

4.7.1. Yakıt Pili-Hibrit Tren Çalışma Prensibi.....	75
4.7.2. Sistem Verimliliği ve Diğer Faydalar	76
4.8. KOYP-PDMYP Hibrit Sistemi	77
4.9. EKYP-Mikro Gaz Türbin Hibrit Sistemi	78
5. YAKIT PİLİ- RÜZGAR SANTRALİ HİBRİT SİSTEMİNİN BENZETİMİ	79
5.1 Giriş.....	79
5.2. Hibrit Sistem	79
5.3. Sistem Modelleri	80
5.3.1 Rüzgar Türbini Modeli.....	80
5.3.2 Yakıt Pili Yığımı Modeli	81
5.3.3. Elektrolizer Modeli	83
5.3.4. Ultrakapasitör Modeli	83
5.3.5 Güç Konvertör Modeli	84
5.3.6. Denetleyiciler	84
5.4. Benzetim	85
5.5. Benzetim Sonuçları	85
6. SONUÇLAR	93
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ.....	97
EKLER.....	98
EK 1 MOLAR GIBBS SERBEST ENERJİSİ DEĞİŞİMİ HESAPLAMALARI	98
EK 1.1 Yakıt Olarak Hidrojen Kullanımı	98
EK 1.2 Yakıt Olarak Karbon Monoksit Kullanımı	100
EK.2.KULLANIŞLI YAKIT PİLİ DENKLEMLERİ	102
EK.2.1 Giriş	102
EK.2.2 Oksijen ve Hava Kullanımı.....	103
EK 2.3 Hava Çıkış Akış Oranı	104
EK.2.4 Hidrojen Kullanımı	104
EK.2.5 Su Üretimi.....	106
EK.2.6 Isı Üretimi	106
EK.3. BENZETİMDE KULLANILAN KATSAYI- DATALAR VE ÇİZİM PROGRAMI.....	108
EK.3.1. Katsayı- Datalar	108
EK.3.2. Çizim Programı.....	108

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Bir yakıt pilinin temel katot-elektrolit-anot yapısı	3
Şekil 1.2 Yakıt pili	4
Şekil 1.3. Basit egzotermik kimyasal reaksiyon için klasik enerji diyagramı	4
Şekil 1.4 Bir yakıt pilinde uç tabakalar.....	6
Şekil 1.5 Bipolar tabakalarıyla bir üç hücreli yığın	7
Şekil 1.6 Kenar sızdırmazlık contaları ile anot/elektrolit/katot birleşik yapısı.....	7
Şekil 1.7 Dış manifoldlar yığına oturtulmuş.....	8
Şekil 1.8 Dahili manifoldlama	8
Şekil 1.9 Yakıt pili yığını	9
Şekil 2.1 Proton değıştiren membranlı yakıt pili	11
Şekil 2.2 Alkali yakıt pili.....	16
Şekil 2.3 Genel bir ısı eşanjörü sembolü	19
Şekil 2.4 Fosforik asit yakıt pili	21
Şekil 2.5. Pt destekli karbon yapı.....	22
Şekil 2.6 Oluklu altlıklardan yapılmış hücre ara bağlantıları	23
Şekil 2.7 200 kW'lık FAYP kojenerasyon sistemi	27
Şekil 2.8 Erimiş karbonat yakıt pili	29
Şekil 2.9 Yakıt olarak CO kullanan EKYP için anot ve katot reaksiyonları	30
Şekil 2.10 Dahili manifoldda pratik ayırıcı tabaka tasarım örnekleri.....	33
a) ECN nin IMHEX dizaynı	33
b) Hitachi'nin çoklu hücre yığını	33
c) Bir dahili manifold edilen MCFC yığını	33
Şekil 2.11 EKYP katot polarizasyonuna oksidant gaz karışımının etkisi.....	34
Şekil 2.12 MTU Hot Modül.....	36
a) MTU Hot Modül yakıt pili yapısı.....	36
b) Basit akış diyagramı	36
c) İmalat aşamasındaki MTU Hot modülü	36
Şekil 2.13 İlk MTU modüllerinden bir örnek	37
Şekil 2.14 Katı oksit yakıt pili	38
Şekil 2.15 KOYP için farklı yakıtlarla anot ve katot reaksiyonları	39
Şekil 2.16 LSGM elektrolitin tipik tek hücre performansı	40
Şekil 2.17 Siemens Westinghouse silindirik KOYP	43
Şekil 2.18. Tüpsel KOYP yığını	43

Şekil 2.19 Sızdırmazlık öğelerinin bulunmadığı tüpsel KOYP	44
Şekil 2.20 200 kW'lık, 1152 adet pilden oluşan KOYP yığını	44
Şekil 2.21 100 kW'lık KOYP kojenerasyon sistemi	45
Şekil 3.1 Yakıt pilinde akım yoğunluğu-gerilim grafiği	47
Şekil 3.2 Yaklaşık 800 °C sıcaklıkta çalışan bir yakıt pili gerilim grafiği	48
Şekil 3.3 Yakıt pili giriş ve çıkışları	48
Şekil 3.4 Yakıt pili verimliliği	54
Şekil 3.5 Sadece aktivasyon ve yakıt geçişi/iç akım kayıplarıyla modellenmiş yakıt pili gerilimi	63
Şekil 4.1 Çeşitli güç üretim teknolojilerinin verimlilikleri	67
Şekil 4.2 KOYP/gaz türbini hibrit sistemi	69
Şekil 4.3 Hibrit yakıt pili/türbin sistemi elektriksel diyagramı	70
Şekil 4.4 KOYP/termo-fotovoltaik hibrit sistem	71
Şekil 4.5. Rüzgar/yakıt pili hibrit güç sistemi	72
Şekil 4.6. Bir uzay aracı tahrik uygulaması için solar -yakıt pili sistemi	73
Şekil 4.7 Güneş enerjisi kullanarak hidrojen üretimi	74
Şekil 4.8. Yakıt pili/rüzgar/solar enerji hibrit sistemi	74
Şekil 4.9 Yakıt pili hibrit tren mimarisi	75
Şekil 4.10 Hibrit tren güç-hız karakteristiği	76
Şekil 4.11 KOYP- PDMYP hibrit sistem	77
Şekil 4.12 EKYP- MGT hibrit sistem	78
Şekil 5.1 Rüzgar-yakıt pili hibrit enerji sistemi	79
Şekil 5.2. AIR 403 rüzgar türbini güç eğrisi	80
Şekil 5.3. Bir yakıt pilinin elektriksel devresi	82
Şekil 5.4. Yakıt pili ile paralel ultrakapasitör	84
Şekil 5.5. Rüzgar-yakıt pili sistemi SIMULINK modeli	85
Şekil 5.6 Rüzgar Türbini Modeli	86
Şekil 5.7 Elektroliz Modeli	86
Şekil 5.8 Yakıt Pili ve Akış Denetleyicisi Modeli	86
Şekil 5.9 Ultra Kapasitör Modeli	87
Şekil 5.10 Konvertör Modeli	87
Şekil 5.11 İnverter Modeli	87
Şekil 5.12. Yük direnci ve yük gücü	88
Şekil 5.13. Hibrit sistem güç akışları	88
Şekil 5.14. Rüzgar hızı ve rüzgar gücü	89

Şekil 5.15. Yakıt pili yığın akım ve yığın gücü	89
Şekil 5.16. İnverter akımı	90
Şekil 5.17. Yakıt pili gerilimi ve ultrakapasitör gerilimi	90
Şekil 5.18. $t=12.5$ s İnverter çıkış gerilimi.....	91
Şekil 5.19. $t=12.5$ s İnverter çıkış akımı	91
Şekil 5.20. Konvertör ve inverter çıkışı	92

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 Yakıt Pili Tipleri, Özellikleri ve Uygulama Alanları	10
Tablo 2.2 650 °C de hidrojen ve karbon monoksit yakıt pilleri için E ve $\Delta\bar{g}_f$ değerleri	29
Tablo 2.3 Farklı sıcaklık değerlerinde Nernst denklemi potansiyelleri	35
Tablo 2.4 MTU Friedrichshafen EKYP'nin günümüzdeki durumu	37
Tablo 3.1. Denklem 3.2 ile verilen reaksiyon için değişik sıcaklıklarda $\Delta\bar{g}_f$ değerleri ..	50
Tablo 3.2 Yakıt Pilleri için $\Delta\bar{g}_f$, maksimum gerilim ve verimlilik limiti	53
Tablo 3.3 Düşük akım yoğunluklarında hücre gerilimi.....	62
Tablo 4.1 500 kW güce sahip hibrit KOYP-gaz türbini sistemi parametreleri	70
Tablo 4.2 KOYP-PDMYP hibrit sistem çıkış gücü özet bilgi.....	78
Tablo 5.1 Kontrol parametreleri	85

SİMGELER LİSTESİ

ΔH	: Entalpi
ΔS	: Entropi değişimi
T	: Sıcaklık
W	: Watt
ΔV	: Gerilim Farkı (V)
T	: Sıcaklık (Kelvin)
R	: Evrensel Gaz Sabiti
P	: Basınç
F	: Faraday Sabiti
$\Delta \bar{g}_f$	: Gibbs Serbest Enerjisi Değişimi
E	: Yakıt Pili Gerilimi ve Exergy

KISALTMALAR LİSTESİ

PDMYP	: Proton değiştiren membranlı yakıt pili
AYP	: Alkali yakıt pili
FAYP	: Fosforikasit yakıt pili
EKYP	: Erimiş karbonat yakıt pili
KOYP	: Katı oksit yakıt pili
MGT	: Mikro gaz türbini

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YAKIT PİLLİ HİBRİT SANTRALLER

Bilal AKBULUT

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

2007, Sayfa: 111

Teknolojik gelişimin çevreye zarar vermeden sürdürülebilmesi için temiz enerji kullanımı zorunludur. Ayrıca mevcut enerji üretimlerinin, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları ile desteklenmesine büyük ihtiyaç bulunmaktadır.

Hidrojen, sahip olduğu enerji miktarı ve özellikleri ile önümüzdeki yüzyılın enerji taşıyıcısı olarak görünmektedir. Bu taşıyıcının enerjisini elde etmenin en iyi yolu ise, yakıt pili sistemleridir. Yakıt pili sistemleri; güneş, rüzgar, gaz türbini gibi enerji kaynakları ile bir arada kullanılmak üzere hibrit sistemler oluşturulduğunda, elde edilen yüksek verim ve üretilen kaliteli elektrik enerjisi hiç şüphesiz enerji sektörünün vazgeçilmez bir ögesi olacaktır.

Bu çalışmada yakıt pilleri ve yakıt pilli hibrit sistemlerle elektrik enerjisi üretimi konusu ele alınmıştır. Özellikle teknolojisi hızla gelişen Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili ile Katı Oksit Yakıt Pilleri üzerinde durulmuştur. Bu yakıt pillerinin kullanıldığı hibrit santraller incelenmiş ve örnek bir hibrit santralin MATLAB’da benzetimi yapılarak sonuçlar irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yakıt Pili, Yakıt Pili Gerilimi ve Verimi, Hibrit Sistemler.

ABSTRACT

Masters Thesis

FUEL CELL HYBRID PLANTS

Bilal AKBULUT

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Electrical-Electronics Engineering

2007, Page: 111

To avoid disturbing environment, using clean energy is compulsory. In addition, present energy sources will be supported with new and renewable energy sources.

Because of having high energy content and its features, hydrogen is seen as an energy carrier in the next future. The best way of extraction the energy of this carrier is the fuel cell systems. If fuel cell systems are used with such solar, wind, gas turbines as energy sources to build up hybrid systems, the obtained high efficiency and produced high quality electrical energy will be indispensable items of energy sector.

In this thesis, producing electrical energy with fuel cells and fuel cell hybrid systems was studied. Proton exchange membran fuel cell and solid oxid fuel cells that their technologies are fastly developing were especially observed. The hybrid plant used with this fuel cell was analysed. A hybrid plant model was simulated by MATLAB and the results were examined.

Key Words: Fuel Cell, Fuel Cell Voltage and Efficiency, Hybrid Systems

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgi

Endüstrileşme ile başlayan enerji kaynaklarındaki büyük değişim önce kömürü daha sonra petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtları hayatın vazgeçilmez değerleri haline getirmiştir. Teknolojideki gelişimin devamı enerji miktarının artmasıyla doğru orantılıdır. Dolayısıyla fosil yakıtların tüketimi de hızla artmaktadır ve sınırlı rezervleri nedeniyle dünya barışını tehdit eden unsurların başında gelmektedir. Enerji ihtiyacının giderek arttığı düşünülünce enerji probleminin önümüzdeki yıllarda çok daha büyük sorunlar açığa çıkaracağı bir gerçektir. Bunlar bugünkü enerji senaryosunda büyük öneme sahiptir.

Enerji üretiminde gelişen yaklaşım; “daha az tüket, daha fazla üret” temel prensibi olmakla birlikte; çevre dostu olma, finansal olarak karşılanabilirlik ve enerjinin sürdürülebilirliği gibi özellikler de büyük önem taşımaktadır.

Hidrojen ekonomisi, doğada en çok bulunan ve en minimum çevresel etkiye sahip hidrojen enerji elde etmeye odaklanmıştır. Hidrojen ekonomisi kavramı ile uyuşan teknolojilerden biri yakıt pilleridir. Yakıt pilleri geleceğin güç ihtiyaçlarını karşılamada en ümit vaat eden teknoloji olarak görülmektedir. Yakıt pilleri bir elektrokimyasal süreç sonunda elektrik enerjisi üretir ve %60'lara varan bir çalışma verimine sahiptir. Bu, konvansiyonel içten yanmalı makinelerle nazaran yaklaşık iki katı verimlilik anlamına gelmektedir. Yakıt pilleri çok düşük miktarlarda kirlenici açığa çıkarmakta (NO_x, SO_x, ve CO₂) ve doğanın dengesini bozarak büyük iklim değişikliklerine neden olan bileşikler oluşturmamaktadır.

1.2. Yakıt Pillerinin Yapısı ve Çalışma Özellikleri

1.2.1. Yakıt Pili Tarihçesi ve Gelişimi

Hidrojen yakıt pilinin temel çalışma prensibi oldukça basittir. Yakıt pilinin ilk tanıtımı William Grove tarafından 1839 yılında yapılmıştır. Grove iki platinyum elektrotun birer ucunu sülfürik asit kabına daldırılıp diğer uçları ayrı ayrı sızdırmaz bir kapta oksijen ve hidrojen kaplarına daldırıldığında platinyum elektrotlar arasında sabit bir akımın aktığını keşfetmişti. Elektroliz tersine dönmüştür, hidrojen ve oksijen birleşmekte ve elektrik akımı oluşmaktadır. Böylece Grove, akım akarken kaptaki su miktarının arttığını da görmüştür. Birkaç elektrotu seri bağlayarak kendisinin gaz-batarya olarak adlandırdığı (şimdi yakıt pili) yapıyı elde etmiştir [1].

1882 yılında Lord Rayleigh, platinyum elektrotların verimini arttırmak için çeşitli çalışmalar yaptı. Bunun için katı elektrot, gaz ve sıvı arasındaki işlem yüzeyini arttırdı. Hidrojenin yanı sıra yakıt olarak kömür gazı da kullandı.

Yakıt pili terimi ilk olarak 1889'da Grove'un çalışmalarını tekrarlayan Ludwing Mond ve Carl Langer tarafından kullanılmıştır. Mond ve Longer; oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1,5 watt güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip bir yakıt pili geliştirmişlerdir. Yakıt pilinden 1,47 V gerilim elde edilmesi beklenmiş, ancak bu değer 0,97 V olarak ölçülmüştür [2].

1894'de Wilhelm Oswalt kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal pil yapmıştır. 1932'de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt pilini geliştirmiştir. Bu hidrojen-oksijen hücre alkali elektrolit ve nikel elektrotlar kullanıyordu. Mond ve Langer'a göre daha ucuz bir yöntemdi. Bu projenin önemini kavrayan bir uçak üretim şirketi olan Pratt&Whitney bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır. 1959'da Bacon ve arkadaşları 5 kW'lık güç üreten bir yakıt pili yapmışlardır. Aynı yıl içerisinde çiftlik araçları üreticisi olan Kahrll Ihrig 20 HP gücünde bir traktörü süren 15 kW'lık 1008 adet yakıt pilinden oluşan bir yakıt pili yığını yapmıştı [2]. Bu buluş, günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan cihazların başlangıcı olmuştur.

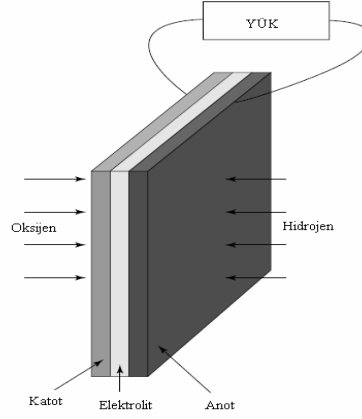
1950'lerin sonları ile 1960'lı yıllarda NASA, yakıt pili teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt pilleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt pillerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreme, yüksek enerji yoğunluğu gibi üstünlükler sağlamaktadır. İlk olarak, Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değiştiren membranlı yakıt pili kullanılmıştır.

1970'li yıllarda General Motor "Elektrovan" adlı yakıt piliyle çalışan bir araç geliştirmiştir. Yine o yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur. Şimdilerde ise, gelecek için yakıt pillerinin geleneksel güç kaynaklarının yerinin alması beklenmektedir. Cep telefonlarında kullanılabilecek mikro yakıt pillerinden motor sporlarında kullanılabilecek büyük güçlü yığın yakıt pillerine kadar birçok uygulama mevcuttur [3].

1.2.2. Yakıt Pilinin Yapısı ve Çalışması

Yakıt pilleri elektrokimyasal araçlar olup, içinde meydana gelen kimyasal reaksiyonun enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirir. Tepkime egzotermik olup ısı açığa çıkarmaktadır. Isının yüksek olmadığı durumlarda, su yardımıyla ısı yakıt pilinden uzaklaştırılır. Yüksek sıcaklıklarda ise soğutma sistemlerine ihtiyaç duyulur.

Tek bir yakıt pili ünitesi genelde bir anot, bir katot ve ikisini ayıran ve sadece proton iletkenliği olan gözenekli elektrolitten oluşur. Şekil 1.1 bir yakıt pilinin temel mimarisini göstermektedir.



Şekil 1.1 Bir yakıt pilinin temel katot-elektrolit-anot yapısı

Prensip olarak bir yakıt pili batarya işlevi görür. Bataryadan farkı ise; güçte zayıflama olmaz, şarj gerektirmez, sessiz ve verimli çalışır. Yakıt sağlandığı müddetçe yakıt pili elektrik formunda enerji, ısı ve su/su buharı (yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığı takdirde) üretir [4].

Yakıt piline bir başka bakış açısı hidrojenin yanması ya da tutuşmasıdır. Yakıt pilinin anodunda hidrojen iyonize olarak proton ve elektron verir,



Katotta oksijen bu elektronlarla birleşerek oksijen iyonları oluşturur, anottan gelen hidrojen iyonu bu oksijen iyonlarıyla reaksiyona girerek su oluşturur.

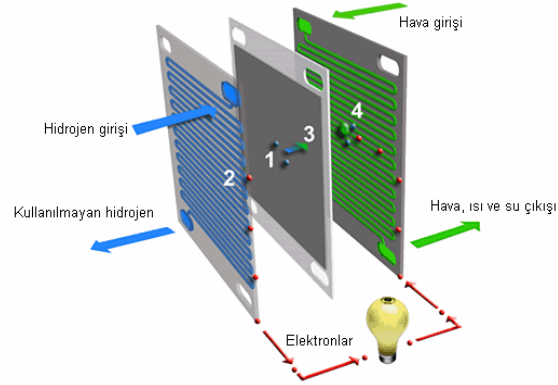


Yani salınan ısı enerjisinin yerine elektrik enerjisi üretilmektedir. Fakat üretilen akım değeri oldukça düşüktür. Akımın düşük olmasının temel nedenleri:

- Gaz, elektrot ve elektrolit arasındaki düşük temas alanı,
- Elektrotlar arası geniş mesafe.
- Elektrolitin, akım akışına karşı direnç göstermesi.

Bu problemlerin üstesinden gelebilmek için elektrotlar genelde düz yapılı, elektrolit tabakası da ince tutulur. Elektrot gözenekli yapıda yapılı, bu şekilde bir taraftan elektron diğer taraftan gaz geçişi sağlanmış olur. Bu işlemlerin nedeni elektrot, elektrolit ve gaz arasındaki mümkün olabilecek maksimum kontağı yakalamaktır.

Tipik bir yakıt pili, basitçe anot ve katot olarak adlandırılan iki elektrot ve bunların arasına sıkıştırılmış elektrolitten oluşur. Bu iki uç elektrot tabaka içerisinde oksijen ve hidrojeni dağıtmak için kanallara sahiptirler. Kullanılacak yakıt, pilin anoduna beslenir. Oksijen (ya da hava) yakıt pilinin katoduna verilir. Bir katalizörün işlemi kuvvetlendirmesiyle yakıt, proton ve elektrona ayrıştırılır. Bu iki parça yakıt pilinin içinde katoda doğru ayrı rotalardan gider. Proton elektrolitin içinden geçer.

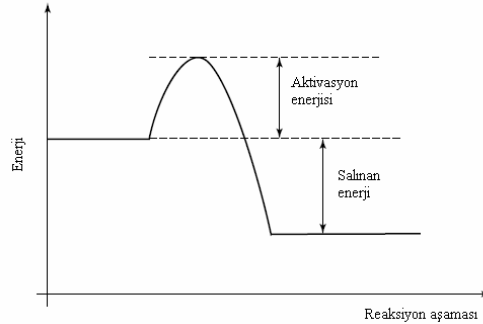


Şekil 1.2 Yakıt pili (1:Protonlar 2: Bipolar tabaka 3: Anot, katot, elektrolit birleşimi 4: Saf su)

Elektronlar dış devrede farklı bir yol izleyerek katoda dönüp oksijen ile birleşip su molekülüne dönüşmeden önce faydalanılabilir bir elektrik enerjisi üretirler. Tamamen kimyasal bu süreç sonucunda yakıt pili neredeyse hiç kirletici açığa çıkarmamaktadır. Bu nedenle yakıt pilleri sıfır emisyonlu motorlar olarak da adlandırılırlar [1].

1.3. Yakıt Pili Akımı Sınırlayan Etkenler

Bir yakıt pili anodunda hidrojen tepkimeye girerek enerji salar. Fakat bu reaksiyon limitsiz oranlarda ilerleyemez. Reaksiyon Şekil 1.3’de gösterildiği gibi klasik enerji şekline sahiptir.



Şekil 1.3. Basit egzotermik kimyasal reaksiyon için klasik enerji diyagramı

Enerji salınmasına rağmen, enerji tepesinin aşılması için aktivasyon enerjisi sağlanması gereklidir. Eğer bir molekülün yeterli enerjiye sahip olma ihtimali düşük ise o zaman reaksiyon yavaş ilerleyecektir. Çok yüksek sıcaklıklar dışında, bu durum yakıt pillerinin gerçek problemidir.

Düşük reaksiyon hızının üstesinden gelebilmenin üç ana yolu vardır.

- Elektrot yüzeyini arttırma,

- Katalizör kullanımı,
- Sıcaklığı arttırma.

Son iki seçenek her hangi bir kimyasal reaksiyona uygulanabilir. Fakat birinci seçenek yakıt pilleri için oldukça özel bir konudur. Alkali yakıt pili reaksiyonunu ele alırsak, aktivasyon enerjisine olan ihtiyaç kadar yakıt gazı ve elektrolitten OH^- iyonlarına da ihtiyaç vardır. Ayrıca H_2 yakıtı ve OH^- iyonlarının toplanmasının elektrot yüzeyinde meydana gelmesi gerekir ve aynı anda da üretilen elektronlar ortamdan uzaklaştırılmalıdır.

Elektrolit (sıvı ya da katı), elektrot ve yakıt ya da oksijen içeren (genelde hava) bu reaksiyon bazen üç faz kontak olarak da adlandırılmaktadır. Yakıt pili tasarımlarında bu üç bileşimi bir araya getirmek oldukça önemli bir konudur.

Elektrot yüzeyinde reaksiyon hangi oranda gerçekleşiyorsa elektrot yüzeyi ile orantılı olmalıdır. Bu nedenle, bir yakıt pilinin tasarım performansı çoğu zaman cm^2 başına akım olarak ifade edilir.

Fakat tek konu düzlemsel alan değildir. Elektrot oldukça gözenekli yapıdadır, bu da efektif yüzey alanını oldukça arttırır. Modern yakıt pilleri mikro yapıya sahiptir. Bu yapı, onların düzlemsel yüzeylerinin yüzlerce hatta binlerce katına çıkmasını sağlar. Mikro yapı tasarımı ve yakıt pili elektrotunun üretimi pratik yakıt pilleri için oldukça önemli bir konudur. Bu yüzey alanına ek olarak, elektrotlar bir katalizörle birleştirilmeli ve yüksek sıcaklıklarda çürütücü etkilere karşı dayanabilmelidir.

1.4. Yakıt Pili Hücrelerinin Seri Bağlanması ve Bipolar Tabakalar

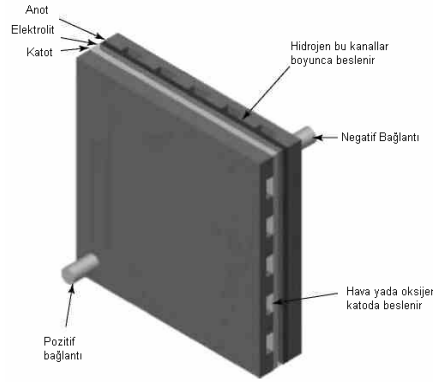
Çeşitli nedenlerden dolayı bir yakıt pilinin gerilimi, normal akım çekilirken 0,7 V gibi oldukça küçük değerlere düşebilir. Bu nedenle faydalanılabilir bir gerilim değeri için birçok hücrenin seri bağlanması gerekir. Bu şekilde hücrelerin seri bağlanmasıyla oluşan yapıya “yığın” adı verilir. Bunun en iyi yolu, bir hücrenin anot kenarını bir sonraki hücrenin katoduna her noktada birleştirmektir.

Bu yöntemdeki sorun şudur; elektronlar, elektrotun bir yüzünden akım toplama noktasına, son uca kadar akmak zorundadırlar. Elektrotların çok iyi iletkenlikte olması gerekir. Her hücre sadece 0.7 V gibi değerler verdiği için en küçük gerilim düşümü bile önemlidir. Çok düşük değerlerde akımlar akmadıkça ve elektrot oldukça iyi bir iletken ve yeterince küçük değilse, bu metod kullanılmaz.

Hücre bağlantıları için çok daha iyi bir yöntem, bipolar tabakaların (ayırıcı tabaka) kullanılmasıdır. Bu, bir hücrenin katodunun bütün yüzeyinin diğer hücrenin anodu ile bağlantısını sağlar (bipolar-iki kutuplu-); aynı zamanda, katoda oksijen anoda yakıt sağlanması

işlevini görür. Her iki elektrot arasında iyi bir elektriksel bağlantı olması gerekmektedir, iki gazın hücreye sağlanması birbirinden kesinlikle ayrılmalıdır.

Şekil 1.4’de tek bir hücreye bağlantı yöntemi, aynı anda anoda hidrojen katoda oksijen veren yapı gösterilmiştir. Oluklu tabakalar grafit ya da paslanmaz çelik gibi iyi iletkenlerden oluşmalıdır. Uç tabakalar elektrodun tüm yüzeyinden akımı toplar ve aynı zamanda tüm elektroda gaz sağlar.



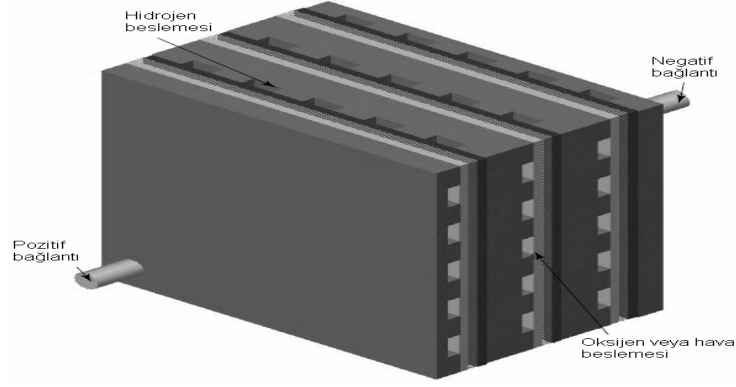
Şekil 1.4 Bir yakıt pilinde uç tabakalar

Birçok hücreyi seri bağlamak için anot/elektrolit/katod birleşiminin hazır hale getirilmesi gerekir. Bunlar Şekil 1.5’de olduğu gibi yığılıştırılır. Bu yığın katot üzerine oksijen ya da hava verilebilmesi için yatay kanallara, anot üzerine hidrojen verilebilmesi içinde dikey kanallara sahiptir. Elektrotlar iyi desteklenir, oldukça güçlü ve sağlam bir yapı oluşturulur. Fakat bipolar tabaka tasarımı basit değildir. Elektriksel kontağın yeterince iyi olabilmesi için kontak noktaları olabildiğince geniş olmalıdır. Fakat bu durum, elektrotlar üzerine iyi gaz akışını azaltır. Eğer kontak noktalarının yüzeyi küçük olursa, en azından çok sayıda olmalıdır. Bu tasarımda tabakayı oldukça karmaşık hale getirir, üretim zorlaşır, maliyeti artar ve de kırılgan hale gelir.

İdeal olarak bipolar tabaka olabildiğince ince olmalıdır ki, elektriksel direnç minimum olsun ve yığın boyutu küçük olsun. Fakat bu durumda gaz akışı kanalları daraltılır. Bu nedenle hücre yüzeyine gaz pompalama oldukça zorlaşır. Düşük sıcaklık yakıt pillerinde sirküle olan hava, üretilen suyu buharlaştırmalı ve hücreden uzaklaştırılmalıdır. Ek olarak bipolar tabaka, soğutma sıvısı taşımak için daha fazla kanala sahip olmalıdır.

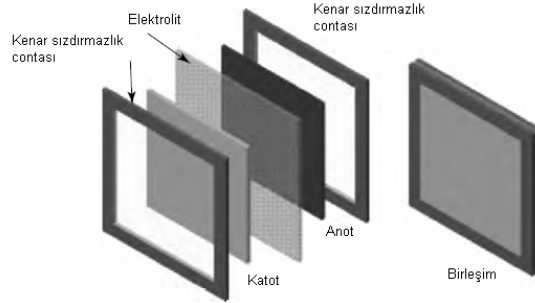
1.5. Yakıt Piline Gaz Sağlanması ve Soğutma

Şekil 1.5’deki düzenek, bipolar tabakaların temel özelliklerini göstermektedir. Hücreye gaz sağlama işlemi ve sızıntıları önleme, gerçekte tasarımı oldukça karmaşık hale getirir.



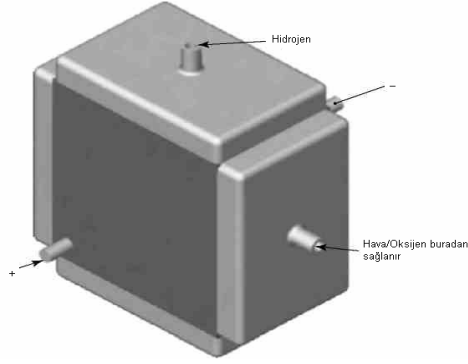
Şekil 1.5 Bipolar tabakalarıyla bir üç hücreli yığın

Elektrotların gözenekli yapıda olmaları gerektiğinden (gaz girişine izin verebilmeleri için) kenarlarından gaz sızıntıları olmaktadır. Elektrot kenarları sızdırmaz yapıda olmalıdır. Bu işlem bazen elektrolitin bir elektrottan ya da her ikisinden daha geniş yapılmasıyla ve bir sızdırmazlık contasının her elektrotun etrafına uygulanmasıyla yapılır (Şekil 1.6). Böyle sistemler daha sonra bir araya getirilip yığın oluşturulabilir.



Şekil 1.6 Kenar sızdırmazlık contaları ile anot/elektrolit/katod birleşik yapısı

Yakıt ve oksijen, daha sonra manifoldlar vasıtasıyla elektrotlara sağlanır (Şekil 1.7). Elektrot kenarları etrafındaki sızdırmazlık sistemi nedeniyle, hidrojen yakıt piline dikey kanallardan sağlanınca sadece anotla kontak kuracaktır. Benzer şekilde, oksijen (ya da hava) yatay kanallardan beslendiğinde sadece katotla kontak yapacak, anodun kenarlarıyla bir temas olmayacaktır. Dış manifoldlama olarak isimlendirilen bu sistemin iki olumsuz yanı vardır. Birincisi, soğutma sorunudur. Üretilen elektriksel gücün yanında ısı enerjisinin de açığa çıkmaktadır. Şekil 1.7’den açıkça görüldüğü gibi bir soğutma sıvısının sisteme sağlanması zordur. Pratikte bu tür yakıt pili katottan geçirilen reaktant hava ile soğutulur. Bu da yakıt pili kimyasının ihtiyacından fazla havanın yığına sağlanması demektir. Bu yığına soğutmada etkili olmakla beraber, bir enerji israfı manasına da gelir.

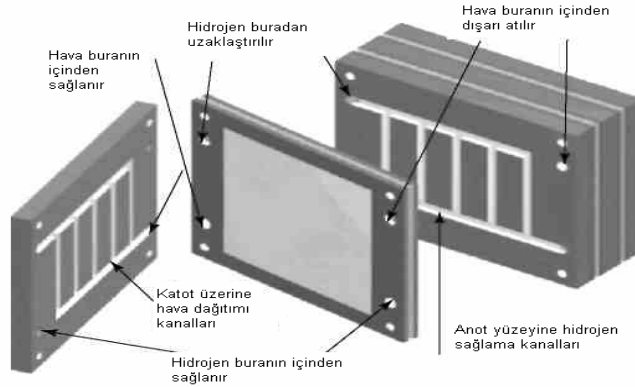


Şekil 1.7 Dış manifoldlar yığına oturtulmuş

İkinci olumsuz durum, hücre kenarındaki elektrot contası elektrot kenarlarına özellikle kanal olan bölgelerde tam olarak oturmaz. Bu da reaktant gaz sızıntısı ihtimalini ortaya çıkarır.

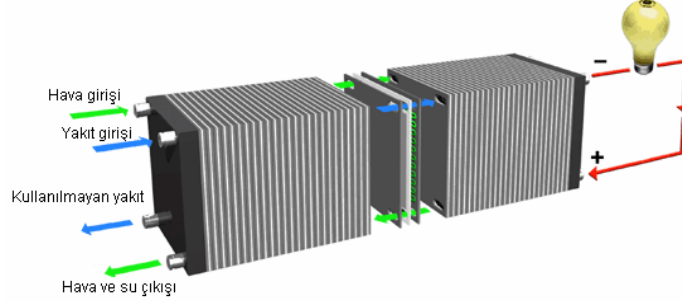
Daha yaygın bir düzenleme Şekil 1.8’de görülen bipolar tabaka yapısıdır. Tabakalar, elektrotlara göre daha geniş yapılırlar ve elektrotlara yakıt ve oksijen beslemesi için ekstra kanallara sahiptirler. Reaktantlar deliklerden kanalların içine beslenir ve elektrotların tüm yüzeyi boyunca dağılır. Bu düzenlemeye dahili manifoldlama adı verilir. Böylece yakıt pili yığını dışarıdan, reaktant gazların uç kısımlardan beslendiği ve burada aynı zamanda pozitif ve negatif bağlantıların da yapıldığı katı bir blok yapı olarak görülür. Dahili manifoldlama yapılan bipolar tabakaların kullanıldığı yakıt pili yığınları farklı yöntemlerle soğutulabilir. En basit yöntem, dar kanalların tabakaların içine doğru düzenlenmesi ve buradan soğutma havanın ya da suyun içeriye verilmesidir.

Bir yakıt pili yığınının bipolar tabaka için kullanılan grafit materyali, çalışılması güç ve kırılabilir bir malzemedir. Paslanmaz çelik de kullanılmaktadır; fakat bu malzeme, bazı yakıt pili türlerinde aşınır ve çürümektedir. Çok yüksek sıcaklık yakıt pillerinde ise seramik yapılar kullanılmaktadır. Bipolar tabakalar yakıt pili maliyetlerinin önemli kısmını oluşturmaktadır.



Şekil 1.8 Dahili manifoldlama

Eğer bir yığına verilen hidrojen gazı dahili manifoldlama kullanılıyorsa (Şekil 1.8), gaz sızıntısı ihtimali oldukça yüksektir. Gazın her gözenekli elektrotun kenarlarına kadar ulaşması gerektiğinden, elektrotun bütün kenarları ile alt ve üst contalar gaz sızıntısı için bir yol oluşturmaktadır. Diğer benzer bir sorunda, her bipolar tabakanın ek yerleridir. Ek olarak elektrolitlerin herhangi birisinde çok küçük bir boşluk olsa bile, bu ciddi bir sızıntı sorunu oluşturur.



Şekil 1.9 Yakıt pili yığını

1.6. Yakıt Pili İle Hibrit Sistem Oluşturulması

Gerek düşük sıcaklıklarda, gerekse yüksek sıcaklıklarda çalışan yakıt pili sistemleri sahip oldukları üstünlükler nedeniyle, ikinci bir güç üretim kaynağıyla beraber çalıştırıldıklarında oldukça yüksek sistem verimi ortaya çıkarmaktadırlar. Orta ve yüksek sıcaklıklarda çalışan yakıt pili sistemlerinin açığa çıkardıkları büyük miktarlardaki ısı enerjisi, birleşik ısı ve güç sistemleri (kojenerasyon-CHP) için verime katkı sağlar. Hibrit kullanımlarda sistem verimleri %60'lara kadar çıkabilmektedir.

Özellikle elektrik şebekesinden uzak yerleşim birimlerinde yakıt pilli hibrit sistemler; güvenilirliği, sürekliliği ve kaliteli elektrik enerjisi ile oldukça ilgi çekmektedirler.

1.7. Tez Çalışmasının Amacı

Bu tez çalışmasının amacı; yakıt pili türlerini inceleyerek, yakıt pili sistemlerinin diğer enerji üretim sistemleri ile birlikte hibrit bir yapı oluşturacak şekilde kullanım imkanlarını araştırmak ve bu hibrit yapıların sağladığı üstünlükleri irdeleyip, örnek bir hibrit sistemin benzetimini gerçekleştirmektir.

2. YAKIT PİLİ TÜRLERİ

2.1. Sınıflandırma

Fabrikasyon ve materyal maliyeti gibi pratik sorunlar bir kenara bırakılırsa yakıt pilleri ile ilgili iki temel problem mevcuttur:

- Düşük reaksiyon oranı, düşük akım ve güce neden olur.
- Hidrojen gazının yakıt olarak hazır bulunmaması

Bu problemleri çözebilmek için çok sayıda yakıt pili türü denemiştir. Yakıt pilleri bir birinden genelde elektrolitin değişmesiyle farklılaşırlar.

Kullandıkları elektrolit türüne göre yakıt pilleri şöyle sınıflandırılabilir:

1. Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pilleri (PDMYP)
2. Alkali Yakıt Pilleri (AYP)
3. Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP)
4. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP)
5. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)

Tablo 2.1 Yakıt Pili Tipleri, Özellikleri ve Uygulama Alanları

Yakıt Pili Tipi	Elektrolit	Taşıyıcı	Yakıt	Sıcaklık (°C)	Verim (%)	Güç Sınırı/Uygulama
AYP	Potasyum Hidroksit	OH ⁻	Saf H ₂	60-220	35-55	<5 kW Askeri ve uzay çalışmaları
PDMYP	Katı Polimer (Nafyon)	H ⁺	Saf H ₂ (CO ₂ toleransı var)	50-100	35-45	5-250 kW Otomotiv, taşınabilir uyg.
FAYP	Fosforik Asit	H ⁺	Saf H ₂ (CO ₂ ve yaklaşık 1% CO toleransı var)	220	40	200 kW kojenerasyon
EKYP	Lityum veya Potasyum Karbonat	CO ₃ ²⁻	H ₂ , CO, CH ₄ ve diğer hidrokarbonlar (CO ₂ Toleransı var)	650	>50	200 kW-MW kojenerasyon ve münferit uygulamalar
KOYP	YSZ	O ²⁻	H ₂ , CO, CH ₄ ve diğer hidrokarbonlar (CO ₂ Toleransı var)	500-1000	>50	2 kW-MW kojenerasyon ve münferit uygulamalar

Ayrıca yakıt pilleri, çalışma sıcaklığına göre de şöyle sınıflandırılmaktadır:

- Düşük sıcaklık yakıt pilleri (0-100 °C)
- Orta sıcaklık yakıt pilleri (100-500 °C)
- Yüksek sıcaklık yakıt pilleri (500-1000 °C)

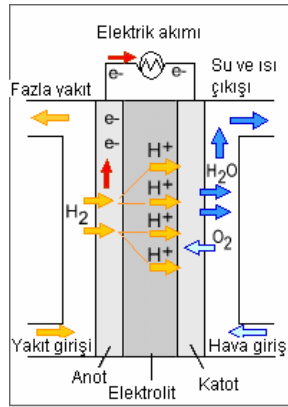
2.2. Düşük Sıcaklık Yakıt Pilleri

2.2.1. Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili (PDMYP)

PDMYP elektrotları elektrolit olarak ince iyon iletkenlikli polimer membran kullanılmaktadır. Bu özellik sayesinde H^+ iyonları zar üzerinde hareket edebilmektedirler [4]. Bu membran, poli (perflorosulfonik) asit veya NafionTM,dur. Bu malzemenin çıkış noktası Teflon olarak bilinen polytetrafloroetilendir (PTFE). Pilde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşir:



Her iki elektrot bir kenarından ince platinyum katalizör tabakası ile örtülmüştür. Elektrotlar ve elektrolit polimer membran tek parça şeklinde ve oldukça ince yapıdadırlar. Bu birleşimi ne kadar ince olursa, pil verimi de o kadar fazla olmaktadır. Katalizör olarak anot ve katot elektrotlarda en iyi sonucu veren platinyumdur (Şekil 2.1). Pil yaklaşık 80 °C de çalıştığından meydana gelecek kimyasal reaksiyonlar için yeterli bir sıcak ortam yoktur. Platinyum tabakalar katalizör etkisiyle reaksiyonları yeterli seviyelere çıkarırlar. Düşük sıcaklık nedeniyle CO veya diğer safsızlıkların zehirleyici etkisinden dolayı yakıt olarak sadece saf hidrojen kullanılabilir [3].



Şekil 2.1 Proton değiştirilen membranlı yakıt pili

Proton değiştirilen membranlı yakıt pillerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimerik membrandır. Yakıt pilleriyle ilgili yapılan çalışmaların başında polimerik membranların geliştirilmesi yer almaktadır.

2.2.1.1. PDMYP Bileşenleri

a) Membran :

Bir yakıt pili membranı oldukça yüksek proton iletkenliğini göstermeli, yakıt ve reaktant gazların karışımını önlemeli ve yakıt pili ortamında kimyasal ve mekanik olarak kararlı olmalıdır [3]. Tipik olarak PDM yakıt pili membranları perflorokarbon sülfonik asit (PSA) iyonomerden yapılır. Bu aslında tetrafloroetilenin kopolimeri ve çeşitli perflorosülfonat monomerlerdir. En bilineni perfloro sülfonil florid etil-propil vinil eterin (PSEPVE) kullanıldığı Dupont tarafından imal edilen Nafion'dur. Benzer malzemeler diğer üreticiler tarafından geliştirilmiş ve ticari ya da gelişmiş teknoloji ürünü olarak satılmaktadır. Bu firmalar Asahi Glass (Flemion), Asahi Chemical (Aciplex), Chlorine Engineers ("C" membran), ve Dow Chemical.

Yakıt pili membranının ana özellikleri protonik iletkenliği, su taşınımı, gaz yayılımı, dayanım ve boyutsal kararlılık gibi fiziksel özellikleridir. Bu özelliklerin tamamı membranın su miktarı ile doğrudan ilgilidir. Membrandaki maksimum su miktarı membranın önişlemine ve membranın dengesi için kullanılan suyun fazına oldukça bağlıdır.

Membranın proton iletkenliğinde su, oldukça kritik rol oynadığı için membranın içerisinde su miktarı oldukça önemlidir. Bir polimer membranda su taşınımını etkileyen çok çeşitli faktörler mevcuttur. Bunların;

- Akım üretim oranına bağlı olarak katot tarafında su üretimi,
- Protonlar kendi yolları üzerinde bir ya da daha fazla su molekülü çekerken anottan katoda elektroosmatik çekme,
- Membran karşısında su konsantrasyonu değişim derecesi nedeniyle difüzyon,
- Anot ve katot arasında eğer basınç farkı varsa hidrolik yayılma (nüfuz etme)

İnce bir membran için elektroosmatik çekme nedeniyle anot kuruma etkisine karşı koymak için su geri difüzyonu yeterli olabilir. Fakat kalın bir membranda, kuruma özellikle yüksek akım yoğunluklarında anot tarafında oluşur.

Reaktant türlerinin, elektrokimyasal reaksiyonlara katılmasından önce karışmalarını önlemek için membran reaktant türleri için geçirimsiz olmalıdır. Bununla birlikte membranın gözenekli yapısından dolayı küçük miktarda gaz membranın içine nüfuz eder.

b) Elektrot :

Bir yakıt pili elektrotu esas itibarıyla iki iyonomer membran arasına preslenmiş gözenekli, elektriksel olarak iletken, ince bir katalizör katman substrattır. Elektrokimyasal reaksiyonlar katalizör yüzeyde meydana gelir. Elektrokimyasal reaksiyonlara katılan üç tür (gazlar, elektronlar ve protonlar) mevcut olduğundan reaksiyonlar bu üç türün tümünden

yararlanma imkanı olan katalizör yüzeyin bir parçasında meydana gelir. Reaksiyon alanı ya membran yüzeyinin pürüzlendirilmesi ile ve/veya katalizör parçacık boyutunun azaltılmasıyla ve/veya katalizör tabakada iyonomerin birleştirilmesiyle genişletilebilir.

PDMYP'nde hem oksijen indirgenmesi hem de hidrojen oksidasyonu reaksiyonları için genelde kullanılan katalizör platinyumdur. Desteklenmiş katalizör yapılarının kullanımıyla Pt yüklemesi $0,3-0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ değerine kadar azaltılmıştır. Önemli olan nokta katalizör yüzey alanıdır. Tipik bir destek malzemesi Cabot tarafından üretilen Vulcan XC72R'dir, fakat Black Pearls BP 2000, Ketjen Black Intl. ya da Chevron Shawinigan gibi başka karbon malzemeleri de kullanılmaktadır [6]. Elektro katalizör tabakasının derinliğine proton taşınımı ve reaktant gazların difüzyon oranı nedeniyle hücre potansiyel kayıplarını minimize etmek için bu tabaka oldukça ince yapılmalıdır. Aynı zamanda Pt parçacıklarının mümkün olduğunca küçük olabilmesi için metal aktif yüzey alanı maksimize edilmelidir.

Genelde yüksek Pt yüklemesi, bir miktar gerilim kazancı ile sonuçlanır [7]. Bununla birlikte yakıt pili performansının yükseltilmesinde anahtar Pt yüklemesinin artırılmasından ziyade katalizör tabakadaki Pt faydalanımının artırılmasıdır.

Prensip olarak katalizör tabakanın hazırlanması ve bu tabakanın membrana tutturulmasının iki yöntemi mevcuttur. Böyle membran ve katalizör tabakaların birleşimi membran elektron tertibatı (membran electrode assembly MEA-MET) olarak adlandırılır. Bir MET'in hazırlanmasının ilk yolu gözenekli yapı üzerine katalizör tabakanın bir kimyasal işlem ile biriktirilmesidir. Bu yapı karbon fiber kağıt ya da karbon kumaşından gaz difüzyon tabakası olarak bilinir. Daha sonra bu membrana sıcak pres yapılır. Bir MET hazırlanmasında ikinci metot ise katalizör tabakaların doğrudan ya da dolaylı olarak membrana uygulanmasıdır. 3 tabakalı MET ya da katalizlenmiş membran olarak adlandırılır. Gözenekli yapı daha sonra eklenebilir. Bu işlem ya MET hazırlanmasında bir ek adım olarak (bu durumda 5 tabakalı MET oluşturulur) ya da yığın birleşimi işleminde yapılabilir.

Membran ya da gözenekli substrata katalizör tabakanın biriktirme işlemi için çok çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bunlar yayılma, spreyleme, sıçratma, ekran baskı yöntemi, elektrolitik çöktürme, buharlaşmalı çöktürmesi ve emdirme indirgemesidir. MET'lerin çok sayıda üreticisi mevcuttur. Bunlar Dupont, 3M, Johnsen Matthey, W.L. Gore&Associates ve Degussa'dır.

Şu an katot elektro katalizörü için Pt haricinde bir alternatif yoktur. Karbon siyahı üzerine hazırlanan bazı platinyum alaşımlı elektro katalizörler 25 mV performans kazancı sağlar. Bununla birlikte sadece daha kararlı yapıdaki platinyum tabanlı metal alaşımlar PtCr, PtZr ya da PtTi PDM yakıt pillerinde kullanılabilirler. Bunun nedeni elektro katalizör tabaka ve membranda esas metalin perflorine sülfonik asit ile çözünmesidir [6]. Asit ortamda

oksijen indirgenmesi için devam eden elektro katalizör araştırmalarının odağında gerekli karahlıkta malzeme gelişimi ve Pt'dan daha fazla aktivite elde edilmesi yer alır.

c) Gaz Difüzyon Tabakası :

Gaz difüzyon tabakasının gerekli özellikleri;

- Ürün suyun ve reaktant gazların akışına izin verecek derecede yeterli gözenekliliğe sahip olmalı,
- Elektriksel ve termal olarak iletken olmalı,
- Katalizör tabaka küçük parçacıklardan yapıldığından gaz difüzyon tabakasının katalizör tabakasıyla karşılaşan gözenekleri çok büyük olmamalıdır.
- İnce MET'i yeterince destekleyecek sertlikte olmalı ve iyi elektriksel kontağı sağlamak için bir miktar esnekliğe sahip olmalıdır.

Bu gereksinimleri en iyi karbon fiber tabanlı malzemeler sağlar. Bu difüzyon ortamlar genelde hidrofobik yapılıdır. Katalizör tabaka aynı zamanda mikro gözenekli bir tabaka ile en iyi elektriksel kontağı sağlamada olduğu gibi, difüzyon tabakanın içine ya da dışına verimli su taşınımını sağlama konusunda uyumlu olmalıdır. Bu tabaka ya da tabakalar karbon ya da grafit parçacıklarının PTFE bağ ile karışımından oluşur. Sonuçta oluşan gözenekler 0,1-0,5 µm aralığındadır böylece karbon fiber kağıtların gözenek boyutundan oldukça büyük olurlar (20-50 µm) [9].

d) Bipolar Tabakalar :

Bipolar kolektör/ayırıcı tabakaların yakıt pili yığnında çeşitli fonksiyonları mevcuttur. Bipolar tabakaların fonksiyonları ve gerekli özellikleri aşağıda verilmiştir [10].

- Hücreler elektriksel olarak seri bağlanırlar. Bu nedenle elektriksel olarak iletken olmak zorundadırlar.
- Bitişik hücrelerden gazları ayırırlar. Dolayısıyla gazlara karşı geçirimsiz olmalıdırlar.
- Yığına yapısal destek sağlar. Bu nedenle yeterli sağlamlıkta olmalı bunun yanında hafif olmalıdır.
- Aktif hücrelerden ısıyı soğutma hücrelerine iletmelidirler. Bu nedenle termal iletkenlikli olmalıdırlar.
- Genelde akış alanı kanalları bulundururlar. Bu nedenle bu yapıya uygun olmalıdırlar.

Yakıt pili ortamında korozyona dirençli olmalı, bunun yanında pahalı materyallerden yapılmış olmamalıdır. Maliyeti düşük tutabilmek için materyal maliyetinin düşüklüğü yanında üretim prosesleri seri üretime uygun olmalıdır.

Grafit-kompozit ve metalik materyal ailesi PDMYP bipolar tabakaları için kullanılır. Bipolar tabakalar bir yakıt pili içinde oldukça korozotif ortama maruz kalırlar (pH 2-3 ve

sıcaklık 60-80 °C). Alüminyum, çelik, titanyum ya da nikel gibi tipik metaller yakıt pili ortamında aşınacaktır ve çözünen metal iyonları iyonomer membrana difüz edecektir, buda iyonik iletkenliği düşürecek ve yakıt pili ömrünü kısaltacaktır. Ek olarak bir bipolar tabakanın yüzeyindeki korozyon tabakası elektriksel direnci arttırır. Bu nedenlerden dolayı metalik tabakalar korozyona uğramayan ama elektriksel olarak iletken tabakayla-grafit, iletken polimer, değerli metaller, metal nitürler, metal karbürler, indiyum katkılı oksit gibi- yeterli derecede kaplanmış olmalıdır. Karbon kompozit bipolar tabakalar termoplastik (polipropilen, polietilen, poliviniliden florid) ya da termoset reçine (fenolik), epoksiler ve vinil ester dolgular ile karbon/grafit tozu, karbon siyahı ya da kok-grafit ve fiber güçlendirmesi ile ya da fiber güçlendirmesi olmadan yapılırlar. Bazı termosetler filtre edilmeleri ve sonuç olarak bozulmalarına rağmen bu materyaller genelde yakıt pili ortamında kimyasal olarak karardır. Bu materyaller reolojik özelliklerine bağlı olarak basınçlı döküm, enjeksiyonla döküm ve transfer kalıplamaya uygundur.

Yakıt pili bipolar tabakalarının en önemli özelliği elektriksel olarak iletken olmalarıdır. Genelde grafit kompozit bipolar tabakaların kütsel (hacimsel) elektriksel iletkenliği 50-200 S cm⁻¹ arasındadır. Saf grafit 680 S cm⁻¹ iletkenliğe sahiptir ve metalik tabakalar çeşitli büyüklüklerde daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Kütsel ve toplam iletkenlik/direnç, ayırt edilmelidir, direnç kütsel ve arayüzey kontak bileşenlerini içermektedir. Gerçek bir yakıt pili yığınının kontak (arayüzey) direnci kütsel direncinden daha önemlidir. Örneğin 3 mm kalınlığında dökülmüş grafit/kompozit tabaka 8 mΩcm kadar yüksek kütsel direnci 1A cm⁻² de 2,4 mV gerilim kaybıyla sonuçlanırken arayüz kontakından meydana gelen direnç -bipolar tabakalar arasında ve gaz difüzyon tabakasında olduğu gibi- birkaç kez daha yüksek olabilmektedir [9-11].

2.2.2. Alkali Yakıt Pili (AYP)

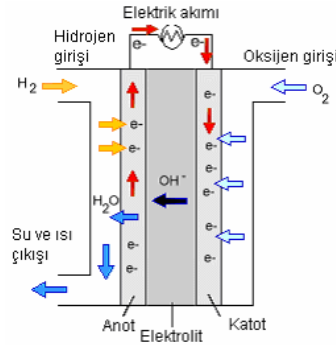
Alkali yakıt pilleri sıkıştırılmış hidrojen ve oksijenle çalışır (Şekil 2.2). Elektrolit olarak alkali çözeltiler kullanılır. Genelde bu elektrolit sodyum hidroksit ya da potasyum hidroksit (KOH) çözeltileridir. Bu elektrolitler yüksek çözünürlük, düşük maliyet ve fazla korozyon etki yapmadığından tercih edilmektedirler. Potasyum hidroksit sodyum hidroksite nazaran daha fazla çözünürdür. Bu yakıt hücresinde elektrolitinde %85 oranında KOH bulunanlar yüksek sıcaklıklarda (~200 °C), yapısında %35-50 oranında KOH bulunanları ise düşük sıcaklıklarda (<120 °C) çalıştırılırlar.





Diğer yakıt pilleriyle karşılaştırıldıklarında daha yüksek verim elde edilir. Katalizör olarak anotta platinyum, nikel, paladyum/platinyum katotta NiO, Au/Pt ve gümüş katalizörler kullanılır.

Bazık ortamda karbondioksit karbonata dönüştüğünden dolayı, gaz girişinde CO₂ bulunmasına izin verilmemektedir. CO₂, K₂CO₃ oluşturmak üzere KOH ile reaksiyona girer. Bu durumda elektrolitin yapısı değişir. Havadaki az miktarda CO₂ bile alkali piller için dikkate alınmalıdır. AYP sistemleri uzay gemilerinde, elektrikli araçlarda ve denizaltılarda kullanılmaktadır. Bu tür yakıt pillerinde uzun çalışma ömrüne ulaşılabilir. AYP'nin ana problemi; hücreye verilen yakıt ve hava kesinlikle CO₂ içermemesi, saf oksijen ve hidrojen kullanılması mecburiyetidir.



Şekil 2.2 Alkali yakıt pili

2.3. Orta ve Yüksek Sıcaklık Yakıt Pilleri

2.3.1. Genel Bilgi

Bir yakıt pilinin yüksek sıcaklıklarda çalışması bazı olumsuz durumlar ortaya çıkarır. Tersinir açık devre gerilimi bir hidrojen yakıt pilinde sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Gerçekte, yaklaşık 800 °C'nin üzeri sıcaklıklarda teorik yakıt pilini maksimum verimi bir ısıl makineden daha düşüktür. Fakat yüksek sıcaklığın sağladığı üstünlükler, bu görünür problemlerden daha ağır basmaktadır. Bu üstünlükler şöyle sıralanabilir:

- Elektrokimyasal reaksiyonlar çok hızlı ilerler. Bu, daha düşük aktivasyon kayıpları ortaya çıkarır. Aynı zamanda değerli metallere ihtiyaç duyulmaz.
- Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde hücrenin ve açığa çıkan gazların yüksek sıcaklığı, hali hazırda kullanılabilir yakıtlardan (doğal gaz gibi) hidrojen elde edilmesini kolaylaştırır.
- Yüksek sıcaklıkta çıkan gazlar ve hücre soğutması amacıyla kullanılan sıvı, yakıt piline yakın bina ve tesislerde ısıtma için değerli bir kaynak konumundadır. Diğer bir deyişle bu yakıt pilleri mükemmel birleşik ısı-güç (kojenerasyon) sistemleridir.

- Yüksek sıcaklıkta çıkan gazlar ve soğutma sıvısı daha fazla elektrik enerjisi üretebilmek için generatörleri döndüren türbin sistemlerinin sürülmesinde kullanılabilir. Bu işlem “atık enerji kazanımı çevrimi” olarak adlandırılır. Böyle bir yapının kullanımı, verimi yüksek elektrik enerjisi üretilmesini sağlar.

Orta ve yüksek sıcaklık yakıt pillerinin yukarıda değinilen dört üstünlüğünden üçü, yakıt pilinden çıkan atık ısı ile ne yapılabileceği ile ilgiliydi. Bu atık ısı; yakıtı işlemek, ısı sağlamak veya motor sürmek için kullanılabilir. FAYP, EKYP, KOYP sadece birer yakıt pili olarak değil, aynı zamanda yakıt işleme ve ısı sağlama üretim sistemlerinin birer parçası olarak düşünülmelidir. Büyük yakıt pili sistemlerinin ortak özellikleri dört başlık ile tanımlanır. Bunlar;

- Orta ve yüksek sıcaklık yakıt pillerinde yakıtın işlenmesi gerekmektedir.
- Yakıt genelde hidrojen, karbon oksit ve diğer gazlardan oluşan bir karışım biçimindedir. Yakıt, yakıt pili içinden geçerken hidrojen kullanılır ve dolayısıyla karışımdaki hidrojen miktarı azalır. Bu da o hücredeki gerilimi azaltır. Bu nedenle yakıtın kullanım şekli önemli bir noktadır.
- Hücrelerden çıkan yüksek sıcaklıktaki atık gazlar büyük miktarda ısı enerji taşır. Birçok durumda bu ısı enerjisi ile türbinler sürülerek daha fazla elektrik enerjisi elde edilir. Yakıt pili ve “ısı makine” kombinasyonu ile erişilmesi güç verim değerleri elde edilebilmektedir. Böyle bir sistemde her bir makine diğerinin pratik problemlerini kompanze etmektedir.
- Yığından çıkan yüksek ısıdaki atık gaz, uygun ısı eşanjörleri (ısı değiştiricileri) yardımıyla yakıt ve oksidant ön ısıtması için kullanılabilir. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde ısıнын en iyi şekilde kullanılması sistem tasarımının önemli bir parçasıdır. Yüksek elektriksel ve termal verimliliğin sağlanabilmesi için “exergy” kaybının minimuma indirilmesi anahtar kelimedir ve bunun için sistem tasarımcılarının kullandığı “pinch teknolojisi” önemli bir metottur.

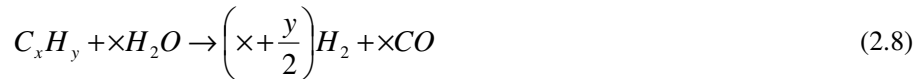
2.3.2. Ortak Özellikler

2.3.2.1. Yakıt İşleme

Bir hidrokarbondan hidrojen elde edilmesi işlemine, genel olarak “buharın işlenmesi” denir. Metan için “buhar işlenmesi” reaksiyonu şöyle yazılabilir:



Aynı reaksiyon tüm C_xH_y hidrokarbonlara uygulanabilir, Denklem 2.8’de olduğu gibi hidrojen ve karbon monoksit üretilir.



Birçok durumda, özellikle doğal gaz için “buhar işleme” reaksiyonları endotermiktir. Yani hidrojen üretimi reaksiyonunun devam edebilmesi için ısıya ihtiyaç vardır. Ayrıca yakıt pillerinin çoğunluğu için “yakıt işleme” oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu değer genelde 500 °C’nin üstündedir. Orta ve yüksek sıcaklık yakıt pillerinde, yakıt işleme reaksiyonlarının devam edebilmesi için gerekli olan ısı (en azından ısının bir kısmı) hücrenin kendisinden çıkan atık sıcaklıkla sağlanabilir. FAYP için yakıt pilindeki 200 °C’lik ısı, yeni verilen yakıtın yakılması ile desteklenmek zorundadır. Bu da sistemin toplam veriminin azalmasına neden olur ve tipik olarak FAYP’nin verimlilik üst limiti %(40-45) civarında gerçekleşir (ÜİD için). EKYP ve KOYP için gerekli olan yakıt işleme sıcaklığı hücreden çıkan gazların sıcaklığından sağlanır. Eğer tüm atık ısı yakıt işleme reaksiyonlarının ilerletilmesi için kullanılırsa (özellikle yakıt işleme işlemi hücre yığınının içinde gerçekleşiyorsa), o zaman hücre verimi oldukça yüksek olabilir (>%50, ÜİD için).

Buhar işlenmesinde hidrojen ile beraber açığa çıkan karbon monoksit yakıt pili için potansiyel bir problemdir. Bunun nedeni PDMYP ve FAYP ’de kullanılan platinyum katalizörlerin zehirlenmesidir. Bu yakıt pillerinde işlenmiş gazlar, su-gaz kaydırma reaksiyonu vasıtası ile diğer bir işleme tabi tutulur.



Bir diğer olumsuz durum, doğal gaz gibi yakıtların devamlı olarak küçük miktarlarda sülfür ya da sülfür bileşenleri içermesidir. Bunların yakıttan elemine edilmesi gerekir. Sülfür iyi bilinen bir katalizör zehirleyicisidir ve yakıt pillerinin elektrotlarını kullanılamaz duruma getirir. Bu nedenle sülfür yakıt gazı yakıt işleyiciden ya da yığının içinden geçmeden önce elimine edilmelidir. Desülfürizasyon işlemi iyi bilinen ve yakıt pillerinin haricinde de kullanılan bir yöntemdir. Yakıt, desülfürizasyon işlemine girmeden önce 350 °C ye kadar ısıtılmalıdır.

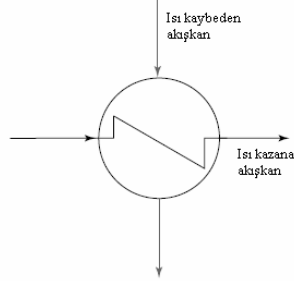
Yakıt işleme sisteminde, özellikle PDMYP ve FAYP için CO oldukça düşük miktarlarda olmalıdır. Bu nedenle yakıt işleme sistemleri oldukça karmaşıktır. Bununla birlikte EKYP ve KOYP’leri yaklaşık 650 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılırlar. Bu değer, Denklem 5.1’de verilen temel buhar işleme reaksiyonunun yakıt pili yığınının içerisinde gerçekleşebilmesi için yeterli bir sıcaklık değeridir. Reaksiyonun meydana gelmesi için gerekli olan su buharı yakıt pilinde mevcuttur. Çünkü reaksiyon sonucunda anotta su oluşur. Yakıt işleme işlemi için buhar, anottan çıkan atık gazın tekrar dolaşımıyla sağlanabilir. Böylece sistem su açısından kendi kendine yeterli hale gelir. Ayrıca bu iki yakıt pili CO’yu yakıt olarak kullanabilmektedir. CO, havadaki oksijenle (hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında olduğu gibi) reaksiyona girerek elektrik akımı üretir.

2.3.2.2. Isı Eşanjörlerinin Kullanımı, Exergy ve Pinch Teknolojisi

Exergy ve Pinch teknolojisi özellikle orta ve yüksek sıcaklık yakıt pili sistemlerinde desülfüratör, yakıt işleyici reaktörü, kaydırma reaktörü, ısı eşanjörleri, tekrar çevrim kompresörleri, enjektörler gibi üniteler yüksek sıcaklıklarda çalıştığından önemlidir. Bu bileşenlerin bir kısmı ısı üretirken bir kısmı ısı tüketmektedir. Bileşenlerin dış çevreye olabilecek ısı kayıpları minimize edilmeli ve aynı anda ısı faydalanımının en yüksek boyutta olması sağlanmalıdır. Yakıttan yakıt pili sistemine verilen enerji bu şekilde elektrik ve ısıya çok daha faydalı olarak çevrilmiş olur.

a) Isı Eşanjörleri:

Herhangi bir yakıt pili sisteminde ısıtma ve soğutmaya ihtiyaç duyan çeşitli akış işlemleri mevcuttur. Mevcut ısıtmanın bir akıştan diğerine gereksiz ısı kayıplarının engellenerek geçmesi sağlanmalıdır. Bir akış işleminden diğerine ısı aktarımı ısı eşanjörleri ile yapılır. İçerisinden soğutulacak gaz ya da sıvı geçirilmiş kısımlardan ısıtılacak gaz ya da sıvı geçirilir. Şekil 2.3'de ısı eşanjörü için kullanılan genel bir sembol gösterilmektedir. Çıkan akışkanlar giren akışkanları ısıtmak için kullanıldığında ısı eşanjörü genelde geri kazanıcı olarak adlandırılır.



Şekil 2.3 Genel bir ısı eşanjörü sembolü

Isı eşanjörü seçimi sistemin çalışma sıcaklığı aralığına, kullanılan akışkanların fazına, üretilen akışkana ve maliyetine bağlıdır.

b) Exergy:

Exergy kelimesi ısı kalitesi olarak tanımlanabilir. Diğer bir ifadeyle iş veya iş için kullanılacak enerji ya da işe dönüşebilecek enerji manasındadır. Enerji bütün süreçlerde muhafaza edilirken (termodinamiğin ilk kuralı) exergy sadece tersinir proseslerde muhafaza edilir. Gerçek prosesler şüphesiz ki tersinmezdir, bu nedenle exergy her zaman kısmen tüketilir.

V ve P sırasıyla hacim ve basınç, μ_i i. kimyasal bileşenin kimyasal potansiyeli, n molekül sayısı olmak üzere aşağıda ki formül bir sistemin başlangıç durumu ile referans durumu

arasında işe dönüşebilecek enerji miktarını verir. Sıcaklık ne kadar fazla ise işe dönüşebilecek enerji de o kadar fazladır.

$$E = S(T - T_0) - V(P - P_0) - \sum n_i(\mu_i - \mu_0) \quad (2.10)$$

Burada exergy için kullanılan E sembolü dinamikte enerji için kullanılan E sembolü ve yakıt pili gerilimi için kullanılan E sembolü ile karıştırılmamalıdır.

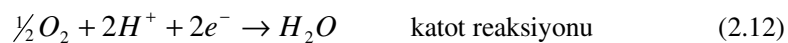
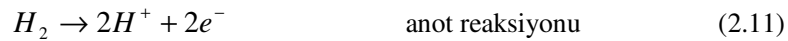
c) Pinch Analizleri ve Sistem Tasarımı:

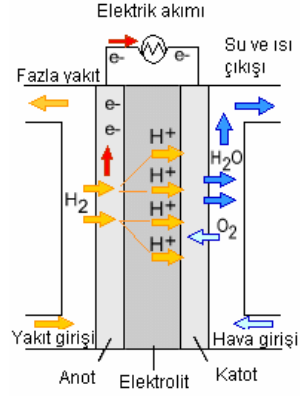
Pinch analizleri ya da pinch teknolojisi, exergy kayıplarını azaltmak için yakıt pili sistemlerine uygulanabilen ısı eşanjörleri ve diğer ünitelerinin en iyi çalışma şartlarına karar vermek amacıyla kullanılan bir metodolojidir. Bu enerji tasarrufu ve özellikle ısı eşanjör ağını geliştirmek için tasarlanmış bir araçtır. Pinch analizleri birçok yakıt pili tasarımında kullanılmıştır.

Herhangi bir yakıt pili santralinde, ısı eşanjörlerinin nerde olduğuna bakılmaksızın ısıtmaya ihtiyaç olacak akış süreçleri ve soğutmaya ihtiyaç duyacak akış süreçleri vardır. Sistem tasarımında ilk olarak temel kimyasal işlem gereksinimlerini belirlenir ve tüm akış işlemlerini gösteren bir sistem konfigürasyonu oluşturulur. Böylece soğuk ve sıcak akışları tanımlanır. Her bir akış prosesinin ihtiyaç duyduğu sıcaklığın bilinmesiyle ısıtma ve soğutma eğrileri çizilir. Bu eğriler daha sonra iki kompozit eğri oluşturmak üzere toplanır. Bu iki eğriden biri tüm işlem akışlarının gerektirdiği ısıtma eğrisi diğeri de soğutma eğrisidir. Bu iki eğri y eksenli boyunca beraber kaydırılır ve bunlar arasındaki minimum sıcaklık farkı tespit edilir. Bu sıcaklık en iyi tasarım için hedefi tanımlar. Çünkü gerçek bir sistemde ısı bu sıcaklığın altında ya da üstünde transfer edilemez.

2.3.3. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

Fosforik asit yakıt pilleri, PDM yakıt pillerine benzer şekilde çalışır, proton geçirgenlikli elektrolit kullanır. Önemli bir üstünlüğü, alkali yakıt pillerinden farklı olarak fosforik asit, yakıt ve oksidantta CO₂ varlığını tolere edebilmektedir. Reaksiyonlar aşağıda görüldüğü şekilde anot ve katotta meydana gelir. FAYP’nde elektrokimyasal reaksiyonlar karbon siyahı ile desteklenmiş yüksek çözünürlüklü elektro katalizör parçacıkları üzerinde meydana gelir.





Şekil 2.4 Fosforik asit yakıt pili

2.3.3.1. FAYP Bileşenleri

a) Elektrolit :

Fosforik asit H_3PO_4 yeterli derecede termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip ve uçuculuğu az olan (150 °C'nin üzerinde) yakıt pillerine elektrolit olarak düşünülebilecek tek inorganik asittir. Renksiz, yapışkan ve higroskopik bir sıvıdır. Fosforik asit, yakıt pilinde küçük miktar politetrafloroetilen (PTFE) ile bir arada tutulan silikon karbür parçacıklardan yapılmış bir matris içinde tutulur. 42 °C donma noktasına sahip, %100 saf fosforik asit 1980'lerin başında yakıt pillerinde kullanılmaya başladı. Bu sıcaklık sınırı nedeniyle donma ve tekrar çözülmeden kaynaklanacak zorlanmaların önüne geçebilmek için pil hep bu sıcaklığın üstünde çalıştırılır. Buhar basıncı düşük olmasına rağmen uzun süreli çalışmalarda asidin bir kısmı kaybolmaktadır. Kayıp, özellikle gaz akış hızı ve akım yoğunluğu gibi çalışma şartlarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle pile fosforik asit ilavesi gerekmektedir ya da çalışma süresi boyunca asidin yeterli olacağından emin olunmalıdır. SiC matrisi, 1µm boyunda 0.1-0.2 mm kalınlığında partiküller ihtiva eder. Bu matris yeterli mekaniksel dayanımı sağlamada hücrenin bir ucundan diğerine reaktant gazlarının akışını önleme kabiliyetine sahip ve Omik kayıplarını da yeterince düşük tutabilen bir yapıya sahiptir. Gaz geçişini önleme özelliği tüm sıvı bazlı elektrolite sahip yakıt pilleri için aşılması gereken bir sorundur. Bazı koşullarda anot ve katot arasındaki basınç farkı, sistem tasarımına bağlı olarak oldukça artabilir. Günümüzde kullanılan SiC matrisi 100-200 mbar arasındaki basınç farklılıklarına dayanabilecek kadar sağlam değildir.

b) Elektrot ve Katalizörler :

FAYP, gaz difüzyonlu elektrotlar kullanır. 1960'ların ortalarında FAYP'lerde PTFE-bağlı Pt gözenekli elektrotlar kullanılırdı. Daha sonra elektro katalizör olarak PDMYP'lerinde olduğu gibi, Pt'in yerini Pt destekli karbon aldı. Karbon PTFE (yaklaşık %30-50 ağırlığında) ile elektrot destekli yapı oluşturmak üzere bağlanır (Şekil 2.5).

Bu yapı;

- Katalitik metalden en iyi faydalanım için Pt katalizörü çözer.
- Elektrot/elektrolit ara yüzü için ve katalizörlere maksimum gaz difüzyonu sağlamak amacıyla elektrot içerisinde mikro gözenekli bir yapı sağlar.
- Katalizörlerin elektriksel iletkenliğini artırır.

Pt katalizörün aktivitesi, katalizörün tipine (kristalit boyutuna) ve spesifik yüzey alanına bağlıdır. Küçük kristalit ve geniş yüzey alanı, genelde yüksek katalizör etkisine yol açar. Düşük Pt yüklemesi, kristalit boyutu yaklaşık 2 nm'ye düşürerek $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, gibi yüksek yüzey alanıyla başarılabilmektedir.

PTFE, karbon parçacıklarını birleşik fakat gözenekli bir yapı oluşturmak için bağlar. Bu yapı gözenekli karbon kağıt alt tabaka ile desteklenir. Bu karbon kağıt, elektro katalizör tabakaya yapısal destek sağlamakla beraber bir akım kollektörü gibi de davranır. FAYP'lerinde kullanılan tipik karbon kağıt başlangıçta %90 gözenekliliğe sahipken, %40 ağırlığında PTFE ile emdirilerek %60'lara azaltılır. Bu su geçirmeyen karbon tabaka 3-50 μm çaplı (ortalama gözenek çapı 12.5 μm) makro gözenekler ve gaz geçirgenliği için de 3.4 nm çapa sahip mikro gözenekler içerirler. Bu yapının bir tarafında elektrolit (elektro katalizör tarafı), diğer tarafında reaktant gaz ortamı bulunur.



Şekil 2.5. Pt destekli karbon yapı

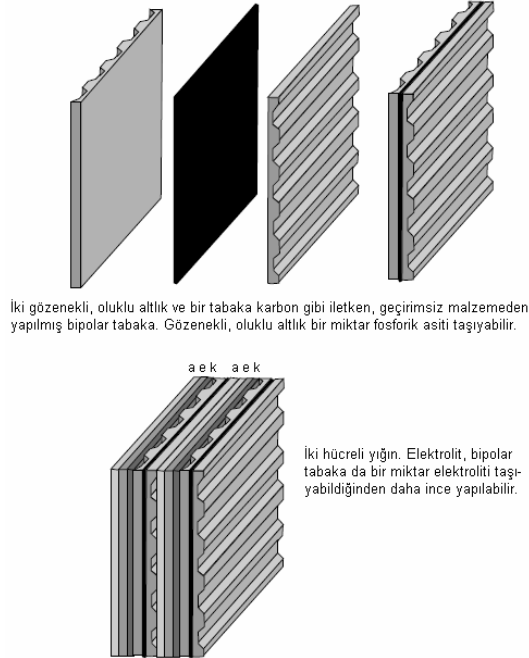
Platinyumun çözünmesinde olduğu gibi karbonun seçimi de oldukça önemlidir. Çok yüksek sıcaklıklar (1000-2000 °C) için nitrojendeki ısıl işlemin fosforik asit yakıt pillerinde karbonların korozyon direncini iyileştirdiği bulunmuştur. Böylece FAYP'ler için katalizör, beklenen 40000 saat ömre sahip olmuştur. Fakat elektrot performansı zamanla bozulmaktadır. Bunun önemli nedeni platinyum katalizör parçacıklarının bir araya toplanması ve elektrolit taşmasından dolayı gözenekli yapının gazlar tarafından tıkanmasıdır. Çalışma boyunca platinyum parçacıklar karbonun yüzeyine göç etme ve buraya büyük parçalar halinde toplanma eğilimine sahiptirler. Bu nedenle de aktif yüzey alanı küçülür. Bu toplanma olayı temel olarak çalışma sıcaklığına bağlıdır. Ayrıca yüksek hücre gerilimlerinde (0.8 V un üstünde) karbonun korozyonu problem haline gelmektedir.

2.3.3.2. Yığın

FAYP yığını; birbirini tekrar eden desteklenmiş oluklu bipolar tabaka, anot, elektrolit matris ve katottan oluşur. PDMYP'lerine benzer tarzda desteklenmiş oluklu bipolar tabaka her bir hücreyi diğerinden ayırırken seri biçimde elektriksel kontağı ve aynı zamanda sırasıyla anot ve katoda gaz tedarikini sağlar. Bipolar tabaka ve yardımcı yığın bileşenleri için çok çeşitli tasarımlar kullanılmaktadır. Tipik bir FAYP yığınının arzu edilen gerilim seviyesini sağlayabilmek için 50 ya da daha fazla hücre seri şekilde bağlanır.

İlk FAYP'lerinde kullanılan bipolar tabakalar tek parça grafitten oluşan ve her iki tarafında gaz geçişi için kanallar işlenmiş bir yapıdaydı. Grafit kanalların işlenmesi uygun olmasına rağmen pahalı bir yöntemdir. Günümüzde bipolar tabakalar için farklı tasarımlar uygulanmaktadır. Bir yaklaşım, bipolar tabakanın katlar halinde üretilmesidir. Çok bileşenli bipolar tabakalarda yığın içerisindeki bitişik hücrelerden reaktant gazları ayırmak için ince geçirimsiz bir karbon tabaka kullanılır ve oluklu kanallarla ayrı gözenekli tabakalar gaz akışını yönlendirmek için kullanılırlar. Bu yapı oluklu altlık olarak bilinir (Şekil 2.6). Oluklu altlık yapının anahtar bazı üstünlükleri vardır.

- Katalizör tabakası ve altlık arasındaki düz yüzey, elektrota daha düzgün bir gaz akışı sağlar.
- Bu, üretim sürecinin devamlı olması için uygun bir yöntemdir; çünkü her bir altlık üzerindeki oluklar sadece bir yönde çalışır.
- Fosforik asit, altlıkta depolanabilir; bu da yakıt pilinin ömrünü uzatır.



Şekil 2.6 Oluklu altlıklardan yapılmış hücre ara bağlantıları

2.3.3.3. Yığın Soğutulması ve Manifoldlama

FAYP yığınlarında üretilen ısı, hücre çalışması boyunca hücreden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem sıvı (su/su buharı ya da dielektrik sıvı) ya da gaz (hava) soğutucuların soğutma kanallarına veya yığın içine yerleştirilmiş borulara verilmesiyle yapılabilir. Sıvı soğutma hava ile soğutmaktan daha iyi sonuçlar vermekle beraber kompleks manifoldlar ve bağlantılar gerektirir. Gaz ile soğutmanın üstünlükleri basitlik, güvenilirlik ve düşük maliyettir. Fakat hücre boyutlarının belirli limitleri vardır ve hava soğutmalı sistemler sıvı soğutmalı sistemlere göre daha fazla akış kanalı gerektirir.

Su ile soğutma, hem kaynar su hem de basınçlı su ile yapılabilir. Hücrenin ortalama çalışma sıcaklığı 180-200 °C civarındadır. Bunun manası, soğutma suyu sıcaklığının 150-180 °C civarında olmasıdır. Kaynar su ile soğutmada yığın içinde oldukça düzenli sıcaklıklar elde edilir; bu da hücre veriminin artmasına yol açar. Ortam basınçlı su ile soğutulursa, sıcaklık sadece soğutma suyunun kapasitesi oranında hücreden uzaklaştırılır. Bu nedenle soğutma, kaynar su ile soğutmadaki kadar verimli değildir. Yine de basınçlı su kullanımı yağ (dielektrik) ile soğutma ya da hava ile soğutmaktan daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu nedenle, bu yöntem küçük uygulamalarda tercih edilebilir.

Soğutma için gerekli su kalitesinin konvansiyonel termal santrallerde kazana beslenen suyun kalitesiyle aynı olması gerekir. İyon değişen reçineler ile bunu sağlamak zor olmamasına rağmen, böyle bir su arıtma işlemi FAYP sistemlerinde maliyetin önemli bir kısmını tutarlar. Bundan dolayı su ile soğutma, sadece 100 kW ve üstü sistemlerde tercih edilmektedir.

FAYP'leri, genelde yığının dışına yerleştirilmiş olan manifoldlara uygun yapıdadır. Yakıt gazı ve oksidantın her bir hücreye dağıtımı, giriş ve çıkış manifoldları tarafından yapılır. Giriş yakıt manifoldunun dikkatli tasarımı, yakıt gazının her hücreye daima aynı şekilde beslenmesini sağlar. Böylece yığın içerisindeki sıcaklık değişimleri minimize edilir ve uzun çalışma süreleri garanti altına alınır.

Birçok durumda yığınlar, aralarında yatay tabakalar bulunacak şekilde alt yığınlardan yapılır. Bunlar birbirlerinin üstüne, her bir alt yığının yakıt besleme kaynağı farklı olacak şekilde monte edilir. Eğer yakıt pili sistemi yüksek basınç altında çalıştırılacak ise, tüm yakıt pili sistemi; reaktantlarının basıncının az üstünde basınçta sahip, içi nitrojen dolu bir kazanın içine yerleştirilmek zorundadır.

2.3.3.4. FAYP Performansı

FAYP yığınlarının çalışma akım yoğunluğu genelde 150-400 mA.cm⁻² aralığındadır. Atmosfer basıncının altındaki çalışmada, bu değerler yaklaşık 600-800 mV 'luk hücre gerilim

değeri verir. PDMYP'lerinde olduğu gibi, polarizasyon katotta oluşur ve saf oksijene göre (300 mA.cm⁻² 'de 480 mV), hava ile daha fazladır (300 mA.cm⁻² 'de 560 mV). Anot, saf hidrojenle 100 mA.cm⁻² 'de -4 mV gibi oldukça düşük polarizasyon gösterir.

Yakıtta karbon monoksit bulunması durumunda ise polarizasyon artar. FAYP 'lerindeki Omik kayıplar oldukça küçük değerlerdedir. Bunun değeri ise, yaklaşık her 100 mA.cm⁻² için 12 mV 'tur.

a) FAYP Sisteminin Basınç Altında Çalıştırılması :

Herhangi bir yakıt pili için hücre performansı basınç, sıcaklık, reaktant gaz karışımı ve faydalanımın bir fonksiyonudur. Bir yakıt pilinin çalışma basıncı artırılırsa, o pilin performansı artar; bu FAYP'leri için de geçerlidir. Tersinir bir yakıt pili için sistem basıncının P₁ den P₂ ye artmasıyla artan hücre gerilimi formülü aşağıda verilmiştir.

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.14)$$

FAYP sıcaklığında, yüksek basınç aynı zamanda katottaki aktivasyon polarizasyonunu azaltır. Bunun nedeni artan oksijenin ve ürün suyun kısmi basınçlarıdır. Eğer suyun kısmi basıncının artmasına izin verilirse, bunun sonucu daha düşük bir fosforik asit konsantrasyonu olur. Bu, iyonik iletkenliği az miktarda artırır ve yüksek değişimli bir akım yoğunluğuna neden olur. Bunun sonucunda aktivasyon polarizasyonunda daha fazla indirgenme olur. İletkenliğin artması aynı zamanda Omik kayıpların da azalmasına neden olur. Sonuçta gerilimdeki artış değeri, formülasyonda beklenenden çok daha fazla olur. Beklenen gerilim artışı formülü [10].

$$\Delta V = 63.5 \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.15)$$

Bu yaklaşım 177 °C < T < 218 °C ve basınç oranı 1 bar < P < 10 bar değerleri içindir.

b) Sıcaklığın Etkisi :

Bir hidrojen yakıt pilinde, sıcaklığın artmasıyla tersinir hücre gerilimi azalmaktadır. Standart şartlar altında FAYP 'nin çalışma sıcaklığı aralığının üstündeki etki, gerilimde 0.27 mV.°C⁻¹ değerinde bir düşüştür (ürün su buharı). Bununla birlikte sıcaklıktaki artışın hücre performansı üstündeki etkisi pozitif yönde olacaktır. Çünkü aktivasyon polarizasyonu, kütle transfer polarizasyonu ve Omik kayıplar azalacaktır. Orta düzeyde bir yüklemde (yaklaşık 250 mA.cm⁻²) saf hidrojen ve oksijenin sıcaklığın yükselmesiyle gerilim kazanımı,

$$\Delta V_T = 1.15(T_2 - T_1) \text{ mV} \quad (2.16)$$

ile hesaplanır [10]. Bu denklem, her bir derece sıcaklık artışına karşılık hücre geriliminde 1,15 mV'luk bir performans artışının olduğunu göstermektedir.

Sıcaklığın anot üzerindeki H_2 oksidasyonuna etkisi minimal değerlerde olmasına rağmen, burada asıl önemli olan anot zehirlenmesi terimidir. Sıcaklığın arttırılmasıyla hücrenin anodunun CO zehirlenme toleransı artar. Bu toleransın artma nedeni CO soğurulmasının azalmasıdır.

c) Yakıt ve Oksidant Faydalanımının Etkileri :

FAYP'lerinde olduğu gibi yakıt ve oksidant faydalanımı, yakıt pilleri için önemli çalışma parametreleridir. Elde edilen bir yakıt gazında (örneğin doğal gazın buharın işlenmesiyle elde edilen) karbon dioksit ve reaksiyona girmeyen hidrokarbonlar (metan gibi) elektrokimyasal olarak hareketsizdirler ve çözücü (sulandırıcı) etki yaparlar. Çünkü anot reaksiyonu yaklaşık olarak tersinirdir. FAYP için Denklem 3.30'daki RT terimi, EKYP ve KOYP'den daha düşük değerdedir.

Katot tarafında saf oksijen yerine %21 oranında oksijen içeren havanın kullanımı sabit elektrot potansiyelinde akım yoğunluğunda 1/3 oranında azalma meydana getirir. Katottaki polarizasyon oksijen faydalanımının artmasıyla artış gösterir. Bu nedenle, özellikle düşük oksijen faydalanımı yüksek performans kazancı sağlar. Çalışma faydalanımının seçimi tüm sistemin dengesinin ve yığın durumunun dikkate alınmasını gerektirir. Modern FAYP sistemlerinde yakıt faydalanımı %85 oksidant faydalanımı %50 değerlerinde tutulmaktadır.

d) Karbon Monoksit ve Sülfürün Etkileri :

PDMYP'lerindeki platinyum anot katalizörlerinde olduğu gibi, FAYP'nin anodu da yakıtta bulunacak CO'ten zehirlenir. CO katalizör yüzeylerini kaplar. Buharın işlenmesiyle üretilen CO'in FAYP için tolere edilebilecek miktarı pilin çalışma sıcaklığı ile bağlantılıdır. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa, CO toleransı da o kadar fazla olur. CO'in anot elektro katalizöründeki soğurulması tersinirdir ve eğer sıcaklık arttırılırsa CO emildiği yerden geri çıkar. Buradaki CO'in etkisi, PDMYP'lerinde olduğu kadar önemli değildir. 190 °C üzerindeki çalışmalar için %1'e kadar CO miktarı kabul edilebilir bir değerdir.

Yakıt akışındaki sülfür, genelde H_2S (hidrojen sülfid) şeklinde bulunur ve CO gibi FAYP anodunu zehirler. Günümüz yakıt pili yığınları, yakıt içerisinde 50 ppm sülfürü tolere edebilmektedirler. Sülfür zehirlenmesi katotta etkili olmaz; anot zehirlenmesi ise, sıcaklığın arttırılması ya da yüksek potansiyelde polarizasyonla etkisiz hale getirilebilir.

2.3.3.5. FAYP'ndeki Son Gelişmeler

Sistemler şu anda ticari olarak mevcuttur. Bunlara bir örnek olarak, ONSI (şimdiki adıyla UTC Fuel Cells) şirketinin 200 kW lık birleşik ısı güç sistemi gösterilebilir (Şekil 2.7). FAYP üzerinde yapılan çalışma ve geliştirme konuları, yığının güvenilirliği ve sistem tarafından

üretilen gücün kalitesidir. Sistemlerin yüksek güç kalitesi ve güvenilirliği birincil güç kaynakları olarak adlandırılan güç uygulamaları yerine örneğin bankalarda, hastanelerde, bilgisayar uygulamalarında tercih edilmelerini sağlamaktadır. Bu sistemlerin çoğu 50-200 kW arasında sistemler olmakla beraber 1-5 MW'a kadar sistemler de mevcuttur. Şu ana kadar en yüksek güce sahip santral International Fuel Cell ve Tokyo Elektrik Power tarafından kurulmuştur. Bu sistem 11 MW lık kaliteli a.a. gücündedir. Şu andaki çalışmalar Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya'da FAYP'lerinin dağıtım şebekelerinde ve kojenerasyon sistemleri olarak tüketime olduğu yerde üretim yapılması üzerinedir. Bu alanda en büyük endüstriyel geliştiriciler Amerika Birleşik Devletlerinde UTC Fuel Cells, Japonya'da Fuji Elektrik, Toshiba ve Mitsubishi Elektrik şirketleridir [1].



Şekil 2.7 200 kW'lık FAYP kojenerasyon sistemi

FAYP teknolojisi uzun yıllardır geliştirilmektedir. İlk çalışmalar 1970'li yıllarda "Target" programı adı altında American Gas Association tarafından finanse ediliyordu. FAYP sistemlerinin çok sayıda geliştiricisi bulunmasına rağmen ticari manada iki tane itici güç bulunmaktaydı. Bunlar A.B.D.'de UTC Fuel Cells ve Japonya'da Fuji Electric idi. Fuji Electric 1980'li yıllardan beri FAYP teknolojisi üzerinde çalışmalar yapmaktadır. 1990 yılından beri de 50 kW ve 100 kW lık sistemler üretmekte ve dünyanın çeşitli bölgelerine pazarlamaktadır. Fuji Electric firmasının güvenilirlik ve dayanıklılığını kanıtlamış olduğu ve halihazırda çalışan yüzlerce sistemi vardır. Şu an Fuji Electric'deki çalışmaların odağında çok daha iyi yakıt işleme katalizörleri üretmek ve yakıt pili ile diğer sistem bileşenlerinin maliyetlerini azaltmak vardır.

UTC Fuel Cells sabit yakıt pili santrallerinin üretilmesinde lider pozisyonda bulunmaktadır ve PC 25TM modelinden yüzlercesi dünya genelinde birçok bölgede kullanılmaktadır. Bu ürün ticari olarak bulunabilmekte ve National Bank of Omaha, New York Polis Departmanı, Japonya'da bir bilim merkezinde ve Alaska Posta Servisi tesisleri gibi

prestijli yerlerde çalıştırılmaktadırlar. National Bank of Omaha'da kullanılan sistem diğerlerinden farklıdır. Burada birkaç adet yakıt pili yığını diğer güç üretim sistemleriyle beraber çalışmaktadır. Bu sistem Sure Power Corporation tarafından kurulmuş olup sistem güvenilirliği %99.999 oranında garanti edilmiştir. Bu Şekilde FAYP sistemlerinin güvenilirlik ve sağlamlığından faydalanılarak özellikle güç ihtiyacının kritik olduğu yerler için bu açıdan tam bir güvenlik sağlanmaktadır.

FAYP'lerinde katalizör gelişimi önemli bir konudur. Geçiş materyalleri (demir, kobalt vb.) katot elektrokatalizörü olarak kullanılmak üzere değerlendirilmektedir [30]. Diğer bir yaklaşım Pt'un Ti, Cr, V, Zr, ve Ta gibi geçiş materyalleri ile alaşım oluşturmalarıdır. Johnson Matthey Technology Centre platinyum nikel alaşımlı katot elektrokatalizörü ile %50 lik bir gelişim elde etmişlerdir [29]. Giner Inc. tarafından da anot elektrokatalizörleri üzerinde karbon monoksit ve sülfür toleransını artırıcı çalışmalar yapılmaktadır.

FAYP teknolojileri sahasında yapılan çalışmalara yakın zamanda iki firma daha katılmıştır. Bunlardan birincisi Bharat Heavy Electrical Ltd. (Hindistan) dir. Çalışmalarına 1987 yılında başlamış ve ilk yakıt pili yığını 1991 yılında üretmiştir. Çok yakın zamanda iki adet 25 kW lık sistemden oluşan bir 50 kW'lık yakıt pili yığını geliştirdiler ve bu ünite 500 saatin üstünde çalışma yaptı. Diğer firma ise Coltex Oil Corp. (Güney Kore) dir. Bu firmanın da 50 kW'lık bir yakıt pili yığını mevcuttur [30]. Bu çalışmaların yanında Sanyo, Toshiba ve Mitsubishi Electric gibi firmaların da bu alandaki çalışmalarını dikkate almak gerekir. Bu firmaların hepsi de 1980-1990 yılları arasında FAYP yığınları üretmişlerdir. PDMYP teknolojisinde meydana gelen çok hızlı teknolojik gelişmeler, birçok firmanın FAYP teknolojisi yatırımlarını rafa kaldırmasına neden olmuştur. Fakat yine de hangi teknolojinin uzun periyotlarda daha iyi bir ticari başarı yakalayacağı zamanla görülebilecektir.

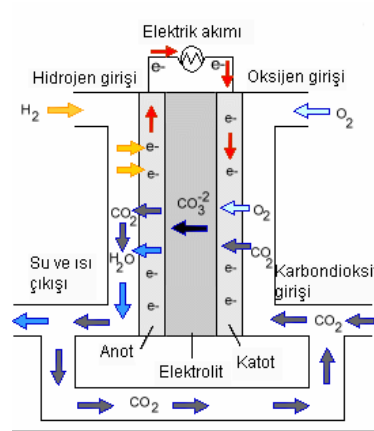
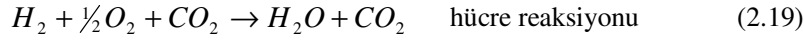
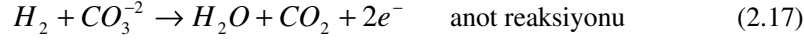
FAYP teknolojisinde yakın zamanda kaydedilen gaz difüzyonundaki gelişmeler elektrot yapısı ve materyallerin karbon korozyonuna daha dayanıklı hale geldiğini gösteren testlerdir.

Fosforik asit elektrot/elektrolit teknolojisinde, firmalar kaynaklarını ticari kapasite, multi-unit sistemler ve yeni prototipler üzerine yoğunlaştırmışlardır. Hücre elemanları şu an büyük miktarlarda üretilmektedirler. Bununla birlikte alternatif güç kaynaklarıyla karşılaştırıldıklarında halen maliyeti oldukça yüksektir.

2.3.4. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

EKYP, diğer yakıt pillerinden farklı olarak katotta oksijenle birlikte CO₂ ye de ihtiyaç duymaktadır (Şekil 2.8). Yüksek çalışma sıcaklıklarında (600-700 °C) alkali karbonatlar CO₃²⁻ karbonat iyonlarının iyonik iletimi sayesinde yüksek ilettime sahip bir erimiş tuz oluştururlar. CO₂ burada karbonat iyonlarına çevrilir, karbonat iyonları da katot ile anot arasında iyon

transferini sağlar. Karbonat iyonları anoda gelince tekrar CO_2 'ye çevrilir. Bu nedenle burada katotla anot arasında iki faraday yükü ya da iki mol elektron ile birlikte bir mol CO_2 transferi söz konusudur. EKYP de gerçekleştirilen toplam reaksiyon,



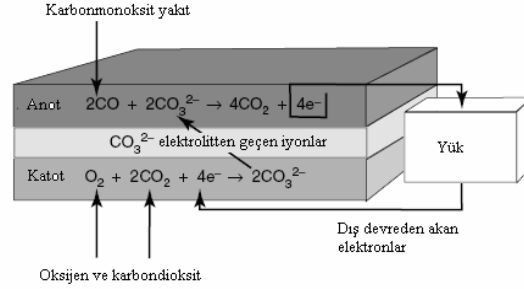
Şekil 2.8 Erimiş karbonat yakıt pili

EKYP'ler PDMYP, AYP ve FAYP'den farklı olarak, dahili yakıt işleminin başarılabileceği yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadır. Dahili yakıt işlemede yığına yakıt verilmeden önce su buharı eklenir. Endotermik yakıt işleme reaksiyonları için gerekli olan ısı, hücrenin elektrokimyasal reaksiyonlarından sağlanır.

EKYP düşük sıcaklık yakıt pilleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek sistem verimi ve mevcut yakıtların kullanımında büyük esneklik sağlar. Fakat yüksek çalışma sıcaklığı değerleri aynı zamanda sistem dayanıklılığı, bileşenlerin ömrü ve özellikle de erimiş karbonat elektroliti üzerinde ağır çalışma koşulları oluşturmaktadır. Tablo 2.2'de, hidrojen ve karbon monoksit yakıt pilleri için E ve $\Delta\bar{g}_f$ değerleri verilmektedir. EKYP'ne karbon monoksit yakıt olarak beslenirse, her bir elektrottaki reaksiyonlar Şekil 2.9'da gösterildiği gibi gerçekleşir.

Tablo 2.2 650 °C de hidrojen ve karbon monoksit yakıt pilleri için E ve $\Delta\bar{g}_f$ değerleri

Yakıt	$\Delta\bar{g}_f$ kJ mol ⁻¹	E (V)
H ₂	-197	1.02
CO	-201	1.04



Şekil 2.9 Yakıt olarak CO kullanan EKYP için anot ve katot reaksiyonları

2.3.4.1. EKYP Hücre Bileşenleri

a) Elektrolit :

Modern EKYP elektrolitleri %40 LiOAlO₂ den oluşan bir matris içinde tutulan %60 karbonattan oluşur. LiOAlO₂ nin γ formu EKYP elektrolitinde en kararlı olanıdır ve 1 μ m den küçük çaplı fiber formlardan oluşturulur. Günümüzde elektrolitler, seramik ve elektronik endüstrisinde kullanılan şerit döküm yöntemi ile üretilmektedirler. Bu süreç seramik materyallerin bir çözücü içerisinde çözünmesini içerir. Çözücü; oluşan karışımın istenen akışkanlıkta olmasını sağlamak için çeşitli organik bileşenler, katkı maddeleri ve akışkanlığı artırıcı maddeler içermektedir. Bu metodun kullanılmasıyla elektrolit ve diğer materyaller geniş alanlı olarak üretilmektedirler. Şerit döküm metodu katot ve anot materyallerin fabrikasyonuna da uygulanabilmekte ve yığın elektrotları 1 m² alana kadar kolaylıkla üretilmektedir.

Yakıt pilinde elektrolit yönetimi, yani yakıt pilinin değişik bölümlerinde elektrolit dağılımının optimum kontrolü, EKYP’de yüksek performansa ulaşmak ve dayanıklılık için kritik bir konudur.

EKYP elektrolitin, özellikle seramik matrikin Omik direnci diğer yakıt pili sistemleriyle karşılaştırıldığında çalışma geriliminin üstünde oldukça önemli ve büyük bir etkiye sahiptir. Erimiş karbonat yakıt pilinin tipik çalışma koşulları altında Omik kayıpların %70’i elektrolit kaynaklıdır ve elektrolit kalınlığına bağlı olarak kayıp formüle edilmiştir [11].

$$\Delta V = 0,533.t \quad (2.20)$$

Burada t (cm), elektrolit kalınlığıdır. Şerit döküm metodunun kullanımıyla elektrolit yapılar oldukça ince (0.25-0.5 mm) yapılabilir. Bu, Omik kayıpların azaltılmasında oldukça önemli avantaj sağlar. Uzun süreli kullanımda önemli diğer nokta yakıt pilinin kararlılığıdır. Bu kararlılık elektrolit kalınlığı ile ilişkilidir. Dolayısıyla üretim sürecinde kararlılık veya düşük direnç şıklarından birinin tercih edilmesi gerekmektedir. Bu temel konu

sıvı elektrolitten faydalanmada, FAYP ve EKYP sistemlerinden elde edilebilecek güç yoğunluğunu sınırlar. EKYP sistemlerinin tipik güç yoğunluğu 650 °C sıcaklıkta 0.16 W.cm⁻² kadardır.

EKYP’de hücrenin son hazırlıkları gerçekleştirilirken, ilk olarak yığın elemanları birleştirilir ve tüm paket yakıt pili sıcaklığına kadar yavaş yavaş ısıtılır. Karbonat erime sıcaklığına ulaştığında (450 °C) seramik matriste absorbe edilir. Bu işlem yakıt pilinde önemli bir daralmayla sonuçlanır. Yığının mekaniksel tasarımı yapılırken bu mutlaka göz önüne alınmalıdır. Ek olarak yığın ısıtılırken nikel anodun indirgenmiş durumda kalmasını sağlamak için anot kısmına indirgenmiş bir gaz verilmelidir.

EKYP sisteminin çalışma koşullarına ulaşması uzun bir süreçtir. PDMYP’inde yakıt pilinde bu sürecin çok kısa (saniyeler mertebesinde) olmasına karşılık, EKYP ’inde bu süreç tipik olarak 14 saatten fazladır [1].

Dikkat edilmesi gereken bir diğer husus, EKYP her ısıtılıp soğutulduğunda elektrolit yapısında zorlanmalar meydana gelir. Bundan dolayı sistemde ısıtma ve soğutma işlemleri yavaş yavaş yapılmalı ve böylece gazların karşılıklı geçişine neden olan kalıcı hasarların (çatlak oluşumu) meydana gelmesinden sakınılmalıdır. Ayrıca sistemin çalışmadığı durumlarda anodun reoksidasyonunu önlemek için anoda eylemsiz bir gaz (nitrojen gibi) verilerek anodun temizlenmesi sağlanır. Bu nedenlerden dolayı EKYP sistemlerinde termal döngülerden kaçınılmalı ve sürekli güç ihtiyacının olduğu uygulamalarda kullanılmalıdır.

b) Anot :

Günümüzde EKYP anotları gözenekli sinterlenmiş Ni-Cr/Ni-Al alaşımlardan yapılırlar. Bunlar genelde %55–70 gözenekli yapıda olup, 0.4-0.8 mm kalınlığına sahiptirler. Nikel bileşenlere, hücre çalışması esnasında sinterlenmesini önlemek için genelde %10-20 oranında krom ilave edilir. Bu EKYP anodu için büyük problem oluşturabilir; çünkü gözenek boyutlarının büyümesine neden olur, yüzey alanından kaybedilir, yığındaki sıkıştırıcı yüklerden dolayı mekaniksel bozulma olabilir. Anoda eklenen krom zaman içerisinde elektrolitteki lityum ile reaksiyona da girer ve bu sebeple elektrolitteki kayıplar artar. Bu sorun, anodun sürünme direncini artıran, bir miktar alüminyum ilavesiyle kısmen çözülebilir, böylece elektrolit kayıpları azalır. Ni-Cr/Ni-Al alaşımlı anotlar ticari olarak yeterli kararlılığa ulaşmışsa da maliyet hala yüksektir.

EKYP çalışma sıcaklığında, anot reaksiyonları katot ile karşılaştırıldığında daha hızlıdır ve geniş bir yüzey alanına ihtiyaç duymaz. Bu nedenle erimiş karbonatın anoda kısmi taşma yapması kabul edilebilir ve bu erimiş karbonatın anodu bir depo gibi kullanması şeklinde iyi bir etki olarak değerlendirilir. Erimiş karbonatın anoda kısmi taşması uzun süreli çalışma koşullarında azalan karbonatın yığına tekrar doldurulmasını sağlamış olur. Günümüzde şerit

döküm tekniği ile üretim esnasında materyallerin gözenek dağılımını kontrol etmek mümkündür. Bu şekilde küçük gözenekler elektrolite yakın, büyük gözenekler yakıt gazı kanallarına yakın olarak imal edilirler.

c) Katot :

EKYP'leri için en büyük problemlerden biri günümüzdeki nikel oksit katot materyallerinin az miktarda da olsa erimiş karbonat içinde çözünmesidir. Çözünme boyunca elektrolit içinde bazı nikel iyonları oluşur. Bunlar daha sonra elektrolit içinden anoda geçmeye çalışırlar. Nikel iyonları kimyasal olarak indirgenen şartlarda anoda doğru hareket ederken metalik nikel elektrolit içerisinde çökebilir. Nikelin çökmesi yakıt pili içinde iç kısa devrelere neden olur ve güç kayıpları meydana getirir. Çökelmiş nikel iyonları katottan daha fazla nikel çözünmesine yol açar. Nikelin çözünmesi, CO₂'nin kısmi basıncı yüksek olduğunda aşağıdaki reaksiyondan dolayı daha fazla gerçekleşecektir.



Günümüzde kullanılan nikel oksit katotlarda nikel çözünmesi;

- 1) Bazik karbonatlar kullanarak,
- 2) Atmosferik basınç altında çalışma ve CO₂ nin kısmi basıncı katotta düşük tutularak,
- 3) Daha kalın elektrolit matris kullanıp Ni²⁺ difüzyon yolunu arttırarak, minimize edilebilmektedir.

Yüksek basınçlarda çalışabilmek için alternatif materyaller üzerindeki araştırmalar sürmektedir. En çok üzerinde çalışılan materyaller LiCoO₂ ile LiFeO₂ dir. Bu iki materyalden LiCoO₂ en düşük çözünme oranına sahiptir. LiCoO aynı zamanda NiO'e göre CO₂'nin kısmi basıncına daha az bağlılık gösterir.

2.3.4.2. Yığın Konfigürasyonu ve Sızdırmazlık

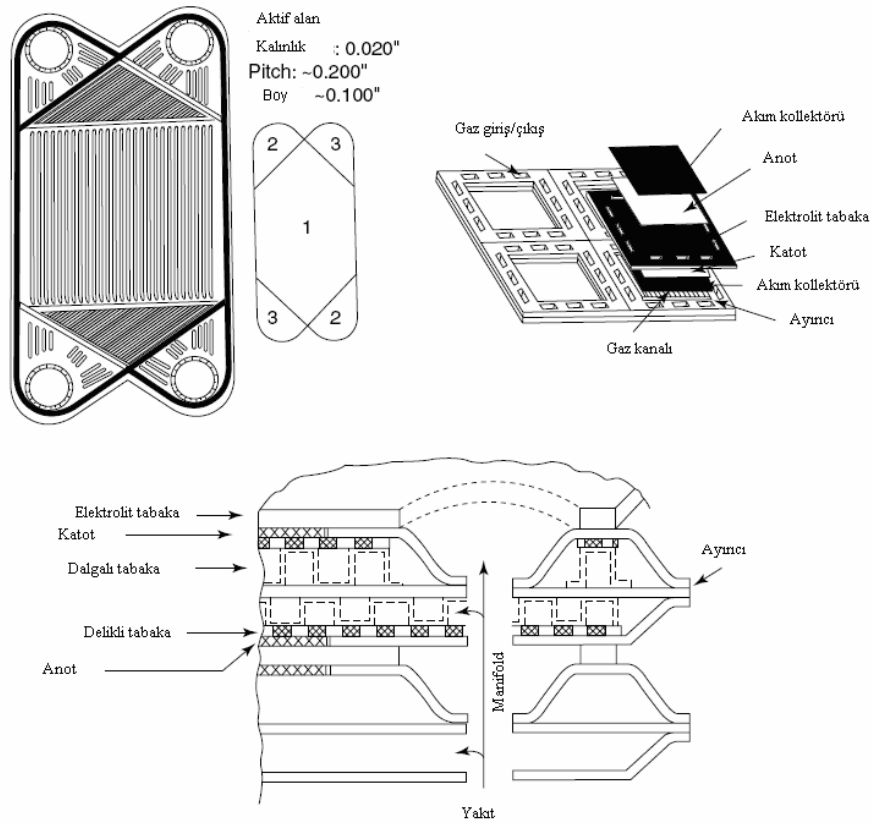
EKYP için yığın konfigürasyonu, PDMYP, AYP ve FAYP'lerine göre bazı farklılıklar gösterir. En önemli farklılık, sızdırmazlıktır. EKYP yığını çeşitli gözenekli (anot, matris) ve gözeneksiz (akım kolektörü, bipolar tabaka) bileşenlerden oluşmuştur. Bu bileşenlerin toplanması ve sızdırmazlığı için gazların akış dağılımı iyi olmalı, her bir hücredeki dağılım aynı olmalı ve iyi bir sıcaklık yönetiminin olması gerekmektedir.

Reaktant gazlar, aynı yığın içerisindeki tüm hücrelere ortak harici ya da dahili manifoldlar vasıtasıyla paralel olarak sağlanır.

Elektrotlar yaklaşık olarak bipolar tabakalarla aynı alana sahiptir ve reaktant gazlar yığının uygun olan yüzünden beslenir, uygun olan yüzünden de uzaklaştırılır. Harici manifoldun üstünlüğü, yapısının basit olmasıdır; manifoldda küçük basınç düşüşüne müsaade eder ve

hücreler arasında iyi akış dağılımı sağlar. Olumsuz yanı, iki gaz akışı birbirine dik açıdadır. Bu, elektrot yüzeyi üzerinde düzensiz sıcaklık dağılımına neden olur. Diğer olumsuz yanları da, gaz sızıntısı olması ve elektrolitin göç etmesidir.

Dahili manifoldlama, hücreler arasındaki gaz dağılımının kanallar ya da oluklar boyunca yığın içinde kendiliğinden tabakaların içine işleyerek gerçekleştirilmesidir. Dahili manifoldlamanın önemli üstünlüğü, gaz akış yönlerinde oldukça fazla esneklik göstermektedir. Kanallar her ayırıcı tabakanın içindeki oluklardan oluşmuştur. Temel olumsuz yanı ise, ihtiyaç duyulan bipolar tabakanın oldukça karmaşık yapısıdır. Şekil 2.10'da, dahili manifold için tasarım örnekleri gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Dahili manifoldda pratik ayırıcı tabaka tasarım örnekleri. a) ECN nin IMHEX dizaynı, b) Hitachi'nin çoklu hücre yığını ve c) bir dahili manifold edilen MCFC yığını

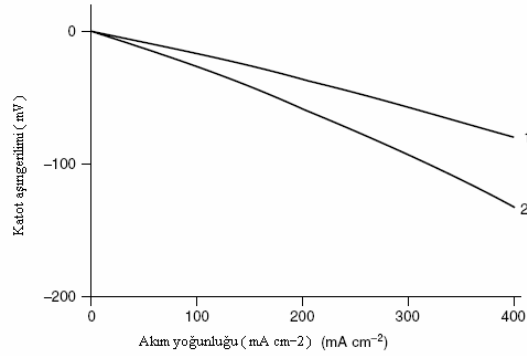
2.3.4.3. Dahili Yakıt işleme

Dahili yakıt işleme; doğrudan ve dolaylı dahili yakıt işleme olarak ikiye ayrılır. Doğrudan dahili yakıt işleme daha iyi bir hücre performansı verir. Bu teknikte, yakıt işleme

reaksiyonunun ana ürünü olan hidrojen, elektrokimyasal reaksiyonlar tarafından doğrudan tüketilir. Bu tip EKYP’inde, yüksek yakıt faydalanımında metanın yaklaşık %100’ü, 650 °C’de hidrojene çevrilir. Normal bir çevrimde bu oran %85 civarındadır. Dahili yakıt işleme, harici yakıt işlemenin getireceği maliyeti ortadan kaldırır, sistem verimliliğini artırır. Ancak kompleks bir hücre konfigürasyonu ortaya çıkar.

2.3.4.4. EKYP Performansı

EKYP çalışma koşulları, FAYP çalışma temelleri ile aynıdır. Yığın boyutu, gerilim seviyesi, yük ihtiyacı (güç) ve maliyet çok önemli faktörlerdir. Günümüzde EKYP’leri, genelde hücre başına 100–200 mA.cm⁻² aralığında 750-900 mV değerleriyle çalışırlar. EKYP’inde 650 °C sıcaklıkta bir oksidant kompozisyonunda elde edilmiş katot performans eğrileri Şekil 2.11’de gösterilmektedir (**1:** %12.6 O₂ / %18.4 CO₂ / %69 N₂ **2:** %33 O₂ / %67 CO₂).



Şekil 2.11 EKYP katot polarizasyonuna oksidant gaz karışımının etkisi

a) Basınç Etkisi :

EKYP’nin çalışma basıncının artırılması performansın da iyileşmesini sağlar. Nernst denkleminde, sistem basıncında P₁ den P₂ ye bir değişim olduğunda tersinir potansiyeldeki değişim aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.22)$$

650 °C sıcaklıkta, basınçta meydana gelecek 5 kat artış, açık devre geriliminde 32 mV değerinde bir kazanç sağlar. Basınçta 10 katlık bir artış, 46 mV luk bir gerilim artışı sağlar. Pratikte bu artışlar katot polarizasyonundaki azalmadan dolayı daha fazla olabilmektedir. EKYP çalışma basıncının artırılması hücre voltajının artmasıyla sonuçlanır; çünkü reaktantların kısmi basıncı, gaz çözünürlüğü ve kütle taşınma oranı artar.

Düşünülmesi gereken bir diğer problem diferansiyel basınçtır. EKYP’inde anottan katoda gaz geçiş riskinin azaltılması için her hücrenin iki kenarı arasındaki basınç farklılığının olabildiğince düşük tutulması gerekmektedir (birkaç milibar).

b) Sıcaklığın Etkisi :

Termodinamik hesaplamalarda EKYP tersinir potansiyeli sıcaklığın yükselmesiyle azalır. Bunun nedeni Gibbs serbest enerji değişimi ile sıcaklık nedeniyle anotta gaz kompozisyonu değişimidir.

Tablo 2.3, anotta %77,5 H₂, %19,4 CO₂, %3,1 H₂O ve katotta %30 O₂, %60 CO₂ ve %10 N₂ gaz karışımı için Nernst denklemi ile hesaplanan potansiyelleri vermektedir.

Tablo 2.3 Farklı sıcaklık değerlerinde Nernst denklemi potansiyelleri

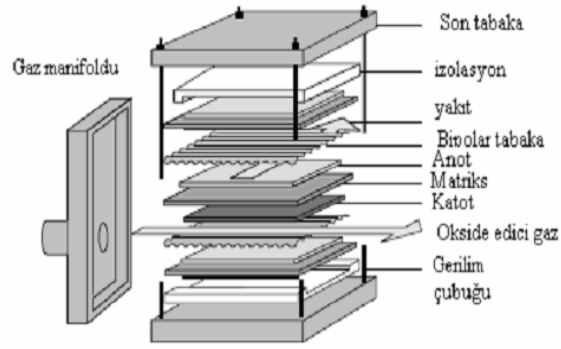
	Sıcaklık (°K)		
Parametre	800	900	1000
P_{H_2}	0.669	0.649	0.6543
P_{CO_2}	0.088	0.068	0.053
P_{CO}	0.106	0.126	0.141
P_{H_2O}	0.138	0.157	0.172
E (V)	1.155	1.143	1.133

Sıcaklık yükseldikçe, katot polarizasyonu oldukça düşer ve bunun net etkisi olarak da EKYP’nin çalışma gerilimi artar. Bununla birlikte bu etki 650 °C nin üstünde oldukça az değerlerdedir (her °C için yaklaşık 0.25 mV).

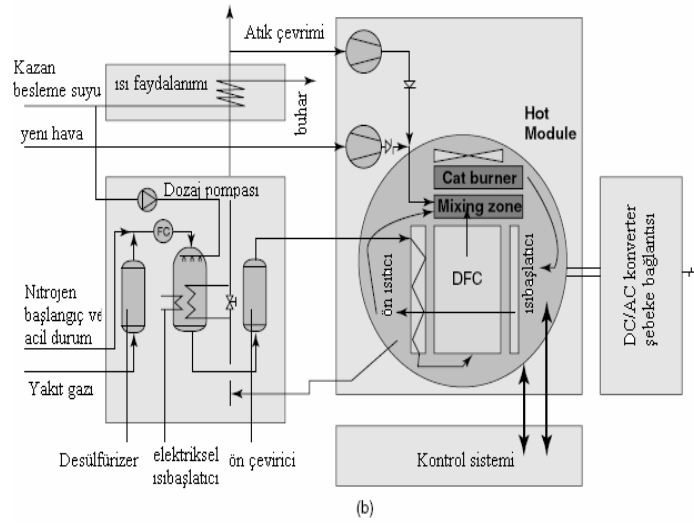
Çünkü yüksek sıcaklıklar; elektrolitte buharlaşma, materyal korozyonları gibi istenmeyen proseslerin de ortaya çıkmasına neden olur. 650 °C sıcaklığı optimum çalışma sıcaklığı olarak önerilir [10].

2.3.4.5. Pratik EKYP Sistemleri

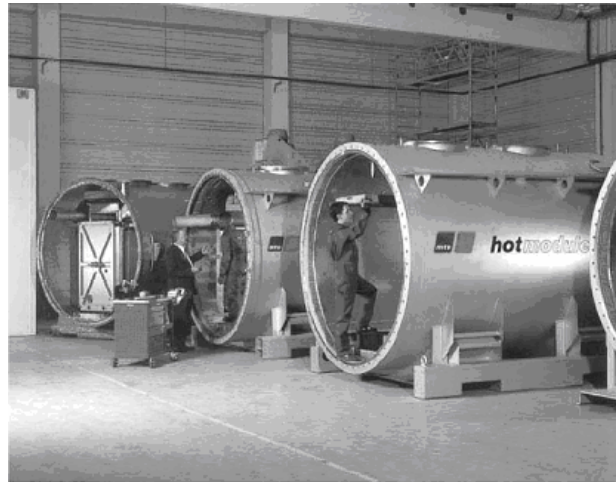
Erimiş karbonat yakıt pili teknolojisi ABD, Asya ve Avrupa’da geliştirilmektedir. Fuel Cell Energy, MTU Friedrichshafen, Ansaldo, Hitachi, Ishikawajima-Harima Heavy Industries, Mitsubishi Electric Corporation ve Toshiba Corporation gibi çeşitli şirketler EKYP üzerine üretimlerini ve araştırmalarını sürdürmektedir. EKYP için örnek sistemler; Fuel Cell Energy’nin 2 MW lık sistemi, MTU’nun 250 kW’lık “Hot module” sistemi (Şekil 2.12) ve Japonya’da Central Research Institute for electrical Power Industries (CRIEPI)’in 1 MW lık sistemleridir.



(a)



(b)



Şekil 2.12 a) MTU Hot Modül yakıt pili yapısı, b) Basit akış diyagramı, c) İmalat aşamasındaki MTU Hot modülü

250 kW'lık sistemlerine ek olarak Fuel Cell Energy, ürünlerini 10 MW kapasitesine kadar geliştirmeye çalışmaktadır. Avrupa'da Fuel Cell Energy ile MTU Friedrichshafen arasında 250 kW'lık Hot module'lerin geliştirilmesi için bir anlaşma bulunmaktadır. Birçok tesiste bu 250 kW'lık sistemler halen çalışmaktadırlar. Bu sistemlerden ilki Almanya'da Bielefeld Üniversitesine yerleştirilmiş, daha sonra bir hastane olan Bad Neustadt/Saale' ye aynı sistemden kurulmuştur (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 İlk MTU modüllerinden bir örnek (Bielefeld'de bir hastane)

Fuel Cell Energy, sistemlerinin testlerini Mercedes Benz'in Alabama ve Tuscaloosa tesisleri ile Los Angeles'da department of Water and Power'da yapmaktadır. MTU sistemlerinin durumu Tablo 2.4 de özetlenmiştir. Sistem, endüstriyel ve ticari kojenerasyon uygulamaları için tasarlanmaktadır. Bu sistemin tasarımında, yüksek sıcaklıkla çalışma durumu olan bütün bileşenler "Hot module"ün içine yerleştirilmişlerdir. Güç elektroniği cihazları, doğal gaz sıkıştırma gibi diğer bileşenler "Hot module"ün dışına yerleştirilmişlerdir.

Tablo 2.4 MTU Friedrichshafen EKYP'nin günümüzdeki durumu

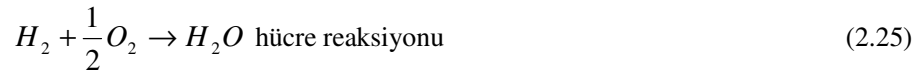
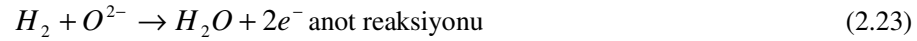
Güç	279 kW (250 kW net AC)
Hücre sayısı	292
Verimlilik	49% AID
Mevcut ısı sıcaklığı	450 C
Yığın bozulması	16000 15 x 15cm lab. ölçekli test yığını içinde 1%/1000 s
Yakıt kalitesi	Normal boru hatlı gaz kullanımı

Bir İtalyan firması olan Ansaldo Fuel Cells SpA (AFCo) EKYP sistemlerinin Avrupa'daki diğer ana geliştiricisi konumundadır. Firmanın AFCo 500 serisi ünitesi 100 kW lık bir sistem olup, 1998–1999 yılları arasında Milan yakınlarında çalıştırılmıştır. 500 serisinin temelinde iki adet elektrokimyasal modül bulunmaktadır ve her modül ilgili yardımcı üniteleri ile entegre edilmiş iki adet yığından oluşmaktadır. Yığınlar, dahili yakıt işleyiciler, katalitik yakıcılar basınçlı bir kazan içine yerleştirilmişlerdir.

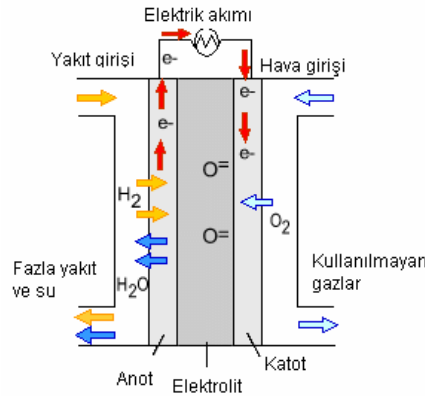
EKYP güç santrali denemeleri göstermektedir ki, elektriksel verimlilik %50 (AID) değerine ulaşabilmektedir. EKYP için hedeflenen elektriksel ve toplam verimin (%55), uzun vadede %80 değerlerine ulaşmasıdır. Bu santrallerin beklenen salınım oranı SO_x ve partikülleri için ihmal edilebilir bir düzeydedir ve NO_x için ise 10 ppm değerinin altındadır. Gürültü seviyeleri 65 dB ‘den küçüktür.

2.4. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

KOYP tamamen katı yapıda olup elektrolit olarak oksit-iyon iletkenlikli bir seramik yapı kullanır. Bu nedenle diğer tanımlanan bütün yakıt pillerinden daha basit olup, sadece katı ve gazdan oluşan iki faz yapı içerir. Yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle değerli metal katalizörlere ihtiyaç yoktur. EKYP’inde olduğu gibi hidrojen ve CO’in ikisi birden yakıt olarak kullanılabilir. Hücre reaksiyonları aşağıdaki gibi meydana gelmektedir.



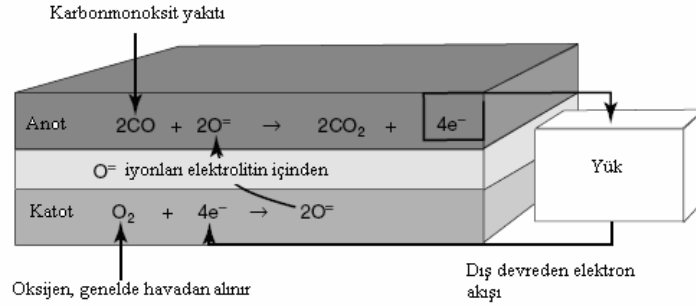
Katı oksit yakıt pilinde çalışma sıcaklığının çok yüksek olması nedeniyle malzeme seçimi önemlidir. İyi bir iyon, elektron iletkeni olmasının yanında başka özellikler de vardır. Bunlar malzemelerin, hücrenin kararlılığı ve birlikte uzun süreli çalışmanın sağlanabilmesidir. Malzemelerin dayanıklılığı haricinde elektrot, elektrolit ve ara bağlantıların termal genleşmeleri benzer olmalıdır. Elektrolit ve ara bağlantılar, gaz karışımını önleyecek kadar yoğun ve elektrotlar gaz taşınımını sağlayacak kadar gözenekli olmalıdır. Diğer önemli özellikler, üretim kolaylığı ve düşük maliyettir [1,5].



Şekil 2.14 Katı oksit yakıt pili

KOYP katottan negatif yüklü iyonun (O^{2-}) elektrolit içerisinde geçerek anoda gelmesi yönüyle EKYP'ine benzerlik gösterir. Böylece su ürünü anotta oluşur.

KOYP'nin anodu genelde seramik ve metalin özel bir karışımı olan zirkonya sermetden oluşur. Metalik yapı nikeldir. Bunun seçilmesinin nedeni, kimyasal indirgeme ve kısmi indirgeme şartları altında yüksek elektronik iletkenliği ve kararlılığıdır. Nikelin varlığı, dahili yakıt işleme katalizörü olarak kullanılmasıyla bir avantaja çevrilir ve dahili yakıt işleminin doğrudan anot üzerinde gerçekleştirilmesi mümkün olur [12]. Katot materyaller büyük zorlanmalara maruz kalırlar. Günümüzde KOYP katotlarının büyük kısmı elektronik olarak oksit iletkenlikli ya da hem elektronik hem de iyonik olarak iletkenlikli (karışık iletkenlikli) seramiklerden yapılırlar. İkinci seçenek için en fazla tercih edilen katot materyali stronsiyum katkılı lantan manganittir.



Şekil 2.15 KOYP için farklı yakıtlarla anot ve katot reaksiyonları

Şekil 2.15 de görüldüğü gibi KOYP, CO_2 'nin tekrar çevrimine EKYP'ndeki gibi ihtiyaç duymaz; bu da sistemi basitleştirir. Katotta karbon dioksit bulunmaması, açık devre geriliminin Nernst denkleminin basit formuyla verilebilmesi manasına gelir. Bununla birlikte EKYP ile karşılaştırıldığında KOYP'nin olumsuz bir yanı şudur: Yüksek çalışma sıcaklıklarında suyun Gibbs serbest enerji oluşumu daha az negatiftir. Bu da 1000 °C de KOYP açık devre geriliminin 650 °C sıcaklığındaki EKYP açık devre geriliminden 100 mV daha düşük olması demektir. Bu ise, KOYP için daha düşük verimlilik anlamına gelir. Fakat pratikte bu etki, daha ince elektrolitler kullanıp düşük iç direnç sağlayarak kısmen giderilmeye çalışılır. Bunun sonucunda bu sistemler yüksek akım yoğunluklarında (1000 mA.cm^{-2}) çalıştırılabilirler.

2.4.1. KOYP Hücre Bileşenleri

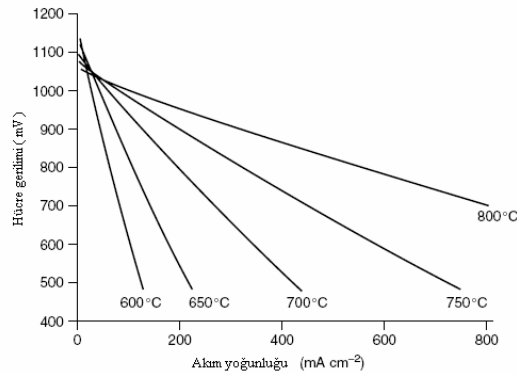
a) Elektrolit :

Elektrolit olarak Bi_2O_3 , CeO_2 ve Ta_2O_5 gibi bir çok farklı materyal araştırılmasına rağmen, %8-10 yttria ile kararl hale getirilmiş zirkonya (YKZ), halen yüksek sıcaklık KOYP

leri için en etkili elektrolittir. Yakıt pilindeki zirkonya elektrolit, anottaki indirgeme ve katottaki oksitleme reaksiyonlarında oldukça karardır. Zirkonyanın O^{2-} iyonlarını yönetme kabiliyeti fluorite (Kalsiyum Flüorür- CaF_2) kristal yapısından kaynaklanır. Bu yapıda bazı Zr^{+4} iyonları Y^{+3} iyonları ile yer değiştirir. Bu iyon değişimi gerçekleştiğinde üç O^{2-} iyonu dört O^{2-} iyonu ile yer değiştirmesi sonucu bazı oksit-iyon bölgeleri boşalır.

YKZ nin iyonik iletkenliği (0.02 S.cm^{-1} ve 800°C 0.1 S.cm^{-1}) diğer sıvı elektrolitlerle karşılaştırılacak kadar iyidir. Elektrolit yapısı oldukça incedir ($25\text{-}50 \text{ }\mu\text{m}$), bu şekilde Omik kayıpları da oldukça azaltılmış olur. YKZ'nin mekaniksel kararlılığını arttırmak için az bir miktar alüminyum eklenebilir. Bu elektrolit yapıları “elektrokimyasal buharlaşma biriktirmesi” (EBB) yöntemi ile $40 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında imal edilebilmektedir. Bu üretim şerit döküm ve diğer seramik proses teknikleriyle de yapılabilir.

Zirkonya tabanlı elektrolitler saf iyonik iletkenlik gösterdiklerinden KOYP'leri için uygun elektrolitlerdir. Bazı materyaller CeO_2 ve Bi_2O_3 gibi YKZ den daha yüksek oksijen iyon iletkenliği gösterirler. Fakat bunlar oksijenin düşük kısmi basınç gösterdiği durumlarda KOYP anodunda kararsızdırlar. Bu, oksit oluşumunda bozukluklara neden olur; elektronik iletkenliği artırır ve bundan dolayı iç elektrik akımlar artar, bu da hücre potansiyelini düşürür. Kararlılığın artırılması için seryum oksite (CeO_2) gadolinyum katılması, lantan katkılı Bi_2O_3 e çinko katılması gibi çalışmalar yapılmıştır [1]. Yakın zamanda Zirkonya (ZnO_2) nın gerektirdiği sıcaklıkların altında gelişmiş oksit-iyon iletkenliğe sahip bazı materyaller de üretilmiştir. Bunlardan en önemli olanı $LaSrGaMgO$ (LSGM)dır [1]. Şekil 2.16'da gösterildiği gibi bu materyal 1000°C sıcaklığında YKZ den elde edilen performansı 800°C sıcaklığında verebilecek üstün bir oksit-iyon elektrolittir.



Şekil 2.16 LSGM elektrolitin tipik tek hücre performansı (kalınlık: 500-m)

Oksit elektrolit filmleri yaklaşık 15 mm kalınlığın altında, ucuz ve geleneksel seramik üretim yolları kullanılarak güvenli olarak üretilmektedirler. Elektrolitin özgül iletkenliği, $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ değerini aşmalıdır. Bunu, 500°C sıcaklığında $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ elektroliti ve 700°C

sıcaklığında $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ elektroliti başarmaktadır. $Bi_2V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35}$ elektroliti yüksek iletkenlik göstermesine rağmen KOYP anodunda yakıt nedeniyle indirgenen çevrede kararlılık gösteremez.

b) Anot :

Günümüzde kullanılan KOYP anodu, metalik nikel ve YKZ iskeletinden oluşan bir sermettir. Zirkonya metal parçacıkların sinterlenmesini önler ve elektrolit ile karşılaştırılabilecek şekilde bir termal genleşme katsayısı sağlar. Anot yüksek gözenekliliğe (%20-40) sahiptir. Bu şekilde reaktantların ve ürün gazların kütle taşınımı engellenmemiş olur. Anot ve elektrolit arasındaki ara yüzde bazı Omik polarizasyon kayıpları olmaktadır. Anot sermete küçük miktarda seryom oksit eklenir. Bu, anodun sıcaklık çevrimine ve yükseltgenme-indirgenmeye karşı toleransını artırır.

c) Katot :

Anoda benzer şekilde reaktant ve ürün gazların kütle taşınımına izin verecek şekilde gözenekli yapıdadır. Katot materyali olarak en çok tercih edilen stronsiyum katkılı lantan manganittir $((La_{0.84}Sr_{0.16})MnO_3)$. Bu bir p-tipi yarı iletken materyaldir. KOYP'lerinin çoğu için yeterli bir materyal olmakla beraber başka materyaller de kullanılabilir. Özellikle elektronik ve iyonik olarak iletkenliğe sahip p-tipi perovskite ($CaTiO_3$ -Kalsiyum titanyum oksit) yapısı çekici gelmektedir. Bu özellikle düşük sıcaklık çalışma şartlarında önemlidir. Çünkü KOYP'nde sıcaklık düştükçe katot polarizasyonu dikkate değer biçimde artar. Hücrelerde 650 °C civarı sıcaklıklarda çalışmada elektronik ve iyonik olarak iletkenlikte oksitlerin kullanımının üstünlükleri iyice görünür. Perovskite kadar lantan stronsiyum ferrit, lantan stronsiyum kobalit ve n-tipi yarı iletkenler, hem elektronik hem iyonik iletkenli yapılarından dolayı şu an kullanılan lantan stronsiyum manganitten daha iyi elektro katalizörlerdir.

d) Ara bağlantı Materyali :

Ara bağlantı kelimesinin anlamı, iki komşu hücre arasında bağlantı başarımıdır. Düzlemsel yakıt pili terminolojisinde bu bipolar tabakadır; fakat tüpsel (silindirik, borsal) geometriye sahip düzenlemelerde bu farklıdır. Metaller ara bağlantı olarak kullanılabilir. Fakat bu özellikle 800-1000 °C sıcaklıklarda çalışan yığınlar için pahalı "inconel" tip paslanmaz çelik kullanılmasını gerektirir. Klasik çelikler aynı zamanda YKZ elektroliti ile termal genleşme katsayıları bakımından uyumsuzluk gösterir. Bunun üstesinden gelmek için Siemens ve diğer üreticiler Cr-5Fe-1Y₂O₃ Siemens/Plansee alaşımı gibi yeni alaşımlar denemektedirler. Fakat bu alaşımlarda katot, krom ile zehirlenebilmektedir. Düşük sıcaklık KOYP'nin bir avantajı ostenitik çelik gibi daha ucuz materyallerin kullanılabilmesidir. Bu materyaller krom

içermezler. Metal ara bağlantıyla aynı zamanda oksit kaplama oluşturma eğilimindedir, bu elektriksel iletkenliği limitler ve kütle taşınımını engelleyecek şekilde bariyer oluşturur.

Tüpsel tasarımlarda tercih edilen bir alternatif, ara bağlantı olarak seramik materyal kullanılmasıdır ve lantan kromit tercih edilir. Bu materyalin elektronik iletkenliği, lantan içine bir miktar magnezyum ya da alkali toprak elementler katılarak arttırılır. Materyallerin oldukça yüksek sıcaklıklarda (1625 °C) sinterlenme ihtiyacı, KOYP sistemlerinin en büyük problemlerinden biridir.

e) Sızdırmazlık Materyalleri :

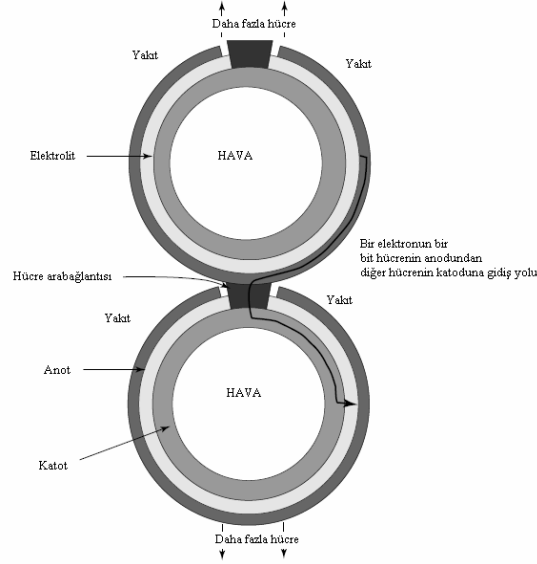
KOYP sistemleri için bir önemli konu da seramik bileşenlerde gaz sızdırmazlığı elde edilebilmesi için kullanılan sızdırmazlık metodudur. Genel yaklaşım cam kullanımıdır. Bunlar yakıt pilinin çalışma sıcaklığına yakın dönüşüm sıcaklığına sahiptirler. Bu materyaller hücre çalışma sıcaklığında ısınırken yumuşarlar ve hücrenin tüm etrafında bir conta şeklini alırlar. Bu düzlemsel yığın dizaynı için önemlidir. Böyle sistemlerde önemli problem camdaki silis'lerin anot üzerine göç etmesidir. Bu, hücre performansını etkiler ve bozulmalara yol açar. Tüm seramik yığınlarında cam seramikler kullanılmaktadır; ancak silis'in göç etmesi, halen hem anot hem de katot bölgeleri için problem olmaktadır.

2.4.2. KOYP İçin Pratik Tasarım ve Yığın Düzenlemeleri

a) Silindirik Tasarım :

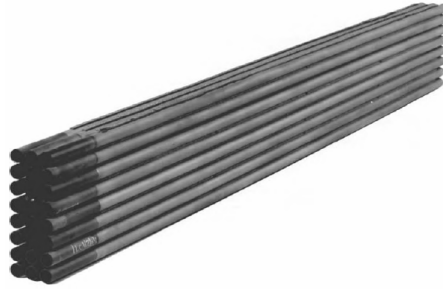
Tüpsel KOYP 1970 lerin sonlarında Siemenes Westinghouse Power Corporation (SWPC) tarafından tasarlandı. İlk dizaynda silindirik anotların üzerine biriktirildiği gözenekli kalsiyum oksit ile (CaO) kararlı hale getirilmiş 1-2 mm kalınlığında zirkonya destekli tüp kullanıldı.

Bir maskeleme işlemi ile elektrolit, ara bağlantı ve yakıt elektrotu anodun üstüne yerleştirilir. Bu işlem 1980'lerde tersine çevrildi, hava elektrotu zirkonya tüp üzerine yerleştirilen ilk tabaka oldu; yakıt elektrotu dış kısma yerleştirildi. Bu tip, sonraki yıllarda bir norm haline geldi. Tüpsel tasarımda başlangıçta sorun, düşük güç yoğunluğu ve yüksek üretim maliyetleriydi. Şekil 2.17 de görüldüğü gibi düşük güç yoğunluğunun nedeni her hücrenin içinde elektriksel güç için izlenen uzun yol ve yığın yapısı içindeki boşluklardır. Yüksek maliyetlerin nedeni ise, elektrolit ve elektrot için bir vakum odada gerçekleştirilen elektrokimyasal buharlaşma biriktirmesidir. Daha sonra zirkonya destekli tüpler tasarımdan çıkarıldı ve tüpler şu an hava elektrodu materyallerinden yapılmaktadır. Bu tüpler elektrolitin elektrokimyasal buharlaşma yöntemi ile biriktirildiği yere bir hava elektrodu desteği sağlar ve bunu anodun plazma püskürtülmesi metodu izler.



Şekil 2.17 Siemens Westinghouse silindirik KOYP. Elektrolit ve anot, katot üstüne imal edilmiştir

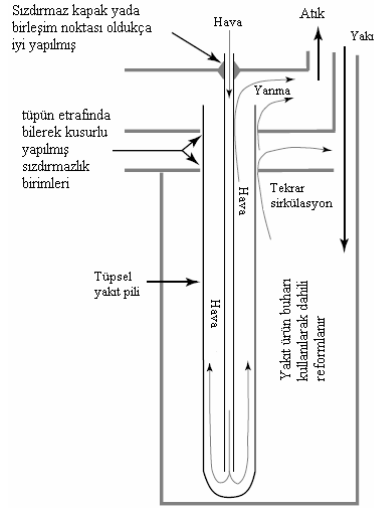
Hava elektrodu destekli hücre düzenlemeleri Şekil 2.17 de verilmiştir. Siemens Westinghouse'ın mevcut üretimi, 150 cm uzunluğunda ve 2.2 cm çapındadır (Şekil 2.18). Sistem 24 adet tüpten oluşan seri/paralel bağlı yığınlardan meydana gelmektedir.



Şekil 2.18. Tüpsel KOYP yığını

KOYP sisteminin büyük bir üstünlüğü, yüksek sıcaklık için gaz sızdırmazlık elemanlarını elimine etmesidir. Her bir tüp geniş test tüpü gibi imal edilir. Bir ucundan sızdırmaz yapılır. Yakıt, tüpün dış tarafı boyunca açık uca doğru akar. Hava, her bir tüpsel yakıt pilinin merkezine yerleştirilmiş ince alüminyum hava sağlama tüpünün içerisinden sağlanır. Hücrede üretilen ısı havayı çalışma sıcaklıklarına çıkartır. Hava daha sonra yakıt pilinin içinde geriden açık uca doğru akar. Bu noktada hava ve anotta kullanılamayan yakıtın oluşturduğu karışım anında yakılır ve hücre çıkışında sıcaklık yaklaşık 1000 °C olur. Bu yanma, hava sağlama tüpüne ek ısı sağlayarak ön ısıtmanın yapılmasını sağlar. Böylece tüpsel KOYP kendi içinde yerleşik hava ön ısıtıcısına ve anot çıkışında gaz yakıcısına sahip olur ve yüksek sıcaklık sızdırmazlık elemanlarına ihtiyaç duymaz (Şekil 2.19). Sonuçta, tüplerin etrafında mükemmel

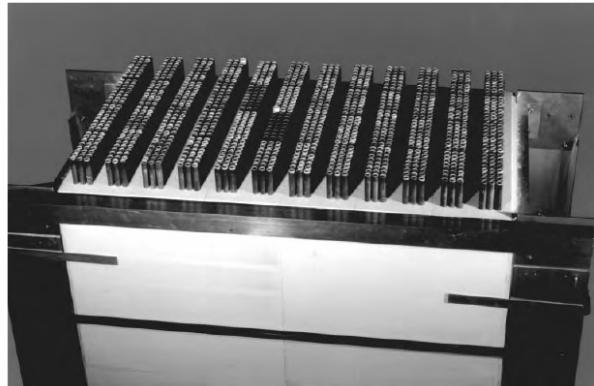
olmayan bir sızdırmazlığın olması anot ürünü gazların tekrar çevrime girmesini sağlar. Bu şekilde anot ürünlerinin su buharı da içermesi nedeniyle, dahili yakıt işleme KOYP'nin anodu üzerinde gerçekleştirilmiş olur.



Şekil 2.19 Sızdırmazlık öğelerinin bulunmadığı tüpsel KOYP

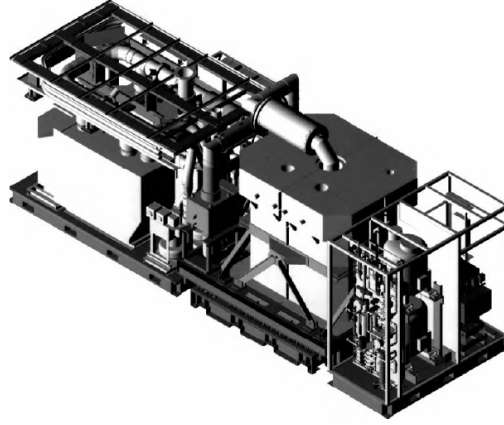
b) Düzlemsel Tasarım :

Tüpsel KOYP'lerine alternatif olacak sistemler uzun yıllardır araştırılmaktadır. Bu alternatifler özellikle düzlemsel konfigürasyonlar ve tek parça tasarımlardır. Düzlemsel yapılar FAYP ve PDMYP için tanımlanan yığın oluşumlarına oldukça benzerlik gösterirler. Bu bipolar ya da düz-tabaka yapı, hücreler arasındaki elektriksel seri bağlantının tüpsel sistemlerdeki uzun akım yoluna gerek kalmadan basitçe yapılmasını sağlar. Böylece tüpsel düzenlemeye nazaran daha düşük Omik kayıplar elde edilir, daha üstün yığın performansı ve daha yüksek güç yoğunluğu sağlanır. Düzlemsel tasarımın bir diğer üstünlüğü, ekran baskı ve şerit dökme gibi daha düşük maliyetli üretim metotlarının kullanılabilmesidir.



Şekil 2.20 200 kW'lık, 1152 adet pilden oluşan KOYP yığını

Düzlemsel tasarımların büyük olumsuzluklarından biri, hücre bileşenlerinin kenarlarında gaz sızdırmaz elamanlara ihtiyaç duyulmasıdır. Ayrıca farklı hücre ve yığın materyalleri arasındaki ara birimlerde oluşan termal zorlamalar, mekaniksel bozukluklara neden olmaktadır. Bu nedenle termal sağlamlık önem kazanmaktadır. Günümüze kadar düzlemsel KOYP'leri (5x5) cm boyutuna kadar üretilebilmişlerdir. (10x10) cm boyutunda düzlemsel hücreler ise rutin şekilde üretilebilmektedirler [32].



Şekil 2.21 100 kW'lık KOYP kojenerasyon sistemi

Düzlemsel yapı teknolojisi; Ceramic Fuel Cells Ltd (Avustralya), Sulze Helix ve ECN (Avrupa), Allied Signal ve KOYPo (Amerika Birleşik Devletleri) Global Thermoelectric (Kanada), Rolls Royce (İngiltere), Murata Manufacturing (Japonya) gibi firmalar tarafından çalışılmaktadır.

Rolls Royce firmasının birleştirilmiş tasarımı, düzlemsel ve tüpsel KOYP sistemlerinin avantajlarını bir araya getirme arayışıdır [1]. Bu Siemens Westinghouse tüpsel tasarımı ile oldukça benzerlikler içermektedir ve küçük düzlemsel KOYP'lerinin seramik bir muhafaza üzerine oturtulmasıyla yapılmıştır. Siemens Westinghouse tüpsel KOYP sistemlerinde istenen gerilim ve güç yoğunluğunun elde edilebilmesi için akım yolunu kısaltacak şekilde hücrelerin boyunun kısaltılması ya da sayısının azaltılması önerilmektedir. Bu şekilde sistemin kapladığı alan ve maliyeti de azaltılmış olacaktır.

2.4.3. KOYP Performansı

Yakıt olarak hidrojen kullanıldığında KOYP'lerin açık devre gerilimi EKYP ve FAYP'lerinin açık devre gerilimlerinden daha düşüktür. Bununla birlikte KOYP'lerinin yüksek çalışma sıcaklığı katot polarizasyonunu azaltır. Dolayısıyla KOYP'deki gerilim kayıplarının ana sebebinin hücre bileşenindeki Omik kayıplar tarafından belirlendiği söylenebilir. Bir tüpsel

hücrede Omik polarizasyon %45 katottan, %18 anottan, %12 elektrolitten ve %25 iç bağlantı yapıdan kaynaklanır. Burada bileşenlerin sahip olduğu kalınlık sırasıyla 2.2, 0.1, 0.04 ve 0.085 mm'dir. Bu şartlarda 1000 °C de gösterilen direnç sırasıyla 0.013, 3×10^{-6} , 10 ve 1 ohm.cm dir. Katot Omik kayıpları elektrolit ve hücre ara bağlantısının yüksek direnimine rağmen daha baskındır, bunun nedeni bu bileşenlerin içinden geçen iletim yolunun kısa, katot iletim yolunun uzun olmasıdır (Şekil 2.17).

a) Basınç Etkisi :

KOYP'leri de diğer yakıt pilleri gibi, artan hücre basıncı ile gelişen bir performans verirler. Düşük ve orta sıcaklık yakıt pillerinde, iyileşmenin asıl nedeni Nernst potansiyelindeki artıştır. Sistem basıncının P_1 den P_2 ye artması durumunda hücre gerilimi aşağıdaki eşitlikte hesaplanır.

$$\Delta V = 0.027 \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.26)$$

b) Sıcaklık Etkisi :

KOYP sistemlerinde, sıcaklığın performans üzerine büyük etkisi vardır. Ağır basan etki yüksek sıcaklıkla beraber kullanılan materyallerin iletkenliklerinin artmasıdır. Bu durum KOYP'inde oldukça önemli olan Omik kayıpları azaltır.

KOYP sistemleri birleşik ısı-güç sistemleri için çalışma sıcaklığının yüksek tutulması faydalıdır. Ancak diğer uygulamalarda (kojenerasyon ve ulaşım uygulamaları gibi), düşük sıcaklık çalışması avantaj oluşturur; çünkü yüksek sıcaklıklar materyal ve yapı zorlukları meydana getirmektedir. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi KOYP performansı sıcaklığın azalmasıyla büyük ölçüde düşmektedir.

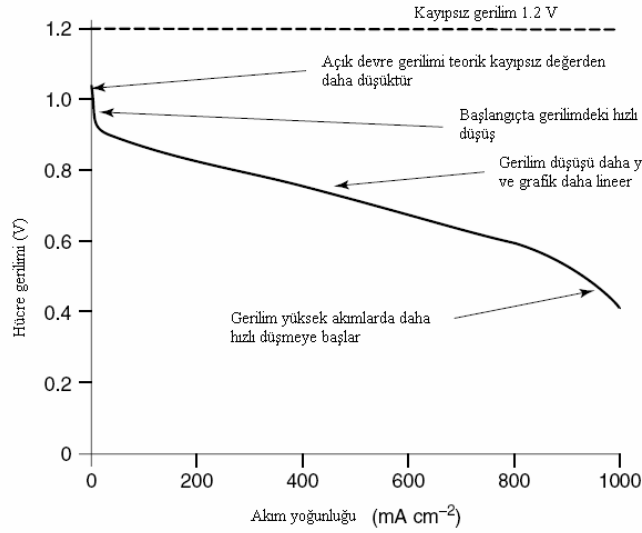
3. YAKIT PİLLERİNDE GERİLİM VE VERİM

3.1. Genel Bilgi

Yakıt pilleri tamamen kimyasal bir süreç sonucunda gerilim üretmektedirler. Üretilen gerilim değeri yakıt pili tipine ve pilin çalışma şartlarına bağlı olarak farklılıklar gösterir. Gerilim ve verim hesaplamaları kimyasal denklemler vasıtasıyla elde edilir.

Şekil 3.1 yaklaşık 70 °C sıcaklıkta ve 1 atm basınçta çalışan bir yakıt pili performansını göstermektedir. Akım yoğunluğuna karşılık hücre gerilimini veren bu grafikte dikkati çeken anahtar özellikler aşağıdadır:

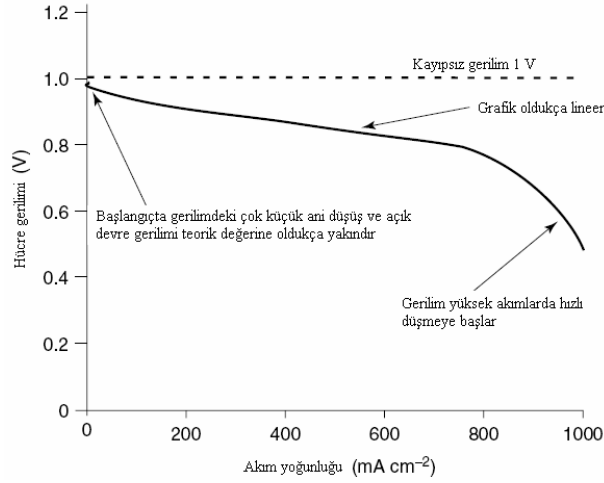
- Açık devre gerilimi, teorik gerilimin altındadır.
- Gerilimde, başlangıçta hızlı bir düşme vardır.
- Gerilim daha sonra daha az ve daha lineer düşüş gösterir.
- Gerilimin hızlı düştüğü yerlerde bazen yüksek akım yoğunluğu görülmektedir.



Şekil 3.1 Yakıt pilinde akım yoğunluğu-gerilim grafiği

Eğer bir yakıt pili daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılırsa, gerilim/akım yoğunluğu grafiği değişir; tersinir, yani kayıpsız gerilim değeri düşer. Bununla birlikte gerçek çalışma gerilimi ile kayıpsız gerilim değeri arasındaki fark daha az olur. Özellikle hücreden akım çekilirken ilk andaki gerilim düşüşü önemli derecede azalır. Şekil 3.2, yaklaşık 800 °C'de çalışan tipik bir katı oksit yakıt pili performansını vermektedir. Anahtar noktalar aşağıda sıralanmaktadır.

- Açık devre gerilimi teorik gerilime eşittir veya sadece küçük bir farklılık gösterir.
- Başlangıçtaki gerilim düşümü oldukça küçük ve lineerdir.
- Gerilimin hızlı düştüğü yerlerde düşük sıcaklık yakıt pillerinde olduğu gibi daha yüksek akım yoğunluğu olabilir.



Şekil 3.2 Yaklaşık 800 °C sıcaklıkta çalışan bir yakıt pili gerilim grafiği

Şekil 3.1 ve 3.2'nin karşılaştırılmasıyla görülen yüksek sıcaklık yakıt pilleri için tersinir gerilim daha düşük olmasına rağmen, gerilim düşümü veya tersinmezliklerin daha küçük olmasından dolayı çalışma geriliminin genelde daha yüksek olduğudur.

3.2. Yakıt Pili Enerjisi ve Çıkış Gerilimi

Elektrik üretimi yapan sistemlerin çoğunda elektrik enerjisine dönüşen enerjinin formu bellidir. Rüzgar türbini buna iyi bir örnektir. Enerji kaynağının, kanatlar arasından geçen rüzgarın kinetik enerjisi olduğu açıktır. Giriş ve çıkışa ilişkin güçlerin anlaşılması ve hesabı kolaydır.

Bir yakıt pilinde ise bu tür enerji ilişkisinin açıklanması oldukça zordur. Giriş ve çıkışlar Şekil 3.3 de gösterilmektedir.



Şekil 3.3 Yakıt pili giriş ve çıkışları.

Elektriksel güç ve çıkış enerjisi, iyi bilinen formüllerden kolayca hesaplanabilir. V gerilim, I akım ve t zaman olmak üzere; $(V \times I)$ çarpımı gücü, bunun da t ile çarpımı enerjiyi verir.

Bununla birlikte kimyasal giriş ve çıkış enerjisinin tanımlanması o kadar kolay değildir. Problem şudur ki; kimyasal enerji ve entalpi, Helmholtz fonksiyonu, Gibbs serbest enerjisi gibi terimler kolayca tanımlanamamaktadır. Basit seviyede cevap H_2 , O_2 , ve H_2O 'nun kimyasal enerjisidir. Son yıllarda oldukça sık kullanılan exergy (enerjinin kullanılabilir hale getirilen kısmı) terimi de oldukça önemlidir. Bu kavram özellikle yüksek sıcaklık yakıt pilleri için kullanılabilir olmaktadır.

Yakıt pillerinde önemli olan Gibbs serbest enerjisi'dir. Bu terim şöyle tanımlanabilir: bir yakıt pilinde basınç ve/veya hacimde meydana gelen değişimle yapılan işleri ihmal ederek, harici iş yapmak için mevcut olan enerjidir. Harici iş bir dış çevrimde elektronların devresini tamamlamasını içerir. Giriş ve çıkış arasında hacimde meydana gelen değişimden kaynaklanan herhangi bir işin yapılmasından yakıt pili yararlanmaz. "Exergy"; hacim ve basınç değişiklikleriyle meydana gelebilecek işleri de içine alan tüm dış işi tanımlar.

"Kimyasal enerjinin" tüm bu formları iki önemli açıdan mekaniksel "potansiyel enerjiye" oldukça benzerdir.

Birincisi şudur ki, sıfır enerji noktası her yerde tanımlanabilir. Kimyasal reaksiyonlarla çalışılırken, sıfır enerji noktası saf element olarak normal şartlarda, standart sıcaklık ve basınç altında ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.1 MPa) tanımlanır. Bu durum benimsendiğinde "oluşumun Gibbs serbest enerjisi" terimi, "Gibbs serbest enerjisi" teriminden daha ziyade kullanılır. Benzer şekilde sadece entalpi yerine "oluşum entalpisi" kullanılır. Bu demektir ki standart basınç ve sıcaklık altında (100 kPa veya 1 atm , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) çalışan normal bir hidrojen yakıt pili için "oluşumun Gibbs serbest enerjisi" sıfırdır.

Mekaniksel potansiyel enerji ile ikinci paralellik, enerjideki değişimdir. Bir yakıt pilinde bu, oluşumun Gibbs serbest enerjisindeki değişimdir. ΔG_f olarak ifade edilir ve bize salınan enerjiyi verir. Bu değişim, ürünlerin Gibbs serbest enerjisi ile giriş veya reaktantların Gibbs serbest enerjisi arasındaki farkıdır.

$$\Delta G_f = G_{f\text{ ürünler}} - G_{f\text{ reaktantlar}} \quad (3.1)$$

Karşılaştırmaları daha kolay yapabilmek için en uygun yöntem bu değerleri "mol" formunda düşünmek olacaktır. Bu genelde küçük harf üzerine (-) işareti koyulmak suretiyle

ifade edilir. Örneğin $(\bar{g}_f)_{H_2O}$ su için oluşumun molar spesifik Gibbs serbest enerjisidir. Bir hidrojen/oksijen yakıt pili için temel reaksiyonlar düşünülürse;



Ürün bir mol H_2O ve reaktantlar bir mol H_2 ve yarım mol O_2 'dir. Böylece,

$$\Delta\bar{g}_f = \bar{g}_{f\text{ ürünler}} - \bar{g}_{f\text{ reaktantlar}} \quad (3.3)$$

Bu durumda

$$\Delta\bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{H_2O} - (\bar{g}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{g}_f)_{O_2} \quad (3.4)$$

Bu denklem yeterince açık ve basit görünmektedir. Bununla birlikte oluşumun Gibbs serbest enerjisi sabit değildir, sıcaklık ve maddenin haline (sıvı ya da gaz) göre değişir. Aşağıda Tablo 3.1 temel hidrojen yakıt pili reaksiyonları için $\Delta\bar{g}_f$ 'i birkaç farklı koşulda vermektedir. Burada dikkat edilmesi gereken, bu değerlerin negatif olduğu, yani sonuçta enerji salındığıdır.

Tablo 3.1. Denklem 3.2 ile verilen reaksiyon için değişik sıcaklıklarda $\Delta\bar{g}_f$ değerleri

Su ürünü formu	Sıcaklık (°C)	$\Delta\bar{g}_f$ (kJ mol ⁻¹)
Sıvı	25	-237,2
Sıvı	80	-228,2
Gaz	80	-226,1
Gaz	100	-225,2
Gaz	200	-220,4
Gaz	400	-210,3
Gaz	600	-199,6
Gaz	800	-188,6
Gaz	1000	-177,4

Eğer yakıt pilinde kayıp yoksa yani işlem tersinir ise, o zaman tüm Gibbs serbest enerjisi elektriksel enerjiye dönüştürülür. Bu, bir yakıt pilinin tersinir açık devre gerilimini bulmak için kullanabilir.

Bir hidrojen yakıt pili için üretilen her molekül su ve tüketilen her molekül hidrojene karşılık, dış devreden 2 elektron devresini tamamlamaktadır. Dolayısıyla kullanılan bir mol hidrojen için 2N elektron dış devreden yolunu tamamlar (N avagadro sayısı). Eğer (-e), bir elektron üzerindeki yük, ise o zaman akan yük

$$-2Ne = -2F \text{ coulomb} \quad (3.5)$$

Burada F faraday sabiti (96.485 C/mol) ya da bir mol elektron üstündeki yüküdür. E yakıt pilinin gerilimi olsun. Yükün devreden taşınmasıyla,

$$\text{Yapılan Elektriksel İş} = \text{Yük} \times \text{gerilim} = -2.F.E \text{ joule} \quad (3.6)$$

kadar iş yapılır. Eğer sistem tersinir yani kayıpsız ise, o zaman yapılan bu elektriksel iş, salınan Gibbs serbest enerjisi $\Delta \bar{g}_f$ 'e eşit olacaktır. Bu nedenle,

$$\Delta \bar{g}_f = -2F \cdot E \quad (3.7)$$

ve böylece

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{2F} \quad (3.8)$$

Bu temel denklem bize hidrojen yakıt pilinin elektromotor kuvveti (E.M.K.)'ni ya da tersinir açık devre gerilimini verir. Bu eşitlik 25 °C de çalışan bir hücre için 1.229 V değerini verir. Bununla birlikte bir yakıt pilinin çalışma şartlarında elde edilen gerilim bu değerden daha azdır.

Denklem 3.8'deki 2 katsayısı, her hidrojen molekülü için devresini tamamlayan elektron sayısını ifade eder. Bu denklem, z elektron sayısı olmak üzere genellenirse, Denklem 3.9 elde edilir.

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{zF} \quad (3.9)$$

Örnek olarak, 200 °C de çalışan bir hidrojen yakıt pili için $\Delta \bar{g}_f = -220$ kJ olduğundan,

$$E = \frac{220.000}{2 \times 96.485} = 1.14 \text{ V} \quad (3.10)$$

bulunur. Buradaki değerlerde tersinmezliğin olmadığı ve standart basınçta (1 atm ya da 0.1 MPa) saf hidrojen ve oksijenin kullanıldığı varsayılmıştır. Pratikte bu gerilim değeri gerilim düşümlerinden dolayı daha düşük olacaktır. Bu tersinmezliklerin bir kısmı akım akışı olmasa bile küçük etkiler yapabilirler. Bu yüzden yakıt pilinin açık devre gerilimi Denklem 3.9'da verilen değerinden her zaman daha düşük olur.

3.3. Verimlilik ve Verimlilik Limiti

Bir yakıt pilinin verimini açıkça ortaya koymak kolay değildir ve ekseriyetle anma değerlerine bağlı olarak açıklanamaz. Sonuçta bir yakıt pilinin verimi, karmaşık yapısından bağımsız değildir.

Rüzgar jeneratörü sistemleri verimliliğin yeterince basit şekilde tanımlanabildiği bir örnektir. Ayrıca verimliliğin burada mutlaka bir limiti vardır. Rüzgar türbininin kanatları arasından geçen rüzgar kinetik enerjisinin hepsini kaybetmez. Rüzgar gücü ile ilgili kaynaklarda açıklandığı gibi,

$$\text{Generatörden maksimum enerji} = 0.58 \times \text{Rüzgar kinetik enerjisi} \quad (3.11)$$

Buradaki 0.58 değeri, “Betz katsayısı” olarak bilinir.

İyi bilinen diğer bir örnek, buhar ve gaz türbinlerinde olduğu gibi ısı makinelerinin verimlilik limitleridir. Eğer ısı makinenin maksimum sıcaklığı T_1 ise ve ısınan akışkanın bırakıldığı sıcaklıkta T_2 ise, o zaman maksimum verimlilik

$$\text{Carnot Limiti} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.12)$$

olarak ifade edilir. Sıcaklıklar Kelvin cinsindendir, oda sıcaklığı yaklaşık 290 °K dir ve T_2 de küçük bir değer değildir. Örnek olarak, 400 °C (675 °K) de çalışan bir buhar türbini için kondenserden salınan atık su sıcaklığı 50 °C (325 °K) olsun. Bu durumda Carnot verimlilik limiti

$$\frac{675 - 325}{675} = 0.52 = \%52$$

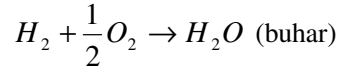
olur. Esasen düşük ısı değeri T_2 ile orantılı olan ve daima atık olan bir ısı enerjisi bulunmaktadır. Bu, rüzgar türbininin kanatları arasından geçen hava tarafından tutulan kinetik enerjiye benzerdir [1].

Yakıt pilleri için durum o kadar net değildir. Yakıt pillerinin, Carnot verimlilik limitleri ile sınırlı olmadığı iyi bilinmektedir. Elektriksel enerjiye çevrilen, “Gibbs serbest enerjisi” dir. Eğer tersinmezlikler olmasaydı, tüm bu enerji elektriksel enerjiye dönüşebilecekti. O zaman verimliliğin %100 olacağı söylenebilirdi. Fakat Tablo 3.1 den görüldüğü gibi, “Gibbs serbest enerjisi” sıcaklık, basınç ve diğer faktörlerle değişmektedir.

Yakıt pillerinin kullandığı materyaller genelde enerji salmak için yakıldığından, ısı ile üretilen elektriksel enerjiyi, yakıtın yakılmasıyla elde edilecek elektriksel enerji ile karşılaştırmak mantıklı olacaktır. Bu, kalorifik değer olarak da adlandırılmaktadır. Daha kesin bir tanımlama ise oluşum entalpisindeki değişimdir. Sembolü $\Delta \bar{h}_f$ dir. Gibbs serbest enerjisinde olduğu gibi, kural şudur ki, enerji salındığında $\Delta \bar{h}_f$ negatif olur. Bu nedenle diğer yakıt kullanan sistemlerin yakıt pilleriyle iyi bir karşılaştırmasının yapılabilmesi için, yakıt pili verimi şu şekilde tanımlanır:

$$\frac{\text{Yakıtın Her Molü İçin Üretilen Elektriksel Enerji}}{-\Delta \bar{h}_f} \quad (3.13)$$

Bununla birlikte $\Delta \bar{h}_f$ için kullanabileceğimiz iki değişik değer mevcuttur. Hidrojenin yakılması için;



$$\Delta \bar{h}_f = -241.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Eğer üretilen su yoğunlaşıp sıvı hale dönerse, reaksiyon;



$$\Delta \bar{h}_f = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3.15)$$

$\Delta \bar{h}_f$ için bu iki değer arasındaki fark ($44.01 \text{ kJ mol}^{-1}$), suyun buharlaşmasının molar entalpisidir. Yüksek değer “Üst Isıl Değer (ÜİD)”, düşük olan da “Alt Isıl Değer (AİD)” olarak adlandırılır. Herhangi bir durumdaki verimlilik değeri için ÜİD veya AİD’lerden hangisi ile bağlantılı olduğu belirtilmelidir. Eğer bu bilgi verilmemiş ise, genellikle yüksek verimlilik değeri ortaya çıkaran AİD değeri kullanılır.

Verimlilik için sınır bir değer vardır. Eğer tanımlama Denklem 3.13’deki gibi yapılırsa, mevcut olan maksimum elektriksel enerji Gibbs serbest enerjisine eşit olur. Bu yüzden Maksimum verim şöyle yazılır:

$$\text{Maksimum verim} = \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \times 100\% \quad (3.16)$$

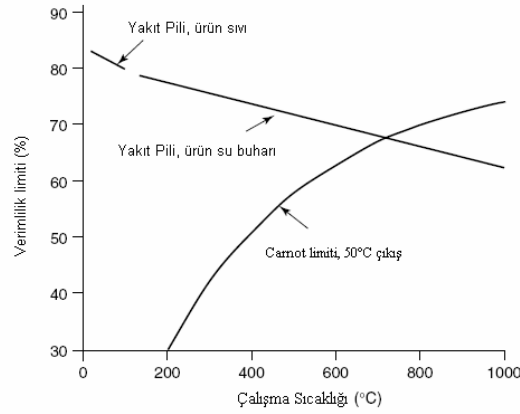
Maksimum verimlilik limiti bazen termodinamik verimlilik olarak bilinir. Tablo 3.2’de bir hidrojen yakıt pili için ÜİD’ne bağlı olarak verimlilik limit değerlerini verilmektedir. Ayrıca Denklem 4.1 ile elde edilen maksimum gerilim değeri de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Yakıt Pilleri için $\Delta \bar{g}_f$, maksimum gerilim ve verimlilik limiti (ÜİD için)

Su ürünü formu	Sıcaklık (°C)	$\Delta \bar{g}_f$ (kJ mol ⁻¹)	Maksimum Gerilim (V)	Verimlilik Limiti (%)
Sıvı	25	-237,2	1,23	83
Sıvı	80	-228,2	1,18	80
Gaz	100	-225,2	1,17	79
Gaz	200	-220,4	1,14	77
Gaz	400	-210,3	1,09	74
Gaz	600	-199,6	1,04	70
Gaz	800	-188,6	0,98	66
Gaz	1000	-177,4	0,92	62

Şekil 3.4'deki grafik, değerlerin sıcaklıkla nasıl değiştiğini ve bu değerlerin Carnot limiti ile karşılaştırılmasını vermektedir. Burada üç önemli noktaya dikkat edilmelidir:

- Grafik ve tablo her ne kadar düşük sıcaklıklarda daha iyi sonuçlar göstermekte ise de gerilim kayıpları yüksek sıcaklıklarda daha düşüktür. Dolayısıyla pratikte yüksek sıcaklıklarda yakıt pili gerilimi daha yüksektir.
- Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde atık ısı, düşük sıcaklık yakıt pillerine göre daha faydalı ve kullanışlıdır.
- Yakıt pilleri her zaman ısı makinelere nazaran daha yüksek verimlilik limitine sahip değildir.



Şekil 3.4 Yakıt pili verimliliği (Standart basınç altında ÜİD için)

Maksimum mümkün verimlilikteki sıcaklıkla birlikte meydana gelen bu sapma hidrojen yakıt pillerinde tam olarak diğer yakıt pilleri tiplerindeki gibi meydana gelmez. Örneğin, karbon monoksit kullanıldığında;



elde edilen $\Delta \bar{g}_f$ sıcaklıkla oldukça hızlı değişir ve mümkün olan maksimum verim 100 °C de %82 iken, 1.000 °C de %52 ye düşer. Diğer taraftan aşağıdaki reaksiyon için $\Delta \bar{g}_f$ sıcaklıkla oldukça sabit değerlerdedir ve maksimum verimlilikte bir değişim olmamaktadır.



3.4. Verimlilik ve Yakıt Pili Gerilimi

Tablo 3.2 de açıkça görüldüğü gibi yakıt pilinin maksimum gerilimi ile maksimum verimlilik arasında bir bağlantı vardır. Yakıt pilinin çalışma gerilimi, verimliliği ile kolayca

ilişkilendirilebilir. Eğer hidrojen yakıtındaki bütün enerji elektriksel enerjiye dönüşürse, o zaman Denklem 3.8 yardımıyla gerilim aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$E = \frac{-\Delta \bar{h}_f}{2F} \quad (3.19)$$

$$= 1.48 \text{ V (ÜİD için)}$$

$$= 1.25 \text{ V (AİD için)}$$

Bu gerilim değerleri ÜİD veya AİD referans alınarak elde edilebilecek %100 verimli bir sistemin değerleridir. Pilin gerçek verimlilik değeri (η), gerçek gerilim değerinin bu değerlere bölünmesiyle ortaya çıkar. V_C gerçek pil gerilimi olmak üzere,

$$\eta = \frac{V_C}{1.48} \%100 \text{ (ÜİD için)} \quad (3.20)$$

Bununla birlikte pratikte pile beslenen tüm yakıt kullanılamaz. Bir miktar yakıt reaksiyona girmeden pil içinden geçer. Bu nedenle bir “yakıt faydalanma katsayısı” (μ_f) tanımlanır:

$$\mu_f = \frac{\text{Hücrede reaksiyona giren yakıt miktarı}}{\text{Hücreye giren yakıt miktarı}} \quad (3.21)$$

Bu eşitlik yakıt pili akım oranına eşittir. Buna göre yakıt pili verimi şöyle hesaplanır:

$$\eta = \mu_f \frac{V_C}{1.48} 100\% \quad (3.22)$$

Eğer AİD ile bağlantılı bir değer hesaplanacak ise, 1.48 sabit değeri yerine 1.25 kullanılır. μ_f için iyi bir yaklaşım değeri 0.95’dir. Bu değer sayesinde yakıt pili verimi basitçe geriliminin ölçülmesiyle doğru olarak tahmin edilebilir.

3.5. Basınç ve Gaz Konsantrasyonu Etkisi

3.5.1. Nernst Denklemi

Bir kimyasal reaksiyonda Gibbs serbest enerjisindeki değişim sıcaklıkla farklılaşır. Aynı derecede önemli, fakat daha karmaşık olan, reaktant basıncı ve konsantrasyonu ile Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişimlerdir. Gazların ideal gaz davranışı göstermesi durumunda denklem,

$$\text{(Aktivite) } a = \frac{P}{P^o} \quad (3.23)$$

Burada P gazın kısmi basıncıdır. P⁰ standart basınçtır ve değeri 1 atm'dir. Aktivite kısmi basınç ile orantılıdır. Çözülmüş kimyasallarda aktivite çözeltinin molaritesine bağlıdır. Yakıt pillerinde üretilen su, sıvı ya da buhar formunda olabilir. Buhar formu için,

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^O_{H_2O}} \quad (3.24)$$

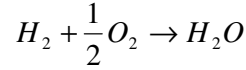
burada $P^O_{H_2O}$ su buharının ilgili sıcaklıkta buharlaşma basıncıdır. Ürün eğer sıvı formda su ise $a_{H_2O} = 1$ yaklaşımı kullanılabilir.

Reaktantların ve ürünün aktivitesi bir reaksiyonun Gibbs serbest enerjisini değiştirebilir. Bu, termodinamik büyüklükler kullanılarak kimyasal reaksiyonda gösterilebilir.

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{g}_f^O - RT \ln \left(\frac{a_J^j \cdot a_K^k}{a_M^m} \right) \quad (3.25)$$

burada $\Delta \bar{g}_f^O$ standart basınç altında oluşumun molar Gibbs serbest enerjisindeki değişimidir.

Hidrojen yakıt pilinde toplam reaksiyon



olduğundan bu durumda denklem,

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{g}_f^O - RT \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (3.26)$$

olur. Eğer reaktantların aktiviteleri artar ise $\Delta \bar{g}_f$ daha negatif hale gelir, daha fazla enerji salınır. Diğer taraftan eğer ürünlerin aktiviteleri artar ise $\Delta \bar{g}_f$ artar dolayısıyla negatifliği azalır ve salınan enerjide azalmış olur. Bu eşitlik Denklem 3.8'de yerine konulursa gerilime etkisi görülür.

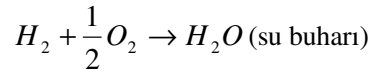
$$E = \frac{-\Delta \bar{g}_f^O}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (3.27)$$

$$= E^O + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (3.28)$$

Burada E⁰ standart basınç altında e.m.k.'dir. Denklem reaktantların aktivitelerinin artmasıyla gerilimin arttığını gösterir.

Denklem 3.28 ve onun aşağıdaki varyasyonları Nernst denklemleri olarak adlandırılır. Bu tür denklemlerden elde edilen e.m.k. Nernst Gerilimi olarak bilinir. Bu verilen sıcaklık ve basınçta bulunan tersinir hücre gerilimidir.

Denklem 3.28 kullanılarak değişik parametrelerin etkileri doğru olarak elde edilebilir. Örneğin, reaksiyonda



Yüksek sıcaklıklarda su buharının ideal gaz gibi davrandığını varsayılır, bu nedenle

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\frac{P_{H_2}}{P^o} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P^o} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{H_2O}}{P^o}} \right) \quad (3.29)$$

Eğer bütün basınçlar bar olarak verilirse, o zaman $P^o = 1$ alınır ve denklem aşağıdaki gibi basitleşir:

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (3.30)$$

Hem anot hem katottaki basınç genelde aynıdır, Bu tasarımı basitleştirmiş olur. Eğer sistem basıncı P ise,

$$P_{H_2} = \alpha P \quad (3.31)$$

$$P_{O_2} = \beta P \quad (3.32)$$

$$P_{H_2O} = \delta P \quad (3.33)$$

burada α , β ve δ H_2 , O_2 , ve H_2O 'nun molar kütlesi ve konsantrasyonuna bağlı sabitlerdir. Bu durumda Denklem 3.30 şöyle değişir.

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta} \cdot P^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.34)$$

$$= E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta} \right) + \frac{RT}{4F} \ln(P) \quad (3.35)$$

3.30 ve 3.35 denklemleri Nernst denklemleri formlarıdır. Bu denklemler, farklı yakıt pili tasarımı ve çalışmaları için teorik birçok değişkeni sağlamaktadır.

3.5.2. Hidrojenin Kısmi Basıncı

Hidrojen, yakıt piline saf olarak ya da bir gaz karışımının parçası olarak sağlanabilir. Hidrojen basıncı terimi Denklem 3.30'da ayrı bir terim olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln(P_{H_2}) \quad (3.36)$$

Hidrojenin kısmi basıncı P_1 den P_2 ye bar olarak değişirse ve P_{O_2} ve P_{H_2O} değişmeden kalırsa, o zaman gerilimdeki değişim Denklem 3.38'deki gibi gerçekleşir.

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln(P_2) - \frac{RT}{2F} \ln(P_1) \quad (3.37)$$

$$= \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (3.38)$$

3.6. Yakıt ve Oksidant Faydalanımı

Yakıt pili içerisinde hava geçerken oksijen kullanılır ve böylece yakıtın kısmi basıncı sürekli olarak azalır. Çünkü yakıt kullanıldıkça oranı düşer ve reaksiyon ürünleri artar. Denklem 3.35 alınırsa, görülür ki α ve β azalırken δ artar. Tüm bu değişimler Denklem 3.35'deki terimi aşağıdaki hale getirir ve dolayısıyla e.m.k. düşer.

$$\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta} \right) \quad (3.39)$$

Elektrotlar üzerindeki bipolar tabakaların düşük direnci nedeniyle, bir hücrenin farklı noktalarında değişik gerilimlerin olması gerçekte pek mümkün değildir, dolayısıyla akım değişiklik gösterir. Akım yoğunluğu çıkışta, yani yakıt konsantrasyonunun düşük olduğu yerde en azdır.

Yüksek sistem verimliliği için yakıt kullanımının mümkün olabildiğince yüksek olması gerekir. Fakat bu denklem göstermektedir ki pil gerilimi ve dolayısıyla pil verimi yüksek faydalanımla düşer. Bu yüzden görünen, yakıt ve oksijen kullanımında özellikle yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında çok dikkatli bir ayarlamaya ihtiyaç olduğudur. Faydalanımın seçimi sistem tasarımında önemli bir noktadır ve bu, özellikle işlenmiş yakıt kullanılıyorsa çok daha önemli olmaktadır.

3.7. Sistem Basıncı

Denklem 3.35 formundaki Nernst denklemi bize yakıt pili geriliminin sistem basıncıyla aşağıdaki terime bağlı olarak arttığını gösterir.

$$\frac{RT}{4F} \ln(P)$$

Dolayısıyla, P_1 den P_2 ye basınç değişimi olduğunda gerilim değişimi de olacaktır.

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (3.40)$$

1000 °C sıcaklıkta çalışan bir KOYP için şu şekilde verilir:

$$\Delta V = 0.027 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (3.41)$$

Bu kabuller yüksek sıcaklık yakıt pilleri için elde edilen sonuçlarla [6, 7] uyumaktadır. Fakat daha düşük sıcaklıklarda çalışan diğer yakıt pilleri için kabuller o kadar iyi değildir. Örneğin, 200 °C de çalışan bir fosforik asit yakıt piline sistem basıncının yapacağı etki,

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 0.010 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (3.42)$$

olur. Halbuki rapor edilen sonuçlar [6] bu denkleme şöyle bir düzeltme getirir;

$$\Delta V = 0.063 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (3.43)$$

Diğer bir değişle düşük sıcaklıklarda sistem basıncındaki artışın faydaları Nernst denklemlerinin öngördüğünden çok daha fazladır. Bunun nedeni yüksek sıcaklık yakıt pillerinin dışında basıncın artışı elektrottaki ve de özellikle katottaki kayıpları azaltır.

Benzer şekilde bir etki, hava yerine oksijen kullanıldığında da meydana gelmektedir. Bu etkili değişiklik Denklem 3.35’de β ’nın değerini 0.21 den 1 e çıkarır. β Denklem 3.35’de ayrı olarak yazılırsa,

$$E = E^o + \frac{RT}{4F} \ln(\beta) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{\alpha}{\delta}\right) + \frac{RT}{4F} \ln(P) \quad (3.44)$$

β ’nın değerindeki bu değişiklik için, diğer tüm faktörler sabit kalarak;

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{1}{0.21}\right) \quad (3.45)$$

elde edilir. 80 °C de çalışan bir proton değiştiren membranlı yakıt pili için bu denklemin sonucu

$$\Delta V = 0.012 \text{ V}$$

Gerçekte deneysel sonuçlarla 0.05 V gibi daha yüksek bir değer verilmektedir [8]. Bu aynı zamanda oksijen kullanıldığında katodun artan performansı ile buradaki gerilim düşümlerinin azalmasından kaynaklanır.

3.8. Gerilim Düşümüne Neden Olan Yakıt Pili Tersinmezlikleri

Şekil 3.1 ve 3.2 gerilim/akım yoğunluğu grafikleri arasındaki karakteristik şekilleri dört ana tersinmezlikten kaynaklanmaktadır.

1. Aktivasyon kayıpları: Elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların yavaşlığından kaynaklanır. Üretilen gerilimin bir kısmı elektrottan elektron transfer edilirken ya da elektroda elektron transfer eden kimyasal reaksiyonlar sürerken kaybolur.
2. Yakıt geçişi ve iç akımlar: Bu enerji kayıpları elektrolitin içinden geçen ve kullanılmayan yakıttan ve kısmen de elektrolitin iletiminden kaynaklanır. Elektrolit hücrede sadece iyonları taşımalıdır. Bununla birlikte bir miktar yakıt difüzyonu ve elektron geçişi her zaman için olabilmektedir. Bu, düşük sıcaklık yakıt pilleri üzerinde, açık devre geriliminde bariz bir etkiye sahiptir.
3. Omik kayıplar: Bu gerilim düşümü iyonların elektrolit içinden geçişinde olduğu gibi, elektrot materyaller ve çeşitli ara bağlantılar içinden elektronların akışına karşı gösterilen dirençle oluşur. Bu kayıp temelde akım yoğunluğu ile lineer orantılı olup, omik kayıp ya da direnç kaybı olarak adlandırılır.
4. Kütle taşınımı ya da konsantrasyon kayıpları: Yakıt kullanılırken elektrotların yüzeyindeki reaktantların konsantrasyonlarının değişmesinden kaynaklanır. Konsantrasyon, gerilimi etkiler; bu nedenle bu tür kayıplar konsantrasyon kaybı olarak adlandırılır. Konsantrasyondaki azalma elektrot yüzeyine yeterli reaktantın taşınamaması hatasının bir sonucu olduğundan, bu tip kayıplar kütle taşınımı kaybı olarak da adlandırılır. Bu kayıplar üçüncü bir isme daha sahiptir: “Nernstian”. Bunun nedeni konsantrasyonla bağlantısından kaynaklıdır ve konsantrasyon etkisi Nernst denklemiyle modellenmektedir.

3.8.1 Aktivasyon Kayıpları

Düşük ve orta sıcaklık yakıt pillerinde aktivasyon aşırı gerilimi en önemli tersinmezlik olup, özellikle katotta meydana gelmekte ve gerilim düşümüne neden olmaktadır. Aktivasyon aşırı gerilimi hidrojen haricinde metanol gibi yakıt kullanan pillerde önemlidir. Yüksek sıcaklık ve basınçlarda aktivasyon aşırı gerilimi daha az önem taşır.

Gerilim düşümünün değeri akım yoğunluğu i 'ye bağlı olarak aşağıdaki denklemle hesaplanabilir.

$$\Delta V_{act} = A \ln \left(\frac{j}{b} \right) \quad (3.46)$$

Burada A ve b elektrot ve hücre şartlarına bağlı olan sabitlerdir.

Aktivasyon aşırı geriliminin azaltılmasında değişim akım yoğunluğu j_0 (b) değeri çok önemli bir faktördür. Bu nedenle yakıt pili performansını arttırmada önemli bir faktör j_0 değerinin özellikle de katotta arttırılmasıdır. Bu aşağıdaki yollarla yapılabilir.

- Hücre sıcaklığını arttırma. Bu tamamıyla Şekil 3.1 ve 3.2 de gösterilen düşük ya da yüksek sıcaklık yakıt pilleri akım/gerilim yoğunluğunun farklı grafik şekillerini açıklamaktadır. Düşük sıcaklık yakıt pili için katotta i_0 yaklaşık 0.1 mA cm^{-2} . Halbuki tipik 800°C yakıt pilinde bu değer 100 katı gelişimle yaklaşık 10 mA cm^{-2} 'dir.
- Daha etkili katalizörler kullanma.
- Elektrotların pürüzlülüğünün arttırılması. Bu, gerçek yüzey alanını arttıracak ve böylece i_0 artacaktır.
- Reaktant konsantrasyonunu arttırma, örneğin hava yerine saf oksijen kullanma. Bu şekilde katalizör bölgeler reaktantlar tarafından daha etkin olarak kaplanır.
- Basıncı arttırma. Basınç artışı aynı zamanda tersinir açık devre gerilimini arttırarak ikinci bir fayda sağlamış olur.

j_0 değerinin artması birçok akım değerinde hücre geriliminin sabit miktarda artması etkisine sahiptir.

3.8.2. Yakıt Geçişi ve İç Akımlar

Bir yakıt pili elektroliti iyon geçirgenliği özelliklerine göre seçilmesine rağmen, her zaman için çok küçük miktarlarda elektron iletkenliğini destekleyebilmektedir. Bu durum yarı iletkenlerdeki azınlık taşıyıcısı iletimine benzemektedir. Muhtemelen pratik bir yakıt pilinde en önemli durum yakıtın bir kısmının anotta elektrolitin içinden geçerek katoda gelmesidir. Burada katalizör nedeniyle hücreden akım üretmeden direk oksijenle reaksiyona girer. Bu iş görmeden elektrolitten geçerek göç eden küçük miktar yakıt geçişi olarak bilinir.

Bu etkiler, yani yakıt geçişi ve iç akımlar, aslında eşittir. Bir molekül hidrojenin karşıya geçerek reaksiyona girmesiyle iki elektron boşa harcanır. Anottan elektrolitin elektronları iletilmesiyle iki elektronun katoda geçişi ile boşa harcanan elektron sayısına eşittir. Eğer yakıt pilindeki büyük kayıplar elektronların katot ara yüzüne transferinden kaynaklı ise (hidrojen yakıt pillerindeki durum) o zaman yakıt pilinde bu pil gerilimi üstünde iki olayın etkisi aynıdır.

Yakıt ve elektronların akışı küçüktür, genelde yalnızca birkaç mA cm^{-2} 'ye eşittir. Bununla birlikte düşük sıcaklık yakıt pillerinde bu durum, açık devrede gözlenebilir bir gerilim düşümüne neden olur. Düşük sıcaklık yakıt pillerinde (PDMYP gibi) eğer oksijen yerine hava ile çevre basıncında çalışılıyorsa gerilim tersinir gerilim değeri 1.229 V 'dan en az 0.2 V gibi daha düşük bir değerde olur.

Eğer sadece katotta aktivasyon aşırı geriliminden kaynaklanan gerilim düşümü olan bir yakıt pili göz önüne alınırsa, o zaman gerilim Denklem 3.47’de olduğu gibi olacaktır.

$$V = E - A \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (3.47)$$

Söz konusu sorun için iyi bir örnek hava kullanan bir PDMYP’nde normal basınçta (1 atm) 30 °C de denklemdeki sabitler için uygun değerler aşağıdaki gibidir.

$$E = 1.2 \text{ V} \quad A = 0.06 \text{ V} \quad \text{ve} \quad j_0 = 0.04 \text{ mA cm}^{-2}$$

Düşük akım yoğunlukları için gerilim değerleri Tablo 3.3’de verilmiştir. Bu tablo göstermektedir ki, yakıt geçişi ve/veya iç akımda örneğin elektrolitin nemliliği gibi sebeplerden oluşacak küçük değişimler açık devre geriliminde büyük değişimlere yol açabilmektedir.

İç akım yoğunluğu 1 mA cm⁻² olduğunda açık devre gerilimi 0.97 V olmaktadır. Bu değer, teorik açık devre geriliminden 0.2 V (ya da %20) düşüktür.

Tablo 3.3Düşük akım yoğunluklarında hücre gerilimi

Akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	Gerilim (V)
0	1.2
0.25	1.05
0.5	1.01
1.0	0.97
2.0	0.92
3.0	0.90
4.0	0.88
5.0	0.87
6.0	0.86
7.0	0.85
8.0	0.84
9.0	0.83

Açık devrede yakıtın karşıya geçişi ve iç akımlar eşitliği bir yaklaşımdır. Fakat hidrojen yakıt pillerinde katot aktivasyonu aşırı geriliminin baskın olduğu durumlarda oldukça doğru sonuçlar verir.

Yakıt geçişi ve iç akım ölçümü pek kolay bir işlem değildir (devreye bir ampermetre bağlayamazsınız). Bunu ölçmenin bir yolu açık devrede reaktant gazların tüketimini ölçmektir. Tek hücreler ve küçük yığınlar için çok düşük oranlarda gaz kullanımından dolayı normal gaz akışı ölçüm cihazlarıyla ölçüm yapılamaz. Örneğin 10 cm² alana sahip bir küçük PDMYP normal basınç ve sıcaklıkta açık devre hidrojen tüketimi 0.0034 cm³ s⁻¹’dir (ticari bir yakıt pilinden yapılan ölçüm). Avogadro kanunundan bilindiği gibi standart sıcaklık ve basınçta

herhangi bir gazın bir molunun hacmi $2.43 \times 10^4 \text{ cm}^3$ 'dir. Bu yüzden gaz kullanımı $1.40 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$ olur.

Tek bir yakıt pilinde ($n=1$) hidrojen yakıtı kullanım oranı akım ile bağlantılı olarak verilir.

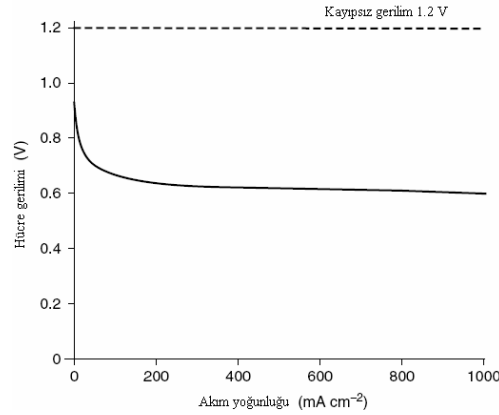
$$\text{Gaz kullanımı} = \frac{I}{2F} \text{ mol s}^{-1}$$

$$I = \text{Gaz kullanımı} \times 2F \quad (3.48)$$

Bu nedenle bu durumda bir I akımına tekabül eden kayıplar $1.40 \times 10^{-7} \times 2 \times 9.65 \times 10^4 = 27 \text{ mA}$ olur. Pil alanı 10 cm^2 olduğundan, akım yoğunluğu değeri 2.7 mA cm^{-2} olur. Bu akım yoğunluğu yakıt geçişi ve gerçek iç akım yoğunluğu eşitliğinin toplamını verir.

Eğer j_n iç akım yoğunluğu ise, o zaman hücre gerilimi için kullanılan Denklem 3.47, şu şekilde düzenlenebilir:

$$V = E - A \ln \left(\frac{j + j_n}{j_0} \right) \quad (3.49)$$



Şekil 3.5 Sadece aktivasyon ve yakıt geçişi/iç akım kayıplarıyla modellenmiş yakıt pili gerilimi

Bir düşük sıcaklık yakıt pili için tipik $E=1.2 \text{ V}$, $A=0.06 \text{ V}$, $j_0=0.04 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $j_n=3 \text{ mA cm}^{-2}$ değerleri kullanılırsa, gerilime karşı akım yoğunluğu grafiği Şekil 3.5 deki gibi elde edilir. Bu grafiğin Şekil 3.1'e benzer bir grafik olduğu görülmektedir.

Bu iç akımın önemi, yüksek sıcaklık yakıt pillerinde çok daha azdır. Çünkü değişim akım yoğunluğu j_0 oldukça büyüktür. Bu nedenle gerilimdeki ilk düşüş sıfıra çok yakın bir değerdir.

Sonuç olarak; iç akım ve/veya hidrojenin elektrolitin içinden difüzyonu bir yakıt pili için çalışma verimliliği açısından büyük önem ifade etmez. Bununla birlikte düşük sıcaklık yakıt pillerinde, açık devre gerilimi üzerinde oldukça etkilidir.

3.8.3 Omik Kayıplar

Elektrotların elektriksel direnci ve iyonların elektrolitten akış direncinden kaynaklanan kayıpların anlaşılması ve modellenmesi kolaydır.

$$V = IR \quad (3.50)$$

Yakıt pillerinin çoğunda direncin ana etkeni elektrolittir, yine de hücre ara bağlantıları ile bipolar tabakalar da önemli olabilmektedir.

Bu kayıp da diğer gerilim kaybı denklemleri ile uyumlu olabilmesi için eşitlik akım yoğunluğu terimi ile açıklanacaktır. Bunun için direncin, pilin 1 cm^2 'si ile ilgili olduğunu gösteren r sembolü kullanılır. O zaman gerilim düşümü denklemi şöyle ifade edilir:

$$\Delta V_{ohm} = jr \quad (3.51)$$

Burada j , akım yoğunluğu olup, mA.cm^{-2} olarak verilirse; o zaman r , $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ olarak verilir.

Bazı teknikleri kullanarak bu Omik gerilim kayıplarının tüm yakıt pili tiplerinde özellikle katı oksit yakıt pili kullanımında önemli olduğunu göstermek mümkündür. İç direncin azaltılma yöntemleri aşağıda verilmiştir.

- Elektrotları mümkün olan en üst iletkenlikte kullanmak.
- Bipolar tabaka veya ara bağlantılarda iyi tasarlanmış uygun materyalleri kullanmak.
- Elektroliti mümkün olduğunca ince imal etmek.

İnce elektrolit üretimi genelde zordur. Çünkü elektrolitler bazen elektrotların imal edildikleri materyaller üstüne destek olabilmeleri için oldukça kalın üretilirler. Ya da elektrolitin akış dolaşımı için yeterince geniş imal edilirler. Her iki durumda da elektrolit kesinlikle bir elektrodun diğerine kısa devre olmasını önleyecek kalınlıkta olmalıdır.

3.8.4. Kütle Taşınımı ya da Konsantrasyon Kayıpları

Bir yakıt pili katoduna oksijen, hava formunda sağlanırsa o zaman yakıt pili çalışma süreci boyunca elektrot bölgesinde oksijen tüketildikçe, oksijen konsantrasyonunda azalma olacaktır. Konsantrasyondaki bu değişim oksijenin kısmi basıncında da azalmaya neden olur. Konsantrasyondaki bu değişimin boyutu yakıt pilinden elde edilen akıma, katodun çevresindeki havanın ne kadar iyi sirküle edilebildiği gibi fiziksel faktörlere ve tüketilen oksijenin yerinin ne kadar hızlı doldurulabildiğine bağlıdır.

Benzer şekilde eğer yakıt pili anodu hidrojen ile besleniyor ise, yakıt pilinden çekilen akımın sonucu olarak hidrojen tüketildikçe, basınçta küçük düşüş olur. Basıncıdaki bu düşüş kanal ve tüplere sağlanan hidrojen akışından meydana gelir ve bu akış, akışkan direnci

nedeniyle basınç düşüşiyle sonuçlanır. Basıntaki bu azalma, yakıt pilinde akıma (ve böylece H₂ tüketimine) ve hidrojen sağlama sisteminin fiziksel özelliklerine bağlıdır.

Her iki durumda gaz basıncındaki azalma, gerilimde bir düşüşiyle sonuçlanır. Denklem 3.38’de görülen, sadece hidrojen basıncındaki değışim nedeniyle gerilimde meydana gelen değışimdir.

Akım yoğunluğunun sıfır olduğu basınç P₁ olsun ve akım yoğunluğu j₁’de basıncın lineer olarak sıfıra kadar düştüğü varsayılın. O zaman herhangi bir j akım yoğunluğu değeriinde P₂ basıncı aşağıdaki formül ile verilir.

$$P_2 = P_1 \left(1 - \frac{j}{j_1} \right) \quad (3.52)$$

Eğer bu değeri; Denklem 3.38’de yerine konulursa,

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_1} \right) \quad (3.53)$$

elde edilir. Buradaki RT/2F terimi, farklı reaktantlar için değışecektir. Örneğin oksijen için bu terim RT/4F olacaktır. Genel olarak konsantrasyon veya kütle transferi kayıpları aşağıdaki denklem ile verilebilir.

$$\Delta V_{trans} = -B \ln \left(1 - \frac{j}{j_1} \right) \quad (3.54)$$

Burada B yakıt pili ve çalışma durumuna bağlı olan bir sabittir. Örnek olarak eğer B 0.05 V ve j₁ 1000 mA cm⁻² değeriine ayarlanırsa o zaman Şekil 3.1 ve 3.2’ye oldukça uygun eğriler meydana gelecektir. Bununla birlikte bu teorik yaklaşımın özellikle saf oksijen yerine hava kullanılması durumunda zayıflıkları vardır. Düşük sıcaklık yakıt pillerinde ve yakıt olarak karbon dioksit gibi hidrojenin diğeri gazlarla karışım halinde olduğu durumlarda da sorunlar bulunmaktadır.

Teorik olarak temeli olmayıp tamamen deneysel olan bir diğeri yaklaşım son zamanlarda daha fazla kabul görmektedir. Bu yaklaşım çok daha uygun sonuçlar veren bir denklem ortaya çıkarmıştır [1, 9].

$$\Delta V_{trans} = m \exp(ni) \quad (3.55)$$

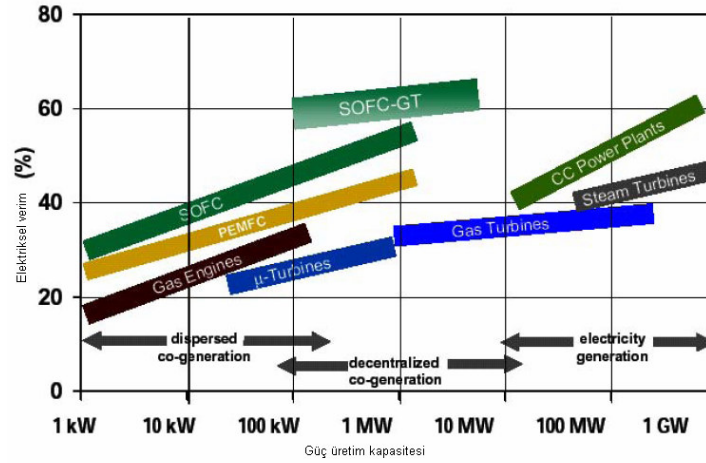
denklemini ile ifade edilen bu denklemde, m ve n sabitlerinin uygun seçilmesi halinde, deneysel sonuçlarla çok iyi uyum göstermektedir. m değeri tipik olarak 3×10⁻⁵ V ve n yaklaşık 8×10⁻³ cm² mA⁻¹’dir. Denklem 3.54 ve 3.55 oldukça farklı görünmelerine rağmen, eğer sabitler dikkatli seçilirse benzer sonuçlar vereceklerdir. Bununla birlikte Denklem 3.55, ölçülen değeriilere daha uygun sonuçlar üretmektedir.

Kütle taşınımı veya konsantrasyon aşırı gerilimi özellikle hidrojenin bir yakıt işleyiciden sağlandığı durumlarda önemlidir. Çünkü hidrojenin sağlanma oranındaki artış talebine cevap verme aynı oranda hızlı olamamaktadır. Eğer sağlanan hava iyi sirküle edilemezse diğer bir önemli durum katotta ortaya çıkar. Bu özel bir problem olup, oksijenin tüketilmesinin ardından, kalan nitrojenin yüksek akım yoğunluklarında kütle taşınımı problemine yol açmasıdır (etkin olarak oksijen sağlanmasını engellemektedir). Proton değişiren membranlı yakıt pilinde suyun uzaklaştırılması da kütle taşınımı ya da konsantrasyon aşırı gerilim nedeni olabilmektedir.

4. YAKIT PİLLİ HİBRİT SİSTEMLER

4.1. Genel Bilgi

Bir hibrit güç sistemi çalışma karakteristiklerini en iyi şekilde kullanmak ve tek bir güç kaynağından elde edilebileceğinden daha fazla verim elde etmek için iki ya da daha fazla güç üretim teknolojisinin birleştirilmesiyle oluşur. Hibrit yakıt pili sistemleri yakıt pili sisteminin başka bir güç üretim teknolojisi ile birleştirilmesidir. Şekil 4.1 de çeşitli güç üretim teknolojileri için verimlilik sınırları ve güç değerleri verilmiştir. Yakıt pili ile başka güç üretim sisteminin birleşimi toplam çevrim verimliliğini artırırken kW başına emisyonu azaltmaktadır. Aynı zamanda yakıt pilleri yedek güç uygulamaları ve enerji depolanması için rüzgar santralleri ve solar enerji sistemleri ile birlikte kullanılmaktadırlar. Özellikle bu santrallerden elde edilen elektrik enerjisinin ihtiyaç fazlası kısmı bir elektroliz sisteminde kullanıldığında elde edilen saf hidrojen PDMYP sistemlerinin kullanımını cazip hale getirmektedir. Düşük emisyon ile yüksek verimliliğin elde edilmesi hibrit sistemleri geleceğin gelişmiş güç üretimi sistemi seçeneği yapacaktır. Bu sistemler sabit güç santrallerinin yanı sıra taşıma sistemlerine de uygulanmaktadır.



Şekil 4.1 Çeşitli güç üretim teknolojilerinin verimlilikleri

PDM yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda çalışır (100 °C den daha düşük), bu günümüz otomotiv uygulamalarında bu pilleri sıcaklık açısından uyumlu yapar ve hızlı başlatmaya olanak verir. Bununla birlikte çevre şartlarına göre düşük sıcaklıktaki bu değişim atık ısının düşük olmasına neden olur ve büyük ısı eşanjörü sistemlerine ihtiyaç duyulur. Katı oksit yakıt pilleri oldukça yüksek çalışma sıcaklıklarına (500-1000 °C) sahiptirler. Bunun sonucu olarak katışık

yakıtlarla (örneğin kömürün gazlaştırılmasıyla elde edilen) çalışabilirler. Hem PDMYP hem de KOYP için güç yoğunluğu normal çalışma şartlarında 500 mW/cm^2 civarındadır. KOYP sistemi yakıt işleme sistemleri PDMYP yakıt işleme sistemlerine göre daha basittir. Bunun nedeni KOYP'nin, CO'ı hidrojen ile birlikte yakıt olarak kullanabilmesidir. Ayrıca KOYP sistemi doğal gaz gibi yakıt karışımlarına yüksek tolerans gösterebilmektedir. Aynı zamanda KOYP'de yakıt işleyici sistemi ve yakıt pili çalışma sıcaklıkları uyum göstermektedirler, halbuki PDM yakıt pili çalışma sıcaklığı $80-100^\circ\text{C}$ civarında iken yakıt işleyici sisteminin çalışma sıcaklığı $900-1000^\circ\text{C}$ civarındadır. Yan ürün sıvı sudan ziyade su buharıdır. KOYP değerli metallere katalizör olarak ihtiyaç duymaz. Nispeten basit tasarımı (katı elektrolit ve yakıt çok yönlülüğü nedeniyle) çalışma sıcaklığına ulaşması için gereken önemli süre ve elektrik ihtiyacı değişimlerine verdiği cevap ile birleşince KOYP sistemleri büyük sabit güç uygulamaları için uygun olmaktadır. KOYP için start süresi 20-30 dakika arasındadır. Bir PDM yakıt pilinde bu süre bir dakikanın altındadır. Bu nedenle KOYP tahrik sistemleri için uygun değildir. Fakat yardımcı güç uygulamalarında KOYP yol verme süresi önemli bir sorun oluşturmamaktadır [13].

Hücrelerden çıkan yüksek sıcaklıktaki gazlar büyük miktarda ısı enerji taşır. Birçok durumda bu ısı enerjisi ile türbinler sürülerek daha fazla elektrik enerjisi elde edilmektedir. Yakıt pili ve “ısı makine” kombinasyonu ile erişilmesi güç verim değerleri elde edilebilmektedir. Böyle bir sistemde her bir makine diğerinin pratik problemlerini azaltmaktadır.

Bu çalışmada aşağıdaki hibrit sistemler ele alınmıştır.

- KOYP - Gaz Türbini Hibrit Sistemi
- KOYP - Termo Fotovoltaik Hibrit Sistem
- PDMYP - Rüzgar Gücü Hibrit Sistemi
- PDMYP - Solar Güç Hibrit Sistem
- PDMYP-Solar Güç-Rüzgar Gücü Hibrit Sistemi
- KOYP-PDMYP Hibrit Sistemi
- EKYP-Mikro Gaz Türbin Hibrit Sistemi

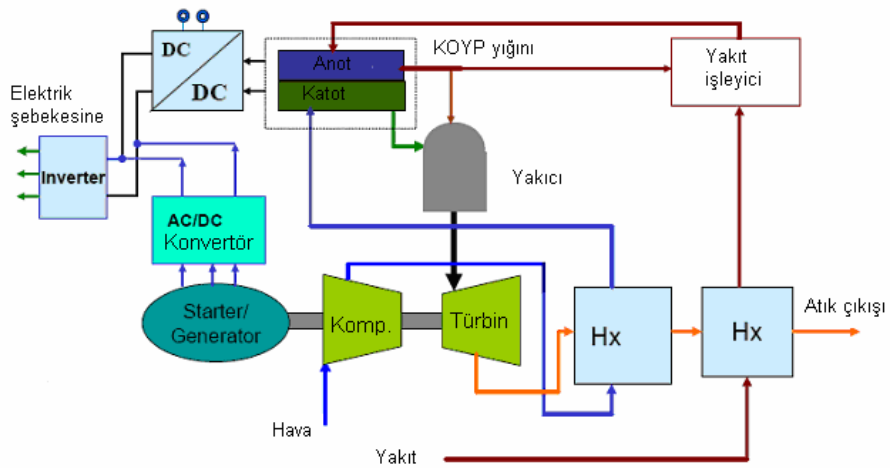
4.2. KOYP-Gaz Türbini Hibrit Sistemi

Yakıt pili-gaz türbini hibrit sistemi, sabit güç üretimi uygulamalarında kullanılırlar. Bunlar, ticari uçaklarda tüm elektrikli yükler için güç sağlamak ve trenlerde tüm yardımcı güç ihtiyacını karşılamak için araştırma konusudur[14]. KOYP sisteminin çıkış sıcaklığı 1000°C 'ye kadar yükselebildiğinden ısı ve basınç farkı ek ısıya gerek olmadan bir türbini sürmek ve daha fazla enerji üretmek için kullanılabilir. Yüksek sıcaklık yakıt pili ve bir mikrotürbin birleşimi

enerji endüstrisinde çeşitli kollara sahiptir. Yakıt pili/mikro-türbin güç üretim sistemleri, dağıtım sistemi için başarılı gelişimi ve ticarileştirilebilmesi için aşağıdaki şartları sağlamalıdır.

- Diğer fosil yakıt sistemleriyle karşılaştırıldığında oldukça yüksek verimlilik,
- Oldukça düşük emisyon oranı,
- Ölçeklenebilirlik,
- Yakıt esnekliği ,
- Çevre dostu enerji sistemleri ile kullanım esnekliği

Şekil 4.2’de bir yakıt pili/gaz türbini sistemi görülmektedir. Çevredeki hava bir kompresör vasıtasıyla çekilmekte ve yaklaşık 300-400 kPa (3-4 atm) kadar basınç altında tutulmaktadır. Sıkıştırılmış hava bir ısı eşanjörü vasıtasıyla gaz türbini çıkışı kullanılarak ısıtılır. KOYP’nden katot havası ve anottan kullanılmayan yakıt, çıkışın sıcaklığını gaz türbinin ihtiyaç sıcaklığı olan 1200 °C sıcaklığına çıkarabilmek için yakılır. Kompresör çıkışı ısıtıldıktan sonra türbin çıkışı (egzoz) yakıt işleyiciye giden yakıtı ısıtmak için de kullanılabilir. Türbin, generatörü döndürür ve üç faz a.a. elektrik üretilir. Bu a.a. güç önce güç elektroniği sistemi kullanılarak yakıt pili çıkışı ile birleştirilir. D.A. şebekeye verilmeden önce alternatif güce çevrilir. Gaz türbini ve KOYP birbiri ile sıkıca birleştirilmiştir. Sistemin yüksek basınç altında çalıştırılması verilen çevrim için yüksek güç ve verimlilik sağlar. Basıncılı KOYP sisteminin kullanımı gaz türbini ile optimum entegrasyona yol açar. Gaz türbini KOYP için basınçlı hava sağlar. Normal çalışma şartları boyunca gaz türbini ünitesi için ek yakıt ya da havaya ihtiyaç duyulmaz. Sistem modeline bağlı olarak 500 kW çıkışı olan tipik bir yakıt pili-gaz türbini hibrit sisteminden elde edilen değerler Tablo 4.1’de gösterilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi türbinin yakıt pili ile birleşimi daha yüksek verimle sonuçlanmaktadır.

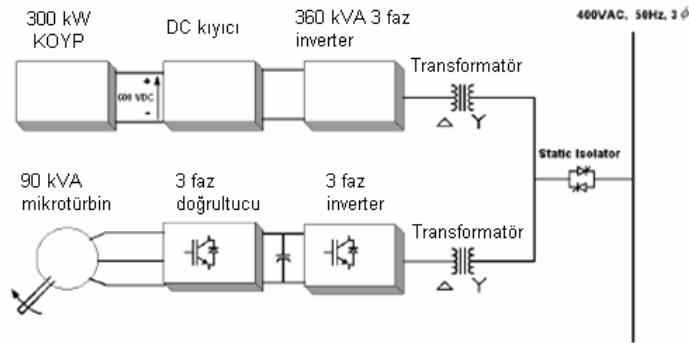


Şekil 4.2 KOYP/gaz türbini hibrit sistemi

Tablo 4.1 500 kW güce sahip hibrit KOYP-gaz türbini sistemi parametreleri

Yığın ve Yakıt İşleme	Değerler	Kompresör ve Türbin	Değerler
Yığın gücü (kW)	410	Kompresör giriş sıcaklığı (°C)	15
Yığın alanı (cm ²)	300,000	Kompresör çıkış sıcaklığı (°C)	165.93
Yığın güç yoğunluğu (cm ²)	1.38	Kompresör giriş basıncı (kPa)	101.23
Yığın gerilimi (V)	0.76	Kompresör çıkış basıncı (kPa)	323
Yığın sıcaklığı (°C)	800	Kompresör basınç oranı	3.19
Yığın basıncı (atm)	3.08	Kompresör boyunca Kütle akışı (g/s)	545.72
Yığın elektriksel verimi (%)	52.1	Kompresör gücü (kW)	82.77
Hava faydalanımı (%)	35	Türbin giriş sıcaklığı (°C)	1200
Yakıt faydalanımı (%)	67.95	Türbin çıkış sıcaklığı (°C)	930.72
Yakıt işleyici sıcaklığı (°C)	750	Türbin giriş basıncı (kPa)	288.9
Yakıt akışı (g/s)	18.79	Türbin çıkış basıncı (kPa)	107.39
		Türbin genleşme oranı	2.69
		Türbin boyunca kütle akışı (g/s)	567.66
Yığın gücü+ Generatör gücü (kW)	500	Türbin gücü (kW)	187.47
Toplam sistem verimi (%)	60.3	Generatör gücü (mevcut) (kW)	90

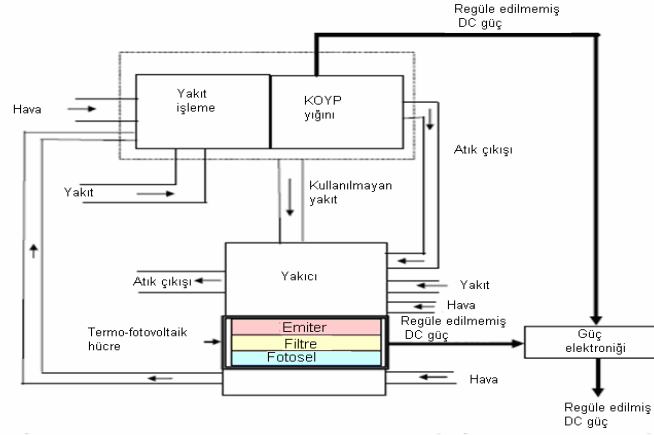
KOYP d.a. çıkışı ve türbin generatörün sisteminin a.a. çıkışı Şekil 4.3 de gösterildiği gibi a.a. tarafta da birleştirilebilir [13]. Siemens Westinghouse topolojisinde 3 adet 100 kW, 200 V KOYP yığını seri halde 300 kW ve 600 V üretmek üzere seri bağlıdır. D.a.-d.a. konvertör, d.a. linki yaklaşık 750 V değerine regüle eder. Generatör ve yakıt pili tarafındaki a.a. çıkışlar üç faz transformatörlerin sekonderinde birleştirilmişlerdir.

**Şekil 4.3** Hibrit yakıt pili/türbin sistemi elektriksel diyagramı

4.3. KOYP-Termo Fotovoltaik Hibrit Sistemi

Malzeme ve fabrikasyon teknolojilerindeki gelişmeler ile birlikte termo-elektrik ve termo-fotovoltaik (Thermo-Photovoltaic) aygıtları elektrik üretiminde oldukça dikkat çekmeye

başlamıştır. Bu cihazlar termal ya da atık ısı enerjisini elektrığe dönüştürür. Hibrit KOYP-termal sistem KOYP atık çıkışı gereklı elektromanyetik radyasyonu üretmek için termal bir kaynak olarak kullanabilir. Bir TPV de ısıtılmış emitör elektromanyetik radyasyon üretir. Seçici bir filtre fotosellerin bant genişliğinin üzerindeki foton enerjisi ile radyasyonu iletir ve daha düşük enerji radyasyonunu emitöre geri kazanım için yansıtır. Anlık ışımaya bağılı olarak güç fotovoltaiik piller tarafından üretilir. TPV ünitesinin gücüne bağılı olarak KOYP ve TPV d.a. gücü, istenilen a.a. gücü üretmek üzere güç elektroniğı ünitesinde birleştirilir. Isı kaynağı kabul edilebilir çevrim verimliliğı için yaklaşık 1200-1700 °C civarında bir sıcaklığa sahip olmalıdır. TPV sistemleri yerine yakıt pili hibrit sistemlerinde başka tiplerde termal-elektrik çevrim cihazlarının kullanılması da mümkündür. Tipik bir KOYP-Termovoltaiik hibrit sistemi Şekil 4.4’de gösterilmektedir.



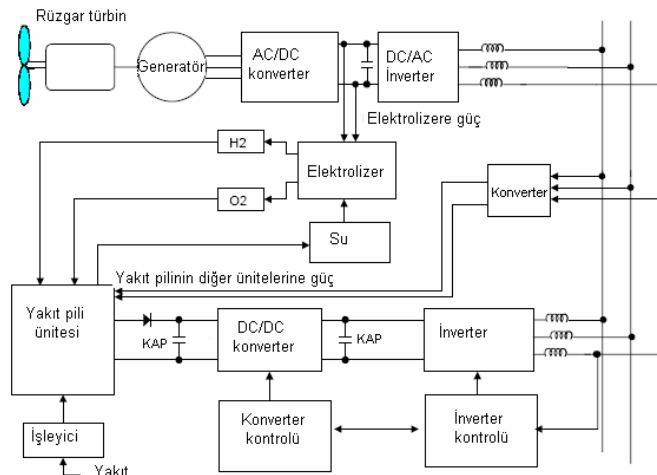
Şekil 4.4 KOYP/termo-fotovoltaiik hibrit sistem

TPV çalışması için KOYP’nden gelen atık gazlar sıcaklığını gerekli sıcaklığa yükseltmek üzere bir yakıcının içerisinde geçirilir. Bu TPV termal kaynağı için yakıt gereksinimini azaltacaktır. KOYP bir kez çalışmaya başladığında KOYP ünitesinde kullanılmayan yakıt ünitenin çıkışını daha fazla ısıtmak için kullanılabilir. Güce bağılı olarak TPV’nin yakma ünitesine gelen harici yakıtı tamamen kesmek mümkündür. TPV ünitesi, KOYP ünitesinin yardımcı yüklerinin elektrik gücünü sağlamak için kullanılır ve aynı zamanda KOYP’nin start sürecinde tüm kritik yüklerin gücünü sağlar. Eğer KOYP ünitesi %45 ve termoelektrik sistem %15 verimde ise ve atık gaz ısısından faydalanımın %65 olduğu varsayılırsa, birleşik sistemin toplam verimi yaklaşık %50 olacaktır.

4.4. PDMYP-Rüzgar Gücü Hibrit Sistemi

Yakın geçmişten beri rüzgar enerjisi kullanılarak elektrik gücü üretilmesi üzerinde önemle durulmaktadır. Rüzgar türbinleri sadece şebekeye elektrik enerjisi üretmek için değil,

- Rüzgar gücü, yakıt pili sisteminde yığının haricindeki ünitelere güç sağlamak için ve özellikle sistemin başlatılmasında kullanılabilir. Fazla güç, yakıt pili gücüne ek olarak sağlanmış olur. Bu, yakıt pilinin baskın olduğu ve rüzgar generatörünün yakıt pili gücünü desteklediği bir sistemdir.
- Elektroliz kullanılarak hidrojen üretilir ve rüzgar güç sisteminden pik güç elde edildiği sürece depolanır. Depolanan hidrojen yakıt pilinde kullanılarak rüzgar ünitesinin düşük güçte çalıştığı süreçte güç üretimi yapılır. Elektrolizerler rüzgar güç üretiminin fazla miktarını hidrojen üretmek için kullanırlar. Yakıt pili ile üretim sadece rüzgar üretimini günlük pik yükü periyotları boyunca ek güç sağlama amacına yöneliktir. Bu ise rüzgar gücünün baskın olduğu, yakıt pilinin rüzgar gücünü desteklediği sistemdir.
- Hidrojen, suyun elektrolizinden üretildiği için herhangi bir karbon monoksit bileşeni içermez. Bu yüzden bu tip uygulamalarda PDM yakıt pilleri en uygun çözüm olacaktır. Şekil 4.5’de hibrit rüzgar gücü-yakıt pili sisteminin detayları gösterilmektedir.



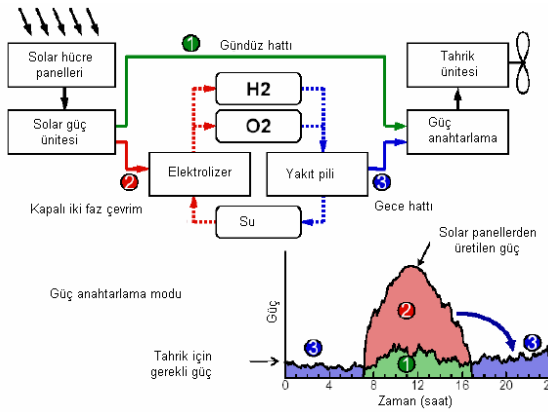
Şekil 4.5. Rüzgar/yakıt pili hibrit güç sistemi

Sistem yukarıdaki konseptlerden herhangi birine uygulanmak üzere değiştirilebilir. Ek olarak depolanan hidrojenin miktarına bağlı olarak taşınmasıyla kullanım alanı genişletilir. Güç elektroniği ünitesi rüzgar-D.A. çevrimini elektrolizer hücrelerine bağlı olarak optimize etmek için kullanılabilir. Şebeke bağlantılı rüzgar-hidrojen sisteminin sağladıkları:

- Hidrojen üretimine tahsis edilir.
- Talep gücün düşük olduğu zamanlarda hidrojen üretimi
- Düşük maliyetli elektrik

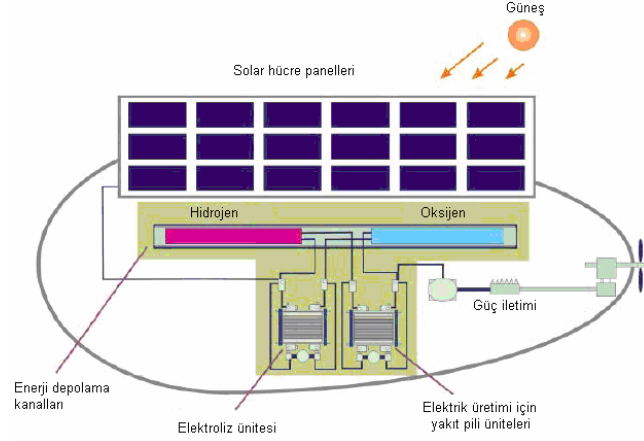
4.5. PDMYP-Solar Güç Hibrit Sistemi

Rüzgar gücüne benzer şekilde bir solar-hidrojen hibrit sistem; hidrojen üretir, depolar ve daha sonra Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de gösterildiği gibi başka kullanım için enerjisini elektrige çevirir. Yakıt pili-solar enerji hibrit sistemleri özellikle uzay uygulamaları için kullanışlıdır[15]. Gündüz süresince fotovoltaiik hücreler solar enerjiyi elektrik enerjisine çevirir [33]. Bu uzay aracını ileri doğru hareketi için kullanılır. Fazla güç suyun elektrolizi ile hidrojen ve oksijen üretmede kullanılır. Gece boyunca depolanan H_2 ve O_2 ; uzay aracını itmede, elektrik için yakıt ve oksijen kaynağı olarak kullanılır.



Şekil 4.6. Bir uzay aracı tahrik uygulaması için solar -yakıt pili sistemi

Bu sistem aynı zamanda yeryüzünde solar araçlarda da kullanılabilir. Solardan elektrige verim % 20, elektroliz veriminin % 75 olduğu düşünülürse toplam verimlilik % 15 civarında olacaktır. Yine bu tür uygulamalar için sıcaklık ve saf hidrojenin bulunma kolaylığı düşünülürse, PDM yakıt pili doğru seçim olacaktır. Bu tip sistemlerde, hibrit sistem bileşenlerinin çalışma karakteristikleri zamanın büyük kısmında gücü sağlayacak şekilde optimize edilmelidir. Şekil 4.5’de gösterilen rüzgar-yakıt pili hibrit sistemi, yakıt pili-solar güç sistemleri için de kullanılabilir.

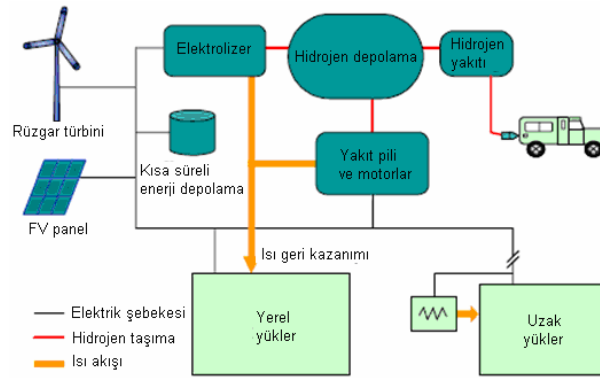


Şekil 4.7 Güneş enerjisi kullanarak hidrojen üretimi

Fark şudur ki solar güç, yalnızca güneş ışığı miktarı makul seviyede olduğunda üretim yapmaktadır. Bu, güneş olmadığı süre boyunca yeterli enerji üretebilecek kadar hidrojen depolayabilen sistemlerde uygulanabilir.

4.6. PDMYP-Solar Güç-Rüzgar Gücü Hibrit Sistemi

Büyük güç üretim sistemleri için, Şekil 4.8’de gösterildiği gibi odakta yenilenebilir enerji kaynaklarının olduğu rüzgar enerjisi, solar ve yakıt pili gücü ile birleştirilebilir. Yakıt pili gücünü rüzgar ve solar güç ile birleştiren bu tür sistemler emisyonun, azaltılması ve fosil yakıtlara bağımlılığı azaltan ideal durum olacaktır.



Şekil 4.8. Yakıt pili/rüzgar/solar enerji hibrit sistemi

4.7. Yakıt Pili- Ultrakapasitör Hibrit Sistemi

Ulaşım için yakıt pili güç kaynakları oldukça düşük emisyon, yüksek verim ve petrole daha az bağımlılık gibi çeşitli üstünlüklere sahiptir. Yakıt pili ile sürülen demiryolu taşıtlarının pratiği kara yolu taşıtlarından çok daha kolaydır. Demiryolu taşımacılığı tekerlerin dönmesi

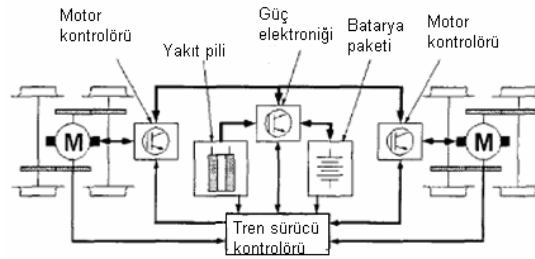
esnasında çelik raylar üstündeki çok düşük dönme sürtünmesi nedeniyle hava ve kara taşımacılığına göre daha verimlidir. Yapılması gereken; yüksek verimli, temiz, yüksek hızlı, konforlu taşıtlar ve bunları destekleyecek bağlantı araçlarını geliştirmektir.

İki güç kaynağının bulunduğu bir hibrit trende, bu güçlerden biri düz yolda sabit hızda sürüş için güç sağlar ve primer güç kaynağı olarak isimlendirilir. Diğer güç kaynağı ise hızlanma ve tırmanma için tepe gücünü sağlar ve tepe gücü kaynağı olarak isimlendirilir. Yakıt pili ile sürülen demiryolu taşıtları için yakıt pilleri primer güç kaynağı olarak ve batarya/ultrakapasitör tepe güç kaynağı olarak uygun olacaktır. Bu şekilde yakıt pili gücü tepe gücü talebinden oldukça küçük kalır ve tüm çalışma periyodunda en iyi verimlilik alanında çalıştırılmış olur. Tepe gücü ihtiyacının kısa süreli olması nedeniyle yüksek enerji kapasitesine ihtiyaç olmayacaktır.

4.7.1. Yakıt Pili-Hibrit Tren Çalışma Prensibi

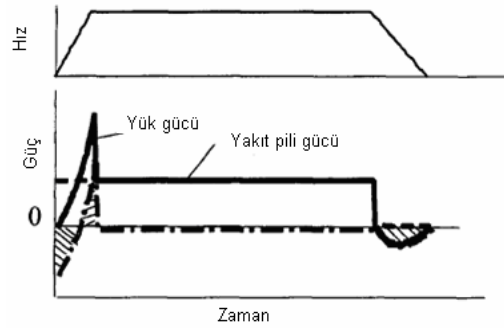
Kavramsal olarak yakıt pilleri sabit hız için güç sağlar, tepe gücü kaynağı tepe gücünü sağlar ve sürtünme frenlemesi ile normalde kaybolan frenleme enerjisinin bir kısmını geri kazanır. Yakıt pili sadece aerodinamik sürtünme ve sistem kayıplarının üstesinden gelmeye ihtiyaç duyulduğunda enerji sağlar.

Şekil 4.9 demiryolu taşıtlarına uygulanmış yakıt pili hibrit tren mimarisini göstermektedir.



Şekil 4.9 Yakıt pili hibrit tren mimarisini

Yakıt pili kararlı durumda çalışmakta, sabit hız gücüne eşit ya da çok az üstünde sabit güç üretmektedir. Tepe güç kaynağı, yükün gücü yakıt pilinin ürettiği gücün üstünde olduğunda artı bir güç üreterek yakıt piline aracın hızlandırılması için yardımcı olur (Şekil 4.10). Yakıt pili gücünün yükün gücünden fazla olduğu zamanlarda ise, tepe güç kaynağının kalan enerjisi absorbe edilir ve gelecek sefer kullanmak üzere şarj edilir. Tepe güç kaynağı şarjını aynı zamanda rejeneratif frenleme enerjisinden de alır. Bu yolla daha küçük bir yakıt pili sistemi araçta iyi bir performans ve yüksek verimle kullanılır [16].



Şekil 4.10 Hibrit tren güç-hız karakteristiği

Aslında tepe güç kaynağı kısa bir zaman diliminde büyük güçleri hibrit tren için sağlayan elektriksel güç kaynağıdır. Şu an sadece kimyasal bataryalar ve ultrakapasitörler kullanılabilir. Kimyasal batarya ailesinde kurşun asit bataryalar yüksek güç yoğunluğu ve düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler. Örnek olarak 150-400 W/kg ve 30-40 Wh/kg güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerleridir. Batarya paketi büyük deşarj akımlarında önemli gerilim düşümlerine sahiptir. Bataryalarla karşılaştırıldığında bir ultrakapasitör daha yüksek güç yoğunluğuna ve çok düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Ultrakapasitör bataryaya benzer yapısıyla bir enerji depolama cihazıdır. Bir elektrolite batırılmış aralarında ayırıcı bulunan iki adet elektrottan oluşur. Elektrotlar yüksek yüzey alanında gözenekli olarak üretilir. Ultrakapasitörlerde kullanılan elektrotların yüzey alanları 500-2000 m²/g dır, bu bataryalarda kullanılan elektrotların yüzey alanlarından oldukça büyüktür [26] [15]. Ultrakapasitörler kısa süreli pik güç uygulamalarında kullanılır, tipik olarak nominal gerilimleri 2.5 V olan düşük gerilimli cihazlardır, kapasiteleri 10-2700 F arasında değişmektedir. 42 V ve daha yüksek gerilimlere sahip ultrakapasitörler mevcuttur. Yüksek gerilim ultrakapasitör modülleri seri-paralel bağlı kapasitörlerden oluşmaktadır. Bununla birlikte bu 10-50 mA aralığında kapasite sızıntı akımına yol açar. Deşarj zamanının sınırlı uzamasında bile büyük gerilim düşümüne yol açar, çünkü gerilim tamamen ultrakapasitörün şarjına ($E=1/2 \times C \times V^2$) bağlıdır.

Bir güç arttırıcının, hem batarya hem ultrakapasitörlerin beraber kullanılmasıyla yapımı mümkündür ve her ikisinin tek başına kullanılmasından daha kompakt olacaktır. Bu hibrit tepe güç kaynağının bir diğer üstünlüğü batarya tepe akımı ultrakapasitör ile aynı seviyede tutulabilir ve gerilim değişimleri oldukça azaltılabilir.

4.7.2. Sistem Verimliliği ve Diğer Faydalar

Geleneksel dizel elektrik makine için ortalama verimler: dizel makine %30, generatör %85, cer motor sürücüsü %85 civarındadır. Yakıttan mekaniksel çıkışa toplam sistem verimliliği, yaklaşık %21,7 dir.

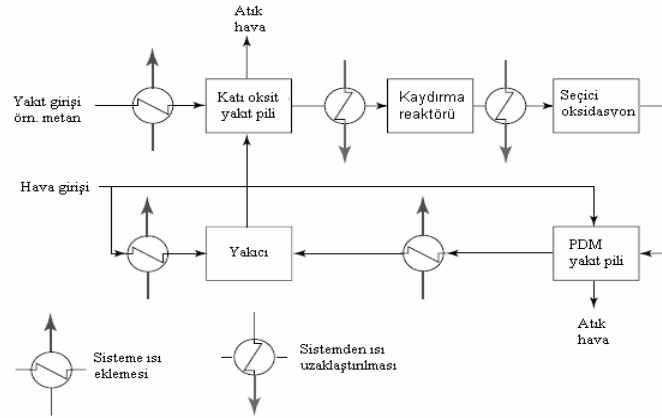
Yakıt pili verimliliği PDMYP için %45-%55 arasındadır. Hibrit araçta enerjinin bir kısmı şarj/deşarj verimsizliğinden dolayı kullanılamaz. Buna göre kurşun-asit bataryalarda şarj/deşarj verimi yaklaşık %85 ve yakıt pili enerjisinin %20'sinin bataryalara gittiği farz edilir ve cer motoru sürücüsünün verimliliği de %85 olarak toplam verimlilik, hidrojen yakıttan mekaniksel çıkışa yaklaşık %42,5'dur.

Hibrit yakıt pilli tren CO, NO_x, SO_x ve parçacıklar salmaz, yani sıfır emisyonludur. Eğer hidrojen, karbon tabanlı bir taşıyıcıdan elde edilirse; sera gazı, dizel elektrik lokomotifle karşılaştırıldığında oldukça azaltılmış olacaktır.

4.8. KOYP-PDMYP Hibrit Sistemi

Hibrit sistemler için en ilginç olanlarından biri de Siemens Westinghouse ve BG Technologies tasarımlarıdır.

Bu hibrit sistem, içinde katı oksit ve proton değişiren membranlı yakıt pillerinin ikisini birden barındırmaktadır. Her bir yakıt pilinin kendine özgü üstünlükleri birlikte çalıştırılmaları yoluyla artırılır. Şekil 4.11'de gösterilen sistemde; dahili yakıt işleyen KOYP, düşük yakıt faydalanım şartları altında çalışmaktadır. Kullanılmayan yakıt anot çıkışında atık olarak görülür ki burada kayma reaksiyonu denilen ve karbon monoksiti elimine eden işleme tabi tutulur.



Şekil 4.11 KOYP- PDMYP hibrit sistem

Kaydırma reaksiyonu ile karbon monoksit tam olarak ortamdan kaldırıldıktan sonra gaz önce soğutulur, yakıt olarak PDMYP de kullanılmaya uygun hale getirilir. İki farklı yakıt pili tipinin birlikte kullanılması yüksek elektriksel verimi ortaya çıkarır. Böyle bir sistem tek çalışan bir KOYP sisteminden PDMYP sisteminin maliyeti daha düşük olması nedeniyle daha uygun maliyetlidir. Öte yandan sistem, tek çalışan bir PDMYP sisteminin başarabileceğinden daha fazla verim sağlamaktadır. Tablo 4.2'de örnek bir KOYP-PDMYP hibrit sistemine ilişkin gerçek büyüklükler gösterilmektedir.

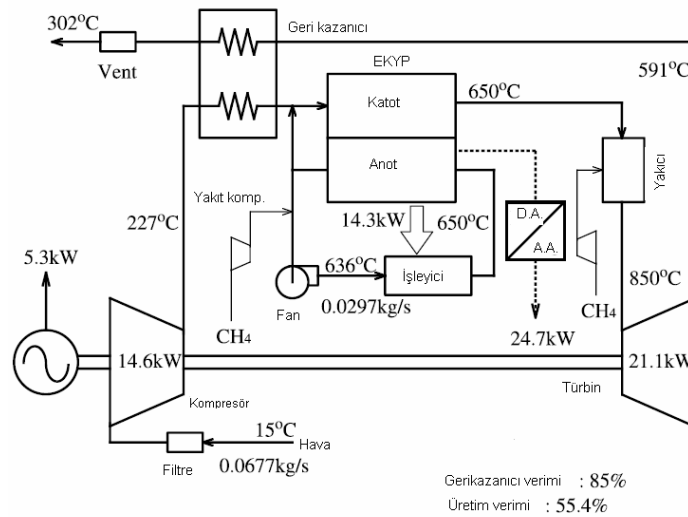
Tablo 4.2 KOYP-PDMYP hibrit sistem çıkış gücü özet bilgi

KOYP yığın gücü	369.3 kW
PDM yığın gücü	146.7 kW
Türbin gücü	100.3 kW
Kompresör gücü	-100.8kW
Net güç çıkışı	515.5 kW
Elektriksel çıkış	489.7 kW
Toplam verimlilik	% 61

4.9. EKYP-Mikro Gaz Türbin Hibrit Sistemi

Bir Mikro Gaz Türbini (MGT) ve EKYP hibrit sistemi geleneksel güç üretim santrallerinden elde edilen verimden daha yüksek verim verir. Mikro gaz türbin sistemleri verimleri genelde %30 değerinin altındadır. MGT sistemlerinde performansın artırılması oldukça özel ve teknik bir problemdir. Bu nedenle yakıt pili-MGT'den oluşan bir hibrit sistem kullanılarak performans artışı sağlanabilir. EKYP'nin yüksek çalışma sıcaklığı böyle hibrit bir sistemin kullanımını sağlar.

Şekil 4.12 15 °C ve 1 atm basınçta çalışan EKYP-MGT hibrit sistemini göstermektedir. Kompresördeki basınçlı hava türbin çıkış sıcaklığı kullanılarak bir geri kazanıcıda ısıtılır ve sonra yakıt pilinin katoduna sağlanır. Yakıt pili anot çıkışı hidrojen, karbon monoksit ve metan gibi çeşitli atık gazlar bulundurur. Bu yanıcı gazların hepsi bir yakıcıda tamamen okside edilir. Bu yüksek sıcaklıktaki yanma gaz, doğrudan türbinde mekaniksel güç elde etmek ve çıkışta da geri kazanıcıda basınçlı havayı ısıtmak için kullanılır. Hibrit MGT-EKYP sistemi 30 kW güç üretmekte ve sistem verimi yaklaşık %55 (AID için) değerine ulaşmaktadır.

**Şekil 4.12** EKYP-MGT hibrit sistem

5. YAKIT PİLİ- RÜZGAR SANTRALİ HİBRİT SİSTEMİNİN BENZETİMİ

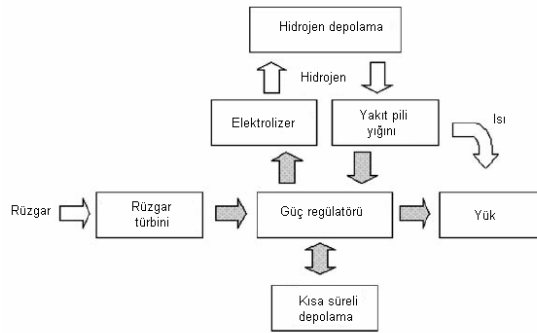
5.1 Giriş

Rüzgar türbinleri tarafından üretilen gücün uzun süreli depolanması her zaman bir problem olmuştur. Kurşun-asit bataryalarla birkaç gün için enerji depolanabilir. Uzun süreler için elektriksel enerji, yakıt pillerinde daha sonra kullanılmak üzere hidrojene çevrilebilir. Küçük PDMYP üniteleri, elektrik şebekesinden uzak uygulamalarda hidrojen formunda enerji depolanması ile çeşitli hibrit enerji sistemlerinin ortaya çıkmasını ve tasarımı sağlamıştır.

Rüzgar-yakıt pili hibrit birleşimi, daha az maliyetli güç üreten ve çevreye çok daha az CO₂ miktarı açığa çıkaran sistemlerdir. Bir rüzgar-yakıt pili hibrit enerji sisteminin blok diyagramı Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Yük, rüzgar türbini ve/veya yakıt pilinden beslenebilir. Burada rüzgar türbini sistemde asıl gücü üretir, yakıt pili sistemi ise yardımcı gücü üreten sistemdir.

Eğer rüzgar türbini yeterli enerji üretiyor ise, yük tamamen rüzgar enerjisinden sağlanır. Rüzgar hızı, türbinde yeterli gücü üretmediğinde, yakıt pili yükü paylaşır. Eğer rüzgar türbini çıkış gücü, yük ihtiyacını aşarsa fazla güç daha sonra yakıt pilinde kullanmak için hidrojen üretir.

Bu sistem, geleneksel bataryalara ihtiyaç duyulmaksızın, yerleşim bölgelerinden ve şebekeden uzak yerlerde kullanılabilir.



Şekil 5.1 Rüzgar-yakıt pili hibrit enerji sistemi

5.2. Hibrit Sistem

Hibrit sistem; bir rüzgar türbini, bir PDMYP, elektrolizer, ultrakapasitör, konvertör, indüktans ve değişken dirençten oluşan bir yük, kontrolör olarak vazife gören bir bilgisayar ve bir veri edinme sisteminden oluşmaktadır. Mevcut yakıt pili yığını birbirine seri bağlı 65 adet pilden oluşmaktadır. Yakıt pili çıkış akımı 0 ile 25 A arasında değişir. Yakıt pili yığını, yük

akımı ve rüzgar türbininin ürettiği akım arasındaki farkı sağlar. Yakıt pili H_2 ve O_2 hat kontrolörleri yığın gerilimi 48 V değerinin altına düştüğünde aktif hale gelir. Yük akımı değişikliklerinden meydana gelen yakıt pili yığını gerilim düşümlerini kontrolörler kompanze ederler. Eğer rüzgar türbini yükün gereksiniminde fazla akım üretirse fazla akım elektrolizere yönlendirilir. Elektrolizer tarafından üretilen hidrojen yakıt pilinde daha sonra kullanım amacıyla bir tankta depolanır. Ultrakapasitör yakıt pili yığını ile paralel çalıştırılır ve d.a. gerilim değişimlerini azaltmak için kullanılırlar.

Sistem benzetimi Matlab SIMULINK student edition ile yapılmıştır.

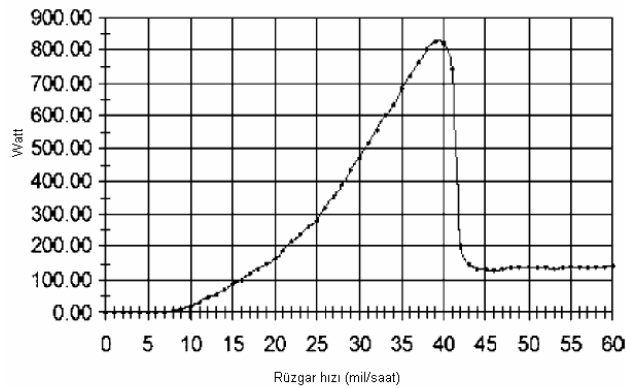
5.3. Sistem Modelleri

Sistemin ana bileşenleri; rüzgar türbini (400 W, 48 V), yakıt pili (Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili), ultrakapasitör, elektrolizer, güç elektroniği elemanları ve kontrolörlerdir. Yük bir rüzgar türbini ile paralel çalışan yakıt pili yığından beslenmektedir. Rüzgar enerjisi fazla olduğunda elektrolizer yardımıyla, yakıt pilinde daha sonra kullanmak için hidrojen üretilir.

Ultrakapasitörler ve d.a. konvertör ünitesi sistemdeki gerilim dalgalanmalarını minimize etmek için tasarlanmıştır. Sistem gösteriminde, standart ve klasik bir yöntem olan diferansiyel denklemler ve transfer fonksiyonu kullanan PI kontrolörler kullanılmıştır [18].

5.3.1 Rüzgar Türbini Modeli

Rüzgar türbininin çapı 1.14 m olup, kendinden uyarımlı sürekli mıknatıslı jeneratör değişken hıza dayanan rüzgar türbini 12.5 m/s hızında 400 W güç üretmektedir. Rüzgar türbini güç eğrisi Şekil 5.2’de gösterilmektedir [28].



Şekil 5.2. AIR 403 rüzgar türbini güç eğrisi

Rüzgar türbini, 17.9 m/s hızın üzerinde kanatlarının hızlıca dönmesiyle aşırı hızdan korunmaktadır. Rüzgar türbini güç eğrisi lineer değildir. Bu sayısallaştırılmış ve sonuç tablosu benzetim için kullanılmıştır. Küçük rüzgar türbini dinamikleri aşağıdaki gibi modellenir [18].

$$y(s)/x(s) = 0.25/(s^2 + 0.7s + 0.25) \quad (5.1)$$

Burada giriş $x(t)$, bilinen bir rüzgar hızı için güç eğrisinden elde edilen güç ve çıkış $y(t)$, rüzgar türbininin gerçek çıkış gücüdür.

5.3.2 Yakıt Pili Yığılma Modeli

Burada, bazı parametreler kullanılarak geliştirilen bir PDMYP modeli kullanılmıştır [9, 10, 13]. Ürün olarak sıvı su üretilen bir H_2/O_2 yakıt pilinde ideal standart potansiyel 1.229 V değerindedir. Gerçek yakıt pili gerilimi referans potansiyelinden sistem tersinmezlikleri nedeniyle daha düşüktür. Termodinamik potansiyel E , Nernst denkleminin bir formu olarak aşağıda verilmiştir [22].

$$E = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} \cdot T \cdot (\ln P_{H_2} + 0.5 \ln P_{O_2}) \quad (5.2)$$

Burada P atmosfer olarak efektif basınç ve T (°K) sıcaklıktır. Gaz/sıvı ara yüzünde çözülmüş O_2 konsantrasyonu Henry'nin yasasıyla aşağıdaki şekilde tanımlanabilir [9,10].

$$C_{O_2} = P_{O_2} / (5.08 \times 10^6 \exp(-498/T)) \quad (5.3)$$

Aktivasyon nedeniyle aşırı gerilim ve iç direnç için parametrik denklem, i yakıt pili akımı olmak üzere, deneysel analizlerden [22] [10] aşağıdaki gibi verilir.

$$\eta_{act} = -0.9514 + 0.00312T - 0.000187T \ln(i) + 7.4 \times 10^{-5} T \ln(C_{O_2}) \quad (5.4)$$

$$R_{int} = 0.01605 - 3.5 \times 10^{-5} T + 8 \times 10^{-5} i \quad (5.5)$$

Aktivasyon direnci R_a aşağıdaki gibi belirlenir.

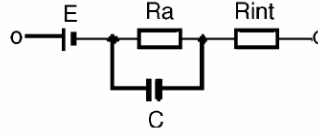
$$R_a = -\eta_{act} / i \quad (5.6)$$

Termodinamiklerin, kütle taşınımının, kinetiklerin ve omik direncin birleşik etkisi yakıt pilinin çıkış gerilimini aşağıdaki gibi belirler [9,10].

$$V = E - v_{act} + \eta_{omik} \quad (5.7)$$

Yukarıda tanımlanan kararlı durum yakıt pili modeli (Denklem 5.2 - Denklem 5.7) akım çekilmesinin, pil sıcaklığının H_2 ve O_2 basıncının yakıt pili çıkış gerilimini etkileyeceğini göstermektedir. Yakıt pili gerilimindeki bir düşüş basıncın artırılmasıyla kompanze edilebilir. Yakıt pili geriliminin dinamiği bir C kapasitesinin kararlı durum modele eklenmesiyle modellenir [1] . Yakıt pili gerilimi bir diferansiyel denklem ile tanımlanır.

$$dv_{act} / dt = i / C - v_{act} / R_a / C \quad (5.8)$$



Şekil 5.3. Bir yakıt pilinin elektriksel devresi

Yakıt pilinde Omik gerilim kaybı aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$\eta_{omik} = -iR_{int} \quad (5.9)$$

Yakıt pili yığınının ilişkin toplam gerilim,

$$V_{yığın} = 65V_{pil} \quad (5.10)$$

Yakıt pilinde tüketilen hidrojen ve oksijen miktarı giriş ve çıkışların akış oranına ve yakıt pilinden çekilen akıma, elektrotların hacmine bağlıdır. Eğer giren ve çıkan akış oranları (mol/s) bilinirse o zaman yakıt pili gaz basıncı mol korunumu prensipleriyle belirlenebilir. Yakıt pili anodu için [23] [12];

$$\frac{V_a}{RT} \frac{dP_{H_2}}{dt} = n\dot{n}_{H_2in} - (p_{H_2} UA)_{out} - \frac{i}{2F} \quad (5.11)$$

Burada $n\dot{n}$ molar akış oranı, V_a litre olarak anot hacmi, R evrensel gaz sabiti (0.0821 latm/mol K), T yakıt pili sıcaklığı ($^{\circ}K$), p mol yoğunluğu, U yakıt hızı, A kanal akış alanı ve F faraday sabiti (96.500 C) dir. Benzer şekilde katot için denklem aşağıdaki şekildedir [23] [12]. Burada V_c litre olarak katot hacmidir.

$$\frac{V_c}{RT} \frac{dP_{O_2}}{dt} = n\dot{n}_{O_2in} - (p_{O_2} UA)_{out} - \frac{i}{4F} \quad (5.12)$$

Bir hava soğutmalı yakıt pilinde toplam termal enerji dengesi şöyle açıklanabilir [24] [13].

$$\text{İç ısı üretimi} = \text{Termal enerji depolama} + \text{Çevreye ısı kaybı} \quad (5.13)$$

Yakıt pili akımı ve iç direnç, iç ısı kayıplarını hesaplama için kullanılabilir.

$$\text{İç ısı üretimi} = i^2 (R_a + R_{int}) \cdot 65 \quad (5.14)$$

Yakıt pilinde depolanan termal enerji,

$$\text{Depolanan termal enerji} = C_t \cdot dT / dt \quad (5.15)$$

C_t yakıt pilinin ısı kapasitesidir ve 10.000 J/ $^{\circ}C$ kabul edilir, T ($^{\circ}K$) yakıt pili sıcaklığıdır.

$$\text{Çevreye ısı kaybı} = (T - T_a) / R_T \quad (5.16)$$

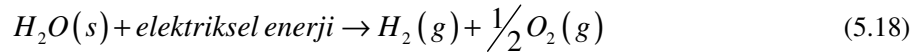
Denklem 14 ve 16, Denklem 13'de yerine konulursa,

$$dT / dt = 65 \cdot i^2 (R_a + R_{\text{int}}) / C_t - (T - T_a) / R_t / C_t \quad (5.17)$$

Burada T_a çevre sıcaklığı 25°C ve $R_t=0.04^\circ\text{C/W}$ olarak kabul edilmiştir. Denklemler (2)-(17) yakıt pili dinamik davranışını tanımlar. Burada yakıt pili yardımcı sistemleri; kompresörler, depolama tankları, valfler ve yardımcı diğer üniteler ihmal edilmiştir.

5.3.3. Elektrolizer Modeli

Suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırılması bir sulu elektrolit ile ayrılmış iki elektrottan elektrik akımı geçirilmesi vasıtasıyla yapılabilir. Suyun ayrıştırılması için toplam reaksiyon



Bir elektrolizer, birçok elektrolizer hücresinin seri bağlanması ile oluşur. Akım gerilim karakteristikleri çalıştığı sıcaklığa bağlıdır ve lineer değildir [25]. Faraday kanunlarına göre elektrolizer hücresindeki hidrojen üretim oranı elektrotlardaki elektron transferi oranı ile doğrudan orantılıdır. Bu da devreden akan elektrik akımı ile orantılıdır. Üretilen hidrojen miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır [27].

$$V_{H_2} = 5.18e^{-6} \cdot i_e \text{ (mol/s)} \quad (5.19)$$

i_e elektrolizer akımıdır. Yukarıdaki denklemde elektrolizerin sıcaklığını 40°C 'de tutan bir soğutma sistemine sahip olduğu varsayılarak basit bir elektrolizer modeli verilmiştir. Basitleştirme için elektrolizerin dinamik modeli, yakıt pilinin yardımcı ekipmanları (hidrojen depo boruları, kompresör, valflar) ihmal edilmiştir.

5.3.4. Ultrakapasitör Modeli

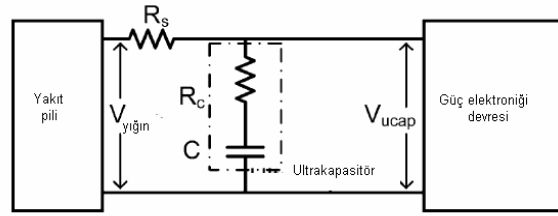
Rüzgar-yakıt pili hibrit sistemi için 435 F, 14 V'luk bir ultrakapasitör modülü seçilmiştir. Bundan 4 adet modül, yakıt pili sistemin çıkış gerilimi aralığında çalışmayı sağlayabilmek için seri bağlanmıştır. Ultrakapasitör modül, 4 mΩ dirence ve 10 mA sızıntı akımına sahiptir. Benzetim amaçları için ultrakapasitör sızıntı akımı sabit kabul edilmiştir. Ultrakapasitör soğutma fanının çektiği akım ihmal edilmiştir. Ultrakapasitör bir kapasiteye seri bağlı dirençle modellenabilir. Böyle bir ultrakapasitör modülü ani yük değişimlerinde yakıt pili gerilim değişimlerini azaltmak için yakıt piline paralel bağlanır (Şekil 5.5). Ultrakapasitör bir alçak geçiren filtre ile modellenir. Burada kapasite $C=108.75\text{ F}$, seri direnç $R_c=16\text{ m}\Omega$ ve kaçak direnç $R_s=0.01\text{ }\Omega$ olarak, aşağıdaki transfer fonksiyonuna sahiptir.

$$\frac{V_{ucap}}{V_{yigin}} = \frac{s + 1/R_c C}{s(1 + R_s/R_c) + 1/R_c C} \quad (5.20)$$

5.3.5 Güç Konvertör Modeli

Hibrit enerji sisteminde iki aşamalı bir konvertör modülü, çıkış gerilimini standart genlik ve frekansta regüle etmesi için düşünülmüştür. Birinci kısım konvertör, yakıt pili çıkışının değişken gerilimini yüksek doğru gerilime çevirir. Bu yükseltici konvertör PI kontrolör ile yüksek gerilimi 200 V'a ayarlar. Bu, aşağıda verilen denklemde, görev periyodu D'nin ayarlanmasıyla yapılır.

$$\frac{V_{art}}{V_{ucap}} = \frac{1}{1 - D} \quad (5.21)$$



Şekil 5.4. Yakıt pili ile paralel ultrakapasitör.

Hibrit sistemde, bir de gerilim kontrollü inverter kullanılır. Bu PWM tek faz gerilim kaynaklı inverter, bir PI denetleyici ile kontrol edilir. Modülasyon indeksi; 120 V, 50 Hz değerlerini elde edebilecek şekilde ayarlanır.

5.3.6. Denetleyiciler

PI tipi denetleyiciler; yakıt pili, yükseltici konvertör ve inverterde kullanılmıştır. Bir PI denetleyicinin genel transfer fonksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir [18].

$$G_r(s) = K_p (s + T_d s^2 + 1/T_i) / s \quad (5.22)$$

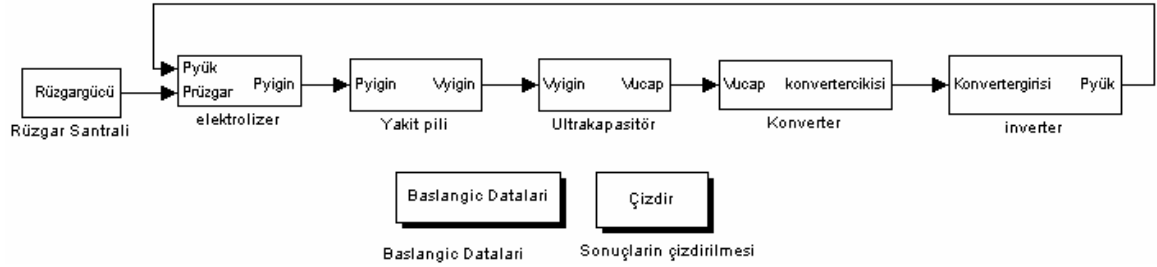
Yakıt pili denetleyicisi, yakıt pili gerilimini H₂ ve O₂ akış oranlarını değiştirerek kontrol eder. Her bir denetleyici, yığın gerilimi 48 V değerinin altına düştüğünde aktive edilir. Her bir denetleyicinin çıkışına yakıt pili içindeki gaz basıncını limitlemek için limitleştiriciler kullanılmıştır. Yükseltici konvertördeki denetleyici inverter girişinde 200 V doğru gerilimi sabit tutar. Ziegler-Nichols açık döngü metodu PI kontrolör parametrelerini belirlemek için kullanılmıştır [18]. Uygun kontrol parametreleri Tablo 5.1 de verilmiştir.

Tablo 5.1 Kontrol parametreleri

	Yakıt pili akış kontrolörleri		Yükseltici konvertör	İnverter
	Hidrojen	Oksijen		
Kp	2.17	5.00	5.00	0.05
Ti	0.50	0.50	2.00	0.015
Td	0	0	0	0

5.4. Benzetim

Şekil 5.6, MATLAB Simulink blok diyagramını göstermektedir. Diyagram yedi ana bölümden oluşmaktadır; rüzgar türbini, yakıt pili yığını, akış kontrolörü, güç kontrolörü, elektrolizer, ultrakapasitör ve güç konvertör ünitesi. Her bir alt sistem, bağlantılı matematiksel modelleri göstermesi için farklı bloklardan oluşturulmuştur. Rüzgar türbini alt sistemi bileşenleri Şekil 5.6'da gösterilmektedir. Burada rüzgar gücü giriş olarak alınmakta ve Şekil 5.2'deki güç eğrisi verileri Denklem 5.1 ile birlikte, tutulan rüzgar gücünün dinamik genliğine karar vermek için kullanılır. Güç kontrolörü alt sistemi mevcut rüzgar gücü ile gerekli yükü karşılaştırır ve hidrojen üretimi için fazla enerjiyi elektrolizere gönderir.



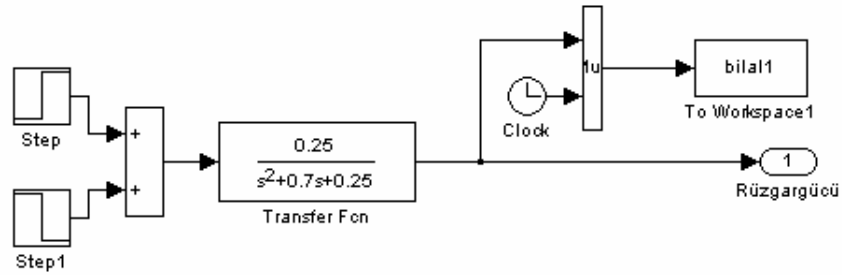
Şekil 5.5. Rüzgar-yakıt pili sistemi SIMULINK modeli

Yakıt pili yığını hidrojen ve oksijen akışını giriş olarak alır ve yığın gerilimini çıkış parametresi olarak verir. Yığın akımı bozucu etkisi olan bir giriştir çıkış gerilimi ile değişir. “Yakıt pili akış kontrolörü alt programı yığın çıkış gerilimine bağlı olarak iki adet akış reaktantını ayarlamak için iki PI kontrolöre sahiptir. İnverterin çıkışına sabit 100 mH indüktif ve değişken dirençli yük uygulanır. Fourier dönüşüm blokları, temel gerilim ve akımın genliğine karar vermeyi sağlar. Gerilim sinyali bir geri besleme parametresi olarak kullanılır.

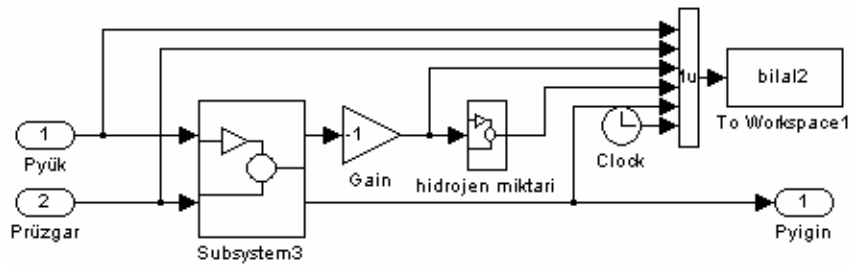
5.5. Benzetim Sonuçları

Yakıt pili-rüzgar santrali hibrit sisteminin MATLAB Simulink Modeli hazırlanmış ve bunların alt sistemleri olarak rüzgar türbini modeli Şekil 5.6'da, elektroliz modeli Şekil 5.7'de,

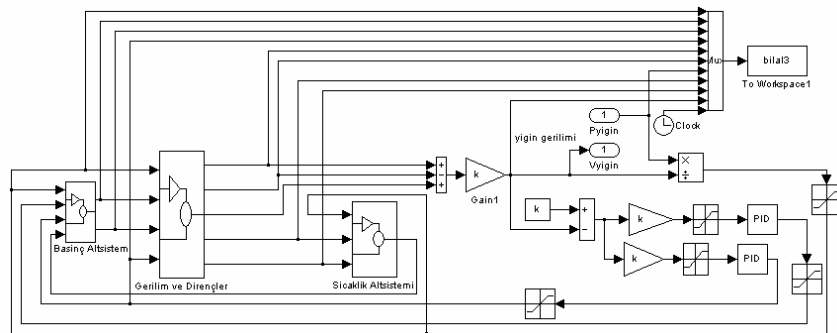
yakıt pili ve akış denetleyicisi modeli Şekil 5.8’de, ultra kapasitör modeli Şekil 5.9’da, konvertör modeli Şekil 5.10’da ve inverter modeli Şekil 5.11’de gösterilmiştir.



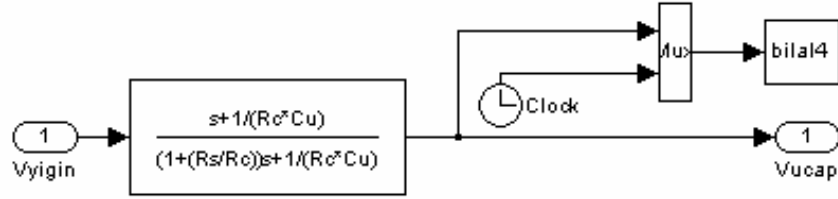
Şekil 5.6 Rüzgar Türbini Modeli



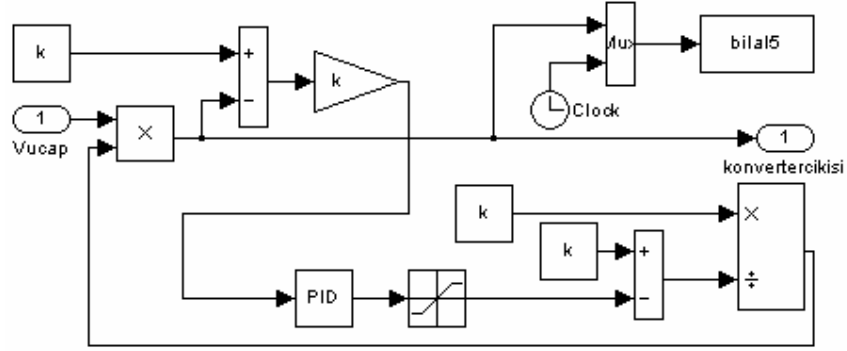
Şekil 5.7 Elektroliz Modeli



Şekil 5.8 Yakıt Pili ve Akış Denetleyicisi Modeli

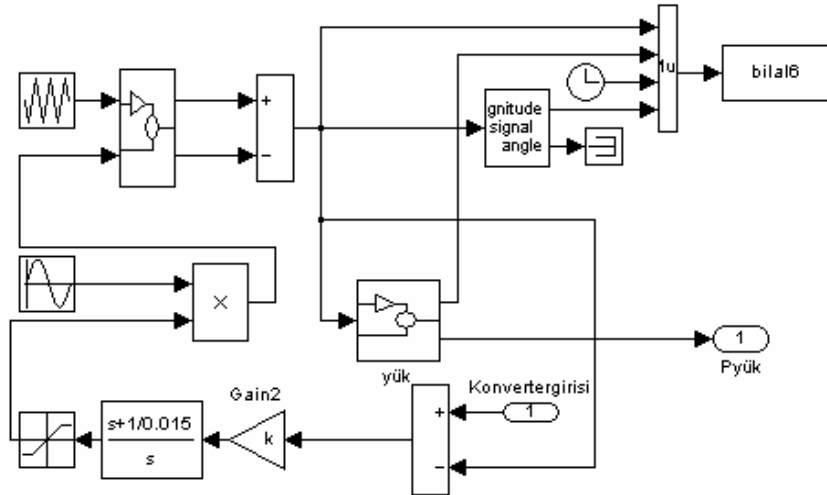


Şekil 5.9 Ultra Kapasitör Modeli

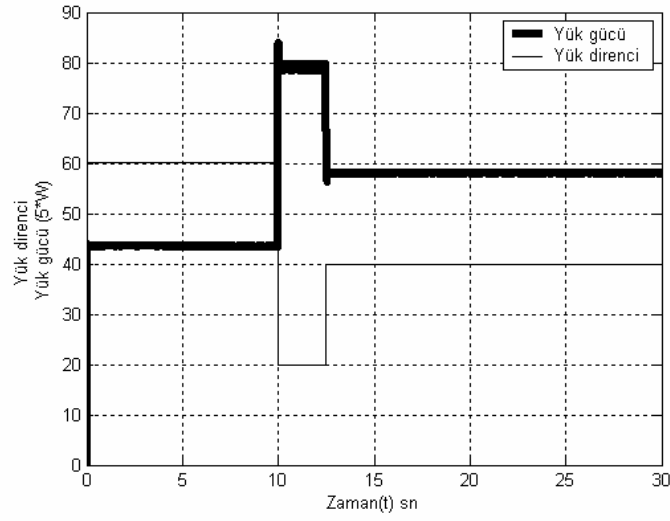


Şekil 5.10 Konvertör Modeli

Omik yük ve rüzgar gücündeki adım değişimleri ile benzetim sonuçları analiz edilmiştir. $t=0-5$ s arasındaki başlangıç geçici durumları ihmal edilmiştir. Şekil 5.12’de görüldüğü gibi yük değişimi $t=10$ sn de ($60-20 \Omega$) ve $t=12.5$ sn ($25-40 \Omega$) dur. Giriş yük direncindeki değişimler mevcut güç ve yük tüketiminde değişimlere neden olur. Yük direncindeki değişimlere bağlı olarak görüldüğü gibi, güç talebi 220 W ($t=10$ s) ile 400 W ($t=12.5$ s) arasında değişir.

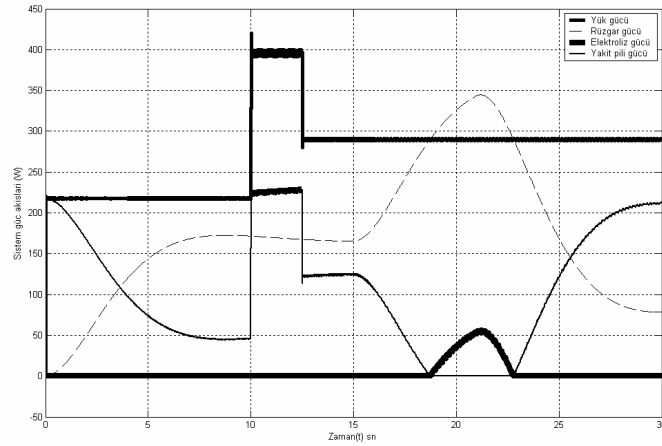


Şekil 5.11 İnverter Modeli

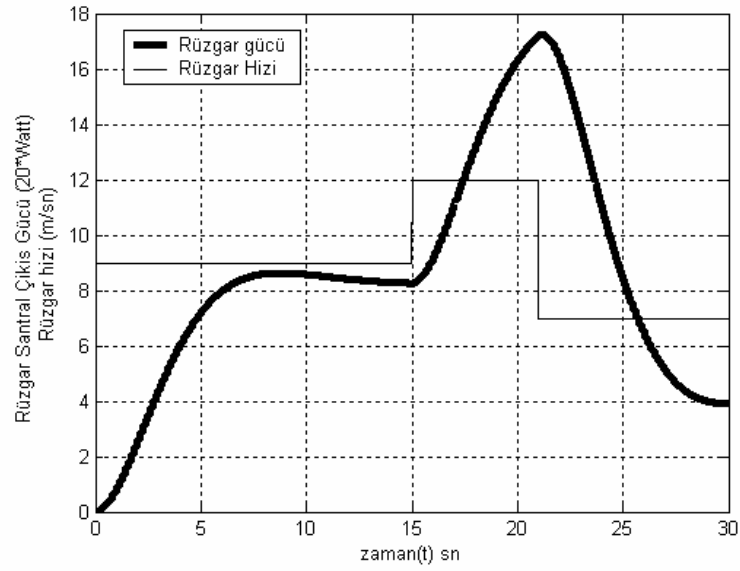


Şekil 5.12. Yük direnci ve yük gücü

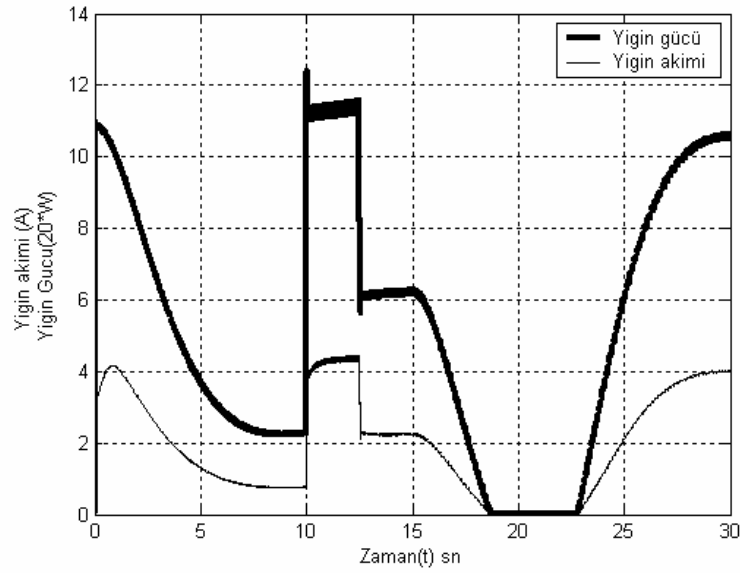
Şekil 5.14 ve 5.15’de görüldüğü gibi rüzgar türbini ve yakıt pili bu yük gereksinimini paylaşır. Mevcut rüzgar gücünün düşük olduğu durumlarda yeterli güç, yakıt pili yığını tarafından sağlanır. Bununla birlikte eğer rüzgar hızı artarsa, üretilen güç artar ve yakıt pilinin katkısı azalır. Üretilen fazla güç bu periyot süresince elektrolizere yönlendirilir. Benzer şekilde, rüzgar hızındaki ani düşüşte ($t=23s$) yakıt pilinin katkısı artmaya başlar (Şekil5.13).



Şekil 5.13. Hibrit sistem güç akışları



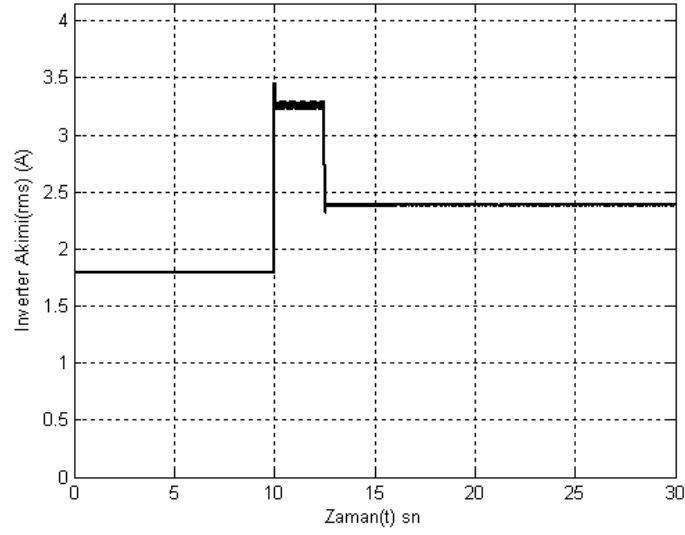
Şekil 5.14. Rüzgar hızı ve rüzgar gücü



Şekil 5.15. Yakıt pili yığın akım ve yığın gücü

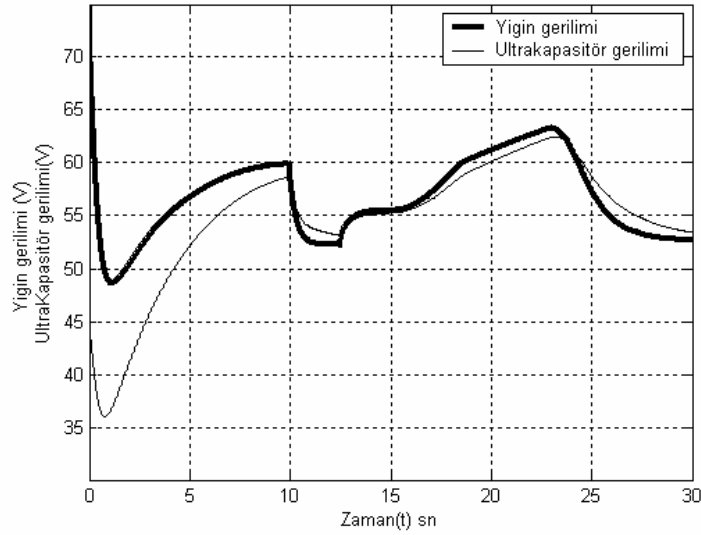
İnverter akımı, yükteki değişime bağlı olarak Şekil 5.16’da olduğu gibi değişir. Bu değişimler yakıt pili sistemi performansına yansır. $t=18-23$ s aralığı, toplam yük akımının rüzgar türbini tarafından sağlandığını göstermektedir.

$t=23-30$ s aralığındaki eğriler; rüzgar gücü değişimlerinden kaynaklanan yakıt pili akım ve güç değişimlerini göstermektedir (Şekil 5.15).



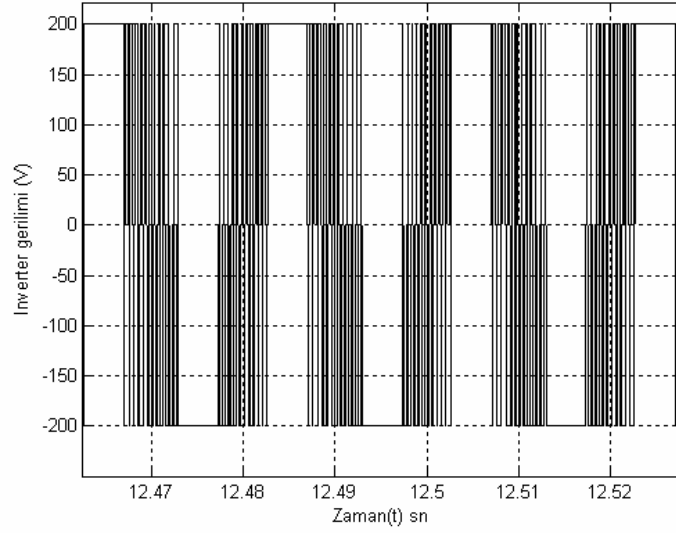
Şekil 5.16. İnverter akımı (rms)

Akımdaki bu değişimler, yakıt pili geriliminin dikkate değer bir şekilde değişmesine neden olur (Şekil 5.17). Genelde yüksek seviyede bir akım düşük yığın gerilimi anlamına gelir; veya tam tersi de geçerlidir. Bir ultrakapasitörün yakıt piline paralel kullanımı, yığın çıkışındaki değişimleri azaltır (Şekil 5.17). Ani değişimler bir dereceye kadar kompanse edilir, ancak kararlı bir düzelme sağlayamaz. Ultrakapasitör gerilim değişimi, güç konvertör ünitesi yük gerilimini ayarlar. Konvertör denetleyicisi, görev periyodunu inverter girişine 200 V sabit doğru gerilim vermek için ayarlar. Diğer taraftan inverter, 120 V, 50 Hz a.a. üretir (Şekil 5.20).

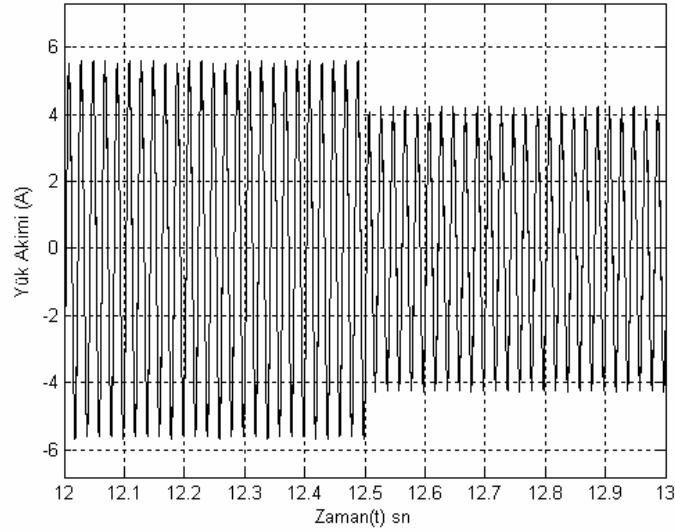


Şekil 5.17. Yakıt pili gerilimi ve ultrakapasitör gerilimi.

$t=12.5$ saniye civarındaki çıkış gerilimi ve akımı dalga şekilleri Şekil 5.18 ve 5.19'da gösterilmektedir, burada yük akımı 5 A den 4 A'ye düşmektedir. Buna rağmen inverter çıkış gerilimi genliği sabit kalmıştır.

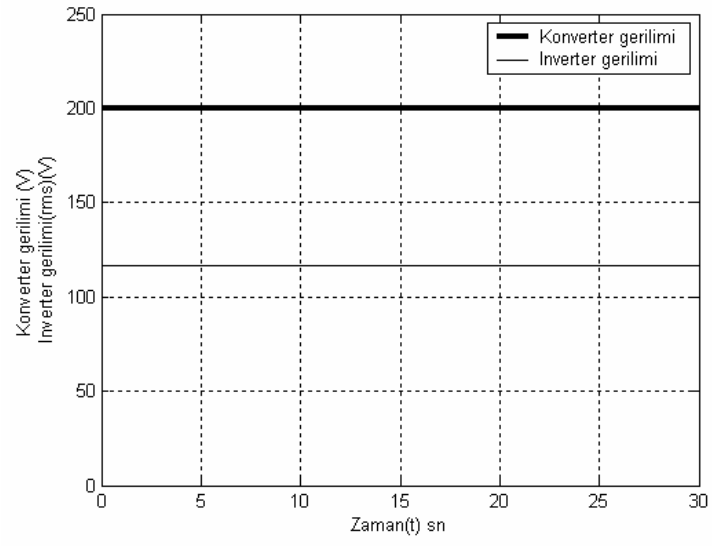


Şekil 5.18. $t=12.5$ s İnverter çıkış gerilimi



Şekil 5.19. $t=12.5$ s İnverter çıkış akımı

Yukarıda bulunan benzetim sonuçları küçük bir yakıt pili-rüzgar santrali hibrit enerji sisteminden beklenen durumları belirtmektedir. SIMULINK tabanlı benzetim, rüzgar-yakıt pili hibrit enerji sistemi için oldukça kullanışlı bir metottur.



Şekil 5.20. Konvertör ve inverter çıkışı

6. SONUÇLAR

Yakıt pilleri geleceğin elektrik gücü ihtiyacını karşılamada en ümit vaat eden teknoloji olarak görülmektedir. Yakıt pilleri bir elektrokimyasal süreç sonunda yakıt ve oksidantı doğrudan elektrik enerjisine çevirdiğinden %60'lara varan çalışma verimlerini başarabilmektedir. Bu değer, konvansiyonel içten yanmalı makineler (ortalama verimleri % 33 değerindedir) nazaran, yaklaşık olarak iki katı verimlilik demektir.

Bu çalışmada yakıt pili sistem mimarisi ve bazı hibrit yakıt pili sistemleri tartışılmıştır. Bu sistemler güç dağıtım sistemleri ya da taşıma uygulamalarında kullanılabilir. Böylece yakıt pili gücü, diğer güç kaynaklarıyla ya da değişik tip yakıt pilleri ile, her bir tek sistemin en iyi karakteristik üstünlüklerinden yararlanmak üzere birleştirilebilir. Bu teknolojinin ticarileşmesinin önündeki en büyük engel maliyetidir.

Rüzgar ve solar güç üretim maliyetlerinin azalmasıyla, yakın bir gelecekte çok daha fazla elektroliz tabanlı hidrojen üretim istasyonları kurulacaktır. Bu, yakıt pili tabanlı sistemlerin güç üretimi ve taşımada kullanımını arttıracaktır.

Bu çalışmada, elektrik şebekesinden bağımsız bir yakıt pili-küçük rüzgar santrali hibrit enerji sistemi modeli verilmiştir. Bu çok düşük emisyonlu sistemin tasarımı ve analizleri sunulmuştur. Sistemin, kontrol edilebilirliğini ve beklenen geçici durumlarını ortaya çıkarmak için MATLAB Simulink ile benzetimi yapılmıştır. Çıkış gerilimindeki değişimleri ayarlamak için uygun kontrol ve güç elektroniği mekanizmaları ana hatlarıyla anlatılmıştır. Ultra kapasitör ya da diğer kısa süreli enerji depolama cihazları geliştikçe, bu tür sistemlerin kullanımı artacaktır.

Hibrit enerji sistemleri yerleşimden uzak ya da elektrik şebekesinin bulunmadığı yerler için oldukça uygundur. Ayrıca böyle küçük güçlü bir üretim sistemi uygulamaları taşınabilir hale getirilirse, ortaya çıkaracağı sosyal faydalar çok büyük olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1]. James Larminie and Andrew Dicks, 2003, Fuel Cell Systems Explained, Second Edition John Wiley & Sons, Ltd.
- [2]. <http://www.fuelcelltoday.com/FuelCellToday/EducationCentre/EducationCentreExternal>
- [3] HOOGERS G, 2003, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press.
- [4]. EG&G Seviles Parsons, 2000, Fuel Cell Handbook, US Dept. of Energy of Fossil Energy
- [5]. EG&G Technical Services Inc, Fuel Cell Handbook, 2004, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, West Virginia
- [6]. EG&G Services, 2000, Fuel Cells: A Handbook, 5th ed., Parsons Inc, US Department of Energy, p. 5-19 and p. 8-22.
- [7]. Bevc F., 1997, Advances in solid oxide fuel cells and integrated power plants, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 211(Part A), 359–366.
- [8]. Prater K., 1990, The renaissance of the solid polymer fuel cell, Journal of Power Sources, Vol.29, 239–250.
- [9]. Kim J., Lee S-M., Srinivasan S., and Chamberlin C.E., 1995, Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation, Journal of the Electrochemical Society, 142(8), 2670–2674.
- [10]. Hirschenhofer J.H., Stauffer D.B., and Engleman R.R., 1995, Fuel Cells: A Handbook, revision 3, Business/Technology Books, Orinda, CA, Section 6, pp. 10–15.
- [11]. Yuh C., Farooque, Johnsen R., 1992, “Understanding of carbonate fuel cell resistances in MCFCs., Proceedings of the Fourth Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting, U.S.DOE/METC, pp. 53–57.
- [12]. Pointon K.D., 1997, Review of Work on Internal Reforming in the Solid Oxide Fuel Cell , ETSU report F/01/00121/REP, AEA Technology, Harwell UK.
- [13]. Kaushik Rajashekara, 2004, Hybrid Fuel Cell Strategies for Clean Power Generation, Fellow IEEE Energenix Center Delphi Corporation, Kokomo, IN 46904
- [14]. D. Daggett, S. Elman, et al, “Fuel cell APU for commercial aircraft,” American Institute of Aeronautics and Astronautics, AIAA-2003-2660, 2003.
- [15]. K. Eguchi, “Research Progress in Solar RFC Technology for SPF Airship, 2003 Fuel Cell seminar, Miami, FL
- [16]. H. Moghbelli', Y. Gao, R. Langari, and M. Ehsani, Joint Rail Conference April 22-24, 2003 Chicago, Illinois ASME RTD 2003-1 652, Fuel Cell Based Hybrid Technology: A Promising Technology For The Future Passenger Railroad Transportation Advanced Vehicle

Systems Research Program, Texas A&M University, College Station, Texas 77843 Isfahan University of Technology, and IUST.

[17] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part II. Engineering, technology development and application aspects. *Journal of Power Sources* 2001;102:253–69.

[18]] Kuo BC. Automatic control systems, 7th ed.. Prentice Hall Inc; 1995.

[19] EG&G Services Inc. Fuel cell handbook, 5th ed. US Department of Energy; 2000 [DE-AM26-99FT40575].

[20] Rowe A, Li X. Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2001;102:82–96.

[21] Mann RF, Amphlett JC, Hooper M, Jensen HM, Peppley BA, Roberge PR. Development and application of a generalized steady state electrochemical model of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 2000;86:173–80.

[22] Amphlett JC, Baumert RM, Mann RF, Peppley BA, Roberge PR, Harries TJ. Performance modelling of the Ballard mark-IV solid polymer electrolyte fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society* 1995;142(1):9–15.

[23] Gemmen RS. Analysis for the effect of inverter ripple current on fuel cell operating conditions. 2001 ASME International Mechanical Engineering Congress and Expositions, New York, November 11–16. 2001.

[24] [13] Amphlett JC, Mann RF, Peppley BA, Roberge PR, Rodrigues A, Salvador JP. A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 1996;61 (1–2):183–8.

[25] Ulleberg O. Stand-alone power systems for the future: optimal design, operation and control of solar–hydrogen energy systems. PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, December 1998.

[26] Bruke A. Ultracapacitors: why, how and where is the technology? *Journal of Power Sources* 2000;91(1):37–51.

[27] Sapru K, Stetson NT, Ovshinsky SR. Development of a small scale hydrogen production storage system for hydrogen applications. *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, vols. 3–4. 1997.

[28] Southwest Windpower Inc., 2131 North First Street, Flagstaff, AZ 86004, USA. URL: <http://www.windenergy.com>.

[29] Buchanan J.S., Hards G.A., Keck L., and Potter R.J. (1992) “Investigation into the superior oxygen reduction activity of platinum alloy phosphoric acid fuel cell catalysts,” *Fuel Cell SeminaAbstracts*, Tucson, Arizona, U.S.

- [30] Bett J.A.S., Kunz H.R., Smith S.W., and Van Dine L.L. (1985) "Investigation of Alloy Catalysts and Redox Catalysts for Phosphoric Acid Electrochemical Systems," FCR-7157F, prepared by International Fuel Cells for Los Alamos National Laboratory under Contract No. 9-X13-D6271-1.
- [31] Yang J. C., Park Y. S., Seo S. H., Lee H. J. and Noh J. S. (2002) Development of a 50kW PAFC Power generation system, *Journal of Power Sources*, 106(1-2), 68-75.
- [32] Huijsmans J.P.P., Huiberts R.C., and Christie G.M. (1999) "Production line for planar SOFC ceramics:from laboratory to pre-pilot scale manufacturing", *Fuel Cells Bulletin* No., ISSN 1464-2859, Elsevier Science, Amsterdam, pp. 5-7.
- [33] Cebeci M., Şenpınar, A., 23-25 Mayıs 2005, Güneş Pilleri Yardımıyla Elektrik Üretimi ve Elazığ İlinin Güneş Enerjisi Potansiyeli, I.Doğu Anadolu Sempozyumu (Bölgesel Kalkınmada Yeni Ufuklar), s.202-209, Elazığ.
- [34] Keenan J.H. and Kaye J. (1948) *Gas Tables*, Wiley & Sons, New York.
- [35] Van Wylen G.J. and Sonntag R.E., 1986, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, 3rd ed., Wiley & Sons, New York, p. 688.

ÖZGEÇMİŞ

Bilal AKBULUT

Doğum Tarihi: 12.04.1978

Doğum Yeri: ELAZIĞ

Öğrenim Durumu:

İlköğrenim: Elazığ Atatürk İlkokulu-Elazığ Anadolu Lisesi Orta Kısım (1984–1993)

Lise: Elazığ Anadolu Lisesi (1993-1995)-Elazığ Lisesi (1995–1996)

Lisans: Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Bölümü (1997–2001)

Y. Lisans: Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Bölümü (2002-....)

EKLER

EK 1 MOLAR GIBBS SERBEST ENERJİSİ DEĞİŞİMİ HESAPLAMALARI

EK 1.1 Yakıt Olarak Hidrojen Kullanımı

Bu bölüm aşağıdaki denklem için $\Delta \bar{g}_f$ 'i hesaplar.



Bir sistemin Gibbs fonksiyonu entropi ve entalpi terimleri ile tanımlanır.

$$G = H - TS \quad (\text{EK1.2})$$

Benzer şekilde oluşumun molar Gibbs serbest enerjisi, oluşumun molar entalpisi ve molar entropi aşağıdaki denklem ile bağıntılıdır.

$$\bar{g}_f = \bar{h}_f - T\bar{s} \quad (\text{EK1.3})$$

Bu durumda önemli olan enerjideki değişimdir. Bir yakıt pilinde sıcaklık sabittir. Öyleyse;

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{h}_f - T\Delta \bar{s} \quad (\text{EK1.4})$$

$\Delta \bar{h}_f$ değeri ürünlerin $\bar{h}_f$ 'i ile reaktantların $\bar{h}_f$ 'i arasındaki farktır. Böylece, (EK1.1) reaksiyonu için,

$$\Delta \bar{h}_f = (\bar{h}_f)_{H_2O} - (\bar{h}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{h}_f)_{O_2} \quad (\text{EK1.5})$$

Benzer şekilde, $\Delta \bar{s}$ değeri ürünlerin $\bar{s}$ 'i ile reaktantların $\bar{s}$ 'i arasındaki farktır. Bu durumda;

$$\Delta \bar{s} = (\bar{s})_{H_2O} - (\bar{s})_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{s})_{O_2} \quad (\text{EK1.6})$$

$\bar{h}_f$ ve $\bar{s}$ değerleri aşağıda verilen denklemler göre sıcaklıkla değişir. Bu standart denklemler termodinamik teorilere göre türetilmiş ve ispatları termodinamik mühendislik kitaplarında bulunabilir. Bu denklemler de, $\bar{h}_f$ ve $\bar{s}$ için alt indisler sıcaklık ve sabit basınçta molar ısı kapasitesi $\bar{c}_p$ 'dir. 298.15 °K standart sıcaklık değeridir. Bir T sıcaklığında oluşumun molar entalpisi şöyle verilir;

$$\bar{h}_f = \bar{h}_{298.15} + \int_{298.15}^T \bar{c}_p dT \quad (\text{EK1.7})$$

Molar entropi denklemi de aşağıdaki gibidir.

$$\bar{s}_T = \bar{s}_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{1}{T} \bar{c}_p dT \quad (\text{EK1.8})$$

298.15 °K için oluşumun molar entalpi ve entropi değerleri termodinamik tablolardan elde edilir[34], ve Tablo EK1.1’de de verilmiştir. Bu değerler standart basınç içindir.

EK 1.7 ve EK 1.8 denklemlerini kullanmak için sabit basınçta molar ısı kapasitesi $\bar{c}_p$ değerlerini bilmemiz gerekmektedir. Bir sıcaklık bandının üzerinde $\bar{c}_p$ sabit değildir. Yine de $\bar{c}_p$ için deneysel denklemler elde edilebilir ve bir çok termodinamik kitapta verilmiştir [35]. Aşağıda verilen denklemler 300-3500 °K aralığında doğrudur.

Su buharı için;

$$\bar{c}_p = 143.05 - 58.040T^{0.25} + 8.2751T^{0.5} - 0.036,989T \quad (\text{EK1.9})$$

H₂ için

$$\bar{c}_p = 56.505 - 22,222.6T^{-0.75} + 116,500T^{-1} - 560,700T^{-1.5} \quad (\text{EK1.10})$$

Tablo EK1.1 Hidrojen yakıt pilinde 298.15 °K’de $\bar{h}_f$ ve $\bar{s}$ için değerler.

	$\bar{h}_f$ Jmol ⁻¹	$\bar{s}$ Jmol ⁻¹ K ⁻¹
H2O (sıvı)	-285,838	70.05
H2O (buhar)	-241,827	188.83
H2	0	130.59
O2	0	205.14

Tablo EK1.2 EK1.1 reaksiyonu için çeşitli değerler.

Sıcaklık (°C)	$\Delta\bar{h}_f$ kJmol ⁻¹	$\Delta\bar{s}$ kJmol ⁻¹	$\Delta\bar{g}_f$ kJmol ⁻¹
100	-242.6	-0.046,6	-225.2
300	-244.5	-0.050,7	-215.4
500	-246.2	-0.053,3	-205.0
700	-247.6	-0.054,9	-194.2
900	-248.8	-0.056,1	-183.1

O₂ için

$$\bar{c}_p = 37.432 + 2.010,2 \times 10^{-5}T^{1.5} - 178,570T^{-1.5} + 2,368,800T^{-2} \quad (\text{EK1.11})$$

$\bar{c}_p$ için tüm bu denklemler J.g. mol⁻¹ .°K’dir. Bu değerler denklemler 1.7 ve 1.8’de yerine konulur. Verilen fonksiyonlar kolayca birleştirilebilir ve böylece T’nin herhangi bir sıcaklığı için değerlendirilebilir. Bu işlem buhar hidrojen ve oksijen için $\bar{h}_f$ ve $\bar{s}$ değerlerini çıkarmak için yapılır. Bu değerler daha sonra (EK1.5) ve (EK1.6) denklemlerinde yerine konur. Bu işlem Denklem EK1.4’de kullanılacak olan $\Delta\bar{h}_f$ ve $\Delta\bar{s}$ değerlerini verir. Bu denklem

oluşumun molar Gibbs serbest enerjisi $\Delta\bar{g}_f$ 'i verir. Tablo EK1.2de örnek değerler görülmektedir.

Sıvı su durumunda Tablo EK1.1'de ki $\bar{h}_f$ ve $\bar{s}$ için standart değerler 25 °C için kullanılır. 80 °C de yine 1.7 ve 1.8 denklemleri $\bar{h}_f$ ve $\bar{s}$ değerlerini bulmak için kullanılır, fakat bu durumda küçük bir sıcaklık aralığında çalışıldığından $\bar{c}_p$ 'nin sabit olduğunu varsayılır.

EK 1.2 Yakıt Olarak Karbon Monoksit Kullanımı

Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde metanın doğrudan oksitlenmesinde olduğu gibi karbon monoksit gazının yakıttan buharın işlenmesi ile üretilmesi mümkündür. Reaksiyon;



Gibbs serbest enerji değişimini hesaplamada kullanılan teori ve metot hidrojen yakıt pili için kullanılan ile yeni reaksiyon için yapılan değişikliğin haricinde aynıdır. Oksijen için hesaplamalar aynıdır, karbon monoksit ile karbondioksit için molar spesifik ısı kapasitesi hesapları aşağıda verilmektedir.

CO için

$$-\bar{c}_p = 69.145 - 0.022,282T^{0.75} - 2,007.7T^{-0.5} + 5,589.64T^{-0.75} \quad (EK1.13)$$

CO₂ için

$$-\bar{c}_p = -3.735,7 + 3.052,9T^{0.5} - 0.041,034T + 2.419,8 \times 10^{-6}T^2 \quad (EK1.14)$$

Tablo EK1.3 Karbon monoksit yakıt pili için çeşitli değerler.

	$\bar{h}_f$ J.mol ⁻¹	$\bar{s}$ J.mol ⁻¹ °K ⁻¹
O ₂	0	205.14
CO	-110,529	197.65
CO ₂	-393,522	213.80

Tablo EK1.4 Karbon dioksit reaksiyonu için çeşitli değerler.

Sıcaklık (°C)	$\Delta\bar{h}_f$ kJmol ⁻¹	$\Delta\bar{s}$ kJmol ⁻¹	$\Delta\bar{g}_f$ kJmol ⁻¹
100	-283.4	-0.087,7	-250.7
300	-283.7	-0.088,8	-232.7
500	-283.4	-0.089,0	-214.6
700	-282.8	-0.088,7	-196.5
900	-282.0	-0.088,3	-178.5

Tablo EK1.3'deki değerlerle beraber bu denklemler, 1.7 ve 1.8 denklemlerinde üç gazın molar entalpi ve entropilerini bulmak için kullanılır. Molar entalpi ve entropi daha sonra aşağıdaki iki denklem kullanılarak hesaplanır.

$$\Delta \bar{h}_f = (\bar{h}_f)_{CO_2} - (\bar{h}_f)_{CO} - \frac{1}{2}(\bar{h}_f)_{O_2} \quad (\text{EK1.15})$$

$$\Delta s = (\bar{s})_{CO_2} - (\bar{s})_{CO} - \frac{1}{2}(\bar{s})_{O_2} \quad (\text{EK1.16})$$

Daha sonra hidrojen yakıt pilinde olduğu gibi 1.4 denklemi kullanılarak oluşumun molar Gibbs serbest enerjisi hesaplanır. Bazı örnek sonuçlar yukarıda Tablo EK1.4'de verilmiştir.

EK.2.KULLANIŞLI YAKIT PİLİ DENKLEMLERİ

EK.2.1 Giriş

Bu ekte birçok kullanışlı denklem türetilmiştir. Bu denklemler aşağıdakilerle bağlantılıdır.

- Oksijen kullanım oranı
- Hava giriş akış oranı
- Hava çıkış akış oranı
- Hidrojen kullanımı ve hidrojenin enerji içeriği
- Su üretim oranı
- Isı üretimi

Stokiyometrik terimi “sadece doğru miktar” olarak tanımlanabilir. Bu nedenle basit yakıt pili reaksiyonunda,



Tam olarak her mol oksijen için iki mol hidrojen sağlanmalıdır. Bu 4F yükü üretir çünkü her bir hidrojen molekülü için iki elektron transfer edilmektedir. Hidrojen ya da oksijenden biri ya da her ikisi genel olarak stokiyometrik oranın üstünde sağlanırlar. Bu oksijen havadan sağlanıyor ise oksijen içinde geçerlidir. Eğer oksijen tam olarak stokiyometrik oranda sağlanırsa o zaman hücreden çıkan hava tamamen oksijenden yoksun olur. Şu da önemlidir reaktantlar stokiyometrik oranın altındaki değerlerde de sağlanamazlar.

Bu stokiyometri bir değişken olarak açıklanabilir ve normalde sembol olarak λ ile gösterilir. Kullanımı şunu ifade eder. Eğer bir kimyasalın kullanım oranı her bir saniye için λ mol ise o zaman saniyedeki sağlama oranı λ mol olur.

Bu formüllerin kullanılabilirliğini arttırmak için tüm yakıt pili yığınının elektriksel gücü P_e ve her bir hücrenin ortalama gerilimi V_c terimleri cinsinden verilir. Elektriksel güç nerdeyse her zaman bilinir çünkü bu bir yakıt pili sisteminin en temel ve en önemli bilgisidir. Eğer V_c verilmemişse bu değer 0.6 V ve 0.7 V arasında bir değer olarak farz edilebilir, bir çok yakıt pilide bu aralıkta çalışır. Eğer verimlilik verilirse o zaman V_c değeri hesap edilebilir. Eğer hiçbir figür verilmemiş ise $V_c = 0.65$ V değerinin alınması iyi bir yaklaşım olur. Eğer yakıt pili basınç altında çalıştırılıyorsa biraz yüksek bir değer de alınabilir.

EK.2.2 Oksijen ve Hava Kullanımı

Yakıt pilinin temel çalışmasından şunu biliyoruz ki her mol oksijen için 4 elektron transfer edilir. Bu nedenle;

$$yuk = 4F \times O_2 \text{ miktarı} \quad (\text{EK2.2})$$

Zamana bölerek tekrar düzenlersek

$$O_2 \text{ kullanımı} = \frac{I}{4F} \text{ mol s}^{-1} \quad (\text{EK2.3})$$

Bu sadece tek bir hücre içindir. n adet hücreden oluşan bir yığın için

$$O_2 \text{ kullanımı} = \frac{In}{4F} \text{ mol s}^{-1} \quad (\text{EK2.4})$$

Bununla birlikte formülde kg s^{-1} kullanımı oldukça kullanışlı olacaktır, yığında kaç hücre olması gerektiğini bilmek gerekemeyecektir, akım yerinde güç terimi tercih edilir. Eğer her bir hücrenin gerilimi V_C ise o zaman;

$$Guc, Pe = V_C \times I \times n \quad (\text{EK2.5})$$

Daha sonra,

$$I = \frac{P_e}{V_C \times n} \quad (\text{EK2.6})$$

Bunu denklemleri EK2.4’de yerine koyarsak elde edilecek değerler;

$$O_2 \text{ kullanımı} = \frac{P_e}{4 \cdot V_C \cdot F} \text{ mol s}^{-1} \quad (\text{EK2.7})$$

mol s^{-1} i kg s^{-1} çevirelim ,

$$O_2 \text{ kullanımı} = \frac{32 \times 10^{-3} \cdot P_e}{4 \cdot V_C \cdot F} \text{ kg s}^{-1} \quad (\text{EK2.8})$$

$$= 8.29 \times 10^{-8} \times \frac{P_e}{V_C} \text{ kg s}^{-1} \quad (\text{EK2.9})$$

Bu formül, verilen bir güçte herhangi bir yakıt pili sisteminin oksijen kullanımının hesaplanmasını verir.

Bununla birlikte kullanılan oksijen normalde havadan sağlanır dolayısıyla Denklem EK2.7 hava kullanımına uyarlanır. Havadaki molar oksijen oranı 0.21’dir ve havanın molar ağırlığı $28.97 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ dur. Bu nedenle Denklem EK2.7 aşağıdaki şekle gelir

$$\text{Hava kullanımı} = \frac{28.97 \times 10^{-3} \times P_e}{0.21 \times 4 \times V_C \times F} \text{ kg s}^{-1} \quad (\text{EK2.10})$$

$$= 3.57 \times 10^{-7} \frac{P_e}{V_C} \text{ kg s}^{-1} \quad (\text{EK2.11})$$

Eğer hava bu oranda kullanılırsa hücreyi terk ederken tamamen oksijenden yoksun olacaktır yani oksijenin tamamı kullanılmış olacaktır. Bu uygulanamaz ve pratikte hava akışı stokiyometrinin tipik olarak iki katıdır. Eğer stokiyometri λ ise o zaman hava kullanımı için denklem;

$$\text{Hava kullanımı} = 3.57 \times 10^{-7} \times \lambda \times \frac{P_e}{V_C} \text{ kg s}^{-1} \quad (\text{EK2.12})$$

Aslında saniye başına kilogram kütle akışı için çok genel bir kullanım değildir. Aşağıdaki çevrimler kütle akış birimi ile bağlantılı olan standart şartlarda hacim kullanışlı olur. Kütle akış oranı Denklem EK2.12’den aşağıdaki verilerle çoğaltılabilir.

- Akış oranı $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ standardında 3050
- Akış oranı SCFM ya da $\text{ft}^3 \text{min}^{-1}$ standardında 1795
- Akış oranı slm ya da L min^{-1} standardında 5.1×10^4
- Akış oranı sls ya da L s^{-1} standardında 847

EK.2.3 Hava Çıkış Akış Oranı

Havanın giriş akış oranı ile- bu yukarda Denklem EK2.12 ile verilmişti- çıkış akış oranını ayırt etmek bazen önemli olmaktadır. Bu özellikle nemin hesaplanmasında önemli olur. Nemlilik bazı yakıt pili tiplerinde özellikle proton değişimli membran yakıt pillerinde önemli bir konudur. Bu farka oksijenin tüketimi neden olmaktadır. Çıkış havasında genellikle daha fazla su buharı bulunmaktadır. Fakat burada kuru hava ele alınacaktır.

$$\text{Çıkış hava akış oranı} = \text{Hava giriş akış oranı} - \text{oksijen kullanımı} \quad (\text{EK2.13})$$

Denklem EK2.9 ve Denklem EK2.12’in kullanımıyla bu denklem şu şekle gelir

$$\text{Çıkış Hava Akış Oranı} = 3.57 \times 10^{-7} \times \lambda \times \frac{P_e}{V_C} - 8.29 \times 10^{-8} \times \frac{P_e}{V_C} \text{ kg s}^{-1} \quad (\text{EK2.14})$$

$$= (3.57 \times 10^{-7} \times \lambda - 8.29 \times 10^{-8}) \times \frac{P_e}{V_C} \text{ kg s}^{-1} \quad (\text{EK2.15})$$

EK.2.4 Hidrojen Kullanımı

Hidrojenin kullanım oranı oksijeninkine benzer bir yöntemle çıkarılır, fark şudur ki her hidrojen molekülü için iki elektron bulunmaktadır. Böylece Denklemler EK2.4 ve EK2.7 vasıtasıyla,

$$H_2 \text{ kullanımı} = \frac{In}{2F} \text{ mol s}^{-1} \quad (\text{EK2.16})$$

ve

$$H_2 \text{ kullanımı} = \frac{P_e}{2V_c F} \text{ mol s}^{-1} \quad (\text{EK2.17})$$

Hidrojenin molar kütlesi $2.02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ 'dir. Bu yüzden denklem stokiyometrik çalışmada

$$H_2 \text{ kullanımı} = \frac{2.02 \times 10^{-3} \cdot P_e}{2V_c F} \quad (\text{EK2.18})$$

$$= 1.05 \times 10^{-8} \times \frac{P_e}{V_c} \text{ kg s}^{-1} \quad (\text{EK2.19})$$

Bu formül sadece hidrojenle beslenen yakıt pillerine uygulanabilir. İşlenmiş hidrokarbonlardan elde edilen bir hidrojen/karbon monoksit karışımında var olan karbon monoksit oranına bağlı olarak objeler farklı olacaktır. Sonuç hidrojenin yoğunluğu kullanılarak bir hacim oranına dönüştürülebilir. Hidrojen yoğunluğu normal basınç ve sıcaklıkta 0.084 kg m^{-3} 'dür.

Hidrojenin kullanım oranına ek olarak verilen bir kütle yada hidrojen hacminde üretilen elektriksel enerjinin bilinmesi de kullanışlı olacaktır. Tablo EK2.1'de verilen liste enerjiyi jouleden ziyade kilowatt saat cinsinden vermektedir ve elektrik güç sistemlerinde genelde bu ölçü birimi kullanılır. Kilogram ve standart litre başına "ham" enerjiye ek olarak hücrenin verimini dikkate alarak bir de efektif enerji verilir. Bu her hücrenin ortalama gerilimi olan V_c terimi ile verilir. Verim denkleminde ihtiyaç var ise türetilen şu formül kullanılır

$$\text{verim} = \frac{V_c}{1.48} \quad (\text{EK2.20})$$

Tablo A2.1 Hidrojen yakıtın ham ve efektif enerji değerleri. Alt ısı değer eldesi için üst ısı değer 0.846 ile çarpılmıştır.

Form	Enerji içeriği
Spesifik entalpi (ÜİD)	$1.43 \times 10^8 \text{ J kg}^{-1}$
Spesifik entalpi (ÜİD)	39.7 kWh kg^{-1}
Efektif spesifik elektriksel enerji	$26.8 \times V_c \text{ kWh kg}^{-1}$
Enerji yoğunluğu STP (ÜİD)	$3.20 \text{ kWh m}^{-3} = 3.20 \text{ Wh SL}^{-1}$
Enerji yoğunluğu NTP (ÜİD)	$3.29 \text{ kWh m}^{-3} = 3.29 \text{ Wh SL}^{-1}$
Not: ÜİD: Üst ısı değer; STP: Standart sıcaklık ve basınç	

EK.2.5 Su Üretimi

Hidrojenle beslenen bir yakıt pilinde su her iki elektrona karşılık bir mol oranında üretilir. Bu nedenle denklem EK2.7 su üretimini elde etmek için uyarlanır.

$$su \text{ üretimi} = \frac{P_e}{2 \cdot V_c \cdot F} \text{ mol s}^{-1} \quad (\text{EK2.21})$$

Suyun moleküler ağırlığı $18.02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$, bu nedenle denklem

$$su \text{ üretimi} = 9.34 \times 10^{-4} \times \frac{P_e}{V_c} \text{ kg s}^{-1} \quad (\text{EK2.22})$$

Hidrojen beslemeli yakıt pilinde su üretimi oranı stokiyometrik olmalıdır. Bununla birlikte eğer yakıt hidrojen ve karbon monoksit karışımı ise o zaman su üretimi karışımdaki karbon monoksit miktarı oranına bağlı olarak daha az olacaktır. Eğer yakıt dahili olarak işlenmiş bir hidrokarbon ise o zaman üretilen suyun bir kısmı işleme işleminde kullanılır. Böylece ürün oranı yarıya inmiş olur.

Bazen böyle formülleri açıklayabilmek için bir örnek verilmesi faydalı olur. Örneğin 0.7 V hücre gerilimi olan 1 saat boyunca çalışan 1 kW lık yakıt pili örneğini ele alalım. Bu yaklaşık olarak %47 verimliliğe (HHV) tekabül etmektedir. Bu Denklem EK2.21'de yerine konulursa;

$$\text{Su Ürünü Oranı} = 9.34 \times 10^{-8} \times \frac{1000}{0.7} \quad (\text{EK2.23})$$

$$= 1.33 \times 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

Dolayısıyla 1 saat içerisinde üretilen suyun ağırlığı

$$= 1.33 \times 10^{-4} \times 60 \times 60 = 0.48 \text{ kg}$$

Suyun yoğunluğu 1.0 g cm^{-3} olduğundan bu 480 cm^{-3} e tekabül eder buda nerdeyse yarım litre demektir. Dolayısıyla kabaca 1 kW saatlik yakıt pilinden üretilen elektrik yaklaşık yarım litre su üretmiş olur.

EK.2.6 Isı Üretimi

Bir yakıt pilinin çalışmasından ısı üretilir. Bir hidrojen yakıt pili reaksiyon entalpisinin tamamı elektriksel enerjiye dönüştürülse, çıkış gerilimi aşağıdaki gibi olur.

Eğer sıvı formda su üretilmiş ise 1.48 V ya da buhar formunda su üretilmiş ise 1.25 V'dur.

Bu gerçek hücre gerilimi arasındaki farkı takip eder ve bu gerilim elektriğe çevrilmeyen enerjiyi gösterir işte bu ısıya dönüşen enerjidir.

Sıvı formunda su üretilen durumlar oldukça azdır ve burada göz önüne alınmamıştır. Bu nedenle su buharı durumu ele alınacaktır. Bununla birlikte su buharlaşmasının soğutmaya etkisini göz önüne alınır. Bu aynı zamanda yakıt pilini terk eden enerjinin üç formda olduğunu gösterir: elektrik olarak, sıradan hissedilir ısı olarak, su buharında görülmeyen ısı olarak.

I akımına sahip n adet hücreden oluşan yığın için üretilen ısı

$$\text{Isı Oranı} = nI(1.25 - V_c)W \quad (\text{EK2.24})$$

Elektriksel güç terimi olarak denklem şu hale gelir

$$\text{Isı Oranı} = P_e \left(\frac{1.25}{V_c} - 1 \right) W \quad (\text{EK2.25})$$

EK.3. BENZETİMDE KULLANILAN KATSAYI- DATALAR VE ÇİZİM PROGRAMI

EK.3.1. Katsayı Datalar

$C_u=108.75$ F, $R_s=0.01 \Omega$, $R_c=16e-3 \Omega$, $T_s=1/8000$ Hz, $F=96500$ C, $R_t=0.04 \Omega$, $C_t=10000$ joule/ $^{\circ}$ C, $R=0.0821$ Atm/Mol, $T_a=25$ $^{\circ}$ C, $V_a=2$ lt, $V_c=2$ lt,

EK.3.2. Çizim Programı

```
clc
a=input('zaman ekseninin başlangıç değerini giriniz= ');
b=input('zaman ekseninin son değerini giriniz= ');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Rüzgar Santral Çıkış Gücü
figure
plot(bilal1(:,2),bilal1(:,1)/20,'y');
hold on
plot(bilal1(:,3),bilal1(:,1),'k');
xlabel('zaman(t) sn');
ylabel('Rüzgar Santral Çıkış Gücü (20*Watt) Rüzgar hızı (m/sn)');
grid on;
legend('First','Second');
    legend('Rüzgar','Hız',1)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% yakıt pili gerilimi & UltraKapasitör gerilimi
figure
plot(bilal3(:,11),bilal3(:,10),'y');
hold on
plot(bilal4(:,2),bilal4(:,1),'k');
xlabel('Zaman(t) sn');
ylabel('Yigin gerilimi (V) UltraKapasitör gerilimi(V)');
grid on;
axis([a b min(bilal4(:,1))/1.2 max(bilal4(:,1))*1.2]) ;
legend('First','Second');
    legend('Yigin gerilimi','Ultrakapasitör gerilimi',1)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Inverter Akimi(rms)
```

```

figure
plot(bilal6(:,3),bilal6(:,2),'k');
xlabel('Zaman(t) sn');
ylabel('Inverter Akimi(rms) (A)');
grid on;
axis([a b min(bilal6(:,2))/1.2 max(bilal6(:,2))*1.2]) ;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Yakit pili akımı ve gücün değişimleri
figure
guc=bilal3(:,1).*bilal3(:,10)/20;
plot(bilal3(:,11),guc,'y');
hold on
plot(bilal3(:,11),bilal3(:,1),'k');
grid on;
xlabel('Zaman(t) sn');
ylabel('Yigin akimi (A) Yigin Gucu(20*W)');
legend('First','Second');
    legend('Yigin gücü','Yigin akimi',1)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Yük direnci Yük gücü
figure
plot(bilal7(:,3),bilal7(:,1)/5,'y');
hold on
plot(bilal7(:,3),bilal7(:,2),'k');
xlabel('Zaman(t) sn');
ylabel('Yük direnci Yük gücü (5*W)');
grid on;
legend('First','Second');
    legend('Yük gücü','Yük direnci',1)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Inverter gerilimi (rms) & konverter gerilimi
figure
plot(bilal5(:,2),bilal5(:,1),'y');
hold on;
plot(bilal6(:,3),bilal6(:,4),'k');

```

```

xlabel('Zaman(t) sn');
ylabel('Konverter gerilimi (V) Inverter gerilimi(rms)(V)');
grid on;
legend('First','Second');
    legend('Konverter gerilimi','Inverter gerilimi',1)
%axis([a b min(bilal5(:,1))/1.2 max(bilal6(:,4))*1.2]) ;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Yük gücü, yakıt pili yığın gücü, elektrolizer gücü, rüzgar santrali gücü
figure
plot(bilal2(:,6),bilal2(:,1),'k');
xlabel('zaman(t) sn');
ylabel('Yük gücü');
hold on;
plot(bilal2(:,6),bilal2(:,2),'k');
xlabel('zaman(t) sn');
ylabel('Rüzgar Santrali gücü');
hold on;
plot(bilal2(:,6),bilal2(:,3),'k');
xlabel('Zaman(t) sn');
ylabel('Elektroliz gücü');
hold on;
plot(bilal2(:,6),bilal2(:,5),'k');
xlabel('Zaman(t) sn');
ylabel('Yakit pili yigin gücü');
grid on;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% inverter gerilimi
a=12; b=13;
figure
plot(bilal6(:,3),bilal6(:,1),'k');
xlabel('Zaman(t) sn');
ylabel('Inverter gerilimi (V)');
grid on;
axis([a b min(bilal6(:,1))*1.2 max(bilal6(:,1))*1.2]) ;

```

```

%% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %%
% yük akımı
a=12; b=13;
figure
plot(bilal7(:,3),bilal7(:,4),'k');
xlabel('Zaman(t) sn');
ylabel('Yük Akımı (A)');
grid on;
axis([a b min(bilal7(:,4))*1.2 max(bilal7(:,4))*1.2]) ;

```