



T.C.  
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN KOMPRESÖRÜNÜN PERFORMANSINA ETKİ EDEN  
PARAMETRELERİN DENEYSEL İNCELENMESİ

MAHMUT CANER ACAR

Ağustos 2012



T.C.  
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN KOMPRESÖRÜNÜN PERFORMANSINA ETKİ EDEN  
PARAMETRELERİN DENEYSEL İNCELENMESİ

MAHMUT CANER ACAR

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Mahmut D. MAT

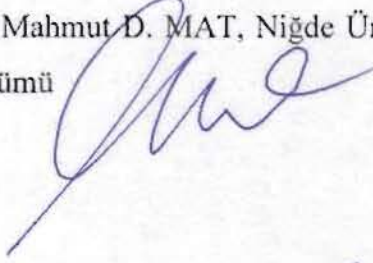
Ağustos 2012

**Mahmut Caner ACAR** tarafından **Prof. Dr. Mahmut D. MAT** danışmanlığında hazırlanan “**Elektrokimyasal Hidrojen Kompresörünün Performansına Etki Eden Parametrelerin Deneysel İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Tankut YALÇINÖZ, Melikşah Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü



Üye : Prof. Dr. Mahmut D. MAT, Niğde Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü



Üye : Doç. Dr. Yüksel KAPLAN, Niğde Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü



**ONAY:**

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından .../.../20... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun .../.../20... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

**Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA**  
**MÜDÜR**

## ÖZET

### ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN KOMPRESÖRÜNÜN (EHK) PERFORMANSINA ETKİ EDEN PARAMETRELERİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

ACAR, Mahmut Caner  
Niğde Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mahmut D. MAT

Ağustos 2012, 45 sayfa

Tez kapsamında, hidrojen gazını mekanik kompresörlere ihtiyaç duymadan yüksek basınçlara çıkarabilen, sessiz ve gürültüsüz çalışan ve yüksek saflık değerlerinde hidrojen gazının elde edilebilmesine olanak sağlayan tek hücreli bir elektrokimyasal hidrojen kompresörü (EHK) geliştirilmiş ve performansa etki eden parametreler deneysel olarak incelenmiştir. Deneyleerin daha kontrollü ve güvenli bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için EHK sistemine uyumlu özel bir elektronik kontrol ünitesi (data logger/kontrolör) ve yüksek basınç test istasyonu imal edilmiştir. EHK sisteminin performansına etki eden basınç, sıcaklık, hidrojen debisi, nemlilik ve akım yoğunluğu gibi parametreler deneysel olarak incelenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla hücre performansının arttığı gözlemlenirken debi değişiminin belirli bir değerden sonra performansa etki etmediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal Hidrojen Kompresörü (EHK), PEM (Proton Geçirgen Membran) Elektrolizör, Yüksek Basınç

## **SUMMARY**

### **INVESTIGATION OF OPERATING PARAMETERS EFFECTING ON THE PERFORMANCE OF ELECTROCHEMICAL HYDROGEN COMPRESSOR (EHC)**

ACAR, Mahmut Caner

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Professor Dr. Mahmut D. MAT

August 2012, 45 pages

An electrochemical hydrogen compressor which can compress hydrogen at high purity without needing a mechanical pump is developed and parameters affecting its performance are experimentally investigated. A fully electrochemically control experimental set up is developed to improve accuracy of measurement and processes control. Experiments are performed in a safe pressure chamber. The effects of operating pressure, temperature and humidity of incoming hydrogen on the performance are investigated. The operating temperature is found to be most effective on the performance while efficiency is found to be insensitive to mass flow rate.

Key Words: Electrochemical Hydrogen Compressor, PEM (Proton Exchange membrane) Electrolyser, High Pressure

## ÖNSÖZ

Fosil yakıt kaynaklarının azalması ve fosil yakıt kullanımının çevreye olan zararları son yıllarda hidrojen teknolojilerini ön plana çıkarmıştır. Bir yandan hidrojen ile çalışan araçlar geliştirilirken diğer yandan ekonomik ve çevreci hidrojen üretimi ve depolanması konusunda yoğun çalışmalar sürdürülmektedir.

Tez kapsamında, mekanik kompresörlere göre daha yüksek verimlerde çalışabilen ve yüksek saflık değerlerinde (%99,99) hidrojen eldesine imkan sağlayan bir elektrokimyasal hidrojen kompresörü (EHK) geliştirilmiş ve EHK'nın performansına etki eden parametreler (basınç, sıcaklık, debi, nemlilik, akım yoğunluğu) deneysel olarak incelenmiştir.

## **TEŐEKKÖR**

Tez çalıŐmalarım sırasında katkılarından dolayı değerli danıŐmanım Prof. Dr. Mahmut D. MAT'a, değerli hocalarım Doç. Dr. Yöksel Kaplan ve Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk Selamet'e, çalıŐmalarım sırasında özverili bir Şekilde alıŐan laboratuvar arkadaşlarım Adem iek ve Fatih Becerikli'ye, HYTEM (Hydrogen Technologies and Advanced Manufacturing Research Center) grubuna, maddi desteklerinden dolayı sanayi bakanlığına (SAN-TEZ Proje No: 00796.STZ.2011-1) ve Hidronerji Ltd. Őti.'ye teŐekkör ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
SUMMARY .....	iv
ÖNSÖZ.....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLERDİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLERDİZİN.....	x
FOTOĞRAF DİZİNİ.....	xi
KISALTMA VE SİMGELER.....	xii
BÖLÜM I GİRİŞ.....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Elektrokimyasal Hidrojen Kompresörünün Uygulama Alanları.....	3
1.3 Literatür Taraması .....	4
1.3.1 Elektrokimyasal hidrojen kompresörü ile ilgili patentler .....	4
1.3.2 EHK’da saflaştırma ve basınçlandırma işlemleri.....	5
BÖLÜM II TEORİK ESASLAR.....	11
2.1 Elektrokimyasal Hidrojen Kompresörünün Çalışma Prensibi .....	11
2.2 Hidrojen Basınçlandırma Yöntemleri .....	13
2.2.1 PEM elektrolizörler.....	14
2.2.2 Mekanik kompresörler .....	14
2.2.3 Elektrokimyasal hidrojen kompresörü (EHK) .....	14
2.3 Elektrokimyasal Hidrojen Kompresörünün Avantajları ve Çalışma Parametreleri .....	15
2.3.1 EHK’nın performansına etki eden parametreler ve karşılaşılan sorunlar .....	16
2.4 Elektrokimyasal Hidrojen Kompresörlerinde Verim .....	19
2.4.1 Akım verimi .....	19
2.5 EHK Hücre Bileşenleri.....	20
2.5.1 Membran elektrot grubu (MEG).....	20
2.5.2 Metal elek grubu ve bipolar plaka.....	21
2.5.3 Kalın gözenekli (porous) titanyum .....	23

2.5.4 Sızdırmazlık elemanı ve o-ring.....	24
2.5.5 Sıkıştırma plakası, yalıtkan malzeme ve son plaka.....	25
BÖLÜM III ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN KOMPRESÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ VE DENEYSEL ÇALIŞMA.....	26
3.1 50 cm <sup>2</sup> Aktif Alana Sahip EHK Hücre Tasarımı .....	26
3.2 Deney Düzeneğinin Kurulması .....	29
3.2.1 Data logger/kontrolör ve EHK sistem elemanları.....	31
3.3 Kontak Direncinin Azaltılması (Kalınlık Ayarlaması) .....	34
BÖLÜM IV DENEYSEL SONUÇLAR.....	37
4.1 Hidrojen Nemliliğinin EHK Hücre Performansına Etkisi.....	37
4.2 Farklı Metal Elek Grubu Kalınlıklarının EHK Hücre Performansına Etkisi .....	38
4.3 Hidrojen Debisinin EHK Hücre Performansına Etkisi.....	39
4.4 Çalışma Sıcaklığın EHK Hücre Performansına Etkisi.....	40
4.5 EHK’da Basınçlandırma İşlemi .....	42
BÖLÜM V SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR.....	45

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Farklı membran elektrot gruplarına (MEG) ait kalınlık ve difüzyon katsayısı... 6

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Elektrokimyasal hidrojen kompresörünün çalışma prensibi ve temel elemanları ...3	
Şekil 1.2 Kompresör verimlerinin karşılaştırılması .....	6
Şekil 1.3 Elektrokimyasal hidrojen kompresörü hücresinin şematik görünümü .....	9
Şekil 2.1 Elektrokimyasal hidrojen kompresörünün yapısı .....	12
Şekil 2.2 EHK hücre bileşenlerinin CAD çizimi .....	15
Şekil 2.3 Sıcaklığın hücre performansına etkisi .....	17
Şekil 2.4 Basıncın hücre performansına etkisi .....	18
Şekil 2.5 EHK hücresine ait bileşenler.....	20
Şekil 3.1 EHK tasarımı ve hücre bileşenleri .....	26
Şekil 3.2 EHK deney düzeneği .....	29
Şekil 4.1 Nemli ve kuru hidrojen kullanılarak elde edilen akım-voltaj eğrisi .....	37
Şekil 4.2 Farklı metal elek grupları kullanılarak elde edilen akım-voltaj eğrisi .....	39
Şekil 4.3 Farklı hidrojen debilerindeki akım-voltaj eğrisi .....	40
Şekil 4.4 Farklı sıcaklıklardaki akım-voltaj eğrisi .....	41

## FOTOĞRAF DİZİNİ

Fotoğraf 2.1 EHK hücresinde kullanılan MEG fotoğrafı.....	21
Fotoğraf 2.2 Farklı kalınlıktaki metal elekler.....	22
Fotoğraf 2.3 Metal elek grubu.....	22
Fotoğraf 2.4 Anot ve katot bipolar plakalar .....	23
Fotoğraf 2.5 Kalın gözenekli titanyum .....	24
Fotoğraf 2.6 Sıkıştırma plakası, yalıtkan malzeme ve son plaka montaj hali .....	25
Fotoğraf 3.1 Tasarımı yapılan EHK hücresi .....	27
Fotoğraf 3.2 50 cm <sup>2</sup> aktif alana sahip PEM elektrolizör stağı.....	28
Fotoğraf 3.3 EHK test istasyonu .....	30
Fotoğraf 3.4 PLC ekranı ve data logger/kontrolör sistemi.....	31
Fotoğraf 3.5 Basınç ölçer .....	32
Fotoğraf 3.6 Selenoid valf.....	32
Fotoğraf 3.7 Sıcaklık ölçer .....	33
Fotoğraf 3.8 Akım metre .....	33
Fotoğraf 3.9 PLC ekran.....	34
Fotoğraf 3.10 Hidrojen deposu ve bağlantı elemanları.....	34
Fotoğraf 3.11 Akış kanallarının basınç filmleri üzerindeki izleri; a. Eş kalınlığa sahip metal elek grubu b. Kalınlık dağılımının homojen olmadığı metal elek grubu.....	36

## KISALTMA VE SİMGELER

EHK	Elektrokimyasal hidrojen kompresörü
MEG	Membran elektrot grubu
PEM	Proton geçirgen membran
H <sup>+</sup>	Hidrojen iyonu
U	Voltaj
I	Akım
R	Evrensel gaz sabiti
T	Sıcaklık
F	Faraday sabiti
$\epsilon_i$	Akım verimi

# BÖLÜM I

## GİRİŞ

### 1.1 Giriş

Fosil yakıt kaynaklarının azalması ve fosil yakıt kullanımının çevreye olan zararları son yıllarda hidrojen teknolojilerini ön plana çıkarmıştır. Bir yandan hidrojen ile çalışan araçlar geliştirilirken diğer yandan ekonomik ve çevreci hidrojen üretimi ve depolanması konusunda yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Ayrıca halen hidrojen gübre sektöründe amonyak üretimi, petrol rafinerileri, gıda sektörü, metalürji sektörü ve türbin kanatları soğutulması gibi birçok sektörde yoğun olarak kullanılmaktadır.

Hidrojenin öneminin günümüzde gittikçe artması, hidrojen üretim teknolojilerine olan ilgiyi arttırmıştır. Bu amaçla birçok araştırma grubu hidrojenin üretilmesi, basınçlandırılması ve depolanması konularında yoğun AR-GE faaliyetleri yürütmektedir. Hidrojenin kütleli enerji yoğunluğunun çok yüksek olmasına karşın (33 kWh/kg) atmosferik koşullarda yoğunluğunun çok küçük olması (0.09 kg/m<sup>3</sup>) nedeniyle hacimsel enerji yoğunluğu oldukça düşüktür (2.97 kWh/m<sup>3</sup>). Hacimsel enerji yoğunluğunun artırılması için hidrojenin yüksek basınçlarda sıkıştırılması gerekmektedir. Hidrojenin basıncını yüksek değerlere çıkarmak için kullanılan yöntemlerden bir tanesi de elektrokimyasal olarak basınçlandırma işlemidir. Bu işlem için kullanılan sistem, elektrokimyasal hidrojen kompresörü olarak (EHK) bilinmektedir. EHK ile herhangi bir üretim metoduyla elde edilen hidrojenin basıncını elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu yüksek değerlere çıkarmak mümkündür.

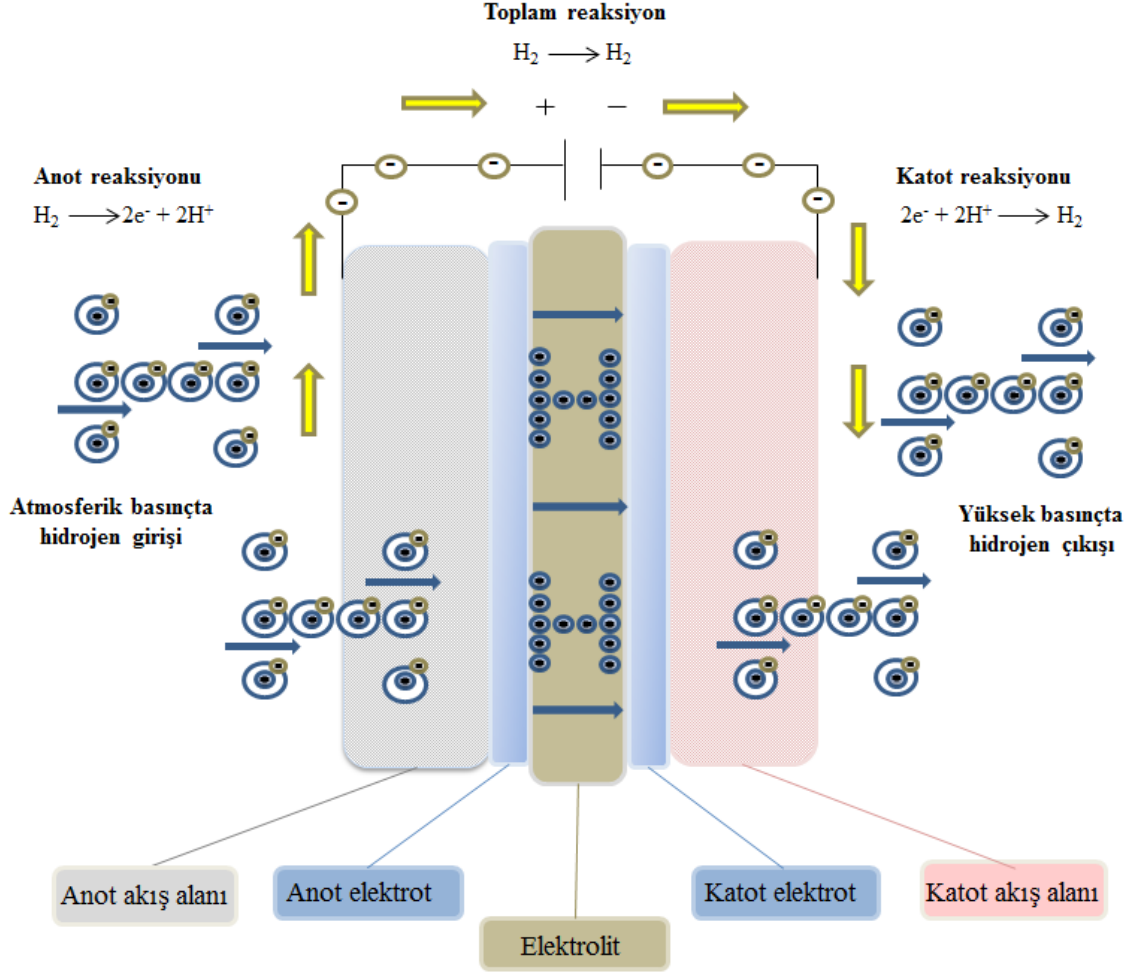
Günümüzde hidrojen, yüksek basınç PEM elektrolizör ile doğrudan veya mekanik kompresörler ile üretim sonrası yüksek basınçlara sıkıştırılabilmektedir. Yüksek basınç PEM elektrolizörleri hidrojeni elektroliz olayı ile üretebilen ve üretilen bu hidrojeni ek bir işlem olmadan yüksek basınçlara çıkarabilen sistemlerdir. Hem hidrojenin üretimi hem de basınçlandırılması aynı sistem tarafından yapıldığı için yüksek basınç PEM elektrolizörleri avantajlı bir basınçlandırma sistemi olarak görülebilmektedir. Bununla birlikte, özellikle yüksek basınçlarda membran veya sızdırmazlık elemanında oluşabilecek bir hatadan dolayı hidrojen ve oksijen gazları birbirine

karişabilmektedir. Bu da sistem güvenliği açısından risk teşkil etmektedir. Hidrojene hacimce % 4'ten daha fazla oksijen karişması durumunda yanıcı hidrojen gazı kendi kendine tutuşmakta ve patlama meydana gelebilmektedir.

Mekanik kompresörler, çeşitli yöntemlerle elde edilen saf hidrojeni yüksek basınçlara çıkarabilen cihazlardır. Bu kompresörlere hidrojenin saf bir şekilde verilmesi zorunludur. Mekanik kompresörler özelikle g ihtiyacının 100 kW'dan büyük olduğu sistemlerde verimli bir şekilde çalışabilmektedirler [1]. Ancak daha düşük glerde (<100 kW) sistemde oluşan sürtünme kayıplardan dolayı verim düşmektedir. Ayrıca mekanik kompresörlerde kullanılan yağlardan dolayı hidrojen kirlenebilmektedir. Bu durum hidrojen saflığının düşmesine neden olmaktadır. Mekanik kompresörlerin bir diğer dezavantajı da oldukça gürültülü ve titreşimli çalışmalarıdır.

Hidrojen PEM elektrolizrlere benzer bir yöntemle elektrokimyasal metotla da basınlandırılabilir. Elektrokimyasal kompresörlerin modüler olması, hareketli parçasının olmaması, gürültüsüz ve titreşimsiz çalışması, pompalanan hidrojen debisinin çekilen gle orantılı olması, yüksek saflık değerlerinde hidrojen üretimine olanak sağlaması EHK'nın en önemli avantajlarını oluşturmaktadır. Elektrokimyasal kompresörlerin avantajlarına rağmen yeni bir konsept olması nedeniyle henüz ticari olarak bulunmamaktadırlar.

şekil 1.1'de elektrokimyasal kompresörün çalışma prensibi ve temel elemanları şematik olarak verilmiştir. Hidrojen atomları EHK sistemine anot tarafından girmektedir. Dışarıdan verilen elektrik enerjisi ile hidrojen atomları hidrojen iyonlarına yükseltgenmektedir. PEM membranı sahip olduğu özelliğinden dolayı sadece hidrojen iyonlarının ( $H^+$ ) membran üzerinden geçişine izin vermektedir. Bu iyonlar membrandan geçerek ve katot tarafında kaybettikleri elektronlarını tekrar alarak hidrojen atomuna dönüşmektedir. Katot bölgesinde oluşturulan kapalı bir sistem ile hidrojen atomları zamanla yüksek basınçlara sıkıştırılmaktadır. Böylece istenilen basınç aralıklarında hidrojen elde edilebilmektedir. Hidrojenin EHK ile sıkıştırılması işlemi yüksek verim aralıklarında geekleşmektedir. Bu verim > %80 olarak elde edilmiştir [2]. Mekanik kompresörlerde ise verim %70 civarındadır.



Şekil 1.1 Elektrokimyasal hidrojen kompresörünün çalışma prensibi ve temel elamanları

Literatürde EHK ile ilgili yapılan çalışmalarda sisteme verilen hidrojenin, PEM elektrolizör ile sağlandığı görülmektedir. Böylece, elektrolizör yöntemi ile üretilen hidrojenin depolanmasına ihtiyaç duyulmamakta ayrıca elektrolizörden çıkan hidrojenin kurutulmasına gerek kalmamaktadır. EHK'nın verimli çalışması için gereken nem doğrudan elektrolizörden çıkan hidrojenden sağlanmaktadır.

## 1.2 Elektrokimyasal Hidrojen Kompresörünün Uygulama Alanları

Dünyada fosil yakıt kaynaklarının azalmasıyla birlikte bu yakıtların çevreye olan zararları hidrojeni ön plana çıkarmış ve uygulama alanını genişletmiştir. Hidrojen günümüzde pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Üniversitelerin AR-GE laboratuvarlarında, gıda sanayinde,

türbin kanatlarının soğutulmasında, yakıt pillerinde, otomotiv sanayinde, amonyak üretiminde ve daha birçok sektörde hidrojene ihtiyaç duyulmaktadır.

EHK'larda kullanılan PEM yakıt pili membranın hidrojeni geçirebilme özelliğinden dolayı katot kısmına sadece hidrojen atomları geçebilmektedir. Bu da EHK'ların hidrojeni basınçlandırmasının yanında saflaştırma işlemlerinde de kullanılabilceğini göstermektedir. Yakıt pilleri hidrojenin %80-85'ini kullanabilmektedir. Geriye kalan %15 civarındaki hidrojen ise anot egzozundan dışarı atılmaktadır. Yakıt pillerinde egzoz olarak atılan hidrojenin EHK ile sisteme geri kazandırılması, hidrojenin kullanılabilirliğini arttırmakta ve sistem performansını olumlu yönde etkilemektedir. Ayrıca yakıt pilinin özellikle yüksek güçlerde çalıştığı durumlar için reaksiyona girmeyen hidrojenin yakıt piline tekrar kazandırılması, verimin artırılması açısından oldukça önemlidir.

Otomotiv uygulamalarında kullanılan fosil yakıtların çevreye olan zararlarından dolayı yeni arayışlara gidildiği ve bunun yerine hidrojen ile çalışan sistemlerin uygulamaya konulduğu görülmektedir. Özellikle Avrupa'nın çeşitli ülkelerinde hidrojenle çalışan otomobiller ve şehir içi otobüsleri bunun en güzel örneklerindedir. Hidrojen bu araçlara yüksek basınçlı dolum tesislerinden sağlanmaktadır. Ülkemizde de bu tür çevreci uygulamaların yaygınlaşması ve ülkemizin, ileride otomotiv sektöründeki olası bir hidrojene geçiş dönemine kolayca adapte olabilmesi için bu teknolojinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden, hem otomobil uygulamaları hem de hidrojen istasyonları için hidrojenin yüksek basınçlara çıkarılması büyük önem arz etmektedir.

### **1.3 Literatür Taraması**

#### **1.3.1 Elektrokimyasal hidrojen kompresörü ile ilgili patentler**

Literatürde EHK ile ilgili yapılan çalışmalar çok sınırlıdır. Mevcut çalışmalar birkaç grup tarafından gerçekleştirilmektedir.

EHK hidrojenin basınçlandırılmasında kullanılabilirliği ile ilgili ilk patent [3] 2004 yılında Kanada Ulusal Araştırma Merkezinde araştırmacılar tarafından alınmıştır. Bu patentte EHK'ların temel ilkeleri verilmiş, tek hücreli ve çok hücreli EHK dizaynı yapılmıştır. Patentlenen dizayn ile hidrojen debisine bağlı olarak tek veya çok hücreli EHK ile 12000 Psi (827 bar) basınca

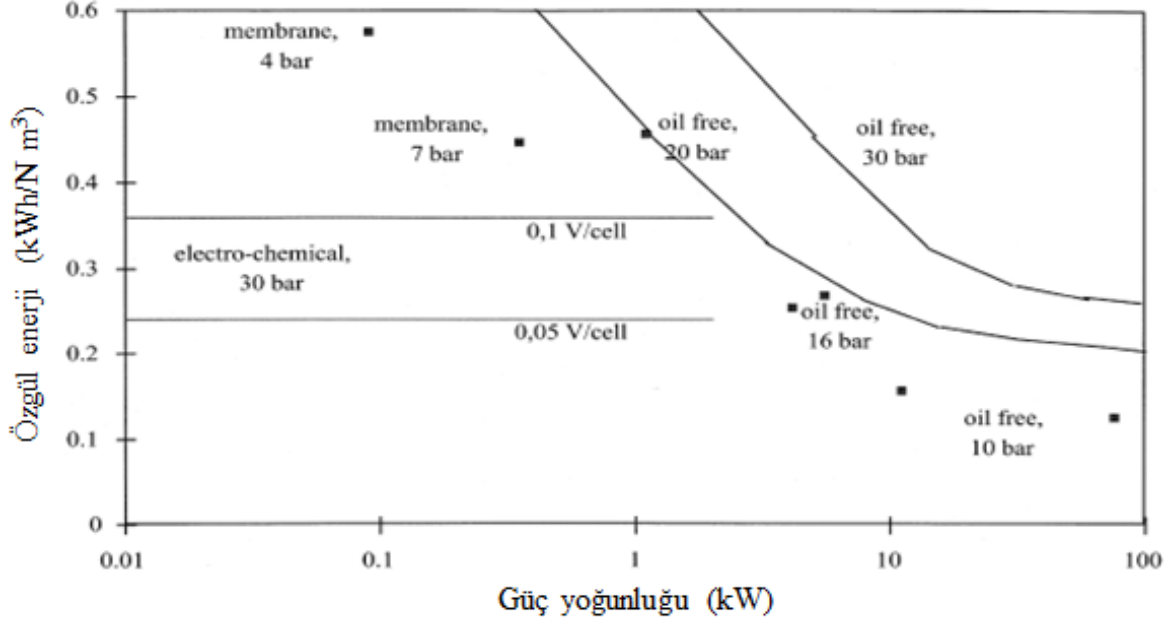
ulaşılabileceği ifade edilmiştir. Fakat verilen dizayn yeterli detaydan yoksun olup bu kadar yksek basınçta önerilen sızdırmazlık tedbirlerinin yeterli olup olmayacağı tartışılmamıştır.

EHK konusundaki diğer patentler oldukça yeni tarihli olup EHK'nın hidrojen saflaştırma prosesinde kullanımını ile ilgilidir. Proton Energy firmasından Barbir ve ark. [4] 2006 yılına ait patentte EHK'nın yakıt pili egzozundan çıkan kullanılmamış hidrojenin geri kazanımında kullanılabilirliği kayıt altına alınmıştır. Plug Power firması [5] da, reformerden çıkan hidrojen zengin gaz karışımını içindeki diğer gazların ayıklanması ve hidrojen saflaştırılmasında EHK kullanılabileceğini patent altına almıştır.

### **1.3.2 EHK'da saflaştırma ve basınçlandırma işlemleri**

Literatürde elektrokimyasal kompresörler üzerine yapılan alışmalar PEM yakıt pillerine ve PEM elektrolizörlerine göre oldukça azdır. Mevcut çalışmalarda elektrokimyasal kompresörlerin hidrojeni basınçlandırmasının yanında saflaştırma işleminde de kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Rohland ve ark. [1], anot ve katot basınçları arasındaki farkın yksek olduğu PEM hücrelerinden oluşan bir EHK dizaynını geliştirmişlerdir. Mekanik kompresörlerin 100 kW ve üzerindeki güç yoğunluklarında oldukça verimli çalıştıklarını ancak bu güçlerin altında özellikle sürtünmelerden dolayı verimlerinin düştüğünü kaydetmişlerdir. Bu durumda EHK kullanımının daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 1.2'de mekanik kompresörler ile elektrokimyasal kompresörlerin karşılaştırılması verilmiştir. Burada özellikle 100 kW'nın altındaki değerlerde mekanik kompresörlere göre elektrokimyasal kompresörlerin daha verimli çalıştığı görölmektedir. Mekanik kompresörlerde sürtünme kayıpları belli güçlerin üzerinde fazla değerlemediği için güç arttıka mekanik kompresörler daha avantajlı hale gelmektedir.



Şekil 1.2 Kompresör verimlerinin karşılaştırılması [1]

EHK sistemlerinin katot ve anot bölgeleri arasındaki yüksek basınç farkı bir miktar hidrojenin anot bölgesine difüzyonla geçişine neden olmaktadır. Geçen hidrojen miktarı basınç farkı arttıkça artmaktadır. Rohland ve ark. [1], anot ve katot arasındaki basınç farkı artışının hidrojenin geri difüzyonu üzerindeki etkisini 24 °C ve 70 °C hücre sıcaklık değerlerinde incelemişlerdir. Hidrojenin geri difüzyon hızının basıncın artmasıyla birlikte arttığını belirtmişlerdir. 24 °C hücre sıcaklığında difüzyon hızı 0.08 ml bar<sup>-1</sup>, 70 °C hücre sıcaklığında 0.27 ml bar<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre artan sıcaklık ve basınç farkının hidrojenin geri difüzyon hızını arttırdığı belirtilmiştir. Geri difüzyonun hidrojen kompresörünün verimini azalttığını göstermişlerdir.

Çizelge 1.1 Farklı membran elektrot gruplarına (MEG) ait kalınlık ve difüzyon katsayısı [2]

MEMBRANLAR	Membran kalınlığı (µm)	Difüzyon katsayısı (10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
W.L. GORE MEA 6000 (thin layer)	40	1.85
ETEK MEA Nafion 105 (thick layer)	120	2.44
ZSW MEA Nafion115 (thin layer)	120	2.56
ETEK MEA Nafion 117 (thick layer)	200	2.10

Ströbel ve ark. [2], hücre performansını arttırmak ve daha iyi sonuçlar elde etmek için farklı özelliklerde membranlar kullanmışlardır. Bu membranların kalınlıklarını ve difüzyon katsayılarını gösteren değerler Çizelge1.1’de gösterilmiştir. Mekanik olarak sabit kalınlıktaki E-TEK membranları [6] kullanılarak elde edilen sonuçlarda, basıncın membran üzerinde olumsuz bir etki oluşturmadığını gözlemlemişlerdir. Ancak daha kalın olan bu membranlarda, hidrojen transferi sırasında zorlukların yaşandığı ve membranların yüksek elektriksel dirence sahip oldukları görülmüştür. Daha ince kalınlıktaki GORE membranı [7] kullanılarak elde edilen sonuçlarda elektriksel direncin düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca hidrojen gazının transferi sırasında herhangi bir zorluk yaşanmamıştır. Bununla birlikte, yüksek basınçlara karşı bu membranın dayanıksız olduğu ve yüksek basınç değerlerinde sorunların yaşandığı tespit edilmiştir. Ströbel ve ark. [2] ayrıca ZSW firmasının [8] ürettiği MEG’i test etmiş, ince ZSW membranlarının yüksek basınca karşı dayanıklılığı ve düşük elektriksel direnci ile diğer membranlara göre daha iyi bir performansa sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, elektrokimyasal kompresörle yapılan deneyler ZSW membran elektrot grubu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Casati ve ark. [9], paralel ve serpantin akış alanına sahip iki adet EHK hücresi geliştirerek, bu hücrelerin performansları arasındaki farkı gözlemlemişlerdir. Çalışmaları sırasında;

- Gaz dağıtma plakalarını ve akışkanlar dinamiği ile ilişkisini
- Elektrotlardaki gaz debisini
- Suyun hücre içindeki rolünü
- İşlemin performans katsayısını
- Elektrokimyasal işlemler sırasındaki ekserjetik kazanımı

gibi parametreleri deneysel olarak incelemişlerdir. Elektrokimyasal hücrenin basınçlandırma işleminin yanı sıra hidrojen saflaştırmada da kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Yapmış oldukları deneyleri saflaştırma işlemi üzerinde yoğunlaştırmışlardır.

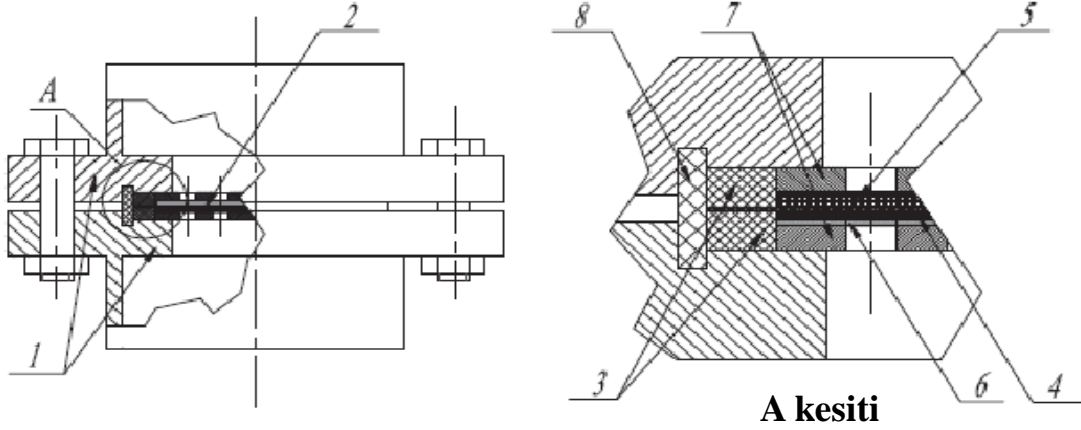
Casati ve ark. [9], akışın performansa etkisini incelemek için farklı akış kanallarına sahip simetrik iki tane gaz akış dağıtım plakası dizayn etmişlerdir. Bu akış kanallarından biri paralel diğeri serpantin akış kanalına sahiptir. Her iki hücrede de 50 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip membran elektrot

grubu kullanılmıştır. Yapılan bu çalışma neticesinde, bipolar plakalardaki farklı akış tasarımlarının hidrojen saflaştırma veya basınçlandırması işlemlerinde EHK performansına bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Grigoriev ve ark. [10], laboratuvar ölçeğinde (10 litre/saat) bir EHK'nın çalışma karakteristiklerini incelemişlerdir. Akım yoğunluğu, hücre sıcaklığı, hidrojen beslemesindeki su buharının kısmi basıncı, anot gaz bileşiminin performans üzerinde etkisini gözlemlemişlerdir. Hidrojen basıncını tek adımda atmosferik basınçtan 48 bar basıncına çıkarmak için EHK hücresine,  $0.2 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğunda 140 mV voltaj uygulamışlardır. Enerji tüketimi  $0.3 \text{ kW h/Nm}^3$  olarak belirlenmiştir. EHK hücreleri bir araya getirilerek 130 bar basınç değerine kadar ulaşılmıştır.

Elektrokimyasal kompresörler ile %99,7 saflıkta hidrojen elde edilebileceği ve birkaç yüz bar basınç değerine ulaşılacağı vurgulanmıştır [10]. Bir adımda en fazla 50 bar basınç değerine ulaşılacağı yine Grigoriev ve ark. [10] tarafından ifade edilmiştir. Elektrokimyasal hidrojen kompresörleri ile hem hidrojen gazının saflaştırılması hem de basınçlandırılması tek bir adımda sağlanabildiğinden, bu sistemlerin elektrik tasarrufu açısından iyi bir yöntem olduğu belirtilmiştir. Elektrokimyasal kompresörün yüksek basınç altında çalışmasının membran ömrüne büyük ölçüde etki etmediği ve yüksek basınçlarda (50-100 bar) bu kompresörlerin birkaç bin saatin üzerinde çalıştırılmasına rağmen çok önemli bir performans kaybının gözlenmediği rapor edilmiştir.

Grigoriev ve ark. [10] tarafından dizayn edilen elektrokimyasal hücre Şekil 1.3'te gösterilmiştir. Hücre destek plakaları paslanmaz çelik (316 L) flanştan (1) imal edilmiştir. Membran (2) iki florin kauçuk conta (3) arasına yerleştirilmiştir. Anot akım dağıtıcı (4), su geçirmez gözenekli karbon malzemedir ve katot akım dağıtıcı (5) (0.94 mm kalınlıkta gözenekli titanyum plaka) titanyum ızgaralar (6) kullanılarak imal edilmiştir. Oluklu titanyum son plakalar (7) yüksek basınç altında titanyum ızgaraların deformasyona uğramaması için kullanılmıştır. Flanşlar arasında bulunan floroplastik bilezik (8) contaların deformasyonunu önlemek için kullanılmıştır. Bu tasarımda membran elektrot grubu hücre içerisine, çalışma sırasında oluşan basınç farklarından etkilenmeyecek bir şekilde konumlandırılmıştır. Bu tasarım ile hidrojen gazı 50 bar basıncına kadar sıkıştırılabilmektedir.



Şekil 1.3 Elektrokimyasal hidrojen kompresörü hücresinin şematik görünümü [10]

Onda ve ark. [11], %1 ile %99 arasında değişen farklı hidrojen konsantrasyonlarında EHK hücresinin voltaj-akım karakteristiklerini ölçmüşlerdir. Deneyler sırasında hücre içerisinde oluşabilecek su birikintisini önlemek için membran elektrot grubu (MEG) sisteme dikey doğrultuda yerleştirilmiştir. %99.99, %10 ve %1 H<sub>2</sub> konsantrasyonuna sahip N<sub>2</sub> seyreltik karışımları için voltaj-akım değerleri elde edilmiştir. Buna göre hidrojen konsantrasyonunun en yüksek değeri için hücre performansının daha iyi olduğu ve voltaj-akım arasındaki eğrinin lineer bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. En düşük performansın ise %1 H<sub>2</sub> konsantrasyonuna sahip karışım ile yapılan deneylerde elde edildiği belirtilmiştir.

Onda ve ark. [11], elektrokimyasal hidrojen kompresörü ile 0.2 V elektrik enerjisi harcanarak üretilen hidrojen gazından yakıt pilinde 0.6 V elektrik enerjisi elde edilebileceğini vurgulamışlardır. Böylece 0.4 V'lik bir enerji kazancının olabileceğini belirtmişlerdir.

Doucet ve ark. [12], hidrojen/etilen karışımından hidrojenin elektrokimyasal metotla ayrılmasının uygulanabilirliği konusunda bir çalışma yapmışlardır. Bu kapsamda 25 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip bir PEM elektrokimyasal hücre kullanmışlardır. Deneyler farklı konsantrasyon değerlerindeki hidrojen/etilen karışımı için gerçekleştirilmiştir. Yüksek hidrojen konsantrasyonlarında anot kısmında, hidrojenin etilen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ile reaksiyona girerek etanı (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Bu reaksiyona rağmen, karışımdaki hidrojen gazının büyük miktarda etilenden ayrılabilirdiği ve performansın daha iyi olduğu belirtilmiştir.

Lee ve ark. [13], farklı yoğunluklardaki hidrojen gazı karışımlarından hidrojeni ayırmak (saflığını arttırmak) için bir EHK hücresi kullanmışlardır. EHK hücresinin çalışma prensiplerini ve çalışma koşullarının avantajlarını belirtmişlerdir. Artan hücre sıcaklığının hidrojen saflığını ve enerji verimini olumlu yönde etkilediğı vurgulanmıştır. Ayrıca hidrojen giriş basıncının artmasıyla hem performansın hem de üretilen hidrojen miktarının arttığı belirtilmiştir. Bununla birlikte anot basıncının artmasına paralel olarak karışımdaki diğer gazların da katoda doğru geçtiğı ve hidrojen saflığını düşürdüğü vurgulanmıştır. Deneyler neticesinde anottan sistem verilen hidrojen gazının saflığı %30 iken katotta %99,72'ye çıkarılmıştır.

## BÖLÜM II

### TEORİK ESASLAR

#### 2.1 Elektrokimyasal Hidrojen Kompresörünün Çalışma Prensibi

Şekil 2.1’de bir EHK hücrelerini oluşturan yapılar ve hücre içerisinde meydana gelen reaksiyonlar gösterilmektedir. Sistem; hidrojen atomlarının elektronlarını kaybederek hidrojen iyonlarına dönüştüğü anot elektrot, hidrojen iyonlarının kaybettikleri elektronlarını kazanarak tekrar hidrojen atomlarına dönüştüğü katot elektrot, iyon transferinin gerçekleştiği elektrolit, gaz akışının gerçekleştiği anot ve katot akış alanı ve hidrojen iyonlarının yükseltgenmesi için gerekli enerjiyi sağlayan elektrik devresinden oluşmaktadır.

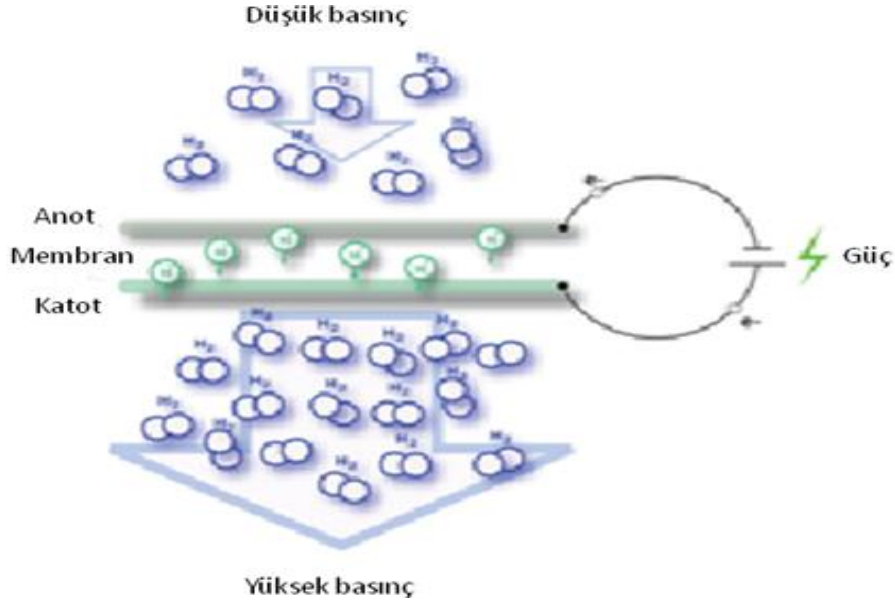
EHK’nın anot kısmında hidrojen atomu sisteme verilen elektrik enerjisi ile hidrojen iyonlarına yükseltgenmektedir:



Katot kısmında hidrojen iyonları elektronlarını tekrar kazanarak hidrojen atomuna indirgenmektedir:



Burada DB düşük basıncı, YB yüksek basıncı ifade etmektedir.



Şekil 2.1 Elektrokimyasal hidrojen kompresörünün yapısı

EHK'nın çalışması için gerekli voltaj  $E$  (V), Nernst denkleminde hesaplanabilmektedir.

$$E(V) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}^{YB}}{P_{H_2}^{DB}} \quad (2.3)$$

Bu bağıntıda  $T$  çalışma sıcaklığını,  $R$  evrensel gaz sabitini,  $F$  Faraday sabitini,  $P_{H_2}^{DB}$  hidrojenin giriş veya anot tarafındaki düşük basıncını,  $P_{H_2}^{YB}$  ise katot tarafındaki yüksek çıkış basıncını ifade etmektedir. Görüldüğü gibi çalışma voltajı istenilen çıkış basıncına bağlı olarak logaritmik olarak artmaktadır. Katot tarafında hidrojen tekrar gaz haline gelmekte ve ideal gaz kanununa uygun olarak gaz miktarının artması ile basınçta artmaktadır. Birim zamanda katottan açığa çıkan hidrojen miktarı çalışma akımına lineer olarak bağlıdır. Katottan açığa çıkan (üretilen) hidrojen miktarı, Faraday Kanunu'na uygun olarak

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{I}{2F} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır. Bu bağıntıda  $I$  (A) EHK'nın kullandığı toplam akımı ifade etmektedir

Fakat gerçek çalışma koşullarında hücrede meydana gelen birçok kayıp mekanizmaları nedeniyle gerçek çalışma voltajı

$$U = E + \eta_a + \eta_c + IR' \quad (2.5)$$

olmaktadır.

Bu bağıntıda  $\eta_a$  anot tarafında,  $\eta_c$  katot tarafında meydana gelen aktivasyon kayıplarını ve  $IR'$  de elektrotta meydana gelen ohmik kayıpları ifade etmektedir. Toplam kayıplar genel olarak çalışma akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olup yüksek akım yoğunluklarında artmaktadır. Ayrıca enerji kayıpları genel olarak ısı enerjisine dönüştüğü için hücre sıcaklığı artmakta ve kontrol edilmediği takdirde polimer membrana zarar verebilmektedir. Bu nedenle çalışma akımının doğru seçilmesi hem performans hem de hücre dayanımı açısından büyük öneme sahiptir.

EHK polimer tabanlı Nafion membran kullanmaktadır. Nafionun iyonik iletkenliği içinde bulundurduğu su miktarına bağlıdır. Bu nedenle yüksek iyonik iletkenlik için nemli tutulması gerekmektedir.

Elektrokimyasal hidrojen kompresörleri yeni bir çalışma konusu olduğu için bu konuyla ilgili herhangi bir ticari ürün bulunmamaktadır. Ancak literatürde birkaç patent yer almakta ve araştırma çalışmaları devam etmektedir. EHK'da karşılaşılan en büyük sorunlardan bir tanesi sistemin nemli tutulması gerekliliğidir. Bunun için hidrojen sisteme nemli bir şekilde gönderilmektedir. EHK'dan çıkan hidrojenin tekrar bir kurutma işlemine tabi tutulmaması için giren hidrojenin sadece membranın yeterli iyonik iletkenliği sağlayacak kadar nemli olması gerekmektedir.

## 2.2 Hidrojen Basınçlandırma Yöntemleri

Hidrojenin kütleli enerji yoğunluğunun yüksek değerlere sahip olmasına karşın atmosferik koşullarda hacimsel enerji yoğunluğu oldukça düşüktür. Bu nedenle hidrojenden daha etkin bir şekilde faydalanmak için hidrojeni yüksek basınçlara sıkıştırmak gerekmektedir. Günümüzde hidrojen gazını yüksek basınçlara çıkarmak için çeşitli basınçlandırma yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar; PEM elektrolizörler ile doğrudan basınçlandırma, mekanik

kompresörler ile basınçlandırma ve elektrokimyasal hidrojen kompresörü ile basınçlandırma olarak sınıflandırılmaktadır.

### **2.2.1 PEM elektrolizörler**

PEM elektrolizörler, bir güç kaynağından verilen elektrik enerjisini kullanarak suyu elektrokimyasal olarak hidrojen ve oksijene ayıran sistemlerdir. Bu elektrolizörler kullanılan membranın (proton geçirgen membran) yapısından dolayı PEM elektrolizör adını almıştır.

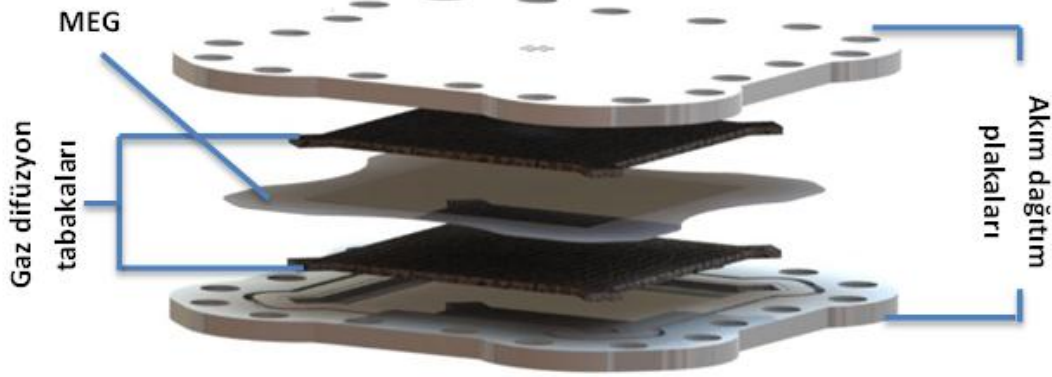
PEM elektrolizörler iki gruba ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi atmosferik basınçta çalışan atmosferik basınç PEM elektrolizörleridir. Bu elektrolizör sistemlerinde sadece suyun elektrokimyasal olarak hidrojen ve oksijene ayrışma işlemi gerçekleşir ve kullanılan hücre bileşenleri basınca karşı dayanıklı bir yapıya sahip değildir. İkinci grup elektrolizörler ise yüksek basınç PEM elektrolizörleridir. Atmosferik basınç PEM elektrolizörlerinde olduğu gibi burada da su, sisteme verilen bir elektrik enerjisi ile hidrojen ve oksijen gazına ayrışır. Daha sonra, üretilen hidrojen gazı elektrolizör sistemi içerisinde tutularak (kapalı sistem) biriktirilir ve zamanla basınçlandırılır. Böylece hidrojen gazı istenilen basınç değerlerine sıkıştırılabilmektedir. Burada, atmosferik basınç elektrolizörlerinin tersine, kullanılan hücre bileşenlerinin basınca karşı mukavemetli olması gerekmektedir.

### **2.2.2 Mekanik kompresörler**

Günümüzde hidrojen gazının basınçlandırılmasında en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Mekanik kompresörler sisteme gelen saf hidrojenin basıncını, dışarıdan verilen elektrik enerjisi ile yüksek değerlere çıkarabilmektedirler. Özellikle birkaç yüz bar gibi yüksek basınçlara bu kompresörler ile çıkılabildiğinden çok fazla tercih edilmektedir.

### **2.2.3 Elektrokimyasal hidrojen kompresörü (EHK)**

Hidrojen gazını yüksek basınçlara sıkıştırabilen yöntemlerden bir tanesi de elektrokimyasal kompresör kullanılarak yapılan basınçlandırma işlemidir. İsminden de anlaşılacağı üzere elektrokimyasal kompresörler hidrojen gazını elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu basınçlandıran sistemlerdir. Genelde bu kompresörlerde PEM membranı kullanılmaktadır.



Şekil 2.2 EHK hücre bileşenlerinin CAD çizimi

Şekil 2.2’de EHK’ya ait hücre bileşenlerinin CAD çizimi yer almaktadır. EHK sisteminde, herhangi bir metotla üretilen (elektroliz, fotolitik işlem, biyo-kütle reformasyonu, kömürün gazlaştırılması gibi ) hidrojen atomu ( $H_2$ ) dışarıdan verilen elektrik enerjisi ile elektronlarını kaybederek  $H^+$  iyonuna yükseltgenmektedir. Daha sonra bu iyonlar membrandan geçerek tekrar kaybettikleri elektronlarını almakta ve hidrojen atomuna dönüşmektedir. Burada oluşturulan kapalı bir sistem ile hidrojen gazı yüksek basınçlara sıkıştırılmaktadır.

EHK’lar hidrojen basınçlandırılmasının yanı sıra hidrojen gazının saflaştırılmasında da kullanılabilir. Özellikle yakıt pillerinde reaksiyona girmeyen ve atık olarak görülen hidrojenin tekrar sisteme kazandırılması ve yakıt pillerinin daha verimli kullanılmasını sağlaması açısından da EHK önemli bir yere sahiptir.

### 2.3 Elektrokimyasal Hidrojen Kompresörünün Avantajları ve Çalışma Parametreleri

Yüksek basınç PEM elektrolizörleri hidrojeni elektroliz olayı ile üretebilen ve üretilen bu hidrojeni ek bir işlem olmadan yüksek basınçlara çıkarabilen sistemlerdir. Hem hidrojenin üretimi hem de basınçlandırılması aynı sistem tarafından yapıldığı için yüksek basınç PEM elektrolizörleri avantajlı bir basınçlandırma sistemi olarak görülebilmektedir. Bununla birlikte, özellikle yüksek basınçlarda membran veya sızdırmazlık elemanında oluşabilecek bir hatadan dolayı hidrojen ve oksijen gazları birbirine karışabilmektedir. Bu da sistem güvenliği açısından risk teşkil etmektedir. Hidrojene hacimce % 4’ten daha fazla oksijen karışması durumunda yanıcı hidrojen gazı kendi kendine tutuşmakta ve patlama meydana gelebilmektedir.

Mekanik kompresörler, çeşitli yöntemlerle elde edilen saf hidrojeni yüksek basınçlara çıkarabilen cihazlardır. Bu kompresörlere hidrojenin saf bir şekilde gönderilmesi zorunludur. Mekanik kompresörler özellikle güç ihtiyacının 100 kW'dan büyük olduğu sistemlerde verimli bir şekilde çalışabilmektedirler [1]. Ancak daha düşük güçlerde (<100 kW) sistemde oluşan sürtünme kayıplardan dolayı verimleri düşmektedir. Ayrıca mekanik kompresörlerde kullanılan yağlardan dolayı hidrojen kirlenebilmektedir. Bu durum hidrojen saflığının düşmesine neden olmaktadır. Mekanik kompresörlerin bir diğer dezavantajı da oldukça gürültülü ve titreşimli çalışmalarıdır.

Elektrokimyasal hidrojen kompresörünün;

- modüler olması,
- hareketli parçasının olmaması,
- gürültüsüz ve titreşimsiz çalışması,
- pompalanan hidrojen debisinin çekilen güçle orantılı olması,
- düşük yüklerde de tam yükte olduğu gibi yüksek verimle çalışması,
- güvenli bir sistem olması,
- herhangi bir yolla üretilen hidrojeni basınçlandırabilmesi,
- 100 kW'nın altındaki güçlerde verimli çalışabilmesi,
- hem basınçlandırma hem de saflaştırma işlemlerinde kullanılabilmesi

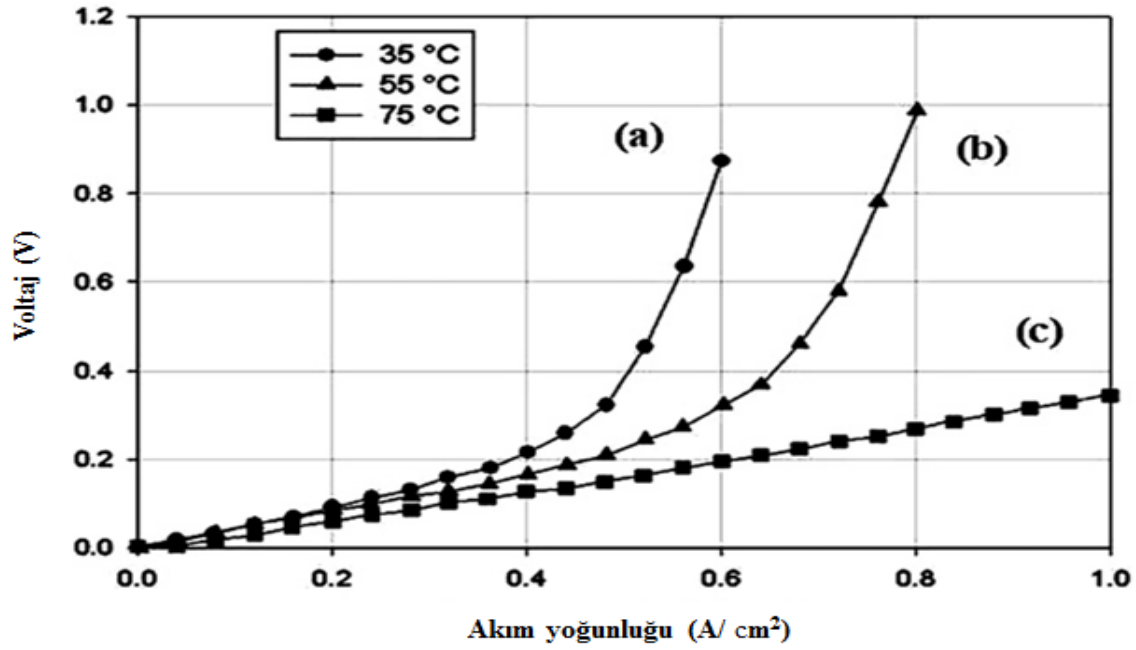
gibi özellikleri elektrokimyasal kompresörlerin diğer basınçlandırma yöntemlerine göre üstün yönleridir. Bununla birlikte, diğer basınçlandırma yöntemlerine göre daha yeni bir teknoloji olması ve ilk kurulum maliyetinin yüksek olması EHK'nın dezavantajları olarak görülmektedir.

### **2.3.1 EHK'nın performansına etki eden parametreler ve karşılaşılan sorunlar**

Elektrokimyasal hidrojen kompresörlerinde istenilen maksimum performansı elde edebilmek için çalışma parametrelerinin optimum değerlerde olması gerekmektedir. Literatürde yer alan mevcut çalışmalar genel olarak çalışma parametreleri üzerine gerçekleştirilmiştir.

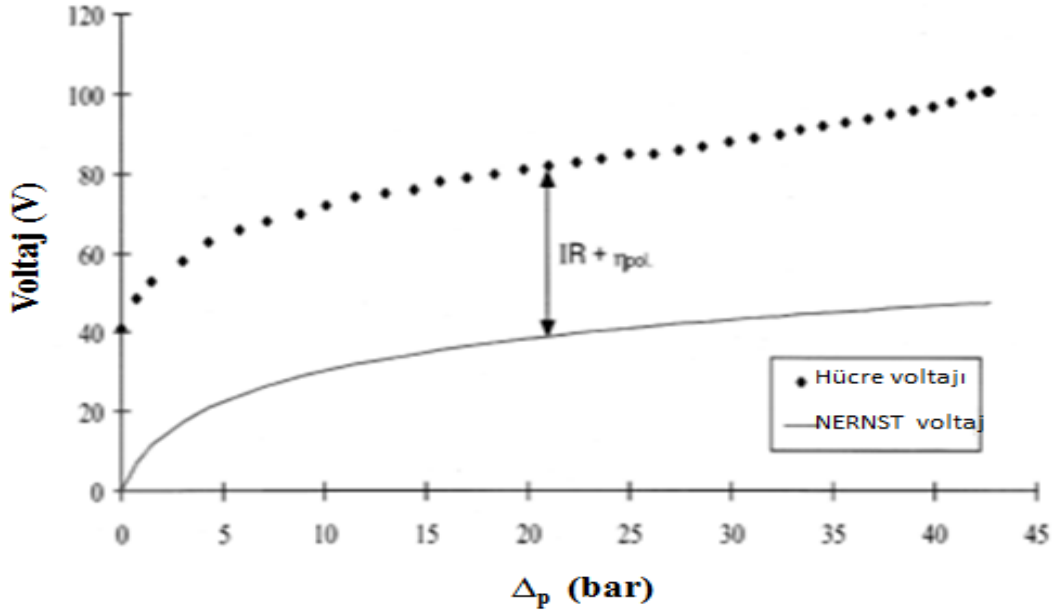
Sistem sıcaklığının artmasıyla birlikte elektrokimyasal hidrojen kompresörlerinin verimi de artmaktadır. Bu durum, membranın iyon iletkenliğinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmasından kaynaklanmakta ve hidrojen iyonlarının daha rahat bir şekilde membran üzerinden

hareket etmesine imkan sağlamaktadır. Ayrıca sıcaklığın artması hidrojenin difüzyon katsayısını arttırmakta ve sistem performansına olumlu yönde etki etmektedir. Buna ek olarak artan çalışma sıcaklığı ile birlikte elde edilen hidrojenin saflık değeri de artış göstermektedir. Bununla birlikte, sıcaklığın aşırı artması ile membran malzemesinin polimerik yapısı nedeniyle çeşitli hatalar (delinme, yırtılma gibi) oluşabilmektedir. Bu yüzden sıcaklığın uygun bir değerde seçilmesi gerekmektedir. Deneysel sonuçlar neticesinde EHK sistemi için optimum bir sıcaklık değeri belirlenebilmektedir. Bu amaçla Grigoriev ve ark. [10] tarafından yapılan çalışma Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere aynı akım yoğunluğuna karşılık gelen voltaj değerleri 70 °C'de en düşüktür. Dolayısıyla bu sıcaklık değerinde EHK hücresinin verimi daha yüksektir. En düşük hücre verimi ise 35 °C sıcaklık değerinde elde edilmiştir.



Şekil 2.3 Sıcaklığın hücre performansına etkisi [10]

Sıcaklık gibi basınçta elektrokimyasal kompresörlerin performansına etki eden önemli bir parametredir. Basınç, EHK'ların performansına yüksek basınç PEM elektrolizörlerine benzer bir şekilde etki etmektedir. Yani artan basınçla birlikte elektrokimyasal kompresörlerin verimleri düşmektedir. Bu konuyla ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma yer almaktadır. Şekil 2.4'te basıncın hücre performansına olan etkisi gösterilmektedir. Buradaki şekilde iki farklı voltaj değeri yer almaktadır. Nernst voltajı, basınç farkından kaynaklanan voltaj değeri olup atmosferik basınçta (eş anot katot basıncı) sıfır olmaktadır. Hücre voltajı ise Nernst voltajı ile polarizasyon ( $\eta_{pol}$ ) ve ohmik ( $IR$ ) kayıpların toplamı olarak ifade edilmektedir. Basıncın artmasıyla birlikte toplam hücre voltajı da artış göstermektedir. Yani anot-katot arasındaki basınç farkının artmasıyla hücre performansı düşmektedir.



Aktif alan  $100 \text{ cm}^2$ ,  $I = 5$ ,  $R = 0.7 \Omega \text{ cm}^2$ ,  $dv/dt = 35 \text{ ml/dk}$

Şekil 2.4 Basıncın hücre performansına etkisi [1]

Elektrokimyasal hidrojen kompresörünün çalışması sırasında sisteme verilen akım değeri de sistem performansı açısından oldukça önemlidir. EHK sistemlerinde genel olarak, birim alan başına düşen akım miktarı ile hesaplamalar yapılmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında hidrojen daha kısa bir süre içerisinde istenilen yüksek basınçlara ulaşabilmektedir. Bununla birlikte sürekli yüksek akım yoğunluklarında çalışması bazı sorunlara da neden olabilmektedir. Daha önce de belirtildiği üzere hidrojen gazı, ön bir nemlendirme işleminden sonra hücreye giriş yapmaktadır. Bu durum membranın performansı ve ömrü açısından gerekli bir durumdur. Ancak yüksek akım yoğunluklarında hidrojen gazının sahip olduğu nem miktarı azalabilmektedir. Bu da membranın aktifliğini düşürmektedir. Aynı zamanda yüksek akım yoğunluğu sistemin enerji tüketimini de arttırdığı için EHK verimini olumsuz etkilemektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda genel olarak akım yoğunluğunun değeri  $0.2 \text{ A/cm}^2$  seçilmektedir.

## 2.4 Elektrokimyasal Hidrojen Kompresörlerinde Verim

Elektrokimyasal hidrojen kompresörlerinde meydana gelen reaksiyonlar elektrokimyasal olarak gerçekleştiği için bu sistemlerin verimi, diğer hidrojen sistemlerine (elektrolizör, yakıt pili gibi) benzer şekilde hesaplanabilmektedir.

### 2.4.1 Akım verimi

Elektrokimyasal ayırma işleminde akım verimi, hidrojen üretmek için kullanılan elektronların miktarı olarak tanımlanabilmektedir [13]. Bu verim ifadesi aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır;

$$\varepsilon_i = \frac{\text{Gerçek } H_2 \text{ üretimi}}{\text{Teorik } H_2 \text{ üretimi}} \quad (2.6)$$

Burada,  $\varepsilon_i$  akım verimini ifade etmektedir.

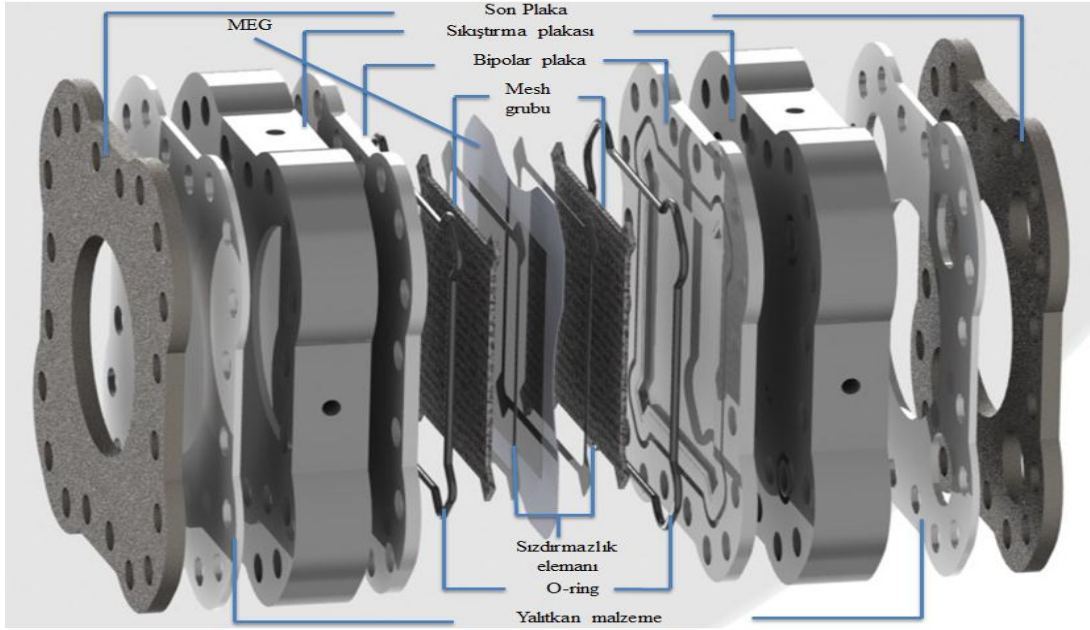
Teorik olarak hidrojen üretimi yalnızca akımın bir fonksiyonudur ve bu değer hesaplanırken hidrojen gazı ideal gaz kabul edilmektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta akım verimi, akım yoğunluğunun artmasıyla artmaktadır. Akım verimi ayrıca sıcaklık ve anot basıncıyla da doğru orantılıdır. Hidrojenin yükseltgenme tepkimesi ve nafion membran üzerinden proton geçişi artan sıcaklık ve basınçla birlikte arttığı için akım verimi de artacaktır.

## 2.5 EHK Hücre Bileşenleri

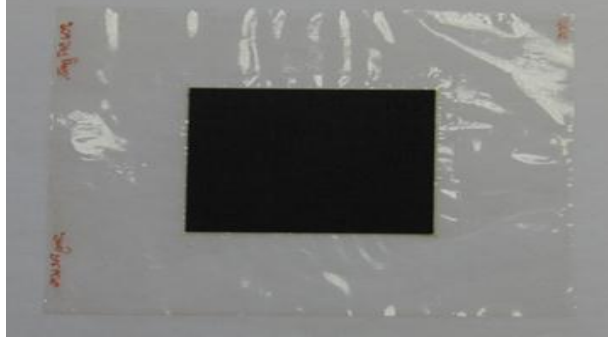
Elektrokimyasal hidrojen kompresörünü oluşturan bileşenler Şekil 2.5’de gösterilmiştir. EHK hücresine ait her bir bileşenin elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında üstlendiği bir görevi vardır. Bu bileşenler ve hücre içerisindeki görevleri aşağıda belirtilmiştir.

### 2.5.1 Membran elektrot grubu (MEG)

EHK performansına etki eden ve hücrenin kalbi olarak adlandırılan elektrokimyasal kompresörün en temel elemanıdır. Hidrojenin yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri ile hidrojen iyonunun anottan katoda doğru transferi bu kısımda meydana gelmektedir. MEG’lerin hücre performansı ve yüksek basınçlara dayanıklılığı açısından optimum bir kalınlığa sahip olmaları gerekmektedir. Bu yüzden membran seçimi yapılırken iyon iletkenliği ve elektriksel direnç gibi hücre performansını etkileyen durumlar göz önünde bulundurulmalıdır. Yine aynı şekilde seçilen membranın yüksek basınç değerlerinde de mukavemetli olması gerekmektedir.



Şekil 2.5 EHK hücresine ait bileşenler



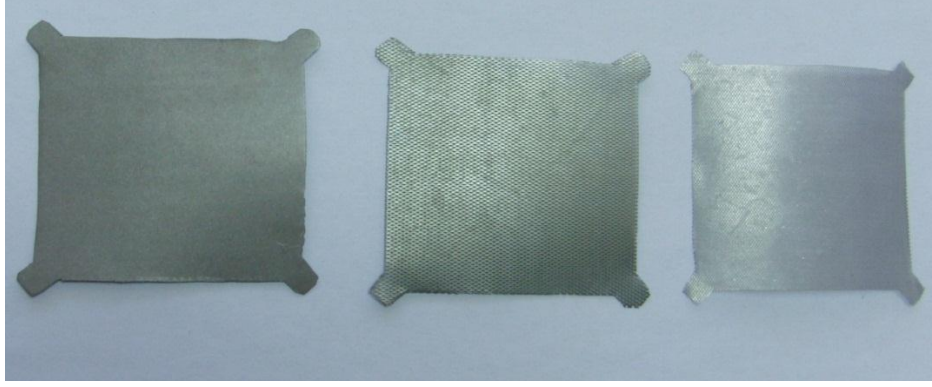
Fotoğraf 2.1 EHK hücresinde kullanılan MEG fotoğrafı

Fotoğraf 2.1’de deneyler sırasında kullanılan MEG yer almaktadır. MEG’ler, EHK hücresinin en önemli ve maliyeti en yüksek bileşenleridir. Ayrıca sistem güvenliği açısından da önemli bir yere sahiptir. Özellikle yüksek basınç farklarında EHK hücresinde en zayıf kısım MEG olmaktadır. Bu amaçla seçilen MEG kalınlığının düşük olmaması sistem güvenliği açısından önemlidir. Yüksek basınçlarda membranda oluşabilecek hataların (yırılma, delinme gibi) önüne geçilebilmesi için, akış alanı olarak seçilen metal elek gurubunun optimum bir kalınlığa ve pürüzsüz bir yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Ayrıca yüksek akım yoğunluklarında membranın aşırı ısınmasını önlemek için anot ve katot bölgelerinin nemli tutulması gerekmektedir. Bu amaçla hidrojen hücreye bir ön nemlendirme işleminden sonra gönderilmelidir.

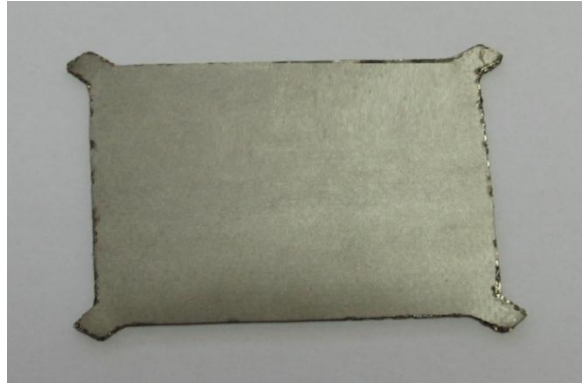
### 2.5.2 Metal elek grubu ve bipolar plaka

Metal elek grubu, elektrokimyasal kompresörlerde hidrojen gazının homojen bir şekilde membrana ulaşmasını sağlayan ve aynı zamanda elektriksel iletkenliğe yardımcı olan kısımdır. Doğrudan membran elektrot gurubu ile temas halinde olduğu için metal elek grubunun optimizasyonu oldukça önemlidir. Ayrıca hücre içerisindeki akış dağılımının homojenliği açısından da metal elek gruplarının düzgün bir biçimde bir araya getirilmesi gerekmektedir.

Fotoğraf 2.2’de metal elekler ve Fotoğraf 2.3’te de bu eleklerin bir araya getirilmiş hali yer almaktadır. Farklı kalınlıklara sahip metal elekler nihai kalınlık değerini elde etmek için üst üste dizilmektedir. Bu işlem sırasında metal elekler arsasındaki ohmik kayıpları azaltmak için elekler, birbirine kaynak yapılmaktadır Ayrıca metal eleklere uygulanan bu kaynak işlemi EHK bileşenlerinin bir araya getirilişi sırasında kolaylık sağlamaktadır.



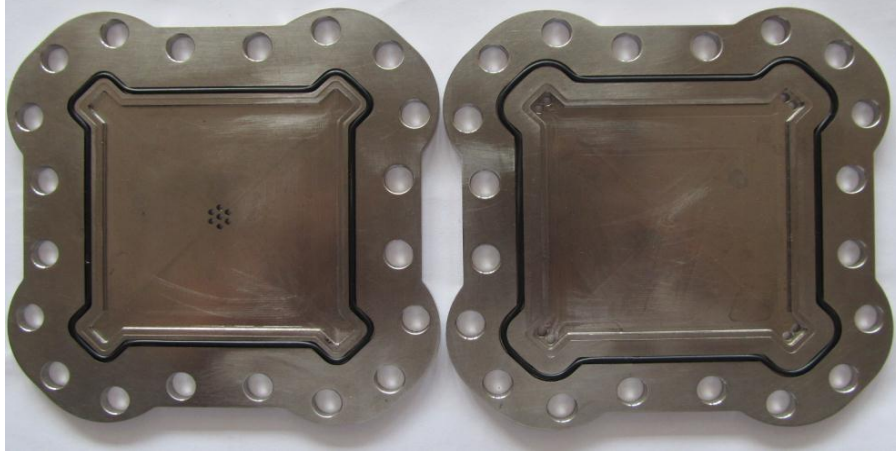
Fotoğraf 2.2 Farklı kalınlıktaki metal elekler



Fotoğraf 2.3 Metal elek grubu

EHK sistemine hidrojen nemli bir şekilde gelmekte ve zamanla sistem elemanlarının korozyona uğramasına sebebiyet verebilmektedir. Bu da membranın kısa bir süre içerisinde performansının düşmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla seçilen metal elek gruplarının korozyona karşı dayanıklı bir yapıya (titanyum gibi) sahip olması gerekmektedir.

Bipolar plakalar, sızdırmazlık elemanı (ince plaka) ve metal elek grubunun hücre içerisinde yerleştirildiği kısımdır ve hidrojen hücre içerisine ilk bu kısımdan giriş yapmaktadır. Bipolar plakalar, hücre bileşenlerine desteklik yaparak bu bileşenlerin bir arada tutulmasına yardımcı olmaktadır. Ayrıca sıkıştırma elemanı ile temas halinde olup, sıkıştırma elemanından aldığı elektrik enerjisinin hücre içerisine homojen bir şekilde dağılmasına yardımcı olmaktadır.



Fotoğraf 2.4 Anot ve katot bipolar plakalar

Bipolar plakalar üzerinde ayrıca akış kanalı da bulunabilmektedir. Genelde akış alanı olarak metal elek gruplarının kullanılmadığı hücre tasarımlarında bu durum geçerli olmaktadır. Fotoğraf 2.4’de EHK deneylerinde kullanılan ve üzerinde akış kanallarının olmadığı bipolar plakalar yer almaktadır. Metal elek grubunda olduğu gibi bipolar plakanın da korozyona karşı dirençli olması gerekmektedir. Bu yüzden bu plakalar titanyum malzemedan seçilmiştir.

### 2.5.3 Kalın gözenekli (porous) titanyum

Elektrokimyasal kompresörlerde akış alanı, ya metal ızgaraların üst üste kaynak edilmesiyle ya da sadece kalın gözenekli titanyum kullanılarak elde edilebilmektedir. Fotoğraf 2.5’de kalın gözenekli titanyum plaka görülmektedir. Bu titanyum malzemesi %30-50 gözenekli yapıya sahiptir. Ayrıca gözenek boyutu 20 mikron ve kalınlığı da 1500 mikrondur. Akış alanı olarak kalın gözenekli titanyum malzemesi kullanmak hem zamandan tasarruf sağlamakta (punto işlemi sırasında yaşanan zaman kaybı) hem de hidrojen gazı için daha homojen bir akış alanı oluşturmaktadır. Birkaç metal elekten oluşan metal elek grubuna göre daha az elektriksel dirence sahiptir ve yüksek diferansiyel basınçlarda membrana daha iyi desteklik sağlayabilmektedir. Bu da sistem verimi ve güvenliği açısından önemlidir. Bununla birlikte, kalın titanyum malzeme kullanımı sistem maliyetini arttırabilmektedir. Elektrokimyasal kompresörün kullanım amacına bağlı olarak (basınçlandırma veya saflaştırma) akış alanı, metal elek gurubu veya kalın gözenekli titanyum seçilebilmektedir.



Fotoğraf 2.5 Kalın gözenekli titanyum

#### **2.5.4 Sızdırmazlık elemanı ve o-ring**

Elektrokimyasal kompresörlerde katot basıncının artmasıyla birlikte bazı istenmeyen durumlar meydana gelebilmektedir. Bunlardan; hidrojenin katottan anoda doğru geri difüzyonu, verimin düşmesi, hücre içine ve dışına doğru gaz kaçaklarının oluşması, membranda oluşabilecek hatalar en sık karşılaşılan sorunlar arasında yer almaktadır. Özellikle hücre içinde ve dışında oluşabilecek gaz kaçaklarının önlenmesi, bütün basınçlı sistemlerde büyük önem arz etmektedir. Ayrıca yüksek basınç farklarında membrana desteklik sağlanması da hem maddi açıdan hem de güvenlik açısından dikkat edilmesi gereken bir husustur.

Sızdırmazlık elemanı EHK hücresine desteklik sağlamak ve metal elek grubunun tam desteklik sağlayamadığı durumlarda membranın diferansiyel basınç altında zarar görmesini önlemektedir. Bu malzeme de korozyona karşı daha dirençli olan titanyumdan imal edilmiştir.

Mevcut yüksek basınçlı sistemlerde geniş bir kullanım alanına sahip olan o-ringler, EHK sisteminde de gaz kaçaklarını önlemek amacıyla kullanılabilirler. Bu amaçla, belirlenen o-ring boyutlarına göre bipolar plaka üzerine yuvalar açılarak o-ringler bu yuvalara yerleştirilmektedir. İyi bir sıkışma ile hücrede meydana gelebilecek kaçaklar bu şekilde önlenmektedir.

### 2.5.5 Sıkıştırma plakası, yalıtkan malzeme ve son plaka

Sıkıştırma plakası, elektrokimyasal hidrojen kompresörüne ait bileşenleri bir arada tutan ve yüksek basınç değerlerinde bileşenlere desteklik sağlayan hücre elemanıdır. Bu özelliğinden dolayı sıkıştırma plakası diğer hücre elemanlarına göre daha kalın bir yapıya sahiptir ve nemli bir ortamla temas halinde olmadığı için paslanmaz çelik malzemeden imal edilebilmektedir.

Elektrik enerjisi EHK hücresine, sıkıştırma plakaları üzerinden verilmektedir. Hücrenin voltaj-akım değerleri yine sıkıştırma plakası üzerinden ölçülebilmektedir. Ayrıca hidrojen gazı hücreye, sıkıştırma plakası üzerinde bulunan gaz akış kanalları ile sağlanmaktadır. Hücre içerisinde oluşabilecek gaz kaçaklarının önlenmesi açısından, sıkıştırma plakası üzerinde bulunan cıvatalara uygulanması gereken sıkıştırma kuvveti optimum bir değerde seçilmelidir.

Yalıtkan malzeme ve son plaka EHK hücresinin en dış kısmında yer almaktadır. Yalıtkan malzeme son plaka ile sıkıştırma plakası arasında oluşabilecek kısa devreyi önlemek için kullanılmaktadır. Ayrıca sıkışma esnasında sıkıştırma plakasının deformasyona uğramasını önlemektedir. Son plaka ise hücrenin sıkışmasını sağlayan cıvatalarla doğrudan temas halinde olup EHK hücre bileşenlerinin bir arada tutulmasına yardımcı olmaktadır. Fotoğraf 2.6'da aşağıdan yukarıya doğru sırasıyla, sıkıştırma plakası, yalıtkan malzeme ve son plaka gösterilmektedir.



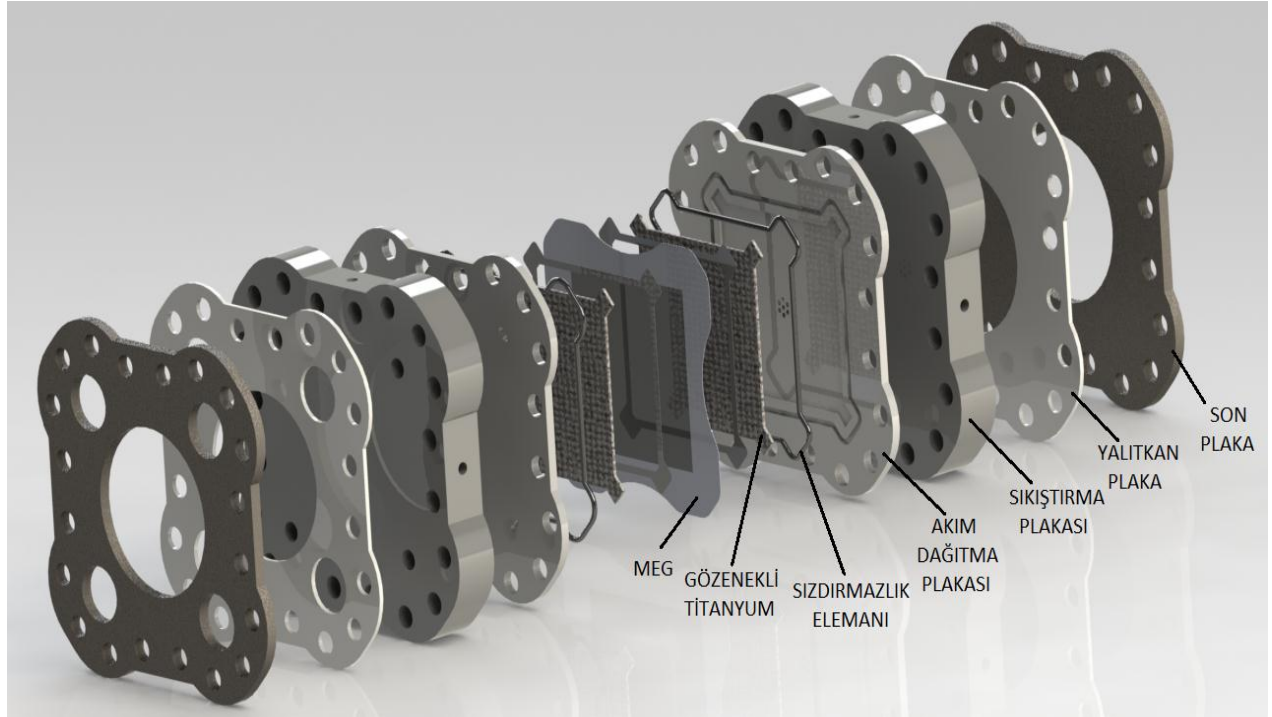
Fotoğraf 2.6 Sıkıştırma plakası, yalıtkan malzeme ve son plaka montaj hali

## BÖLÜM III

### ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN KOMPRESÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ VE DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1 50 cm<sup>2</sup> Aktif Alana Sahip EHK Hücre Tasarımı

EHK'nın performansına etki eden parametrelerin (debi, nem, akım yoğunluğu, kontak direnci, sızdırmazlık, MEG'in mekanik dayanımı vb.) daha iyi anlaşılması için literatürden elde edilen bilgilere dayanarak tek hücreli bir EHK tasarımı yapılmıştır. Şekil 3.1'de bu tasarımı oluşturan hücre bileşenlerine ait CAD çizimi yer almaktadır. Bu tasarımın ürün haline getirilmesi ile ilgili gerekli çalışmalar yapılmış ve imalatı gerçekleştirilmiştir. Fotoğraf 3.1'de imalatı gerçekleştirilen EHK hücresi gösterilmektedir.



Şekil 3.1 EHK tasarımı ve hücre bileşenleri



Fotoğraf 3.1 Tasarımı yapılan EHK hücresi

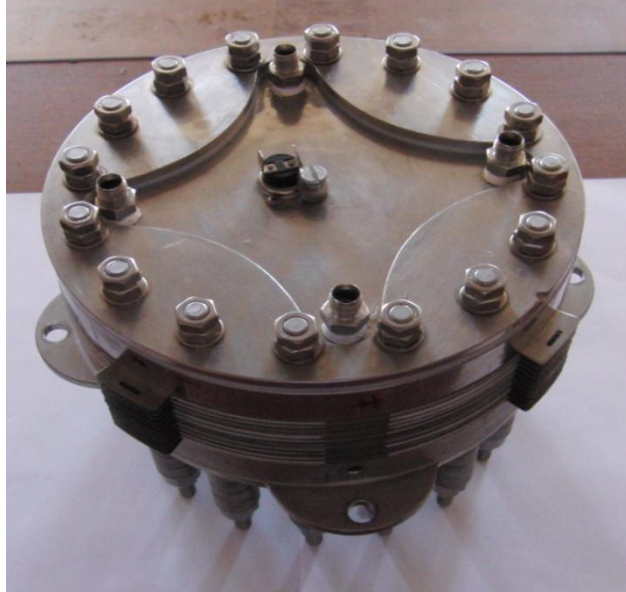
Şekil 3.1'deki EHK hücresi 50 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip MEG'e göre dizayn edilmiştir. Tez kapsamında elde edilen tek hücreli EHK hücresi ile hidrojen 5 bar basıncına kadar sıkıştırılmıştır. Daha yüksek basınç değerleri ise birkaç hücrenin bir araya getirilerek seri bağlanmasıyla elde edilebilmektedir. Bu yüzden, tezde sunulan tekli hücre ile hidrojen basıncının değeri 1-5 bar arasında değişmektedir. Dizayn edilen tekli hücrede basıncın yanı sıra performansa etki eden parametreler de incelenmiştir.

Tasarlanan tek hücre; membran elektrot grubu, akım dağıtma plakaları (bipolar plakalar), gözenekli titanyum, metal elek, sızdırmazlık elemanı, sıkıştırma plakaları, yalıtkan malzeme, son plakalar ve boru bağlantılarından oluşmaktadır. Sıkıştırma plakaları, EHK hücresine ait bileşenlerin bir arada tutulmasını sağlamaktadır. Akım dağıtma plakası, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan elektrik enerjisinin hücreye sağlanmasına yardımcı olmaktadır. Gözenekli titanyum da yine elektriksel iletkenliğe sahip olup, anot ve katot arasındaki yüksek basınç farklarında membrana desteklik sağlamakta ve gaz akışının hücre içine homojen bir şekilde dağılımına yardımcı olmaktadır. Bu tasarımda sızdırmazlığı sağlamak için

yüksek basınçlı uygulamalarda sızdırmazlık elemanı olarak sıkça yer alan o-ring kullanılmıştır. Bu amaçla akım dağıtma plakalarına o-ring kanalları açılmıştır.

Anot tarafına toplam 4 giriş ve 4 çıkış deliği açılırken, bu deliklerin ikisi hücrenin üst bölümünde, diğer ikisi ise hücrenin alt bölümünde yer almaktadır. Hidrojen gazı, üst bölümdeki iki ayrı yoldan hücreye gönderilmektedir. Alt bölümdeki diğer iki delik ise reaksiyona girmeyen hidrojen ve oluşabilecek suyun hücreden uzaklaştırılmasında rol almaktadır. Bu nedenle deneyler sırasında elektrokimyasal hücre, Fotoğraf 3.1’de gösterilen konumda tutulmuştur. Ayrıca hidrojen gazının EHK hücresine nemli gönderilmesi gerektiğinden deneyler sırasında, suyu elektrokimyasal yollarla hidrojen ve oksijen gazına ayırıştırıran PEM elektrolizör stağı kullanılmıştır. Böylece EHK membranının nemli tutulması sağlanarak iyon iletkenliği arttırılmıştır. PEM elektrolizör stağı Fotoğraf 3.2’de gösterilmektedir.

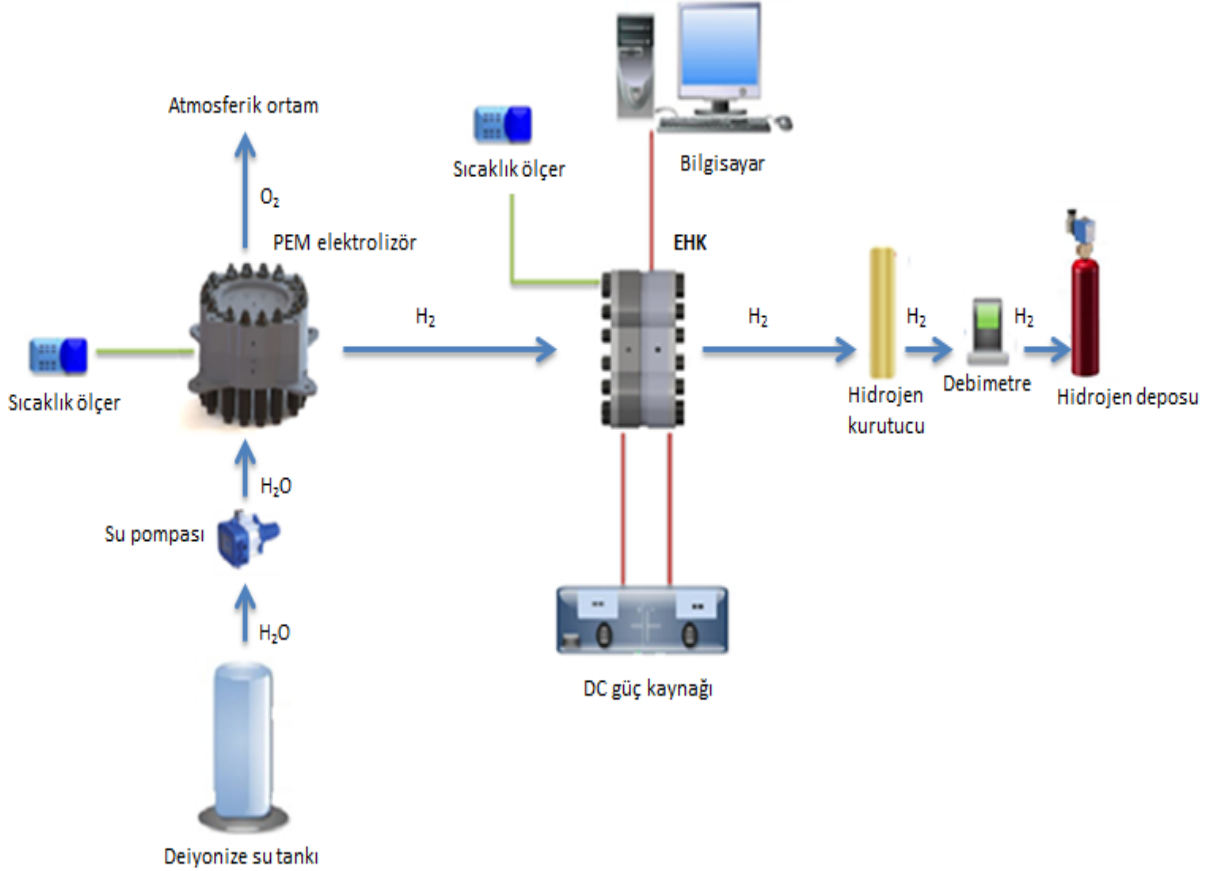
Hücre için gerekli olan doğru akım, DC güç kaynağından sağlanmaktadır. Akım ve voltaj değerleri bu güç kaynağı ile kolayca kontrol edilebilmektedir. Ayrıca isteğe bağlı olarak voltaj veya akımdan biri sabitlenebilmektedir. DC güç kaynağından sağlanan akım, sıkıştırma plakaları ile hücreye iletilmektedir.



Fotoğraf 3.2 50 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip PEM elektrolizör stağı

### 3.2 Deney Düzeneğinin Kurulması

Şekil 3.2’de elektrokimyasal kompresöre ait deney düzeneği yer almaktadır. EHK’nın performansına etki eden parametreler şekilde gösterilen düzenek kullanılarak incelenmiştir. Sistem iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda hidrojen üretimi yapılırken ikinci kısımda hidrojen basınçlandırılmaktadır. Sistem genel olarak; suyun yüksek saflıkta ( $< 1 \mu\text{S/cm}$ ) depolandığı deiyonize su tankı, deiyonize suyu PEM elektrolizör hücresine ileten su pompası, hidrojen gazının nemli bir şekilde elde edilmesini sağlayan PEM elektrolizör stağı, EHK ve elektrolizörün sıcaklığını ölçen sıcaklık ölçer, hidrojenin basınçlandırıldığı EHK ünitesi, sisteme elektrik enerjisi sağlayan DC güç kaynağı, deneylerin kontrollü ve güvenli bir şekilde yapılmasını sağlayan data logger/kontrolör ve bilgisayar, hidrojen debisini ölçmeye yarayan debimetre, hidrojenin saflığını arttırmak için kullanılan kurutucu ve hidrojenin depolandığı hidrojen deposundan oluşmaktadır.



Şekil 3.2 EHK deney düzeneği



Fotoğraf 3.3 EHK test istasyonu

Fotoğraf 3.3'te EHK sistemine ait elektrokimyasal hücre ile kontrol ve bağlantı elemanlarının bulunduğu test kabini yer almaktadır. Özellikle yüksek basınç değerleri risk oluşturduğundan test kabini özel olarak imal ettirilmiştir. Test kabinin ön kısmında bulunan şeffaf cam kısım sayesinde deneyler sırasında sistem dışarıdan gözlemlenebilmektedir. Olası bir gaz kaçağına karşı test kabini içerisinde havalandırma sistemi de yer almaktadır.

Fotoğraf 3.4'de ise sistemin test istasyonu dışından kontrol edilmesini, sistem verilerinin bilgisayar ortamında kaydedilmesini ve gerektiğinde sisteme müdahale imkanını sağlayan data logger/kontrolör gösterilmektedir. PLC ekranı üzerinden istendiğinde sisteme start verilebilmekte veya sistem durdurulabilmektedir. Basınç, sıcaklık, akım-voltaj değerleri bu PLC ekranından okunabilmekte ve bu parametreler gerektiğinde değiştirilebilmektedir. Deneyler sırasında sisteme etki eden parametrelerin (voltaj-akım, basınç, sıcaklık) değerleri belirli aralıklarda bilgisayarın ara yüzünde kaydedilebilmektedir.



Fotoğraf 3.4 PLC ekranı ve data logger/kontrolör sistemi

### 3.2.1 Data logger/kontrolör ve EHK sistem elemanları

Basınç ölçer: Elektrokimyasal hidrojen kompresörleri hidrojenin saflaştırılması ve basınçlandırılmasında kullanılan cihazlardır. EHK'lar basınçlandırma işleminde kullanılırken özellikle yüksek basınç değerlerinde basıncın ölçülmesi ve kontrol edilmesi sistem güvenliği açısından önem arz etmektedir. Fotoğraf 3.5'de gösterilen Keller marka basınç ölçer hidrojen gazının basıncını ölçmek için kullanılmaktadır ve 0-100 bar basınç aralıklarında ölçüm yapabilmektedir. Data logger/kontrolör sistemine bağlanabilmesi ve sistemin kontrolü için mekanik yerine pahalı olmasına rağmen elektronik basınç ölçer kullanılmıştır.

Solenoid valf: Sistem basıncının kontrollü bir şekilde artırılıp azaltılması için Fotoğraf 3.6'da gösterilen Jaksa marka solenoid valf kullanılmıştır. Bu valf ile sistem basıncı istenilen basınç değerinde tutulabilmekte ve istenildiğinde de egzoz yapılabilmektedir.



Fotoğraf 3.5 Basınç ölçer



Fotoğraf 3.6 Selonoid valf

Sıcaklık ölçer: EHK çalışması sırasında sıcaklıktaki değişimi ve sıcaklığın performans üzerinde etkisini incelemek için EHK sıcaklığı 5 farklı yerden Datexel marka termoelemanlarla ölçülmüştür. Fotoğraf 3.7’de bu eleman yer almaktadır.

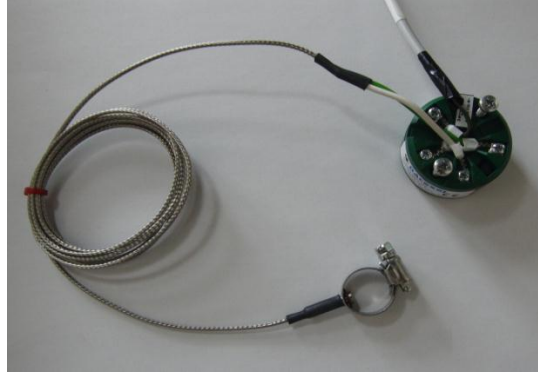
Fan: EHK sisteminde istenmeyen aşırı sıcaklık artışlarında devreye girerek sistemin zarar görmesini engelleyen elemandır. Bu yüzden deneyler sırasında EHK hücresine yakın bir kısımda tutulmaktadır.

Akım metre: Elektrokimyasal kompresörlerde hücreye verilen akımın değeri ve kontrolü sistem verimliliği, membranın nemli tutulması ve hidrojenin katottan anoda doğru geri difüzyonunun engellenmesi açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla akım metre, deneyler sırasında EHK

hücre sine verilen akımın miktarını belirlemek ve kontrolünü sağlamak için kullanılmaktadır. LEM marka akım metre Fotoğraf 3.8’de gösterilmektedir.

PLC ekran: Deneysel sırasında performansa etki eden parametrelerin (akım, basınç, sıcaklık gibi) sistem elemanları ile ölçülüp görsel olarak aktarıldığı ve ayrıca gerektiğinde sisteme müdahale imkanı sağlayan elemandır. Fotoğraf 3.9’da Delta marka PLC yer almaktadır.

Hidrojen deposu ve bağlantı elemanları: Hidrojenin basınçlandırılması sırasında yüksek basınçlara karşı mukavemetli olan sistem elemanlarıdır. Fotoğraf 3.10’da bu elemanlar yer almaktadır.



Fotoğraf 3.7 Sıcaklık ölçer



Fotoğraf 3.8 Akım metre



Fotoğraf 3.9 PLC ekran



Fotoğraf 3.10 Hidrojen deposu ve bağlantı elemanları

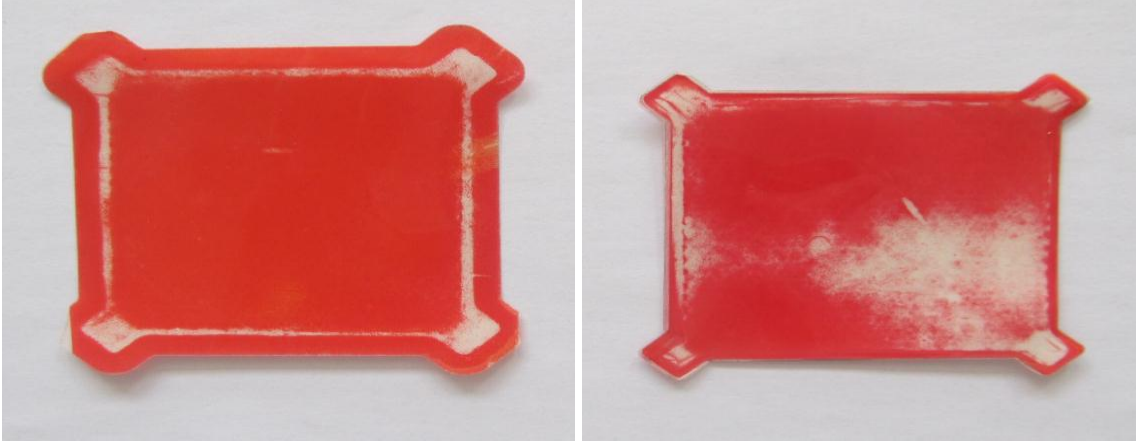
### 3.3 Kontak Direncinin Azaltılması (Kalınlık Ayarlaması)

Elektrokimyasal kompresörlerde sistem verimi, birim akım yoğunluğunda transfer edilen hidrojen miktarına bağlıdır. Birim akım yoğunluğu başına transfer edilen hidrojen miktarının artması sistem verimini de arttırmaktadır. Yüksek verim için akış alanı olarak kullanılan malzemenin (metal elek grubu veya kalın gözenekli titanyum) membrana tam temas sağlaması ve homojen bir kalınlığa sahip olması oldukça önemlidir. Tez kapsamında geliştirilen EHK hücresinde kullanılan akış alanı dizayn edilirken bu durum göz önüne alınmıştır. Homojen bir temasın sağlanması için optimum bir kalınlık değeri tespit edilmiştir.

Özellikle yüksek akım yoğunluklarında, akış alanı için seçilen malzemenin eş bir kalınlığa sahip olmaması durumunda, elektrik akımı membrana sadece temas halinde bulunan kısımlardan iletilmektedir. Bu da zamanla membranın bu kısımlarında aşırı ısınmalara neden olmakta ve membranın yırtılması veya delinmesi gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Sistemin en maliyetli elemanının membran olması ve yine sistem güvenliğinin önem arz etmesi, metal elek gruplarının eş kalınlığa sahip olmasını gerektirmektedir.

Fotoğraf 3.11'de, akış alanında eş kalınlık oluşturmak için kullanılan basınç filmleri yer almaktadır. Bu filmler uygulanan basınca karşı duyarlı olup temasın olduğu noktalarda kırmızı rengi almaktadır. Fotoğraf 3.11a'da akış alanı kullanılarak elde edilen basınç filminin bazı kısımlarında kırmızı renkte bölgelerin oluştuğu görülmektedir. Yani bu bölgelerde temasın daha iyi sağlandığını söylemek mümkündür. Temasın sağlanamadığı noktalar da ise herhangi bir renk değişiminin olmadığı görülmektedir. Bu metal elek grubu kullanılarak elde edilen deneyler neticesinde özellikle yüksek akım yoğunluklarında performansın düştüğü ve hücre sıcaklığının yüksek değerlere çıktığı tespit edilmiştir. Bu da basınç filmi ile deneysel sonuçların örtüştüğünü göstermektedir. Fotoğraf 3.11b'de görülen basınç filmi ise farklı bir metal elek grubu kullanılarak elde edilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere basınç filminde kırmızı rengin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak kullanılan metal elek grubunda kalınlığın homojen olarak dağıldığını söylemek mümkündür. Homojen kalınlığa sahip olan metal elek grubu ile yapılan deneyler neticesinde, yüksek akım yoğunluklarında hücre performansında önemli bir düşüşün görülmemesi ve aşırı sıcaklık artışının olmaması basınç filmi ile elde edilen bu sonucu doğrulamaktadır. Ayrıca EHK hücresinin verimi bir önceki metal elek grubu ile elde edilen sonuçlara göre daha yüksek olmaktadır. Kalınlık ayarlaması çalışmaları sonucunda Fotoğraf 3.11b'de elde edilen metal elek grubu ile EHK deneyleri gerçekleştirilmiştir.

EHK hücresine hidrojen nemli bir şekilde gönderilmektedir. Hidrojenin sahip olduğu nem zamanla hücre elemanlarının korozyona uğramasına neden olmaktadır. Bu nedenle akış alanı için yapılan kalınlık ayarlamasından sonra metal elek grupları manyetik sıçratma (sputter coating) cihazında platin ile kaplanmıştır. Kaplama miktarı, belirlenen bir süreye göre tespit edilmiştir.



a.

b.

Fotoğraf 3.11 Akış kanallarının basınç filmleri üzerindeki izleri; a. Eş kalınlığa sahip metal elek grubu b. Kalınlık dağılımının homojen olmadığı metal elek grubu

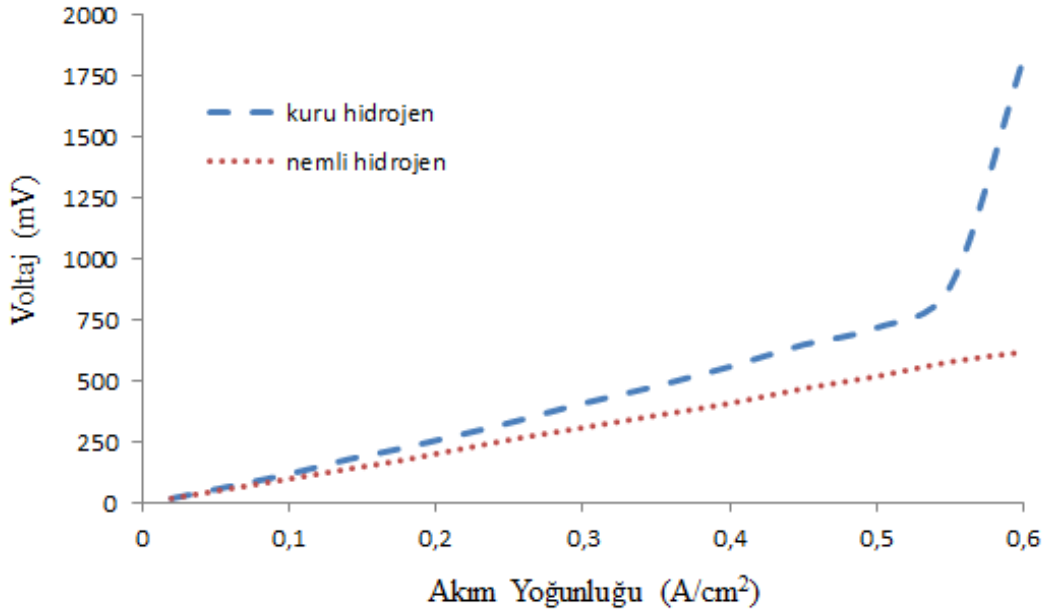
## BÖLÜM IV

### DENEYSEL SONUÇLAR

#### 4.1 Hidrojen Nemliliğinin EHK Hücre Performansına Etkisi

Hidrojen nemliliği EHK sitemlerinin performansına etki eden en önemli parametrelerden bir tanesidir. EHK’da kullanılan PEM membranının iyonik iletkenliğinin nemlilik ile orantılı olması bu durumun en önemli nedenlerindedir. Bununla birlikte nemin aşırı artması membranın elektrot yüzeyine kapatarak elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşmesini engellemektedir. Aşırı nem ayrıca gaz akış kanallarında tıkanmalara neden olmakta ve hidrojen gazının anot elektrotuna ulaşmasını zorlaştırmaktadır. Bu yüzden seçilen hidrojenin nemlilik değeri oldukça önemlidir.

Özellikle yüksek akım yoğunluklarında membranın susuz kalmasından kaynaklanan performans düşüşleri görülebilmektedir. Bu yüzden hidrojen nemliliğine bağlı olarak aynı çalışma koşullarında farklı akım-voltaj grafikleri elde edilebilmektedir.



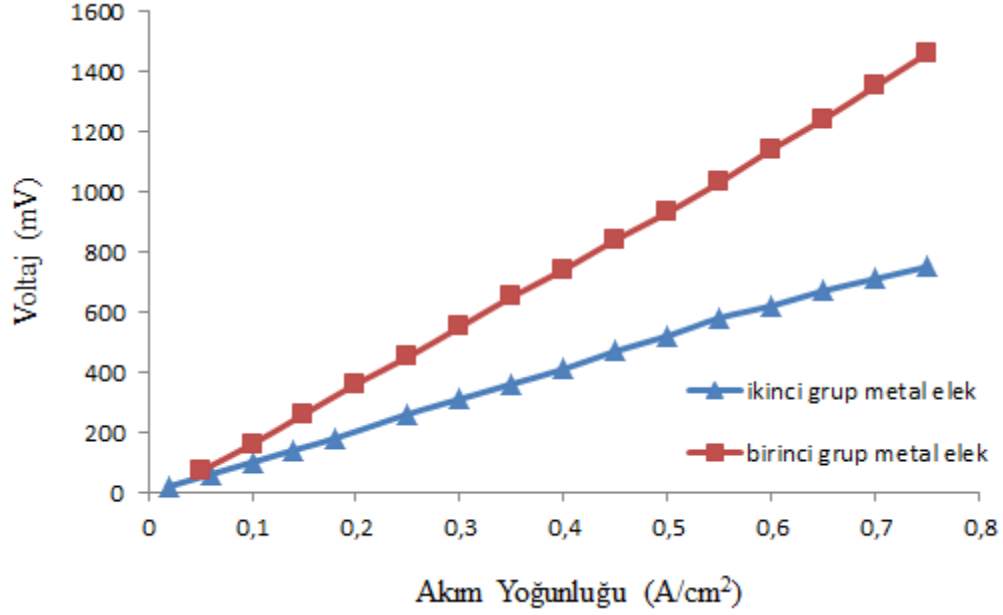
Şekil 4.1 Nemli ve kuru hidrojenin kullanılarak elde edilen akım-voltaj eğrisi

Hidrojen nemliliğinin EHK performansına etkisini incelemek için iki farklı deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden bir tanesinde hidrojen nemden arındırılmış olarak kuru bir şekilde sisteme verilirken diğesinde nemli bir şekilde gönderilmiştir. Şekil 4.1'de gösterilen grafik, hidrojenin sisteme nemli ve nemden arındırılarak kuru bir şekilde gönderilmesiyle elde edilmiştir. Kuru hidrojen kullanılarak yapılan deneyde hidrojen, elektrolizör çıkışında bir kurutucudan geçirilerek EHK hücresine gönderilirken nemli hidrojen kullanılarak yapılan deneyde ise hidrojen kurutma işlemi gerçekleştirilmeden EHK'ya gönderilmiştir. Yapılan bu deneyler sonucunda kuru hidrojen kullanılarak elde edilen eğriden özellikle yüksek akım yoğunluklarında (  $> 0,5 \text{ A/cm}^2$  ) performans düşüşlerinin olduğu görülmektedir. Bu durum membranın susuz kalmasının bir sonucu olarak değerlendirilmektedir. EHK hücresine nemli hidrojen gönderilerek elde edilen eğriden ise voltaj akım değerlerinin lineer bir şekilde değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak artan nem ile birlikte performansın da arttığını söylemek mümkündür.

#### **4.2 Farklı Metal Elek Grubu Kalınlıklarının EHK Hücre Performansına Etkisi**

Yakıt pilleri ve elektrolizörlerde olduğu gibi EHK sistemlerinde de akış alanının MEG malzemesine temas şekli oldukça önemlidir. Düzgün bir temasın sağlanamaması durumunda özellikle yüksek akım yoğunluklarında akımın elektrotlara homojen bir şekilde dağılamamasından dolayı performans düşüşleri görülebilmektedir. Ayrıca bu durum uzun süreli çalışma koşullarında MEG'in zarar görmesine de neden olabilmektedir. Bundan dolayı seçilen metal elek grubunun eş bir kalınlığa sahip olması gerekmektedir.

Bu çalışmada uygun bir kalınlık değeri elde edebilmek için iki farklı metal elek grubu kullanılmıştır. Şekil 4.2 bu metal elek gruplarının akım-voltaj eğrisini göstermektedir. Birinci grup elek kullanılarak elde edilen sonuçlara göre artan akım yoğunluğu ile hücre voltajının çok fazla yükseldiği ve yüksek akım yoğunluklarında verimin oldukça düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak akımın hücre içerisinde homojen bir dağılıma sahip olmadığını söylemek mümkündür. İkinci grup elek kullanılarak elde edilen sonuçlara göre akım yoğunluğu ile hücre voltajının orantılı bir şekilde arttığı ve daha iyi bir performansın elde edildiği görülmektedir. Bu da kullanılan metal elek grubu kalınlığının homojen olduğunu göstermektedir.

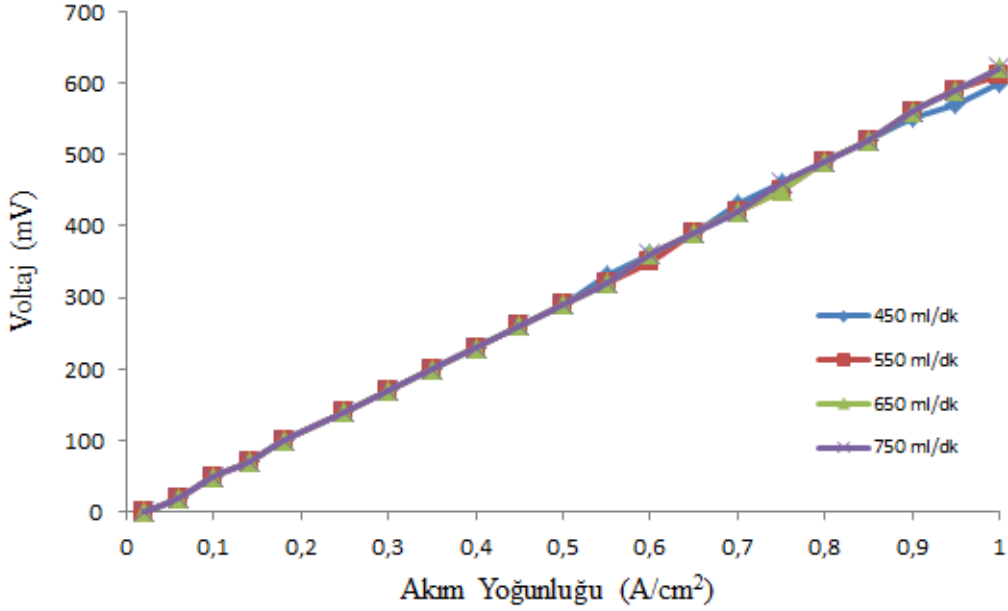


Şekil 4.2 Farklı metal elek grupları kullanılarak elde edilen akım-voltaj eğrisi

### 4.3 Hidrojen Debisinin EHK Hücre Performansına Etkisi

EHK hücresinde elektrokimyasal reaksiyonların bütün akım yoğunluklarında yüksek performansta gerçekleşebilmesi için sisteme yeterli miktarda hidrojen gönderilmelidir. Bu yüzden EHK sistemi için gerekli olan hidrojen debisinin optimum bir değerde olması gerekmektedir. Belirlenen farklı debilerdeki deneyler atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Debi deneyleri hidrojen debisini ölçen bir debimetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. EHK sistemine gönderilen hidrojenin debisi başlangıçta 150 ml/dk olarak belirlenmiştir. Bu deneyde 0.35 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğundan sonra hücre voltajı değişkenlik göstererek yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu da sistem performansını olumsuz yönde etkilemiştir. Elde edilen bu sonuçtan sonra hidrojen debisi 300 ml/dk'ya çıkarılmıştır. Ancak burada da akım yoğunluğu 0.75 A/cm<sup>2</sup> değerine ulaştıktan sonra yine hücre voltajı değişkenlik göstermiş ve yüksek voltaj değerleri elde edilmiştir. Son olarak hidrojen debisi 450 ml/dk'ya çıkarılmış ve EHK sistemine gönderilmiştir. En son seçilen hidrojen debisi ile elde edilen sonuçlarda hücre voltajının orantılı olarak değiştiği görülmüş ve EHK sistemi için minimum hidrojen debisi 450 ml/dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3 Farklı hidrojen debilerindeki akım-voltaj eğrisi

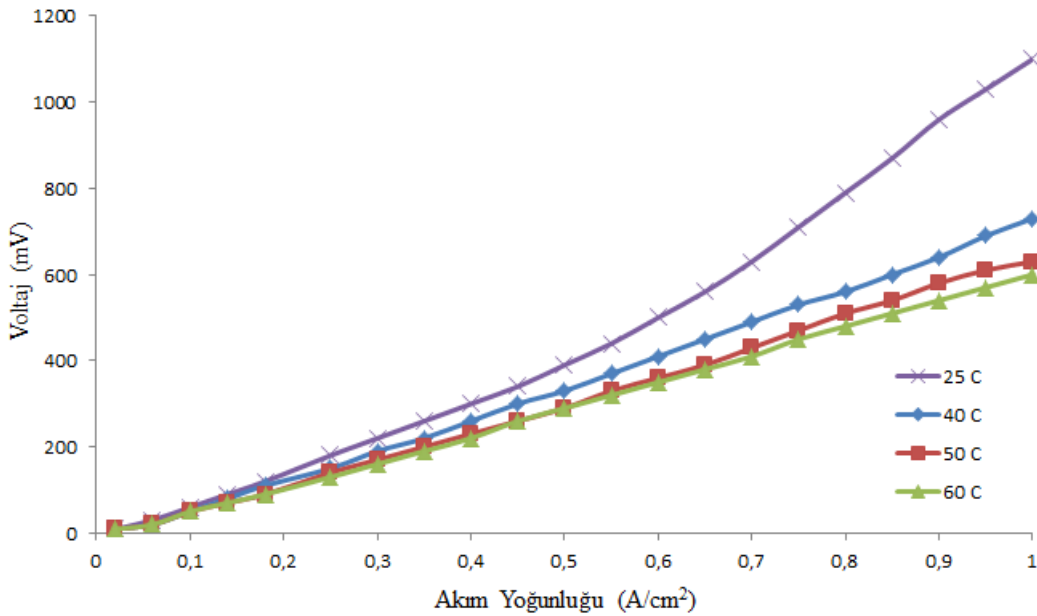
Şekil 4.3'te yer alan grafik farklı hidrojen debilerinde elde edilen akım-voltaj eğrilerini göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere özellikle  $0,5 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğuna kadar voltaj değerleri birbirinin aynısıyken bu akım yoğunluğundan itibaren çok az bir değişiklik görülmektedir. Genel olarak, farklı hidrojen debilerinde elde edilen bu eğrilerden debinin belli bir değerden sonra hücre performansı üzerinde çok fazla etkisinin olmadığını söylemek mümkündür. EHK sistemlerinde hidrojenin tamamı reaksiyona giremeyip fazla hidrojen egzoz olarak atıldığından dolayı  $50 \text{ cm}^2$  aktif alana sahip bir EHK hücresinde optimum hidrojen debisinin  $450 \text{ ml/dk}$  seçilmesi uygun olacaktır. Böylece hidrojen kullanımından kaynaklanan işletim maliyetleri de düşürülecektir.

#### 4.4 Çalışma Sıcaklığının EHK Hücre Performansına Etkisi

Sıcaklık elektrokimyasal sistemlerin performansına etki eden en önemli parametrelerden bir tanesidir. Özellikle MEG'in aktifliği ve hidrojen atomlarının hidrojen iyonlarına yükseltgenme reaksiyonları sıcaklıkla büyük ölçüde değişmektedir. Bununla birlikte sıcaklığın aşırı artması membrana zarar verebilmektedir. Bu da sistemin en maliyetli elemanının membran olmasından dolayı ve sistem güvenliği açısından istenmeyen bir durumdur. Yapılan bu çalışmada sıcaklığın EHK hücre performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sıcaklık deneyleri atmosferik basınçta ve sabit hidrojen debisinde gerçekleştirilmiştir.

Hidrojenin sıcaklığını sabit bir değerde tutmak ve yüksek sıcaklık değerlerinde hidrojenin nemliliğini sağlamak oldukça zordur. Bu yüzden kullanılacak olan deney düzeneğinin bu durumlar göz önüne alınarak oluşturulması gerekmektedir. Bu amaçla 300 °C sıcaklık değerine kadar ısıtma sağlayan bir etüv kullanılmıştır. Hidrojenin istenilen sıcaklık değerine ulaşabilmesi için etüv içerisine bir ısı değiştiricisi yerleştirilmiştir. Ayrıca ısı değiştiricisi çıkışına, hidrojenin etüv içerisinde artan sıcaklıktan dolayı kaybettiği nemi tekrar kazanması için bir nemlendirici de eklenmiştir. Hidrojen gazı elektrolizörden çıkarak ısı değiştiricisine gelmekte ve burada istenilen sıcaklık değerine ulaşmaktadır. Daha sonra nemlendirme işlemi için hidrojen, nemlendiriciye gönderilmektedir. Son olarak da hidrojen EHK hücresine nemli bir şekilde iletilmektedir. Sıcaklık deneyleri yapılırken hidrojenin EHK hücresine giriş sıcaklık değeri esas alınmıştır. Ayrıca EHK hücresinin son plaka sıcaklığı da deneyler süresince ölçülmüştür.

Şekil 4.4’de farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen akım-voltaj eğrileri yer almaktadır. Sıcaklık deneyleri oda sıcaklığı (25 °C) ile 60 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere artan sıcaklık ile birlikte hücre performansında artış görülmektedir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla birlikte membranın iyon iletkenliğinin ve hidrojenin membran içerisindeki difüzyon katsayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı sıcaklığın artmasıyla birlikte EHK verimi de artış göstermektedir.



Şekil 4.4 Farklı sıcaklıklardaki akım-voltaj eğrisi

#### 4.5 EHK'da Basınçlandırma İşlemi

EHK performansına etki eden diğer bir parametre ise hidrojenin sistem içerisindeki basıncıdır. EHK'da asıl amaç hidrojenin yüksek basınçlara çıkarılması olduğundan bu konunun iyi bir şekilde anlaşılması gerekmektedir.

PEM yakıt pillerinde olduğu gibi elektrokimyasal kompresörlerde de basıncın artmasıyla birlikte bazı sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bu sorunların en başında sızdırmazlık yer almaktadır. Özellikle yüksek basınç değerlerinde hücre içinde ve hücre dışına doğru gaz kaçaqları meydana gelebilmektedir. Uygun bir sızdırmazlık malzemesinin seçilememesi veya membranın uygun bir kalınlık değerine sahip olmaması durumunda istenilen basınç değerine ulaşmak mümkün olmamaktadır. O yüzden EHK tasarımları yapılırken bu iki durum göz önünde bulundurulmalıdır.

Tez kapsamında EHK hücresi ile basınç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında akım yoğunluğu ile basıncın ilişkili olduğu belirlenmiştir. Artan akım yoğunluğu ile EHK basıncının arttığı görülürken akım yoğunluğunun düşmesiyle birlikte sistem basıncının da düştüğü görülmüştür. Literatürden elde edilen bilgiler neticesinde bu durumun temel nedeninin düşen akım yoğunluğu ile hidrojenin geri difüzyonunun artmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bundan dolayı belirlenecek akım yoğunluğu değerinin geri difüzyona neden olmayacak şekilde seçilmesi gerekmektedir. Deneyler sonucunda hidrojen basıncı 5 bar'a kadar çıkarılmıştır.

## BÖLÜM V

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada mekanik kompresöre ihtiyaç duymadan hidrojeni elektrokimyasal olarak basınçlandırabilen bir elektrokimyasal hidrojen kompresörü (EHK) geliştirilmiştir. Ayrıca EHK hücresinin performansına etki eden parametreler deneysel olarak incelenmiştir.

Hidrojen üreten veya tüketen diğer sistemlerde olduğu gibi (elektrolizörler, yakıt pilleri vb.) sistem performansına etki eden sıcaklık, akım yoğunluğu, debi, basınç ve nemlilik gibi parametrelerin EHK sistemi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla dizayn edilen EHK hücresine ait bileşenler, literatürden elde edilen bilgiler ve daha önce sahip olunan tecrübeler doğrultusunda bir araya getirilmiştir. Özellikle katot ile anot arasındaki yüksek basınç farkı nedeniyle membrana zarar gelmemesine dikkat edilmiştir. Ayrıca diğer hücre elemanlarının da korozyona karşı dirençli olmasına özen gösterilmiştir.

EHK'nın yüksek verimde çalışabilmesi için metal elek gruplarının kontak problemi oluşturmayacak şekilde membrana homojen bir temas sağlamaları oldukça önemlidir. Bu yüzden metal eleklerin kalınlık optimizasyonunun yapılması gerekmektedir. EHK'da basınç filmleri metal elek grupları için eş bir kalınlık değeri elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Bu çalışma neticesinde uygun bir kalınlık değeri belirlenmiştir. Yine kontak direncini önlemek amacıyla EHK hücre elemanları uygun bir sıkma basıncı belirlenerek bir arada tutulmuştur.

Deneylerin daha güvenli ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi için EHK sistemine uygun bir data logger/kontrolör sistemi kullanılmıştır. Bu sistem sayesinde sıcaklık, basınç, akım ve voltaj değerleri bilgisayar aracılığıyla gözlenmiş ve kaydedilmiştir. Data logger/kontrolör yazılımı ile basıncın sisteme zarar vermemesi için gerekli önlemler alınmıştır.

Elektrokimyasal kompresör için yapılan sıcaklık testleri 25-60 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte membranın iyon iletkenliğinin ve hidrojenin difüzyon katsayısının artmasına bağlı olarak EHK veriminin arttığı tespit edilmiştir. 450-750 ml/dk aralığında gerçekleştirilen debi deneyleri neticesinde düşük akım yoğunluklarında herhangi bir performans düşüşünün olmadığı yüksek akım yoğunluklarında ise çok küçük değişmelerin olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak hidrojen debisinin belirli bir değerden sonra hücre

performansına çok fazla etki etmediği görülmüştür. Nemlilik deneyleri sırasında hidrojen sisteme nemli ve nemden arındırılmış olacak şekilde gönderilerek EHK'da kullanılan PEM yakıt pili membranının nemli ortamlarda daha verimli çalıştığı tespit edilmiştir. Akım yoğunluğunun çok fazla artması hidrojen nemliliğini düşürerek membranın susuz kalmasına neden olduğu belirlenmiştir. Literatürden elde edilen bilgiler neticesinde  $0,2A/cm^2$  değerinin EHK'nın çalışması için uygun bir değer olduğu görülmüştür. Akım yoğunluğunun hidrojenin basınçlandırılmasında da etkili olduğu ve düşük akım yoğunluklarında hidrojenin geri difüzyona uğradığı görülmüştür. Gerçekleştirilen basınç deneyleri sonucunda hidrojen basıncı 5 bar'a kadar çıkarılmıştır.

Sayısal modelleme ile sistemin çalışma ilkeleri daha iyi anlaşılabilir ve daha yüksek basınçlara çıkabilecek hücre ve stak dizayn edilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Rohland, B., Eberle, K., Strobel, R., Scholta, J., and Garche, J., Electrochemical hydrogen compressor, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 24, pp. 3841-3846, 1998
- [2] Ströbel, R., Oszcipok, M., Fasil, M., Rohland, B., Jörissen, L., Garche, J., The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design, *Journal of Power Sources* 105, 208-215, 2002.
- [3] Terrance Y.H. Wong, F. Girard, Thomas P.K. Vanderhoek, Electrochemical hydrogen compressor, Patent US200440211679A1, 2004.
- [4] Barbir, F., Balasubramanian, B., Stone, M., Electrochemical hydrogen compressor for electrochemical cell system and method for controlling, Patent US006994929B2, 2006.
- [5] Ballantine, A.W., Chartrand, R.L., Method and Apparatus for electrochemical compression and expansion of hydrogen in a fuel cell system, Patent US007141323B2, 2006.
- [6] <http://www.etek-in.com>
- [7] <http://www.gore.com>
- [8] <http://www.zsw-bw.de>
- [9] Casati, C., Longhi, P., Zanderighi, L., Bianchi, F., Some fundamental aspects in electrochemical hydrogen purification/compression, *Journal of Power Sources*, 108, 103-113, 2008.
- [10] Grigoriev, S.A., Shtatniy, I.G., Millet, P., Poremsky, V.I., Fateev, V.N., Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator based on solid polymer electrolyte technology, *Int. J. Hydrogen Energy*, doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.012, 2010.
- [11] Onda, K., Araki, T., Ichihara, K., Nagahama, M., Treatment of low concentration hydrogen by electrochemical pump or proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 188, 1-7, 2009.
- [12] Doucet, R., Gardner, C.L., Ternan, M., Separation of hydrogen from hydrogen/ethylene mixtures using PEM fuel cell technology, *Journal of Power Sources*, 34, 998-1007, 2009.
- [13] Lee, H. K., Choi, H.Y., Choi, K.H., Park, J.H., Lee, T.H., Hydrogen separation using electrochemical method, *Journal of Power Sources*, 132, 92-98, 2004.