

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

**BİR YAKIT PİLİ-GÜNEŞ PİLİ SİSTEMİNİN
MODELLENMESİ VE SİMÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. İsmail Hakan DAĞHAN

Anabilim Dalı: Elektrik-Elektronik Mühendisliği

Programı: Elektrik Tesisleri

OCAK-2010

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

**BİR YAKIT PİLİ-GÜNEŞ PİLİ SİSTEMİNİN
MODELLENMESİ VE SİMÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. İsmail Hakan DAĞHAN

(06113104)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Ekim 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Ocak 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet CEBECİ (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Zafer AYDOĞMUŞ (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. Muhsin T. GENÇOĞLU (F.Ü)

OCAK-2010

ÖNSÖZ

Çalışmam süresi boyunca verdiği desteklerinden ötürü başta aileme ve bana her konuda yardımcı olan danışmanım Sayın Prof Dr. Mehmet CEBECİ'ye ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARAKÖSE'ye teşekkürlerimi sunarım.

İsmail Hakan DAĞHAN
ELAZIĞ-2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLOLAR LİSTESİ	X
SEMBOLLER LİSTESİ	XI
KISALTMALAR LİSTESİ	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgi	1
1.2. Hidrojen Enerjisi ve Yakıt Pillerinin Tarihsel Gelişimi	1
1.3. Bu Çalışmanın Amacı	5
2. HİDROJEN ENERJİSİ VE YAKIT PİLLERİ	6
2.1. Hidrojen Enerjisi	6
2.2. Hidrojen'in Özellikleri	7
2.3. Enerji Taşıyıcısı ve Yakıt Olarak Hidrojen	10
2.4. Yakıt Pili Elemanları ve Görevleri	14
2.4.1. Elektrolit Zar (Membran)	16
2.4.2. Gaz Difüzyon Elektrotu	19
2.4.3. Katalizör, Destek Katmanları ve MEA	21
2.4.4. Gaz Difüzyon Plakası (GDP)	24
2.4.5. Soğutma Plakaları ve Sızdırmazlık Contaları	28
2.5. Yakıt Pillerinin Özellikleri ve Sınıflandırılması	31
3. HİDROJENİN ÜRETİLMESİ VE DEPOLANMASI	35
3.1. Hidrojen Üretim Teknikleri	35
3.1.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi	36
3.1.1.1. Doğalgazın Buhar Reformasyonu	36
3.1.1.2. Hidrokarbonların Parçalı Oksidasyonu	37
3.1.1.3. Doğalgazın Termal Olarak Parçalanması	37
3.1.1.4. Kömürün Gazlaştırılması İle Hidrojen Üretimi	38
3.1.1.5. Biyokütleden Hidrojen Üretimi	38
3.1.2. Termokimyasal Çevrimler Yoluyla Hidrojen Üretimi	39
3.1.3. Bor Mineralinden Hidrojen Üretimi	40
3.1.4. Elektroliz yoluyla Hidrojen Üretimi	40
3.1.4.1. Elektrolizle İlgili Genel Tanımlar	42
3.1.4.2. Elektrolizde Faraday Prensipleri	42
3.1.4.3. Suyun Elektrolizi	43
3.1.5. Güneş Enerjisinden Hidrojen Üretimi	44
3.1.5.1. Fotobiyolojik Sistemler	44
3.1.5.2. Fotokimyasal Sistemler	45
3.1.5.3. Fotovoltaik (GüneşPili) Sistemler	46
3.2. Hidrojen Depolama Teknikleri	50
3.2.1. Hidrojenin Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanması	51
3.2.2. Hidrojenin Kriyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Olarak Depolanması	51
3.2.3. Hidrojenin Cam Kürelerde Depolanması	52

3.2.4.	Hidrojenin Karbon Absorpsiyonu İle Depolanması	52
3.2.4.1.	Aktif Karbon	53
3.2.4.2.	Karbon Nano-tüpler	53
3.2.5.	Hidrojenin Kimyasal Yollarla Depolanması	54
3.2.5.1.	Bazı Kimyasal Bileşiklerde Depolanması	54
3.2.5.2.	Metal Hidritlerde Depolanması	54
3.2.6.	Hidrojenin Mağaralarda Depolanması	57
4.	YAKIT PİLLERİNDE GERİLİM VE VERİM	58
4.1.	Temel Yakıt Pili Hesaplamaları	58
4.2.	Yakıt Pili Verimi	59
4.3.	Yakıt Pili Akımı Sınırlayan Etkenler	60
4.4.	Yakıt Pili Gerilimi	61
4.5.	Yakıt Hücresi Geriliminin Düşmesine Neden Olan Kayıplar	63
4.5.1.	Omik Kayıplar	64
4.5.2.	Aktivasyon Kaybı	65
4.5.3.	Kütle Taşınımı ya da Konsantrasyon Kayıpları	67
5.	BİR YAKIT PİLİ-GÜNEŞ PİLİ SİSTEMİNİN TASARIMI	69
6.	YAKIT PİLİ-GÜNEŞ PİLİ SİSTEMİNİN MODELLENMESİ VE SİMÜLASYONU	77
6.1.	Genel Bilgi	77
6.2.	Sistemin Modellenmesi	77
6.2.1.	Güneş Pili Modeli	79
6.2.2.	Elektrolizer Modeli	80
6.2.3.	Kompresör Modeli	81
6.2.4.	Hidrojen Depolama Sistemi Modeli	81
6.2.5.	Yakıt Pili Yığını Modeli	82
6.2.6.	DA-DA Konverter Modeli	84
6.3.	Sistemin Simülasyonu	84
6.3.1.	Depolama ve Elektrolizer Birimleri Bulunmayan Kontrollü Bir Sistemin Performansı	85
6.3.2.	Depolama ve Elektrolizer Birimlerine Sahip Kontrolsüz Bir Sistemin Performansı	89
6.3.3.	Depolama ve Elektrolizer Birimlerine Sahip Kontrollü Bir Sistemin Performansı (% 80 yüklü)	94
7.	SONUÇ	99
	KAYNAKLAR	100
	ÖZGEÇMİŞ	104

ÖZET

Dünya'nın artan nüfusu, emisyon oranları, fosil yakıtların azalan ve tükenen rezervleri, 21. yüzyılın enerji ve çevresel problemlerini çözecek, geleceğin dünyasını yaşanabilir kılacak, sıfır emisyonlu, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji sistemleri arama ihtiyacını doğurmuştur. Bir çok araştırmacı ve bilim adamı, Hidrojen Enerji Sistemlerinin ve Yakıt pillerinin enerji ve çevre problemlerini çözeceğini belirtmektedirler. Yakıt pilleri geleneksel enerji sistemlerine göre kıyaslanamaz avantajlara sahiptirler. Yakıt pilleri sessiz ve daha verimli çalışmakta olup, doğa ve insanlar için hiçbir zararlı atık üretmezler. Yakıt pilleri yakıt olarak, yeryüzünde birçok bileşiğin yapısında bolca bulunan hidrojeni kullanmaktadırlar.

Bu tezde, yakıt pillerinin çalışma prensipleri ve hidrojen enerji sistemlerinin özellikleri incelenmiş ve bu teknolojinin, yenilenebilir enerji kaynaklarıyla birlikte kullanılarak, güç üretim sistemleri için uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çalışma kapsamında, hidrojenin üretim ve depolama birimlerini içermeyen bir sistemle, bu birimleri içeren, daha gelişmiş bir sistemin bulunduğu iki ayrı güneş pili-yakıt pili sistemi tasarlanmıştır. Tasarlanan bu sistemler Matlab/SIMULINK'de modellenmiş ve performansları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen, Yakıt Pili, Güneş-Hidrojen Sistemi, Elektroliz

SUMMARY

Modelling and Simulation of a Fuel Cell-Solar Cell System

World's increasing population, emission rates, decreasing and fading reserves of fossil fuels have arisen the need of searching non-emission, sustainable and renewable energy systems can solve 21st Century's energy and environmental problems and make world of future is livable. Many researchers and scientists report that the Hydrogen Energy Systems and Fuel cells are going to solve energy and environmental problems. Fuel Cells have incomparable advantages according to conventional energy systems. Fuel Cells work more efficiently and quietly and have no harmful product for nature and humans. Fuel cells use hydrogen as a fuel is abundantly available in structures of many compounds on the Earth.

In this thesis, operation principles of fuel cells and specifications of hydrogen energy systems have been examined and applicability of this technology for power production using with renewable energy sources has been searched. In this study, two photovoltaic cell-fuel cell systems, one has no hydrogen production and storage units inside and the other one is more advanced as including these units, have been designed. These designed systems have been modelled in Matlab/SIMULINK and their performances have been examined comparatively.

Key Words: Hydrogen, Fuel Cell, Solar-Hydrogen System, Electrolysis

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 Hidrojen enerjisinin gelişimi.....	6
Şekil 2.2 Hidrojen molekülünün doğada bulunan iki ayrı şekli	8
Şekil 2.3 Yakıt pili elemanları.....	15
Şekil 2.4 MEA, membran elektrot grubu.....	16
Şekil 2.5 Perflorosülfonikası'nın molekül formülü.....	18
Şekil 2.6 a) Gaz difüzyon plakasının büyütülmüş gözenek yapısı b) Fotoğrafın negatifi.....	21
Şekil 2.7 Yakıt pili yığımında tek ve çift kutuplu tabakalar.....	24
Şekil 2.8 Makineyle hazırlanmış grafit gaz akış plakaları.....	25
Şekil 2.9 Gaz akış kanalları farklı dizayn geometrileri.....	27
Şekil 2.10 a) Gaz difüzyon elektrodu b) Gaz difüzyon plakası kesitleri.....	28
Şekil 2.11 Bipolar tabakalarla oluşturulmuş tek ve üç hücreli yığın.....	29
Şekil 2.12 Kenar sızdırmazlık contaları ile birleşik MEA yapısı.....	29
Şekil 2.13 Dış manifoldların yığına oturtulması.....	30
Şekil 2.14 Dahili manifoldlama.....	31
Şekil 3.1 Hidrojen üretim teknikleri.....	35
Şekil 3.2 Doğalgaz reformasyonunun şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.3 Kömürün gazlaştırılması.....	38
Şekil 3.4 Elektroliz düzeneği.....	41
Şekil 3.5 Fotobiyolojik sistem.....	45
Şekil 3.6 a) Bir güneş pili hücresinin çalışma prensibi b) Elektriksel eşdeğer devresi.....	46
Şekil 3.7 Fotovoltaik sistemlerle hidrojen üretimi.....	47
Şekil 3.8 a) Tek cidarlı b) Çok cidarlı karbon nano tüp.....	54
Şekil 3.9 Hidrojenin metal hidritlerde depolanması.....	55
Şekil 4.1 Basit egzotermik kimyasal reaksiyon için klasik enerji diyagramı.....	60
Şekil 4.2 Yakıt pilinde akım yoğunluğu-gerilim grafiği.....	61
Şekil 4.3 Yaklaşık 800 °C sıcaklıkta çalışan bir yakıt pili gerilim grafiği.....	62
Şekil 4.4 Yakıt pilinde ideal ve gerçek gerilim akım karakteristiği ve kayıplar.....	63
Şekil 4.5 Yakıt hücresi performansına omik kaybın etkisi.....	64

Şekil 4.6	Anot ve katot aktivasyon kaybının akım yoğunluğu ile değişimi.....	66
Şekil 4.7	Konsantrasyon kaybının yakıt hücresi performansına etkisi.....	68
Şekil 5.1	Sürekli yakıt ikmaline dayalı yakıt pili-güneş pili hibrit sistemi.....	70
Şekil 5.2	Hidrojen depolamalı yakıt pili-güneş pili hibrit sistemi.....	72
Şekil 6.1	Tasarlanan sistemin blok şeması.....	77
Şekil 6.2	Sistemin genel simülasyon yapısı.....	78
Şekil 6.3	Güneş pili modeli.....	79
Şekil 6.4	Güneş pili sisteminin modeli.....	80
Şekil 6.5	Elektrolizer modeli.....	80
Şekil 6.6	Kompresör modeli.....	81
Şekil 6.7	Hidrojen depolama sisteminin modeli.....	81
Şekil 6.8	Yakıt pili modeli.....	82
Şekil 6.9	DA-DA konverter modeli.....	84
Şekil 6.10	Yakıt pilinin hidrojen akışı-zaman grafiği.....	86
Şekil 6.11	Yakıt pilinde hidrojen tüketimi ve verim.....	86
Şekil 6.12	Yakıt pili ve yük üzerindeki gerilim ve akımların değişimi.....	87
Şekil 6.13	Farklı yük değerlerinde, yakıt pili ve yük üzerindeki gerilim ve akımlar (a) $R=1.67 \, \Omega$, $L=1.67 \, H$, (b) $R=1.67 \, \Omega$, $L=0.33 \, H$, (c) $R=1.67 \, \Omega$, $L=0 \, H$	89
Şekil 6.14	Yakıt pilinin hidrojen akışı-zaman grafiği (kontROLSÜZ).....	90
Şekil 6.15	Yakıt pilinde hidrojen tüketimi ve verim (kontROLSÜZ).....	90
Şekil 6.16	Yakıt pili ve yük üzerindeki gerilim ve akımların değişimi (kontROLSÜZ)....	91
Şekil 6.17	Hidrojen tankına giren ve çıkan gaz akışları ile tank seviyesi değişimleri (kontROLSÜZ).....	91
Şekil 6.18	Kesinti durumlarında yakıt pilinin hidrojen akışı-zaman grafiği (kontROLSÜZ).....	92
Şekil 6.19	Yükün devreden çıkması durumunda hidrojen tüketimi ve verim (kontROLSÜZ).....	92
Şekil 6.20	Sistemdeki kesinti durumlarında yakıt pili ve yük üzerindeki gerilim ve akımlar (kontROLSÜZ).....	93
Şekil 6.21	Sistemdeki kesinti durumlarında hidrojen tankına giren ve çıkan gaz akışları ile tank seviyesi değişimleri (kontROLSÜZ).....	93
Şekil 6.22	Yakıt pilinin hidrojen akışı-zaman grafiği (kontrollü).....	94
Şekil 6.23	Yakıt pilinde hidrojen tüketimi ve verim (kontrollü).....	94

Şekil 6.24 Yakıt pili ve yük üzerindeki gerilim ve akımlar (kontrollü).....	95
Şekil 6.25 Hidrojen tankına giren ve çıkan gaz akışları ve tank seviyesi Değişimleri (kontrollü).....	95
Şekil 6.26 Sistemdeki kesinti durumlarında yakıt pilinin hidrojen akışı-zaman grafiği (kontrollü).....	96
Şekil 6.27 Sistemdeki kesinti durumlarında hidrojen tüketimi ve verim (kontrollü)....	96
Şekil 6.28 Sistemdeki kesinti durumlarında yakıt pili ve yük üzerindeki gerilim ve akımlar (kontrollü).....	97
Şekil 6.29 Sistemdeki kesinti durumlarında hidrojen tankına giren ve çıkan gaz akışları ve tank seviyesi değişimleri (kontrollü).....	98

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Hidrojenin özellikleri.....	9
Tablo 2.2 Yakıtların çok yönlülüğü.....	11
Tablo 2.3 Yakıtların güvenlik sıralaması değerleri.....	13
Tablo 2.4 Üç enerji sisteminin ürettiği kirlleticiler.....	14
Tablo 2.5 Yakıt pili türlerinin karşılaştırılması.....	34

SEMBOLLER LİSTESİ

A	: Metalin ağırlığı
c_P	: Özgöl ısı
CB	: Reaktan yığın konsantrasyonu
C_{O₂}	: Membran yüzeyindeki oksijen konsantrasyonu
D	: Reaktanların difüzyon katsayısı
E_{NERNST}	: Termodinamik potansiyel
F	: Faraday sabiti (96,485 C/mol)
G	: Gibbs serbest enerjisi
i_L	: Limit akım yoğunluğu
i₀	: Değişim akım yoğunluğu
I	: Akım şiddeti
I₀	: Ters doyma akımı
I_{sc}	: Kısa devre akımı
k	: Boltzman sabiti (1.381x10 ⁻²³ J/°K)
l	: Membran kalınlığı
m	: Sıkıştırılan gazın akış oranı
m	: Elektrolizde toplanan madde miktarı
n	: Metalin değerliğidir
n	: Mol sayısı
t	: Süre
P	: Basınç
P	: Güç
R	: Genel gaz sabiti (8.314 J/mol °K)
R_i	: Hücre içi toplam dirençtir
R_P	: Paralel kaçak direnci
R_s	: Yarı iletken iç direnci
r_M	: Membran direnci
Q	: Elektron yükü (1.6x10 ⁻¹⁹ C)
T	: Sıcaklık
V	: Pil gerilimi
V_{H₂}	: Elektrolizerin ürettiği hidrojen miktarı
W_{el}	: Elektriksel iş
ΔH	: Entalpi
ΔS	: Entropi değişimi
ε	: Yakıt pili sabiti
δ	: Difüzyon
α	: Yük transfer katsayısı
η	: Verim

KISALTMALAR LİSTESİ

AYP	: Alkalın yakıt pili
DMKYP	: Doğrudan metanol kullanan yakıt pili
EKYP	: Erimiş karbonat yakıt pili
FAYP	: Fosforik asit yakıt pili
GDP	: Gaz difüzyon plakası
ICHET	: Birleşmiş milletler uluslararası hidrojen enerjisi teknolojileri merkezi
KOYP	: Katı oksit yakıt pili
MEA	: Membran elektrod grubu
MPPT	: Maksimum güç noktası izleyicisi
NASA	: Amerikan ulusal uzay dairesi
PEMYP	: Polimer elektrolit membranlı yakıt pili
PTFE	: Politetrafloroetilen
PPM	: Milyonda bir parçaçık
PSA	: Perflorokarbon sülfonik asit
PSEPVE	: Perfloro sülfonilflorid etil propil vinil eterin
UNIDO	: Birleşmiş milletler sınai kalkınma örgütü

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgi

Enerji ihtiyacı, tarihin ilk çağlarından günümüze kadar, insanoğlunun temel ihtiyaçlarından biri olarak gelmiş ve sanayi devriminden sonra değişik bir boyut kazanarak ülkeler arası siyasi, sosyal ve ekonomik güç dengelerini düzenleyen, teknolojinin ve gelişmişliğin bir ölçütü olarak karşımıza çıkmıştır.

Artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji, artık fosil yakıtların rezervlerini iyice tükenme noktasına getirmiştir. Kullanılan fosil yakıtlar, yaydıkları emisyonlar ve kirleticiler nedeniyle çevreyi ve insan sağlığını ciddi manada bozmuş ve gelecek nesiller için yaşanabilir, temiz bir dünyanın varlığını tehlikeye sokmuştur.

Tükenen fosil yakıtlara ve artan çevresel problemlere çözüm arayan birçok mühendis ve bilim adamı, 21. yüzyılın bu en önemli iki problemine çözüm olarak, mevcut yakıt sistemlerinin yerine Hidrojen Enerji Sistemi'ne geçmek gerektiği konusunda hemfikirdir.

Hidrojen çok verimli ve temiz bir yakıt olup, tabiatta en çok bulunan tükenmez bir maddedir. Hidrojen yandığında sera gazları, ozon tabakasına zarar veren kimyasallar, asit yağmuru öğeleri ve çevreye zararlı hiçbir kirlilik üretmez. Geleneksel enerji kaynaklarından ve yenilenebilir enerji kaynaklarından (rüzgar, güneş vb) üretilen hidrojen, bize bundan sonra asla değiştirmek zorunda kalmayacağımız sürekli bir enerji sistemi sağlayacaktır [1].

1.2. Hidrojen Enerjisi ve Yakıt Pillerinin Tarihsel Gelişimi

“Hidrojen” kelimesi yunanca bir kelime olup, hydro (su) ve gene (oluşturan) kelimelerinden oluşmuştur. 16. yüzyılda İsveçli bilim adamı Paracelsus, demirin, sülfrik asitin içinde erirken ortaya bir gaz çıkardığından bahsetmiştir. 1700’de Nicholas Lemery, demir üzerinde sülfrik asit reaksiyonu ile elde ettiği gazın, havada patlayıcı olduğunu gözlemlemiştir. 1776’da Henry Cavendish hidrojenin ayrı bir element olduğunu ortaya koymuştur. 1784’de Antoine Laurent De Lavoisier su buharını kızdırılmış metal veya kömür üzerinden geçirerek, hidrojen ve oksijene ayırmış ve ilk kez “Hidrojen” ismini kullanmıştır [2].

Hidrojen temelli bir enerji sistemi görüşü, ilk olarak 1800’lü yıllarda bilim-kurgu yazarı Jules VERNE’nin “Mysterious Island- Gizemli Ada” adlı kitabında ortaya konmuştur: “...su iki ana elementine ayrılır... ve kuşkusuz ki elektrikle ayrılabilir... bir gün yakıt olarak kullanılacak,...suyu oluşturan hidrojen ve oksijen ayrı ayrı ya da birlikte kullanılır, kömür yeterli değilken su tükenmeyecek bir ısı ve ışık kaynağı olacaktır,... su geleceğin kömürü olacaktır.”

1800’de İngiliz bilim adamları William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle, elektrik akımı yardımıyla sudan, hidrojen ve oksijen gazı elde ettiler. Kullandıkları batarya ile yaptıkları bu işlem, terminolojiye Elektroliz olarak geçti.

1882 yılında Lord Rayleigh, platinyum elektrotların verimini arttırmak için çeşitli çalışmalar yaptı. Bunun için katı elektrot, gaz ve sıvı arasındaki işlem yüzeyini arttırdı. Rayleigh, çalışmalarında hidrojenin yanı sıra yakıt olarak kömür gazını da kullandı [3-4].

Yakıt pili, ilk olarak 1839 yılında suyun elektrolizi konusunda çalışmalar yapan Sir William Grove tarafından elektrokimyasal bir tepkime olarak ortaya konmuş ve gerçekleştirilmiştir.

1894 yılında Wilhelm Ostwald, buhar çevrimli motorların, yerini daha verimli ve kirlilik üretmeyen yakıt pillerine bırakacağını, bu nedenle 20. yüzyılın elektro-kimyasal yanma çağı olacağını tahmin etmiştir. Aynı tarihte Ostwald, kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal pil yapmıştır.

1923 yılında Haldane, hidrojenin rüzgar enerjisi ve elektroliz yöntemiyle elde edilebileceğini, sıvı halde depolanabileceğini ve yakıt olarak kullanılabileceğini öngörmüştür. Bu öngörü 15 yıl sonra (1938 yılında) Skorsky tarafından teknik detayları ile ortaya konmuş ve hidrojenin, havacılıkta potansiyel yakıt olacağını belirtmiştir. 1920’lerin başında Lawaczek hidrojen ile çalışan motor, araba ve tren kavramının ana hatlarını ortaya koymuştur. Bu kavrama göre hidrojen elektroliz yardımıyla elde edilecek ve böylece hidrojen enerjisi, doğal gazlar gibi hidrojen boru hatlarıyla taşınabilecektir. 1920-1930 arası dönemde konu üzerinde çalışmalar devam etmiş, Erren ve ekibindeki mühendisler, pek çok araç motorunu, çok yakıtlı bir sistem yani hem benzin hem de hidrojen kullanabilir durumuna getirmişlerdir [3].

1930’ların sonunda Francis Thomas Bacon, Grove’un keşfinden beri bilinen asit elektrolit yerine potasyum hidroksit (KOH) kullanarak, alkali elektrolitlerle deneysel çalışmalara başlamıştır. KOH, asit elektrolitler kadar iyi sonuç vermiş ve elektrotlara korozyon etkide bulunmamıştır. Bacon’un hücresinde de gözenekli “gaz difüzyon

elektrotları” kullanılmıştır. 1956’da Bacon ve 14 kişilik ekibi 40 hücreli büyük bir yakıt hücresi yapmak için çalışmalara başlamış ve hücrelerinin boyu 25.4 cm olan 6 kW’lık bir alkali yakıt hücresi yapmışlardır.

1950’lerin sonunda NASA (Amerikan Ulusal Uzay Dairesi) insanlı uzay araştırmaları için panellere güç sağlamak üzere araştırmalar başlatmıştır. Nükleer reaktörlerin riskli olması, pillerin ve akülerin çok ağır ve kısa ömürlü olması nedeniyle NASA, enerji kaynağı olarak yakıt pillerine önem vermiştir. Yakıt pilleri, Apollo ve Gemini uzay mekiklerinde güvenli bir şekilde elektrik ve su sağlayarak uzay çalışmalarındaki önemlerini ortaya koymuşlardır [4].

1960’da çiftlik araçları üreticisi olan Kahrl Ihrig 20 beygir gücünde bir traktörü süren 15 kW’lık 1008 adet yakıt pili hücresinden oluşan bir yakıt pili yığını yapmıştır. Bu buluş, günümüzdeki modern yakıt piliyle çalışan cihazların başlangıcı olmuştur.

Yakıt olarak hidrojen kullanan ilk uçak ABD’ de 1956 yılında denenmiştir. Eski Sovyetler Birliğinin hidrojenle uçan ilk uçağı ise 1988’ de yapılmıştır. Amerikan Lockheed firması, hidrojenle çalışan 6.640 km menzilli ve 48.230 kg ağırlığında bir kargo uçağı geliştirmiştir. Bu uçağın yakıt kapasitesi 22.710 kg’dır. Hidrojenli uçaklar üzerinde bu sayılanların dışında Conrad uçağı, Alman-Rus air-bus programı, Japon hipersonik uçak projesi gibi çalışmalar bulunmaktadır [5].

Güneş enerjisi kaynaklı hidrojen ekonomisi kavramı ise, ilk olarak 1962 yılında Bockris tarafından ortaya konmuştur. Bockris, Amerikan şehirlerinin, güneş enerjisi kaynaklı hidrojen ile desteklenmesi için plan hazırlamıştır. Bu plana göre yüzer fotovoltaik paneller oluşturulacak, elektroliz ile deniz suyundan hidrojen üretilip, boru hatları ile şehirlere nakledilecekti. 1965 yılında bu proje Justi tarafından geliştirilerek şematize edilmiş, 1972 yılında Bockris ve Appleby tarafından formülize edilmiş ve Gregory tarafından ölçülmüştür [3]. Japonlar tarafından PORSHE (Planned Ocean Raft System for the Hydrogen Economy) olarak adlandırılan benzer bir kavram 1979 yılında Escher ve Ohta tarafından ortaya konmuştur.

1970’li yıllarda General Motor “Elektrovan” adlı yakıt piliyle çalışan bir araç geliştirmiştir. Yine o yıllarda devlet destekli yakıt pili araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur [4].

1972 yılında Marchetti, nükleer hidrojen sistemi fikrini ortaya attı. Bu sistemde izole edilmiş bir adada nükleer enerji kullanılarak üretilen hidrojen, sıvılaştırılmış olarak gemilerle taşınacak ve kullanılacaktı [3].

1973’de, bir grup Rus bilim adamı 2.8 Mbar basınç altında metalik hidrojen elde ettiler. 1972’de Livermore’da (Kaliforniya) benzer bir deney yapılmış ve 2 Mbar’da bir basınç-hacim noktası gözlenmişti. Metalik hidrojenin meta-stable (orta kararlılıkta) olabileceği, oda sıcaklığında bir süperiletken olabileceği tahmin edilmiştir. Sıvı hidrojenin ergime noktası, mutlak sıfırın sadece 20 derece üstünde olduğu için sıvı hidrojen, kriyojeniklerde ve süper iletken araştırmalarında önemlidir [2].

1974 yılında Veziroğlu, ilk uluslararası hidrojen enerji konferansını düzenlemiştir. THEME (The Hydrogen Economy Miami Energy Conference) konferansında herhangi bir ana enerji kaynağı ile hidrojen üretimi ve fosil yakıtlar yerine kullanılabilirliği tartışılmış, fosil yakıtların tükenmesi ve bu yakıtların kullanılması ile oluşan çevre kirliliği ile ilgili soruların cevaplanmasına çalışılmıştır [3].

Son yıllarda hidrojen/benzin ve hidrojen/doğalgaz sistemli çok yakıtlı hibrid otto motor düzenlemeleri ortaya çıkmıştır. Hidrojen yakıtı araçlara sıvılaştırılmış biçimde veya metalik hidrid biçiminde uygulanmaktadır. Ballard, BMW, Buick, Daimler Benz, Ford, General Motor, Honda, Mazda, Suzuki, Toyota gibi otomobil firmalarının 1990 öncesi, deneme ve demonstrasyon amacıyla ürettikleri hidrojenli araçlar vardır. %15-20 hidrojen ve %80-85 doğalgaz karışımı yakıt “hythane” olarak adlandırılmakta olup, bu yakıtla çalışan bir otobüs, 1993 yılında Montreal’de denenmiştir. MAN firması içten yanmalı doğalgaz motorunda geliştirdiği tek sıra üzerinde altı silindirli hidrojen motorunu, MAN SL 202 otobüsüne uygulamıştır. MAN 0 2566 Diesel motoru da, hidrojene uyarlanmış olarak bir diğer test otobüsünde uygulanmıştır. Almanya’ da bu tür test ve gösterim otobüsleri 1994 yılından bu yana piyasaya sürülmüş bulunmaktadır. Bir diğer karma demonstrasyon otobüsü de, ESAMCO’nun dıştan yanmalı stirling ve hidrojen motorlu sistemidir.

Tokyo Elektrik Şirketi, geçtiğimiz yıllarda 4.5 MW’lık hidrojen yakıt pilli elektrik üretimi deneme çalışmalarını başlatmış olup, şimdi ise 11 MW’lık bir diğer yakıt pilini ele almış bulunmaktadır. Hidrojen yakıt pilli elektrik üretimi üzerine çalışan diğer şirketler; International Fuel Cells, Kansai Electric Power, Pratt & Whitney, Siemens, Toshiba, Westinghouse, EPRI’ dir.

Almanya’da ısı ve elektriğin birlikte üretildiği santrallerde, hidrojenin kojenerasyon yakıtı olarak kullanımı için çalışmalar yapılmaktadır. Hidrojenden güç üretimi için içten yanmalı motorların yanısıra yakıt hücreleri ile elektrik motoru da kullanılmaktadır. Macchi-Asoldo’nun 1994 sonrası çalışmalarında demonstrasyon amaçlı geliştirdiği yakıt

pilli şehir otobüsü, diesel-elektrik karma sistemlidir. Elektrik yakıt hücresinden elde edilmektedir.

Hidrojen yakıt pilli denizaltılar Almanya, Avustralya ve Kanada donanmasında kullanılmaktadır. Kanada Demiryolları, yakıt hücreli lokomotiflerin geliştirilmesi üzerinde durmaktadır. Gelecek 15-30 yıl içinde tüm lokomotiflerin, hidrojen yakıt hücreli güç sistemine dönüştürülmesi hedeflenmiştir.

Günümüzde sürdürülen çalışmalardan en büyüğü, Euro-Quebec Hidro-Hidrojen Pilot Projesi (EQHHPP) olup 100 MW'lık kapasitededir. Kanada Quebec'te hidrolik kaynaktan üretilen elektrikle, suyun elektrolizinden elde edilecek hidrojen gazı, burada sıvı hidrojen (LH₂), amonyak (NH₃) ve metilsikloheksan (NCH) biçiminde bağlanacak, sonra Atlantik'ten gemilerle Avrupa'ya taşınacak ve konutlarda, termik santrallerde, kent otobüslerinde ve araçlarda, uçaklarda yakıt olarak kullanılacaktır. Enerji ekonomisi analizlerine göre Kanada'daki 100 MW'lık hidrolik güç, Hamburg'ta 74 MW'lık hidrojen gücüne dönüşmüş olacaktır. Bu güçle yılda 614 GWh'lik enerji sağlanacaktır [5-6].

Birleşmiş Milletler Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi'nin (ICHET) kurulmasına ilişkin anlaşma, Türkiye Cumhuriyeti Hükümeti ile Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Örgütü (UNIDO) arasında, 21 Ekim 2003 tarihinde Viyana'da imzalanmıştır. UNIDO-ICHET 2004 yılında çalışmalarına başlamıştır. İlk olarak 1. Türkiye Hidrojen Günleri 12 Şubat 2009'da İstanbul'da düzenlenmiştir. Son yıllarda ülkemizdeki bazı üniversitelerde hidrojen laboratuvarları kurulmuş ve bazı yerli firmalarımız bu alanda Ar-ge çalışmalarına ağırlık vermiş ve ticari boyutta yakıt pilleri üretmeye başlamışlardır.

1.3. Bu Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı; yeni bir teknoloji olan yakıt pili teknolojisini yakından tanımak ve takip etmek için küçük bir yakıt pili sistemi tasarlamaktır. Bunun için önce hidrojen enerjisi, yakıt pili sistemleri, hidrojenin üretimi ve depolanması konularında gerekli literatür araştırması yapılarak, konuya ilişkin yeterli bilgi elde edilmiştir. Sonra sistemin güç çıkışına uygun yakıt pili ve fotovoltaik güneş pili sistemleri ile hidrojenin üretildiği elektroliz sistemi ve depolamaya ilişkin kompresör-tank alt sistemleri tasarlanmıştır. Daha sonra tasarlanan sistem Matlab/SIMULINK'de modellenerek, yük altındaki performansı irdelenmiştir.

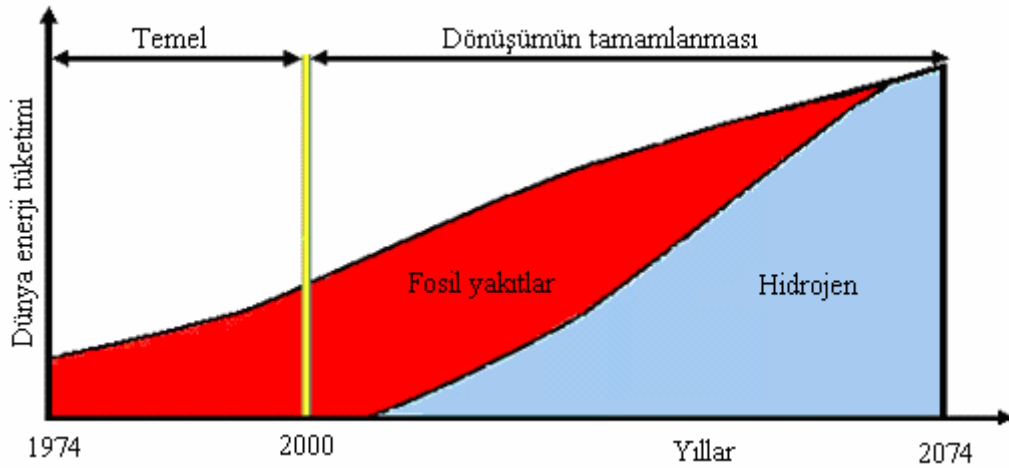
2. HİDROJEN ENERJİSİ VE YAKIT PİLLERİ

2.1. Hidrojen Enerjisi

Rezervleri yakın gelecekte bitecek olan fosil yakıtlara alternatif olabilecek enerji kaynakları arasında; nükleer enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi gibi bir çok birincil enerji kaynağı bulunmaktadır. Fakat tüketici, bu birincil kaynakların dörtte birini elektrik üretiminde, geri kalan dörtte üçünü de yakıt olarak kullanmaktadır. Diğer yakıtlar sadece belirli yollarla çoğunlukla da yanma işlemiyle, enerjinin şekli değiştirilerek (ısı, mekanik, elektrik) kullanıcının tüketimine sunulurken, hidrojen doğrudan veya birkaç yolla ve çok verimli bir şekilde form değiştirerek kullanıcının kullanımına hazır hale gelmektedir.

Hidrojen enerji sistemi; hidrojenin mevcut enerji kaynaklarından üretildiği, taşımacılıkta, konutlarda, ticari ve endüstri sektörlerinde, kısacası fosil yakıtların kullanıldığı her yerde kullanılabilen evrensel bir enerji sistemidir.

Petrol sonrası dönem için yapılan enerji araştırmalarının sonuçları, sürdürülebilir bir gelecek için en iyi enerji sisteminin güneş-hidrojen enerji sistemi olduğunu göstermektedir. Tüm bu problemlere mükemmel bir çözüm getirecek olan ve bugünkü fosil yakıt sistemlerinin yerini alması düşünülen hidrojen enerji sisteminin, 21. yüzyıl bitmeden fosil yakıt sisteminin yerini alması gerekmektedir. Şekil 2.1’de hidrojen enerjisinin yıllara göre gelişim grafiği görülmektedir [7].



Şekil 2.1 Hidrojen enerjisinin gelişimi

Hidrojen çok verimli ve temiz bir yakıttır. Yandığında sera gazları, ozon tabakasına zarar veren kimyasallar, asit yağmuru ögeleri ve kirlilik üretmez. Geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilebilen hidrojen, gelecekte değiştirmek zorunda kalınmayacak olan sürekli bir enerji sistemi sağlayacaktır [1].

2.2. Hidrojen'in Özellikleri

Periyodik cetvelin en başında yer alan hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve çevresinde yalnız bir elektron bulunur.

Doğada hidrojenin 3 izotopu vardır. Bunlar: Prosyum (protium), Döteryum (dueterium) ve Tritiyum (tritium) dur. Bilinen standart hidrojen atomu (prosyum), en basit element olarak bilinir ve bir proton ve elektrondan oluşur. Diğer iki izotop; döteryum, bir proton ve bir nötrondan; tritium ise bir proton ve iki nötrondan oluşmaktadır. İzotoplarına farklı isimler verilmiş olan tek element hidrojen'dir.

Döteryum ve tritium'un her ikisi de nükleer füzyon reaktörlerinde yakıt olarak kullanılırlar. Yaklaşık 6000 hidrojen atomunun ancak birinin çekirdeğinde bir de nötron bulunur. Bu durumdaki hidrojen atomu izotopuna döteryum adı verilir. Bu izotopun zenginleştirilmesi ve oksijenle birleştirilmesinden elde edilen suya "ağır su" denir. Ağır su nükleer reaktörlerde, uranyumun parçalanması sırasında çıkan nötronların yavaşlatılması için kullanılır. Tritiyum atomları radyoaktif olup doğada çok daha küçük oranlarda mevcuttur. Tritiyum, nükleer reaktörlerde kolayca oluşturulur ve hidrojen (füzyon) bombasının hazırlanmasında kullanılır. Işık yayan boyalarda radyoaktif bir eleman, ve ayrıca izleyici olarak da kullanılır.

Hidrojen molekülünün (H_2) izotoplarından farklı olarak gaz halinde, normal şartlar altında, ortho ve para hidrojen olarak bilinen, ve birbirlerinden elektronlarının ve çekirdeklerinin spinleri ile bazı fiziksel özellikler açısından farklılık gösteren iki ayrı molekül olduğu bilinmektedir. Her iki molekül tipi de aynı kimyasal özelliklere sahiptir.

Oda sıcaklığında bulunan hidrojenin %75'i ortho ve %25'i para hidrojendir. Para hidrojen düşük sıcaklıklarda daha kararlı bir yapıya sahiptir ve sıcaklık düştükçe yoğunluğu artar, sıvı hidrojenin neredeyse tamamı bu şekilde bulunur. Para hidrojenin erime ve kaynama noktaları, normal hidrojeninkinden yaklaşık 0.1 °C daha düşüktür.

Doğal hidrojen olarak bilinen ve ortho formda bulunan hidrojen doğada saf halde bulunmaz [2,3]. Şekil 2.2'de hidrojen molekülünün iki ayrı formu gösterilmektedir [8].



Şekil 2.2 Hidrojen molekülünün doğada bulunan iki ayrı şekli [8].

- Hidrojen renksiz ve kokusuz, tatsız, şeffaf, zehirsiz, boğucu, genelde korozyif olmayan, aşırı derecede yanıcı ve parlayıcı bir gazdır.
- Hidrojenin atom ağırlığı 1.008 gr/atom olup doğadaki gazların en hafifidir. Aynı hacimdeki havadan takriben 15 defa daha hafif olduğu görülür.
- Hidrojenin sudaki çözünürlüğü çok azdır, yani suda çok az erir. Atmosfer basıncında ve 15 °C sıcaklıkta 1 lt su, yaklaşık olarak 20 cm³ hidrojen gazı eritir.
- Hidrojen çoğu gaz geçirmeyen kağıt, kumaş, kauçuk vs. gibi malzemelerden ve hatta bazı ısıtılmış metallerden (platin, demir, çelik vs.) difüzyon ile geçebilir. Bilindiği gibi, Graham Kanununa göre hafif gazlarda difüzyon özelliği fazladır.
- Normal atmosfer şartlarında, hidrojen -252 °C’ de kaynar ve -260 °C’de katılaşır. Hidrojen bütün gazlar içinde en zor sıvılaştırılabilen gazdır. Genel olarak suda az eriyen gazlar zor sıvılaşırlar.
- Her hangi bir cismin, dünyadan uzaklaşıp boşluğa gidebilmesi için, yaklaşık olarak saniye de 11.3 km’lik bir hıza sahip olması gerekir. Buna kaçma hızı adı verilir. Hidrojen, deniz seviyesinde ortalama olarak saniyede 1.6 km’lik bir hıza sahip olduğundan kaybolma tehlikesi mevcut değildir. Ancak atmosferin üst kısımlarında, bazı hidrojen moleküllerinin hızları, kaçma hızına ulaşır ve bu moleküller boşluğa kaçarlar.
- Hidrojen, havada donuk mavi ve çok sıcak bir alevle yanar. Bu yanma sonucu su oluşur. İki hacim hidrojen ve bir hacim oksijenden oluşan karışıma, bir alev yaklaştırıldığı taktirde, reaksiyon çok hızlı gerçekleştiğinden patlama şeklinde olur. Tam yanma olacak şekilde hazırlanmış hidrojen oksijen karışımına, katalizör olarak, bir parça platin köpüğü sokulursa, patlamasız ve alevsiz bir reaksiyon gerçekleşir ve su oluşur. Bu bir yavaş katalitik reaksiyondur. İster yavaş katalitik, ister patlamalı bir reaksiyon sonucu olsun reaksiyon bir miktar ısı açığa çıkar [2,3,9]. Tablo 2.1’de hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir.

Tablo 2.1. Hidrojenin özellikleri [3,10,11,12].

HİDROJENİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	
SEMBOLÜ	H
ATOM NUMARASI	1
PROTON VE ELEKTRON SAYISI	1
NÖTRON SAYISI	0
ELEKTRON DİZİLİŞİ	1 s ¹
MOLEKÜL AĞIRLIĞI (Atomik kütle birimi)	2.016
ATOM AĞIRLIĞI	1.008 gr/atom
YOĞUNLUK, (GAZ H ₂)	0.0838 kg/m ³
YOĞUNLUK, (SIVI H ₂)	71 kg/m ³
KAYNAMA SICAKLIĞI (GAZ H ₂)	20.3 °K
KAYNAMA SICAKLIĞI (SIVI H ₂)	-252.7 °C
ERİME NOKTASI, (SIVI H ₂)	- 259.2 °C
ÜST ISIL ENERJİ DEĞERİ	141.90 MJ/kg
	11.89 MJ/m ³
ALT ISIL ENERJİ DEĞERİ	119.90 MJ/kg
	10.05 MJ/m ³
ISIL KAPASİTE	14.32 Joule/kg °K
ÖZGÜL ISI (C _p)	14.89 kJ/ kg °K
ÖZGÜL AĞIRLIK, (GAZ H ₂) (HAVA=1)	0.07
BUHARLAŞMA ISISI	0.45 MJ/kg
YANMA ISISI	120 MJ/kg
YANMA ISISI	8.5 GJ/m ³
VİSKOZİTE (SIVI H ₂)	18.2x10 ⁻⁶ Ns/m ²
KRİTİK SICAKLIK	32.94 °K
KRİTİK BASINÇ	12.84 Bar
KRİTİK YOĞUNLUK	31.40 kg/m ³
KENDİ KENDİNE TUTUŞMA SICAKLIĞI	858 °K
HAVADA TUTUŞMA SINIRI (%HACİM)	4.75
HAVADAKİ STOKİYOMETRİK KARIŞIM (%HACİM)	29.53
HAVADAKİ TUTUŞMA SICAKLIĞI	2.318 °K
ATEŞLEME ENERJİSİ	20 MJ
ALEV SICAKLIĞI	2400 °K
ALEV HIZI	2.75 m/s
DİFÜZYON KATSAYISI	0.61 cm ² /s
SÖNDÜRME MESAFESİ	0.06 cm

- Hidrojen, yüksek sıcaklıklarda, ametallerle doğrudan bileşikler meydana getirir. Endüstride bir çok hidrojenasyon işlemleri yapılmaktadır. Mesela Karbon bileşiklerinin hidrojenasyonları, yağlı besin maddelerinin, yapay kauçukların, boyaların ve ecza maddelerinin sentezinde kullanılmaktadır.
- Hidrojen 20.3 °K ve atmosferik basınç altında sıvı hale geçmektedir.
- Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır

- Hidrojen çoğu yakıttan daha yüksek enerjiye sahip bir moleküldür. Hidrojenin enerji kapasitesi 141.9 MJ/kg olup benzinin neredeyse 3 katına eşittir. 1 kg hidrojen 2.1 kg doğalgaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir.
- Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı sistemlerde, atmosfere atılan ürün sadece su ve su buharıdır.
- Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının yakıtı da yine hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır [2,3,9].

2.3. Enerji Taşıyıcısı ve Yakıt Olarak Hidrojen

Fosil yakıtlara alternatif olan yeni enerji kaynakları, temiz ve tükenmez oldukları halde, güç potansiyelleri düşüktür, süresizdir, zamanla şiddeti değişir ve bu nedenle depolanmaya ihtiyaç duyarlar. Taşınır formda bulunmadıklarından araçlarda yakıt olarak kullanılamamaktadır. Üretilen enerji, kullanım (tüketim) yerlerinden uzaktır. Birincil enerji kaynaklarından çeşitli yollarla üretilen elektrik enerjisinin de en büyük dezavantajı, çevrim verimlerinin düşük olması ve depolanamamasıdır. Hidrojen aşağıda sıralandığı gibi çeşitli avantajlara sahip ideal bir enerji taşıyıcısıdır.

- 1- Hidrojen elektrik kullanılarak üretilir ve nispeten yüksek verimle de elektriğe çevrilebilir. Foto-elektro-kimyasal veya biyolojik foto-sentez gibi hidrojenin solar enerjiden doğrudan üretim süreçleri de geliştirilmiştir.
- 2- Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak üretilir. Üretiminde yenilenebilir kaynakların kullanılması durumunda, bu kaynakların kesintili olma sorununa da çözüm getirir.
- 3- Hidrojen için hammadde problemi yoktur. Tabiatta bolca bulunan su bile bir hammadde kaynağıdır. Hidrojen, üretiminden tüketimine kadar geçen süreçte (buna yanması ve elektro-kimyasal dönüşüm de dahil) son ürün olarak doğaya tekrar kazandırılan saf su ve su buharı ürettiği için tamamen yenilenebilir bir yakıttır.
- 4- Hidrojen gaz şeklinde (büyük ölçekli depolamaya uygun olarak), sıvı şeklinde (hava ve uzay ulaşımına uygun olarak) veya metal hidrit şeklinde (araçlar ve diğer küçük ölçekli depolamalı uygulamalara uygun olarak) depolanabilir.
- 5- Hidrojen boru hatları veya tankerler ile büyük mesafelere taşınabilir (birçok durumda elektrikten daha ekonomik ve verimlidir).

- 6- Hidrojen hariç, bütün yakıtların sadece yanma prosesiyle dönüştürülebilirken hidrojen ise, alevli yanmanın yanı sıra, beş farklı yoldan diğer enerji şekillerine dönüştürülebilir. Doğrudan buhara, katalitik yanma ile ısıya dönüştürülür, kimyasal reaksiyonlar yoluyla bir ısı kaynağı ve/veya ısı havuzu gibi davranarak ısı enerjisine, ve elektrokimyasal proseslerle doğrudan elektrığe dönüştürülür. Bir başka deyişle, hidrojen çok yönlü olma noktasında en iyi yakıttır (Tablo 2.2).

Tablo 2.2. Yakıtların çok yönlülüğü [1].

Dönüştürme işlemi	Hidrojen	Fosil Yakıtlar
Alevli yanma	Evet	Evet
Doğrudan buhar üretimi	Evet	Hayır
Katalitik yanma	Evet	Hayır
Kimyasal dönüştürme (Hidridleme)	Evet	Hayır
Elektrokimyasal dönüştürme (Yakıt hücreleri)	Evet	Hayır

- 7- Hidrojen elektrikten veya solar enerjiden üretilirken, taşınırken veya depolanırken ve son kullanımda herhangi bir kirletici üretmeyen veya çevreye zararlı herhangi bir etkisi olmayan bir enerji taşıyıcısı olarak çevreye duyarlı ve uyumludur. Hiçbir sera gazı ve kısmi CO₂ üretilmez. Bununla beraber, hidrojenin hava ile yanması durumunda diğer hidrokarbonların yanma olaylarında olduğu gibi, havadaki azot ve oksijenin, yüksek sıcaklıktaki alev ile ısınması sonucu azot oksit gazları (NO_x) oluşturur. Hidrojenin alev sıcaklığı hidrokarbonların alev sıcaklığından daha yüksektir. Bu sebeple, azot oksit teşekkülü de fazladır. Ancak, azot oksitlerin giderilmesi, hidrojen yakılan sistemde, hidrokarbon yakılan sistemlere göre daha kolaydır.
- 8- Yakıt pilli elektrik santralleri, yüksek verimlerinin yanı sıra, çok az yer kaplamaktadırlar. Örneğin 2 MW'lık yakıt pilli bir santralin kapladığı alan 20 m², den az olmaktadır. Büyük yer kaplayan konvansiyonel santrallerin yerleşim birimlerinden belli uzaklıkta kurulması ve elektrik iletimi sorunu, geleceğin yakıt pilli elektrik santralleri ile çözüme kavuşacak görünmektedir. Gelecekte tüketicilerin bulundukları yerin yakınına kurulacak yakıt pilli santrallerle iletim ve dağıtım kayıpları olmaksızın elektrik ihtiyacı karşılanabilecektir.
- 9- Hidrojen diğer yakıtlardan farklı güvenlik ekipmanı ve prosedürü gerektirse de onlardan daha fazla tehlikeli değildir. Hidrojen güvenlik sıralamasında propan ve

metanın (doğal gaz) arasındadır. Yangın tehlikesi ve zehirlilik dikkate alındığında hidrojen en güvenilir yakıttır.

- 10- Çevresel hasarlar ve yüksek kullanma verimi dikkate alındığında solar hidrojen enerji sistemleri en düşük etkin maliyete sahiptir [1,3,5,6].

Hidrojenin yanması olayı, en iyi bilinen ve en iyi araştırılmış konudur. Ancak, yanma karakteristiklerinin, diğer endüstriyel yakıtlardan farklı olması sebebiyle, hidrojeni yakabilen çok az ticari donanım vardır. Hidrojen, yanma özellikleri bakımından doğal gaz ve hidrokarbonlar ile karşılaştırıldığında diğerleriyle arasında oldukça önemli beş fark tespit edilir. Bunlar;

- 1- Havada yanmayı başlatmak için gerekli enerji, doğal gaz ve hidrokarbonlara oranla, hidrojen için, yaklaşık on kat daha azdır (Hidrojen için 0.02 milijoule, diğerleri için 0.3 milijoule'dir).
- 2- Hidrojen yüksek verimle kullanılan bir yakıttır. Hidrojen kullanım veriminin yüksekliği, en bol fosil yakıt olan kömürün diğer yakıt ve enerjilere dönüştürülerek ulaştırmada kullanılmasına ilişkin verilerle gösterilebilir. Örneğin;
1 ton kömür benzine dönüşürse, otobüs bu yakıtla 708 km
1 ton kömür elektriğe dönüşürse, otobüs bu yakıtla 772 km
1 ton kömür hidrojene dönüşürse, otobüs bu yakıtla 1030 km yol gidebilir.
- 3- Hidrojenin alev hızı (2.7 – 2.865 m/s), doğal gazın alev hızından (0.3048 m/s) yaklaşık on kat fazladır. Bu yanma karakteristiği ateşleme ve yanma donanımlarının dizaynı açısından önemlidir. Özellikle, yüksek alev hızı nedeniyle, alışlagelmiş uygulamalardaki brülör aralığı, hidrojen için çok uzun olacaktır. Alev geriye doğru ve brülör gövdesi içinde yayılacaktır.
- 4- Hidrojenin, düşük ateşleme enerjisine ihtiyacı olmasının bir sonucu olarak, elverişli bir katalitik yanmanın başlatılması ve sürdürülmesi, hidrokarbonlu yakıtlara oranla, hidrojen için çok daha kolaydır.
- 5- Hidrojen, tek bir kimyasal yapıya sahip olduğundan, tümü buharlaşır ve daha temiz yanar. Halbuki benzin, motorin ve doğal gaz değişik hidrokarbonlardan oluştuğu için, kaynama noktaları, enerji içerikleri, buharlaşma ısıları gibi özellikler, tek bir değere sahip değildir. Bu nedenle, bu yakıtlar komple olarak buharlaşamazlar ve temiz yanmazlar. Yandıkları zaman zehirleyici gaz ürettiklerinden zehirleyici etkileri vardır. Hidrojenle çalışan içten yanmalı motorun yanma sırasında oluşan azot oksit (NOx) emisyonu, mevcut bir motordan 200 kat daha azdır. Ayrıca benzin-hava

karışımına %5 hidrojen eklenince, NO_x emisyonu %30-40 azalma göstermektedir. Nitekim son yıllarda çift yakıtlı motorlar denilen, otto çevrimli motorlar ile hidrojen/benzin ve hidrojen/doğal gaz karışımlı yakıt ile karışım özgül yakıt yönünden fakirleştirilmekte ve daha az özgül yakıt tüketilerek daha az CO_x ve HC emisyonu üretilmektedir. Çift yakıtlı motorların klasik motorlar ile hidrojen motorları arasında bir geçiş aşaması oluşturması beklenmektedir.

- 6- Akaryakıt motorlarında görülen buhar tıkaçı, soğuk yüzeylerde yoğunlaşma, yeterince buharlaşamama, zayıf karışım gibi sorunlar hidrojen motorlarında yoktur. Hidrojen motorları 20.13 °K (-253 °C) de ilk harekete sokulurken bile sorun çıkarmazlar. Hidrojen yüksek alev hızına, geniş alev cephesine ve yüksek detanasyon sıcaklığına sahip olup, kontrolsüz yanmaya (vuruntuya) karşı dayanıklıdır. Hidrojenin geniş bir tutuşma açıklığı olduğundan, bu tür motorlar değişik hava fazlalık katsayılarında çalıştırılabilirler. Hidrojen, pek çok kişi tarafından tehlikeli bir yakıt olduğu zannedilmesine rağmen, diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında, daha emniyetli bir yakıt olduğu görülmektedir (Tablo 2.3).

Tablo 2.3. Yakıtların güvenlik sıralaması değerleri [1].

Özellikler	Yakıtlar		
	Benzin	Metan	Hidrojen
Yakıt toksisitesi	3	2	1
Yanmanın toksisitesi (CO, SO _x , NO _x , HC, PM)	3	2	1
Yoğunluk	3	2	1
Difüzyon katsayısı	3	2	1
Özgül ısı	3	2	1
Tutuşma limiti	1	2	3
Tutuşma enerjisi	2	1	3
Tutuşma sıcaklığı	3	2	1
Alev sıcaklığı	3	1	2
Patlama enerjisi	3	2	1
Alev yayma yeteneği	3	2	1
TOPLAM	30	20	16
Güvenlik faktörü	0.53	0.80	1.00

1: En güvenli, 2: Daha az güvenli, 3: En az güvenli

Hidrojenin tek olumsuz yönü, metal ve elementler üzerindeki etkileridir. Bu nedenle, hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılması düşünülürken, temas edeceği malzemeler üzerindeki etkileri tespit edilerek, hidrojenin yapabileceği tesirler göz önünde bulundurulmalı ve gerekli tasarım ona göre yapılmalıdır.

Tablo 2.4. Üç enerji sisteminin ürettiği kirleticiler [1].

Kirletici	Fosil yakıt sistemi (kg/GJ)	Kömür/sentetik fosil yakıt sistemi (kg/GJ)	Güneş-hidrojen sistemi (kg/GJ)
CO ₂	72.40	100.00	0
CO	0.80	0.65	0
SO ₂	0.38	0.50	0
NO _x	0.34	0.32	0.10
HC	0.20	0.12	0
PM*	0.09	0.14	0

* Tanecik madde

Hidrojen, ideal yakıttan istenen tüm özellikleri yerine getiren bir yakıt olup, elektrik enerjisinin dezavantajlarını giderecek ve yeni enerji kaynaklarıyla tüketim yerleri arasında köprü kurarak kullanımını yaygınlaştıracak bir ara sistemdir.

Hidrojen yakıtı ve hidrojen enerjisi teknolojisi; hidrojen üretim teknolojisi, hidrojenin taşınması ve depolanması teknolojisi, hidrojen kullanım teknolojisi alt bölümlerine ayrılır. Bu alt bölümlerin tümünde önemli gelişmeler sağlanmış olup, uygulanabilir teknoloji birikimi bulunmaktadır.

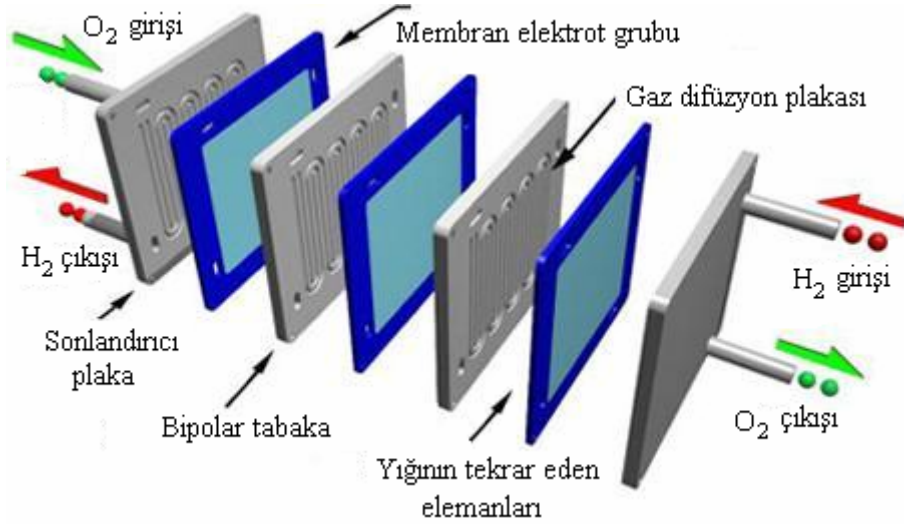
Uygulamanın yaygınlaştırılmasının önündeki engeller, ekonomik faktörler ve mevcut enerji sistemleri ile geleneksel motorların, bu yeni teknoloji ile birlikte kullanımlarının sona ermesiyle ortaya çıkabilecek stratejik sonuçlardır. Ancak, çevresel koşullar bir an önce bu teknolojinin kullanımının başlamasını zorunlu kılmaktadır [5,9].

2.4. Yakıt Pili Elemanları ve Görevleri

Bir yakıt pili hücre yapısında içten dışa doğru; elektrolit bir zar, elektrolitin iki tarafında bulunan anot ve katot gaz difüzyon elektrotları, bu elektrotların üzerine kaplı vaziyette olan ve membran ile elektrot arasında temas yüzeyi halinde duran katalizör katmanı ve bu katalizör katman üzerine yapılan kimyasal destek katmanları (karbon destekleri) bulunmaktadır.

Destek malzemesinin kullanılmasının amacı elektrotların aktif yüzey alanını arttırıp daha az katalizör ile daha çok gazın reaksiyona girmesini sağlamaktır. Daha sonra dışa doğru gaz difüzyon tabakaları ve akım toplayıcı tabakalar da denilen çift veya tek kutuplu tabakalar (Tek hücreli bir yakıt pilinde bu tabakalar, hücreyi sonlandırıcı plakalar durumunda olup plakanın bir tarafı hücreyi dış ortamdan ayırırken diğer tarafı membranın anot veya katot tarafında olma durumuna göre üzerinde hidrojen ve oksijen gaz akış

kanalları içerir. Yığın şeklindeki bir yakıt pilinde ise, son hücrenin plakaları hariç olmak üzere, arada kalan hücrelerin plakalarının bir yüzü anot diğer yüzü katot gaz difüzyon plakası özelliği taşır ve çift kutupludurlar.) bulunmaktadır.



Şekil 2.3 Yakıt pili elemanları

Şekil 2.3'te Bir yakıt pili hücrelerini oluşturan elemanlar gösterilmektedir. Akım toplayıcı tabakalar aynı zamanda sistemi soğutmak içinde kullanılabilirler. Bu amaçla bazen içlerine yakıt hücresinin çalışma sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta bir sıvı veya gazın geçmesi için soğutma kanalları açılmaktadır.

Ayrıca yakıt pillerinde gaz akış plakalarından gaz sızması için silikon contalar bulunmaktadır. Yakıt pillerinde, elektrot ve membranın (zar) birleştirilmesine membran elektrot grubu (MEA – Membrane Electrode Assembly) adı verilmiştir [13].

Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı bir yakıt pilinde; yakıt pilinin anot tarafındaki gaz akış kanallarından beslenen hidrojen gazı, gaz difüzyon elektrotlarından geçerek membrana kadar gelir. Elektrotlardaki katalizör yüzeylerde gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu hidrojen gazı, proton ve elektronlarına ayrılır. Hidrojen iyonları, proton iletkenliği olan bu membrandan geçerek katoda ulaşırken elektronlar bu membrandan geçemez ve bir dış devre yoluyla katoda geçişleri sağlanır.

Yakıt pilinin katot tarafındaki gaz akış kanallarından elektrotlara kadar gelen oksijen gazı, burada dış devreden gelen elektronlarla birleşerek oksijen iyonlarına dönüşür ve

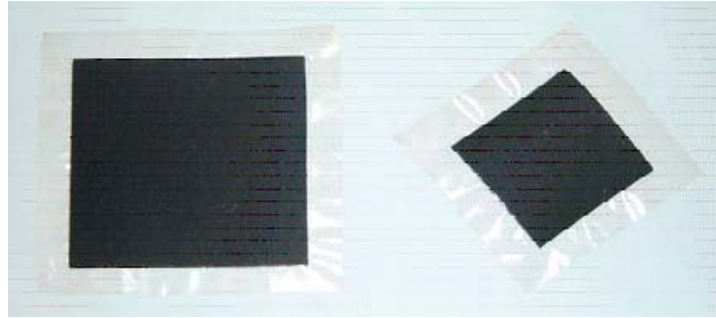
burada hidrojen iyonlarıyla reaksiyona girerek su ve ısı oluşturur. Oluşan ısı, su ile birlikte katot tarafındaki kanallardan pili terk eder.

2.4.1. Elektrolit Zar (Membran)

Yakıt hücresi içerisinde, membranın; elektrolit olarak anot ile katot arasındaki iyonik iletimi sağlamak ve reaksiyona giren hidrojen ve oksijeni ayırmak üzere temel iki görevi bulunmaktadır. Bir yakıt pili membranı yapı olarak oldukça yüksek proton iletkenliği göstermeli, anot ve katod arasında bulunan membran içinde reaktant gazların, elektrokimyasal reaksiyonlara katılmasından önce birbirleriyle karışmalarını önlemek için gazları geçirmeyen ve gözeneksiz yapıda olması gerekmektedir.

Elektrolit sadece çözünmüş tepkenleri elektrotla iletmekle kalmaz aynı zamanda elektrotlar arasında iyonik şarjı sağlayarak pil elektrik çevrimini tamamlar. Ayrıca yakıt pili ortamında kimyasal ve mekaniksel olarak kararlı olmalıdır.

Membranların gaz geçirmemeleri için gözeneksiz yapıda olmaları istense de çok küçük olan gözenekli yapılarından dolayı küçük miktarlardaki gaz membranın içine nüfuz eder [4].



Şekil 2.4 MEA, membran elektrot grubu [14].

Bir yakıt pili elektroliti yani membranı ayrıca membran içinde su taşınımı yapabilmelidir. Çünkü tüm asidik katı polimerik membranlar, hidrojen iyonu iletimi için su moleküllerine ihtiyaç duyarlar. Hidrojen iyonları, iyon geçişi sırasında su ile hareket ederler. Verimli bir iletim için, hidrojen iyonlarının suya oranı 1/3 olmalıdır. Bu nedenle membranla temas halinde olan gazlar suya doymuş olmalıdır [15].

Membranın performansı büyük oranda elektrolit bünyesinde bulunan su miktarı ile artırılmaktadır. Elektrolitin yukarıda sayılan özelliklerinin tamamı membranın su miktarı ile doğrudan ilgilidir. Membrandaki maksimum su miktarı, membranın önişlemine ve membranın dengesi için kullanılan suyun fazına oldukça bağlıdır. İnce bir membran için elektroosmatik çekme nedeniyle, kuruma etkisine karşı koymak için anotun geri su difüzyonu yapması yeterli olabilir. Fakat kalın bir membranda, kuruma özellikle yüksek akım yoğunluklarında anot tarafında oluşur ve anotun geri su difüzyonu yapması yeterli olmaz. Bir polimer membranda su taşınımını etkileyen çok çeşitli faktörler mevcuttur. Bunlar;

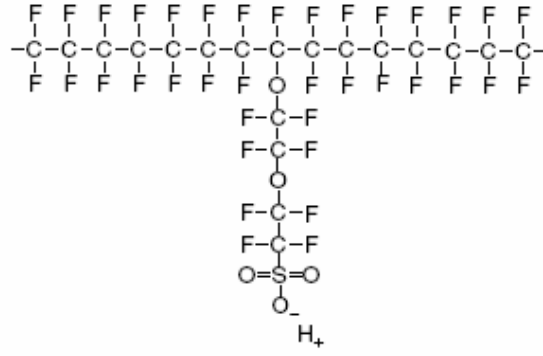
- Akım üretim oranına bağlı olarak katot tarafında su üretimi,
- Protonlar kendi yolları üzerinde bir ya da daha fazla su molekülü çekerken, anottan katoda doğru olan elektroosmatik çekme,
- Membranda, su konsantrasyonunun değişiminden dolayı gerçekleşen difüzyon,
- Anot ve katot arasında eğer basınç farkı varsa hidrolik yayılma (nüfuz etme)

Elektrolit, yakıt pili çeşidine göre sıvı, nemli, katı polimerler ve ergiyik yapılarında bulunabilir. Bu özelliklere göre çalışma sıcaklığı da değişmektedir. Örneğin; sulu ve polimer elektrolitli pillerde çalışma sıcaklığı 80-200 °C (düşük ve orta sıcaklıklı yakıt pilleri) civarındadır.

Moleküler seviyede, polimerlerin, sülfonik asit gruplarının iç tarafında bulunan tüp şeklinde bir yapısı vardır. Bu polimer gruplar; iletim için hidrofilik yapıyı sağlarlar. Tüplerin dış kısımları hidrofobik florlu malzemeden oluşur. Tüp yapı, su oranı düştükçe küçülür ve yeniden ayarlanır. Dehidrasyon sırasında tüpler küçülünce; membran ve elektrotun temas direnci artar; bu da membranda çatlak veya deliklere neden olur.

Proton değiştiren membranların (polimer elektrolit membranlar) yapısı şöyledir. Polimer elektrolit yakıt pili membranlarında yapısında flor bulunduran ve iyon değiştirebilen çok ince polimer zar kullanılır. Bu zarların 12-20 mikron seviyesinde kalınlıkları vardır. Zar inceldikçe verimliliği artar. Bu zarlar perflorosülfonik asit (PSA) iyonomerinden yapılır.

En çok bilinen iyonomer Dupont tarafından imal edilen ve Nafion® olarak bilinen perflorosülfonilflorid etil-propil vinileterin (PSEPVE) dir. Benzer malzemeler Asahi Glass (Flemion), Asahi Chemical (Aciplex), Chlorine Engineers (“C” membran), ve Dow Chemical gibi diğer firmalar tarafından da üretilip satılmaktadır [4,15]. Şekil 2.5’te PSA iyonomerinin molekül formülü gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Perflorosülfonik asit'in molekül formülü [16].

Polimer elektrolit membranlarda iyon taşınımı şu şekilde gerçekleşmektedir. Elektrolit bünyesinde bulunan sülfonik asit ($-\text{SO}^{-3} \text{H}^{+}$) grubundaki H^{+} iyonları ve sisteme verilen hidrojen gazının iyonlaşmasıyla oluşan H^{+} iyonları yer değiştirerek iyon akışı sağlar. Yer değiştiren bu iyonlar, hidrojen gazının elektrot yüzeyindeki, katalizör madde olan platin partiküllerine temas etmesiyle, elektronları koparılan hidrojen iyonlarıdır.

Membranın elektrolit kısmında, anottan katoda geçen hidrojen iyonlarının elektrolit bünyesinde bulunan iyonlarla yer değiştirme hızı, birim zamanda membrandan geçen iyon sayısının artmasına veya elektrolit kalınlığının azaltılması ile iyonların geçişine karşı direncin azaltılmasına bağlıdır. Dolayısı ile daha ince membranlar, daha düşük iyon iletme dirençlerine olanak vermekte ve daha yüksek performanslarda çalışan pillerin geliştirilmesini sağlamaktadır.

Elektrot ve elektrolit temas yüzeyleri arasında iletkenliği artırmak için sülfonik asit grubu ($-\text{SO}^{-3} \text{H}^{+}$) kullanılmaktadır. Aynı zamanda hidrojen iyonlarının anottan katoda geçişini artırmak için elektrolit bünyesinde de sülfonik asit grupları veya su bulunduran polimerler kullanılmaktadır. Son yıllarda üretilen Polimer elektrolitli yakıt pillerindeki, membran elektrot grubunun elektrolitinin bünyesinde, sadece su bulunan membranlar da kullanılmaktadır [17].

Membranların aktif bölgesi, elektrolit içerisindeki sülfonik asit grubu ($-\text{SO}^{-3} \text{H}^{+}$) veya su bulunduran bölge ile elektrolit-elektrot temas yüzeyleri arasındaki sülfonik asit grubu bulunduran bölgedir. Bu bölgelerde ($-\text{SO}^{-3}$) grubu, polimere bağlı ve sabit iken, hidrojen iyonu, nemli ortamda buradan ayrılarak elektrolit bünyesinde bulunan proton ile yer değiştirerek elektrolit kalınlığı boyunca anot tarafından katot tarafına doğru iletilirler.

Günümüzde yakıt hücrelerinde kullanılan membranların kararlılık ve performansları iyi olmalarına rağmen, fiyatları bir çok ticari uygulama için pahalıdır. Piyasada sadece çok

sınırlı aralıktaki kalınlık ve özgül iyonik iletkenliğe sahip membranlar bulunmaktadır. Bu neden ile alternatif membranlar üzerinde çalışmalar halen devam etmektedir [18].

2.4.2. Gaz Difüzyon Elektrotu

Bir yakıt pili elektrotu esas itibariyle iki iyonomer membran arasına preslenmiş gözenekli, elektriksel olarak iletken, ince bir katalizör katmanla kaplı hücre reaksiyonlarının gerçekleştiği yüzeydir. Elektrotlar, reaksiyona giren gazlar ve elektrolit arasındaki sınırı oluştururlar ve nemli reaktan gazların geçişine izin vererek elektrolitle temas ettikleri yerde reaksiyon yüzeyi sağlarlar. Bu reaksiyon alanı ya membran yüzeyinin pürüzlendirilmesi ile ve/veya katalizör parçacık boyutunun azaltılmasıyla ve/veya katalizör tabakada iyonomerin birleştirilmesiyle genişletilebilir.

Yakıt pilindeki gözenekli elektrotun görevleri:

- 1- Gazların katalizör tabakayla temas alanlarını artırarak hidrojen atomlarının proton ve elektronların ayrılmasının maksimum düzeye çıkaracak geniş bir reaksiyon ortamı sağlar. Yakıt pillerinde kullanılan gazların membran yüzeyine homojen olarak yayılmasını sağlar.
- 2- Elektronlar oluştuğunda, koparılan elektronların toplanması elektronları elektrolit arayüzünden dış ortama veya elektrolite yani arayüze doğru iletir. Bu sebeple elektrot elektrik iletkenliği iyi olan bir maddeden yapılmalıdır.
- 3- Hacimli gaz ve elektroliti ayırarak bir fiziksel duvar oluşturur.
- 4- Reaksiyon sonucu oluşan suyun uzaklaştırılması,

Reaksiyon hızını arttırmak için elektrot materyali iletken olduğu kadar katalitikte olmalı ve katıdan ziyade gözenekli ve geçirgen olmalıdır. Elektrotların katalitik fonksiyonu düşük sıcaklıklarda çok önemli, yüksek sıcaklıklarda daha az önemlidir. Çünkü iyonizasyon reaksiyon oranları sıcaklıkla beraber artar. Ayrıca gazlar elektrolit ve gözenekli elektrotlara nüfuz edebilir olmalıdır [19-21].

Elektrokimyasal reaksiyonlara katılan üç öge (gazlar, elektronlar ve protonlar) mevcut olduğundan gözenekli elektrotun olduğu bölgede tepkenler (reactants), elektrolit ve katalizör arasında üç fazlı bir arayüz kurulur. Bu arayüzler bir yakıt pilinin performansında önemli rol oynar. Özellikle sıvı elektrolitli yakıt pillerinde bu arayüz daha önemlidir. Bu arayüzde gözenekli elektrot, katalizör ve sıvı elektrolit temas halindedir.

Eğer gözenekli elektrot fazla miktarda elektrolit içeriyorsa elektrot yüzebilir ve elektrot tarafındaki gazların reaksiyon bölgesine geçmesini engeller. Bu durum elektrotun performansını düşürür. Az miktarda elektrolit içermesi durumunda ise elektrot kuru kalır ve reaksiyon oranı azalır. Bu sebeple gözenekli elektrot yapısının gaz fazında elektrot ve elektrolit arasında hassas bir ayarın bulunması gereklidir [20].

Reaksiyon alanı ya membran yüzeyinin pürüzlendirilmesi ile ve/veya katalizör parçacık boyutunun azaltılmasıyla ve/veya katalizör tabakada iyonomerin birleştirilmesiyle genişletilebilir.

PEM yakıt hücrelerinde membranın her iki tarafındaki elektrotlarda katalizör olarak platin ve alaşımları kullanılır. Katalizör tabakası yaklaşık 5-50 μ m kalınlığındadır ve 2-4 nm çapında platin mikro kristalleri içerir [19,22].

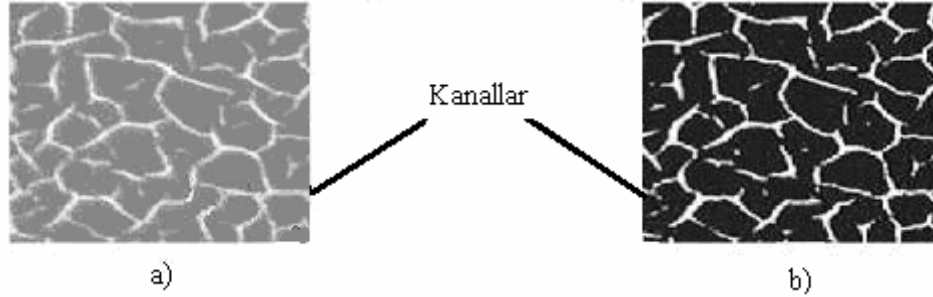
Yakıt hücrelerinde elektrotlar, hidrojen iyonlarının elektrolite ulaşması ve gaz geçişini sağlamak için difüzyon kanalcıklarına sahiptir. Elektrot yapısında ve gaz difüzyon plakası kanalcıklarında bulunan katalizör tanecikleri ne kadar çok olursa, hidrojen gazının bu taneciklere teması o oranda artacağı için hidrojen gazından daha fazla elektron kopartılacaktır. Dolayısı ile elektrolitten, koparılan elektrona eşdeğer oranda iyon geçişi sağlandığı takdirde pilden daha fazla akım elde edilebileceği için pilin verimi daha yüksek olacaktır. Buna göre gaz difüzyon plakası ve dolayısı ile elektrolitten iyon geçişi, H_2 'den koparılan elektronlara eşdeğer miktarda değilse, pilin katot tarafında elektronlar ve oksijen kimyasal reaksiyona girerek su oluşturacak ve yeteri kadar hidrojen iyonu bulunmayacağı için akım düşecektir. Bu sebeple gaz difüzyon plakası, elektrot ve elektrolit, yapıları yakıt pilinin verimini etkilemektedirler [23].

Elektrot imalatında en ekonomik olan yöntem, yüksek akım yoğunluğu ve küçük elektrot alanı elde etmektir. Birim alandaki akımı arttırmanın yollarından biri çözeltiyi karıştırmaktır.

Elektroliti karıştırmak ve çözelti akışını sağlamak için belirli bir iş yapmak gerekir. Ancak elektrolit (çözelti) hareketi akım yoğunluğunu fazla yükseltmez. Bu yüzden gözenekli elektrot kullanılır. İlk olarak 1960'larda kullanılmaya başlayan gözenekli elektrotlar sayesinde daha büyük akım yoğunluğu sağlanmıştır.

Gözenekli elektrotlarda iç yüzey alanın dış geometrik alana oranı büyüktür. Bu tür elektrotlarda elektrotlar arası açıklık oldukça küçük bir değere indirilebilir ve akım yoğunluğu yükselir. Amper seviyesinde akım yoğunlukları oluşur [24].

Gözenekli gaz difüzyon plakası Şekil 2.6’da görüldüğü gibi gözenekli yapısı sayesinde, geometrik ölçülerinden daha büyük yüzey alanına sahiptirler.



Şekil 2.6 a) Gaz difüzyon plakasının büyütülmüş gözenek yapısı b) Fotoğrafın negatifi

2.4.3. Katalizör, Destek Katmanları ve MEA

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkime esnasında harcanmadan arttıran maddelere katalizör denir. Katalizör tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan geri kazanılabilir. Çoğu zaman katalizörün fiziksel hali değişse bile kimyasal yapısında hiç bir değişiklik olmaz .

Yakıt hücrelerinde de anot ve katot taraflarında gerçekleşen kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini azaltmak için katalizörler kullanılmaktadır. Geçmişten bugüne kadar pek çok farklı katalizör bu reaksiyonlar için denenmiştir. Platin elementinin hem anotta hem de katotta bu reaksiyonları aktive ettiği gözlemlenmiştir.

Elektrot metallerin elektrokatalitik özellikleri, yük değişimi akım yoğunlukları ile belirlenir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir. Üzerinde en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller; Pt, Au, Ni, Rh'dir [24].

Platin ve karbonun her ikisi de elektronları iyi iletirler. Yaklaşık 2 nanometre çapındaki küçük platin parçalar geniş alanlarda gaz moleküllerinden faydalanılmasını sağlar. Bu sebeple, katalizörler hafif ağırlıklı, dayanıklı, gaz geçirmez ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip malzemelerden yapılır.

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. Asit ortamda oksijen indirgenmesi için devam eden elektro katalizör araştırmalarının odağında gerekli karalılıkta malzeme gelişimi ve Pt'dan daha fazla aktivite elde edilmesi yer almaktadır [18,19,26].

Çok pahalı bir metal olan platinin kullanım miktarını azaltmak ve reaksiyonların aktifliğini arttırmak için birçok çalışma yürütülmektedir [27]. Bu çalışmalarda farklı platin tanecikleri karbon destek üzerine yerleştirilip ve değişik Pt/C oranları ile saf platin kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve daha yüksek yüzey alanı değerleri, dolayısıyla aktiflik gözlemlenmiştir.

Bir başka çalışmada [28], platin taneciklerinin boyutlarını küçültmeye yönelik bir çalışma yapılmış ve platinin tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı ve aktiflik değerleri o oranda artmıştır. Sonuçta yüzey alanını ve aktifliği arttırmak için platin ile daha yüksek yüzey alanına sahip başka metal alaşımları ile karbon destekleri kullanılmış platin miktarı azaltılarak, platin başına düşen yüzey alanında, kütle ve hacimsel aktifliklerde artış sağlanmıştır. Genelde yüksek Pt yüklemesi, bir miktar gerilim kazancı olsa da yakıt pili performansının yükseltilmesinde anahtar işlem Pt yüklemesinin artırılmasından ziyade katalizör tabakadaki Pt faydalanımının artırılmasıdır.

Destek materyali katotta oluşan sıvı haldeki suyun pil dışına atılmasını ve katotta taşkın oluşmamasını sağlar. Destek katmanları hem anot hem de katot tarafında bulunur ve genellikle gözenekli karbondan ya da karbon örtüden yapılırlar. Kalınlıkları tipik olarak 100-300 mikron kadardır.

Destek katmanları, anottan çıkışta ve katoda girişte elektronları geçirebilen, karbon gibi bir malzemeden yapılmalıdır. Destek materyalinin gözenekli yapısı membran/elektrot takımındaki katalizöre, her reaktant gazın etkili difüzyonunu sağlamalıdır. Destek katmanları yakıt pilinin çalışması süresince suyun idaresini de desteklemektedir. Su miktarının çok düşük veya çok yüksek olması pilin çalışmasını durdurabilir. Doğru seçilmiş destek materyali, membran/elektrot takımı için gerekli miktarda su buharına izin vermeli ve membranın nemliliğini korumasını sağlamalıdır.

PEM yakıt pilinde, hem oksijen indirgenmesi hem de hidrojen oksidasyonu reaksiyonları için genelde kullanılan katalizör platinyumdur. Desteklenmiş katalizör yapılarının kullanımıyla Pt yüklemesi 0.3-0.4 mg.cm⁻² değerine kadar azaltılmıştır. Önemli olan nokta, katalizör yüzey alanıdır. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde karbonmonoksit miktarı oldukça küçük olmalıdır. Çünkü CO miktarındaki küçük bir artış

bile katalizörün etkisini azaltır. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde belli bir yüzde oranında safsızlığa müsaade edilmektedir. PEM yakıt pillerinde kullanılan hidrojenin saflığının oldukça büyük olması gerekir.

PEM yakıt pillerinin CO'ya karşı duyarlılığı, CO'nun platin üzerinde bloke olup reaksiyon hızını ve dolayısıyla yakıt pili gerilimini azaltmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle CO yakıt pilinde verimin düşmesine neden olmaktadır.

Elektrot bünyesindeki karbon destek içine, platin partiküller iki şekilde yapıştırılabilmektedir. Yapıştırmada, hidrojen iyonları elektrolite sadece platin partiküllerin bulunduğu difüzyon kanallarından geçip karbon desteğin elektrolite temas ettiği bölgelerden ulaşabilmektedir. Diğer yapıştırma yönteminde, ince polimer film gibi iyonik bir tabaka bulunmadığı için hidrojen iyonları karbon desteğe ve oradan da elektrolite sınırlı oranda geçebilmektedir. Bu yöntemde hidrojen iyonlarının geçişini artırmak için daha fazla platin taneciği kullanmak gerekmektedir. Platin tanecikler karbon içine nüfuz ettirilerek ince bir polimer film oluşturulur. Bu ince polimer film hidrojen iyonlarını karbon destek boyunca geçirerek elektrolite ulaştırmaktadır. Burada daha az platin taneciği kullanılarak hidrojen iyonlarının geçişi daha iyi sağlanabilmektedir [18].

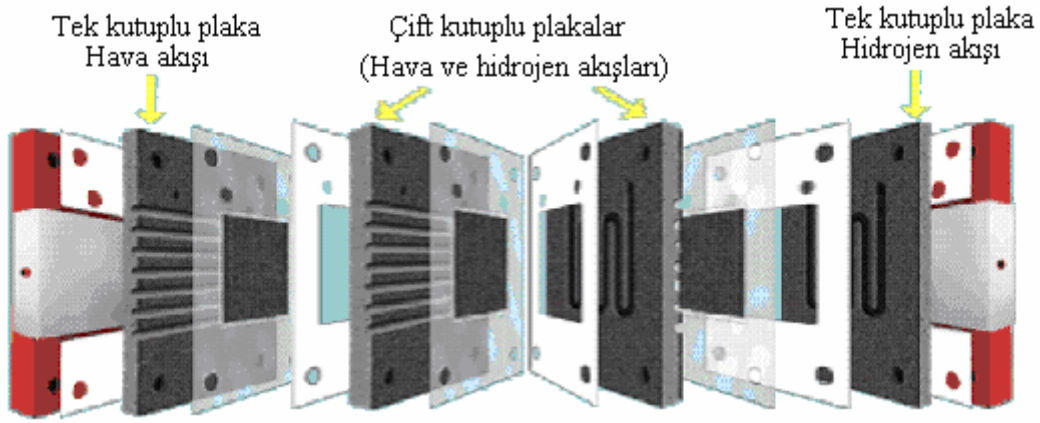
Tipik bir destek malzemesi Cabot tarafından üretilen Vulcan XC72R'dir, fakat Black Pearls BP 2000, Ketjen Black Intl. ya da Chevron Shawinigan gibi başka karbon malzemeleri de kullanılmaktadır. Elektro katalizör tabakasının derinliğine proton taşınımı ve reaktant gazların difüzyon oranı nedeniyle hücre 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.

Prensip olarak katalizör tabakanın hazırlanması ve bu tabakanın membrana tutturulmasının iki yöntemi mevcuttur. Bir MEA'nın 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 MEA hazırlanmasında ikinci metot ise katalizör tabakaların doğrudan ya da dolaylı olarak membrana uygulanmasıdır. Oluşturulan bu yapı 3 tabakalı MEA ya da katalizlenmiş membran olarak adlandırılır.

Gözenekli yapı daha sonra eklenebilir. 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 [19].

2.4.4. Gaz Difüzyon Plakası (GDP)

Gaz difüzyon plakaları, akış alanı plakaları olarak da bilinmekte olup, MEA'nın karşıt taraflarına yakıt ve oksitleyici geçişini sağlarlar. Birleşik hücreleri oluşturmak için en iyi ve en geliştirilmiş yöntem bu çift kutuplu (bipolar) plakalardır. Tek hücreli bir yakıt pilinde, bu iki plaka pil yapımının son elemanıdır ve tek kutupludurlar. Yakıt pili yığınlarında ise, bu tabakalar çift kutupludur (bipolar) ve tabakanın bir yüzeyi hücrenin anot tabakasını oluştururken iken diğer yüzeyi katot tabakasını oluşturmaktadır. Her iki yüzeyde de yakıt (saf hidrojen, sulu metanol çözeltisi vs.) ve oksijen için akış kanalları bulunmaktadır. Bu kanallar sayesinde yakıt ve oksijen düzgün olarak aktif alan üzerine dağılır (Şekil 2.7). Bu düzgün dağılım sayesinde hücre performansı ve verimi artar.



Şekil 2.7 Yakıt pili yığınının tek ve çift kutuplu tabakalar [13].

Gaz difüzyon tabakası (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 tasarım da 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 [19].

Ek olarak bipolar tabaka, soğutma sıvısı taşımak için daha fazla kanala sahip olmalıdır. Şekil 2.8’de makineyle üzerine gaz akış kanalları açılmış grafit plakalar görülmektedir.



Şekil 2.8 Makineyle hazırlanmış grafit gaz akış plakaları [13].

Gaz difüzyon plakası; suyun, yakıtın ve oksijenin taşınmasını gerçekleştirebilmesi için yeterli gözenekliliğe sahip olmalıdır. Bu gözeneklerin gaz difüzyon plakasının, gaz akış plakası tarafında makro, membran tarafında ise katalizörün tutunabilmesi ve gazın reaksiyon alanını arttırması için mikro yapıda olması gerekmektedir. Makro gözenekli tabaka aynı zamanda destek görevi görmekte ve bu sebeple karbon kumaş, karbon kağıt veya karbon lif kullanılmaktadır. Katalizör tabaka küçük parçacıklardan yapıldığından gaz difüzyon tabakasının katalizör tabakasıyla karşılaşan gözenekleri çok büyük olmamalıdır.

Reaksiyonda oluşan elektronların toplanması ve alıcılara iletilmesi için gaz difüzyon plakasının elektriksel-termal iletkenliğe sahip ve elektriksel direncinin düşük olması gerekir. Bu sebeple karbon tozu, karbon lif, karbon kağıt gibi karbon yapıda materyaller kullanılmaktadır.

Hidrojen gazı, gaz difüzyon plakası kanalcıklarından geçerken elektrotta bulunan ve bu kanalcıklara girmiş olan katalizör tanecikleri ile temas ederek elektronlarını verir ve iyon haline dönüşerek elektrolite ulaşır. Bu katalizör tanecikleri, elektrot hazırlanırken elektrotun tutucu elemanı olan grafitte yapışacak şekilde işleme tabi tutulmakta ve daha sonra gaz difüzyon plakası üzerine uygulanmaktadır.

Yeterli iyon geçişinin sağlanabilmesi için membranın nemlendirilmesi ve fazla suyun ise uzaklaştırılması gerekmektedir. Aksi takdirde elektrot membran temas yüzeyindeki fazla su, uzaklaştırılamadığı için gözenekleri tıkayarak gaz akışını engellemekte ve gaz atomlarının MEA’ye ulaşması mümkün olmamakta, elektrik akımı üretmek için gerekli olan reaksiyon yavaşlamaktadır. Susuz kalındığında ise hem hidrojen iyonları GDP

içerisinden membrana ulaştırılamamakta, hem de membran kuru kaldığından deforme olmakta ve böylece yakıt pili performansını düşürmektedir.

Gaz difüzyon plakası (GDP), karbon esaslı çift katmanlı gözenekli bir alt tabakadır. GDP'daki ilk katman; makro gözenekli ve karbon kağıt, karbon lif veya dokunmuş karbon kumaştan, ikinci katman ise; mikro gözenekli ve karbon tozundan imal edilmektedir. Makro gözenekli kısım elektrik akımını toplamakta, katalizör tabaka için destek olmakta ve MEA için elastikiyet sağlamaktadır. Mikro gözenekli tabaka ise; karbon tozundan yapılmış hidrofobik (su sevmez) kısımdır [23].

Karbon tozu olarak en çok (yağ fırını karbonu) Vulcan XC-72R ve hidrofobik özellik için PTFE kullanılır. Bu tabaka katalizör plaka ile temas halindedir. GDP yapımında kullanılan malzeme; plakaya, karbon kullanılarak hidrofobik (suyu uzaklaştırıcı) veya metal tozları kullanılarak hidrofilik (suyu emici) özellik sağlanmaktadır [20]. 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) [29].

GDP üretiminde, farklı malzemeler ve üretim metotları kullanılmaktadır. Plakaların yapımında mükemmel iletkenliği, düşük kirliliği ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle grafit, tercih edilmektedir. Gaz difüzyon plakası malzemesi olarak, metal tozları veya karbon kullanılmaktadır. Bu malzemeler; PTFE (politetrafloretillen) yani plastik yapı (destek plakası) üzerine yapıştırılarak veya malzeme emdirme yöntemi ile imal edilmektedir [20].

Grafit-kompozit ve metalik materyal ailesi polimer elektrolit yakıt pili GDP'ları için kullanılır. Bipolar tabakalar bir yakıt pili içinde oldukça korozitif ortama maruz kalırlar (pH 2-3 ve sıcaklık 60-80 $^{\circ}\text{C}$).

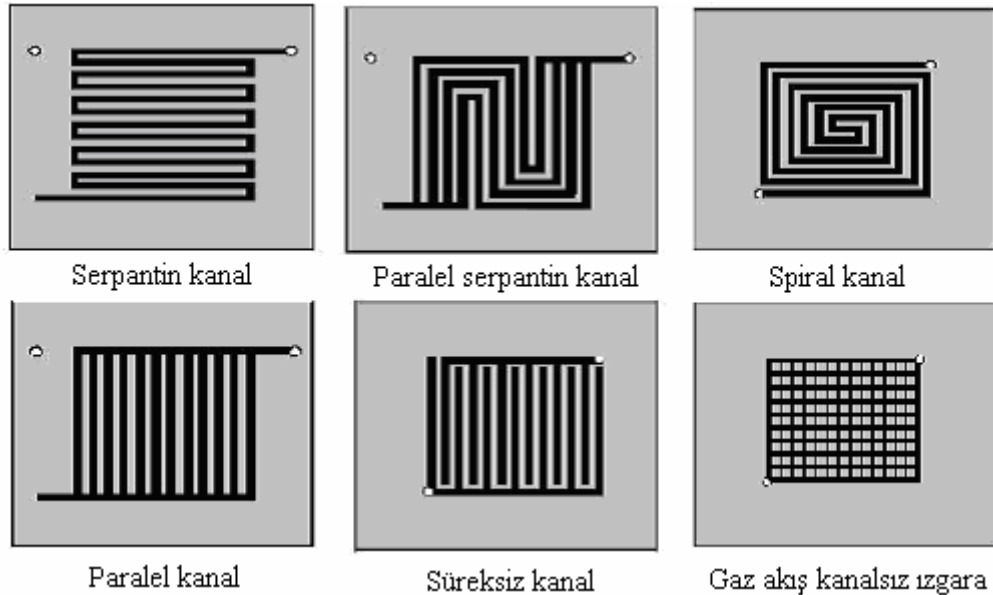
Alüminyum, çelik, titanyum ya da nikel gibi tipik metaller yakıt pili ortamında aşınacaktır ve çözünen metal iyonları iyonomer membrana difüz edecektir. Bu da iyonik iletkenliği düşürecek ve yakıt pili ömrünü kısaltacaktır. Ek olarak bir bipolar tabakanın yüzeyindeki korozyon tabakası elektriksel direnci artırır. Bu nedenlerden dolayı metalik tabakalar; korozyona uğramayan ve elektriksel iletkenliği olan bir tabakayla (grafit, iletken polimer, değerli metaller, metal nitrürler, 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 (karbon/grafit tozu, karbon siyahı ya da kok-grafit) kullanılarak yapılırlar. Bazı termosetler

filtre edilmeleri ve sonuç olarak bozulmalarına rağmen bu materyaller genelde yakıt pili ortamında kimyasal olarak kararlıdır [19]. GDP üretim şekillerinde önce, PTFE ve karbon tozu çözücü içerisinde karıştırılıp süspansiyon halinde hazırlanmaktadır. Elde edilen bu çözelti destek plakası veya makro gözenekli kısmın üzerine preslenerek, silindire ezilerek veya püskürtülerek kaplanıp ısıtma işlemleri uygulanmakta ve GDP hazır hale getirilmektedir.

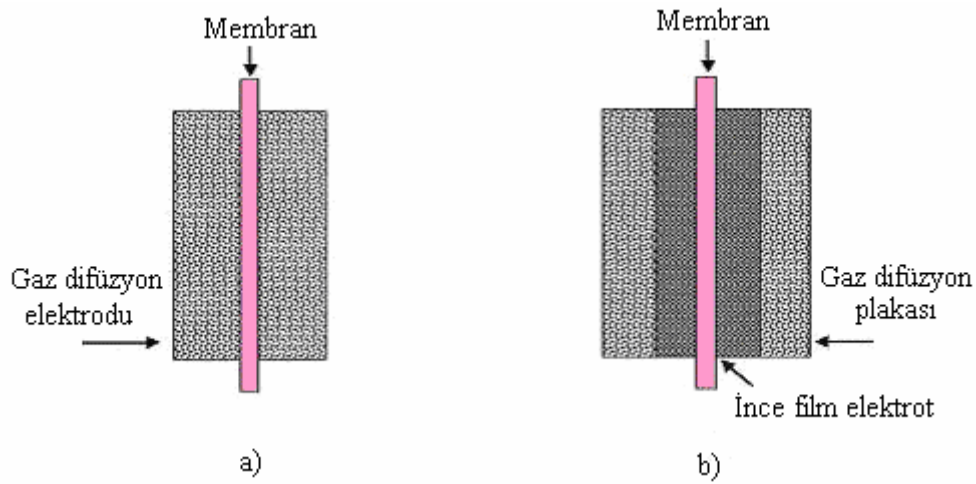
Araştırmalar, üretilen GDP'larından PTFE oranı %20-40 arasında olanların en iyi sonucu verdiğini göstermektedir. Çözücü madde ise izopropanoldur. Destek plakasının kaplanmasında kullanılan yöntemler arasında katalizörün tutturulması, suyun uzaklaştırılması, mikro gözeneklilik elde edilmesi ve geçirgenliğin artırılması için püskürtme yöntemi tavsiye edilmiştir. GDP'lerinden yabancı maddelerin uzaklaştırılabilmesi için sıcak hava ile kurutulup 30 dakika 280 °C'da ısıtılması ve 30 dakika 350 °C'da sinterlenmesi önerilmektedir [23].

Gaz difüzyon plakalarındaki gaz akış kanalları, daha fazla gaz atomunun gaz difüzyon kanalcıklarından geçerek elektrot yüzeyine temasını sağlamaktadır (Şekil 2.9). Kanallarının şekilleri, düzenli güç üretimi, sürekli performans ve reaksiyon ürünü olan suyun kontrolü bakımından çok önemlidir. Çeşitli yakıt hücresi uygulamaları için farklı plaka tasarımları mevcuttur.



Şekil 2.9 Gaz akış kanalları farklı dizayn geometrileri [4].

Yakıt pili gelişimi sürecinde, gaz difüzyon plakasının tamamına katalizörün bağlanması ile gaz difüzyon elektrotu veya plaka yüzeyinde karbon grafitlerin oluşturduğu gözeneklere katalizörün bağlanmasıyla, iki tabaka halinde gaz difüzyon plakası ve elektrot tabakasının elde edilmesi sağlanabilmektedir [30]. Elektronların iyi iletilebilmesi ve elektrolitten iyon transferinin iyi yapılabilmesi için katalizör kısım, iletken karbon tabakaya ve elektrolite iyi temas etmelidir. Böylece sülfonik asit gruplarının; elektrolite iyon taşınması kolaylaşır ve elektronların karbon tabakaya iletirme verimi yükselir [23]. Şekil 2.10'da Gaz difüzyon elektrodu ve gaz difüzyon plakasının kesitleri görülmektedir.



Şekil 2.10 a) Gaz difüzyon elektrodu b) Gaz difüzyon plakası kesitleri [30].

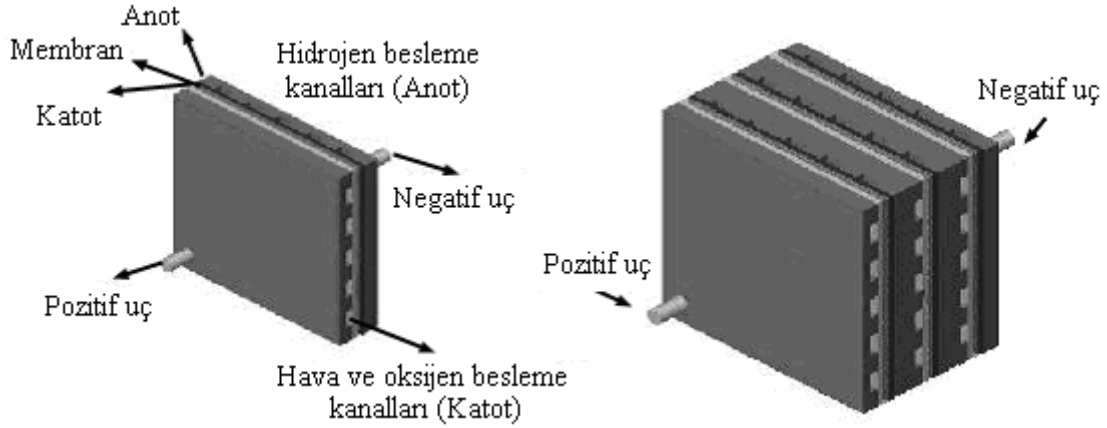
2.4.5. Soğutma Plakaları ve Sızdırmazlık Contaları

Yakıt pili yığınlarında hücrelere gaz sağlama ve oluşacak sızıntıları önleme işlemi, yığın tasarımını oldukça karmaşık hale getirir. Elektrotların gözenekli yapıda olmaları gerektiğinden (gaz girişine izin verebilmeleri için) kenarlarından gaz sızıntıları olmaktadır. Elektrot kenarlarının sızdırmaz yapıda olması sağlanmalıdır.

Bu işlem bazen elektrolitin bir elektrottan ya da her ikisinden daha geniş yapılmasıyla ve bir sızdırmazlık contasının her elektrotun etrafına uygulanmasıyla yapılır. Böyle sistemler daha sonra bir araya getirilip yığın oluşturulabilir.

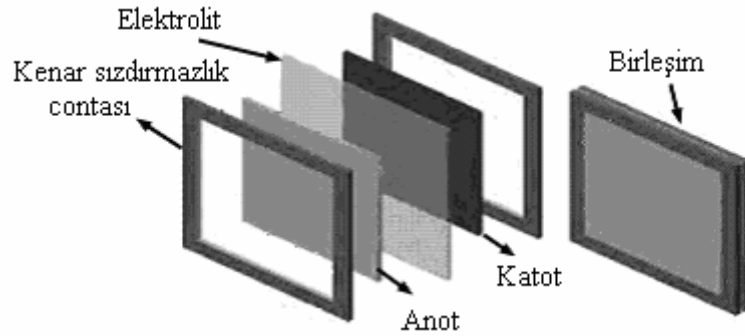
Soğutucu plakalar, her bir yakıt hücresinin arasına yerleştirilir ve tasarımları ve yapıları itibarı ile gaz akış alanı plakalarına benzerler. Soğutucu akış kanalları, etkili bir ısı kontrolüne uygun olarak tasarlanır. Akış alanı ve soğutucu plakalar; demete giren ve çıkan yakıtı, oksitleyici ve soğutucuyu düzgün bir şekilde dağıtmak için, kullanılan gaz ve su

çıkışlarını birleştirirler. Grafit plakalar arasındaki contalar, bu akışların karışmamasını sağlarlar. Şekil 2.11’de bipolar tabakalarla oluşturulmuş bir ve üç hücreli yakıt pili yığınları gösterilmektedir.



Şekil 2.11 Bipolar tabakalarla oluşturulmuş tek ve üç hücreli yığın [16].

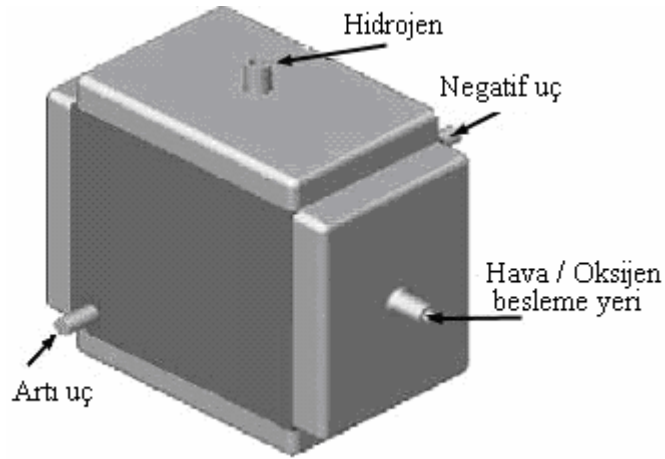
Şekil 2.12’de kenar sızdırmazlık contaları kullanılarak ve elektrolitin diğer iki elektrota göre daha geniş yapıda yapılması yoluyla gaz sızdırmazlığının önüne geçilmektedir.



Şekil 2.12 Kenar sızdırmazlık contaları ile birleşik MEA yapısı [16].

Yakıt ve oksijen, daha sonra manifoldlar vasıtasıyla elektrotlara sağlanır. 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 teması olmayacaktır. Dış manifoldlama olarak isimlendirilen bu sistemin iki olumsuz yanı vardır.

Birincisi, soğutma sorunudur. Üretilen elektriksel gücün yanında ısı enerjisinin de açığa çıkmaktadır. Şekil 2.13'ten 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 2.13'te yığına yakıt ve oksijen sağlayan dış manifoldlar gösterilmektedir.



Şekil 2.13 Dış manifoldların yığına oturtulması [16].

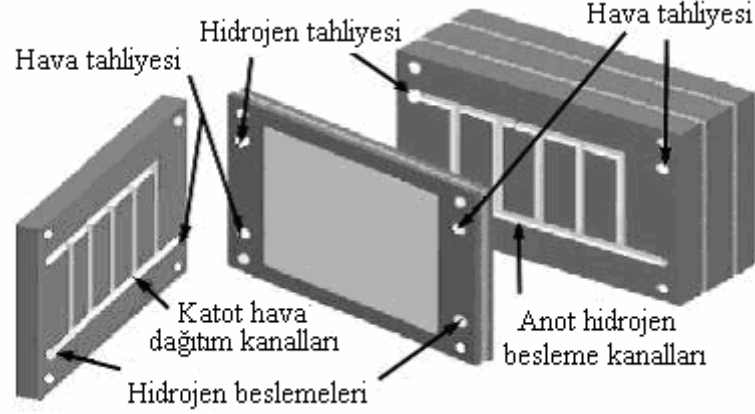
İkinci olumsuz durum; hücre kenarındaki elektrot teması elektrot kenarlarına, özellikle kanal olan bölgelerde tam olarak oturmaz. Bu da reaktant gaz sızıntısı ihtimalini ortaya çıkarır.

Daha yaygın bir düzenleme Şekil 2.14'te görülen bipolar tabaka yapısıdır. Tabakalar, elektrotlara göre daha geniş yapılır 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 havasının ya da suyun içeriye verilmesidir.

Bir yakıt pili yığnında bipolar tabaka için kullanılan grafit materyali, çalışılması güç ve kırılgan bir malzemedir. Paslanmaz çelik de kullanılmaktadır; fakat bu malzeme, bazı yakıt pili türlerinde aşınıp çürümektedir. Çok yüksek sıcaklık yakıt pillerinde ise seramik

yapılar kullanılmaktadır. Bipolar tabakalar yakıt pili maliyetlerinin önemli kısmını oluşturmaktadır.



Şekil 2.14 Dahili manifoldlama [16].

Eğer bir yığına verilen hidrojen gazı dahili yakıt işleme kullanılıyorsa (Şekil 2.14), 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 [19].

2.5. Yakıt Pillerinin Özellikleri ve Sınıflandırılması

Yakıt Pili sistemlerinde güç üretimi sırasında, dönen veya hareket eden parçalar olmadığı için ses kirliliği de oluşmaz. Yakıt hücreleri, pil prensibi ile çalıştıklarından günlük yaşamda birçok uygulamada kullanılabilirler. Ayrıca yakıt hücrelerinin piller gibi bitme ve boşalma problemleri yoktur. Yakıtle beslendikleri müddetçe enerji üretirler. Yakıt pilleri yüksek güç yoğunluğu ve yüksek enerji verimliliğine sahip olmalarına karşın bu sistemlerin dizaynları sade ve basittir.

Yakıt pillerinin, konvansiyonel güç sistemlerinden üstün diğer yanları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- İnşa edilecek alanda az yer kaplamaları, kısa sürede ve kullanıcıya yakın inşa edilebilmeleri.

- Katı atık problemlerinin olmaması.
- Çok yüksek miktarda soğutma suyuna (deniz suyu gibi) ihtiyaç duymaması.
- Güvenilir sistemler olması.
- İşletim karakteristiklerinin, uygulamada kolaylıklar sağlaması.
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyellerinin oldukça yüksek olması

Bütün bu faktörler yakıt hücreleri teknolojisini çekici hale getirmekte ve bu teknolojinin birçok alanda uygulanması için potansiyel teşkil etmektedirler. Uzayda, otomotiv sanayinde, evler için bireysel güç üretiminde, askeriye için taşınabilir güç kaynaklarında, aydınlatma için acil durum elektrik üretiminde, bilgisayarlarda, tıbbi cihazlarda, cep telefonlarında, televizyonlarda, vs. güç eksikliği hissedilen yerlerde kullanılabilirler.

Yakıt pilleri; çalışma sıcaklıkları, elektrolitlerinin bulunduğu faz çeşidi, elektrolit maddesi, yakıt pilinde kullanılan yakıt ve gerçekleşen tepkime türü, hidrojenin elde edilme şekli gibi çeşitli özelliklere göre sınıflandırılabilir. Bunların içinde en yaygın kullanımı olan sınıflandırma; çalışma sıcaklığına ve yakıt pillerinin kullandıkları elektrolit maddesine göre yapılan sınıflandırmadır.

Yakıt Pillerinin en önemli ve yaygın sınıflandırma şekilleri aşağıda verilmiştir.

1- Çalışma Sıcaklığına Göre;

- a) Düşük Çalışma Sıcaklığında Çalışan Yakıt Pilleri (25 – 100 °C)
- b) Orta Çalışma Sıcaklığında Çalışan Yakıt Pilleri (100 – 500 °C)
- c) Yüksek Çalışma Sıcaklığında Çalışan Yakıt Pilleri (500 – 1000 °C)
- d) Çok Yüksek Çalışma Sıcaklığında Çalışan Yakıt Pilleri (1000 °C üzeri)

2- Elektrolitin Çeşidine Göre;

- a) Alkalın Yakıt Pilleri (AYP)
- b) Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP)
- c) Eriyik Karbonatlı Yakıt Pilleri (EKYP)
- d) Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)
- e) Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri (PEMYP)
- f) Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilleri (DMKYP)

Düşük sıcaklık yakıt pilleri hızlı çalışması, az yer kaplayan dizaynı, yüksek sıcaklık yakıt pillerine göre daha hafif olması gibi özellikleri sebebiyle ulaşım sektöründe

kullanılabilir. Bunların başlıcaları, polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri (PEMYP), doğrudan metanol kullanılan yakıt pilleri (DMYP), alkali yakıt pilleri (AYP), fosforik asit yakıt pilleridir (FAYP).

Düşük sıcaklık yakıt pillerinde (AYP, FAYP, PEMYP, DMYP) elektrolitte proton veya hidroksit iyonları başlıca yük taşıyıcılarıdır. Oysa yüksek sıcaklık yakıt pillerinde (EKYP, KOYP) erimiş karbonat ve katı oksit elektrolitlerde sırasıyla karbonat ve oksit iyonları yük taşıyıcılarıdır.

Sulu elektrolit kullanılan düşük sıcaklık yakıt pilleri, yakıt olarak hidrojen kullanımı ile sınırlıdır. CO ve S içeren gazların varlığı, anot zehirlenmesinden dolayı yakıt pili performansını düşürmektedir. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde diğer yakıtlar da kullanılabilir.

Katı polimer ve sulu elektrolitler, yüksek sıcaklıktaki hızlı bozulma ve yüksek buhar basıncından dolayı 200°C ve daha düşük sıcaklıklarda çalışabilmektedir. Yüksek sıcaklık yakıt pilinin işletim sıcaklığı elektrolitin erime noktası (EKYP) veya iyonik iletkenlik gereksinimleri (KOYP) ile belirlenir.

Yüksek sıcaklık yakıt pilleri ise elektrik enerjisi üretiminde düşük sıcaklık yakıt pillerine göre daha verimlidir. Yüksek sıcaklıkta atık olarak ısı ortaya çıkarılır bu da kojenerasyon uygulamaları için uygundur. Başlıcaları, erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP), katı oksit yakıt pilleridir (KOYP) [31].

Yakıt pili türlerinin çeşitli özelliklerinin ve uygulama alanlarının karşılaştırılması Tablo 2.5’de gösterilmektedir.

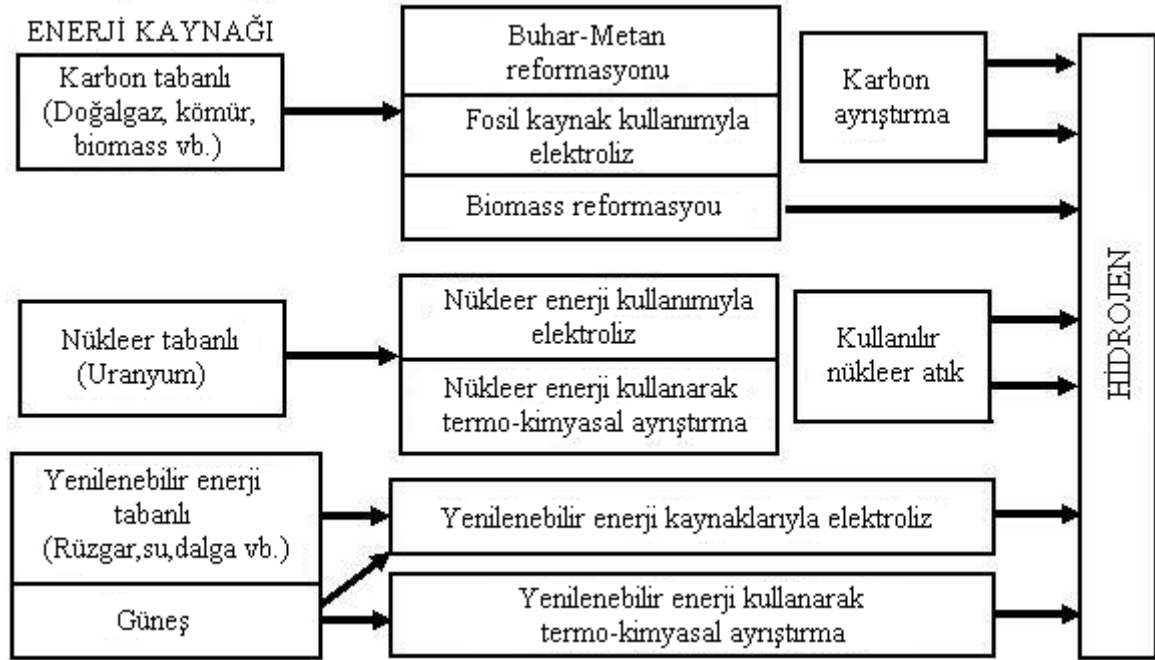
Tablo 2.5. Yakıt pili türlerinin karşılaştırılması [16,31,32].

YAKIT PİLİ ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI						
ÖZELLİK	AYP	FAYP	EKYP	KOYP	PEMYP	DMKYP
ELEKTROLİT	Potasyum Hidroksit	Fosforik Asit	Erimiş Karbonat	(Y2O3) Zirkonya, Çinkoya tutturulmuş Yittria (YSZ)	Katı polimer iyon değıştiren zar	Katı polimer membran veya sıvı alkalın
ELEKTROLİTTEKİ TAŞIYICI	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻²	O ⁻²	H ⁺	H ⁺
KATALİZÖR	Platinyum	Platinyum	Nikel	Perovskites	Platinyum	Platinyum ve Pt/Ru
YAKIT TÜRÜ	H ₂	H ₂ , Hidrokarbonlar, Fosil yakıtlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	Metanol, Etanol
HÜCRE MALZEMESİ	Karbon	Karbon	Ni, paslanmaz çelik	Seramik vb.	Karbon	Karbon
ÇALIŞMA SICAKLIĞI	65-220 °C	~ 200 °C	600-700 °C	650 – 1000 ° C	60-80 °C	50- 90 °C
VERİM	% 50 -60	% 40-45	% 50-60	% 50-60	%35-60	%30-35
GÜÇ YOĞUNLUĞU	0.7 -8.1 W/cm ²	0.8-1.9 W/cm ²	0.1-1.5 W/cm ²	1.5-2.6 W/cm ²	3.8 – 2.6 W/cm ²	~ 0.6 W/cm ²
ISI YÖNETİMİ	Soğutucu Kojenerasyon	Kojenerasyon	Kojenerasyon	Kojenerasyon	Soğutucu	Soğutucu
AVANTAJ	Alkali elektrolitte katot reaksiyonu daha hızlı	Saf olmayan H ₂ toleransı, daha az Pt ihtiyacı	Soy metallere ihtiyaç duymaz, Verim artırılabilir.	Pt ihtiyacı daha az, düşük korozyon, yakıt esnekliği, yüksek verim	Düşük korozyon ve çalışma sıcaklığı, hızlı başlama zamanı, katı elektrolit	Doğrudan yakıt besleme, sıfır emisyon
DEZAVANTAJ	Yakıttan CO ₂ tahliyesi pahalı	Katalizör maliyeti yüksek, düşük güç, büyük boyut	Hücre üzerindeki elemanlara termal etki, Korozyon, düşük güç	Hücre elemanlarında termal zorlanma ve ısı genleşme orantısızlığı oluşabilmesi	Katalizör maliyeti yüksek, yakıt safsızlıklarına çok duyarlı	Sistem kompleksliği, yakıtın elektrik üretmeden anottan katoda geçmesi problemi
UYGULAMA ALANLARI	<20 kW Askeri ve Uzay çalışmaları	Ticari Uygulamalar (Otel, Hastane) 200 kW Kojenerasyon	Elektrik Santrali 200 kW–MW Kojenerasyon ve Münferit Uygulamalar	Ticari ve sanayi Uygulamalar 2 kW-MW Kojenerasyon Münferit Uygulamalar	Ulaşım Araçları ve Askeri Sistemler 5-250 kW Otomotiv, Taşınabilir	Taşınabilir aygıtlar

3. HİDROJENİN ÜRETİLMESİ VE DEPOLANMASI

3.1. Hidrojen Üretim Teknikleri

Hidrojen üretimi; içerisinde hidrojen barındıran su ya da fosil yakıtlar gibi kaynaklara ihtiyaç duyar. Hidrojen halen en ucuz olarak fosil yakıtlardan buharla reaksiyon yöntemi ile elde edilmektedir. Ancak bu yöntem fosil kaynaklara olan bağımlılığı azaltmamakta ve hava kirliliğine sebep olmaktadır. Diğer en çok kullanılan yöntem ise elektrolizle suyun ayrıştırılmasıdır.



Şekil 3.1 Hidrojen üretim teknikleri

Hidrojen üretimi yöntemlerini tanımlarken, kullanılabilecek birincil enerji kaynaklarını da ayrıca belirtmek yerinde olacaktır (Şekil 3.1). Buna göre hidrojen, fosil yakıtlardan üretilbildiği gibi, güneş, rüzgar, dalga enerjileri, jeotermal enerji ve biyokütle gibi birincil enerji kaynaklarından da aşağıda tanımlanan yöntemlerin herhangi biri kullanılarak üretilir.

Fosil yakıtların kullanılması; doğal kaynakların tükenmesine ve CO₂ üretilmesine neden olurken, suyun elektroliz edilmesi için ihtiyaç duyulan enerjinin önemli bir kısmı, yine fosil yakıtların elektrik enerjisine dönüştürülmesi yöntemiyle sağlanmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının suyun elektrolizi için kullanılması durumunda, hidrojen yakıtının, fosil yakıtlardan tamamen bağımsız ya da hiçbir emisyonu neden olmayan bir yöntemle üretilmesi mümkündür. Elektroliz yönteminin ve diğer yöntemlerin verimlerinin artırılması ve üretim maliyetlerinin azaltılması için yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

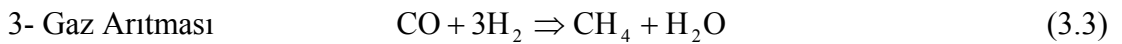
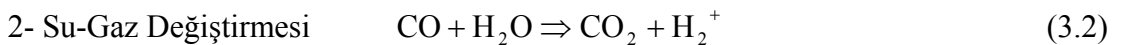
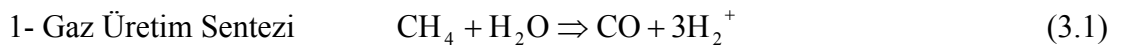
3.1.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Günümüzde sanayide kullanılan hidrojenin büyük bir miktarı, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Bunlardan en çok kullanılan yöntemler, doğal gazın katalitik buhar ıslahı, petrolün kısmi oksidasyonu, buhar demir işlemi ve kömür gazlaştırılması yöntemidir.

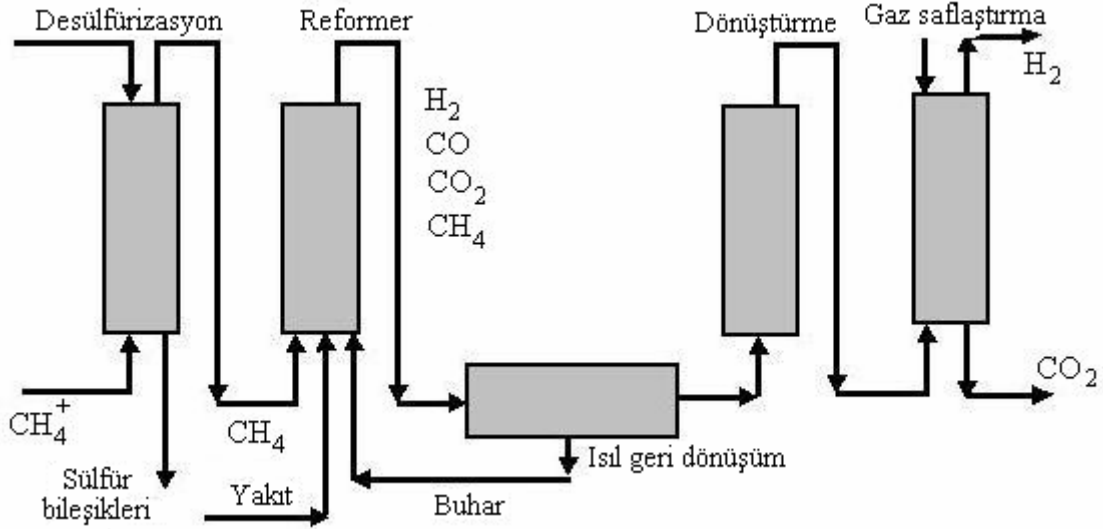
Bunlardan başka, temel amacı hidrojen üretimi olmakla birlikte başka sanayi maddelerinin üretimi sırasında, yan ürün olarak hidrojen elde edilen yöntemler arasında, klor-alkalinden karşıt klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve margarin sanayinde kimyasal hidrojenerasyon işlemleri sayılabilir [24].

3.1.1.1. Doğalgazın Buhar Reformasyonu

Hidrokarbonların (genellikle doğalgaz) buhar reformasyonu hidrojen üretimi için en yaygın, ekonomik ve verimli yöntemdir. Yöntem basitçe üç ana adım içerir.



Reformasyon reaksiyonu doğalgaz veya fuel oil'in yanmasıyla oluşan çok güçlü bir endotermik ve enerji sağlayıcı reaksiyondur. Reaksiyon sıcaklığı genelde 700-925 °C arasındadır. Buhar reformasyon yöntemi verimliliği enerji girişi ve üretilen hidrojen oranı ile hesaplanır ki bu değer yaklaşık olarak %65 ile 75 arasındadır [33]. Şekil 3.2'de bir doğalgaz reformasyonu sistemi bloklar halinde gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Doğalgaz reformasyonunun şematik gösterimi [33].

3.1.1.2. Hidrokarbonların Parçalı Oksidasyonu

Parçalı oksidasyon, hidrokarbonları petrol yağından daha ağır hale çevirmek için kullanılır. Yakın bir gelecekte doğalgaz, etanol hatta benzinin parçalı oksidasyon dönüştürücüleri otomobil tahrikinde yakıt hücreleri ile beraber kullanılacaklar. Bu işlemde işlem sıcaklığı yaklaşık olarak 1.150 °C ile 1.350 °C arasındadır. Genel olarak parçalı oksidasyonun verimi buhar reformasyonundan düşük olup %50 civarındadır.

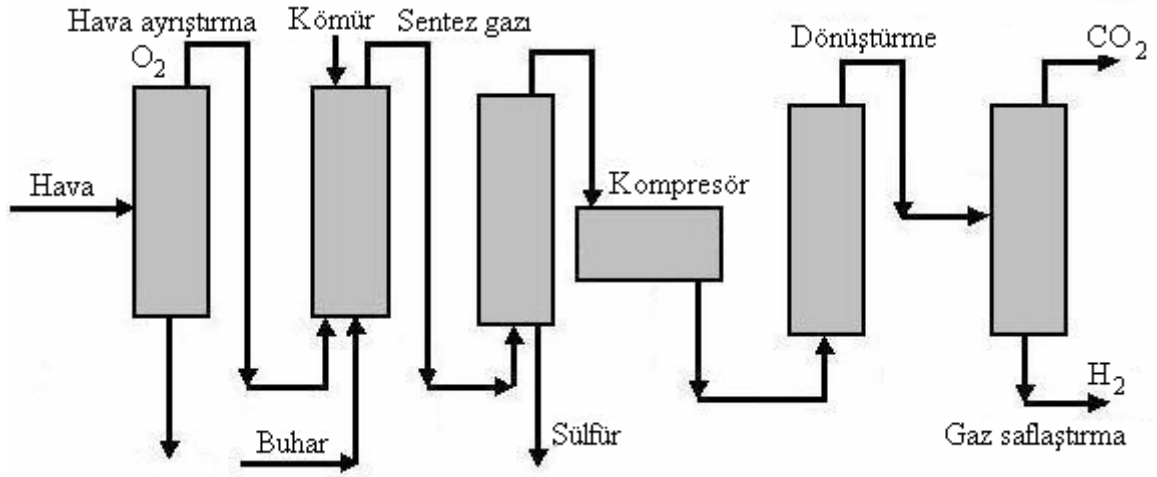
3.1.1.3. Doğalgazın Termal Olarak Parçalanması

Bu yöntem uzun yıllardır, değişik ürünler elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bir metan-hava karışımı alevi, sıcaklığı 1.400 °C'nin üzerine çıkarmak için kullanılır. Yan ürün (siyah karbon) üretebildiğinden dolayı bu yöntem oldukça ekonomiktir. Ayrıca hidrokarbonlardan hidrojen üretiminde CO₂ emisyonu sağlamayan tek yöntem olması da dikkate alınmalıdır.

3.1.1.4. Kömürün Gazlaştırılması İle Hidrojen Üretimi

Bu yöntemde toz haline getirilmiş kömür, atmosferik basınç altında oksijen ve buhar ile hızlıca parçalanarak oksidasyona uğratılır. Bu yöntem özellikle katı yakıt taşıma gerekliliği ve büyük miktardaki kül atığından dolayı çok karmaşık bir işlem halini almaktadır.

Genel olarak kömür ucuz bir yakıt olmasına karşın kömür gazlaştırma yöntemi, hidrojen elde etmek için ucuz bir yöntem değildir. Şekil 3.3'te kömürün gazlaştırma işlemi bloklar halinde gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Kömürün gazlaştırılması [33].

3.1.1.5. Biyokütleden Hidrojen Üretimi

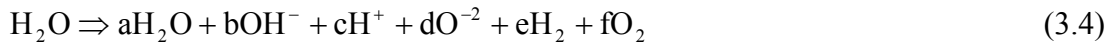
Biyokütleden hidrojen, bir piroliz (gazlaştırma) işlevi ile elde edilebilir. Biyokütle; bir reaktör içinde, yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında işleme konulur. İşlem sonunda hidrojen, metan, CO₂, CO ve nitrojen elde edilir.

Gaz akımlarının yüksek sıcaklıkta bulunmalarından dolayı hidrojen içeriği artar ve bu işlem sonunda oldukça yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilir. Bu sistem biyokütle hazırlama birimi ve reaktör dizaynı dışında kömür gazlaştırma santraline çok benzer.

Ayrıca biyokütlenin daha düşük kalorifik değerinden dolayı biyokütlenin gazlaştırması için kurulan santral kömür gazlaştırma santralinden daha büyük bir alana kurulur [33].

3.1.2. Termokimyasal Çevrimler Yoluyla Hidrojen Üretimi

Fosil veya nükleer yakıtlardan elde edilen birincil enerjilerin elektroliz yolu ile hidrojene dönüştürülmesinin verimi, ilk başlarda bu yakıtlardan elde edilecek elektrik enerjisinin verimine bağlıdır. Elektrik üretimi sırasında oluşan ısı enerjisi, suyun ayrıştırılması için kullanıldığında, daha yüksek verim elde etmek mümkündür. Su termal olarak 2000 °K sıcaklıkta moleküllerine ayrışmaya başlar. Bu ayrışma aşağıdaki denklem ile gösterilebilir.



Ayrışma işleminin sadece %1'lik kısmı 2000 °K'de, %8,5'i 2500 °K'de ve %34'ü de 3000 °K'de gerçekleşir. Bu işlemin en büyük problemi; reaksiyonu gerçekleştirmek için gerekli olan malzemelerin yüksek sıcaklıklara dayanamamasıdır. İleriki yıllarda daha yüksek sıcaklıklara dayanan malzemeler bulunduğca bu yöntem daha da yaygınlaşabilir.

Termokimyasal yollarla hidrojen üretimi, termoliz için gereken sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarla suyun kimyasal parçalanmasına izin verir. Normalde suyun ısı enerjisi ile ayrıştırılması için en az 2000 °K bir sıcaklık gerekmektedir. Burada ise tek basamakta ayrıştırma yerine, birkaç basamaklı işlemde oluşan termo-kimyasal çevrimlerle ayrıştırma gerçekleştirmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu, çok basamaklı ısı kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 950 °C'ye kadar indirilmiş, toplam verim ise %50 olarak elde edilmiştir. Isıl-kimyasal yöntem üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir.

1960'ların ortalarından bu yana hidrojen eldesi için 2.000-3.000 civarında termokimyasal çevrim bulunmuştur. Ancak bunlardan sadece 20-30 kadarı günümüzde hidrojen üretimi için kullanılabilir durumdadır.

Bunlardan bazıları şunlardır;

- Sülfürik Asit-İyot Çevrimi
- Hibrid Sülfürik Asit Çevrimi
- Hibrid Sülfürik Asit-Hidrojen Bromür Çevrimi
- Kalsiyum Bromür-İyot Oksit Çevrimi

Sıcaklığa bağlı olarak değişmekle beraber bu yöntem ile oldukça yüksek (%40-%50) verim elde etmek mümkündür. Ancak reaksiyon sonucu kimyasalların saldıgı toksik atıklar

ve yüksek sıcaklıklarda malzemelerde oluşan korozyon problemi metodun gelişmesi için çözülmesi gereken problemler arasında yer almaktadır.

3.1.3. Bor Mineralinden Hidrojen Üretimi

Ülkemizin sahip olduğu bor rezervleri doğru kullanılabildiği takdirde bu yöntem hidrojen üretilmesi için çok büyük bir potansiyel oluşturur. Bor minerali endüstride 250’den fazla alanda kullanılmaktadır. Bor 1950’lerden bu yana üzerinde en çok araştırma yapılan minerallerden biridir. Bu noktada bor mineralinin 3 özelliği üzerinde durulabilir.

- Hidrojen taşıyıcısı olarak bor kullanımı
- Hidrojenin iyi bir enerji hammadresi olması
- Füzyon reaktörlerinde yakıt olarak kullanımı

Bor üzerinde yapılan araştırmalarda geliştirilen bir teknoloji de enerji elde etmek için hammadde olarak saf su ve sodyum bor hidrit kullanmaktır. Sodyum bor hidrit sodyumlu bor tuzunun rafinasyonu sonucu elde edilen ve deterjan sanayinde de kullanılan bir üründür. Geliştirilen bu teknoloji taşımacılığın yanı sıra taşınabilir enerji sağlayıcı piller için de uygulanabilir bir teknoloji olmuştur. Yakıt pillerinde Sodyum borhidritin kullanımı fosil yakıtlardan daha pahalı olan ve eldesi, depolaması, nakli zor olan hidrojenin olumsuzluğunu büyük ölçüde ortadan kaldırmıştır.



Su içerisinde çözünen sodyum bor hidrit, bir karışım olarak depolanmakta, enerji üretmek için hidrojene ihtiyaç duyduğunda bu karışım içine tatbik edilen katalizör vasıtasıyla kimyasal reaksiyon başlatılmaktadır. Reaksiyon sonucunda gaz halinde kalan hidrojen ya yakıt pili vasıtasıyla elektriğe dönüştürülmekte ya da doğrudan içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılmaktadır.

3.1.4. Elektroliz yoluyla Hidrojen Üretimi

Elektroliz, elektrik akımı yardımıyla, bir sıvı içinde çözünmüş kimyasal bileşiklerin ayrıştırılması işlemidir. Bu değişiklik, maddenin elektron vermesinden (yükseltgenme); ya

da almasından (indirgenme) kaynaklanır. Elektroliz işlemi, elektroliz kabı ya da tankı denen bir aygıt içinde uygulanır. Bu aygıt, çözünerek artı ve eksi yüklü iyonlara ayrılmış bir bileşiğin (Elektrolit) içine birbirine değmeyecek biçimde daldırılmış iki elektrottan oluşur. Elektrotlar bir akım kaynağına bağlandığında meydana gelen gerilim (elektriki alan), iyonları karşıt yüklü elektroda (kutup) doğru hareket ettirir. Karşıt kutupta yükünü dengeleyen atom veya moleküller elektrotta çökeler veya elektrolit içindeki moleküllerle yeni reaksiyonlara girer.



Şekil 3.4 Elektroliz düzeneği

Elektrolit ortamı olarak genellikle yakıt hücrelerinde de kullanılan KOH ve NaOH çözeltileri kullanılmaktadır. Şekil 3.4'te bir elektroliz düzeneği gösterilmektedir. Elektrolizde kullanılacak elektrotların düşük aşırı gerilim göstermesi gerekmektedir. Son yıllarda değişik metaller katalitik etkinlikleri yüksek geçiş metalleri ile kaplanarak, daha düşük aşırı gerilimli, elektrokimyasal olarak daha aktif elektrotlar elde edilmektedir.

Literatürde değişik metaller çinko ile birlikte kaplandıktan sonra yüzeydeki çinko metali çözülerek daha gözenekli elektrotlar hazırlanmıştır. Ancak çözeltideki korozyon iyonları bu gözeneklerden metal yüzeyine difüzyonla elektrotun korozyonuna neden olmaktadır. Elektrokatalitik etkinliklerinin yanında elektroliz yönteminde elektrot olarak kullanılacak metallerin çalışma ortamındaki korozyon dayanımları da oldukça önemlidir. Elektrotların korozyona uğraması, hem elektrotun aşırı geriliminin arttırmasına ve hem de elektroliz çözeltisinin kirlenmesine neden olacaktır. Korozyon ile elektrotun ömrünün de kısalmacağı unutulmamalıdır. Elektrot yüzeylerinin ince bir nikel filmi ile kaplanması metallerin korozyon dayanımlarını oldukça arttırmaktadır.

3.1.4.1. Elektrolizle İlgili Genel Tanımlar

Elektrolizde reaksiyon devam ederken iki elektrot arasına bir avometre (multimetre) konulursa elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ve akım okunabilir. Okunan potansiyele hücre potansiyeli veya elektromotor kuvveti (emk) denir ve E_{pil} olarak gösterilir. Pil potansiyeli zamanla azalır ve sıfıra ulaştığında tüm sistem dengeye gelmiş olur. Fakat potansiyel farkı sıfıra artık elektrik üretimi de söz konusu değildir.

Elektroliz’de gerilim kaynağının pozitif ucuna bağlanan elektrota anot denir ve bu elektrotta yükseltgenme gerçekleşir. Gerilim kaynağının negatif ucuna bağlı elektrota ise katot denir ve burada indirgenme reaksiyonları gerçekleşir.

3.1.4.2. Elektrolizde Faraday Prensipleri

- 1- Elektrolizde elektrotlarda açığa çıkan madde miktarı, devreden geçen yük miktarına bağlıdır.
- 2- Elektroliz kaplarından aynı elektrik miktarı geçirildiğinde, elektrotlarda toplanan maddelerin eşdeğer gram sayıları birbirine eşittir.

Elektrolizde toplanan madde miktarı;

$$m = \frac{I \cdot t \cdot A}{n \cdot 96500} \quad (3.6)$$

Burada;

m : Elektrolizde toplanan madde miktarı (gram),

I : Akım şiddeti (amper),

t : Süre (saniye),

A : Metalin ağırlığı (gram),

n : Metalin değerliğidir.

96500 coulomb = 1 faraday = 1 mol elektron akımı 1 faraday = 1 eşdeğer gram

$$\text{Eşdeğer gram} = \frac{\text{Atom ağırlığı}}{\text{Aldığı değerlik}} \quad (3.7)$$

3.1.4.3. Suyun Elektrolizi

Suyun DA kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrılması işlemine suyun elektrolizi denmektedir. Hidrojen gazı eldesinde en basit yöntem suyun elektrolizi olmakla birlikte elektroliz sisteminde oluşan aşırı gerilimler bu yöntemin maliyetini arttırmaktadır. Bu dezavantajın giderilmesi için uygun elektrot ve çalışma ortamı araştırılmaktadır.

İlke olarak, bir elektroliz hücresi içinde, genelde düzlem şeklinde olan metal veya karbon plakalardan iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı, elektrolit olarak adlandırılan iletken bir sıvı bulunmaktadır. DA kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akacaktır. Su moleküllerine uygulanan doğru akım, hidrojen ve oksijen atomlarının bağlarının kopması sağlanır. Oluşan yüklü parçacıklardan pozitif elektrik yüklü hidrojen iyonu negatif elektrotta toplanır, oksijen ise pozitif elektrotta doğru hareket eder.

Suyun elektroliziyle, sudaki H_2 ve O_2 yüksek saflıkta elde edilebilirler. Faraday kanunlarına göre, her bir amper saatte 0.037 gr H_2 ve 0.298 gr O_2 serbestleştirir. Ağırlık olarak yukarıda verilen miktarlar $0^\circ C$ ve 760 mmHg da 0.4176 lt ve 0.2088 lt'ye karşılık gelir. Saf suyun elektrik direnci oldukça yüksektir (100 ohm/cm). Bu direnci düşürmek için; suyun sıcaklığını $700-1000^\circ C$ 'ye çıkarılmalı veya da suyun içine tuz gibi iletkenliği arttırıcı kimyasallar eklenir. Böylece suyun iletkenliği ve dolayısıyla yöntemin verimliliğini arttırırlar. Suyun elektrolizi için, $25^\circ C$ sıcaklık ve 1 atm basınçta gerekli gerilim 1,24 voltur. Bir mol suyun elektrolizi için gerekli en düşük enerji miktarı 65,3 watt-saat ve buharlaşma kaybını ihmal edersek $1 m^3$ hidrojen üretmek için gerekli su miktarı 8 litre olup gerekli en düşük enerji miktarı 4.8 kWh'tır. Buna göre elektroliz işleminin verimi %70 dolayında olmaktadır. Son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar ve gelişen teknoloji sayesinde %90 verim elde edilmiştir.

Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1.23 volt yeterlidir. Tepkimenin yavaş olması ve başka nedenlerle, elektroliz işleminde daha yüksek gerilimler kullanılmaktadır. Hidrojenin üretim hızı, gerçek akım şiddeti ile orantılı olduğundan, ekonomik nedenlerle yüksek akım yoğunlukları tercih edilmektedir. Bundan dolayı pratikte suyun ayrıştırılması için hücre başına uygulanan gerilim 2 volt civarındadır.

Elektrolizerler genel olarak iki kısma ayrılır;

- 1- Alkali Elektrolizerler
- 2- PEM-tabanlı Elektrolizerler

Alkali elektrolizörlerde potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda daha kompakt, yüksek verim, bakım maliyetlerinin azlığı ve uzun ömürlü olması nedeniyle katı polimer membranlar daha fazla tercih edilmektedir.

Bir PEM-tabanlı elektrolizörde sistem sadece protonların geçmesine izin veren polimer membran, suyun elektrokimyasal reaksiyon ile parçalandığı ve oksijenin oluştuğu anot katalizör tabakası hidrojenin oluştuğu katot katalizör tabakası ve elektriğin uygulandığı aynı zamanda sıvının ve gazların katalizör yüzeylerine iletilmesi ve uzaklaştırılması görevini üstlenen elektrot tabakalarından oluşmaktadır. Elektrolit ve elektrotların basit yapıları PEM-yakıt pilleri ile benzerdir. Elektrotlar, gazları içeri almak yerine mümkün olduğu kadar kısa sürede dışarı atmak için biraz daha farklı yapılmaktadır. Anot ve katot katalizörlerinin zehirlenmesinin önüne geçmek için PEM elektrolizörlerde deiyonize su kullanımı zorunludur.

Normal şartlar altında 1,48 V olan teorik gerilimin daha üzerinde bir DA gerilimi uygulanarak su anotta oksijen, iki proton ve iki elektrona ayrışmaktadır. Hidrojen iyonları (protonlar) membran yoluyla anottan katoda geçerek, dış devre yardımı ile gelen elektronlarla birleşerek hidrojen gazını meydana getirmektedirler. Negatif elektrotta (katot), membrandan geçen hidrojen iyonları dışarıdan verilen elektronlarla birleşerek hidrojen gazı açığa çıkarmaktadır:



Pozitif elektrotta (anot), elektrokimyasal reaksiyonla su oksitlenmekte oksijen gazı, pozitif hidrojen iyonu (proton) ve serbest elektronlar açığa çıkmaktadır [34].

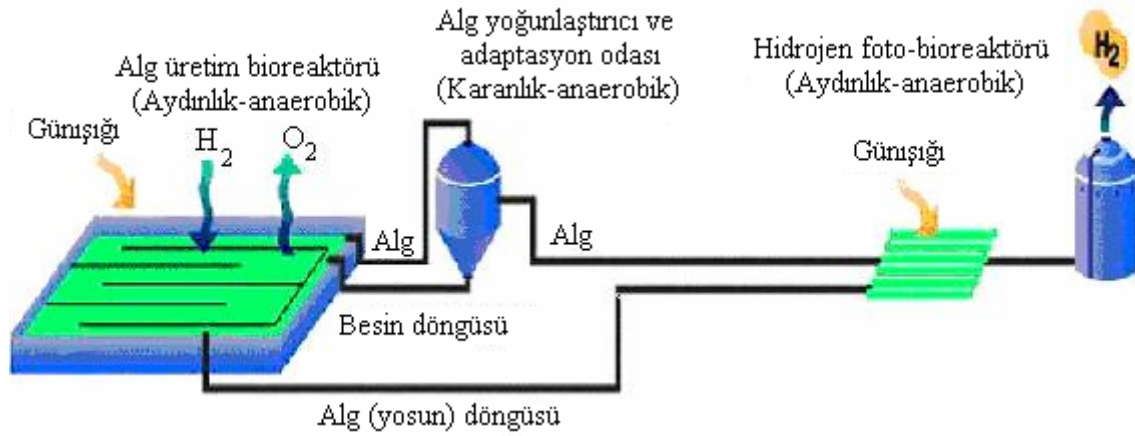


3.1.5. Güneş Enerjisinden Hidrojen Üretimi

3.1.5.1. Fotobiyolojik Sistemler

Foto sentetik organizmalar, güneş enerjisini bütün dünyada çok büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama mekanizması oluşturmaktadır. Normal olarak, foto sentetik sistemler CO₂'yi karbonhidratlara indirger, fakat doğrudan hidrojen vermezler. Bugüne

kadar H_2/O_2 üretebilen en verimli foto biyolojik sistemlerin, yeşil alg ve cyano-bakteria gibi algler olduğu anlaşılmıştır [24]. Yeşil alglerin havasız ortamda inkübasyonu sonucu hidrojen ürettiği saptanmış ve verim yaklaşık %10'u bulmuştur. Burada en önemli problem, alg sistemlerinin yüksek ışınım altında doyuma ulaşmalarıdır. Bu alanda gen mühendisliği devreye girmiş ve problemin çözümünde epey yol alınmıştır. 1995 sonlarında Greenbaum tarafından yayınlanan bir çalışma, “Chlamydomonas reinhardtii” gibi bazı mutantlarda %15-20 ye yaklaşan verimin mümkün olabileceğini göstermiştir. Şekil 3.5’te fotobiyolojik olarak hidrojen üretimin aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 3.5 Fotobiyolojik sistem

3.1.5.2. Fotokimyasal Sistemler

Bu yöntem suyu hidrojen ve oksijenlerine ayırmak için, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır. Güneşten gelen UV ışınimleri suyun doğrudan ayrıştırılması için yeterli enerjiye sahip olmakla birlikte, atmosferdeki ozon tabakası tarafından büyük miktarlarda tutulduklarından çok az bir kısmı dünyaya gelebilmektedir.

Gerçekte tüm canlılar için oldukça zararlı olan UV ışınımının, incelen ozon tabakasından daha fazla miktarda geçmesi, fotokimyasal yöntem için verimi artırıcı bir öge olarak görülse de, dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Ancak fotokimyasal yöntem için bu ışınımın güçlendirilmesi veya su tarafından soğurulmasının arttırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile, su içerisine bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi arttırılmaktadır. Bu yöntem çok

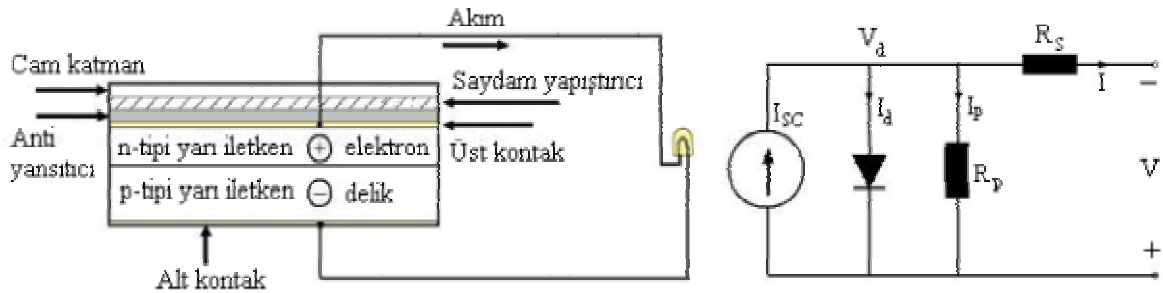
verimli olmamakla birlikte, her hangi bir oynar parça veya makine kullanımı gerektirmediginden, diğ er yöntemlere göre daha ucuzdur [24].

3.1.5.3. Fotovoltaik (Güneş Pili) Sistemler

Fotovoltaik sistemlerle hidrojen üretimi, son yıllarda üzerinde en çok durulan ve geliştirme potansiyeli yüksek olan bir hidrojen üretme yöntemidir. Teknik olarak oldukça basit olan ve çok iyi bilinen elektroliz yoluyla sudan hidrojen üretme yöntemi için gerekli olan elektrik akımı, bu sistemde fotovoltaik güneş pili sistemlerinden elde edilir.

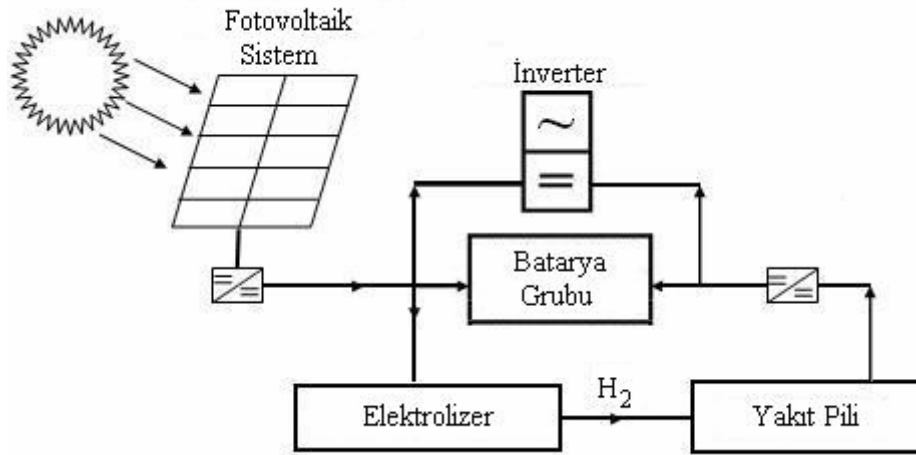
Fotovoltaik hücrelerin çalışma prensibi klasik p-n jonksiyonlu diyot ile benzerdir. Işık jonksiyon tarafından absorbe edilince, absorbe edilmiş foton enerjisi malzemenin elektron yapısına aktarılır ve jonksiyon civarında oluşan boşluk bölgesinde, ayrıış an yük taşıyıcılarının oluşmasına neden olur.

Jonksiyon bölgesindeki elektrik yükü taşıyıcıları bir potansiyel oluşturur ve harici bir devre üzerinden elektron akışı olur. Elektrik enerjisine dönüşmeyen enerji ise ısı şeklinde fotovoltaik hücrenin sıcaklığını artırarak harcanır. Şekil 3.6'da bir güneş pili hücresinin çalışma prensibi ve elektriksel eşdeğ er devresi görölmektedir.



Şekil 3.6 a) Bir güneş pili hücresinin çalışma prensibi b) Elektriksel eşdeğ er devresi

Güneş pili sisteminden üretilen elektrik enerjisi bir batarya grubunu ş arj ederek veya bir inverter yardımıyla doğ rudan kullanılarak tüketiciye elektrik enerjisi sağ lar veya Ş ekil 3.7'de görölen sistemde olduğı gibi elektrolizerin enerji ihtiyacını karşılamada kullanılır. Elektrolizerden elde edilen hidrojen daha sonra yakıt piline doğ ru sevk edilir ve doğ rudan yakıt pilinde kullanılarak enerjiye çevrilir veya hidrojen depolarında yakıt olarak kullanılmak üzere depolanır.



Şekil 3.7 Fotovoltaik sistemlerle hidrojen üretimi

Güneş enerjisi ile hidrojen üretimi üzerine yapılan çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Aşağıda bu çalışmaların bazılarından örnekler verilmiştir.

Suudi Arabistan için 2003 yılında yapılan bir çalışmada güneş-hidrojen enerji sistemi modeli geliştirilmiştir [35]. Bu modelde nüfus, enerji talebi, enerji üretimi, hidrojen üretimi, enerji fiyatları, milli hasıla, çevresel zarar ve yaşam kalitesi değişkenleri modeli oluşturmak için seçilmiştir. Sonuç olarak fosil yakıtların fiyatlarının sürekli artacağı, hidrojen maliyetinin ise gelişen teknolojiyle düşeceği öngörülmüştür. 2010 yılından itibaren hidrojen fiyatlarının fosil yakıtlarla rekabetçi hale gelebileceği, 2021 yılında ise fosil yakıt fiyatlarının hidrojen fiyatıyla aynı seviyede olacağı öngörülmüştür. 2021'den itibaren ise hidrojen fiyatlarının daha avantajlı hale geleceği öngörülmüştür. Suudi Arabistan'ın bu seçeneği düşünmemesi halinde enerji ihraç eden bir ülkeyken gelecekte enerji ithal eden bir ülke olabileceği belirtilmiştir. Ancak hidrojen konusunda çalışmalarını yoğunlaştırırsa güneş potansiyeli sayesinde gelecekte hidrojen ihraç eden bir ülke olabileceği belirtilmiştir.

2004 yılında yapılan bir çalışmada [36], arabalarda yakıt olarak kullanılan hidrojenin yerel üretimi için bir model geliştirilmiştir. Bu modelde fotovoltaik-elektroliz sistemle hidrojen elde edilmesi tasarlanmıştır. Sistemin şu elemanlardan oluştuğu belirtilmiştir: Fotovoltaik düzen, maksimum güç noktası izleyici panel (MPPT), DA-AA dönüştürücüleri ve Elektroliz sistemi.

MPPT ve DA-AA dönüştürücü sistemler bütün gün boyunca fotovoltaik sistemi maksimum gücünde işletmek ve a.a akım elektrik ihtiyacını karşılamada kullanılır.

Elektroliz sistemi anahtar teslimi olarak elektroliz hücreler şeklinde olup su hazırlama ünitesi, üretilen hidrojeni sıkıştırmak için kompresörden oluşur. Sonuç olarak bu maliyetlerin günümüzdeki fosil yakıt maliyetleriyle rekabet edemeyecek olmasıyla birlikte, gelecekte fosil yakıt maliyetlerinin artacağı ve gelişen teknolojiyle hidrojen maliyetinin düşeceği göz önünde tutularak, hidrojenin gelecekte bu sistemle üretilerek kullanılabileceği belirtilmiştir.

Bunların dışında 1999 yılında Mısır'da devletin Toshka Çölü'nde gerçekleştirmeyi düşündüğü çok amaçlı bir proje için solar-hidrojen sisteminin kurulmasının avantajlarını vurgulayan bir çalışma yapılmıştır [37]. Bu projenin amaçları Nil Nehri'nden sağlanacak suyla toprağı verimli hale getirmek ve bunun yanında enerji elde etmektir. Bu bölgede güneş enerjisi yıllık ortalama 2500 kWh/m²'yi aşmaktadır. Bu rakam solar-hidrojen enerji sistemi kurulması için ideal görünmektedir. Bu projede; hidrojen, enerji taşıyıcısı olarak seçilmiştir. Hidrojen üretim yöntemi olarak ise suyun elektrolizi ön plana çıkmaktadır. Bunun nedenleri şunlardır:

- 1- Güneş pilleri, uzun süreli kullanım için en uygun yollardan biridir.
- 2- Elektroliz cihazları doğrudan solar-fotovoltaik elektriğe bağlanabilir.
- 3- Suyun elektrolizi oldukça geliştirilmiş bir yöntemdir.

Solar-hidrojen enerji sistemi hesaplamaları yapılırken nüfus, enerji talebi, enerji üretimi, hidrojen üretimi, enerji fiyatları, gayri safi milli hasıla, hava kirliliğı ve yaşam kalitesi kriterleri göz önünde bulundurulmuştur. Yapılan çalışma sonucunda zamanla fosil yakıt fiyatlarının artacağı, hidrojen fiyatlarının ise azalacağı öngörülmüştür. 2030 yılı civarında hidrojen ve fosil yakıt fiyatlarının eşit olacağı öngörülmüştür. Sonrasında ise hidrojen maliyeti fosil yakıt maliyetinin altında olacaktır.

Sonuç olarak hidrojenin kirliliğı azaltması, fosil yakıt rezervlerinin kimyasal endüstri ve ihraç için korunması ve temiz bir enerji sistemi olması gibi nedenlerle Mısır için ideal bir enerji kaynağı olabileceğı sonucuna varılmıştır. Mısır'ın gelecekte yaşayacağı muhtemel enerji noksanlığı solar-hidrojen enerji sistemi ile giderilebilir. Bu yolla hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak Avrupa'ya ihraç edilebileceğı belirtilmiştir. Ayrıca hidrojenin Mısır için kalıcı ve temiz bir enerji sistemi olup gayri safi milli hasılayı ve yaşam kalitesini arttırabileceğı belirtilmiştir .

Güneş enerjisi ile ilgili olarak 2005 yılında yapılan bir çalışmada [38], Suudi Arabistan'daki 41 istasyonun solar radyasyon ve güneşlenme süreleri datalarından yararlanılmıştır. Analizler yenilenebilir enerji üretimi ve 5 MW kapasitedeki fotovoltaik

güç santralının elektrik üretimini kapsamaktadır. Solar radyasyon değerleri olarak Tabuk'ta yılda 1.63 MWh/m^2 ile minimum, Bisha'da ise 2.56 MWh/m^2 ile maksimum değerler elde edilmiştir. Ortalama değer yılda 2.06 MWh/m^2 olarak hesaplanmıştır. Güneşlenme süreleri 7.4 ile 9.4 saat arasında değişmekte olup ortalama değer 8.89 saat olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak çevresel faktörler açısından bakıldığında bu sistemle sera etkisi yapan gazların ortalama olarak yılda 8.182 tonluk kısmının atmosfere karışmasının engellenebileceği belirlenmiştir.

Apolinario ve arkadaşları [39], yaptıkları çalışmada fotovoltaik, rüzgar ve hidroelektrik kombinasyonu ile hidrojen üretim maliyet hesaplamalarını Brezilya için yapmış ve 10.3 \$/kg birim hidrojen maliyeti elde etmişlerdir.

2009 yılında Harran üniversitesi bünyesinde oluşturulan fotovoltaik-yakıt pili araştırma grubunun geliştirdiği bir projede [40], Harran üniversitesi kampüsünün 2023 yılında dünyanın en temiz kampüsü olması için geliştirilen entegre bir projenin bir parçası olan güneş pili-yakıt pili birleşik sisteminden yararlanılması alt projesi ile hem yeni enerji üretim seçeneğinin geliştirilmesi hem de kampus emisyonlarının giderek azaltılması amacıyla HÜBAK ve DPT destekli bir proje geliştirilmiş ve laboratuvar ortamında bir yakıt pili sistemi gerçekleştirilmiştir. Bu proje kapsamında oluşturulan sistemde 8 adet 24V/175W'lık güneş paneli, bu panellerden üretilen elektriğin depolanması ve doğrudan kullanılabilmesi için batarya grubu ve inverterler kullanılmıştır. 1.2 kW'lık bir yakıt pili ve ayrıca hidrojen üretici olarak elektroliz yoluyla hidrojen üreten bir ünite ve üretilen hidrojenin depolanması için metal hidrid depolar kullanılmıştır. Kurulan bu sistem ile bu birleşik sistemin optimal faydalanma şartları araştırılmış ve bir takım ölçümler gerçekleştirilmiştir ve seçilen deponun büyüklüğüne göre gündüz depolanan enerjinin akşam kullanılması veya yaz aylarında üretilen hidrojenin depolanarak kış aylarında kullanılması gibi sistemin ülkenin enerji ve savunma stratejisi açısından kullanılabilirliği deneysel olarak araştırılmıştır.

Benzeri bir hibrit sistem [41]; güneş enerjili-hidrojen yakıt pili sistemi 2006 yılının başında Denizli Pamukkale üniversitesi bünyesinde "Temiz Enerji Evi" kurularak gerçekleştirilmiştir. Bu hibrit temiz enerji sistemi başlıca şu elemanlardan oluşmuştur. Güneş izleyici ve sabit güneş panelleri, Şarj kontrolörleri, batarya grupları, inverterler, bir deiyonizer, bir PEM türü elektrolizer, metal hidrid tanklar ve PEM türü yakıt pilleri. Bu çalışma esnasında da bu entegre sistemin genel teknik ve çalışma özellikleri irdelenmiş ve

bu sistemin hidrojen üretme ve depolama ve PEM yakıt pillerinin güç üretiminde kullanılma potansiyelleri araştırılmıştır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde solar-fotovoltaik sistemlerin günümüz için pahalı bir yöntem olduğu görülmektedir. Ancak çevresel faktörler ve fosil yakıt fiyatlarının artışı göz önünde bulundurulduğunda 20-25 yıllık bir süre içinde rekabetçi bir yöntem olacaktır.

3.2. Hidrojen Depolama Teknikleri

Hidrojen teknolojisinin gelişmesinde hidrojen depolamanın önemli bir yeri bulunmaktadır. Çünkü hidrojen tabiattaki en hafif maddedir ve ağırlıkça az fakat hacimce çok büyük yer kaplar. Bu ise hidrojeni kullanılabilir hacimlerde ve basınçlarda depolayamama problemini ortaya çıkarır. Mevcut bazı depolama teknikleri ise güvenli ve kullanılabilir olmakla birlikte maliyet olarak henüz çok ekonomik değildir. Hidrojen depolama üzerine çalışmalar yoğun bir şekilde sürmekte olup farklı depolama teknikleri ve farklı malzemeler geliştirilerek hidrojenin günlük hayatta kullanılmasının önündeki bu engel kaldırılmak istenmektedir.

Hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğalgaza benzer şekilde yer altında, tükenmiş petrol veya doğalgaz rezervuarlarında depolamaktır.

Orta veya küçük ölekte depolamak için en çok kullanılan yöntem, sıvılaştırılmış hidrojenin yüksek basınç altında çelik tüpler içinde tutulmasıdır. Ancak bu uygulama, büyük miktarlar için oldukça pahalı bir yöntem olarak görülmektedir.

Hidrojenin en hafif yakıt olmasından dolayı depolanması özellikle araçlarda önemli bir sorun oluşturmaktadır. Mobil uygulamalarda, hidrojen genellikle kriyojenik sıvı, düşük sıcaklıklarda veya ortam sıcaklıklarında ise sıkıştırılmış gaz olarak kullanılmaktadır.

Uzay programlarında, roket yakıtı olarak sürekli şekilde kullanılan sıvı hidrojen bu yöntemle depolanmaktadır. Dünyadaki en büyük sıvı hidrojen tankı, Kennedy Uzay Merkezinde olup 3400 m³ sıvı hidrojen alabilmektedir. Bu miktar hidrojenin yakıt olarak değeri 29 milyon Mega Jule veya 8 milyon kWh'e karşılık gelmektedir.

Hidrojenin bir diğer önemli özelliği de ekzotermik (ısı veren) kimyasal tepkimeyle, bazı metal ve alaşımlarla kolayca büyük miktarlarda hidrit biçimine dönebilmesidir. Bu özellik hidrojenin, metal veya metal alaşımlarla metal hidrit olarak da depolanmasına izin verir. Son yıllarda, hidrojenin bazı metal alaşımlar ile reaksiyona girip bileşik oluşturması ilkesine dayanan metal hidritte ve hidrojenin nano yapılarıdaki karbon tüp veya fiber

ortamlarda depolanması yöntemleri geliştirmekte olan teknolojiler arasında yer almaktadır. Ancak metal Hidritlerin çok ağır olması ve depolama özelliği için birçok alaşımın nadir elementlerden meydana gelmesi nedeniyle çok pahalı olması kimyasal Hidritlere yönelik çalışmaları ön plana çıkarmıştır [5].

3.2.1. Hidrojenin Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanması

Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak yüksek basınçlı tanklarda depolanması en yaygın kullanılan yöntemdir. Genellikle 50 litrelik silindirik depolarda 200–250 bar’lık basınç altında depolama yapılmaktadır. Yüksek basınçtan dolayı kullanılan tanklar çok ağır olmaktadır. Sıkıştırılmış gaz depolamada tankın ağırlığına ve tankın tipine bağlı olarak ağırlıkça %1–7 oranında hidrojen depolanmaktadır. Daha hafif, dayanıklı ve ağırlıkça daha fazla hidrojen depolayabilen tanklar ise daha pahalıdır. Doldurma istasyonlarında hidrojen gazının sıkıştırılması için depolanan yakıtın enerji içeriğinin %20’si kadar enerji harcanmaktadır [42].

Büyük kapasite de veya toplumsal yerleşim merkezlerinde kullanılacak hidrojen, “aquiferler” de veya maden ocaklarında, sıkıştırılmış gaz olarak depolanabilmektedir. Bu yöntem, Fransa ve İngiltere’de uygulanmaktadır. Bu tip tesislerde, depolama kayıplarının yaklaşık %3 olduğu belirtilmektedir. Büyük kapasitede hidrojen gazı, yüksek basınçlı kaplarda da depolanabilir. Bu yöntem, özellikle taşıtlar da kullanılacak hidrojen için önerilen bir yöntemdir. Ancak, depo ağırlığı ve hacminin büyüklüğü, önemli dezavantaj oluşturur. Örneğin, 690 bar basınçta doldurulmuş hidrojen deposu, aynı mesafeyi katedecek benzin deposundan 3 kat daha ağır ve 9 kat daha büyük hacime sahiptir.

Taşıtlar üzerindeki denemelerde, birçok kez bu yöntem ile depolama denenmiş, ancak bu taşıtlar, bir depo yakıt ile, 80 km’den daha az mesafe gidebilmişlerdir. Bu sebeple, basınçlı gaz olarak depolama, taşıtlar için pratik değildir [43,44].

3.2.2. Hidrojenin Kriyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Olarak Depolanması

Sıvı hidrojen, uzay teknolojisi ve yüksek enerjili nükleer fizik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrojen, yaklaşık olarak, 20 K sıcaklık ve 2 bar basınçta sıvılaşmaktadır. Ayrıca hidrojenin bu sıcaklığa kadar soğutulması için çok uzun zaman ve enerji gerektirmektedir. Tank ve yalıtım dahil toplam ağırlığın en fazla %16’sı kadar

hidrojen depolanabilir. Sıvılaştırma için yakıt, enerji içeriğinin %40'ı kadarı harcanmaktadır.

Çevre ve depolama sıcaklıkları arasındaki yüksek fark, ısı transferinin fazla olacağını ve depoda buharlaşma olayının başlayacağını göstermektedir. Bunu önlemek için, depo çift cidarlı ve süper izoleli olarak yapılabilir. Sıvı hidrojen depolamanın, en önemli avantajları, çok daha yoğun enerjinin depolanmasına imkan vermesi ve sıvı hidrojenin daha verimli bir şekilde yanmasıdır. Sıvı hidrojenin büyük tanklarda günlük olarak yaklaşık %0.06 ve küçük tanklarda %3 kadar bir kısmı buharlaşarak kaybolmaktadır. Bu durum iyi bir izolasyonla azaltılabilir.

İzolasyon nedeniyle, depoların büyüklüğü, pahalı izolasyon tekniğinin kullanılması, sıvı hidrojen maliyetinin yüksekliği ve depolama esnasında buharlaşma olayının önüne geçilememesi, bu depolamanın önemli dezavantajları arasında yer almaktadır [43].

3.2.3. Hidrojenin Cam Kürelerde Depolanması

Bu teknikte küçük, içi boş, çapları 25 ile 500 µm arasında değişen ve kalınlıkları 1 µm olan cam küreler kullanılır. Bu mikroküreler 200-400 °C'de hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz kürelerin içine dolar. Cam oda sıcaklığına soğutulduğunda hidrojen, kürelerin içine hapsolür. Depolanan hidrojen, camların ısıtılması veya kırılması yoluyla tekrar geri alınabilir. Cam kürelerin depolama kapasitesi 200-490 bar basınç altında %5-6 kadardır [24,42].

3.2.4. Hidrojenin Karbon Absorpsiyonu İle Depolanması

Karbonun en çok bilinen iki formu elmas ve grafitir. Elmasta karbon atomları her üç boyutta da simetrik olarak dizilmişlerdir. Grafit yapıda ise karbon atomları iki boyutlu hekzagonal yapıda yerleşmişlerdir. Karbon ayrıca başka yapılarda oluşturur.

Nano-tüpler; tekli veya çoklu grafit yapının çok dengeli tüp halinde bir araya gelmesinden oluşmuşlardır. Nano-ipler ise nano-tüplerden meydana gelen çok güçlü iplikçiklerdir. Nano-fiberler; bir çok grafit tabakasının bir araya gelerek oluşturdukları ipliksi yapıdır ve bu ipliklerin çapı genellikle 1 mikrometreden küçüktür. Aktif Karbon; tamamen saf grafitlerden oluşmuş parçacıklardır. Karbon Fiberler; yüksek karbon içeriğine sahip polimerlerdir [24,42].

3.2.4.1. Aktif Karbon

Yüksek gözenekli ve dolayısıyla yüksek yüzey alanına sahip karbon yapı aktif karbon olarak adlandırılmaktadır. Hidrojen, bu yapının makroskopik gözenekleri arasında depolanmaktadır. Fakat bu küçük gözeneklerin yalnızca az bir kısmı içine hidrojen atomunu absorbe edilecek kadar büyüktür ve genellikle depolama için dış basınç gereklidir. Çok düşük sıcaklıklarda ve 45–60 bar basıncında aktif karbon yapıya %5.2 kadar hidrojen depolanabilmektedir. Oda sıcaklığı ve 60 bar basınçta bu oran %0.5 düşmektedir. Aktif karbon depolama metodunun şu anda pratik uygulamalarda kullanılması zor görünmektedir. Aktif karbon düşük sıcaklık ve yüksek basınçta önemli ölçüde hidrojen depolamaktadır. Gözenekli ve toz şeklindeki karbonun hidrojen absorpsiyonu karbonla hidrojen atomlarının ilgisinden kaynaklanmaktadır.

Deponun dizaynı, izolasyonu ve malzemenin çok pahalıya mal olması en önemli dezavantajıdır. Bu teknik sıkıştırılmış gaz depolamaya benzer, ancak burada basınçlandırılmış tank, grafit ile doldurulur. Grafitler ek ağırlık getirmesine rağmen aynı basınçta ve tank boyutunda daha fazla hidrojen depolanabilmektedir [24].

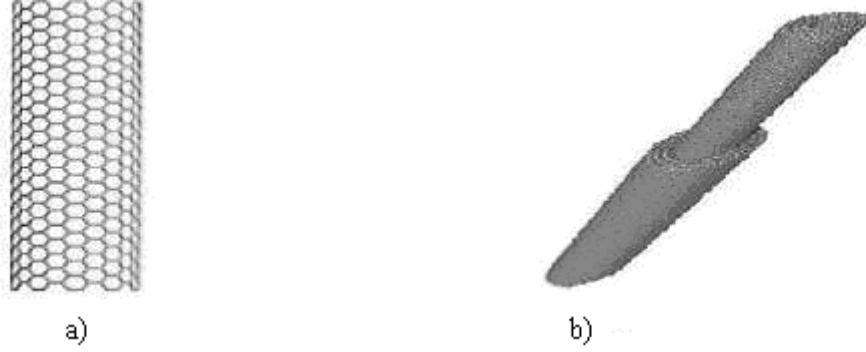
3.2.4.2. Karbon Nano-tüpler

Karbon özellikle yüksek oranda gözenekli çok küçük parçacıklar haline getirilebilmesi ve karbon atomları ile gaz molekülleri arasında oluşan çekim kuvveti nedeniyle gaz depolamaya en elverişli maddelerden biridir. Nano-tüpler bir çok üstün özelliklere sahiptirler. Örneğin elastiklik modülü çelikten beş kat daha fazladır. Karbon nano-tüpleri 1991’de Lijima tarafından keşfedilmiştir.

Karbon nanotüpler, grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Karbon nano-tüpler cidarların yapısına göre tek cidarlı ve çok cidarlı olmak üzere ikiye ayrılabilir. Tek cidarlı nano-tüpler çapı birkaç mikrometre, boyu birkaç mikrometreden oluşan grafit levhalardan oluşmuştur. Birçok nano yapı 10–100 paralel tüpün bir araya gelmesinden oluşan iplikçiklerdir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron seviyesindedir.

Tek cidarlı nanotüpler %14, çok cidarlılar %7.7, içlerine alkali elementler yerleştirilenler ise %20 ağırlık oranına kadar hidrojen depolayabilirler. 20 bar basınç

altında yapılan deneylerde, bu oran %70'e kadar çıkarılmıştır. Şekil 3.8'de tek ve çok cidarlı karbon nano tüp yapıları gösterilmektedir.



Şekil 3.8 a) Tek cidarlı b) Çok cidarlı karbon nano tüp [24].

Karbon nano-tüplerde hidrojen absorpsiyonu katı karbon yüzeylerin yakınında gerçekleşmektedir. Absorbe işlemi karbon atomlarının hidrojen moleküllerine uyguladığı Van Der Waal's kuvveti ile gerçekleşmektedir. Bu nedenle absorpsiyon işlemi kimyasal değil fiziksel bir olaydır. Verilen bir sıcaklıkta absorbe edilen hidrojen sadece basıncın bir fonksiyonudur. Basınç düşürüldüğünde istenilen miktarda hidrojen açığa çıkar. Bu yöntemde nano yapılı basınçlı tanklar kullanılmakta ve absorbe edilen hidrojen gaz halinde depolanan hidrojene katkı sağlamaktadır [24].

3.2.5. Hidrojenin Kimyasal Yollarla Depolanması

3.2.5.1. Bazı Kimyasal Bileşiklerde Depolanması

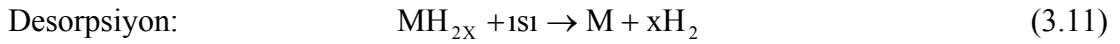
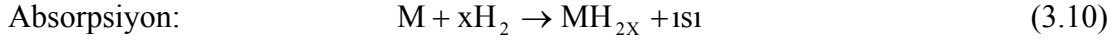
Hidrojen kimyasal formda da depolanabilir. Örneğin metanol (CH_2OH), amonyak (NH_3) ve metil sikloheksanol ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{12}$) gibi bileşikler ortam şartlarında sıvı halde bulunup depolama için uygundur. Yalnız, büyük ölçekli depolama için NH_3 ve $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{12}$ kullanımı çevre kirliliği yönünden uygun değildir [33].

3.2.5.2. Metal Hidritlerde Depolanması

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrit olarak depolanabilmektedir. Metal hidritler, hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem

olmasına karşın, kendi ağırlıkları ciddi sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Metal hidrit sistemi ile depolama tekniğinde, hidrojen granülleri, metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. Metal hidrit olarak kullanılan maddeler, Fe, Mg, Ni, Mn ve Ti'dir. Kullanım sırasında da ısıtma ile hidrojen salınır [45].

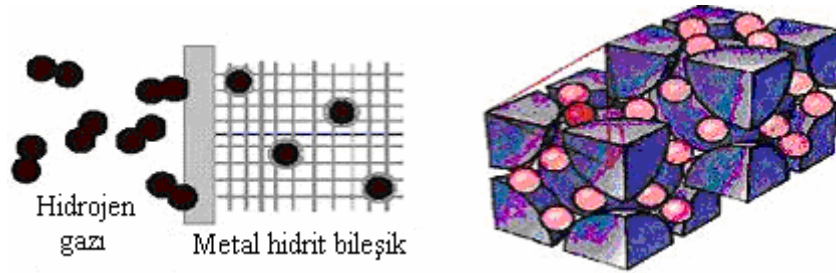
Tepkimeler;



şeklindedir. Burada “M” metal, element veya metal alaşımı temsil etmektedir [46].

Metal hidrit sistemleri güvenilirdirler ve az yer kaplarlar. Araştırma aşamasında olan uygulamalarda ağırlıkça %7 hidrojen depolanabilmektedir. Sıkıştırılmış gaz veya kriyojenik sıvı depolamanın aksine metal hidrit yeniden doldurulmada çok az enerji gerektirir. Ancak yakıtın dışarıya salınımı için enerji harcanır.

Düşük sıcaklıkta metal hidrit depolanmasında bu enerji yakıt hücresinin veya motorun atık ısısından sağlanabilir. Yüksek sıcaklık metal hidrit depolanması daha ucuz olmasına rağmen, aracın enerji tüketiminin yarısı metalde hidrojeni açığa çıkarmak için harcanır [42].



Şekil 3.9 Hidrojenin metal hidritlerde depolanması

Hidrit bileşiklerinin hepsi, sıvı hidrojenden daha fazla yoğunlukta hidrojen depo edebilmektedir. Şekil 3.9'da metal hidritli bileşiklerin arasına yerleşen hidrojen gazı molekülleri gösterilmektedir. Ancak, hidrojen depolamada, kütle ve hacimsel yoğunluklar oldukça düşüktür. Bu ise, hidrit depolarının benzin veya hidrojen depolarına kıyasla, oldukça ağır ve düşük verime sahip olmalarına neden olmaktadır. Araçlarda

kullanıldığında, depoya konacak hidrojen miktarı, depo ağırlığı ve ekonomiklik açısından 150-300 km ile sınırlanmaktadır.

Hidrit maddeler, hidrojen gazı içerisindeki yabancı maddelerle kirlenmeye karşı çok hassastırlar. Hidrit metalin kirlenmesi, hidrit metalin türüne ve hidrojenin saflığına bağlıdır. Hidrit depolamanın en önemli avantajı, yangın riskinin çok az olmasıdır [43].

Şu anda en öne çıkan metal hidrit cinsi olan Titanyum emdirilmiş NaAlH_4 , gelecek vaat etmekte ve $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %4.5 oranında hidrojen depolamaktadır. Ancak 35 defa tekrarlanan doldurma-boşaltma sonunda hidrojen depolama kapasitesinin %4.5'ten %3.5'e indiği gözlenmiştir. Metal hidritlerin çok ağır olması, belli bir doldurma-boşaltma kapasitelerinin olması ve ayrıca nadir bulunan elementlerden oluşmaları, eksi yanlarıdır.

Son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidritler üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır. Bor içeren kompleks hidritler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum bor hidriti esas almaktadır. NaBH_4 , katı halde ağırlıkça %10.5 oranında hidrojen içerir.

Çözelti halindeki sodyum bor hidrit, aşağıdaki reaksiyona göre hidrojenini vererek sodyum metaborata dönüşür:



H_2O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidritin sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça %20-35 arasında olabilmekte, bu da sistemde ağırlıkça %4.4-7.7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir.

Sodyum bor hidritde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Sodyum bor hidritin hidrojen amaçlı kullanımında en önemli sorun, oluşan metaboratın tekrar NaBH_4 'e dönüştürülmesidir.

Hidrojen depolamada sodyum bor hidrit kullanmanın bir diğer avantajı, hidrojene geçişte en önemli sorun olarak görülen hidrojenin patlayıcılık riskinin azaltılmasıdır. Hidrojen kullanımının verimli hale gelebilmesi için, patlama riskinin mutlaka azaltılması gerekmektedir. Sodyum bor hidrit, belli koşullarda yanmayan, ancak istendiğinde hidrojeni açığa çıkartan bir özelliğe sahiptir.

3.2.6. Hidrojenin Mağaralarda Depolanması

Bütün bu yöntemlerin dışında hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, büyük miktarlardaki hidrojen gazını ucuz ve kolay bir şekilde yeraltı mağaralarına depolamaktır. Doğal mağaralar, tuzlalar, maden yatakları, tükenmiş doğalgaz mağaraları hidrojen depolama amacıyla kullanılmaktadır. Örneğin Almanya'nın Kiel şehrinde 1971'den beri 1330 m derinliğindeki bir mağarada önemli ölçüde hidrojen depolanmaktadır. Yeraltı mağaralarında hidrojen gaz basıncı 80–160 bar arasında değişmektedir. Her yıl toplam hidrojenin yaklaşık %1-3'ü mağaralardan sızıntı sebebiyle kaybolmaktadır [24].

Hidrojenin diğer gazlara göre sızma özelliği daha çok olmasına karşın bu teknik ile depolamada sızıntı problem oluşturmamaktadır. Bu teknik ile depolamaya örnek olarak şehir gazının (hidrojen içeren karışım) mağarada başarı ile depolandığı Fransa verilebilir. Ayrıca, hidrojenden daha fazla sızma eğilimli olan helyum gazı Teksas, Amarillo yakınında tükenmiş doğal gaz mağarasında depolanmaktadır. Bu teknikte gazın mağara içerisine ve sonra da mağaradan dışarıya pompalanması için kullanılan enerji önem taşımaktadır [44].

4. YAKIT PİLLERİNDE GERİLİM VE VERİM

4.1. Temel Yakıt Pili Hesaplamaları

Sabit sıcaklık ve basınçta çalışan bir yakıt pilinden elde edilebilecek maksimum elektriksel iş; elektrokimyasal reaksiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim ile belirlenir.

$$W_{el} = -\Delta G \quad (4.1)$$

Gibbs serbest enerji ifadesi ise denklem 4.2'deki gibidir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.2)$$

Bir pil tarafından yapılan iş, pilde olan akı miktarı ile bu akıya sebep olan potansiyel farkın (E) çarpımından elde edilir. Pilde olan akı ise reaksiyon için gereken elektronun mol sayısı ile her mol elektrondaki Coulomb sayısının çarpımı ile elde edilir.

$$W_{el} = -\Delta G = nFE \quad (4.3)$$

Standart Gibbs serbest enerji bağıntısı G^0 ise denklem 4.4'deki gibi gösterilir.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (4.4)$$

Genel bir $\alpha A + \beta B \rightarrow cC + \delta D$ reaksiyonu için Gibbs serbest enerjisi değişimi:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (4.5)$$

$[x]$ – x bileşeninin aktivasyon enerjisi:

G ve ΔG^0 yerine denklem 4.3 ve 4.4 'deki ifadeler kullanılırsa

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^\alpha [B]^\beta}{[C]^c [D]^\delta} \quad (4.6)$$

eşitliği elde edilir. Bu denklem Nernst potansiyel denklemidir. Buradaki E^0 ideal standart gerilimi göstermektedir. Bu denklemin sonucu olarak tepkenlerin aktivasyon enerjisi arttığında potansiyel artmakta, ürünlerin aktivasyon enerjisi arttığında potansiyel azalmaktadır. Standart koşullardaki ideal potansiyel bilinirse bu denklemler kullanılarak diğer sıcaklık ve basınçlardaki ideal potansiyel de hesaplanabilir [4].

4.2. Yakıt Pili Verimi

Enerji dönüştürücüdeki ısı verim; yararlı enerjinin, reaksiyon sonucu ortaya çıkan kimyasal enerjiye oranı ile belirlenir.

$$\eta = \frac{\text{Yararlı Enerji}}{\Delta H} \quad (4.7)$$

Bir elektrokimyasal dönüştürücünün ideal durumunda, reaksiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim kullanılabilir elektrik enerjisidir.

Tersinir olarak çalışan bir yakıt pilinin ideal verimi:

$$\eta_i = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFV}{\Delta H} \quad (4.8)$$

Yakıt pilinin çalışma esnasında ideal gerilimi, yakıt pili içerisindeki kayıplar nedeniyle V_g değerine düşer. Bu durumda gerçek verim denklem 4.9'daki gibi olur.

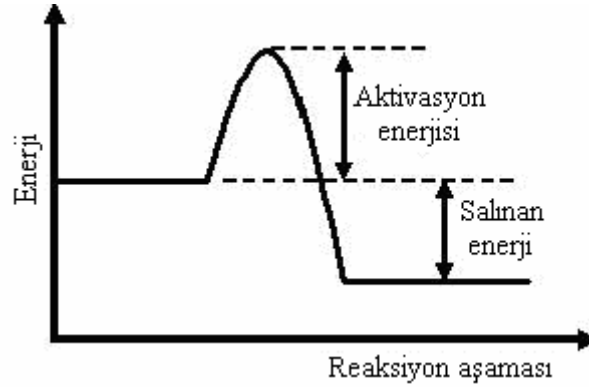
$$\eta_g = \frac{-nFV_g}{\Delta H} \quad (4.9)$$

Çalışma geriliminin ideal gerilime oranı, bize denklem 4.10'daki ideal gerilime göre verim ifadesini verir.

$$\eta_v = \frac{V_g}{V} \quad (4.10)$$

4.3. Yakıt Piliinde Akımı Sınırlayan Etkenler

Bir yakıt pili anodunda, hidrojen tepkimeye girerek enerji açığa çıkarır. Fakat bu reaksiyon limitsiz oranlarda ilerleyemez. Kimyasal bir reaksiyon, Şekil 4.1’de gösterildiği gibi klasik enerji şekline göre gerçekleşir.



Şekil 4.1 Basit egzotermik kimyasal reaksiyon için klasik enerji diyagramı [16].

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 artırma,
- Katalizör kullanımı,
- Sıcaklığı artırma.

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.

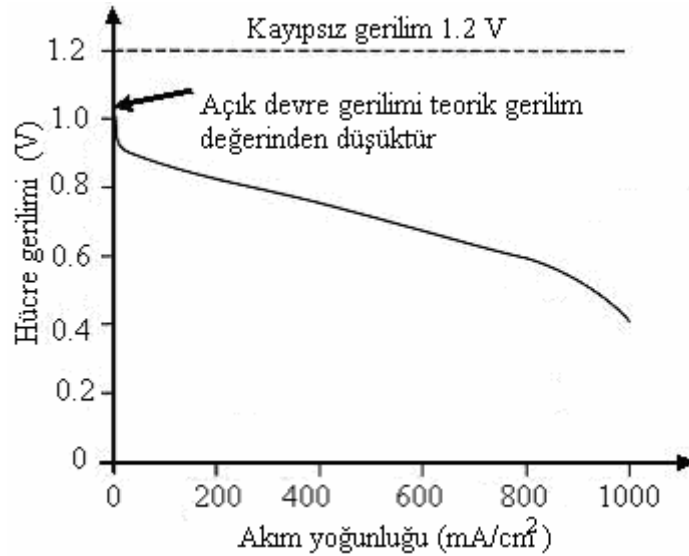
Elektrolit (sıvı ya da katı), elektrot ve yakıt ya da oksijen içeren (genelde hava) bu reaksiyon bazen üç faz kontak olarak da adlandırılmaktadır. Yakıt pili tasarımlarında bu üç bileşimi bir araya getirmek oldukça önemli bir konudur.

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 [16,19].

4.4. Yakıt Pili Gerilimi

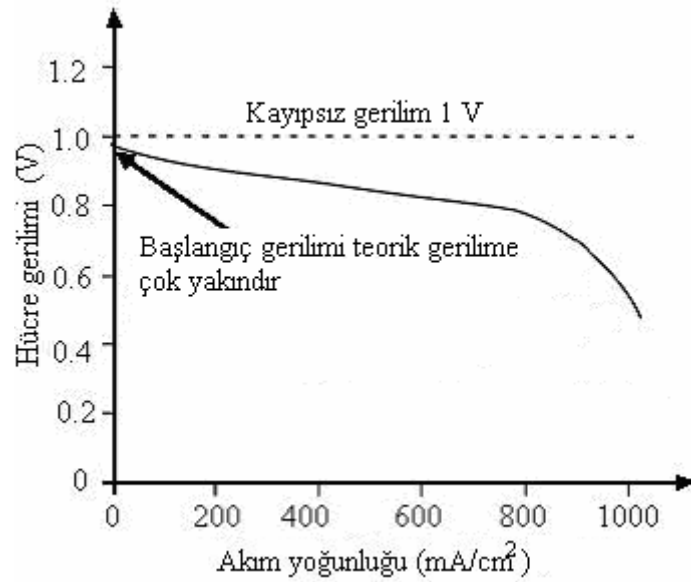
Bir yakıt hücresinin performansı, yakıt hücresinin akım-gerilim karakteristiğinin grafiği ile açıklanır. Yakıt hücresi tarafından sağlanan akım, hidrojenin tüketim miktarıyla orantılıdır. Bu yüzden, yakıt hücresinin gerilimi düşerken , hidrojenin birim miktarı başına üretilen elektrik gücünde düşer. Bu yolla, yakıt hücresi gerilimi, yakıt hücresinin verimliliğinin bir ölçüsü olarak görülebilir. Aynı zamanda, yakıt hücresinin gerilim ekseninde yakıt hücresinin verimlilik ekseninde düşünülebilir [47]. Şekil 4.2; yaklaşık 70°C sıcaklıkta ve 1 atm basınçta çalışan bir yakıt pili performansını göstermektedir.



Şekil 4.2 Yakıt pilinde akım yoğunluğu-gerilim grafiği [16].

Grafiğe dikkat edilirse düşük sıcaklıkta çalışan bu yakıt pilinde; Açık devre gerilimi, teorik pil geriliminin 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.

Eğer bir yakıt pili daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılırsa, gerilim/akım yoğunluğu grafiği Şekil 4.3'teki gibi değişir; tersinir, yani kayıpsız gerilim değeri düşer. Bununla birlikte gerçek çalışma gerilimi ile kayıpsız gerilim değeri arasındaki fark daha az olur. Grafik oldukça lineer bir değişim gösterir ve özellikle hücreden akım çekilirken ilk andaki gerilim düşüşü önemli derecede azalır. Gerilim yüksek akım yoğunluklarında ise hızlı bir düşüş. Şekil 4.3'te yaklaşık 800 °C'de çalışan tipik bir katı oksit yakıt pili performansı verilmektedir.



Şekil 4.3 Yaklaşık 800 °C sıcaklıkta çalışan bir yakıt pili gerilim grafiği [16].

Görüldüğü üzere yüksek sıcaklık yakıt pilleri için tersinir gerilim daha düşük olmasına rağmen, gerilim düşümü veya tersinmezliklerin daha küçük olmasından dolayı çalışma gerilimi daha yüksektir.

Yakıt hücrelerinde gerilim çıkışı, tersinir kayıplar nedeniyle, tahmin edilen termodinamiksel gerilim çıkışından düşüktür. Yakıt hücrelerinin akım-gerilim eğrisinin karakteristik şeklini oluşturan üç tane büyük tip yakıt hücresi kaybı vardır.

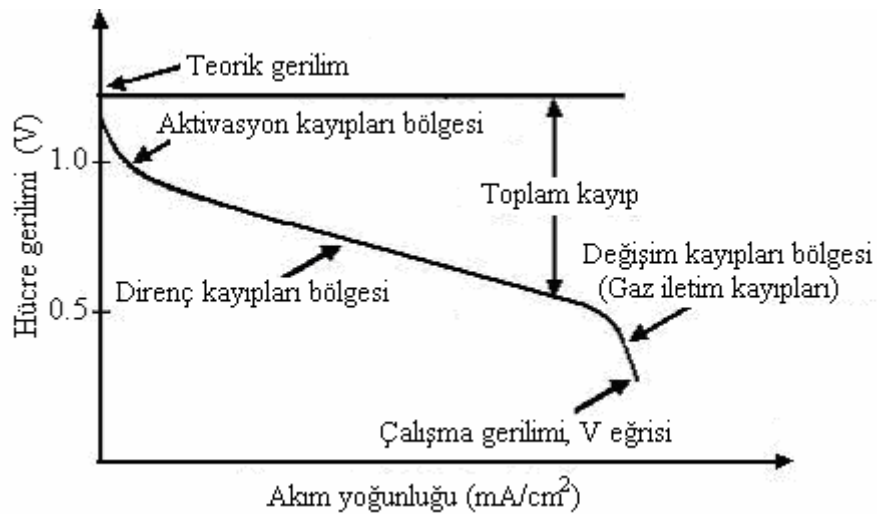
Bunlar; iyonik ve elektronik iletim nedeniyle oluşan omik kayıp, elektro kimyasal reaksiyonlar nedeniyle oluşan aktivasyon kaybı ve kütle taşınımı nedeniyle oluşan konsantrasyon kaybıdır. Yakıt hücresi kayıpları nedeniyle oluşan gerilim kayıpları, termodinamiksel olarak tahmin edilen gerilim değerinden çıkarılarak yakıt hücresi için gerçek voltaj çıkışı yazılabilir.

$$V = E_{\text{teorik}} - \eta_{\text{aktivasyon}} - \eta_{\text{ohmik}} - \eta_{\text{konsantrasyon}} \quad (4.11)$$

Yukarıdaki denklemde, V ; yakıt hücresinin gerçek çıkış gerilimi değeri, E_{teorik} ; termodinamiksel olarak tahmin edilen çıkış geriliminden, aktivasyon kaybından kaynaklanan gerilim kaybı, omik kayıptan kaynaklanan gerilim kaybı ve konsantrasyon kaybından kaynaklanan gerilim kayıplarının çıkarılmasıyla elde edilir [16].

4.5. Yakıt Hücresi Geriliminin Düşmesine Neden Olan Kayıplar

Yakıt pillerinde katalizör katmanında aktivasyon kayıpları, çift kutuplu plakalarda ve elektrotta elektron kaybı, proton değişim membranında proton kaybı, direnç kayıpları ve konsantrasyon kayıpları gibi kayıplar sebebiyle gerçek performans, Şekil 4.4'te görüldüğü gibi yakıt pili gerçek çalışma koşullarında, hücrede gerçekleşen kayıplardan dolayı ideal performanstan farklı bir eğri çizer.



Şekil 4.4 Yakıt pilinde ideal ve gerçek gerilim akım karakteristiği ve kayıplar [16].

4.5.1. Omik Kayıplar

Elektrolitteki iyonların akışına karşı olan direnç ve elektrot materyallerinde elektron akışına karşı oluşan dirençler direnç kayıplarını oluşturur. Yakıt pili voltaj akım karakteristiğinde, aktivasyon kaybından sonra konsantrasyon kayıpları belirgin olana kadar lineer olarak devam eder.

Yakıt pilindeki omik kayıplar, ohm yasası ile açıklanabilir.

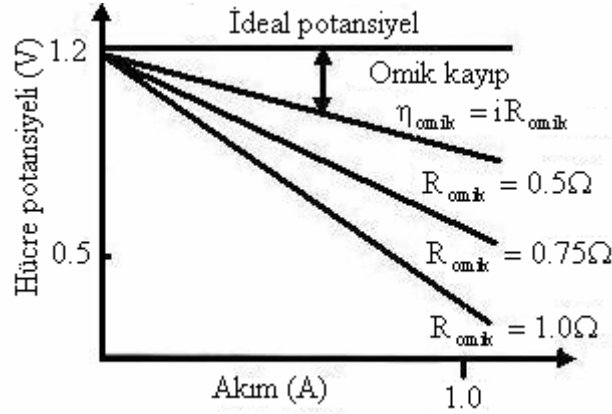
$$\eta_{\text{ohmik}} = iR_i \quad (4.12)$$

Yukarıdaki eşitlikte;

i : Yakıt hücresinin akım yoğunluğu

R_i : Hücre içi toplam dirençtir. Toplam iç direnç; iyonik, elektronik ve temas direncinden oluşur.

Şekil 4.5 de omik kayıpların yakıt hücresi performansına etkisi görülmektedir.



Şekil 4.5 Yakıt hücresi performansına omik kaybın etkisi [47].

Omik gerilim kayıpları tüm yakıt pili tiplerinde özellikle katı oksit yakıt pillerinde önemlidir. Yakıt pillerinin çoğunda direncin ana etkeni elektrolittir, yine de hücreler arası bağlantılar ile bipolar tabakalar da bu direnç kayıplarında önemli olabilmektedir.

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 [48].

4.5.2 Aktivasyon Kaybı

Aktivasyon kayıpları, elektrotların yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların yavaşlığı nedeniyle oluşan enerji kayıplarıdır. Elektrot reaksiyonlarının hızlı olduğu veya akımın yeterince küçük olduğu durumlarda aktivasyon kayıpları azalır fakat yok olmaz.

Aktivasyon kaybı her iki elektrotta da meydana gelmesine rağmen, oksijenin indirgenme reaksiyonu, hidrojenin oksidasyon reaksiyonundan daha fazla potansiyel gerektirdiği için katottaki aktivasyon kaybı anottan daha fazladır. Yani katottaki reaksiyonlar anottakine göre daha yavaş ilerlediği için katotta aktivasyon kayıpları daha fazladır [48].

Yakıt hücresi elektrotlarındaki aktivasyon kaybı, Tafel denklemi kullanılarak hesaplanabilir.

Anot ve katot için aktivasyon kaybı; denklem 4.13 ve 4.14'deki gibi yazılır.

$$\eta_{\text{aktiv.a}} = \frac{RT}{2\alpha_a F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) \quad (4.13)$$

$$\eta_{\text{aktiv.k}} = \frac{RT}{2\alpha_k F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{0,k}}\right) \quad (4.14)$$

Yukarıdaki eşitliklerde;

$i_{0,a}$: Yakıt hücresi anodunun değişimli akım yoğunluğu,

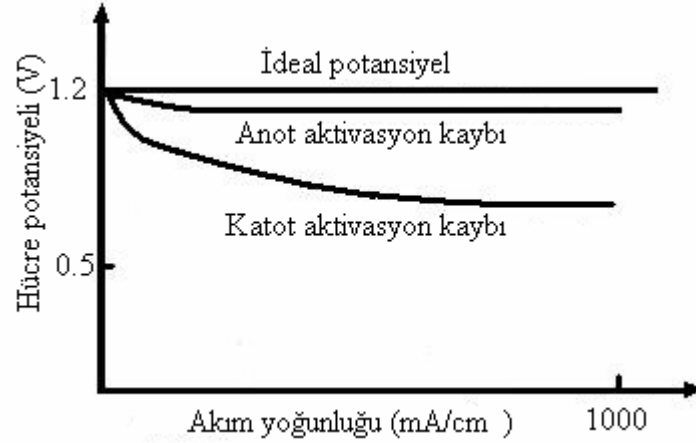
$i_{0,k}$: Yakıt hücresi katodunun değişimli akım yoğunluğu,

F : Faraday sabiti,

α_a : Anotun yük transfer katsayısıdır.

α_k : Katodun yük transfer katsayısıdır.

Düşük ve orta sıcaklık yakıt pillerinde aktivasyon aşırı gerilimi en önemli kayıptır. Yüksek sıcaklık ve basınçlarda aktivasyon aşırı gerilimi daha az önem taşır. Aktivasyon aşırı gerilimi hidrojen haricinde metanol gibi yakıt kullanan yakıt pillerinde de önemlidir.



Şekil 4.6 Anot ve katot aktivasyon kaybının akım yoğunluğu ile değişimi [47].

Şekil 4.6’da elektrotlarda oluşan aktivasyon kayıplarının akım yoğunluğu ile değişimi görülmektedir. Aktivasyon aşırı geriliminin azaltılmasında değişim akım yoğunluğu değeri çok önemli bir faktördür. Bu nedenle yakıt pili performansını arttırmada önemli bir faktör değişim akım yoğunluğu değerinin özellikle de katotta arttırılmasıdır. Bu aşağıdaki yollarla yapılabilir.

- Hücre sıcaklığını arttırma: Bu tamamıyla Şekil 4.2 ve 4.3 te gösterilen düşük ya da yüksek sıcaklık yakıt pilleri akım/gerilim yoğunluğunun farklı grafik şekillerini açıklamaktadır.
- Daha etkili katalizörler kullanma.
- Elektrotların pürüzlülüğünün arttırılması: Bu, gerçek yüzey alanını arttıracak ve böylece akım yoğunluğu 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.

Aktivasyon kayıpları; gaz-elektrot-elektrolit arayüzeyinin çok iyi ayarlanması ile azaltılabilir. Ayrıca daha gelişmiş katalizör kullanılması, elektrot yüzeyinde pürüzlülüğün

arttırılması, tepkenlerin konsantrasyonun arttırılması, sıcaklığın ve basıncın arttırılması aktivasyon kayıplarını azaltır.

Değişim akım yoğunluğu değerinin artması birçok akım değerinde hücre geriliminin sabit miktarda artmasını sağlar [16,19,48].

4.5.3. 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.

Ayrıca yakıt pilinde hidrojenin bir kısmı, ayrışmadan anottan katoda geçerek oksijenle reaksiyona geçer. Bu durumda su üretilir fakat akım çıkışı olmaz. Aynı miktarda hidrojenden daha az güç üretilmiş olur. Bu olaya “yakıt karşıt geçişi” veya “iç akımlar” denir.

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 düşüşüyle sonuçlanır. Basıncıdaki bu azalma, yakıt pilinde akıma (ve böylece H₂ tüketimine) ve hidrojen sağlama sisteminin fiziksel özelliklerine bağlıdır. Her iki durumda, gaz basıncındaki azalma, gerilimde bir düşüşle sonuçlanır.

Nernst eşitliği ve Fick yasası kullanılarak konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan gerilim kaybı, eşitlik (4.15) kullanılarak hesaplanabilir [48].

$$\eta_{\text{konsan.}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (4.15)$$

Burada;

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (4.16)$$

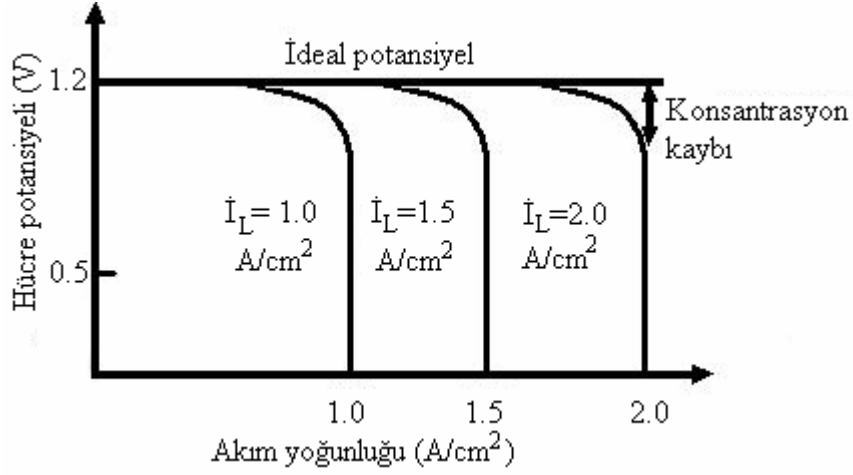
Eşitlikteki ;

i_L : hücre akım yoğunluğu için tanımlanmış limit değerdir.

D: Reaktanların difüzyon katsayısı,

C_B : Reaktan yığın konsantrasyonu,

δ : Difüzyon uzaklığıdır.



Şekil 4.7 Konsantrasyon kaybının yakıt hücresi performansına etkisi [47].

Yakıt pilinde akım başladıktan sonra çevreleyen materyalin, akışkanın ilk konsantrasyon değerini koruyamaması sebebiyle bir potansiyel kaybı oluşur (Şekil 4.7). Ayrıca gazların elektrot gözeneklerinde yavaş yayılması, tepkenlerin/ürünlerin erimesi veya bozunması, tepkenlerin/ürünlerin elektrolit üzerinden elektrokimyasal reaksiyon bölgesinin içine veya dışına kaçması, konsantrasyon kayıplarını artırır.

Konsantrasyon kayıpları için en önemli parametreler sırasıyla; oksijen gazının konsantrasyonu, sıcaklık, hidrojenin nemliliği ve hidrojen konsantrasyonudur.

Kütle taşınımı veya konsantrasyon aşırı gerilimi özellikle hidrojenin bir yakıt işleyiciden sağlandığı durumlarda önemlidir. Çünkü hidrojen talebindeki artışa, cevap verme aynı oranda hızlı olamamaktadır. 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). PEM yakıt pilinde suyun uzaklaştırılması da kütle taşınımı ya da konsantrasyon aşırı gerilimine neden olabilmektedir [16,19].

5. BİR YAKIT PİLİ-GÜNEŞ PİLİ SİSTEMİNİN TASARIMI

Yakıt pili sistemleri yenilenebilir enerji kaynaklarıyla birleşik olarak çalıştırılırsa, sistem dışı hammadde veya enerji bağımlılığı olmaksızın, sistem doğrudan kendi içinde kendi ihtiyacı olan hammadde ve enerji ihtiyacını karşılar ve ihtiyacı dışında fazladan ürettiği enerjiyi tüketicinin kullanımına sunar. Böylece sıfır emisyonlu, çevre dostu ve tükenmez bir enerji çevrimi gerçekleşmiş olur.

Yakıt pili sistemlerinde üç temel sistem vardır. Bunlar; hammaddenin üretildiği hidrojen üretim sistemi, üretilen hammaddenin depolandığı hidrojen depolama sistemi ve depolanan hidrojenin kullanılarak elektrik üretiminin yapıldığı yakıt pili sistemleridir.

Bunun dışında yakıt pili sistemlerinde; gaz iletim sistemi, ölçme ve koruma sistemleri, gaz ayırma ve saflaştırma sistemi, su besleme ve arıtma sistemi, DA-DA konverter, inverter ve mikrokontrolörden oluşan güç yönetim ve enerji çevrim sistemleri, sistemde kullanılan yenilenebilir enerji kaynağı örneğin güneş panelleri ise bu güneş panellerinin maksimum verimde üretim yapmasını sağlayan güneş takip sistemleri gibi bir çok alt sistem vardır.

Yakıt pili sistemlerinde genel olarak yakıt pili için gerekli yakıt ikmali iki şekilde sağlanır. Şekil 5.1’de görülen yakıt pili-güneş pili hibrit sisteminde yakıt ikmali; elektrolizlerden üretilen hidrojenin bir yerde depolanmadan doğrudan yakıt piline aktarıldığı, “sürekli yakıt ikmali” prensibiyle çalışmaktadır.

Bu yakıt ikmali prensibinde yakıt kaynağı, bir elektrolizer olabildiği gibi hidrojen üreten başka üreteçler veya önceden hidrojen depolanmış basınçlı hidrojen tüpleri, metal hidrit tüpler de olabilir.

Şayet bir elektrolizlerden yakıt temini yapılıyorsa güneş panellerinin, elektrik üretiminde, havanın açık veya kapalı olmasına veya gün ışığının miktarına göre gösterdiği süreksizlikler, doğrudan elektrolizerin hidrojen ve oksijen üretim hızını ve kapasitesini etkileyecektir. Çünkü elektrolizere sağlanan yük akışıyla hidrojen ve oksijen üretim miktarı doğru orantılıdır. Bu hidrojen ve oksijen üretim dengesizliği ise aynı zamanda yakıt piline gelen yakıtın süreksizliğine neden olacak ve yakıt pilinden üretilecek elektriğin çıkış geriliminde dalgalanmalara sebep olacaktır.

Bu sistem yenilenebilir enerji kaynağında yaşanacak aksaklıklardan doğrudan etkilenmekte ve ani güç talebini karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Sistem gerilim kontrolü

gerekli olan hidrojeni elektrolizlerden karşılarken, oksijeni ise çalıştığı ortamdaki atmosferden karşılamaktadır. Elektrolizerde üretilen oksijen sistemde kullanılmayacağı için atmosfere salınır. Elektrolizlerden üretilen oksijenin kullanılması seçilen yakıt pili türü için gereksiz olup gaz iletim maliyetini ikiye katlamaktadır.

Hidrojen üreten ünitelerin çoğu, üretilen gazdaki fazlalık nemi yok eden veya tahliye eden bir kurutma mekanizması ile birleşik olarak imal edilmektedirler. Pem türü bir yakıt pili sistemi için bu uygun değildir. Çünkü yakıt pili membranının hidrojen tarafı sulu (hidratlı) kalmalıdır ki yakıt pilinin çalışması için gerekli olan proton taşınımı devam etsin. Eğer fazla nem oluşumuna karşı önlem alınmak isteniyorsa çok iyi ve pahalı mekanizmalar (aersollar, silika jeller vs.) yerine basit bir veya birkaç su filtresi (nem filtresi) ile bu iş kolaylıkla başarılabilmektedir. Gazdaki nem, bu su filtreleriyle kolaylıkla giderilebilir. Yakıt pili yığınınız ne kadar çok hücreden oluşuyorsa bu hücre membranlarının o kadar çok neme ihtiyacı olduğu unutulmamalıdır. Bu yüzden sistemdeki su filtresi sayısı azaltılmalıdır.

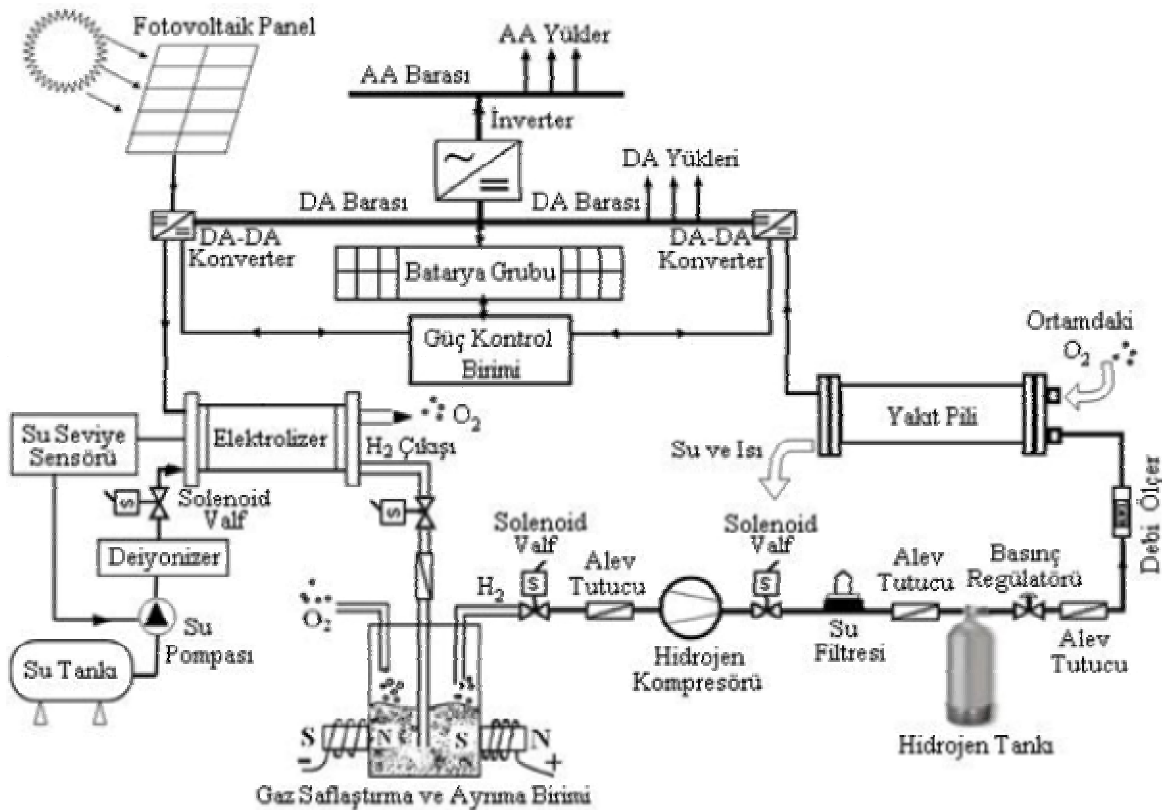
Eğer yakıt piliniz hidrojen-oksijen gazları ile çalışan türden bir yakıt pili ise ve elektrolizerin ürettiği oksijeni sistemde kullanacaksanız, üretilen oksijenin sudan iyice arındığından emin olunuz. Çünkü yakıt pili membranının oksijen tarafındaki su oluşumu Bölüm 2’de anlatıldığı üzere pil için zararlıdır. Bunun için gaz iletim sisteminin oksijen tarafında ilave su filtreleri veya silika jel gibi nem kurutucu elemanlar kullanılabilir.

Elektrolizere sağlanan su arıtılmış saf su olmalıdır. Çünkü arıtılmamış suların bünyesinde çözünmemiş mineraller bulunmakta ve bu mineraller zamanla elektrotları kaplamakta veya tıkamakta ve elektrolizerin çalışmasını olumsuz yönde etkilemektedir.

Sistemde kullanılan da-da konverterler ile güneş panelinden sağlanan DA elektriki değerlerin regüle edilerek elektrolizerin daha kararlı çalışması, ayrıca güneş pili ve yakıt pili çıkışından elde edilen DA, batarya grupları ve şebekedeki DA yükleri için daha kaliteli bir enerji sağlanmaktadır. Sistemdeki inverter vasıtasıyla doğru akım, alternatif akıma dönüştürülerek AA yükler beslenmektedir.

Tek yönlü solenoid valfler ile gazın tek yönlü iletilmesini ve geri dönmemesini sağlar. Ayrıca bu valfler ile otomatik sistem kontrolü gerçekleştirilmektedir. Valfler çalıştırılarak sistem bölümleri birbirinden izole edilebilmektedir. Solenoid valflerin enerji ihtiyaçları da yine sistem içinden güneş panellerinden karşılanabilmektedir. Alev tutucular ise, basıncı 10 psi’yi aşan ters gaz akışlarında ve bu büyüklükte basınç oluşturabilecek ark

Batarya grupları yenilenebilir kaynakların süreksizliğini gideren ve sistem arz güvenliğini sağlayan elemanlardır. Fotovoltaik panellerden ve yakıt pilinden üretilen elektrikle batarya grupları şarj edilir. Bataryalar dolu iseler üretilen elektrik, şebekeye verilebilir. Güç yönetim birimi ise fotovoltaik piller, yakıt pilleri, batarya grupları, DA-DA konverterler, inverter, şebeke ve elektriksel yükler arasında güç koordinasyonunu sağlar. Yük ihtiyacını ve sistem güvenliğini göz önüne alarak üretilen veya depolanan gücü ilgili birimlere yönlendirir. Mikroişlemci, PLC veya PIC tabanlı bir kontrolörle ve uygun bir yazılımla bu birim oluşturulabilir. Daha gelişmiş ve sistem arz güvenliği daha fazla olan bir başka sistem ise Şekil 5.2'deki gibidir.



Şekil 5.2 Hidrojen depolamalı yakıt pili-güneş pili hibrit sistemi

Bu sistemde hidrojen yine aynı methodla üretilmektedir. Fakat bu sistemde üretilen hidrojen doğrudan yakıt piline gönderilmeyip önce bir arınma işleminden geçerek metal hidrit depolarda biriktirilir. Yakıt piline yakıt ikmalı bu hidrojen depolarından sağlanır.

Çağımızın enerji problemlerinden biri olan enerjinin depolanamaması problemi bu sistemde çözüme kavuşmaktadır. Böylece yenilenebilir enerji kaynakları daha verimli kullanılmaktadır. Sistem çok amaçlı kullanılabilir. Bu sistemde kesintisiz elektrik üretimi mümkün olmakta ve gün ışığının çok bol olduğu zamanlarda üretilen enerji, bataryalardan başka enerjinin depolanması için daha iyi bir seçenek olan hidrojen formunda hidrojen depolarında depolanabilmektedir.

Bu sistemde yakıt pilinin güç kontrolü, elektrolizer bağımlılığından kurtulmuştur. Sistem kontrolü burada elektrolizerin akım ayarıyla değil depolanan hidrojenin basıncının ve debisinin ayarlanmasıyla yapılmaktadır. Yani akış ve basınç kontrolü elektrolizerden başlayarak değil hidrojen deposundan sonra yapılmakta ve sistemin yenilenebilir enerji kaynağından doğacak problemlerden etkilenmesi önlenmektedir.

Sistem maliyet yönünden yüksek olup sistem maliyetinin yarısından fazlasını kompresör ve metal hidrit tank oluşturmaktadır.

Böylesi bir sistemin tasarım aşamaları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- 1- Sistemin besleyeceği yüklerin cinsi ve gücü tespit edilmeli ve sistem kapasitesi belirlenmelidir.
- 2- Kapasitesi belirlenen sistemin besleyeceği elektriksel yüklerin toplamını karşılayacak güçte çıkış verecek bir yakıt pili seçilir. Yakıt pili seçilirken elektrolizerden elde edilen hidrojen gazının saflaştırılması, iletim ve depolama kayıpları ve güneş pili veriminin süresizliğinin elektrolizere etkimesi gibi faktörler nedeniyle yakıt pili veriminin düşebileceği ihtimali göz önünde tutularak yakıt pilinin, hesaplanandan biraz daha büyük güçlü seçilmesi yerinde olacaktır. Ayrıca seçilen yakıt pilinin oksijen tedariği bir kaynaktan ya da atmosferden sağlanması tercihi, sistem büyüklüğüne ve maliyet hesaplarına göre yapılmaktadır. Eğer küçük ölçekli bir sistem oluşturulacaksa, ayrıca seçilen yakıt pili üretilen oksijen ve hidrojen saflığını tolare edebiliyorsa verim çok değişmeyecektir. Bu yüzden sistem küçük boyutlu ise hidrojen ve oksijen saflığını tolare eden bir yakıt pili seçmekle sistem maliyeti aşağı çekilebilmektedir.
- 3- Seçilen yakıt pilinin istediği basınçta, saflıkta ve debide hidrojen üretebilen bir elektrolizer seçilir. Şekil 5.1'deki sistemde elektrolizer gaz çıkış basıncı, sistemin gaz

iletim basıncından büyük ise bir basınç regülatörü ile gaz basıncı düşürülür. Bunun dışında Şekil 5.2'deki sistemler için seçilen bazı büyük elektrolizerler ve alkali tipteki elektrolizerlerin çıkış basıncı metal hidrit depoları doğrudan doldurmak için yeterli olmakta ve sistemde hidrojen kompresörü kullanmaya gerek kalmamaktadır. Metal hidrit depolara yaklaşık 7-30 bar arasındaki gaz basınçlarında depolama yapılabilmektedir.

- 4- Metal hidrit depolarda veya sıkıştırılmış gaz silindirlerinde hidrojeni depolamak için elektrolizer çıkışından elde edilen hidrojenin belirli bir basınçta olması gerekir. Elektrolizer çıkışlarından bu denli yüksek basınç elde edilmesi büyük sistemler için olanaksızdır. Küçük sistemlerde ise bazı elektrolizerler bu basıncı sağlayabilmektedir. Hidrojen depolama işleminin gerçekleşmesi için bir kompresör bulunması gereklidir. Fakat hidrojen elementi çok özel bir gazdır ve diğer endüstriyel gazlardan farklı olarak en gözeneksiz malzemelerden bile sızabilmektedir. Bu yüzden hidrojen için özel kompresörlerin kullanılması gereklidir. Piyasada satılan hidrojen kompresörleri genelde büyük sistemler için tasarlanmış olup gaz istasyonları, büyük endüstriyel tesislerin hidrojenle ilgili bölümlerine uygun olarak üretilmektedir. Küçük hidrojen kompresörleri ise genelde müşteri isteğine göre sipariş usulü tasarlanmaktadır. Standart birkaç model olsa bile her sistemde elektrolizerden çıkacak gaz basıncı farklı olduğu için kompresörün emiş gücü, yükselteceği basınç seviyesi sisteme özgün parametreler olduğu için herhangi bir hidrojen kompresörünü alıp sisteme monte etmek pek mümkün değildir. Bu şekilde ise hidrojen kompresörü siparişi vermek hem zaman isteyen hemde maliyeti çok yükselten bir durumdur. Küçük ölçekli hidrojen kompresörlerin seçiminde genelde malzeme olarak hidrojene duyarlı malzemelerden yapılan diyafram tipi hidrojen kompresörleri daha çok denenmiş ve bilinen kompresörlerdir. Bununla birlikte henüz çok denenmemiş ve yeni bir teknik olan metal hidrit termal hidrojen kompresörleri de hem fiziksel boyutlar açısından hem de küçük hidrojen uygulamaları için uygun seçenekler arasındadır. Diyafram tipi kompresörler geleneksel kompresör mantığı ile çalışırken, metal hidrit termal kompresörler sıcak su veya elektriksel rezistanslardan elde edilen ısı enerjisi ile hidrojeni metal hidrit bileşikler içinde depolar ve sıcaklıkla orantılı olarak hidritli bileşikler içinde gaz basıncı arttırılır.
- 5- Sistemde hidrojen kompresöründen önce ve sonra düşük ve yüksek basınçlı iki farklı sistem bölümü olduğundan bu bölümlere uygun boru bağlantı malzemeleri

seçilmelidir. Daha önce bahsedilen gaz basınç ve güvenlik elemanlarından başka bir tane hidrojen sızıntısını tespit etmeye yarayacak hidrojen sensörü bırakılabilir. Sistem küçük boyutlu ise, sistemin kurulacağı yer havalandırması iyi olan bir yer ise bu bir problem oluşturmayacaktır. Zira hidrojen hafif olduğu için kolaylıkla ortamdaki uzaklaşacaktır.

- 6- Seçilen elektrolizerin çalışması için ve diğer sistem kontrol elemanlarının çalışması için gereken enerjiyi karşılayabilecek güçte, yeterli sayıda güneş pili veya paneli seçilir. Büyük boyutlu bir sistem kurulacak ise güneş enerjisinden azami faydalanmak için güneş takip sistemleri de yakıt pili sistemine entegre edilebilir.
- 7- Şekil 5.1'deki sistemde olduğu gibi bir debi ölçer, tek yönlü solenoid valfler, alev tutucu elemanlar, gaz basınç regülatörü gibi elemanlar yine aynı amaçlı bu sistemde de kullanılmaktadır.
- 8- Elektrolizer olarak klasik elektroliz kabı ve elektrotlardan müteşekkil bir düzenek oluşturulmuşsa üretilen gazın saflaştırılması ihtiyacı ortaya çıkar. Çünkü Hidrojen ve oksijenin sudaki çözünürlükleri çok azdır. Bu yüzden kolayca yayılmazlar ve hareket etmezler. Fakat yine de her gaz gibi bu gazlarda az da olsa suda çözünür ve hareket ederek birbirine karışır. Eğer gazınızı saflaştırma ihtiyacı duyuyorsanız, gaz içinde kimyasal katalizör bulunan alüminyum kaplı paslanmaz çelik bir tüp olan katalitik recombiner'dan (yeniden birleştirici) geçirilir. Bu tüp içinden geçen gaz saf değilse reaksiyona girer ve reaksiyon sonucu su ve ısı açığa yayar. Havadaki veya oksijence zengin bir ortamdaki hidrojenin tutuşmasına neden olacak, platinyum gibi katalitik malzemelerin (katalitik recombinerlar-tekrar birleştirici saflaştırıcı üniteler) önüne ve arkasına alev tutucu elemanlar bırakılmalıdır. Bu sistemde de saflaştırıcı ünitenin önünde ve arkasında birer tane alev tutucu eleman kullanılmaktadır. Bunun dışında gazdaki atık maddeleri ayırıştırmanın bir başka yolu scrubber adı verilen gaz yıkayıcılar ve difüzör denilen gaz yayındırıcılardır. Bu sistemde kullanılan arıtma sistemi ise scrubber-bubbler adı verilen kabarcıklı gaz yıkama sistemidir. Elektroliz sonucu oluşan gazlar veya elektroliz kabındaki elektrolit sıvıyı, içinde sirke dolu olan bu düzenden geçirerek atıklardan arıtabiliriz. Düzenek içindeki sirke, potasyum hidroksiti (KOH) nötralize eder ve gaz içindeki yabancı partiküller, scrubber içinde sabit tutulur. Gaz yıkayıcıların üzerindeki manyetik bantlar ise manyetik alan etkisiyle çekim yasası kurallarına göre elektrik yüklü gazları birbirinden ayırır. Bu sistemde kullanılacak elektrolizer katı elektrolit içeren (polimer elektrolit membranlı)

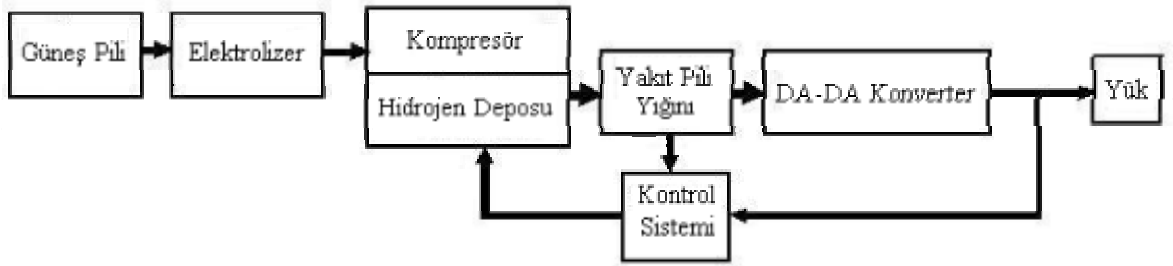
türden olduğu için çok etkin saflaştırma tekniklerine gerek yoktur. Elektrolizer çıkışından elde edilecek hidrojen gazı olabildiğince yüksek saflıktadır. Fakat sistemde kullanacağımız yakıt pili pem türü bir yakıt pili olduğundan çok yüksek saflıkta hidrojen istemektedir ve safsızlığı tolare edememektedir. Bu yüzden böyle basit bir düzenek oluşturulması uygun olacaktır. Bunu dışında silika difüzörler ve scrubberlar kullanılabilir.

- 9- Bu sistemde de daha önceki sistemde olduğu gibi nem alıcı su filtreleri kullanılmaktadır. Bu sistemde de pem türü yakıt pili kullanıldığından daha önce anlatıldığı gibi nem alıcı çok gelişmiş mekanizmalara gerek yoktur.
- 10- Elektrolizerde kullanılacak suyun artılmış olması önemlidir. Çünkü şehir şebekesi suyunun içinde çözünmemiş mineraller bulunabilir bu atıklar elektrolizer için kirletici özellik taşımaktadır. Zamanla bu mineraller elektrotları kaplayacak ve elektrolizerin verimini düşürecektir. Suyu katı atıklardan ve minerallerden arındırmak için bir deiyonizer kullanılmıştır. Elektrolizerdeki eksilen suyu tamamlamak üzere elektrolizer içerisine bir sıvı seviye sensörü konulmuş ve bu sensörden alınan bilgiye göre su pompası çalıştırılıp elektrolizerdeki su seviyesinin korunması sağlanmıştır.
- 11- Gerek elektrolizerde gaz üretilirken, gerek yakıt piline gaz iletilirken ve gerekse üretilen bu gazlar depolanırken, oksijen gazını, hidrojen gazından izole etmek çok önemlidir. Ayrıca üretilen oksijen depolanacak ise, bu gazın, petrokimyasal yağlardan, diğer yağlardan ve diğer hidrokarbonlardan arındırılmış bir ortamda depolanması gerekir.

6. YAKIT PİLİ-GÜNEŞ PİLİ SİSTEMİNİN MODELLENMESİ VE SİMÜLASYONU

6.1. Genel Bilgi

Bölüm 5’te tasarlanan ve Şekil 5.2’de verilen hidrojen depolamalı yakıt pili-güneş pili hibrit sistemi için basit blok şeması Şekil 6.1’de görülmektedir.



Şekil 6.1 Tasarlanan sistemin blok şeması

Bu bölümde, Şekil 6.1 ile verilen sistemdeki her blok için matematiksel modeller oluşturularak Matlab/SIMULINK’te tüm sistemin simülasyonları gerçekleştirilmiştir.

Simülasyon sonuçları grafikler halinde elde edilmiştir. Ayrıca Matlab/SIMULINK programının DEMOS alt bölümünde bulunan ve aynı özelliklere sahip bir yakıt pili ile yükten oluşan sistemin grafikleri de verilerek, tasarlanan sistemin doğruluğu karşılaştırılmalı olarak irdelenmiştir.

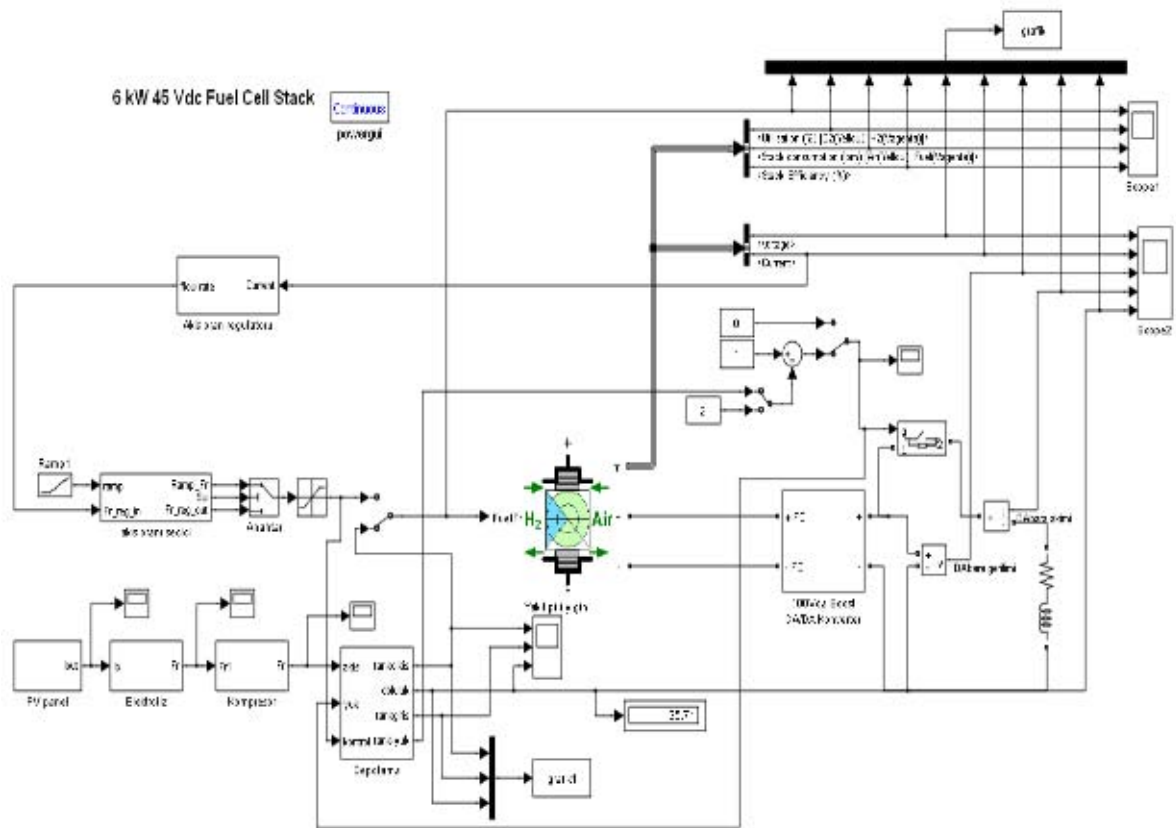
6.2. Sistemin Modellenmesi

Simülasyon çalışmalarında, iki farklı model birleşik olarak kullanılmıştır. Birinci model, bir yakıt pilinin beslediği yükün akımına bağlı olarak kontrollü hidrojen akış oranı sağlayan modeldir. İkincisi ise, elektrik enerjisini güneş panelinden sağlayan bir elektrolizerin ürettiği hidrojenin tankta depolanıp yakıt pilene beslenmesini sağlayan sistem modelidir.

Bu iki model arasında geçişler sağlanarak karşılaştırmalı sonuçlar elde edilmiştir. Kullanılan SIMULINK diyagramı Şekil 6.2’de görülmektedir.

Gerçekleştirilen simülasyon için güneş paneli, elektrolizer, kompresör, yakıt tankı ve ilgili kontrol geçişleri yapılarının her biri, alt model olarak tasarlanmış ve gerçeğe yakın çalışma koşulları göz önünde bulundurularak birleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen sistemde, yakıt pilinin çıkış akımına karşılık gelen uygun hidrojen akışı hesaplanmış ve hidrojen tankından yakıt piline gönderilecek hidrojenin akış miktarı artırılıp azaltılarak kontrol sağlanmıştır.



Şekil 6.2 Sistemin genel simülasyon yapısı

Ayrıca bu modelleme çalışmasında, sistemin kesintiye uğrayabileceği şartlar olan yükün devreden çıkması ve/veya hidrojen deposundaki yakıtın minimum seviyenin altına düşmesi durumları da modellenmiştir.

Bu amaçla sisteme konulan lojik kontrollü anahtarlar; herhangi bir nedenle yükün devreden çıkması halinde, yakıt piline giden hidrojenin akışının kesilmesi veya hidrojen deposundaki doluluk seviyesi çok düşmüşse, tanktaki hidrojen çıkışının kesilmesi ve aynı anda da yükün devreden çıkarılması için gerekli kontrolleri sağlamaktadır.

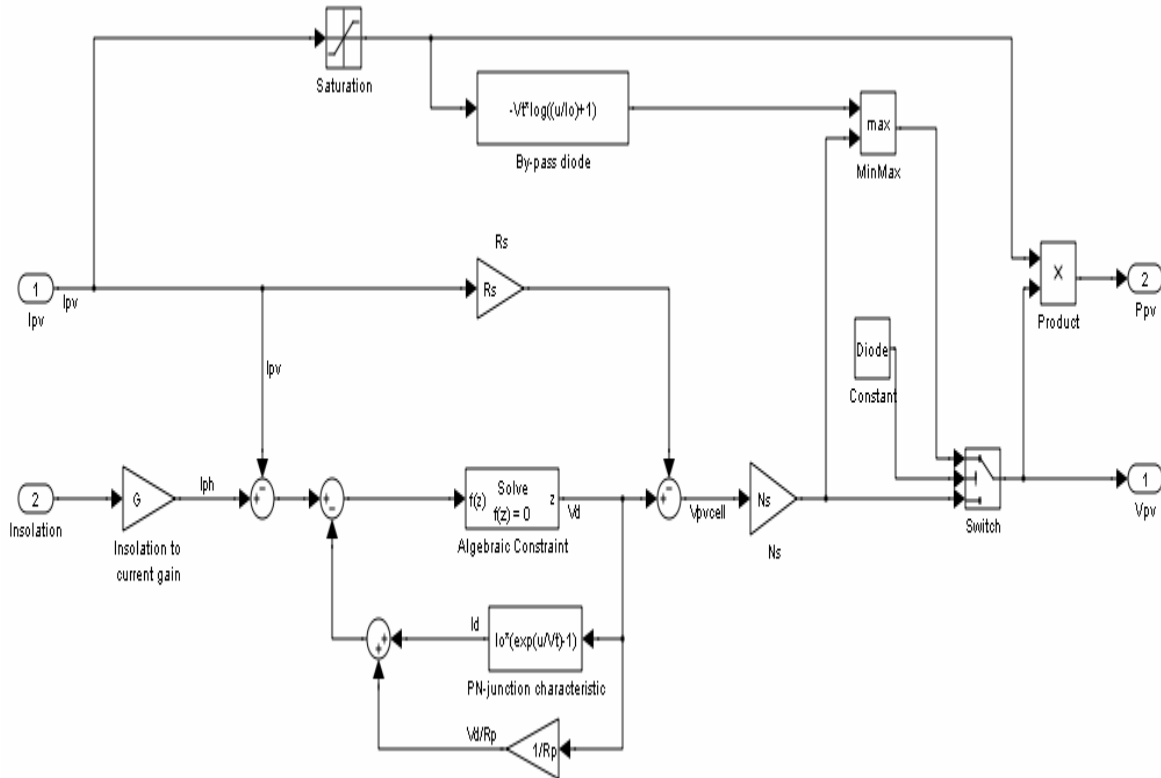
6.2.1. Güneş Pili Modeli

Bir güneş pilinin elektriksel eşdeğer devresine göre, pil akımı Denklem 6.1 ile elde edilebilir.

$$I = I_{SC} - I_0 - \left(e^{\frac{q(V + I \cdot R_S)}{k \cdot T}} - 1 \right) - \left(\frac{V + I \cdot R_S}{R_p} \right) \quad (6.1)$$

şeklinde dir. Burada I_{SC} , kısa devre akımı (A); I_0 , ters doyma akımı (A); q , elektron yükü ($1,602 \times 10^{-19} C$); V , pilin çalışma gerilimi (V); I , R_s üzerinden geçen pil akımı (A); R_s , yarı iletken iç direnci ve kontak direncini temsil eden direnç değeri (Ohm); R_p , paralel kaçak direnci (Ohm); k , Boltzman sabiti ($1.381 \times 10^{-23} J/K$); T , jonksiyon sıcaklığı ($^{\circ}K$)

Denklem (6.1) esas alınarak oluşturulan güneş pilinin modeli Şekil 6.3'te verilmiştir. Elektrolizer için çok sayıda panelin bir araya getirilmesiyle oluşturulan güneş pili sisteminin genel modeli ise, Şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.3 Güneş pili modeli

6.2.3. Kompresör Modeli

Üretilen hidrojenin tankta depolanabilmesi için gerekli olan kompresörün model blok yapısı, Şekil 6.6’da gösterilmiştir. Bu modelin oluşturulmasında, Denk.(6.3)’den yararlanılmıştır.



Şekil 6.6 Kompresör modeli

$$P_{\text{Kompresör}} = c_p \frac{T_1}{\eta_c} \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \dot{m} \quad (6.3)$$

Burada; $P_{\text{Kompresör}}$: Kompresörün gücü (Watt), c_p , Gazın özgül ısısı (J/g.°K); η_c , Verim; T_1 , Ortam sıcaklığı (°K); P_2 , Gazın sıkıştırıldıktan sonraki basıncı (Atm); P_1 , Gazın ilk basıncı (Atm); $\dot{m}$, Sıkıştırılan gazın akış oranı (g/s)’dir.

6.2.4. Hidrojen Depolama Sistemi Modeli

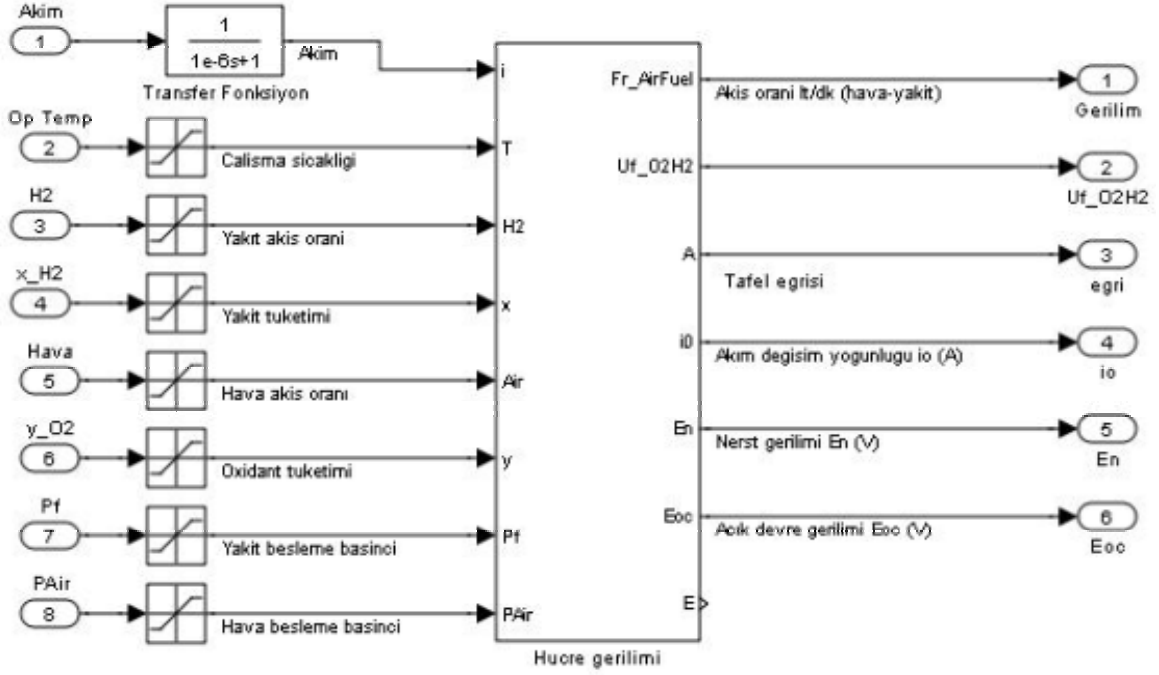
Üretilen hidrojenin, gerektiği zaman ve gereken miktarda kullanımını sağlayacak olan tank ve akış kontrol sistemi Şekil 6.7’de gösterildiği gibi modellenmiştir.



Şekil 6.7 Hidrojen depolama sisteminin modeli

6.2.5. Yakıt Pili Yığılı Modeli

Sistemde kullanılan yakıt pili yığılı Şekil 6.8’de gösterildiği gibi modellenmiştir. Bu model, Matlab/SIMULINK’de Power System Block Set altında bulunmaktadır.



Şekil 6.8 Yakıt pili modeli

Bir yakıt pilinin çıkış gerilimi,

$$V_{Hücre} = E_{Nernst} + \eta_{Aktivasyon} + \eta_{Omik} + \eta_{Konsantrasyon} \quad (6.4)$$

eşitliğinden hesaplanır. Burada; $V_{Hücre}$; Pil çıkış gerilimidir. E_{Nernst} ; termodinamik potansiyeldir. $\eta_{Aktivasyon}$; anot ve katotta meydana gelen kayıplar, η_{omik} ; hücre iç direnci üzerinden geçen akımın oluşturduğu kayıplar, $\eta_{konsantrasyon}$ ise konsantrasyon kayıplarıdır. Kayıp gerilim ifadeleri negatif değerdedir. Denk. (6.5)’teki Nernst denklemi ile PEM yakıt pilinin açık devre gerilimi belirlenir.

$$E_{Nernst} = 1.229 - (8.5 \times 10^{-4})(T - 298.15) + (4.308 \times 10^{-5})T(\ln P_{H_2} + 1/2 \ln P_{O_2}) \quad (6.5)$$

Bu ifadede omik, aktivasyon ve konsantrasyon kayıpları ihmal edilmiş olup Nernst eşitliği, standart durum değişkenleri kullanılarak ifade edilmiştir.

Burada; T ; yakıt pili sıcaklığı (Kelvin), P_{H_2} ; anot katalizörü ve gaz ara birimindeki hidrojen kısmi basıncı, P_{O_2} ; katot katalizörü ve gaz ara birimindeki oksijen kısmi basıncıdır (Atm).

Yakıt pilindeki kayıplar ise, aşağıdaki denklemler kullanılarak modellenenabilir:

Aktivasyon kayıpları ifadesi Denklem (6.6)'da verilmiştir.

$$\eta_{\text{Aktivasyon}} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 T + \varepsilon_3 T [\ln(C_{O_2})] + \varepsilon_4 T [\ln(I)] \quad (6.6)$$

Burada; C_{O_2} , membran yüzeyindeki oksijen konsantrasyonu ve I ; yakıt pili akımıdır. ε , yakıt pili teknolojilerine göre elde edilen sabit değerlerdir.

Omik kayıplar ifadesi Denklem (6.7)'de verilmiştir.

$$\eta_{\text{omik}} = \eta_{\text{elek}} + \eta_{\text{Proton}} = -I(R_{\text{elek}} + R_{\text{proton}}) = -I \times R_{\text{iç dirençler}} \quad (6.7)$$

Burada R_{elek} ; PEM yakıt piline ait sabit değerlikli bir dirençtir. R_{proton} ; Protonların taşınımı esnasında oluşan dirençtir.

$$R_{\text{proton}} = \frac{r_M I}{A} \quad (6.8)$$

Burada r_M ; akım ve sıcaklığa bağlı olarak değişen membran direnci, l ; polimer membran kalınlığıdır. A ; hücre aktif alanıdır.

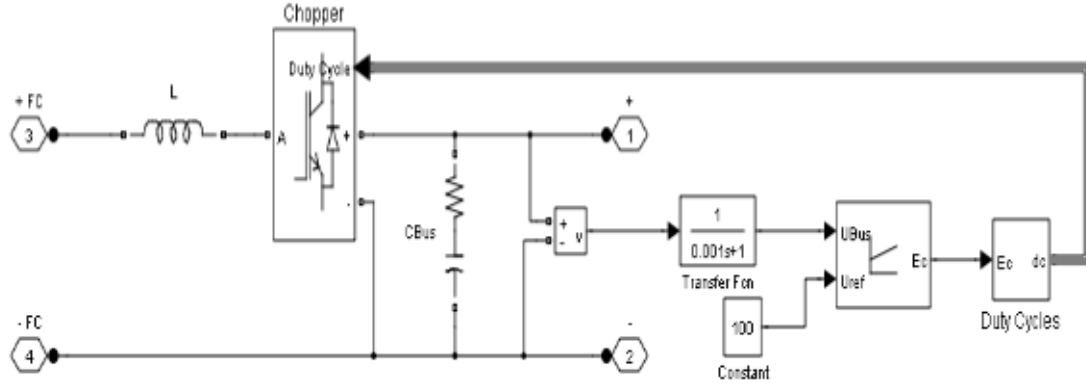
Konsantrasyon kayıpları ifadesi Denklem (6.9)'da verilmiştir.

$$\eta_{\text{konsantrasyon}} = \varepsilon_5 \left(\frac{RT}{4F} \right) \log \left(1 - \left(\frac{i}{i_l} \right) \right) \quad (6.9)$$

Burada R ; ideal gaz sabiti, F ; faraday sabiti, i ; akım yoğunluğu ve i_l ; konsantrasyon kayıplarına bağlı sınırlı akım yoğunluğudur.

6.2.6. DA-DA Konverter Modeli

Sistemde yakıt pili gerilimini yükseltmek ve yükün yakıt pili çıkışındaki gerilim dalgalanmalarından etkilenmemesi için bir DA-DA konverter kullanılmıştır. Sistemde kullanılan konverterin modeli Şekil 6.9’da gösterilmektedir.



Şekil 6.9 DA-DA konverter modeli

Denklem (6.10)’da konverterin giriş ve çıkış gerilimleri arasındaki ilişki görülmektedir.

$$V_{GİRİŞ} = \frac{V_{ÇIKIŞ}}{\eta_{DA-DA}} \frac{(1-\delta)}{\delta} \quad (6.10)$$

Burada $V_{GİRİŞ}$, konverter giriş gerilimi; $V_{ÇIKIŞ}$, konverter çıkış gerilimi (Volt); δ , konverterin görev periyodu; η_{DA-DA} , konverterin verimidir.

6.3. Sistemin Simülasyonu

Burada önce elektrolizer ve hidrojen depolama birimi olmayan, yakıt pili yığının akım değişimine göre yakıt piline giren hidrojen akışının kontrol edildiği ve yakıt pili karakteristiğindeki anma hidrojen akış değerine göre yakıt pilinin verimsiz çalıştığı alt ve üst sınır değerler arasında hidrojen akışının bir rampa fonksiyonu ile yakıt piline sağlandığı 6 kW’lık bir yakıt pili sisteminin simülasyon sonuçları elde edilmiştir.

Daha sonra, aynı karakteristiklere sahip sistem yükü ve yakıt pili yığınının, elektrolizer ve hidrojen depolama birimleri eklendikten sonra oluşturulan yakıt pili sistemi, hidrojen akış kontrolü olmaksızın incelenmiştir. Burada tankta depolanan hidrojen; yakıt piline, yakıt pilinin anma hidrojen akış değerine uygun bir akışla sağlanmaktadır. Böylece hidrojen deposuna elektrolizerden gelen hidrojen gazının, yakıt piline giden hidrojen gazının ve tankın seviyesinin değişimini gösteren simülasyon sonuçları elde edilmiştir. Ayrıca sistemde kesinti durumları için de sistemin davranışı gözlenmiştir.

Son olarak Elektrolizer ve depolama birimi olan bu sisteme bir kontrol sistemi eklenmiştir. Böylece, yakıt piline giren hidrojen akışı, yakıt pili çıkışındaki yük akımına bağlı olarak ayarlanır ve hidrojen tankından çıkan hidrojen gazının çıkışı elde edilen yeni değere göre ayarlanıp yakıt piline gönderilir. Bu durumda da tanktaki hidrojen seviyesinin değişimi gözlenmiş ve ayrıca sistemdeki kesinti durumları kontrollü sistem için de incelenerek grafiksel sonuçlar elde edilmiştir.

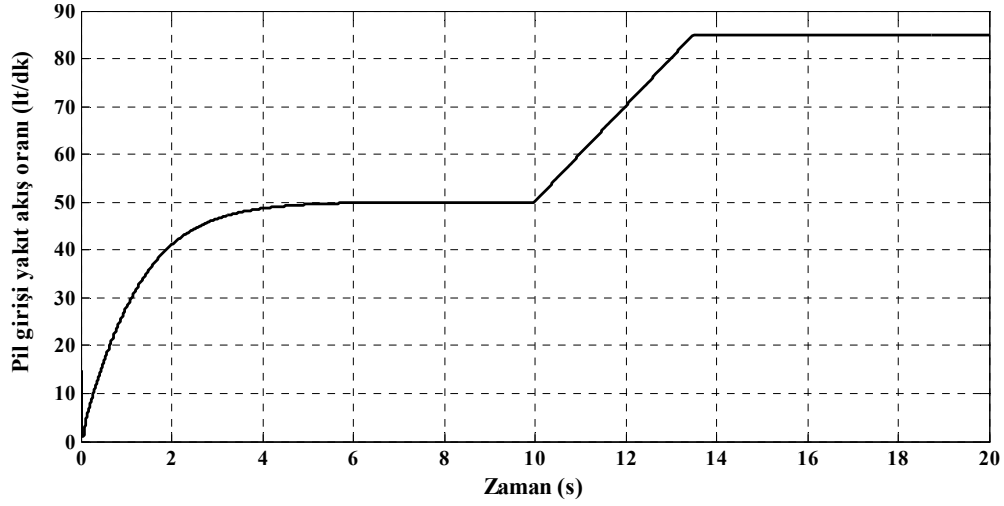
6.3.1. Depolama ve Elektrolizer Birimleri Bulunmayan Kontrollü Bir Sistemin Performansı

Simülasyonu yapılan sistem; 6 kW, 45 voltluk PEM türü bir yakıt pili, R-L yükü, DA-DA konverter ve yakıt pilinin çıkışındaki akım bilgisini değerlendirerek, hidrojen akış oranını ayarlayan bir gaz akış regülatöründen oluşmuştur. Hidrojenin üretildiği bir elektrolizer ve depolandığı bir tankı olmayan bu sistem modelinde, yakıt pilinin ihtiyaç duyduğu gaz akışı, alt ve üst limit değerleri sabit olan bir aralıktaki gaz akış miktarını pil çıkış akımına göre bir rampa fonksiyonuyla ayarlayan bir kontrol yapısı tarafından sağlanmaktadır.

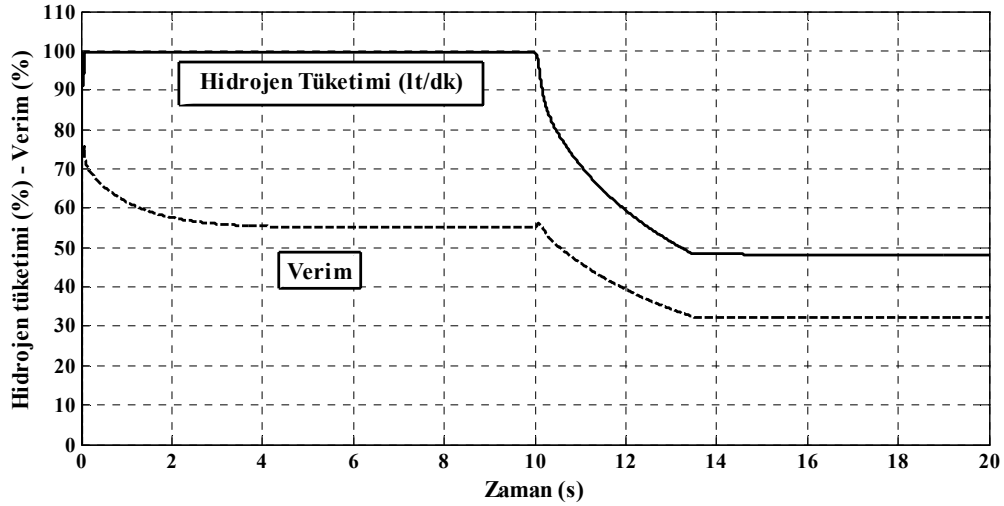
Sistemdeki yakıt pili 65 yakıt hücresinden oluşmuştur. Anma akım ve gerilim değerleri sırasıyla 133.3 A ve 45 Volttur. Anma yakıt giriş basıncı hidrojen için 1.5 Atm'dir. Pilin çalışma sıcaklığı 65 °C olup, verimi % 55'tir. Şekil 6.10, yakıt piline giren hidrojen yakıtının zamana göre değişimini göstermektedir. Şekil 6.10'dan görüldüğü gibi yakıt pilinin çıkış akımı değiştikçe akışı düzenleyen kontrol birimi rampa fonksiyonuyla orantılı olarak hidrojen akışını arttırmaktadır.

Bu yakıt pilinin, nominal yakıt akış oranı olan 50 lt/dk'lık bir akışla beslendiği zaman aralığında pile gelen hidrojenin % 100'ünün kullanıldığı ve bu aralıkta yakıt pilinin, karakteristik verim değeri olan % 55 civarında çalıştığı, Şekil 6.11'den görülmektedir. Ancak akış oranı arttırıldığında, hidrojenin anma akış oranından uzaklaşıldığı için pil

verimi düşmektedir. Gelen fazla yakıt, hidrojenin kullanabileceği anma değerin üstünde olduğu için yakıt pili gelen hidrojenin ancak yarısına yakınına kullanmakta ve kullanılmayan yakıt yığını terk etmektedir. Çünkü yakıt pili hücresinin anot ve katodundaki katalizör yüzeyler, bu kadar çok yakıtı reaksiyona sokabilecek büyüklükte ve özellikte tasarlanmamıştır.

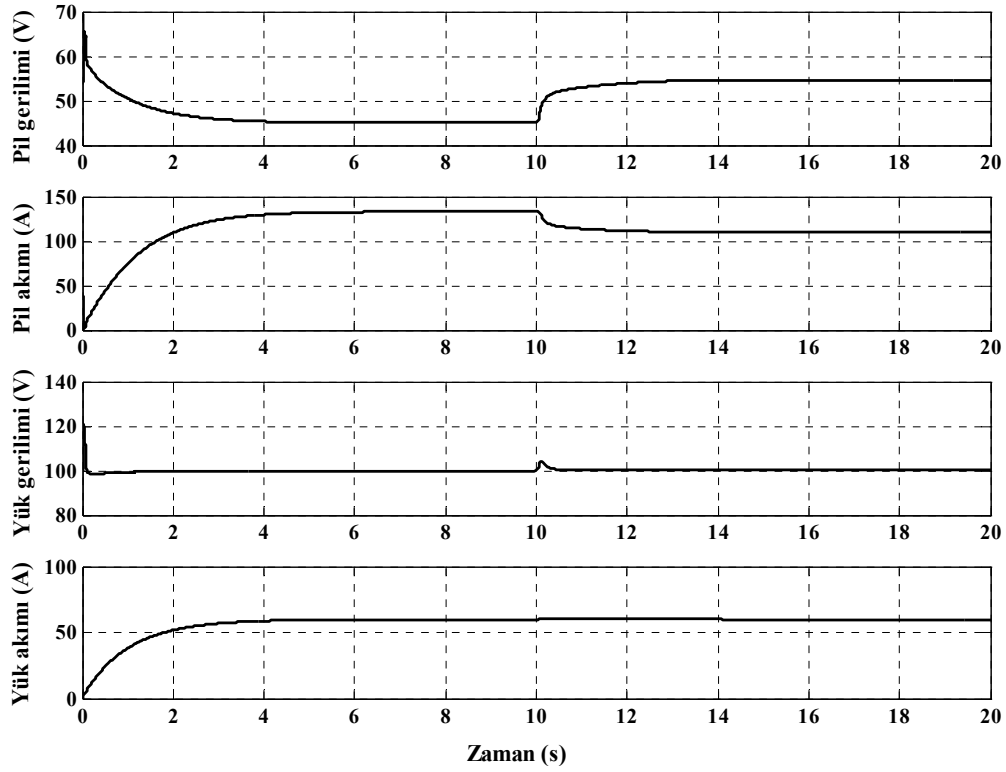


Şekil 6.10 Yakıt pilinin hidrojen akışı-zaman grafiği



Şekil 6.11 Yakıt pilinde hidrojen tüketimi ve verim

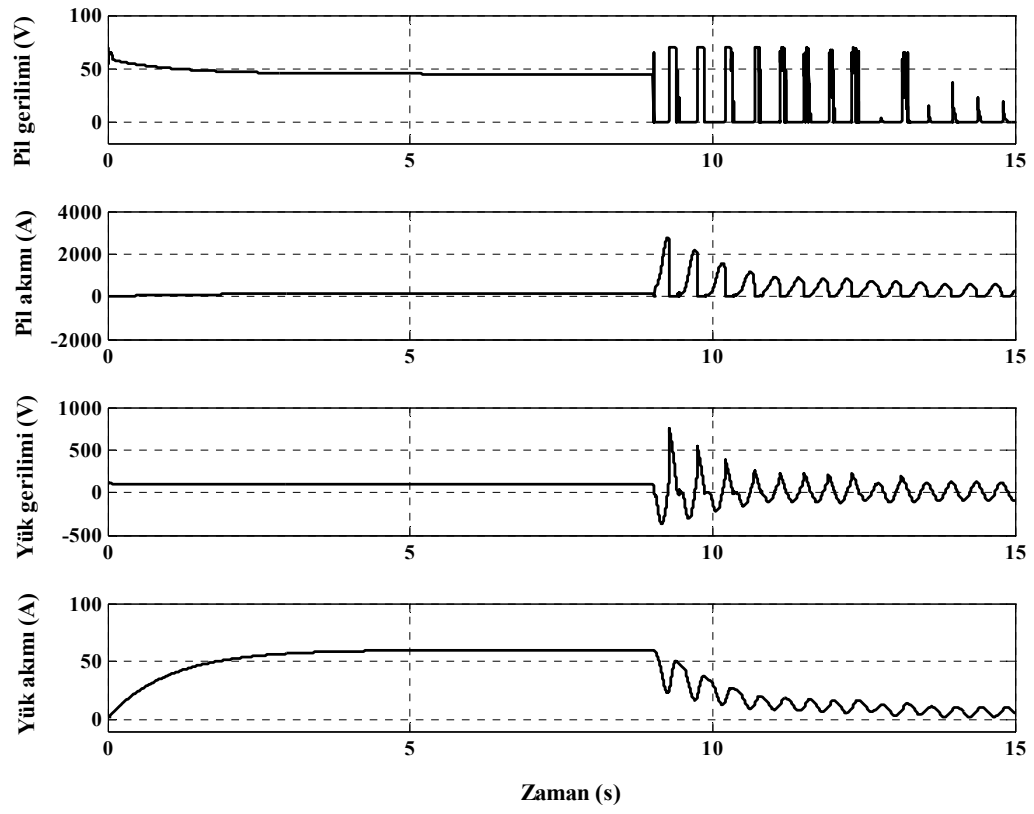
Şekil 6.12, yakıt pili üzerindeki akım ve gerilim değişimi ile yük üzerindeki gerilim ve akım değişimlerini aynı zaman aralığı için ortak bir eksen de göstermektedir. Yakıt pili 0-10 saniye arasında anma değerlerinde (gerilim 45 V, akım 133 A) çalışırken sabit olan



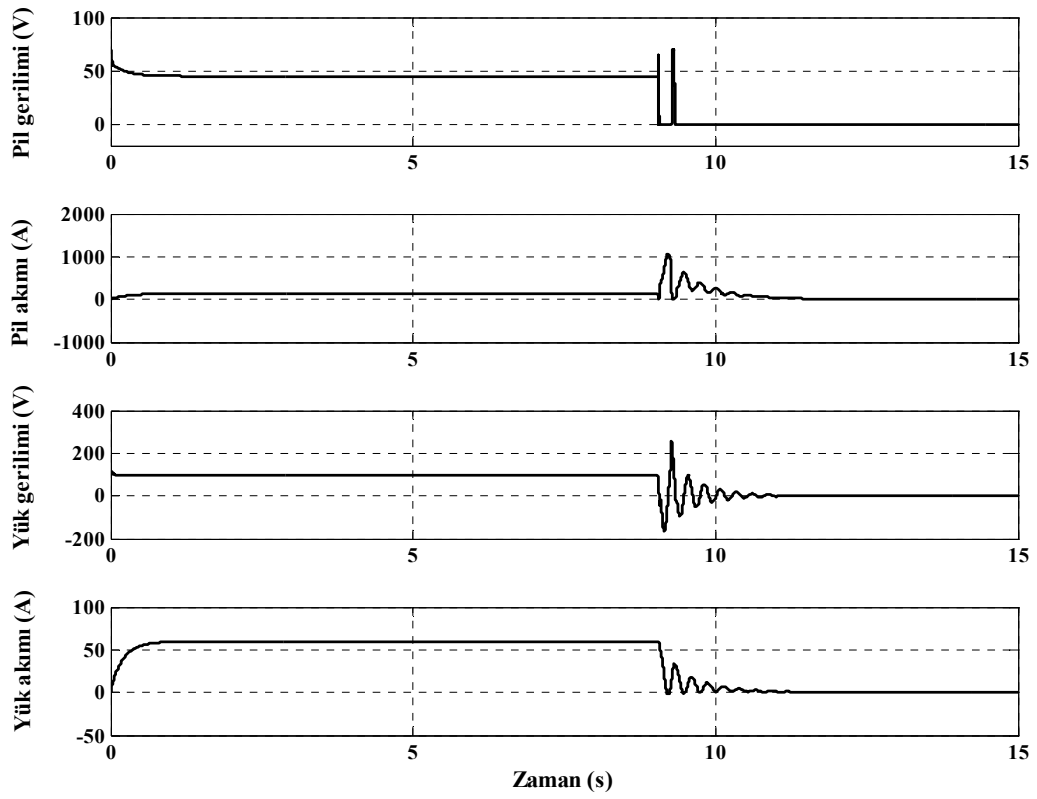
Şekil 6.12 Yakıt pili ve yük üzerindeki gerilim ve akımların değişimi

hidrojen akışının artmasıyla birlikte yakıt pilinin gerilimi de artar. Yükün değerinde bir değişme olmadığından, geçiş anı haricinde yük üzerindeki gerilim ve akımda herhangi bir değişim gözlenmez.

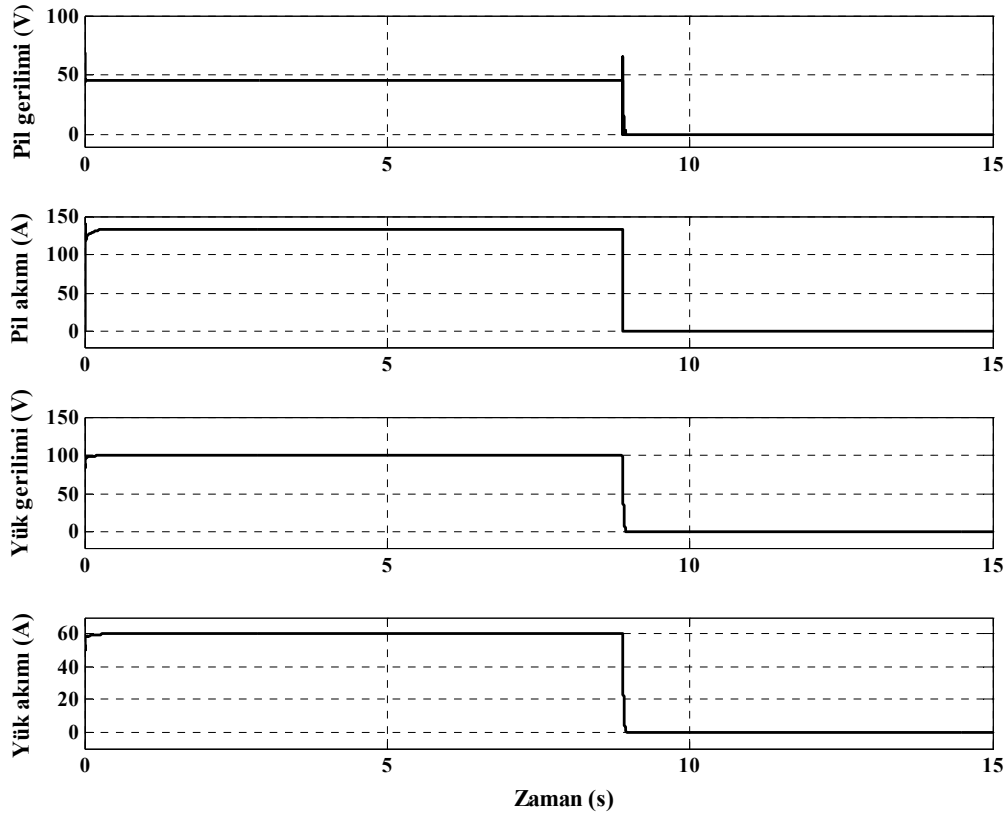
Şekil 6.13'te depolama ve elektrolizer birimleri olmayan akım kontrollü yakıt pili sisteminin farklı yük değerleri için yakıt pili gerilimi ve akımı ile yük gerilimi ve akımının zaman göre değişimleri verilmiştir. Kullanılan modelin içerdiği R-L yükündeki indüktansın yakıt pilinin çıkış akım ve gerilimine etkisini göstermek için $L=1.67-0.33$ ve 0 henry alınarak bu değişimler elde edilmiştir. Şekil 6.13(a) ile verilen grafik $R=1.67$ ohm ve $L=1.67$ henry olan seri bağlı bir R-L yükünü besleyen akım kontrollü yakıt pili modeli için akım ve gerilim değişimlerini göstermektedir. Aynı model için $L=0.33$ henry alınarak elde edilen akım ve gerilim değişimleri Şekil 6.13(b) ile verilmiştir. Şekil 6.14'te ise yine indüktansın etkisini görmek amacıyla $R=1.67$ ohm seçilirken bu defa $L=0$ henry seçilerek aşağıdaki grafiksel sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 6.13'te verilen grafiklerden görüldüğü üzere indüktif yükün devrede olduğu Şekil 6.13 a ve b'deki grafiklerde pile ve yüke ilişkin tüm gerilim ve akımlardaki değişimler belli bir zaman sabitiyle dalgalanma yaparak değişmektedir.



(a)



(b)



(c)

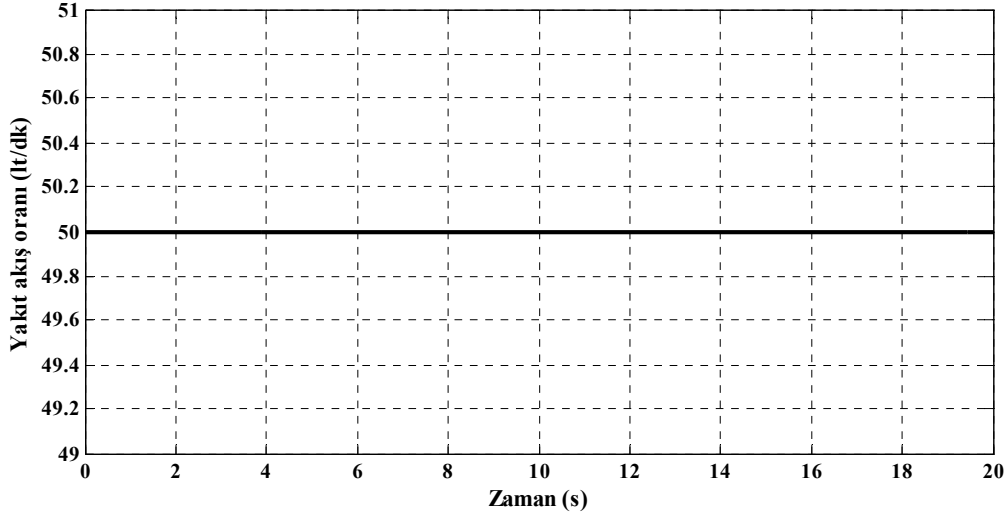
Şekil 6.13 Farklı yük değerlerinde, yakıt pili ve yük üzerindeki gerilim ve akımlar (a) $R=1.67 \, \Omega$, $L=1.67 \, H$, (b) $R=1.67 \, \Omega$, $L=3.34 \, H$, (c) $R=1.67 \, \Omega$, $L=0 \, H$

6.3.2. Depolama ve Elektrolizer Birimlerine Sahip Kontrolsüz Bir Sistemin Performansı

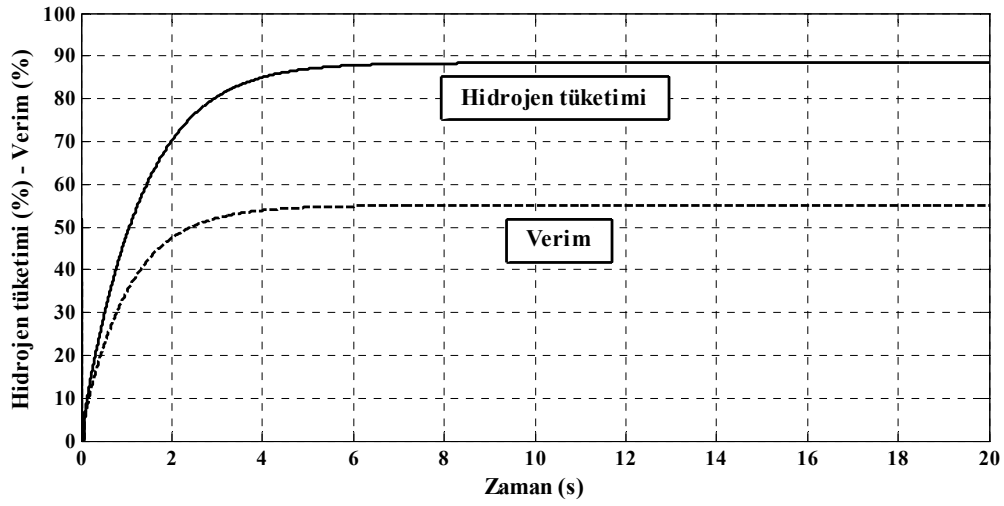
Simülasyonu yapılan bu sistem, Bölüm 6.3.1’de tanıtılan sistemden farklı olarak yakıt pilinin ihtiyacı olan hidrojen gazını bir elektrolizer vasıtasıyla sağlar ve ayrıca yakıt piline gidecek hidrojen öncelikle modellenışı itibariyle istenildiğı kadar büyütülebilen bir hidrojen deposunda biriktirilir. Böylece yakıt piline gidecek hidrojen yakıtı bu depodan temin edilir. Elektrolizerin hidrojen üretebilmesi için gerekli elektrik enerjisi, güneş pillerinden oluşan bir sistemden sağlanmaktadır.

Bu sistemin bir başka farkı ise yakıt piline gönderilen hidrojen gazı akışı, yakıt pili çıkış akımına göre değişmemektedir. Akım-akış ilişkisini sağlayan bir kontrol yapısı bulunmamakta ve yakıt pili, karakteristiğinde yazılı olan nominal hidrojen akışıyla (50 lt/dk) sabit olarak beslenmektedir. Yakıt pilinin anma hidrojen akışı oranıyla sabit bir

şekilde beslendiği Şekil 6.14'ten görülmektedir. Şekil 6.15'de bu sabit yakıt girişine karşılık yakıt pilindeki hidrojen tüketimi ve verimin değişimi gösterilmiştir.

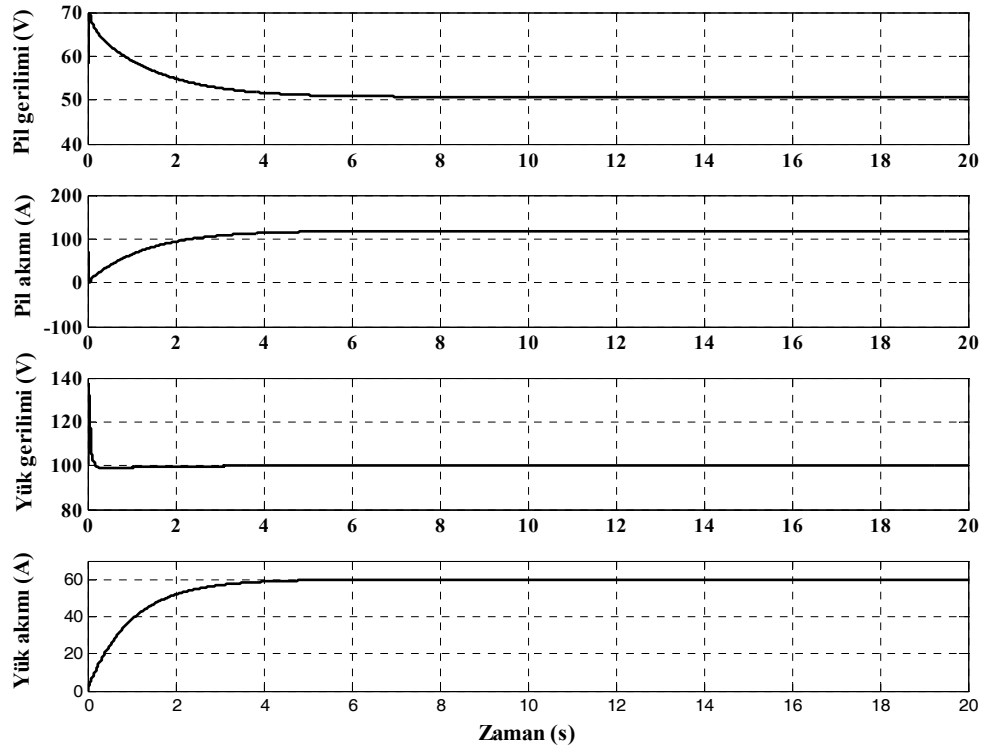


Şekil 6.14 Yakıt pilinin hidrojen akışı-zaman grafiği (kontROLSÜZ)

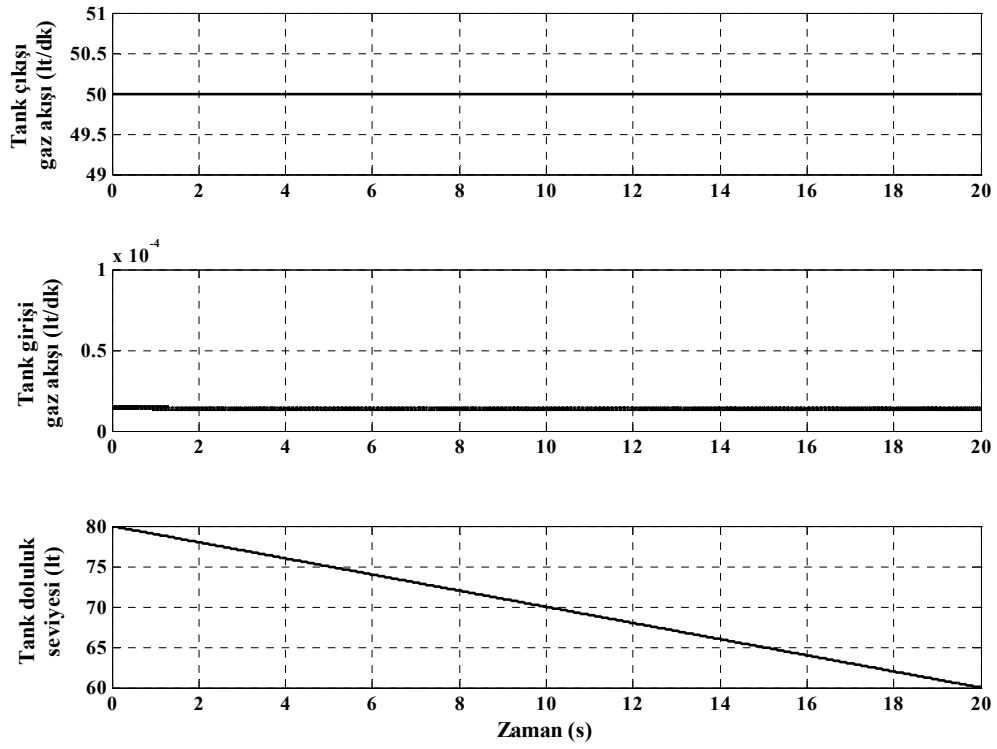


Şekil 6.15 Yakıt pilinde hidrojen tüketimi ve verim (kontROLSÜZ)

Şekil 6.16'da ise, yakıt pili çıkışında ve yük üzerindeki gerilim ve akımların değişimi verilmiştir. Şekil 6.17'de, tanktan sabit olarak çekilen H_2 gazı ve elektrolizden tanka gönderilen H_2 gazı beslemesine karşılık tank içerisinde gazın nasıl değiştiği gösterilmektedir.



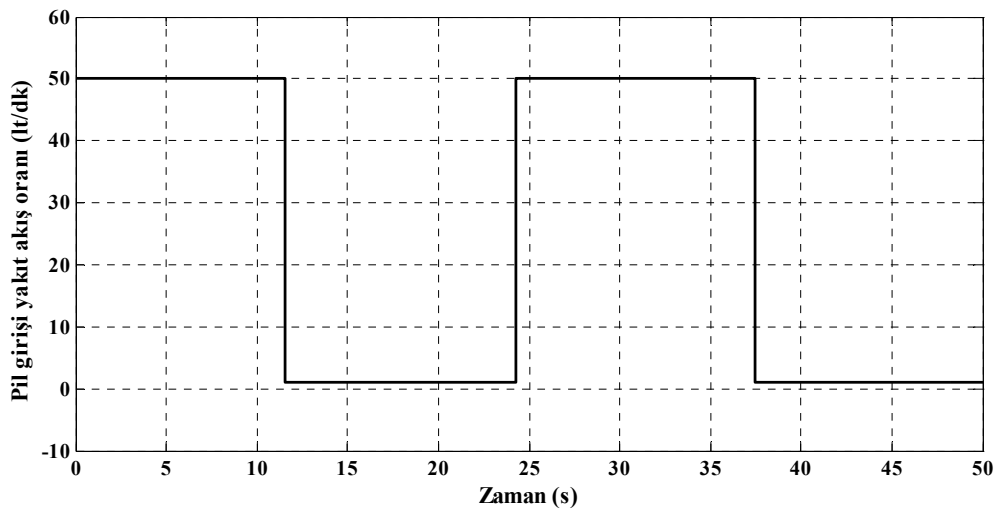
Şekil 6.16 Yakıt pili ve yük üzerindeki gerilim ve akımların değişimi (kontrolsüz)



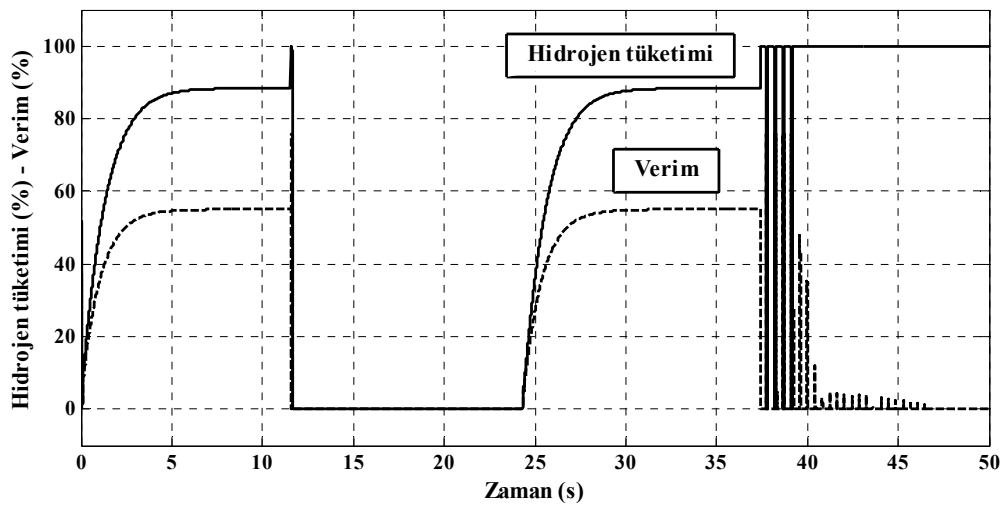
Şekil 6.17 Hidrojen tankına giren ve çıkan gaz akışları ile tank seviyesi değişimleri (kontrolsüz)

Sistem normal çalışırken yük anahtarının herhangi bir nedenle açması (12. saniye) ve depodaki hidrojenin bir minimum değerin altına düşmesi nedeniyle yakıt pili girişine hidrojenin kesilmesi (37. saniye) durumları Şekil 6.18’de verilmiştir. Bu kesinti durumlarında, sistemin hidrojen tüketimi ve verim değişimi Şekil 6.19’da görülmektedir.

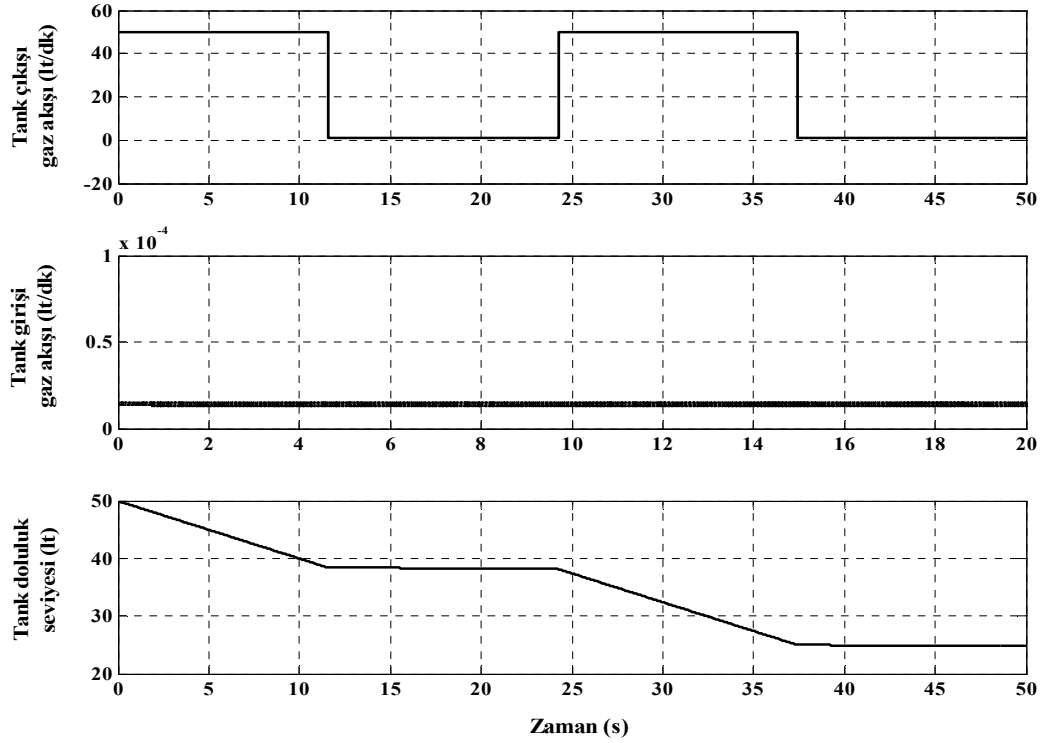
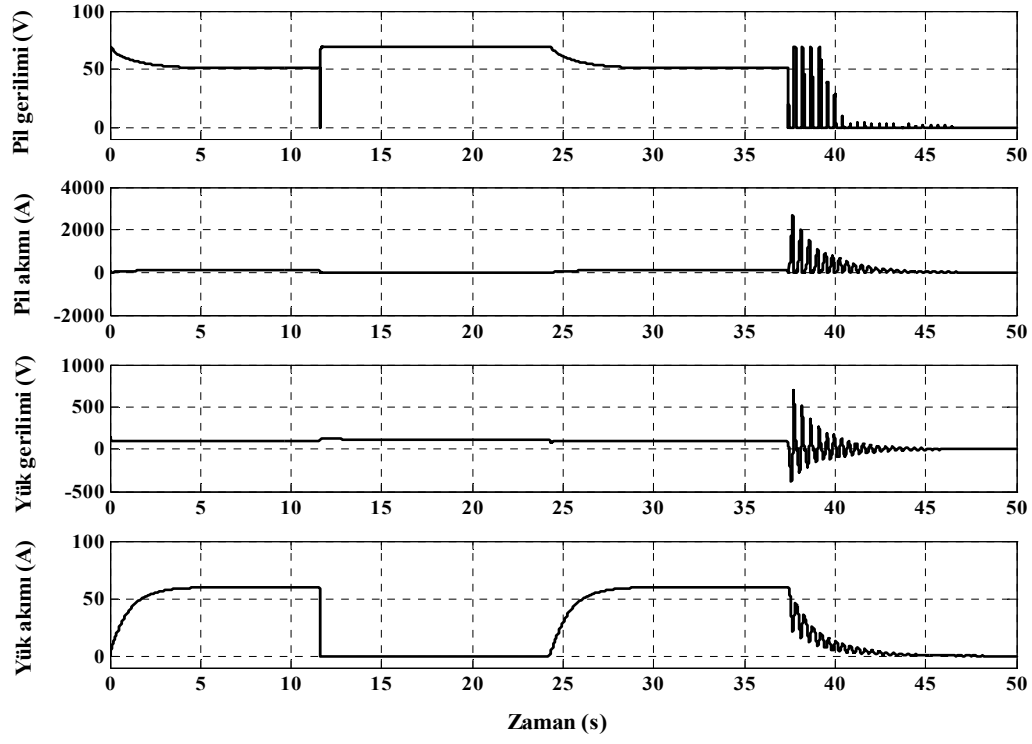
Burada sistem kontrolsüz olduğu için hidrojen tüketimi ve verimin maksimum seviyede olmadığı Şekil 6.19’da görülmektedir. Ayrıca 37. saniyede hidrojen beslemesi kesildiğinde yük devreden çıkarılmadığı için Şekil 6.20’de görüldüğü gibi akım ve gerilim değerleri osilasyonlar ile sıfıra gitmektedir.



Şekil 6.18 Kesinti durumlarında yakıt pilinin hidrojen akışı-zaman grafiği (kontrolsüz)

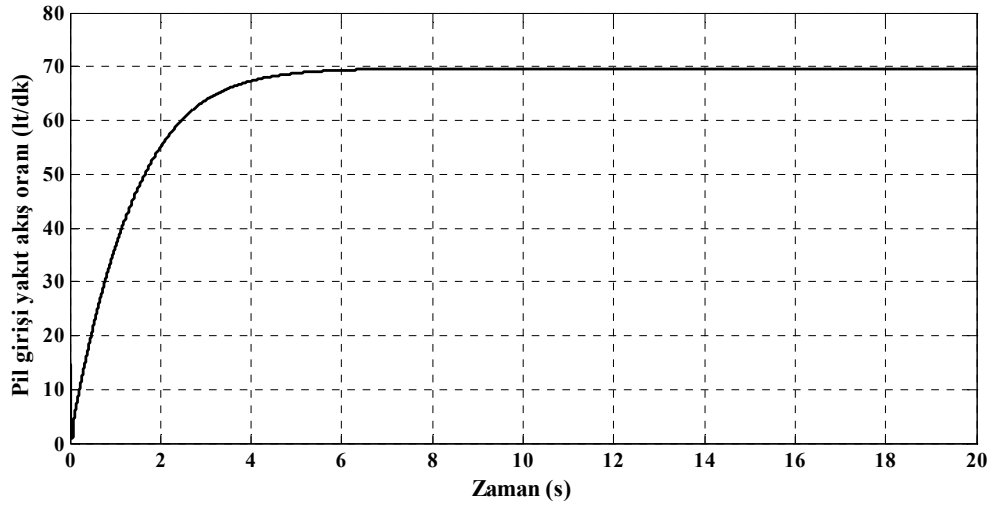


Şekil 6.19 Yükün devreden çıkması durumunda hidrojen tüketimi ve verim (kontrolsüz)

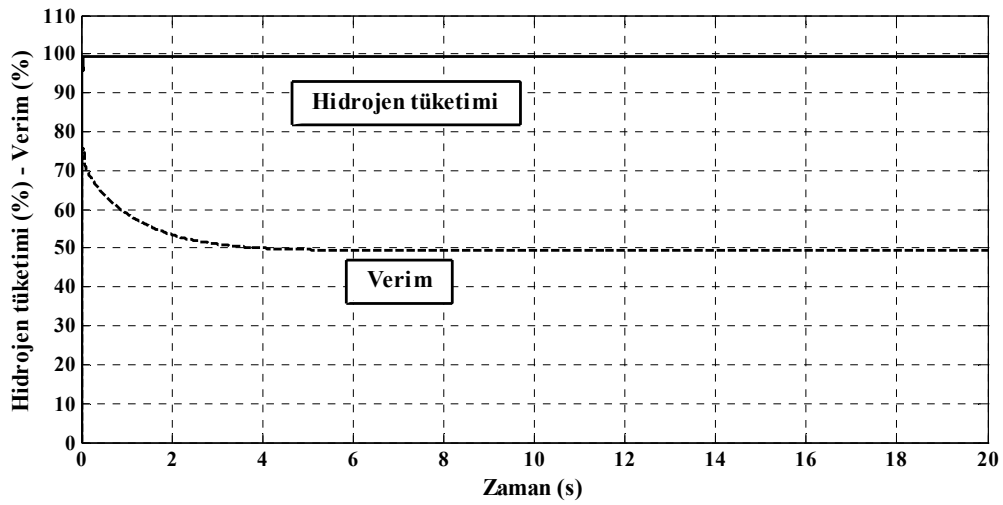


6.3.3. Depolama ve Elektrolizer Birimlerine Sahip Kontrollü Bir Sistemin Performansı (% 80 yüklü)

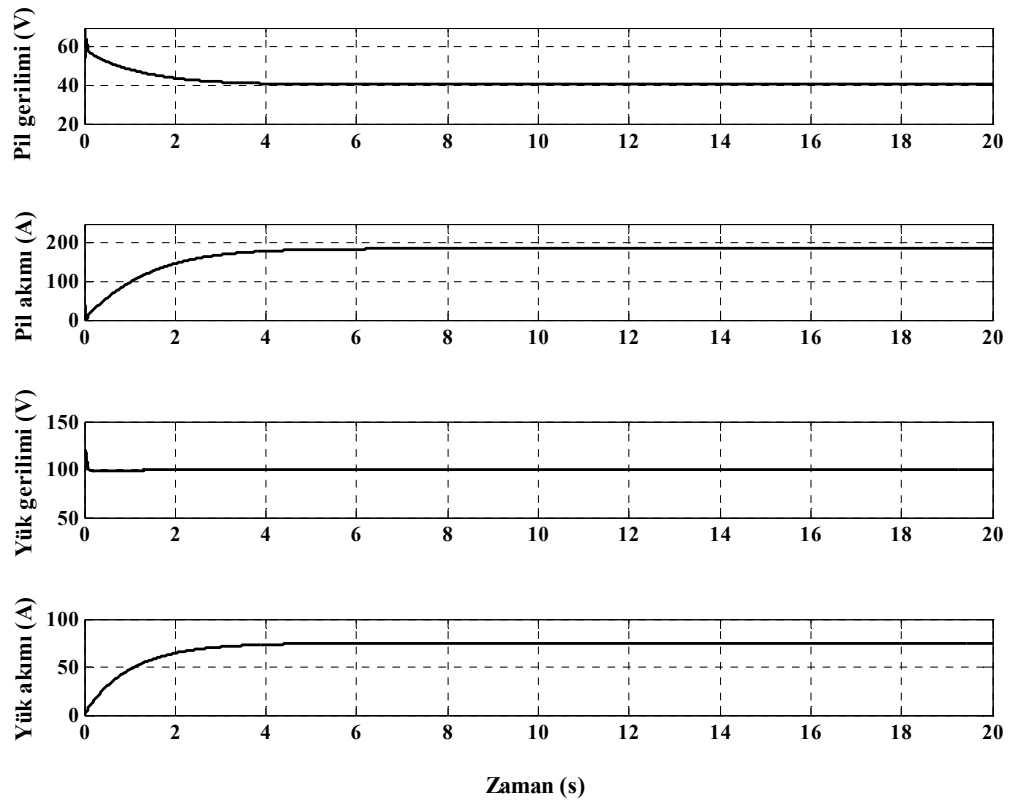
Yükün anma yükünden %20 oranda küçük olması halinde, hidrojen akış oranının değişimi Şekil 6.22’de görülmektedir. Şekil 6.23’te, sistemdeki yakıt pili çıkış akımına göre hidrojen akış kontrolü yapıldığından, yakıt pilinin % 100 kullanacağı ölçüde hidrojen akışı sağlanmaktadır. Yakıt pili kendisine gelen bu anma hidrojen akışına karşılık olarak anma verimi olan % 55 civarında çalışmaktadır. Şekil 6.24’de yakıt pili çıkış gerilimi ve akımı ile yükün üzerindeki gerilim ve akım değişimleri, Şekil 6.25’te ise tankın hidrojen seviyesi değişimleri verilmiştir.



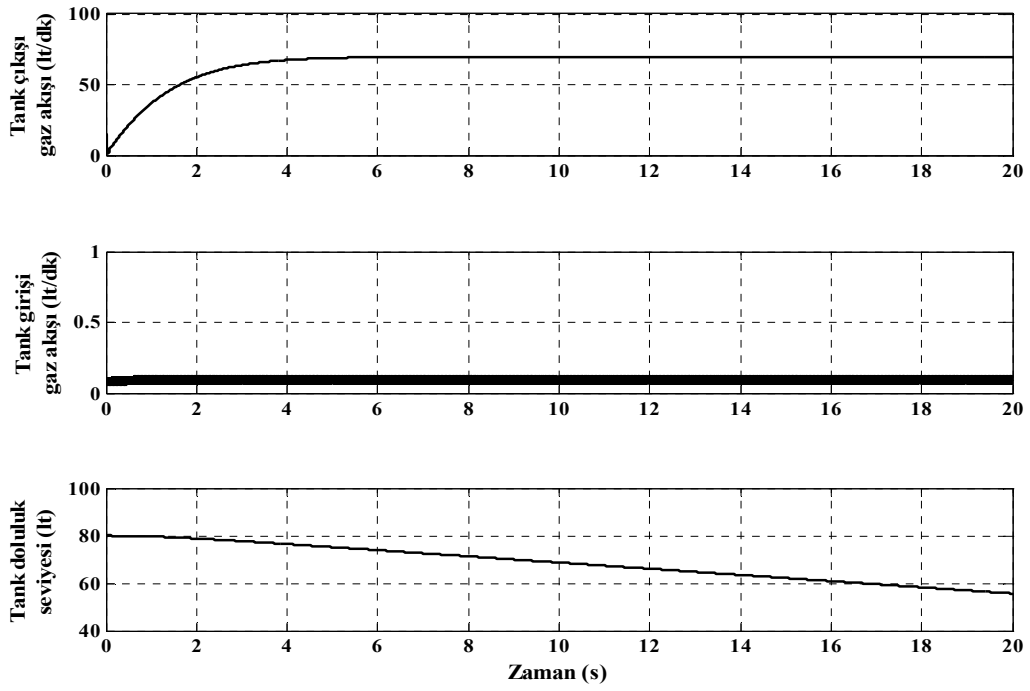
Şekil 6.22 Yakıt pilinin hidrojen akışı-zaman grafiği (kontrollü)



Şekil 6.23 Yakıt pilinde hidrojen tüketimi ve verim (kontrollü)

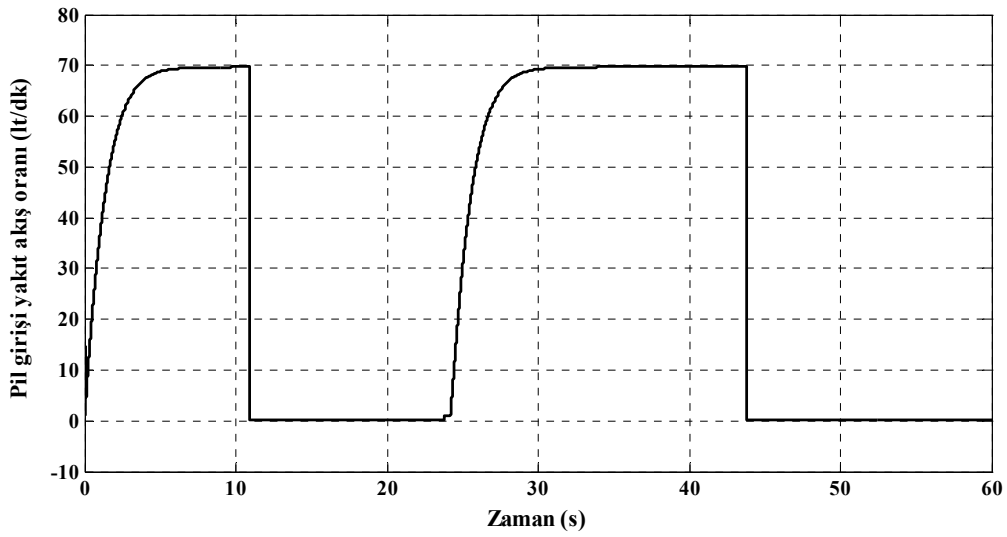


Şekil 6.24 Yakıt pili ve yük üzerindeki gerilim ve akımlar (kontrollü)

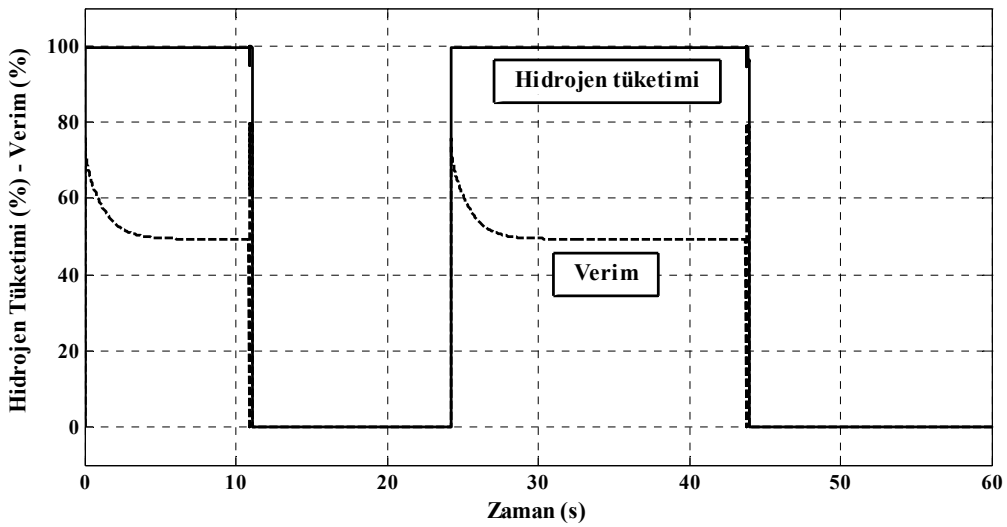


Şekil 6.25 Hidrojen tankına giren ve çıkan gaz akışları ve tank seviyesi değişimleri (kontrollü)

Sistemde yükün devreden çıkarılması ve devreye alınması durumları ile yakıt tankındaki hidrojen seviyesinin bir minimum değerin altına düşmesinden dolayı yakıt piline hidrojen beslemesinin kesilmesi durumunda elde edilen grafikler Şekil 6.26-6.29’da görülmektedir. Ayrıca simülasyonda gerçekleştirilen kontrol yardımıyla; yükün devreden çıkması halinde, aynı anda hidrojen beslemesinin de kesilmesine benzer şekilde, hidrojen beslemesi kesildiğinde ise yükün devreden çıkarılması yoluyla yakıt piline zarar verebilecek olan indüktif etkiler ortadan kaldırılmaktadır.



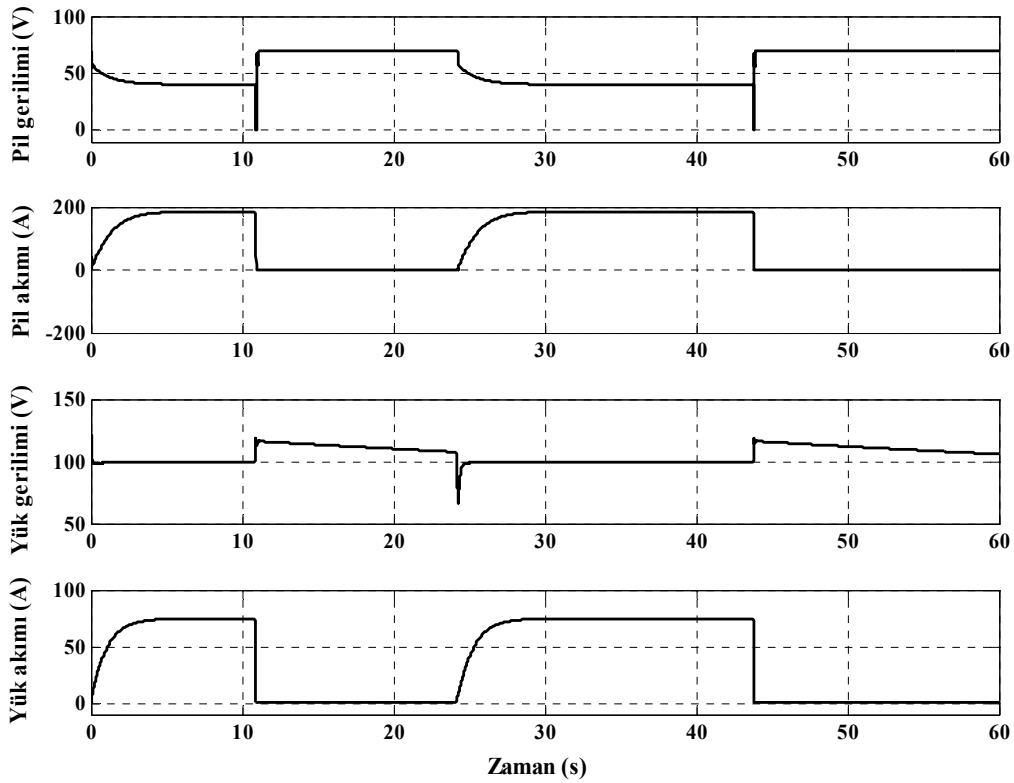
Şekil 6.26 Sistemdeki kesinti durumlarında yakıt pilinin hidrojen akışı-zaman grafiği (kontrollü)



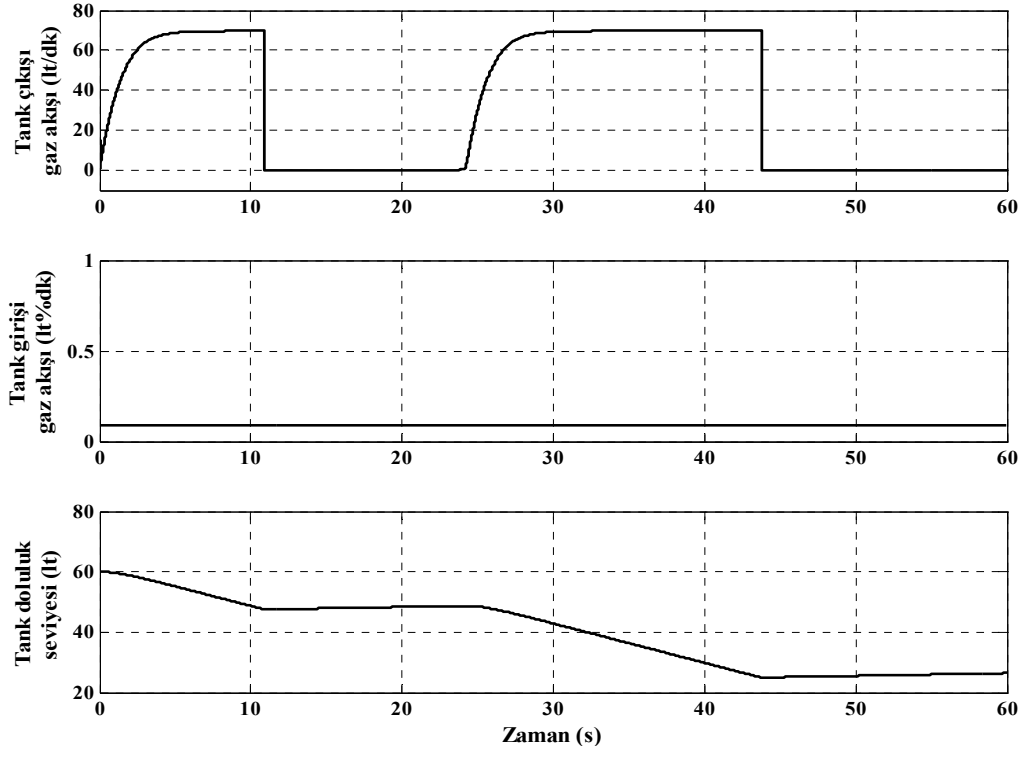
Şekil 6.27 Sistemdeki kesinti durumlarında hidrojen tüketimi ve verim (kontrollü)

Bu koşullar altından elde edilen simülasyon sonuçlarına bakıldığında, Şekil 6.28'den yükün indüktif etkilerinin kaybolduğu görülmektedir. Ancak normal şartlar altında bir indüktans üzerindeki akım aniden sıfır olamayacağı göz önüne alındığında, simülasyonlarda kullanılan ideal anahtar nedeniyle bu etkinin görülmediği anlaşılmaktadır. Pratikte, yüklerin çoğunlukla endüktif özellikli olduğu dikkate alındığında, yük indüktansının devrenin açılması esnasında ters gerilim indüklemeye yoluyla ideal olmayan anahtar uçlarında ark'lara neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, devre açmalarında, indüktansta depolanan enerjiyi deşarj etmek üzere boşluk diyotu gibi ilave önlemler almak gerekir.

Şekil 6.29, bu durumlara ilişkin olarak yakıt tankındaki hidrojen seviyesini göstermektedir. Yakıt pili devreye alındığında tank çıkışından aynı oranda hidrojen alındığı, buna karşılık elektrolizlerden tanka doğru sürekli ve sabit büyüklükte bir hidrojen girişi olduğu, tankın içindeki azalmanın yakıt pilinin kullanılmasıyla orantılı olarak değiştiği ve yakıt pilinin beslemesi kesildiğinde tank içeriğinin elektrolizden gelen hidrojen den dolayı küçük oranda arttığı, grafikten açıkça görülmektedir.



Şekil 6.28 Sistemdeki kesinti durumlarında yakıt pili ve yük üzerindeki gerilim ve akımlar (kontrollü)



Şekil 6.29 Sistemdeki kesinti durumlarında hidrojen tankına giren ve çıkan gaz akışları ve tank seviyesi değişimleri (kontrollü)

7. SONUÇ

Literatürde, geleceğin enerji problemlerine köklü çözüm getirebilecek en ümit vaat eden teknolojinin, hidrojen enerjisi ve yakıt pili teknolojisi olduğu belirtilmektedir.

Gelecek için 2030 yılına kadar yapılan enerji projeksiyonlarında hidrojen enerjisinden bahsedilmemekte, fakat yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımında önemli gelişmelerin yaşanacağı kaydedilmektedir. Birçok bilim adamı hidrojen ekonomisine tamamen geçişin 2050'den sonra gerçekleşeceğini, ancak bu tarihin dünyanın geleceği açısından geç kalınmış bir tarih olacağını vurgulamaktadır.

Tüm bu gelişmeler ışığında mevcut bor rezervleri ve Karadeniz tabanındaki zengin hidrojen kaynakları ve zengin su kaynaklarına sahip, doğulu ve batılı ülkeler arasında bir enerji köprüsü görevini üstlenen ülkemiz, enerji alanında yaşanan her türlü gelişmeyi yakından takip etmelidir. Hidrojen enerjisi ve yakıt pili teknolojisi de üzerinde hassasiyetle durulması gereken öncelikli alanlardan biridir.

Bu çalışmada; yakıt pili teknolojisi yakından incelenmiş ve mevcut enerji sistemlerine göre üstünlükleri ve uygulanabilirliği, tasarlanıp modellenen sistemlerle ortaya konulmuştur. Bu amaçla, yakıt pili ve fotovoltaiik güneş pili sistemleri ile hidrojenin üretildiği elektroliz sistemi ve depolamaya ilişkin kompresör-tank alt sistemleri tasarlanmış ve bu sistemler Matlab/SIMULINK'de modellenerek, yük altındaki performansları incelenmiştir.

Sistemlerin Matlab modeli üzerinde uygun geçişler sağlayacak düzenlemeler yapılmış ve tasarlanan simülasyonlar, Matlab'ın kendi yakıt pili simülasyonu ile aynı şartlar altında çalıştırılarak, sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada gerçekleştirilen sistem, Matlab'ın kendi simülasyonundaki şartları göz önüne almakla birlikte, ek olarak elektrolizer ve tank modellerini de içeren daha kapsamlı bir modeldir. Gerçekleştirilen sistemde, yakıt pilinin çıkış akımına karşılık gelen uygun hidrojen akışı hesaplanmış ve hidrojen tankından yakıt piline gönderilecek hidrojenin akış miktarı artırılıp azaltılarak istenen kontroller sağlanmıştır.

Ayrıca bu çalışmada, sistemin kesintiye uğrayabileceği şartlar da dikkate alınmıştır. Yükün herhangi bir nedenle devreden çıkması veya hidrojen deposundaki yakıtın minimum seviyenin altına düşmesi durumları için sisteme gerekli kontroller eklenmiştir. Böylece sistemin kesintiye gitmesi koşullarında da sistemin performansı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Veziroğlu T.N., Noyan Ö.F.**, 21. yüzyılın enerjisi: Hidrojen enerji sistemi
- [2] **Bentor Y.**, 2003. Hydrogen, Hydrogen at chemical elements www.chemicalelements.com, 12 Aralık 2009
- [3] **Veziroğlu T.N., Barbir F.**, 1998, Hydrogen energy technologies, UNIDO, United Nations Industrial Development Organization, Vienna, Austria
- [4] **Hoogers G**, 2003, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press.
- [5] **Ültanır M. Ö.**, 1998, 21. yüzyıla girerken Türkiye'nin enerji stratejisinin değerlendirmesi, İstanbul, Yayın No: TÜSİAD-T/98 12/239, ISBN: 975-7249-59-9
- [6] **Ültanır M. Ö.**, 1997 Temiz enerji olarak hidrojen yakıtı ve teknolojisi, Türkiye 7. enerji kongresi yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları, Cilt III, s. 193-209.
- [7] **Veziroğlu T.N.**, Hydrogen energy system: Permanent solution to climate change, Clean Energy Research Institute, University of Miami
- [8] **Drnevich R.**, Mayıs 2003, Praxair, Hydrogen delivery liquefaction & compression, strategic initiatives for hydrogen delivery workshop, New York
- [9] **Safgönül B., Ergeneman, M., Arslan, H. E. ve Soruşbay, C.**, 1995, İçten yanmalı motorlar. İ.T.Ü Makine Fakültesi Otomotiv A.B.D, İstanbul, 55 s.
- [10] **Dickson E.M.**, Şubat 1976, The Hydrogen Economy, Standford Research Inst., Merlo Park, California
- [11] **Gregory D.P.**, 1972, A hydrogen energy system, Institute of Gas Technology, USA,
- [12] **Muhtesipoğlu**, 2002, Elektrik Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi, Eylül 2002 Bülteni
- [13] **Hurley P.**, 2005, Build Your Own Fuel Cells, Wheelock Mountain Publications
- [14] **İnternet**, www.fuelcellstore.com ,10 Ağustos 2009,
- [15] **Denizli İ.**, 2005, Yakıt pilleri ve taşıtlardaki uygulamaları, *Yüksek Lisans Tezi*, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **Larminie J., Dicks A.**, Ocak 2003, Fuel cell systems explained, Second Edition John Wiley & Sons, Ltd.

- [17] **Şenol İ.O.**, 2001, Polimer elektrolit membran yakıt hücresi için Dowex reçinesinin ve H-ZSM5 zeolitinin elektrolit olarak denenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 31-43
- [18] **Sarıdemir S.**, 2003, Gelecekte taşıtlarda yaygın olarak kullanılması düşünülen PEM yakıt pilleri için membran geliştirilmesi ve denenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 26-54
- [19] **Akbulut B.**, 2007, Yakıt pilli hibrit santraller, Fırat Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, *Y. Lisans Tezi*, Elazığ
- [20] **Kordesch K., Simader G.**, 1996, Fuel cells and their applications, handbook of batteries and fuel cells, VCH Press, USA, 38-106
- [21] **Lanz A.**, 2001, Hydrogen Fuel Cell Engines, College of Desert, Palm Desert.
- [22] **Thampan T., Malhotra S., Zhang J. ve Datta R.**, 2001, PEM fuel cell as a membrane reactor, *Catalysis Today*, 67(1-3):15-32.
- [23] **Bulut Ş.**, 2007, Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pillerinde kullanılabilecek bir gaz difüzyon plakasının geliştirilmesi, Gazi Üniv. Fen Bil. Ens., *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara
- [24] **Türkmen Ü.**, 2006, Değişik elektrotların (Fe, Fe/Ni, Fe/Ni-Zn, Fe/Ni-Al)hidrojen gazı eldesine etkilerinin araştırılması, Çukurova Üniv. Fen Bil. Ens., *Yüksek lisans Tezi*, Adana
- [25] **Suzuki T., Murata H.**, 2004, Analysis of the Catalyst Layer of Polimer Electrolyte Fuel Cells, *R&D Review of Toyota CRDL*, 39: 35
- [26] **Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U.**, 2001, Fuel cells, Vol. 1. Issue, p.5-39
- [27] **Gasteiger H. A., Panels J. E., Yan S. G.**, 2004, *Journal of power sources* 127 -162
- [28] **Gasteiger H. A., Kocha S. S., Sompalli B., Wagner F. T.**, 2005, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (1-2), 9-35.
- [29] **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.
- [30] **Mennola T.**, 2000, Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Master Thesis*, University of Helsinki, Finlandiya
- [31] **Aydın M.**, Ocak 2007, PEM Yakıt pilinin iki boyutlu modellenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, Enerji bilim ve Teknoloji Programı, *Yüksek lisans Tezi*, İstanbul

- [32] **Dünder F.**, 2006, PEM tipi Yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerde farklı karbon desteği kullanılarak yüzey alanının artırılması ve kinetik özelliklerinin geliştirilmesi, T.C. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilimdalı, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze
- [33] **Krewitt W.**, Eylül 2005, Fuel cell technologies and hydrogen production/distribution options, DLR Institute of technical thermodynamics system analysis and Technology assesment, Final Report
- [34] **İnternet**, 2009, www.hidronerji.com
- [35] **Almogren, S., Veziroğlu N.**, 2004, Solar-hydrogen Energy System for Saudi Arabia, International Journal of Hydrogen Energy, 29:1181-1190.
- [36] **Bilgen, E.**, 2004, Domestic hydrogen production using renewable energy, Solar Energy, 77, 47-55
- [37] **Kaşhan Ö.**, 2007, Solar-fotovoltaik sistemlerden hidrojen üretimi ve ekonomik etüdü, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., *Y.lisans Tezi*, İstanbul
- [38] **Gekas, V., Tsoutsos, T., Marketaki, K.**, 2003, technical and economical evaluation of solar thermal power generation, Renewable Energy, 28:873-886.
- [39] **Apolinario, F. R., Camargo J. C., Da Silva E. P., Ferreira P. F. P., Marin Neto A. J., Pinto C. S.**, 2003, Analysis of hydrogen production from combined photovoltaics, wind energy and secondary hydroelectricity supply in Brazil, Solar Energy 78, 670-677.
- [40] **Yeşilata B.**, Şubat 2009, Stratejik amaçlı enerji temini için fotovoltaik ve yakıt pili birleşik sisteminden yararlanılması, 1. Türkiye Hidrojen Günleri, UNIDO-ICHET, İstanbul
- [41] **Öztürk H.K., Yılancı A., Atalay O., Dinçer İ.**, 2007, A preliminary assesment of A 5 kWp solar hydrogen system in Denizli, Turkey, Proceedings of 3 International Energy, Exergy and Environmet Symposium
- [42] **Dincer, I.**, 2002, Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems, International Journal of Hydrogen Energy Vol.27, pp.265-285
- [43] **Sadiq, M. A., Shahad, H. A.**, 2000, Improvement of performance and reduction of pollutant emission of a four stroke spark ignition engine fuelled with hydrogengasoline fuel mixture., Energy Conversion and Management, Vol.41, pp.77-91
- [44] **Sheipak, A. ve Kabalkin, V. N.**, Adaptation of truck to gasoline-hydrogen fuel, Hydrogen Energy Progress VII. Hawaii, pp. 1355-1363.

- [45] **Momirlan, M., Veziroğlu, T.N.**, 2002, Current Status of Hydrogen Energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews Vol.6, pp.141-179.
- [46] **Lipovetsky, V.**, 2003, International Journal of Hydrogen Energy 28 pp. 377-379
- [47] **O'Hayre, R., Cha, S., W., Colella, W. ve Prinz, F. B.**, 2006, Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Sons, New Jersey.
- [48] **Barbir F.**, 2005, PEM Fuel Cells : Theory and Practice, Elsevier

ÖZGEÇMİŞ

İsmail Hakan DAĞHAN

Doğum Tarihi: 25.09.1980

Doğum Yeri: ELAZIĞ

Öğrenim Durumu:

İlköğrenim: Elazığ Atatürk İlkokulu-Elazığ Mezre Ortaokulu (1986–1994)

Lise: Elazığ Mehmet Akif Ersoy Lisesi Y.D.A. (1994–1998)

Lisans: Fırat Üniversitesi Mühendislik Fak. Elektrik-Elektronik Müh.Böl. (1999–2005)

Y. Lisans: Fırat Üniversitesi Mühendislik Fak. Elektrik-Elektronik Müh. Böl. (2006–...)

İş Tecrübesi: TEİAŞ Güneydoğu Anadolu Yük Tevzi İşletme Müdürlüğü (2007–...)