



T.C.
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

**PEM (PROTON GEÇİRGEN MEMBRANLI) ELEKTROLİZÖRLERDE İKİ
FAZLI AKIŞIN TEORİK VE DENEYSEL İNCELENMESİ**

ÖMER FARUK SELAMET

Mart 2012

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

PEM (PROTON GEÇİRGEN MEMBRANLI) ELEKTROLİZÖRLERDE İKİ
FAZLI AKIŞIN TEORİK VE DENEYSEL İNCELENMESİ

ÖMER FARUK SELAMET

Doktora Tezi

1. Danışman

Prof. Dr. Refik KAYALI

2. Danışman

Prof. Dr. Mahmut Dursun MAT

Mart 2012

Ömer Faruk SELAMET tarafından Prof. Dr. Refik KAYALI (1. Danışman) ve Prof. Dr. Mahmut D. MAT (2. Danışman) danışmanlığında hazırlanan “**PEM (PROTON GEÇİRGEN MEMBRANLI) ELEKTROLİZÖRLERDE İKİ FAZLI AKIŞIN TEORİK VE DENEYSEL İNCELENMESİ**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Refik KAYALI
Niğde Üniversitesi



Üye : Prof. Dr. Mahmut Dursun MAT
Niğde Üniversitesi



Üye : Doç Dr. Mehmet ARI
Erciyes Üniversitesi



Üye : Doç Dr. Haluk GÖRGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi



Üye : Doç Dr. Yüksel KAPLAN
Niğde Üniversitesi



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.

...../...../200..

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

PEM (Proton Geçirgen Membranlı) Elektrolizörlerde İki Fazlı Akışın Teorik Ve Deneysel İncelenmesi

SELAMET, Ömer Faruk
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

1.Danışman :Prof. Dr. Refik KAYALI
2.Danışman :Prof. Dr. Mahmut D. MAT

Mart 2012, 189 sayfa

PEM elektrolizörlerin performansına etki eden çalışma sıcaklığı, basıncı ve su debisi gibi parametreler geniş bir aralıkta incelenmiş ve yüksek performanslı ve yüksek basınçta hidrojen üretebilen tek hücre ve stack geliştirilmiştir. Elektrolizör performansına etki eden en önemli parametrenin çalışma sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir. 80°C çalışma sıcaklığında % 87 hücre ve % 85 stack verimine ulaşılmıştır. Nötron görüntüleme tekniği literatürde ilk defa PEM elektrolizörlere uygulanmış ve çalışma koşullarına göre faz dağılımı elde edilmiştir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan gaz kabarcıklarının oluşum mekanizması gözlemlenmiş ve hücre içerisindeki faz dağılımı analiz edilmiştir. PEM elektrolizörlerde meydana gelen akışkanlar mekaniğini ve elektrokimyasal olayları temsil eden bir matematiksel model geliştirilmiş ve sayısal olarak çözülmüştür. Sayısal çözümün deneysel sonuçlarla örtüştüğü ve sonuçların elektrolizörlerde meydana gelen fiziksel ve elektrokimyasal olayları temsil ettiği gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: Proton Geçirgen Membran (PEM) Elektrolizör, iki fazlı akış, nötron görüntüleme, sayısal çözümleme

SUMMARY

Experimental and Theoretical Investigation of Two Phase Flow in Proton Exchange
Membrane (PEM) Electrolyzer

SELAMET, Ömer Faruk
Nigde University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor : Prof. Dr. Refik KAYALI
Co-Advisor : Prof. Dr. Mahmut Dursun MAT

March 2012, 189 pages

The effects of parameters such as operating temperature, pressure and water flow rate on the performance of a PEM electrolyzer are investigated. Highly efficient high pressure single cell and stack are developed. The performance of the electrolyzer is found to be significantly affected by operating temperature. % 87 single cell efficiency and % 85 stack efficiency are achieved at 80 °C temperature. The neutron imaging technique was applied to the PEM electrolyzer for the first time in the literature for visualization the phase distribution depending on the operating conditions. The gas bubble evolution mechanism is visualized and the phase distribution over the active area is analyzed. A mathematical model which represents the fluid mechanics and electrochemical reactions was developed and used in numerical solutions. The model is found to satisfactorily agree with experimental results and captures main physical and electrochemical phenomenon in an electrolyzer.

Keywords: Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer, two phase flow, neutron imaging, numerical modeling

TEŞEKKÜR

Tez " Hastaneler İçin Güneş Enerji Kaynaklı PEM Yakıt Pilinden Elektrik, Oksijen ve Hidrojen Üretim Tesisi Kurulması ve Yüksek Basıncılı Elektrolizör Geliştirilmesi" başlıklı 106G086 no'lu proje kapsamında ve 2214 yurt dışı araştırma bursu aracılığı ile yapılmış olup verdiği maddi destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Doktora çalışmam boyunca bilimsel desteğin yanı sıra akademik hayata dair faydalı tavsiyelerde bulunan Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Mahmut D. MAT'a ve Fizik Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Refik KAYALI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Makine Mühendisliği öğretim üyesi Doç. Dr. Yüksel KAPLAN'a yönlendirmesi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Amerika Birleşik Devletleri'ne araştırma yapmam için beni davet eden University of Connecticut Makine Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Dr. Uğur PAŞAOĞULLARI'na ve çalışmalarında yaptığı yardım ve yönlendirmelerinden ötürü teşekkür ederim. Hidroenerji firmasına deney setlerinin hazırlanmasında yaptıkları yardımlardan dolayı teşekkürlerimi borç bilirim.

Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği laboratuvarlarından çalışan araştırma grubu arkadaşlarım Adem ÇİÇEK, M. Caner ACAR, Fatih BECERİKLİ, Selahattin ÇELİK ve Bora TİMURKUTLUK'a, teşekkürlerimi sunarım.

Amerika Birleşik Devletleri National Institute of Standarts and Technology (NIST)'de yaptığım deneyler esnasında yaptıkları yardımlardan ötürü araştırmacı Dr. Daniel S. HUSSEY ve Dr. David L. JACOBSON'a ve teknisyen Eli BALTIC'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden yardımlarını hiç eksiltmeyen, maddi-manevi desteklerini hissettiğim sevgili annem ve babam Mehmet ve Hatice SELAMET'e başta olmak üzere ağabeylerim Kadir ve Yusuf'a ve bütün aileme teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca eşim Reşide ve oğlum Mehmet Efe'ye gösterdikleri sabır, anlayıştan ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
KISALTMA VE SİMGELER.....	xvi
BÖLÜM I. GİRİŞ.....	1
1.1 Enerji Problemleri ve Alternatif Enerji Kaynakları	1
1.2 Hidrojen Enerjisi ve Hidrojen Ekonomisi	3
1.3 Doktora Çalışma Probleminin Tanımlanması.....	8
1.4 Doktora Çalışmasının Amacı.....	10
1.5 PEM Elektrolizördeki İki Fazlı Akışın Nötron Görüntüleme Metodu ile İncelenmesi .	11
1.6 Doktora Tez Çalışmasına Genel Bakış	11
BÖLÜM II. LİTERATÜR TARAMASI.....	13
2.1 PEM Elektrolizör Hücre ve Stak Geliştirilmesi.....	13
2.2 Görüntüleme Metotları	27
2.3 Elektroliz Prosesinin Teorisi ve PEM Elektrolizörün Matematik Modellemesi	34
2.4 Elektrokimyasal Sistemlerde İki Fazlı Akış	36
2.5 PEM Elektrolizörde İki Fazlı Akış	38
BÖLÜM III. TEORİK ESASLAR	40
3.1 Hidrojen Üretim Metotları	40
3.2 Elektroliz Prosesi	42
3.2.1 Alkali elektroliz	42
3.2.2 Katı oksit elektroliz	42

3.2.3 PEM (Proton Exchange Membrane) elektroliz	43
3.3 PEM Elektrolizörün Çalışma Prensibi	46
3.4 PEM Elektrolizörlerin Termodinamiği ve Verimi	47
3.4.1 Voltaj verimi	49
3.4.2 Elektriksel enerji verimi	49
3.4.3 Faraday verimi	51
3.5 PEM Elektrolizördeki Elektrokimyasal Kinetik	52
3.6 Bir PEM Elektrolizör Hücresinin Klasik I-V Eğrisi	53
3.7 Klasik Bir PEM Elektrolizör Hücresinin Bileşenleri	56
3.7.1 Membran Elektrot Grubu (MEG)	57
3.7.2 Difüzyon tabakası	58
3.7.3 Akış alanı, çift kutuplu plaka ve sıkıştırma plakası	59
3.8 PEM Elektrolizörlerde Performans Kayıpları	61
3.8.1 Aktivasyon kayıpları	64
3.8.2 Kütle transfer kayıpları	65
3.8.3 Ohmik kayıplar	67
3.8.4 Elektrolizörün tamamen devre dışı kalmasına neden olan bozulmalar	68
3.9 Elektrokimyasal Sistemleri Görüntüleme Metotları	70
3.9.1 Magnetik Rezonans Görüntüleme (MRG)	70
3.9.2 X-Işını radyografi ve tomografisi	71
3.9.3 Nötron radyografi ve tomografisi	73
3.9.4 Optik görüntüleme yöntemi	75
BÖLÜM IV. PEM ELEKTROLİZÖR HÜCRESİ GELİŞTİRİLMESİ VE TESTLERİ	76
4.1 Tek Hücreli PEM Elektrolizör Tasarımları	76
4.1.1 Dizayn-1: 25 cm ² su hazneli elektrolizör	76
4.1.2 Dizayn-2: 25 cm ² dairesel hücre dizaynı	78
4.1.3 Dizayn-3: 50 cm ² köşeli hücre dizaynı	79

4.1.4 Dizayn-4: 100 cm ² dairesel hücre dizaynı	80
4.2 Deneysel Düzenek	81
4.2.1 Atmosferik basınç deney düzeneği	81
4.2.2 Yüksek basınç deney düzeneği	83
4.3 Tek Hücre Deneysel Sonuçları	86
4.3.1 Sıcaklığın performansa etkisi	86
4.3.2 Dizayn-1: su hazneli dizaynının deneysel sonuçları	87
4.3.3 Dizayn-2: 25 cm ² dairesel hücre dizaynının deneysel sonuçları	91
4.3.4 Dizayn-3: 50 cm ² köşeli hücre dizaynının deneysel sonuçları	92
4.3.5 Dizayn-4: 100 cm ² dairesel hücre dizaynının deneysel sonuçları	94
BÖLÜM V. PEM ELEKTROLİZÖR STAĞI GELİŞTİRİLMESİ	97
5.1 Stak Dizayn ve İmalatının Esasları	97
5.1.1 Suyun bütün hücrelere homojen dağılımının sağlanması	99
5.1.2 Suyun hücre içinde homojen dağılımının sağlanması	101
5.1.3 Hücre içi alt elemanlardaki kontak direncinin azaltılması	102
5.1.4 Stağın ısı dengesinin sağlanması	103
5.1.5 Uygun sıkıştırmanın yapılması	104
5.2 PEM Elektrolizör Stak Dizaynları	107
5.2.1 Stak dizayn-1: 5 hücreli - 50 cm ² PEM elektrolizör stağı	107
5.2.2 Stak dizayn-2: “10” hücreli - 50 cm ² PEM elektrolizör stağı	109
5.2.3 Stak dizayn-3: “3” hücreli 100 cm ² PEM elektrolizör stağı	110
5.3 PEM Elektrolizör Stak Deney Sonuçları	112
5.3.1 Stak Dizayn-1: “5” hücreli 50 cm ² PEM elektrolizör stağının deney sonuçları	113
5.3.2 Stak Dizayn-2: 10 hücreli 50 cm ² PEM elektrolizör stağının deney sonuçları	117
5.3.3 Stak Dizayn-3: 3 hücreli 100 cm ² PEM elektrolizör stağının deney sonuçları	119
BÖLÜM VI. PEM ELEKTROLİZÖRDE İKİ FAZLI AKIŞIN GÖRÜNTÜLENMESİ	123
6.1 Nötron Görüntülemenin Esasları	123

6.2 Nötron Görüntüleme Yöntemine Ön Hazırlık: Optik Görüntüleme	128
6.3 Nötron görüntüleme için dizayn edilen hücre.....	130
6.4 Nötron Görüntüleme Deneysel Düzeneği	133
6.4.1 Deney merkezi: Beam Tube - 2.....	133
6.4.2 Eş zamanlı optik ve nötron görüntüleme deney düzeneği.....	134
6.4.3 Nötron datasının analiz edilmesi	136
6.5 Ön-Deneysel Sonuçlar	138
6.6 Deneysel Sonuçlar	141
6.6.1 Optik görüntüler yardımıyla nötron datasının analizi	141
6.6.2 Nötron görüntüleme deneysel sonuçları.....	142
BÖLÜM VII. PEM ELEKTROLİZÖR HÜCRESİNİN MATEMATİKSEL	
MODELLEMESİ	153
7.1 Matematiksel Model	153
7.2 Yardımcı Denklemler	154
7.3 İyonik Madde Taşınımı.....	155
7.4 Model Geometrisi ve Sınır Şartları.....	156
7.4.1 Model geometrisi.....	156
7.4.2 Sınır koşulları	159
7.5 Nümerik Metot.....	160
7.6 Nümerik Sonuçlar	162
7.6.1 Çalışma sıcaklığının performansa etkisi.....	167
7.6.2 Akış debilerinin performansa etkisi.....	169
7.6.3 Çalışma voltajının performansa etkisi	171
BÖLÜM VIII. SONUÇ VE DEĞERLERNDİRME	174
KAYNAKLAR	178
ÖZGEÇMİŞ	187

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. 1 Yenilenebilir kaynaklarından elde edilebilecek enerji miktarının dünya toplam enerji ihtiyacına oranı.....	4
Tablo 3. 1 Elektroliz metotlarının yapısal karşılaştırması.....	44
Tablo 3. 2 Elektroliz metotlarının avantaj ve dezavantajları	45
Tablo 7. 1 Nümerik modelde kullanılan MEG özellikleri.....	159
Tablo 7. 2 Modelde kullanılan taşınım parametreleri.....	159
Tablo 7. 3 Modelde kullanılan elektrolizör çalışma şartları.....	163

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.Hubbert'in Peak teorisi - Yıllara göre gerçekleşen ve gelecekte tahmin edilen petrol üretimi	2
Şekil 1.2.Hidrojen enerjisinin temiz yollarla üretimi ve kullanımı yapay fotosentez olarak adlandırılabilir.	6
Şekil 1.3.Yenilenebilir enerji kaynakları ile entegre kullanılan hidrojen, enerjinin depolanmasında ve istenildiğinde kullanılmasına imkan sağlamaktadır.	7
Şekil 1.4.2010 - 2020 yılları arasında bazı uygulamalarda tüketilmesi öngörülen hidrojen miktarı.	8
Şekil 1.5.2010 - 2050 yılları arasında hidrojen ile çalışan araç sayısı ve buna bağlı olarak oluşacak hidrojen ihtiyacı.....	8
Şekil 1.6.Bir PEM elektrolizörde çalışabilecek parametreler.....	9
Şekil 2.1.Nernst Potansiyelinin Akıma Göre Değişimi	20
Şekil 2.2.Aktivasyon aşırı potansiyelinin akım yoğunluğuna bağlı değişimi.....	26
Şekil 2.3.Tanaka ve arkadaşları tarafından a.5mm derinliğindeki b. 2 mm derinliğindeki kanallarda oluşan hidrojen kabarcıklarının su içinde çözünmelerinin temsili resmi.	31
Şekil 3.1.PEM Elektrolizörün çalışma prensibi.....	47
Şekil 3.2.Bir elektrolizör hücresindeki voltaj kayıpları	55
Şekil 3.3.Bir PEM elektrolizörün klasik Akım-Gerilim eğrisi	55
Şekil 3.4.Bir PEM elektrolizörün iç yapısı ve elemanları	56
Şekil 3.5.Polimerik membranın yapısı ve taşınım mekanizması. a)membranın kuru haldeki b)membranın nemli haldeki yapısı	58
Şekil 3.6.PEM elektrolizörlerde kullanılan farklı akış alanları	61
Şekil 3.7.Kullanılan contanın MEG'daki membrana etkisi ve kullanılmamış MEG	65
Şekil 3.8.Niğde Üniversitesinde yapılan deneylerde karşılaşılan termal sıcak noktalar	69
Şekil 3.9.MRG sistemi şeması.....	71
Şekil 3.10.X-Işınları ile yakıt pili görüntüleme deney şeması.....	72
Şekil 3.11.X-ışınları ve nötronların atomlarla etkileşimleri	74
Şekil 3.12.Farklı elementlerin X-ışınları ve nötronlarla etkileşimleri	74
Şekil 4.1.Dizayn-1 Su hazneli PEM elektrolizör hücre tasarımı	77
Şekil 4.2.Dizayn-1'in imal ve monte edilmiş son hali	78
Şekil 4.3.Dizayn-2: 25 cm ² Yuvarlak hücre CAD çizimi ve imal edilmiş hali	79
Şekil 4.4.50 cm ² köşeli hücrenin CAD çizimi ve imal edilmiş hali	80

Şekil 4.5.100 cm ² dairesel dizaynın CAD çizimi ve imal edilmiş hali.....	81
Şekil 4.6.Atmosferik basınç deney düzeneği şeması.....	82
Şekil 4.7.Atmosferik basınç deney düzeneği.....	83
Şekil 4.8.Yüksek basınç deney seti şeması.....	85
Şekil 4.9.Yüksek basınçlı deney seti fotoğrafı	85
Şekil 4.10.Sıcaklığı klasik PEM elektrolizörün performansına etkisi	87
Şekil 4.11.Dizayn-1'in sıcaklığa bağlı performansı	88
Şekil 4.12.Dizayn-1'in su debisine bağlı performansı	88
Şekil 4.13.Dizayn-1'in basınca bağlı performansı	89
Şekil 4.14.Suyun giriş sıcaklığının düşük ve yüksek akım yoğunluklarında hücre performansına etkisi. a. 2,7 V b. 2,6 V c. 2,5 V d. 1,8 V e. 1,7V f. 1,6 V	90
Şekil 4.15.Dizayn-1'in 1A/cm ² akım yoğunluğunda çalıştırılması ile sıcaklığının artışı	91
Şekil 4.16.Dizayn-2'nin sıcaklığa bağlı performansı	92
Şekil 4.17.Dizayn-3'ün sıcaklığa bağlı performansı	93
Şekil 4.18.Dizayn-3'ün su debisine bağlı performansı	93
Şekil 4.19.Dizayn-3'ün basınca bağlı performansı	94
Şekil 4.20.Dizayn-4'ün sıcaklığa bağlı performansı	95
Şekil 4.21.100cm ² aktif alana sahip tek hücrenin su debisine bağlı performans değişimi ...	96
Şekil 5.1.PEM elektrolizörde suyun akış alternatifleri a. U şeklinde b. Z şeklinde dağılım.....	100
Şekil 5.2.Bir PEM yakıt pili hücresindeki sıcaklık dağılımı	104
Şekil 5.3.Civataların gereğinden fazla sıkılması sonucu sıkıştırma plakalarında meydana gelen eğrilme	106
Şekil 5.4.a.Yetersiz katılığa sahip sıkıştırma plakası b. hidrolik pres ile sıkıştırılan hücredeki basınç dağılımları	106
Şekil 5.5.60 bar hidrojen basıncında çalışan PEM elektrolizör stağı	107
Şekil 5.6."5" hücreli PEM elektrolizör stağının CAD çizimi	108
Şekil 5.7."5" hücreli stağın a. sıcaklığa bağlı performans deneyleri yapılırken çekilmiş fotoğrafı, b. Solidworks programında montaj edilmiş hali	108
Şekil 5.8."10" hücreli PEM elektrolizör stağı.....	110
Şekil 5.9.Basınca duyarlı filmler ile elde edilen a. iyi kontak sağlanamayan, b. iyi kontak sağlanabilen akış alanları.....	111
Şekil 5.10.100cm ² aktif alana sahip 3 hücreli PEM elektrolizör stağı imalattan sonra	111
Şekil 5.11.Stağın herbir hücresinin potansiyelini ölçmek için yapılan bağlantılar.....	113

Şekil 5.12."5 hücreli" PEM elektrolizör stak performansının sıcaklığa bağlı değişimi	115
Şekil 5.13."5 hücreli" PEM elektrolizöründeki beş hücrenin 50 °C'deki performansı	115
Şekil 5.14."5 hücreli" stak performansının suyun giriş debisine göre değişimi	116
Şekil 5.15."5 hücreli" PEM elektrolizör stak performansının basınca bağlı değişimi.....	117
Şekil 5.16."10 hücreli" PEM elektrolizör stak performansının sıcaklığa bağlı değişimi ...	118
Şekil 5.17."10 hücreli" PEM elektrolizöründeki on hücrenin 60 oC'deki performansı.....	118
Şekil 5.18."10 hücreli" elektrolizör stak performansının suyun giriş debisine bağlı değişimi	119
Şekil 5.19.100cm ² aktif alana sahip 3-hücreli stak performansının sıcaklığa bağlı değişimi	121
Şekil 5.20.100 cm ² aktif alana sahip 3-hücreli stağın her bir hücrenin 50°C sıcaklıktaki performansı.....	121
Şekil 5.21.100 cm ² 3-hücreli stak performansının su debisine bağlı değişimi	122
Şekil 5.22.100 cm ² 3-hücreli stak performansının basınca bağlı değişimi	122
Şekil 6.1.Nötronların detektör üzerinde bıraktıkları izler, nesnenin nötron duyarlılığına, detektörden uzaklıklarına ve açıklık miktarına bağlı olarak değişmektedir.	125
Şekil 6.2.Nötron görüntüleme sisteminin deneysel düzeneği.....	127
Şekil 6.3.Optik gözlem yapılan şeffaf PEM elektrolizör hücresi	129
Şekil 6.4.Hücrede akış alanı olarak kullanılan ızgara grubunun dizaynı görülmektedir. En alttaki ince ızgara akım dağıtma plakası görevini görmektedir.....	129
Şekil 6.5.25 cm ² Köşeli dizayn için tasarlanan hücre ve elemanları	131
Şekil 6.6.Nötron görüntüleme de kullanılan 25cm ² köşeli dizaynın montajlanmış hali.....	132
Şekil 6.7.Köşeli dizaynın katodunda kullanılan paralel kanallardan oluşan akış alanı	132
Şekil 6.8.NIST'teki deneyin yapıldığı Beam Tube-2 test merkezi	134
Şekil 6.9.Eş zamanlı nötron ve optik görüntülemenin yapıldığı deneysel düzenek.....	135
Şekil 6.10.Nötron görüntüleme test odasının fotoğrafı.....	136
Şekil 6.11.PEM elektrolizörde oksijen öncelikle küçük gaz kabarcıkları halinde çıkmakta, küçük gaz kabarcıkları birleşerek büyük gaz kabarcıklarını oluşturmaktadır.....	139
Şekil 6.12.Hücreye voltaj uygulandıktan 23 saniye sonrasına kadar iki fazlı akışın dağılımı.....	140
Şekil 6.13.Yüksek su debilerinde oksijen gazının tahliyesinde, gaz kabarcıklarının bir kaç etkin yol takip ettikleri görülmektedir. Resmin orta bölgesinde ve sağ	

kenarında aşağıdan yukarıya doğru hareket eden gaz kabarcıkları, diğer taraflarda durağan gaz kabarcıkları görülebilmektedir.	141
Şekil 6.14.Optik görüntüler yardımıyla nötron datasının analiziç a) nötrondatasından elde edilen su kalınlık dağılımı b) nötron datası ile optik görüntünün çakıştırılması ile bazı bölgelerin gaz kabarcığı olmadığı ızgara gruplarının birleşme noktası olduğu anlaşılmıştır.....	142
Şekil 6.15.25 cm ² köşeli PEM elektrolizör hücresinin 40°C ve 1 A/cm ² akım yoğunluğundaki renklendirilmiş su dağılımının zamanla değişimi	143
Şekil 6.16.Nötron datasında aktif alan 25 bölgeye ayrılarak su - gaz dağılımı incelenmiştir. a) Bölge numaraları ve konumları b) Su kalınlığı artan bölgelerdeki deney boyunca su artışı c)25 bölgedeki su kalınlığının zamanla değişimi ve bunlara karşılık gelen renklendirilmiş nötron datası	145
Şekil 6.17.Hücrede farklı sıcaklıklarda su - gaz miktarları, hücredeki reaksiyon başlamadan önce ve reaksiyon başladıktan sonraki su miktarının karşılaştırılması ile oksijen gaz oranı bulunabilmektedir.....	146
Şekil 6.18.Hücredeki faz dağılımına çalışma akım yoğunluğunun etkisi. a) 0,1 ve 0,4 A/cm ² akım yoğunluklarında hücrenin sahip olduğu ortalama su kalınlıkları b) İlk 350 saniyenin detaylandırılmış karşılaştırması. c) İki farklı akım yoğunluğundaki su dağılımının renklendirilmiş nötron datası ile karşılaştırması.....	148
Şekil 6.19.İki fazlı akışa sıcaklığın etkisi	150
Şekil 6.20.Anot su debisinin iki fazlı akış üzerine etkisi.....	151
Şekil 6.21.Katottaki kütle transferinin iyileştirilmesinin hücre perfromansına etkisi	152
Şekil 7.1.Nümerik model genel görünüşü (a) ve kesit görünüşü (b)	157
Şekil 7.2.Ayıklaştırılmış çözüm alanı.....	158
Şekil 7.3.Nümerik model I-V eğrisi.....	163
Şekil 7.4.Anot kanalı boyunca su tüketimi	164
Şekil 7.5.Anot kanalı boyunca oksijen üretimi.....	164
Şekil 7.6.Katot kanalı boyunca hidrojen dağılımı	165
Şekil 7.7.Akım yoğunluğu ve su tüketimi ilişkisi.....	166
Şekil 7.8.Akım yoğunluğu ve oksijen üretimi ilişkisi	166
Şekil 7.9.Akım yoğunluğu ve hidrojen üretimi ilişkisi.....	167
Şekil 7.10.Anot kanalı boyunca su tüketiminin sıcaklıkla değişimi.....	168
Şekil 7.11.Anot kanalı boyunca oksijen üretiminin sıcaklıkla değişimi.....	168

Şekil 7.12.Katot kanalı boyunca hidrojen üretiminin sıcaklıkla değişimi	169
Şekil 7.13.Anot kanalı boyunca su tüketiminin akış debisi ile değişimi	170
Şekil 7.14.Anot kanalı oksijen üretiminin akış debisi ile değişimi	170
Şekil 7.15.Katot kanalı boyunca hidrojen miktarının akış debisi ile değişimi	171
Şekil 7.16.Anot kanalı boyunca su miktarının çalışma voltajı ile değişimi	172
Şekil 7.17.Anot kanalı boyunca oksijen miktarının çalışma voltajı ile değişimi	172
Şekil 7.18.Çalışma voltajının hidrojen üretimine etkisi	173

KISALTMA VE SİMGELER

PEM	Proton Exchange Membrane - Proton Geçirgen Membran
MEG	Membran Elektrot Grubu
TEP	Petrol Eşdeğeri
NIST	National Institute of Standarts and Technology
BYYP	Birleştirilmiş Yenilenmeli Yakıt Pili
MRG	Magnetik Rezonans Görüntüleme
CCD	Charge Coupled Device
CAD	Computer Aided Design - Bilgisayar Destekli Dizayn
MKP	Mikro Kanallı Plaka
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FDE	Finite Difference Equation - Sonlu Farklar Eşitliği
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
R	Genel gaz sabiti
F	Faraday sabiti
E_{Nernst}	Nernst potansiyeli
$E_{tersinir}$	Tersinir hücre potansiyeli
$V_{termo-nötral}$	Termo-nötral voltaj
$V_{hücre}$	Hücre potansiyeli
V_{stak}	Stak potansiyeli
η	Verim
i	Akım
J	Akım yoğunluğu
I	Nötronların nesneye çarptıktan sonraki şiddeti
I_0	Nötronların nesneye çarpmadan önceki şiddeti
t	Nötrona duyarlı malzemenin kalınlığı
σ	Nötron-malzeme etkileşme katsayısı
δ_d	Sistem çözünürlüğünden kaynaklanan bulanıklık
λ_g	Geometrik bulanıklık
ε	Gözeneklilik oranı
V_w	Anottaki su hacmi
V_s	Anottaki katı matris hacmi

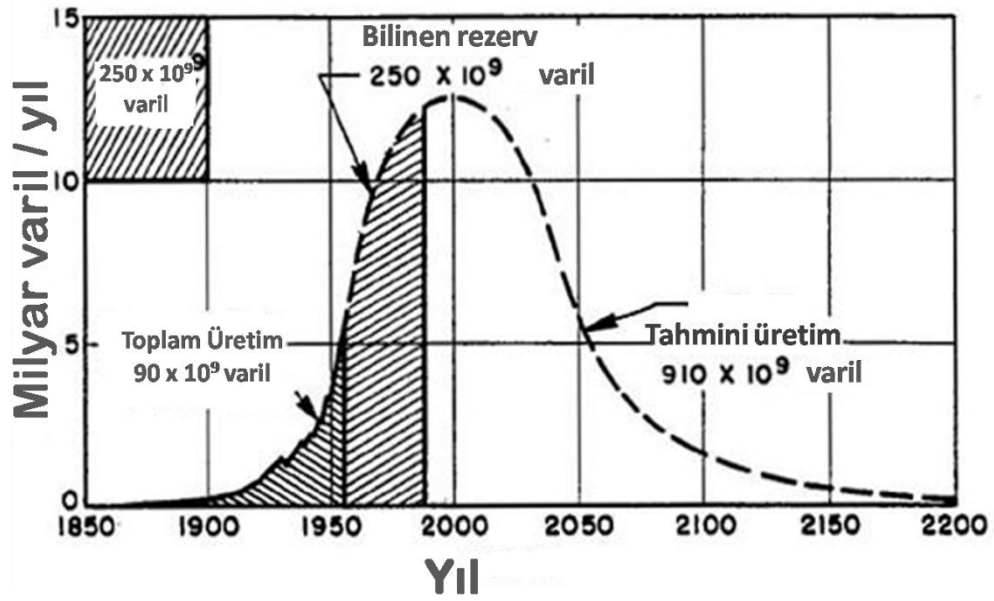
α	Boşluk oranı (Gaz hacmi oranı)
\dot{N}_w	Membran üzerinden su taşımın debisi
α_S	Sıvı faz hacmi
α_G	Gaz fazı hacmi
F_r	Fazlar arası sürtünme kuvveti
F_r	Kaldırma kuvveti
μ	viskozite
Re	Reynold sayısı
We	Weber sayısı
γ	Arayüzey gerilmesi
D	Difüzyon katsayısı
C_i	i maddesi için difüzyon katsayısı

BÖLÜM I. GİRİŞ

1.1 Enerji Problemleri ve Alternatif Enerji Kaynakları

21. yüzyılda dünyadaki problemlerin en başında enerji kaynaklarının dağılımı, elde edilmesi ve kullanımı ile meydana gelen olumsuz sonuçlar gelmektedir. Fosil kaynaklı yakıtların belirli bölgelerde yoğunlaşmış olması ve her geçen gün artan tüketim oranı, petrolün daha derin ve yüksek maliyetli kuyulardan çıkarılmasıyla artan maliyet, kullanımı sonrasında oluşan insana ve çevreye zararlı zehirli gazlar salınması, egzozdan atılan karbondioksit gibi gazlar, oluşan sera etkisi ve siyasi istikrarsızlıklar nedeniyle fiyat artışı dünyamızda meydana gelen mevsim ve iklim değişiklikleri bu yakıtlarla ilgili en başta sıralanabilecek problemlerdendir. Çözüm arayışı içindeki insanlık, alternatif enerji kaynaklarına yönelmektedir. Güneş ve rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, biyoyakıtlar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının genellikle kesintili oluşu, mobil uygulamalarda kullanışsız oluşu, aynı zamanda fosil yakıtlara göre yüksek maliyetleri yaygın kullanımlarını sınırlamaktadır. Üzerinde durulması gereken, fakat yeterince araştırma yapılmayan bir başka konu da alternatif enerji kaynaklarının da yaygın kullanımı ile çevre ve insan sağlığı üzerinde oluşabilecek doğrudan ya da yan etkileri olmaktadır.

Dünya enerji tüketiminin 2005 yılı için 10,5 milyar ton petrole eşdeğer olduğu ve bu değer her yıl dünya nüfusunun artışı ve insanların yaşam standartlarının yükselmesiyle hızla arttığı, kullanılan bu enerjinin yaklaşık %90'ı fosil yakıtlardan sağlandığı bilinmektedir [1]. Hubbert'in 1956'ta "Peak teorisi" ile ortaya attığı öngörüye göre 2000'li yıllara kadar fosil yakıt üretimi artacak, bir zirveden sonra rezervlerin azalması ve maliyet artışı nedeniyle üretim azalacaktır [2]. Hubbert'in teorisini anlatan grafikte (Şekil 1.1) 1956'ya kadar tüketilen petrol miktarı, 1956'dan sonra 1990'lı yıllara kadar üretilecek ve petrol yataklarında tespit edilen rezerv miktarı verilirken 2000'li yıllardan sonra üretim azalarak 2200'lü yıllarda petrol rezervleri tamamen tükeneceği anlatılmaktadır.



Şekil 1. 1 Hubbert'in Peak teorisi - Yıllara göre gerçekleşen ve gelecekte tahmin edilen petrol üretimi [2]

Bütün gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin birincil enerji kaynağı hala fosil yakıtlardır. 2006 yılı için dünyada tüketilen toplam enerjinin %40'ı sıvı yakıtlarından ve diğer petrol ürünlerinden, %22,3'ü doğal gazdan, %22,5'i kömürden elde edilmiştir. Nükleer enerji, hidroenerji, biyokütle, ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından ancak %14,48'i elde edilebilmektedir [3].

Türkiye'nin enerji gereksinimi de son yıllardaki hızlı gelişimiyle doğru orantılı olarak artmaktadır. 2005'teki toplam enerji tüketimi 91074 TEP (petrol eşdeğeri, 1000kWh = 4886 TEP) iken 2006'da 99825 TEP'e çıkarak %9,6'lıkyükselme göstermiştir [4]. Türkiye'nin 2006 yılında tükettiği enerjinin %88'i fosil yakıtlardan elde edilmiştir[4]. Genel gidişata bakarak Türkiye'nin petrol fiyatının her geçen gün daha da arttığı günümüzde enerji darboğazına düşmemesi için bir an önce fosil yakıtlara bağımlılıktan kurtulup yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesi ve alternatif enerji kaynakları konusunda araştırma projelerine ağırlık vermesi gerektiği açıktır.

Atmosferde artan sera gazları konsantrasyonunun küresel ısınmaya sebep olduğu bugün herkesçe bilinmektedir. Küresel ısınmaya son vermek amacıyla 1997'de birçok ülke tarafından imzalanan Kyoto Protokolü 2008 yılına gelindiğinde 179 ülke tarafından imzalanırken dünyadaki ülkelerden atmosfere en fazla sera gazı salınımı yapan ülke ABD tarafından imzalanmamıştır. Ülkemiz ancak 12 yıl sonra, 2009 yılında bu

protokolü imzalayabilmiştir. Kyoto protokolüne imza atan devletler belirlenen süre zarfında CO₂ emisyonlarını belirlenen düzeye çekmek zorundadırlar. Yani Kyoto Protokolüne taraf olan ülkeler doğaya CO₂ salınımı yapan enerji kaynaklarının kullanımını kısıtlayarak, teşvik ve desteklerle yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek durumundadırlar. Fakat yenilenebilir enerji kaynaklarının da kendine göre çözülmesi gereken problemleri bulunmaktadır.

Alternatif enerji kaynaklarının ilk kurulum maliyetlerinin yüksek olmasının yanı sıra buldukları konuma bağlı olmaları da kullanımının yaygınlaşmasını etkilemektedir. Coğrafi olarak her konum rüzgâr almazken, her konumun ortalama güneşlenme saatleri de farklı olabilmektedir. Jeotermal enerji yalnızca yer altında sıcak su kaynağı bulunan yerlerde kullanılabilir. Biyo-yakıtların, karbon emisyonunu azaltmasına rağmen üretimi için zaten sınırlı miktarda olan tarım alanlarının kullanılması problemi farklı boyutlara taşımaktadır.

1.2 Hidrojen Enerjisi ve Hidrojen Ekonomisi

Son yüzyılda fosil tabanlı yakıtların kullanılmasıyla ortaya çıkan asit yağmurları, yöresel ve bölgesel sıcaklık değişiklikleri, buzulların erimesi, deniz seviyelerindeki yükselmeler, yağış miktarlarındaki ve zamanlarındaki farklılaşmalar, kuraklık süresi ve frekanslarındaki değişimler gibi çevre ve iklim değişimleri yeni, temiz ve çevreye uyumlu bir enerji türünün ihtiyacını ortaya koymaktadır. Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi dünya enerji ihtiyacının önemli bir bölümünü karşılama potansiyeline rağmen kesintili olmaları nedeniyle günlük hayatta daha etkin kullanılabilmesi için ara bir enerji taşıyıcısına ihtiyaç duyulmaktadır. Teklif edilecek enerji taşıyıcısının aşağıdaki özelliklere haiz olması gerekmektedir.

- a. Temiz olmalı
- b. Depolanabilmeli
- c. Taşınabilmeli
- d. Yüksek verimle elektrik ve ısı enerjisine dönüşebilmeli
- e. Ulaşımından konut uygulamalarına kadar her sektöre uyarlanabilmelidir.

Yapılan yoğun araştırmalar yukarıdaki özellikleri sağlayan en ideal sentetik yakıtın hidrojen olduğunu ortaya koymuştur [5-7].

Tablo1.1’de yenilenebilir enerji kaynaklarının dünya enerji ihtiyacını karşılama potansiyeli verilmiştir. Görüldüğü gibi güneş enerji potansiyelinin yaklaşık % 5’inin değerlendirilmesi bile dünya enerji ihtiyacını karşılamada yeterli olabilmektedir.

Dünyada her geçen gün güneş ve rüzgar enerjisinden faydalanma miktarı hızla artmaktadır. PV teknolojilerindeki gelişmeye ve maliyet düşüşüne paralel olarak yakın gelecekte güneş enerjisinden faydalanma miktarı artacaktır. Güneş ve rüzgar enerjisinin dünyanın enerji problemine ucuz ve çevreci çözüm getirmesine rağmen güneş enerjisinden sadece gündüz ve açık havalarda etkin bir şekilde faydalanılması aynı zamanda taşınamaması ve benzer şekilde rüzgar enerjisinden de sadece rüzgarlı havalarda faydalanılabilmesi, enerji depolama problemleri bu iki önemli enerji kaynağının kullanımı veya yaygınlaşmasını sınırlamaktadır.

Güneş ve rüzgar enerjisinin kullanımındaki yukarıda bahsedilen problemlere enerji taşıyıcısı olarak kullanılacak hidrojen etkin bir çözüm sunmaktadır. Güneşin ve rüzgarın mevcut olduğu zamanlarda üretilen elektrik enerjisi ile hidrojen üretilip depolanarak bu enerjilerden kesintisiz bir şekilde faydalanmak mümkün olmaktadır. Hidrojen depolanabilmekte ve istenilen yere kolaylıkla taşınabilmektedir. Ayrıca hidrojen, araçlarda petrol türevi yakıtlar (bezin, dizel, LPG vb.) gibi kolaylıkla kullanılabilmekte, böylece yenilenebilir enerji kaynaklarının en çok sera gazı üreten otomotiv sektöründe kullanmak mümkün hale gelmektedir.

Tablo 1. 1 Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilecek enerji miktarının dünya toplam enerji ihtiyacına oranı

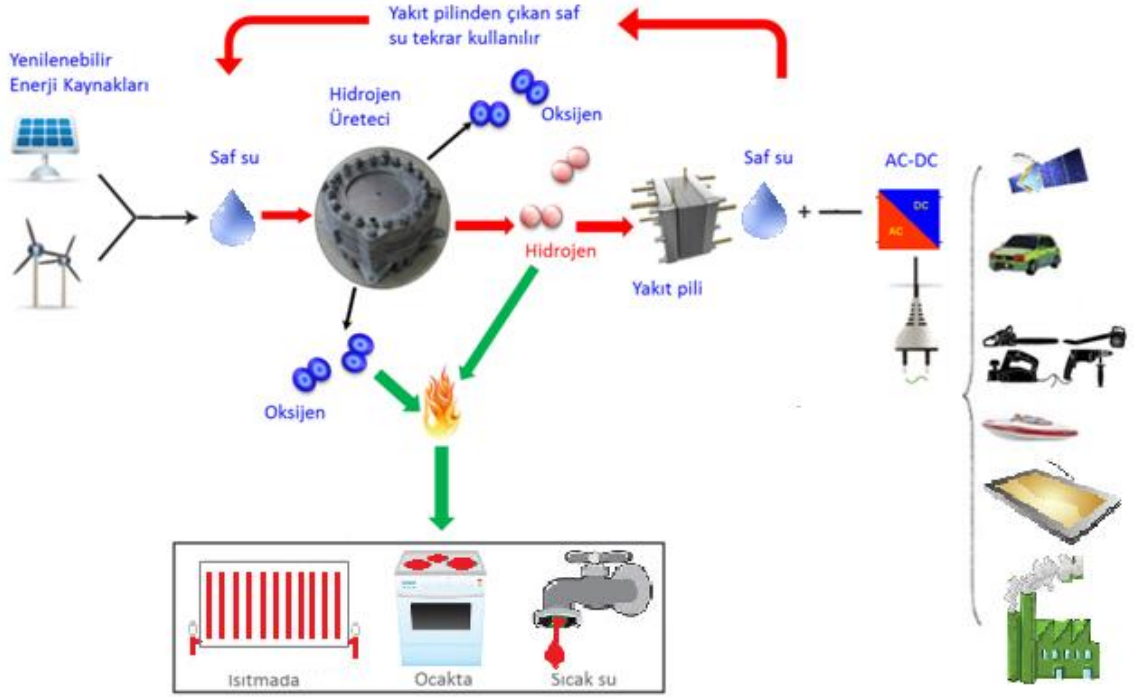
Enerji Türü	Dünya toplam enerji ihtiyacına oranı
Güneş Enerjisi	3,8 katı
Jeotermal Enerji	1 katı
Rüzgar Enerjisi	0,5 katı
Biyo-kütle	0,4 katı
Okyanus	0,05 katı
Toplam	5,75 katı

Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmesi durumunda hidrojen, doğaya tamamen uyumlu olmakta ve doğal yaşama herhangi bir zarar vermemektedir. Doğada yeşil bitkilerde gerçekleşen fotosentezde, hücrelerde bulunan klorofil güneş ışığını kimyasal bağ enerjisine dönüştürerek güneşten gelen ışığı kendi kullanabileceği enerjiye dönüştürmekte, ADP'den (Adenozin Di Fostat) ATP (Adenozin Tri Fostat) sentezlemektedir. Bu arada buldukları ortamdan alınan karbondioksit ve su ile glikoz ve oksijen sentezlenmektedir. Bitkinin enerjiye ihtiyacı olduğunda ATP, ADP'ye dönüştürülerek kopan kimyasal bağdaki enerji kullanılmaktadır. Şekil 1.2'de hidrojenin temiz yollar ile elde edildiği ve kullanıldığı bir sistem tarif edilmektedir. Tanımlanan enerji döngüsünde güneşten veya rüzgar tribünlerinden elde edilen enerji suyun parçalanmasında kullanılmakta, hidrojen ve oksijen ayrı ayrı depolanmaktadır. Elde edilen hidrojen doğrudan yakılarak kullanılabilirdiği gibi enerji ihtiyacı oluştuğunda hidrojen ve oksijen yakıt pillerinde tekrar birleştirilerek enerji elde edilebilmektedir. Sistem içerisinde kullanılan su, hidrojen ve oksijen bir döngü içerisinde tekrar tekrar kullanılmaktadır. Sisteme tek girdi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji olurken sistemden tek çıktı son kullanıcının kullandığı enerji olmaktadır. Bu nedenle bu sistem yapay fotosentez olarak da adlandırılabilir.

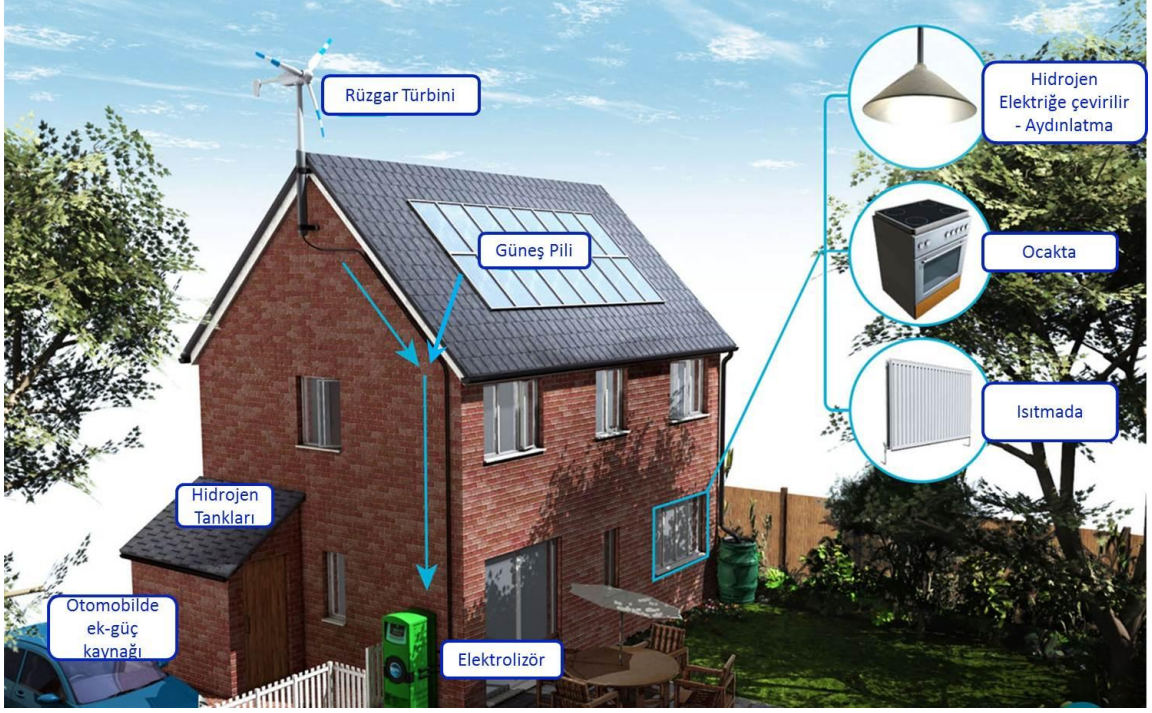
Şekil 1.3'te yakın gelecekte hayata geçebileceği düşünülen her evin kendi enerji ihtiyacını karşılayabileceği bir senaryo resmedilmiştir [8]. Rüzgar tribünü yada güneş pillerinden elde edilen yenilenebilir enerji, doğrudan kullanılabilirmekte, üretilen fazla enerji temiz hidrojen üreteçleri ile hidrojene dönüştürülerek depolanmaktadır. Depolanan hidrojen ihtiyaç anında yakıt pilleri ile elektriğe dönüştürülerek kullanılmakta veya doğrudan yakılarak ısınmada ve ocakta kullanılabilir. Ayrıca gün boyu depolanan hidrojen ile de akşam eve gelindiğinde yakıt pili ile çalışan aracın deposu da doldurulabilir. Böyle bir senaryoda bireyler dışarıdan enerji satın almadan kendi enerjisini kendileri üretebilmekte ve kullanabilmektedir.

Yapılan bir başka araştırmada hidrojen enerjisinin öncelikle tatbik edilmesi beklenen uygulama alanlarında meydana gelebilecek hidrojen ihtiyacı Şekil 1.4'teki grafikte verilmiştir [9]. Günümüzde hidrojen enerjisinin pahalı olmasına rağmen, bazı avantajlarından dolayı yakıt pilleri ile bazı uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu çalışmaya göre 2010 yılından itibaren bazı uygulamalarda ve araçlarda kullanımı sebebiyle hidrojen ihtiyacının artacağı gösterilmektedir. Sessizliği ve akülere göre

dolum süresinin çok kısa olması sebebiyle öncelikle forklift uygulamasının yaygınlaşacağı daha sonra diğer uygulamalarda artacağı öngörülmektedir.



Şekil 1. 2 Hidrojen enerjisinin temiz yollarla üretimi ve kullanımı yapay fotosentez olarak adlandırılabilir.

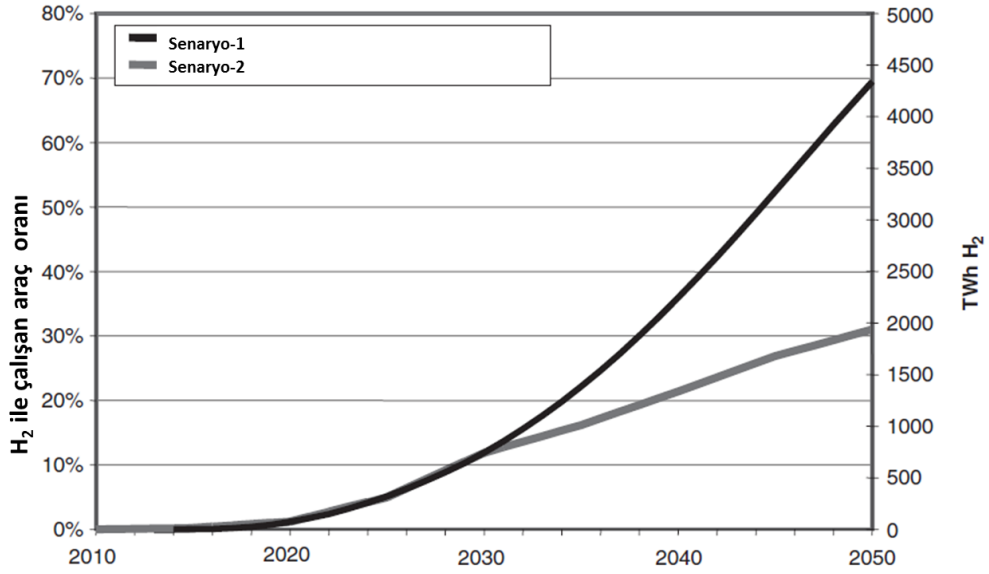


Şekil 1. 3 Yenilenebilir enerji kaynakları ile entegre kullanılan hidrojen, enerjinin depolanmasında ve istenildiğinde kullanılmasına imkan sağlamaktadır [8]

2010 - 2050 yılları arasına yönelik hidrojen ile çalışan araç oranı ve ihtiyaç duyulacak hidrojen enerjisi miktarı ile ilgili bir çalışmada iki farklı senaryo çizilmektedir [10]. Şekil 1.5'te görülen bu senaryolardan birisi (senaryo 1) daha iyimser bir senaryo olmakta ve 2050'ye gelindiğinde kullanımdaki araçların %70'i hidrojen ile çalışmaktadır. Senaryo 2'ye göre ise kullanımdaki araçların %30'u hidrojen ile çalışmaktadır. Her iki senaryoya göre de hidrojen ile çalışan araçların sayısında 2020 yılından sonra önemli bir artış beklenmektedir.



Şekil 1. 4 2010 - 2020 yılları arasında bazı uygulamalarda tüketilmesi öngörülen hidrojen miktarı [9]



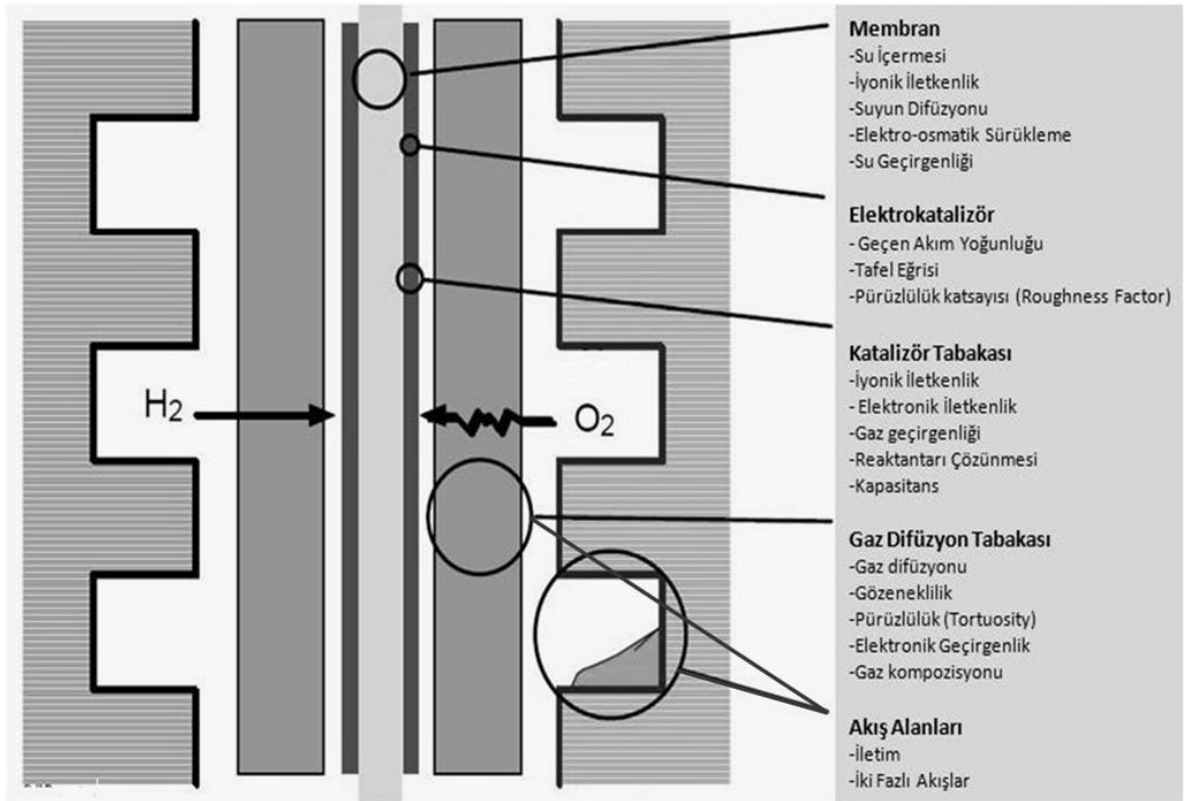
Şekil 1. 5 2010 - 2050 yılları arasında hidrojen ile çalışan araç sayısı ve buna bağlı olarak oluşacak hidrojen ihtiyacı [10]

1.3 Doktora Çalışma Probleminin Tanımlanması

PEM elektrolizörler ticari olarak piyasada bulunabilse de birçok araştırma kurumu ve firma performansı arttırmak, maliyetleri düşürmek ve çalışma ömrünü arttırmak için

yoğun araştırma faaliyetlerini sürdürmektedir. Bir PEM elektrolizörün performansına etki eden birçok parametre bulunmaktadır. Performans iyileştirme çalışmaları Şekil 1.6'da gösterilen alanlarda yapılabilmektedir.

Bir PEM elektrolizöründe performansı sınırlayan iki önemli faktör bulunmaktadır. Problemlerden birisi anottaki oksijen eldesi reaksiyonu (Oxygen Evolution Reaction-OER), katottaki hidrojen eldesi reaksiyonundan (Hydrogen Evolution Reaction- HER) 4-6 kat daha yavaş gerçekleşmesidir [7]. Bu nedenle verilen enerjinin tamamına yakın bir kısmı oksijen eldesi reaksiyonu için harcanmaktadır. Anot kayıplarını azaltmak için katalizör geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Diğer performans sınırlayıcı etken, özellikle yüksek çalışma akımlarında yoğun olarak karşılaşılan ve iki fazlı akışların neden olduğu kütle taşınımı problemi olmaktadır.



Şekil 1. 6 Bir PEM elektrolizörün performansının iyileştirilmesinde çalışılabilecek parametreler

1.4 Doktora Çalışmasının Amacı

PEM elektrolizörlerin anot bölümüne deiyonize su verilmekte, reaksiyon sonucu oluşan oksijen ve artık su, anot çıkış manifoldundan dışarı alınmaktadır. Su molekülünden ayrılan hidrojen iyonları, iyon geçirgen membran üzerinden katot bölgesine geçmekte ve burada hidrojen gazı olarak açığa çıkmaktadır. Hidrojenin, membran üzerinden katoda geçiş mekanizmasında su rol oynamakta, her bir hidrojen çekirdeği katoda geçerken yanında 3-4 adet su molekülü sürüklemektedirler. Bu nedenle katot bölgesinde de su ve hidrojen gazı, anot bölgesinde su ve oksijen gazı iki fazlı akışını oluşturmaktadır. Anot bölgesinde açığa çıkan oksijen gazının reaksiyon bölgesini terk ederek, yeni gelecek suyun reaksiyonu için yer açması gerekmektedir. Katot bölgesinde de hidrojen gazı ve suyun reaksiyon bölgesini terk ederek yeni reaksiyonların oluşmasına imkân vermelidir.

Literatürde PEM elektrolizörler ile ilgili birçok çalışma olmasına rağmen endüstriyel ölçekte büyük boyutlu elektrolizör hücresi ve staklarında performansa etkiyen faktörlerin, iki fazlı akışın kapsamlı olarak araştırıldığı çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu nedenle doktora çalışmasında aşağıdaki maddeler amaçlanmıştır;

- Endüstriyel boyutlarda yüksek performanslı bir PEM elektrolizör stağı geliştirmek ve stağın performans analizlerini yapmak,
- Yüksek performans için bir PEM elektrolizörün sahip olması gerekli bileşenlerinin ve çalışma şartlarını belirlemek,
- PEM elektrolizörlerdeki iki fazlı akışın gözlemlenmesi için bir deney düzeneği hazırlamak,
- PEM elektrolizör hücresindeki iki fazlı yapıyı nötronlarla görüntülemek,
- Elektrolizörlerde meydana gelen, momentum, ısı, kütle transferi ve elektrokimyasal reaksiyonları göz önünde bulundurarak, iki fazlı akış için bir matematiksel model geliştirmek,
- İki fazlı akış için geliştirilen diferansiyel denklemleri, sayısal olarak çözmek.

1.5 PEM Elektrolizördeki İki Fazlı Akışın Nötron Görüntüleme Metodu ile İncelenmesi

Bir PEM elektrolizöründe gerçek elemanları dışındaki elemanların kullanılması, gerçekte karşılaşılabilecek problemleri tam yansıtmamaktadır. Örneğin sıkıştırma plakalarının pleksiglastan seçilmesi, uygun sıkıştırmanın yapılamamasına ve bu da PEM elektrolizörün gerçek performansında deneylerin yapılamamasına neden olmaktadır.

Gerçek elemanlarla montajı yapılan bir PEM elektrolizörü görüntülemenin en uygun yöntemi, nötron görüntüleme metodu olmaktadır. Nötron görüntüleme metodu, dünyada sadece birkaç merkezde yapılabilmekte, ülkemizde böyle bir merkezin olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle gerçek elemanlarla montajlanmış ve çalışan bir PEM elektrolizördeki iki fazlı akışın görüntülenmesi amacıyla Amerika Birleşik Devletlerinde bulunan National Institute of Standards and Technology (NIST)'de nötron görüntüleme deneyleri yapılmıştır.

1.6 Doktora Tez Çalışmasına Genel Bakış

Doktora tez çalışmasında yukarıda sıralanan amaçlar doğrultusunda çalışmalar yapılmış ve sonuçları yazılı olarak verilmiştir.

Giriş bölümünde günümüzdeki enerji problemine dikkat çekilmiş ve alternatif enerji kaynaklarının kullanılması üzerinde durulmuştur. Alternatif enerji kaynaklarından hidrojen enerjisinin önemi anlatılmıştır. Doktora konusunun seçimi üzerinde durulmuş, çalışılacak problem tanımlanmış, tezin amaçları verilmiştir.

BÖLÜM II'de tez konusu ile ilgili literatürde yer alan çalışmalara değinilmiştir. İncelenen yayınlar, alt başlıklar halinde verilmiştir. PEM elektrolizör hücre ve stack geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar öncelikle verilmiştir. Elektrokimyasal sistemleri görüntüleme metotları, avantaj ve dezavantajları üzerine yapılan çalışmalar ayrı bir başlık halinde ele alınmıştır. PEM elektrolizörler üzerine yapılan teorik çalışmalara en son değinilmiştir.

BÖLÜM III'te, yapılan çalışmalarda kullanılan temel ve açıklayıcı teorik esaslar üzerinde durulmuştur. Hidrojen üretim metotları, elektroliz hakkında genel bilgi, elektroliz metotlarının karşılaştırılması bu bölümde tartışılmıştır. PEM elektrolizörle ilgili termodinamik, elektrokimya, verim hesapları gibi konular verilmiştir. PEM elektrolizör iç yapısı, hücre ve stak dizaynına ait esaslar anlatılmıştır.

BÖLÜM IV'te PEM elektrolizör tek hücre geliştirilmesi üzerinde durulmuştur. Geliştirilen tek hücrelerin dizaynları anlatılmış, yüksek performanslı tek hücre performans testleri ve deneysel sonuçları verilmiştir.

BÖLÜM V'te geliştirilen endüstriyel boyutlardaki PEM elektrolizör stak dizaynlarının ayrıntıları verilmiş, performans testleri ve sonuçları tartışılmıştır. Geliştirilen PEM elektrolizör staklarının çalışma parametre aralıkları belirlenmiştir.

BÖLÜM VI'da nötron görüntüleme tekniği anlatılmış, nötron görüntüleme deneylerine hazırlık aşamasında yapılan çalışmalar ve sonuçları aktarılmıştır. Nötron görüntülemede kullanılan hücre dizaynı, elemanları ve özellikleri anlatılmıştır. Nötron görüntüleme deneysel düzeneği, deneyin gerçekleştirilme aşaması anlatılmıştır. Nötron dadasının analizinin nasıl yapıldığına değinilmiş ve nötron görüntülemeden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

BÖLÜM VII'de geliştirilen matematiksel model verilmiş, matematiksel modelin nümerik çalışma uyarlanması aktarılmış, nümerik model ayrıntılarına girilmiştir. Nümerik model sonuçları ve sonuçların deneysel verilerle karşılaştırması verilmiştir.

BÖLÜM VIII'de doktora çalışmasına genel olarak bakılmış, elde edilen genel sonuçlar verilmiş ve gelecekte yapılabilecek çalışmalar sıralanmıştır.

BÖLÜM II. LİTERATÜR TARAMASI

2.1 PEM Elektrolizör Hücre ve Stak Geliştirilmesi

Bu bölümdeki literatür taramasında PEM elektrolizör hücre ve stak geliştirilmesi, farklı çalışma şartlarında performans testleri, yüksek performanslı hücre ve stak geliştirilmesi, yüksek basınçlarda hidrojen üretebilen PEM elektrolizör geliştirilmesi, ömür testleri üzerine yapılmış çalışmalara yer verilmiştir.

Baglio ve ark. [11] tarafından $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ katalizörü sentezlenmiş ve anot katalizörü olarak elektrolizörde kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla $6 \text{ mg/cm}^2 \text{ IrO}_2\text{-RuO}_2$ $1 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ anot katalizörü ve 1 mg/cm^2 katot katalizörü olarak Nafion 117 membran üzerine işlenerek aktif alanı 5 cm^2 olan tek hücreli elektrolizör imal edilmiştir. Anot akım toplayıcı ve difüzyon tabakası olarak karbon kumaş yerine korozyonu önlemek için titanyum ızgara kullanılmıştır. Sisteme verilen su farklı sıcaklıklara ısıtılarak performans ölçümleri yapılmıştır. $1,8 \text{ V}$ çalışma voltajına kadar $25\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ su giriş sıcaklıkları arasında test edilen tek hücrede $80 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta en fazla 450 mA/cm^2 akım yoğunluğuna kadar çıkabilmiştir. Düşük performansın yüksek katalizör yükü, titanyum ızgara ile anot katalizörü arasındaki kontak direnci ve ohmik kayıplardan kaynaklandığı öne sürülmüştür.

Marshall ve ark. [12] tarafından PEM elektrolizörler için Ir-Sn ve Ir-Sn-Ru tabanlı anot katalizörler geliştirilmiş ve bu katalizörleri Nafion115 membran üzerine işlenmiştir. Ayrıca elektrokimyasal reaksiyon alanını arttırmak amacıyla anot katalizörleri içerisine kütlece %5 oranında membran malzemesi de eklenmiştir. Akım toplayıcı olarak titanyum kullanılmıştır. Tek hücrede $90 \text{ }^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında $1,61 \text{ V}$ çalışma voltajında 1 A/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu noktada hidrojenin üst ısı değerine göre elektrolizör veriminin % 92 ve enerji tüketiminin $3,85 \text{ kWh-H}_2$ olduğu ifade edilmiştir.

Kondoh ve ark. [13] tarafından PEM elektrolizör stağı geliştirilmiştir. Çalışmada membran elektrot gurubu anottan katoda doğru $\text{Pt/Ir-Nafion117-Pt}$ olarak üretilmiştir.

Bi-polar plaka olarak titanyum kullanılırken anot ve katot akım toplayıcı olarak sırası ile Pt kaplı titanyum ve karbon plakalar uygulanmıştır. 0,25 m² aktif alana sahip 10 hücreden oluşan iki farklı stak geliştirilmiş ve performans ölçümleri yapılmıştır. Stakların enerji tüketimi 4,27 kWh-H₂ ve 4,1 kWh-H₂ olarak hesaplanmıştır. Bu durum ikinci stak üretimi sırasında uygulanan Pt kaplama tekniğine bağlanmıştır. Daha iyi Pt kaplanan akım toplayıcı titanyum plakalar sayesinde ikinci stak daha iyi bir performans sergilemiştir.

Başka bir PEM elektrolizör stak çalışması Badwal ve ark. [14] tarafından yapılmıştır. Aktif alanları 9-150 cm² arasında değişen Pt/C (0,4 mg/cm²) katot katalizörü, Nafion 112 ve 115 membran ve katalizör yükü 0,2-0,4 mg/cm² aralığında değişen anot katalizörü içeren bir çok tek hücre sıcak pres tekniği ile üretilmiştir. 9 cm² aktif alana sahip tek hücre 75 °C çalışma sıcaklığında ve 1,82 V çalışma voltajında 1 A/cm² akım yoğunluğuna ulaşmıştır. Membran kalınlığının incilmesi ile hücrelerin daha iyi bir performans ortaya koyduğu ifade edilmiştir. Fakat ince membranların daha dayanıksız olduğu belirtilmiş ve bu yüzden membran kalınlığını düşürmek yerine üçlü faz bölgeleri sayısının artırılarak aynı performansın elde edilebileceği öne sürülmüştür.

Stucki ve ark. [15] tarafından PEM elektrolizör çalışma ömrü üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaçla oluşturulan 100 kW gücündeki PEM elektrolizör uzun süreli çalışma testlerine tabi tutulmuştur. Testlerin sonucunda en zayıf sistem elemanının PEM elektrolit olduğu anlaşılmıştır. Stak içindeki hücrenin konumuna ve bu hücrelerdeki belli kısımlarına göre değişen Nafion 117 membranda incelmeler tespit edilmiştir. Bu incelmelerin özellikle katot bölgesinde olduğu saptanmıştır. 20000 saatlik bir çalışma sonrasında performansta önemli düşmeler görünmese de membranda meydana gelen çözünmeden kaynaklanan incelmelerin daha uzun çalışma süreleri için bir sorun teşkil edebileceği öne sürülmüştür.

Grigorev ve ark. [16] tarafından elektrolizör çalışma basıncının performansa olan etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Yapılan deneylerde sıcaklık ve basınç aralıkları 20-120 °C ve 0 -2,5 MPa olarak seçilmiştir. Artan basınç ve sıcaklıkla performansta önemli değişimler belirlenmiştir. Sıcaklık, basınca göre performansta daha büyük değişimlere sebep olmuştur. En iyi performans en yüksek çalışma sıcaklığı ve basıncında (120 °C - 2,5 MPa) 1,71 V çalışma voltajında 1 A/cm² akım yoğunluğu olarak elde edilmiştir.

Basıncın arttırılmasının sistemin 100 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda çalıştırılmasını mümkün kıldığı ifade edilmiştir. Bu sayede düşük sıcaklıktan kaynaklanan yüksek elektrolit direnci ve polarizasyon kayıplarının önüne geçilebileceği belirtilmiştir.

Antonucci ve ark. [17] kütlece % 3 SiO₂ içeren Nafion 115-SiO₂ membran geliştirmiştir. Geliştirilen membran üzerine IrO₂-% 5 Nafion iyonomer (5 mg/cm² IrO₂) anot ve % 30 Pt/Vulcan XC-72 (0,8 mg/cm² Pt) katot işlenerek PEM elektrolizör membran elektrot grubu (MEG) imal edilmiştir. Geliştirilen MEG'in performansını karşılaştırmak için ticari Nafion 115 ile imal edilen yeni bir MEG geliştirilmiştir. Her iki MEG performansı 80-120 °C sıcaklık ve 1-3 bar basınç aralıklarında test edilmiş ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Atmosferik çalışma koşullarında, 100 °C çalışma sıcaklığında ve 1.9 V çalışma voltajında Nafion 115 - SiO₂ içeren MEG, 2 A/cm² akım yoğunluğuna ulaşırken, ticari Nafion 115 içeren MEG 1.2 A/cm² akım yoğunluğu sergilemiştir. Çalışma sıcaklığı 120°C sıcaklığa çıkarıldığında ise ticari Nafion 115 içeren MEG performansında önemli düşmeler saptanırken, geliştirilen Nafion 115 - SiO₂ membran içeren MEG performansında artış görülmüştür. Geliştirilen MEG 120 °C sıcaklıkta, 3 bar çalışma basıncında ve 1.9 V çalışma voltajında akım yoğunluğu 2,1 A/cm²'ye kadar çıkabilmiştir. Geliştirilen Nafion 115 - SiO₂ membranın bu yüksek performansı Nafion 115'e göre çok daha iyi su tutabilmesi özelliğine bağlanmıştır.

Jang ve ark. [18] tarafından PEM elektrolizörü için SPEEK/TPA (sulfonated polyether ether ketone/ tungstophosphoric acid) ve SPSf-PPSS/TPA (sulfonated polysulfone-phenylene sulfide sulfone / tungstophosphoric acid) olmak üzere iki farklı kompozit membran geliştirilmiştir. Geliştirilen membranların elektrokimyasal özellikleri Nafion 117'ye yakın değerler ortaya koyarken, daha düşük mekanik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Geliştirilen membranların performanslarını karşılaştırmak için ticari Nafion 117 membran üzerine 1,21 mg/cm² Pt katalizör yüklenerek yeni bir MEG geliştirilmiştir. En iyi sonuç SPSf-PPSS/TPA (%4,3) içeren MEG'den elde edilmiştir. Geliştirilen SPEEK/TPA (% 16) ve SPSf-PPSS/TPA (% 4,3) membranları kullanan MEG'lerin 1 A/cm² akım yoğunluğun için voltaj değerleri sırası ile 1,83 ve 1,90 V olarak belirlenmiş ve bu değerlerin ticari Nafion 117 ile geliştirilen MEG'den elde edilen 1,84 V hücre voltajına yakın olduğu öne sürülmüştür.

Rasten ve ark. [19] tarafından PEM elektrolizörlerin anodunda kullanılmak üzere IrO₂ katalizörü geliştirilmiştir. Geliştirilen PEM elektrolizörün anodunda 2 mg/cm² IrO₂ kullanılırken, katotta Vulcan XC-72 ile desteklenmiş Pt katalizör kullanılmıştır. Geliştirilen hücrenin anot ve katot tarafında üzerine akış kanalları işlenmiş titanyum plakalar ve gözenekli titanyum akım toplayıcıları kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar ısıtma işlemi uygulanmayan IrO₂ tozlarının daha yüksek elektrokatalitik aktivite sergilediğini göstermiştir. Toplam katalizör yükü 2,4 mg/cm² olan PEM elektrolizör tek hücresi 80°C çalışma sıcaklığında ve 1.65 V çalışma voltajında 1 A/cm² akım yoğunluğuna ulaşarak çok yüksek bir performans sergilemiştir.

Grigoriev ve ark. [20] tarafından Vulcan XC-72 karbon destekli nano boyutlu Pt ve Pd sentezlenmiş ve PEM elektrolizöründe katot malzemesi olarak test edilmiştir. Katalizörler 1.4 mm kalınlıkta ve % 45 gözenekli titanyum plakalar üzerine aktif alanı 7 cm² olacak şekilde püskürtme metodu ile işlenmiştir. Ayrıca Nafion 115 membran ile birlikte sıcak presleme tekniği ile iki farklı membran elektrot grubu imal edilmiştir. Hazırlanan membran elektrot gruplarında anot katalizör yükü 2,4 mg/cm² ve katot katalizör yükü 0,7 mg/cm² olarak uygulanmıştır. Pd-Vulcan XC-72 katot içeren MEG 1 A/cm² akım yoğunluğuna 1,7 V voltajda ulaşırken, Pt-Vulcan XC-72 içeren MEG bu değere 1,68 V voltajda ulaşmıştır. Pt'ye göre daha ucuz olan Pd katalizöründen elde edilen sonucun kabul edilebilir olduğu ifade edilmiş ve 100 saatlik çalışma sonrasında Pd katalizör içeren MEG kararlı sonuçlar ortaya koymuştur. Bu yüzden PEM elektrolizör katot malzemesi olarak Pt yerine Pd kullanılmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Ma ve arkadaşları [21] tarafından kurulan deney düzeneği ile PEM elektrolizöründeki tüm alt elemanların ve çalışma koşullarının performansa etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada aktif alanı 5cm X 4cm olan bir membran elektrot grubu (MEG) kullanılmış ve deiyonize suyun debisi 10 ml/dk olarak sabit tutulmuştur. Alt elemanların karakterizasyonu açık devre potansiyelinde empedans analizi ile yapılmıştır. Empedans analizi 0,1 Hz ile 100 kHz aralığında yapılmıştır. Deneylerde aşağıdaki parametrelerin performansa etkileri araştırılmıştır.

1. Anot katalizör tabakasındaki katalizör miktarı
2. Membrandaki Nafion içeriği
3. Gaz difüzyon tabakası olarak kullanılan karbon kâğıdın kalınlığı

4. Nafion membranının kalınlığı
5. Çalışma sıcaklığı
6. Gaz difüzyon tabakasının Ir kaplanması

Anot katalizör tabakasındaki katalizör miktarı etkisi: Anotta kullanılan katalizör miktarı 1 mg/cm^2 ile 3.5 mg/cm^2 arasında değiştirilmiştir. Deneysel sonuçlar 1 mg 'dan sonra katalizör miktarı arttırıldıkça hücre performansı arttığını göstermiştir. Ma ve arkadaşları performans artışını artan katalizör miktarı ile katalizör tabakası ile difüzyon tabakası arasındaki elektronik kontak alanının artmasına bağlamışlardır. Yüksek katalizör miktarlarında ise katalizör tabaka kalınlaşmakta ve ohmik polarizasyonu arttırmaktadır. Bu yüzden elektrokimyasal reaksiyon yüzeyi artsa da fazla katalizör kullanımı performansı arttırmamaktadır. Bu dengenin sağlandığı katalizör miktarı $1,5 \text{ mg/cm}^2$ olarak belirlenmiştir.

Anot katalizör tabakasındaki Nafion içeriğinin etkisi: Çalışmada anot katalizör tabakasına %10 ile %40 arasında Nafion ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Bu deneylerde Nafion içeriğinin arttıkça performansın da düştüğü görülmüştür. Bu durumun katalizör yüzeyindeki kütle transferi, yük transferi ve iyonik transfer direncinin artmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Nafion içeriği ile direncin belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiş, fakat oldukça düşük Nafion içeriği de üçlü faz bölgesinin azalmasına ve katalizör tabaka ile membran arasında yapışma kuvvetinin azalmasına sebep olduğu ifade edilmiştir. MEG'nun en iyi performansının %30 Nafion içeriği ile sağlanacağını ifade edilmiştir.

Gaz difüzyon tabakası olarak kullanılan karbon kâğıdın kalınlığının etkisi: 0,20 mm, 0,28 mm ve 0,38 mm kalınlıklarında (sırası ile Toray60, Toray90 ve Toray120) üç çeşit karbon kâğıt ile performans ölçümleri yapılmıştır. Karbon kâğıdın kalınlığının arttıkça elektrolizör performansının azaldığı tespit edilmiştir. Bunun sebebini ince karbon kâğıdın elektriksel direncinin az olması ve gazın ince karbon kâğıtta daha iyi difüzyon etmesine bağlamışlardır.

Nafion membran kalınlığının etkisi: Karbon kâğıt kalınlığı 0,20 mm olarak sabitlenip Nafion kalınlığı değiştirilerek performans ölçümleri yapılmıştır. Bu deneyde Nafion 112, 1135 ve 115 kullanılmış ve hücre performansının Nafion kalınlığı ile önemli

ölçüde değiştiğini ortaya koymuşlardır. Artan membran kalınlığının ohmik direnci arttırdığını ve performansı dūřürdüđu gözlemlenmiştir.

Çalışma Sıcaklığının etkisi: Ma ve arkadaşları tarafından çalışma sıcaklığının performansa etkisini 30 °C ile 80 °C arasında incelenmiştir. Bu deneylerde membran olarak Nafion 112 kullanılmış, diğer parametreleri bir önceki deneyler ile aynı tutmuşlardır. Deneysel sonuçlar performansın sıcaklık ile arttığını göstermiştir. Performanstaki artışı yükselen sıcaklık ile difüzyonun iyileşmesi ve konsantrasyon polarizasyonunun azalması ile izah etmişlerdir. Performansın en iyi 80 °C'de olduğu tespit edilmiştir.

Gaz difüzyon tabakasının Ir kaplanmasının etkisi: Anot gaz difüzyon tabakası olarak üzerine 1.5 mm çapında delikler açtıkları ince titanyum folyo, katot gaz difüzyon tabakası olarak ise karbon kağıt kullanılmış ayrıca bipolar plaka olarak paralel akış alanı işlenmiş 3 mm kalınlığındaki titanyum plaka kullanılmıştır. Titanyum folyo ve karbon kâğıdın yüksek pozitif potansiyel ve oksijen ortamında kimyasal olarak kararlı olmamaları nedeniyle korozyona karşı direnci arttırmak için anot katalizör tabakası üzerine Ir kaplanmıştır. Anot katalizör tabakasında açığa çıkan aktif oksijen atomlarının gaz difüzyon tabakasına ulaşmadan oksijen molekülü oluşturmaları için Ti tozlarına IrO₂ ekleyerek mikro gözenekli yapı (MGY) oluşturmuş ve katalizör tabakası üzerine yerleştirilmiştir. Böylece karbon kâğıdın, anot bölgesinde gaz difüzyon tabakası olarak kullanılabilceği ifade edilmiştir. Ir kaplamanın gaz difüzyon tabakasının korozyondan korumasında ve elektrolizör hücresinin kararlılığında önemli rol oynadığı ifade edilmiştir.

Sawada ve arkadaşları [22] tarafından pahalı olan Nafion yerine kullanılabilcek daha ucuz ve performansı yüksek membran elde etmeye çalışılmıştır. Gama ışınlarını kullanarak Nafiondan daha yüksek proton geçirgenliğine sahip membran elde etmişlerdir. Yapılan deneylerde hücreye potansiyel uyguladıktan kısa bir süre sonra akımın yüksek değerlerden daha düşük değere indiği gözlemlenmiştir. Başlangıçtaki yüksek akımın, elektrot ve membran arasındaki arayüzeyde yük birikmesinden, diğer bir ifade ile elektrik çift katmandan (double layer) kaynaklandığı ifade edilmiştir. En yüksek akım yoğunluğunun elde edildiği durumda su buharının difüzyonunun kısıtlandığını tespit edilmiştir. En yüksek akım yoğunluğunda su debisi 40 ml/dk'dan

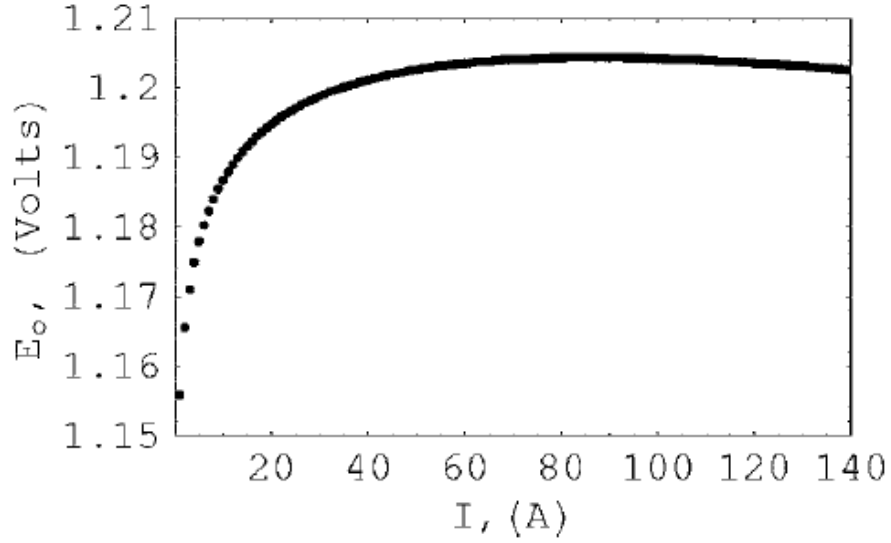
200 ml/dk'ya çıkarılmış, fakat suyun anot elektrotunda difüzyonunun elektrot mikroyapısı nedeniyle kısıtlanması nedeniyle performansta bir artış gerçekleşmemiştir.

Engel ve arkadaşları [23] tarafından yaklaşık 140 barda çalışan yüksek basınçlı PEM elektrolizör geliştirilmiştir. Emniyet tedbirleri nedeniyle oksijen tarafı basınçlandırılmamış, bu yüzden de anot tarafı yüksek basınca karşı desteklenmiştir. Hücredeki hidrojen üretiminin, teorik üretimden daha az olduğu belirtilmiş ve bunun sebebinin, aktif alan dışında da elektroliz gerçekleşmesine bağlanmış ve metallerin paslanmasında bunun etkisinin olduğu da belirtilmiştir. İmal edilen iki hücreli elektrolizörle 100 bar basınca ve $1\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğuna (50°C , $1,93\text{V}$) ulaşılmıştır.

Harrison ve arkadaşları [24] bir PEM elektrolizör stağının karakteristik analizi için yarı-ampirik bir model geliştirmiştir. Modelin geçerliliğini test için Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarında (NREL) bulunan "Proton Energy Systems" firmasının "HOGEN 40RE" adlı stağını kullanmışlardır. Yapılan çalışmanın deneysel kısmında stağa, 100 Amperlik iki adet güç kaynağı paralel bağlanarak enerji verilmiş, 1'er Amperlik akım artışlarında elde edilen voltaj değerleri kaydedilmiştir. Anoda su $1,6\text{ atm}$ sabit basınç ile verilirken, katottan 0 ile $13,6\text{ atm}$ aralığında değiştirilebilen basınçta hidrojen alınmıştır.

Deneysel verilerden anot değişim akım yoğunluğu $1,65 \cdot 10^{-8}\text{ A}/\text{cm}^2$, katot değişim akım yoğunluğu $0,09\text{ A}/\text{cm}^2$, membranın iyon iletkenliği ise $0,075\text{ S}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin literatürdeki benzer değerler ile uyumlu olduğu ifade edilmiştir.

Yapılan çalışmada PEM elektrolizörün çektiği akıma bağlı olarak Nernst potansiyelinin değişimini veren bir grafik (Şekil 2.1) elde edilmiştir. Çekilen akıma göre stak sıcaklığının, hidrojen, oksijen ve suyun kısmi basınçlarının değiştiği tespit edilmiştir.



Şekil 2. 1 Nernst Potansiyelinin Akıma Göre Değişimi [24]

Clarke ve arkadaşları [25] tarafından 20 hücrelik bir PEM elektrolizör stağı geliştirilerek, 2,4kW'lık güneş panelleri ve tanklarla entegre edilmiş ve hidrojen üretim ve depolama sistemi oluşturulmuştur. Oreion Alpha adı verilen stak, 38 Voltta 100 Ampere kadar akım çekebilmektedir. Stağın oksijen tarafı 1 bar, hidrojen tarafı ise maksimum 6 bar basınçta çalışabilmektedir. Bir PEM elektrolizör stağının en uygun çalışma sıcaklığının 80 °C olduğu kabulünden yola çıkarak, stak tam güçte (38V- 100A) 80 °C'te çalışacak şekilde ayarlanmıştır. Bu sıcaklığa ulaşması için gerekli ısı enerjisi, elektrolizörde ohmik kayıplar nedeniyle oluşan atık ısıdan karşılanmıştır. Tam güçte elektrolizör % 80 verimle çalışırken geriye kalan % 20'lik enerji kaybının ısıya dönüştüğü ifade edilmiştir.

Millet ve arkadaşları [26] tarafından öncelikle laboratuvar boyutlarında 7 ve 23 cm²'lik aktif alana sahip hücreler geliştirilmiş, bu boyutlarda başarı elde edilince 250 cm² aktif alana sahip MEG'ler imal edilmiştir. PEM elektrolizörlerde düşük akım yoğunluklarında verimin % 100'e yakın olabileceği, fakat düşük akım yoğunluklarında elektrolizörü çalıştırmanın ilk kurulum maliyetini arttırdığı ifade edilmiştir. 250 cm² aktif alana sahip 12 hücreden oluşan bir stak geliştirilmiş ve bu stakta akım toplayıcı ve membran destekleyici olarak 1,2 mm kalınlığında gözenekli titanyum, suyun akışını sağlamak için titanyum metal ızgaralar, hücre ayırıcı ve çift kutuplu plaka olarak titanyum plakalar, sızdırmazlık elemanı olarak karbon conta kullanılmıştır. Stak dizayn edilirken, ohmik kayıpları en aza indirmek için kontak direncinin en fazla 100 mΩcm²

olmasına dolayısıyla kaybın 1 A/cm^2 'de $0,01 \text{ Volt}$ un altında kalmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca aktif alan çok büyük olduğu için, özellikle yüksek akım yoğunluklarında, hücre içi temas yerlerinde meydana gelebilen sıcak noktaların (hot spot) oluşmaması, hücre içi akış konfigürasyonu optimize edilerek, suyun bütün aktif alana dağıtılabilmesi için iki giriş ve iki çıkışlı dizayn geliştirilmiştir.

Millet ve arkadaşları yaptıkları deneylerde basınç arttıkça hidrojen saflığının azaldığını tespit etmişler ve bu durumu hidrojen içine artan basınçla artan oksijen difüzyonu ile açıklamışlardır. Fick'in difüzyon kanununa göre gazların karşıya geçişlerini azaltmak için membranın kalınlığı arttırılabilmektedir, fakat bu durumda ohmik kayıplar arttığından hücrenin verimi düşmektedir. Geliştirilen PEM elektrolizör stağında atmosferik basınçta Faraday verimi % 99,98 olarak hesaplanırken, basınç 130 bara çıktığında, % 90,45'e kadar düştüğü görülmüştür. Güç tüketiminin basınçla doğru orantılı olarak arttığı enerji veriminin ise $1 \text{ bardan } 130 \text{ bar}$ basınca çıkıldığında % 72,5'tan % 71'e kadar düştüğü tespit edilmiştir. 800 saatlik ömür denemesi $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 3 barda yaklaşık 23 Volt stak voltajında ve $0,5 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda yapılmıştır. Sıcaklığın $80\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ civarına çıkılması durumunda stağın 1 A/cm^2 akım yoğunluğunda çalışabileceği ifade edilmiştir.

Mitlitsky ve arkadaşları [27] tarafından Hamilton Standart firması için statik beslemeli PEM elektrolizörü geliştirilmiştir. Yüksek basınçlı PEM elektrolizörlerde somunların zamanla gevşemesi ve membranın zamanla bozulması problemlerine çözüm bulunamadığı belirtilmiştir. Geliştirdikleri statik beslemeli PEM elektrolizör stağında 16 hücre kullanılmış, oksijen ve hidrojen kaplarında 137 bar basınca çıkılmıştır. En uygun çalışma sıcaklığının $20\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında olduğu belirlenmiştir.

Grigoriev ve arkadaşları [28] tarafından yüksek basınçta çalışan bir PEM elektrolizörün emniyetli çalışması için alınması gerekli önlemler tartışılmış ve çözüm önerileri sunulmuştur. Gaz geçişlerinin, emniyet sorunlarının yanı sıra geçtikleri yarı hücrede tekrar birleşmeleri ve membranın bozulmasına sebep olabilen peroksit radikalleri meydana getirebildikleri ifade edilmiştir. Bir PEM elektrolizörün anot katodu arasında gaz geçişlerinin engellenmesi için iki çözüm önerisi sunulmuştur; i) hidrojenin karşıya geçişini engellemek ii) karşıya geçen hidrojenin konsantrasyonunu azaltmak. İlk seçenekteki hidrojenin karşı yarı hücreye geçişini önlemenin en kolay yolu membran

kalınlığını arttırmak olduğu ancak membran kalınlığı arttığı zaman ohmik kayıpların da artacağı ve dolayısıyla hücree verimi düşebileceği ifade edilmiştir. Diđer bir metot ise membran yüzeyinde veya içeriğinde katkı maddeleri ile yapılacak işlemlerle gazların geçişlerini engellemek mümkün olabileği ifade edilmiştir. Bu çalışmada karşı yarı hücreye gečen gaz miktarının azaltılması için iki yöntem daha tavsiye edilmiştir. Hücre dışına alınan gazların geçiş hatlarına eklenecek gaz birleştireci katalizörler ile hidrojen ve oksijen gazlarının birleştirilmesi, ya da hücre içerisinde akım toplayıcının arka yüzeyine uygulanacak katalizör tabaka ile oksijen ve hidrojen, hücre dışına çıkmadan birleştirilmesi tavsiye edilmiştir. 30-70 bar basınç aralığında ve 0,1 A/cm² akım yoğunluğunda oksijen içerisindeki hidrojen konsantrasyonunun hacimce % 10'lara kadar arttığı tespit edilirken akım yoğunluğu 0,5 - 1 A/cm² aralığına yükseltilerek yapılan deneylerde ise bu oranın % 3-4 seviyelerine düştüğu ölçülmüştür.

Clarke ve arkadaşları [29] tarafından, hidrojen üretimi için geliştirilen PEM elektrolizörün performansı incelenmiş ve bu elektrolizörün bir PV sistemine doğrudan bağlanması üzerine bir çalışma yapılmıştır. 100 cm²'lik aktif alana sahip 13 hücreli PEM elektrolizör stağı geliştirilmiştir. PEM elektrolizör stağı anot ve katodu 6 bar eş basınçta çalışacak şekilde dizayn edilmiştir. Başlangıçta 0,5 A/cm² akım yoğunluğunda % 91 civarında verim elde edilen staktan, ani akım artışları ve düşüşleri, zorunlu ve ani açıp kapamalar nedeniyle bir kaç yüz saatten sonra stağın verimi % 75'lere kadar düştüğu gözlemlenmiştir.

Marangio ve arkadaşları [30], Giner Inc. firmasından temin ettikleri yüksek basınçlı PEM elektrolizör stağının sayısal ve deneysel olarak analizini yaparak farklı basınç ve sıcaklıklarda elektrolizörün performansına etki eden bazı parametreleri ve değişim akım yoğunluğu, membranın iletkenliği gibi bazı katsayıları hesaplamışlardır. Deneysel bölümde farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde elde edilen akım-gerilim eğrilerinden yola çıkarak, anot ve katot değişim akım yoğunlukları ile membranın proton iletkenliği hesaplanmıştır. Sistemin çalışmasında öncelikle suyun sıcaklığının istenilen değere gelmesi beklenip, daha sonrasında stağa elektrik verilmiştir. Elektroliz, endotermik bir olay olduğu için yüksek sıcaklıklarda, verilmesi gereken voltaj düşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda voltaj düşmesinin bir başka sebebi de membranın proton iletkenliğinin sıcaklıkla artması olarak yorumlanmıştır. Basıncın yüksek sıcaklıklarda etkisi düşük

sıcaklıklardaki etkisinden daha fazla olduğu yine benzer şekilde yüksek basınçlarda sıcaklığın etkisi düşük basınçlardakine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Grigoriev ve grubu [31] tarafından, çift amaçlı, birleştirilmiş yenilenmeli PEM yakıt pili (BYYP) geliştirilmiş ve geliştirilen hücrenin elektrokimyasal karakterizasyonunu yapılmıştır. BYYP hem yakıt pili hem de elektrolizör olarak kullanılan elektrokimyasal hücreler olmaktadır. Korozyon nedeniyle anot katalizör tabakasında karbon ile desteklenmiş Pt yerine Siyah Pt (Pt-Black) kullanılmış, elektrot yüzeyine akım dağıtan plaka gözenekli titanyumdan imal edilmiştir. Katotta akım toplama plakası olarak karbon kâğıt kullanılmıştır. Geliştirilen hücrenin akım-gerilim eğrileri oluşturularak, yakıt pili ve elektrolizör olarak performansları gerçek yakıt pili ve elektrolizörler ile karşılaştırılmıştır. Geliştirilen BYYP hücresi elektrolizör olarak 1,70 V'ta, yakıt pili olarak 0,55 V'ta, 1 A/cm² akım yoğunluğunda çalışmıştır. Bu değerler yakıt pili ve elektrolizörler ile karşılaştırıldığında gerçek değerlere çok yakın değerler olduğu görülmüştür. Geliştirilen BYYP 120 saat boyunca kararlılık testine tabi tutulmuş, ilk 70 saat boyunca elektrolizör olarak çalıştırılmıştır. 70 saat sonunda nemli argon ile birkaç dakika boyunca hücre temizlendikten sonra 50 saat boyunca yakıt pili olarak çalıştırılmıştır. Ayrıca üçer defa elektrolizör ve yakıt pili olarak kullanarak, her iki modda da kararlı çalıştığı rapor edilmiştir.

Grigoriev ve arkadaşları [32] tarafından, istenildiğinde 1,5 kW'lık elektrolizör ve istenildiğinde 0,5kW'lık yakıt pili olarak çalışabilen birleştirilmiş yenilenmeli yakıt pili (BYYP) geliştirilmiştir. Geliştirilen BYYP ile elektrolizör olarak 0,5 A/cm² akım yoğunluğunda, 1,74 V hücre voltajı ile % 85, yakıt pili olarak 0,55 V çalışma voltajında % 37 verim elde edilmiştir. Gaz difüzyon tabakası olarak katot yarı hücresinde, 0,42 mm kalınlığında karbon kâğıt, anot yarı hücresinde 0,9 mm kalınlığında gözenekli titanyum plaka kullanılmıştır. Akış alanı olarak U şeklinde kanallara sahip titanyum plakalar kullanılmıştır. Gaz difüzyon tabakaları ve titanyum çift kutuplu plakalar arasına titanyum genişletilmiş ızgaralar kullanılmıştır. BYYP, elektrolizör ve yakıt pili modunda değişimli olarak toplamda yaklaşık 100 saat çalıştırılmıştır. Bir moddan diğer moda geçişlerde hücre argon gazı ile temizlenmiş, yakıt pili moduna geçişte önce kuru argon gazı ile sonra nemli argon gazı ile temizleyip, 1 saat boyunca hidrojen ile açık hücre voltajı dengeye gelene kadar bekletilmiştir.

Jung ve arkadaşları [33] tarafından, BYYP’de kullanılan çift kutuplu plakalardaki korozyon incelenmiştir. BYYP elektrolizör olarak çalıştırıldığında yüksek anodik potansiyel nedeniyle malzemelerin daha hızlı korozyona uğradığı, korozyonun hücrede kontak direncini arttırdığı, grafit plakaların hidrofobik yapılarını bozarak, yakıt pilleri için çok önemli olan suyun yönetimini olumsuz etkilediği rapor edilmiştir. Jung ve arkadaşları [33] tarafından, üç farklı çift kutuplu plaka, grafit, titanyum ve altın kaplanmış titanyum, yakıt pili ve elektrolizör modunda kullanılmıştır. Grafitin çok hızlı korozyona uğradığı, yakıt pili modunda kullanıldığında direncin $0,15 \Omega$ olduğu, elektrolizör modunda kullanıldıktan sonra ise direncin $1,24 \Omega$ çıktığı gözlemlenmiştir.

Titanyumun korozyona karşı direncinin, yüzeyini kaplayan TiO_2 pasif oksit tabakası sayesinde çok yüksek olduğu, fakat TiO_2 ’in elektriksel olarak yalıtkan olduğu rapor edilmiştir. Bu nedenle titanyumun oksijenle temasını kesmek için altın kaplanarak kullanılmıştır. Karbon ve altın kaplanmış titanyum plakalar, yakıt pili modunda çevrim testine (cycling test) tabi tutulmuş ve karbon plakada bozulma $2,0 \text{ mV/saat}$, altın kaplanmış plakada bozulma $0,4 \text{ mV/saat}$ olarak ölçülmüştür.

Andolfatto ve arkadaşları [34] tarafından, PEM elektrolizörlerde kullanılabilecek katalizör geliştirilmiş ve bu katalizörlerin Pt katalizör ile karşılaştırması yapılarak ömür testlerine tabi tutulmuştur. Uzun süreli testlerde katyonik metal iyonlarının membranı zehirlediği, membranın iyonik iletkenliğinin azaldığı görülmüştür. Membranın iyonik iletkenliğinin azalması, ohmik kayıpların artmasına ve dolayısıyla elektrolizörün performansının düşmesine sebep olmuştur. Katyonik metal iyonların çelik boru bağlantıların zamanla aşınmasından dolayı oluştuğu rapor edilmiştir.

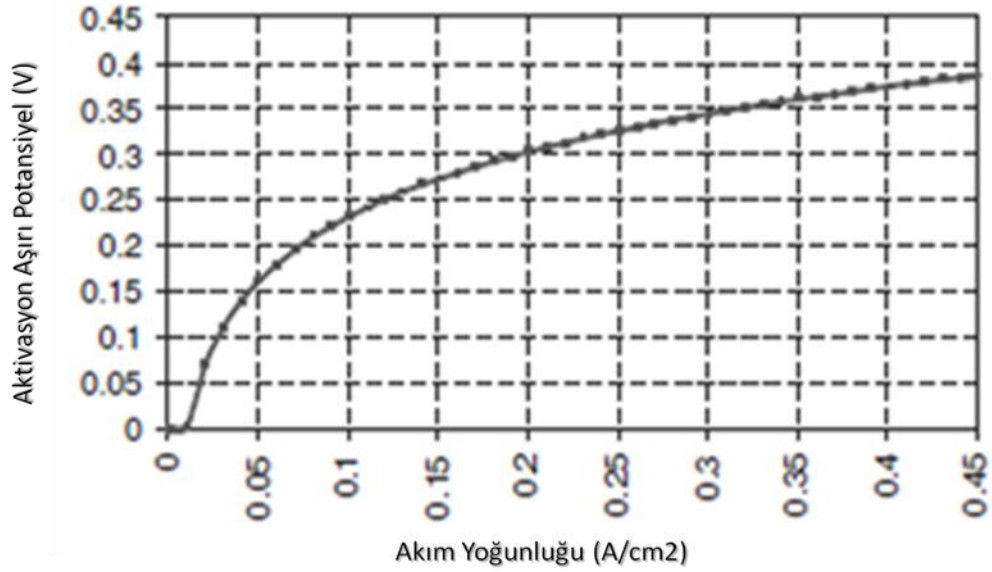
Roy ve arkadaşları [35] tarafından, atmosferik ve yüksek basınçlı elektrolizörler birçok yönden karşılaştırılmıştır. Tersinir hücre potansiyeli basınçla belirgin bir şekilde artarken, diğer taraftan entalpik voltaj, termo-nötral voltaj ve üst ısıl voltajı basınç artışı ile hafifçe azaldığı rapor edilmiştir. Ancak elektrot aktivasyonu, ohmik kayıplar ve sızıntı akımları arttığından dolayı elektroliz prosesi termo-nötral voltajın çok üzerinde gerçekleşmekte ve soğutmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle elektriksel enerji verimi, hidrojen üretim maliyetinin değerlendirilmesinde daha önemli olmaktadır. Yapılan hesaplamalarda hidrojenin üst ısıl değeri (142 MJ/kg , 39 kWh/kg , $3,5 \text{ kWh/Nm}^3$) kullanılarak sıvı suyun elektrolizinin elektriksel enerji verimi

incelenmiştir. Yüksek çalışma basıncı, reaksiyon hızını düşürerek, aktivasyon kayıplarını arttırdığı, ayrıca basınçla artan metal-hidrür oluşumunun elektrot direncini arttırarak kayıplara neden olduğu rapor edilmiştir.

Bir elektroliz prosesindeki kayıplar, aktivasyon kayıpları, ohmik kayıplar ve konsantrasyon kayıpları olarak sınıflandırılmış ve aktivasyon kayıpların Şekil 2.2'deki verilen grafikteki gibi akım artışı ile arttığı hesaplanmıştır.

Ohmik aşırı-potansiyelin, herhangi bir zaman gecikmesi olmadan, hücre potansiyelini anında arttıran akım değişimi ile dinamik olarak değişen kayıplar olduğu, yüksek akım yoğunluklarında ohmik direncin, aktivasyon kayıplarından daha fazla kayıplara neden olduğu rapor edilmiştir. Aktivasyon kayıplarının akım ile logaritmik artarken, ohmik kayıpların toplam direnç ile doğru orantılı olarak arttığı ifade edilmiştir.

Medina ve arkadaşları [36] tarafından, ticari yüksek basınçlı PEM elektrolizör stağı kullanılarak membran üzerinden katoda geçen su miktarı ölçülmüştür. Anottan katoda elektro-osmotik yolla sürüklenen su miktarının bilinmesi, hidrojen üretici olarak dizayn edilecek elektrolizör sistemleri için önem arz etmektedir. Belirli aralıklarla katot faz ayırıcısındaki suyu tahliye etmek gerekmekte ve tahliyenin hangi aralıklarla yapılacağını tespit etmek sistem tasarımında yardımcı olmaktadır. Deneylerde, suyun anottan katoda taşınım mekanizmasında, elektro-osmotik sürüklenme, difüzyon ve sızma (percolation) gibi üç olgunun etkili olduğu belirtilmiştir. Her bir deney 30 dakikalık sürelerde yapılmış ve deney başlatılmadan önce 15 dakika stak ve sistemin kararlı çalışma performansına ulaşması beklenmiştir. Anottan katoda geçen su miktarı katot faz ayırım bölmelerinin ağırlığı ölçülerek tespit edilmiştir. Sonuç olarak, basıncın suyun katoda taşınımında en büyük etken olduğu, yüksek katot basıncının suyun geçişini engellediği tespit edilmiştir. Düşük akım yoğunluğunda çalışan elektrolizörde elektro-osmotik sürüklenme katsayısının azaldığı, dolayısıyla kuru hidrojen elde etmenin en optimum yolunun yüksek katot basıncı ve düşük akım yoğunluğu olduğu ifade edilmiştir.



Şekil 2. 2 Aktivasyon aşırı potansiyelinin akım yoğunluğuna bağlı değişimi [35]

Wei ve arkadaşları [37] tarafından, PEM elektrolizörler için membran elektrot grubu (MEG) geliştirilmiş ve bu MEG ile hücre imal edilmiştir. İmal edilen hücrede meydana gelen bozulmalar ve bozulma miktarları tespit edilerek, çözüm önerileri sunulmuştur. Katotta karbon kâğıt kullanılırken, anotta gözenekli titanyum ızgara kullanılmış, titanyum çift kutuplu plaka üzerine paralel akış kanalları açılmıştır. Deneyler 60 °C sıcaklıkta yapılmış, sıcaklık değerindeki ± 1 °C oynama makul görülmüştür. Aynı özelliklere sahip iki hücre imal edilerek bir tanesi 2 saat boyunca diğeri 208 saat boyunca test edilmiştir. Hücre kararlılık testleri sabit voltaj uygulaması ile gerçekleştirilmiştir. 208 saatlik testte 680 mA/cm^2 akım yoğunluğu ile başlayan hücre 545 mA/cm^2 'ye kadar düşmüş sonra tekrar 590 mA/cm^2 'ye yükselmiştir. Uzun süreli test edilen hücrenin bozulma oranı $0,87 \text{ mA/cm}^2$ olarak tespit edilmiştir. Testler sonucunda katotta kullanılan Pt katalizöründe herhangi bir değişiklik olmadığı, fakat 208 saat sonunda kristal boyutlarının $9,1 \text{ nm}$ 'den $9,8 \text{ nm}$ 'ye arttığı gözlenmiştir. Katot katalizörünün XRD incelemeleri sonucunda boyutlarının değişmediği görüldüyse de XPS analizleri sonucunda Ir katalizörün oksidasyona uğrayarak IrO_2 olduğu görülmüştür. 2 saat çalıştırılan hücredeki Ir katalizörün % 50'sinin oksitlendiği, 208 saat çalıştırılarda ise bütün Ir tabakasının oksitlendiği görülmüştür. Saf iridyumun IrO_2 'e göre elektriksel iletkenliğinin daha yüksek olduğu, dolayısıyla kontak direncinin daha düşük olduğu rapor edilmiştir. Ancak oksijen eldesi reaksiyonu için IrO_2 'in saf Ir katalizörüne göre çok daha iyi bir katalizör olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle testin ilk 13 saatinde akım

yoğunluğu grafiğinde inişler ve çıkışlar gözlemlenmiştir. Wei ve arkadaşları [37] tarafından, suyun iletkenliği ve içerisindeki iyonlar incelenerek, sudan kaynaklanan bozulmalar üzerine yorumlar yapılmıştır. Hücreye gönderilen suyun iletkenliği, deneyler başlamadan 1,46 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülmüş ve 208 saatlik deney sonunda iletkenliğin 26,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ çıktığı ölçülmüştür. Metalik katyonların, membran içerisindeki protonlar ile yer değiştirerek membranı kirlettiği, proton kayıpları nedeniyle membranın iletkenliğinin azaldığı görülmüştür. Metalik katyonların membran içerisinde çok yavaş ilerlediği, katoda ulaştıklarında ise Pt katalizörlerle bağ yaparak performans düşmesine sebep olduğu öne sürülmüştür.

2.2 Görüntüleme Metotları

Yang ve arkadaşları [38] tarafından, şeffaf doğrudan metanollü yakıt pilindeki iki fazlı akış, hızlı görüntü alabilen kamera kullanılarak incelenmiştir. İncelenen gaz çıkışlarından, gaz difüzyon tabakasının ve katalizör tabakasının mükemmel homojen yüzeyler olarak üretilmediğinden karbondioksit üretiminin aktif alan boyunca homojen olmadığı, bazı yüzeylerde sürekli karbondioksit üretilirken bazı yüzeylerde hemen hiç karbondioksit üretilmediği sonucuna ulaşılmıştır. Karbondioksit gazı öncelikle küçük kabarcıklar şeklinde belirlemekte, hücreye pompalanan metanol solüsyonunun sürüklemesi ile yerinden ayrılmakta, kaldırma kuvvetinin etkisi ile yükselmekte ve çıkış yolunda diğer küçük kabarcıklar ile birleşerek büyük kabarcıkları oluşturmaktadır. Gerçekleşen bu dizi hareketin periyodik olarak tekrarlandığı rapor edilmiştir.

Düşük akım yoğunluklarında iki fazlı akışın, kabarcıklı akışa (bubbly flow) dönüştüğü, akım yoğunluğunun daha da düşürülmesi ile ($5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ den daha az) herhangi bir gaz kabarcığına rastlanmadığı rapor edilmiştir. Bu durum açığa çıkan karbondioksit gazının tamamıyla metanol solüsyonu içerisinde çözünmesi ile açıklanmıştır. Akım yoğunluğunun artması ile küçük küresel kabarcıkların yerini uzun kanal boyunca uzanabilen slug akış almaktadır. Çizilen performans grafiğinin orta bölümünde (akım yoğunluğu ortalarda iken) hem bubbly hem slug flow birlikte gözlemlendiği rapor edilmiştir.

Yang ve arkadaşları [38] tarafından kullanılan tek kanallı serpentine akış alanında reaksiyon sonucu oluşan gaz kabarcıklarının basınç artışına sebep olabileceği, fakat kanalları asla tıkamadığı ifade edilmiştir. Yapılan deneylerde hücre performansı, anot tarafı üstte, katot tarafı üstte, dik pozisyon olmak üzere üç farklı pozisyonda incelenmiştir. Hücre duruşunun performansa etki ettiği ve en iyi performansın hücre yatay ile 90 açı yapacak şekilde dik durduğunda elde edildiği, diğer iki durumda da performansın kötüleştiği görülmüştür. Hücre duruşunun performansa etkisini kaldırma kuvveti ile ilişkilendirilmiş, reaksiyon sonucu açığa çıkan karbondioksit gaz kabarcıkları kaldırma kuvveti tarafından yukarıya doğru itildiği ve hücreye pompalanan metanol solüsyonu yardımıyla da slug oluşumunun engellendiği rapor edilmiştir.

Yang ve arkadaşları [38] tarafından 150 mA/cm^2 akım yoğunluğunda farklı hücre duruşlarına göre gaz kabarcıklarının hızlarını 90° , 0° ve 180° için sırasıyla $55,7 \text{ mm/s}$, $48,7 \text{ mm/s}$ ve $50,0 \text{ mm/s}$ olarak ölçülmüştür. Çizilen performans eğrilerinden anodun üstte olduğu duruşun anodun altta olduğu duruşa göre daha yüksek performans gösterdiği tespit edilmiştir. Anodun altta olduğu pozisyonda açığa çıkan gaz kabarcıklarının, metanol solüsyonunun katalizör tabakasına ulaşmasını engelliyerek performansın düşmesine sebep olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek metanol solüsyonu debilerinde hücrenin duruşunun performansa etkisinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu, ancak düşük metanol debilerinde hücre duruşunun performansa etkisinin önemli ölçüde olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Sabit akım yoğunluğunda sıcaklık artışı ile akış alanı içerisindeki gaz kabarcıklarının boyutları da büyüdüğü gözlemlenmiş, bu durum metanol solüsyonun yüzey geriliminin sıcaklık artışı ile azalması, böylece küçük gaz kabarcıklarının birleşerek daha büyük gaz kabarcıklarını oluşturmasıyla açıklanmıştır. Ayrıca artan sıcaklık ile metanol solüsyonunun buharlaşma oranı artmakta, bu da gaz kabarcıklarının boyutlarının artmasına sebep olmaktadır. Sıcaklık 60°C 'ye ulaştığında çok miktarda gaz slug formunu alarak akış alanını doldurduğu ve katalizör tabakaya kütle transferini engelleyerek hücre performansının düşmesine sebep olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte artan sıcaklığın, katalizör tabakasının aktivitesini ve metanol solüsyonunun difüzyonunu arttırdığı dolayısıyla da hücre performansının arttığı görülmüştür.

Scott ve arkadaşları [39] tarafından yüksek hızlı kamera kullanılarak, doğrudan metanol yakıt pillerindeki iki fazlı akış gözlemlenmiştir. Bu çalışmada akım toplama plakası olarak paslanmaz çelik ızgara kullanılarak karbondioksit gaz çıkışını görüntülenmiştir. Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde (DMYP) hücre performansı, reaksiyon sonucu oluşan karbondioksit gazının en kısa zamanda hücreden uzaklaştırılmasına bağlı olmaktadır. Karbondioksit gazının hücre içerisinde uzun süre kalması yeteri kadar metanolün katalizör tabakaya ulaşmasını engellemekte ve dolayısıyla performans düşmesine sebep olmaktadır.

Scott ve arkadaşları [39] tarafından yapılan çalışmada üç çeşit hücrenin performansı test edilmiştir. Bu hücreler grafit, grafit ile birlikte paslanmaz çelik ızgara ve paslanmaz çelik son plakadan yapılmış hücreler olmaktadır. Kullanılan hücrelerin aktif alanları 9 cm^2 olarak kararlaştırılmış ve bu hücrelerin akış alanları aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

- a. Paralel kanal, herbiri 2 mm derinliğinde, 2 mm genişliğinde ve 30 mm uzunluğunda 10 tane paralel kanaldan oluşan akış alanıdır. Burada akış alanını oluşturan kaburgaların kalınlığı 1mm tutulmuştur.
- b. Noktasal akış alanı, 2 mm derinliğinde, 1,5 mm genişliğinde ve 1,5 mm uzunluğundaki 8 paralel noktasal kanal oluşturulmuştur. Her iki nokta arasındaki uzaklık 2 mm olarak belirlenmiştir.
- c. Izgara tabanlı akış alanı, grafit malzemedeki 9 cm^2 lik aktif alan boşaltılmış, sadece 3 tane paralel kaburga ızgarayı desteklemesi için bırakılmıştır. Ayrıca aktif alanın çevresi 2 mm derinliğinde ve 1 mm kalınlığındaki kanalla çevrilmiştir.

Izgaralı tasarımda 5 farklı ızgaranın performansa etkisi incelenmiştir. Bu ızgaralar 927S, 926S, 707S kalın ızgaralar ile 941MM ve 975MM ince ızgaralardan oluşmaktadır.

Gaz difüzyon tabakasının yüzey morfolojisi ve karakteristiğinin gaz kabarcıklarının oluşumunda ve gaz kabarcıklarının ortamdaki uzaklaştırılmasında önemli parametreler olduğu tespit edilmiştir. Noktalı tasarımda, çift kutuplu plaka üzerinde hücrenin aktif alanına karşılık gelen yere tüm aktif alan boyunca karesel $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ebatlarında noktalar işlenmiştir. Bu tasarımda deneyler esnasında büyük gaz kabarcıklarına

rastlanmamıştır. Buna karşılık paralel serpentin akış alanına sahip tasarımda büyük gaz kabarcıklarının oluştuğu, fakat bu gaz kabarcıklarının da bir yerde sabit kalmadığı hareket halinde olduğu gözlemlenmiştir. Gaz kabarcıklarının birikerek büyümesinde gaz kabarcıkları ile duvar arasındaki sürtünme kuvvetinin etkili olduğu dolayısıyla akış tasarımının önemli olduğu ispatlanmıştır.

90 °C sıcaklıktaki 1 Molarlık metanolün 500 cm³/dakika akış hızında yapılan deneylerde 5 farklı metal ızgaranın performansa etkisi test edilmiştir. Bu testler sonucunda elektriksel ve güç performansı olarak en iyi sonuç veren metal ızgaraların, 926S ve 707S ızgaralar olduğu görülmüştür. Bu ızgaralar diğerlerine göre daha büyük gözeneklere sahip ızgaralar olmaktadır. Anottaki metanol debisini 50-500 cm³/dakika arasında değiştirilmiş, fakat metanol debisinin performansa önemli ölçüde etki etmediği tespit edilmiştir.

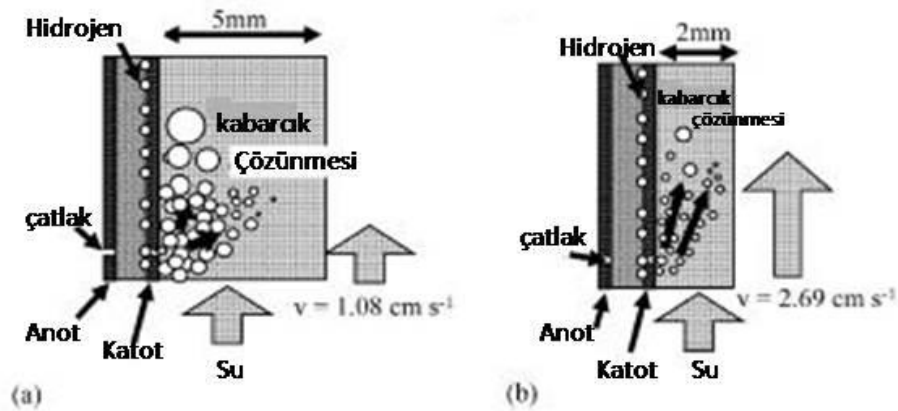
926S ızgara ile montajı yapılmış hücre ile 85 °C deki 1 molarlık metanol solüsyonu ile 70 °C ye kadar ısıtılarak deneyler yapılmış, bu deneylerde katottaki hava basıncı 2 bara kadar çıkarılmıştır. Artan metanol solüsyon debisi ile performansın arttığı gözlemlenmiştir. Metanol debisinin artması, katalizör tabakasına ısı akışını arttırmış ve anot katalizör tabakasının sıcaklığını arttırmıştır. Katalizör tabakasında sıcaklığın artması metanol oksidasyon kinetiğini arttırmıştır. Ayrıca sıcaklığın artması gazın daha hızlı uzaklaşmasına da neden olmuştur. Ayrıca metal ızgaralı hücre 160 gün çalıştırılmış ve performansında kayda değer bir düşme gözlemlenmiştir.

Tanaka ve arkadaşları [40] tarafından, PEM elektrolizörden elde edilen hidrojenin su içerisinde çözünmesini DH-metre yardımıyla ölçülmüştür. Çözünen hidrojen miktarının elektroliz yoluyla elde edilen (geçen akım yardımıyla) hidrojen konsantrasyonuna oranı tahmin edilmiştir. Bu oran, akım yoğunluğunun 0,03 A/cm²'den 0,003 A/cm²'ye düşürülmesiyle % 10'dan % 20'ye çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca elektrolizör içinde su hızının çözünen hidrojen miktarına etkisi de incelenmiştir. Su kanalının çapı değiştirilerek, suyun hızı değiştirilmiştir. Çözünen hidrojen miktarının, suyun çizgisel hızının artışı ile arttığı gözlemlenmiştir. Artan hızın, kütle transferini arttırdığı, böylece küçük hidrojen kabarcıklarının suyun içine daha hızlı yayılarak daha hızlı çözündüğü ileri sürülmüştür.

Nafion üzerine yapıştırılan elektrot tabakaları SEM ile incelendiğinde Pt tabakası üzerinde sayısız çatlak olduğu gözlemlenmiştir. Çatlakların boyutlarının 2-3 mikron civarında olduğu ve hidrojen kabarcıklarının bu çatlaklara yakın yerlerde olduğu, küçük hidrojen kabarcıklarının çatlaklar etrafında birleştiği rapor edilmiştir. Su hızının hidrojen kabarcıklarının yarıçaplarına etkisi incelenmiş, hidrojen kabarcıklarının tutundukları yüzeylerin gerilimi ile kaldırma kuvveti arasında dengede durduğu suyun akışı için içine girdiğinde, su akışının kaldırma kuvveti yönünde etki ettiği, suyun akış hızı artırıldığında ise oluşan hidrojen kabarcıklarının çaplarının küçüldüğü gözlemlenmiştir. Düşük su akış hızında, elektrotlardaki çatlaklar üzerinde küçük hidrojen kabarcıklarının daha uzun süre kaldığı ve küçük hidrojen kabarcıklarının birleşerek büyük hidrojen kabarcıklarını oluşturdukları gözlemlenmiştir.

Tanaka ve arkadaşları [40] Şekil 2.3'te, hidrojen kabarcıklarının oluşumu su içinde çözünen hidrojeni göstermişlerdir. Şekil 2.3.a'da geniş akış alanı ve düşük su hızı Şekil 2.3.b'de dar akış alanı yüksek su akış hızı için çizilmiştir. Hidrojen kabarcıkları ne kadar küçük ise su içinde çözünmeleri de o kadar hızlı olmaktadır. Eğer akım yoğunluğu çok yüksek ise çok miktarda hidrojen kabarcığı oluşmaktadır.

Sonuç olarak üretilen hidrojen miktarının, elektrot üzerindeki hidrojen kabarcıklarından çözünen hidrojen miktarı, ayrılan hidrojen kabarcıklarından çözünen hidrojen ve büyük kabarcıklar halinde su içinde hareket eden hidrojen miktarlarının toplamına eşit olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 2. 3 Tanaka ve arkadaşları tarafından a. 5 mm derinliğindeki b. 2 mm derinliğindeki kanallarda oluşan hidrojen kabarcıklarının su içinde çözünmelerinin temsili resmi [40]

Bir sonraki çalışmada Tanaka [41] ve arkadaşları, hidrojen kabarcıklarının davranışlarının gözlemlenmesi ve hidrojenin elektrolit içindeki çözünürlüğünün incelenmesi amacıyla bir dizi görüntüleme deneyi yapmışlardır. Üç farklı elektroliz sistemi kurularak, farklı görüntüleme yöntemleri ile hidrojen davranışları incelenmiştir. Birinci sistem, bir anot bölmesi ve iki katot bölmesi olacak şekilde dizayn edilmiştir. Katot elektrodu katı polimer elektrolitten belirli bir uzaklığa yerleştirilerek, iki adet katot bölmesine sahip olunmuştur. İki katot bölmesindeki hidrojen kabarcıklarının hareketleri X-ray cihazı ile görüntülenmiştir. İkinci deney düzeneğinde katı polimer elektrolit, anot bölümü içerisinde U şeklinde bükülerek katot bölümündeki hidrojen kabarcıklarının davranışları X-ışınları yardımıyla görüntülenmiştir.

Üçüncü deney düzeneğinde, klasik PEM elektrolizör dizaynı kullanılmış ve yüksek hızlı kamera ile NaCl ve destile su içerisindeki, hidrojen davranışı gözlemlenmiştir. Görüntüleme işlemi, 512 X 512 çözünürlük, saniyede 1000 kare resim alma hızı ve 400 kez büyütme ile gerçekleştirilmiştir. Deneyde iki farklı konsantrasyona sahip NaCl çözeltisi elektrolit olarak kullanılmış ve çözünen hidrojen miktarının elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olarak akım yoğunluğuna doğrudan bağlı olduğu görülmüştür. Ayrıca iyonik türlerin çözünen hidrojen konsantrasyonu üzerine etkisini incelenmiş, katyonik türlerin hidrojen çözünürlüğüne etkisinin olmadığı görülmüştür. Hidrojenin çözünürlüğünün, Stokes' yarıçapına bağlı olarak Li⁺, Na⁺ ve K⁺ ile çok az arttığı fakat artışın ayırt edilmeyecek kadar küçük olduğu rapor edilmiştir.

Tanaka ve arkadaşları [41] tarafından küçük hidrojen kabarcıklarının birleşmesi incelenmiş, çözünen hidrojen miktarının, hidrojen kabarcıklarının büyüklükleri ile doğrudan ilişkili olduğu ispatlanmıştır. Kabarcık boyutlarının, kabarcık iç basıncına ve kabarcığın elektrolit içerisinde yükselme hızına etki ettiği gösterilmiştir. Elektrolit konsantrasyonun artışı ile hidrojen kabarcıklarının birleşme ihtimalinin azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca büyük hidrojen kabarcıklarının yükselme hızının daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.

Nordlund ve arkadaşları [42] tarafından optik olarak gözlem yapılabilecek bir trasperan hücre geliştirilmiş, bu hücre yüksek çözünürlükteki kamera ile görüntülenmiştir.

Görüntülerin incelenmesi ile elde edilen sonuçlar aynı zamanda MATLAB programında yazılan kod ile veri analizi bir adım daha ileriye götürülmüştür.

Geliştirilen hücrenin bir tarafında pleksiglas sıkıştırma plakası kullanılırken, diğer tarafında paslanmaz çelik sıkıştırma plakası kullanılmış ve bu sıkıştırma plakasına yerleştirilen ısı değiştiriciler yardımıyla hücre sıcaklığı istenilen derecede sabit tutulabilmiştir. Hücrede çift kutuplu plaka kullanılmamış, bunun yerine paslanmaz çelik ızgaralar akış alanı olarak kullanılmıştır. Akış alanı olarak kullanılan paslanmaz çelik ızgara örme metodu ile üretilmiş olup, % 87 açık alana sahip olmaktadır. Ayrıca bu ızgaralar 10 mikron kalınlığında altın ile kaplanarak kontak direncini minimize edilmiştir.

Nordlund ve arkadaşları [42] tarafından hücredeki basınç düşmesinin akım yoğunluğuna bağlı değişimi incelenmiş ve artan akım yoğunluğu ile hücrede basınç düşmesinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca akım yoğunluğuna bağlı olarak karbondioksit çözünürlüğü incelenmiş, artan akım yoğunluğu ile üretilen karbondioksit debisinin arttığını tespit edilmiştir. Bu ölçümleri yaparken Faraday veriminin % 100 olduğunu kabul edilerek çıkan gaz debisi ölçülmüştür. Reaksiyon sonucu oluşan karbondioksit gazının bir kısmının metanol solüsyonu içerisinde çözüldüğü tespit edilmiştir.

Karbondioksit gaz çıkışının yüzey boyunca homojen olmadığı, gaz çekirdeklenmesinin sadece bazı aktif bölgelerde meydana geldiği gözlemlenmiştir. Olay yakından incelendiğinde, bu aktif sitelerin, ızgaranın tellerinin birleşme noktaları olduğu fark edilmiştir. Bazı ızgara gözeneklerinde gazın bekleme süresi birkaç yüz saniye iken, bazı gözeneklerde bu sürenin birkaç saniye olduğu gözlemlenmiştir. Gazın ızgara gözeneklerinde bekleme süresi ile gözeneklerin tekrar dolma süreleri incelenmiş, bir gözenek için gazın ayrıldıktan sonra tekrar gözeneğin gaz ile dolması için geçen süre farklı metanol debilerinde ölçülmüş ve bu sürenin metanol debisi ile değişmediği tespit edilmiştir. Gözeneklerin gaz ile dolduktan sonra tekrar boşalma sürelerinin ise dolma süresine göre oldukça düşük olduğu fakat artan metanol debisi ile bu sürenin azaldığı tespit edilmiştir.

Nordlund ve arkadaşları [42] tarafından düşük akım yoğunluklarında üretilen karbondioksitin % 50'si ancak ölçülmüş ve bunun iki sebebinin olabileceği üzerinde

durulmuştur. Bunlardan birincisi akım veriminin (Faradayik verim) düşük olması, ikincisi ise üretilen karbondioksit gazının membran üzerinden katoda geçmesi olduğu vurgulanmıştır. Yüksek akım yoğunluklarında, üretilen karbondioksitin %100'nün hücreden çıktığı tespit edildiğinden birinci seçeneğin olamayacağı vurgulanmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan karbondioksitin, aktif alan bölgesindeki gözeneklerin çok küçük olmasından dolayı çekirdeklenemediği, dolayısıyla burada karbondioksit çözünürlüğünün normalin çok üstünde olduğu ifade edilmiştir. Aşırı-doymuş karbondioksit iki yolla yer değiştirmektedir. Katottaki karbondioksitin kısmi basıncının sıfır olduğu düşünülürse, membran üzerinden katoda geçmektedir. İkinci yol ise gaz difüzyon tabakası üzerinden ızgaradan yapılmış akış alanına, oradan da anot çıkışından hücre dışına çıkmaktadır.

Anot bölgesindeki basınç düşmesindeki artışın, akış alanındaki metal ızgarada takılı kalan karbondioksit gaz kabarcıkları nedeniyle olduğu ispatlanmıştır. Ayrıca bir başka önemli sonuç olarak, gaz çıkışının aktif alan üzerinde homojen olarak dağılmayıp, ızgara tellerinin birbiri üzerine geldiği noktalarda yoğunlaştığı gözlemlenmiştir. Bu noktaların gaz difüzyon tabakasına daha fazla temas ettiği, dolayısıyla da bu noktaların kontak direncinin daha az olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca bu noktalardaki metanol ve karbondioksit kütle transferinin arttığı için de bu noktalarda gaz çıkışının fazla olduğu savunulmuştur.

Hartnig ve arkadaşları [43] çalışan bir PEM yakıt pilinin nötron tomografi yöntemi ile görüntüsünü alarak, yerel akım yoğunluğu dağılımı ile karşılaştırmışlardır. Düşük akım yoğunluklarında, anot akış kanalındaki reaktant gazın azlığı nedeniyle performans düşmesine neden olurken, yüksek akım yoğunluklarında en uygun nemlendirmeye yakıt pili hücresinin merkez bölümünde ulaşılmıştır, giriş ve çıkışlarda ise su birikmesi ve kuruma meydana gelmiştir.

2.3 Elektroliz Prosesinin Teorisi ve PEM Elektrolizörün Matematik Modellemesi

Salem [44] tarafından elektroliz prosesine farklı bir yaklaşımla Arrhenius'un iyonik hipotezini kullanmadan teorik analizini yapılmış, elektroliz kinetiğini geniş bir elektriksel potansiyelde incelenerek suyun parçalanması açıklanmıştır. Ayrıca hidrojen

ve oksijen gazlarının oluşum mekanizması elektrodinamik ve kuantum istatistiği kullanılarak teorik olarak açıklayan bir formülasyon geliştirilmiştir.

Laoun ve arkadaşları [45] tarafından Butler - Volmer eşitliği kullanılarak PEM elektrolizde meydana gelen aktivasyon aşırı-potansiyeli ve membrandan kaynaklanan ohmik aşırı potansiyel teorik olarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Yapılan teorik çalışma ile anotta meydana gelen akım değişiminin önemi ortaya konmuş ve bir PEM elektrolizörün verimini etkileyen en önemli fenomenin anot-membran arayüzeyinde meydana gelen olaylar olduğu vurgulanmıştır.

Grigoriev ve arkadaşları [46] tarafından farklı geometrik parametrelerde, farklı hidrojen ve oksijen reaksiyonlarını temsil eden kinetiklerle, katı polimerin farklı gaz geçirgenliklerini inceleyen yüksek basınçlı (130 bara kadar) PEM elektrolizör modeli geliştirilmiştir. Geliştirilen modelde basınç, sıcaklık, akım yoğunluğu, su debisi gibi farklı çalışma parametrelerinin PEM elektrolizörün performansı, faraday verimi ve suyun elektrolizi sırasında açığa çıkan ısı üretimi üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ile PEM elektrolizörün çalışma parametre değerleri belirlenmiştir. Üretilen gazların membran üzerinden difüzyonu nedeni ile PEM elektrolizörün düşük akım yoğunluğunda çalıştırılmaması gerektiği, 0,6 A/cm²'nin eşik değer olduğu daha düşük akım yoğunluklarında Faraday veriminin düştüğü ve gaz geçişlerinin arttığı belirtilmiştir. Akış kanallarındaki su debisinin artırılması ile akım dağıtıcıları ve katalitik bölgedeki gözeneklerde gaz kabarcıklarının biriktiği, bununda homojen olmayan akım dağılımına sebep olduğunu ispatlamışlardır. Bir PEM elektrolizörün çalışmasında ilk belirlenecek parametrenin su debisi ikinci parametrenin ise elektroliz ile üretilen ısı olduğu rapor edilmiştir. Buna göre sıcaklık artışı 3 °C'de sabitleyecek su debisinin en uygun çalışma parametresi olduğu ifade edilmiştir.

Görgün tarafından anot ve katot arasındaki mol dengesine dayalı PEM elektrolizör için dinamik bir model geliştirilmiştir [47]. Geliştirilen ana model anot, katot, membran ve voltaj yardımcı modelleri olmak üzere 4 yardımcı modelle desteklenmiştir. PEM elektrolizör modeli Matlab-Simulink kullanılarak PEM elektrolizörün zamana bağlı davranışı incelenebilmektedir. Geliştirilen PEM elektrolizör modeli yenilenebilir enerji kaynakları için geliştirilen modellerle de entegre edilmektedir.

Ni ve arkadaşları tarafından PEM elektrolizörü temsil eden elektrokimyasal model oluşturmuşlar ve akım-gerilim karakteristiğini incelenmiştir [48]. Elde edilen sonuçların literatürdeki deneysel verilerle uyduğu görülmüştür. Butler-Volmer eşitliği ve membranın su iletkenliği kullanılarak aktivasyon ve ohmik aşırıgerilimler simüle edilmiştir. Anot aşırıgeriliminin katot aşırı-geriliminden daha etkin olduğunu ve voltaj kayıplarının çoğuna neden olduğu rapor edilmiştir.

Nie ve arkadaşları [49] tarafından PEM elektrolizörde Butler-Volmer eşitliği kullanılarak hidrojen üretilmesine dayanan bir foto-elektrokimyasal model oluşturulmuştur. Modelde elektrotların kinetikleri ve membran üzerindeki taşınım direncine ön planda tutulmuştur. Ayrıca Nernst potansiyeli, değişim akım yoğunluğu ve polimer membranın iyonik iletkenliğine dayandırılan ve verilen voltaja karşılık akımın elde edildiği bir model oluşturulmuştur. Modele sıcaklığın etkisi de dahil edilmiş ve sıcaklık ile hücreye uygulanan potansiyelin düştüğü tespit edilmiştir.

Busquet ve arkadaşları [50] tarafından yakıt pilleri ve elektrolizörleri simule edebilen bir model geliştirilmiştir. Model, 4 serbestlik derecesine sahip olup, akımın sıfıra yaklaştığı durumlarda bile çözümlenebilmiştir. Parametreler, 4 kW'lık PEM yakıt pili ve 3,6 kW'lık elektrolizöre uygulanabilecek şekilde seçilmiştir. Elektrolizörün, 300 cm² aktif alana sahip 16 hücreden meydana geldiği varsayılmıştır.

2.4 Elektrokimyasal Sistemlerde İki Fazlı Akış

Mat ve Aldaş [51] tarafından elektrokimyasal bir hücredeki gerçekleşen doğal konveksiyon geliştirilen iki fazlı akış ile modellenmiştir. Akım yoğunluğu ve kabarcık büyüklüğünün, gaz oluşum hızına, hıza ve boşluk oranına etkisi incelenmiştir. Sistem içerisindeki sirkülasyonun gaz ve sıvı fazları arasındaki yoğunluk farkları nedeniyle oluştuğu varsayılmıştır. Akım yoğunluğunun ve kabarcık boyutunun gaz oluşum hızına önemli ölçüde etki ettiği rapor edilmiştir. Gaz oluşumunun yüksek akım yoğunluğu ve küçük gaz kabarcıkları ile iyileştiği tespit edilmiştir.

Mat ve arkadaşları [52] tarafından elektrokimyasal hücrelerde hidrojen oluşumu, akış alanı ve akım dağılımı incelemek amacıyla iki fazlı akış modeli geliştirilmiştir.

Geliştirilen matematiksel model fazlar arası kütle ve momentum aktarımlarını destekleyen taşınım denklemleri içermektedir. Fazlar arası yoğunluk farkından dolayı kaldırma kuvveti olduğu, elektrot yakınlarındaki akışkanların hızını arttırdığı tespit edilmiştir. Elektrottaki akım yoğunluğunun azalmasında en büyük etkinin elektrolitin iletkenliğinin düşmesi olduğu ispatlanmıştır. Elektrolit hızının artması ile kabarcıkların elektrot yüzeyinde bekleme süresini azalttığını dolayısıyla hidrojen üretimini arttırdığı rapor edilmiştir. Gaz kabarcıklarından dolayı oluşan boşluk oranının yatay ve düşey doğrultuda arttığı, düşey doğrultuda kaldırma kuvvetinin, yatay doğrultuda moleküler difüzyonun etkili olduğu tespit edilmiştir.

Mandin ve arkadaşları [53] tarafından endüstriyel boyutlardaki alüminyum, florin elektrolizi veya hidrojen üretimi gibi düşey elektrotlara sahip elektrokimyasal sistemlerde meydana gelen iki fazlı akışları temsil eden model geliştirilmiştir. Bu tip sistemlerde oluşan kabarcıkların kimyasal türler, ısı ve elektriğin taşınımına etkisi olduğundan kabarcık ölçeğindeki ve makro ölçekli olaylar incelenmiştir.

Wüthrich ve arkadaşları [54] tarafından elektrokimyasal sistemlerde gaz kabarcık oluşumu, kabarcıkların birleşmesi ve performansa etkisi teorik olarak incelenmiştir. Geliştirilen matematiksel modelde sızıntı (percolation) teorisi temel alınmıştır. Kabarcıkların elektrot yüzeyinden ayrılmalarında komşu kabarcıkların etkili olduğu, kılcal kuvvetler nedeniyle büyük kabarcıkların elektrot yüzeyinden ayrılmalarının daha zor olduğu ifade edilmiştir.

Boissonneau ve Byrne [55] tarafından Na_2SO_4 ve $\text{NaCl}/\text{NaClO}_3$ çözeltilerini elektroliz ederek hidrojen ve oksijen üretmek için dikdörtgen şeklindeki küçük bir hücre geliştirilmiştir. Bu hücredeki elektrotlar arasındaki iki fazlı akış rejimi, kabarcık boyutları, gaz oranı ve akışkan hızları laser-doppler metodu ve parçaçık görüntü hız ölçüsü tekniği ve mikroskop ile güçlendirilmiş görüntüleme sistemi kullanılarak incelenmiştir. Gaz oluşumunun incelenmesinde laser doppler metodununun diğer iki tekniğe göre daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir. Hücredeki elektrotlar arası mesafenin farklı çalışma akımlarındaki akışkan hızlarına etkisi incelenmiştir.

Vogt ve Balzer [56] tarafından durgun elektrolitle çalışan bir elektrokimyasal hücrede kabarcık oluşumu, kabarcık büyümesi ve yerinden ayrılması, deneysel ve teorik olarak

incelenmiştir. Elektrot üzerinden ayrılan kabarcığın yarıçapının çalışma akım yoğunluğu ile arttığı, kabarcıkların elektrot yüzeyinden komşu kabarcıkların hareketleri nedeniyle erken ayrılabilirdiği rapor edilmiştir. Sıcaklığın sistem üzerine etkisi incelenmiş, artan sıcaklığın kabarcığın ayrılma yarıçapını düşürdüğü, buhar basıncını arttırdığı dolayısıyla da hacimsel gaz oluşum oranını arttırdığı ifade edilmiştir. Elektrot yüzeyinin kabarcık ile kaplanmasının akım yoğunluğu, basınç ve sıcaklık ile ilişkili olduğu ispatlanmıştır.

LeRoy ve arkadaşları [57] tarafından tersinir hücre potansiyeli, elektronik - ohmik dirençler ve elektrot aşırı potansiyeli gibi bir elektrolizör voltajına etki eden parametreler hakkında tahminde bulunan matematiksel model geliştirilmiştir. Bir elektrolizörde karşılaşılan zamanla performans düşmesi ve zamanla anot ve katot aşırı-potansiyellerinin artışı farklı elektrot malzemeleri kullanılarak deneysel olarak incelenmiştir.

2.5 PEM Elektrolizörde İki Fazlı Akış

Ito ve arkadaşları [58] tarafından 27cm^2 'lik aktif alana sahip köşeli bir PEM elektrolizör ile akış alanında meydana gelen iki fazlı akışlar incelenmiştir. Geliştirilen hücrede tek kanallı serpentin, iki kanallı serpentin ve paralel olmak üzere üç farklı akış alanı ile iki fazlı akışlar incelenmiş, performans değişimleri gözlemlenmiştir. Farklı akış alanlarındaki akım yoğunluğuna bağlı basınç düşmelerinin sonuçları rapor edilmiştir. İki fazlı akış türüne göre performansta değişim olduğu tespit edilmiş, kabarcıklı akışa göre iç içe akış ve darbeli akışta konsantrasyon aşırı-geriliminin daha fazla olduğu rapor edilmiştir.

Nie ve arkadaşları PEM elektrolizörlerde kullanılabilen çift kutuplu plakalardaki akışkan akışını 3 boyutlu olarak deneysel ve nümerik olarak incelemişlerdir [59]. Akış alanındaki basınç düşmesi ve akışkan hızları hem deneysel hem de nümerik olarak incelenmiş ve iki çalışmanın sonuçlarının birbirini desteklediği görülmüştür. Çift kutuplu plaka üzerindeki basınç düşmesinin girişten çıkışa doğru köşegensel olarak azaldığı tespit edilmiştir. Hız ve sıcaklık dağılımının akış kanalları boyunca homojen

olmadığı, çift kutuplu plakanın orta bölgesinde akışkan hızının en az olduğu konum olduğu çift kutuplu plaka çıkışında ise en yüksek hıza ulaştığı rapor edilmiştir.

Nie ve Chen [60] tarafından bir PEM elektrolizörün akış alanındaki iki fazlı akış 3 boyutlu modellenmiş, akış alanındaki hız, basınç ve hacim oranları hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada PEM elektrolizöre su, çok kanallı manifolddan hücre içine verilirken, çok kanallı manifolddan da dışarı alınmış, böylece daha homojen bir akış elde edilmesi amaçlanmıştır. Tek fazlı akıştan elde edilen sonuçların iki fazlı akışlardan oldukça farklı olduğu rapor edilmiştir. Oksijenin yüksek üretim debilerinde, bir kanal boyunca hız profiline değıştiği ve ters akışın oluşabildiği tespit edilmiştir.

BÖLÜM III. TEORİK ESASLAR

3.1 Hidrojen Üretim Metotları

Hidrojen birincil enerji kaynağı değildir. Tabiatta serbest halde bulunmamaktadır. Doğrudan bir kaynaktan elde edilemediği, elektrik, doğal gaz veya kömür vb. gibi birincil enerji kaynaklarından elde edildiği için enerji taşıyıcı veya ikincil enerji kaynağı olarak adlandırılmaktadır. Günümüzdeki hidrojenin yaklaşık %95'i fosil kaynaklı yakıtlardan (doğal gazın reformasyonu vb.) elde edilmektedir [1]. Hidrojenin, enerji kaynağı olarak kullanılması amacıyla yine fosil yakıtlardan elde edilmesi, sera etkisi gazları emisyonuna sebep olduğu ve fosil yakıtlarının tükendiği düşünülürse anlamlı olmamaktadır. Bu nedenle hidrojenin farklı metotlarla üretilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Hidrojen tabiattaki en temel elementlerden birisi olmakta ve bir çok bileşiğin yapısında bulunmaktadır. Hidrojenin üretimini genelde, ısıl işlemle, elektrolitik işlemle ve fotolitik işlemle üretim gibi 3 ana başlık altında toplamak mümkün olsa da birçok üretim metodu bulunmaktadır. Ancak en çok kullanılan ve gelecek vaat eden üretim metotlarını aşağıdaki gibi sıralayıp açıklamak mümkün olmaktadır.

- a. Buhar reformasyonu: Kimyasal bir işlem olup hidrokarbonların genellikle de doğal gazdan hidrojen üretme metodudur. Su buharı ve metan 700 - 1000 °C gibi yüksek sıcaklık ve 3-25 bar gibi yüksek basınçta bir katalizör üzerinden geçirildiğinde kimyasal reaksiyon oluşmakta ve ürün olarak çoğunlukla karbon monoksit (az miktarda da karbondioksit) ve hidrojen açığa çıkmaktadır. Verimi %85'lere kadar çıkarsa da yüksek oranda emisyonuna neden olması ve fosil kaynaklara bağlı kalması, yöntemin en önemli dezavantajlarıdır.



- b. Kömürün gazlaştırılması: Kömürün yüksek sıcaklıkta ve basınçta su buharı ile bir araya getirilmesi ile karbon oksijenle bileşik oluşturmakta ve hidrojen açığa

çıkılmaktadır. Bu metotta da yüksek miktarda emisyon açığa çıkmakta ve fosil kaynaklara bağlı kalınmaktadır.



- c. Biyo-kütle reformasyonu: Mısır sapı, saman, orman kalıntıları gibi yenilenebilir organik kaynaklar kullanılmaktadır. Yine yüksek sıcaklık ve basınçta bu organikler su buharı ile bir araya getirilmekte ve belirli miktarda gazlaştırıcı denen oksijen ortama verilerek singaz adı verilen karbon monoksit, karbondioksit ve hidrojen karışımı elde edilmektedir. Daha fazla hidrojen elde etmek için karbon monoksit ve su ile tekrar reaksiyona sokulmaktadır. Toplam verim % 35-50 civarında olmaktadır.
- d. Termokimyasal yöntemle suyun parçalanması: Suyun molekülleri arasındaki bağın parçalanması için gerekli enerji, 3400 K gibi yüksek sıcaklıkta ısı enerjisi ile verilmekte, su hidrojen ve oksijene ayrıştırılmaktadır. Toplam verim %50 civarında olmaktadır [44].
- e. Elektroliz: Suya elektrik vererek bileşenlerine parçalama yöntemi olmaktadır. verimi % 65 - 90 civarında olmaktadır. Ancak hidrojen elektrikten üretildiği için pahalı bir teknoloji olmakta bu yüzden de az tercih edilen bir metot olmaktadır. Fakat kullanılan elektriğin yenilenebilir kaynaklardan karşılanması durumunda tamamen çevreci yakıt üretmeye imkan verdiği için dikkat çekmektedir.
- f. Fotolitik işlem: Güneş ışığını doğrudan elektriğe çeviren özel yarı-iletkenler kullanılarak su, hidrojen ve oksijene ayrıştırılmaktadır. Üzerinde son yıllarda çalışılan konulardan olup, veriminin düşük ve maliyetinin yüksek olması nedeniyle ticarileşmemektedir.
- g. Mikrobiyolojik hidrojen üretimi: Yeşil algler ve bazı bakterilerden hidrojen üretim metodu olmaktadır. Bu canlılar daha performanslı hidrojen üretmeleri için modifiye edilmektedir.

Bu metotların dışında adından bahsedilebilecek az kullanılan metotlar bulunmaktadır.

- a. Radyoliz
- b. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu
- c. Hidrokarbonların elektrolizi
- d. Ototermal reformasyon
- e. Desülfürizasyon
- f. Plasma reformasyon

3.2 Elektroliz Prosesi

Elektroliz, kimyasal bileşikleri elektrik enerjisi yardımı ile bileşenlerine ayırma metodunun genel adıdır. Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi bilinen en eski hidrojen üretim teknolojilerinden olmakta ve bir yüzyılı aşkın bir süredir endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Elektrik maliyetinin yüksek olması nedeniyle dünyadaki hidrojen üretiminin yalnızca % 4'ü elektroliz yöntemi kullanılarak elde edilmektedir [61]. Alkali elektroliz, PEM (Proton Exchange Membrane - Proton Geçirgen Membran) elektroliz ve katı oksit elektroliz olmak üzere 3 çeşit elektroliz metodu bulunmaktadır.

3.2.1 Alkali elektroliz

Alkali elektrolizde sıvı elektrolit kullanılmakta ve iki elektrot bu sıvı elektrolite daldırmak suretiyle birbirleri arasında iyonik iletkenlik sağlanmaktadır. İlk elektroliz 1789'da tıp doktoru Johan Rudolph tarafından keşfedilmiştir [62]. Yakıt pillerinin ilk icadı Sir William Groove'un elektroliz olayını incelemesine dayanmaktadır [63]. Alkali elektroliz yöntemi çok uzun zamandır bilinmesine rağmen özellikle üretilen hidrojen ve oksijenin birbirlerine karışması, kullanılan elektrolit malzemesinin korozyon etkisi ve elektrolit malzemesinin çıkan gazla beraber sürüklenmesi nedeniyle bakım zorunluluğu gibi nedenlerle ancak büyük hidrojen üretim tesislerinde kullanılmaktadır.

3.2.2 Katı oksit elektroliz

Elektrolit ve elektrotlar yüksek sıcaklığa dayanabilmeleri için seramikten yapılmaktadır. 700 - 1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadırlar. Suyun parçalanması için

gerekli enerjinin bir kısmı ısıdan karşılanmakta dolayısıyla verilmesi gerekli elektrik enerjisi miktarı azalmaktadır. Bu nedenle voltaj verimi en yüksek elektroliz çeşidi olmaktadır. Katı oksit elektroliz, atık ısının olduğu sistemler için ideal bir yöntem olmakta ve böyle sistemlerde enerji dönüşüm verimi % 100'ü aşabilmektedir. Katı oksit elektrolizde elektrolit üzerinden taşınım oksijen iyonları ile sağlanmaktadır. Bu nedenle diğer elektrolizörlerin tersine olarak hidrojen anot yerine katotta üretilmektedir. Katı oksit yakıt pilleri gibi katı oksit elektroliz de gelişme aşamasında olmakta, uzun süreli kullanımlarda performans düşmeleri yaşanmakta bu yüzden de henüz ticari olarak pazarda bulunmamaktadır.

3.2.3 PEM (Proton Exchange Membrane) elektroliz

PEM elektroliz adını kullandığı proton geçirgen elektrolitten almaktadır. Alkali elektrolize göre daha yeni bir teknoloji olmakta, ilk olarak 1966 yılında General Electric tarafından uzay araştırmalarında kullanılmak üzere geliştirilmiştir [64]. PEM elektrolizörler %99,999 gibi yüksek saflıkta hidrojen ve oksijen üretebilirler. Üretilen yüksek saflıktaki hidrojen alkali elektrolizörlerin aksine, hiçbir saflaştırma ünitesine ihtiyaç duyulmadan doğrudan PEM yakıt pili uygulamalarında kullanılabilir. Ayrıca yüksek saflıktaki hidrojen ve oksijen üretimi nedeniyle PEM elektrolizörler, denizaltı ve uzay araçları gibi uygulamalar için de cazip hale gelmektedir. Aynı zamanda 300 bar gibi yüksek basınçlarda çalışabilen PEM elektrolizör kompresör ihtiyacını ortadan kaldırarak sistem maliyetini düşürmekte, aynı zamanda kompresörün gürültü ve titreşimini ortadan kaldırmaktadır. Bu özellik PEM elektrolizörleri, elektrik enerjisi üretimi değişken olan yenilenebilir enerji kaynakları ile entegrasyonunu mümkün kılmaktadır. Örneğin, fotovoltaik paneller gün içerisindeki güneş ışığının şiddetinin değişken olması veya rüzgâr türbinlerinde rüzgârın hızının sabit olmaması nedeniyle sabit güçte elektrik enerjisi üretememektedir. Bu yüzden, düzenli elektrik üretemeyen yenilenebilir enerji kaynakları ile birlikte PEM elektrolizörler yardımıyla hidrojen üretimi ilgi çekmektedir. Elektroliz metotlarının yapısal karşılaştırması Tablo 3.1'de, avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3. 1 Elektroliz metotlarının yapısal karşılaştırması

Özellik	Alkali Elektroliz	PEM Elektroliz	Katı Oksit Elektroliz
Elektrolit	Asidik veya bazik çözelti genelde KOH	Polimer membran – genelde Nafion	Seramik membran - genelde YSZ
Elektrot	Ucuz nikel elektrot	Pahalı Pt, Ir gibi nadir toprak elementleri	Ucuz nikel elektrot
Taşıma Mekanizması	Hidroksil iyonu - OH ⁻	Hidrojen iyonu (proton) – H ⁺	Oksijen iyonu - O ²⁻
Çalışma Akım yoğunluğu	Düşük akım yoğunluğu	Yüksek akım yoğunluğu	Düşük akım yoğunluğu
Çalışma basıncı	Düşük basınç	Yüksek basınç	Düşük basınç
Çalışma sıcaklığı	25 - 150 °C	25 - 70 °C	500 - 1000 °C
Verim	En fazla % 70	% 70- 95 civarında	Dışarıdan alınan ısı ile %100 geçebilmektedir.
Girenler	Çözelti kullanılmaktadır.	Deiyonize saf su	buhar formunda su
Ürünler	Gaz saflığı için saflaştırma işleminde geçmeli	Saf hidrojen ve oksijen % 99,999	Saf hidrojen ve oksijen

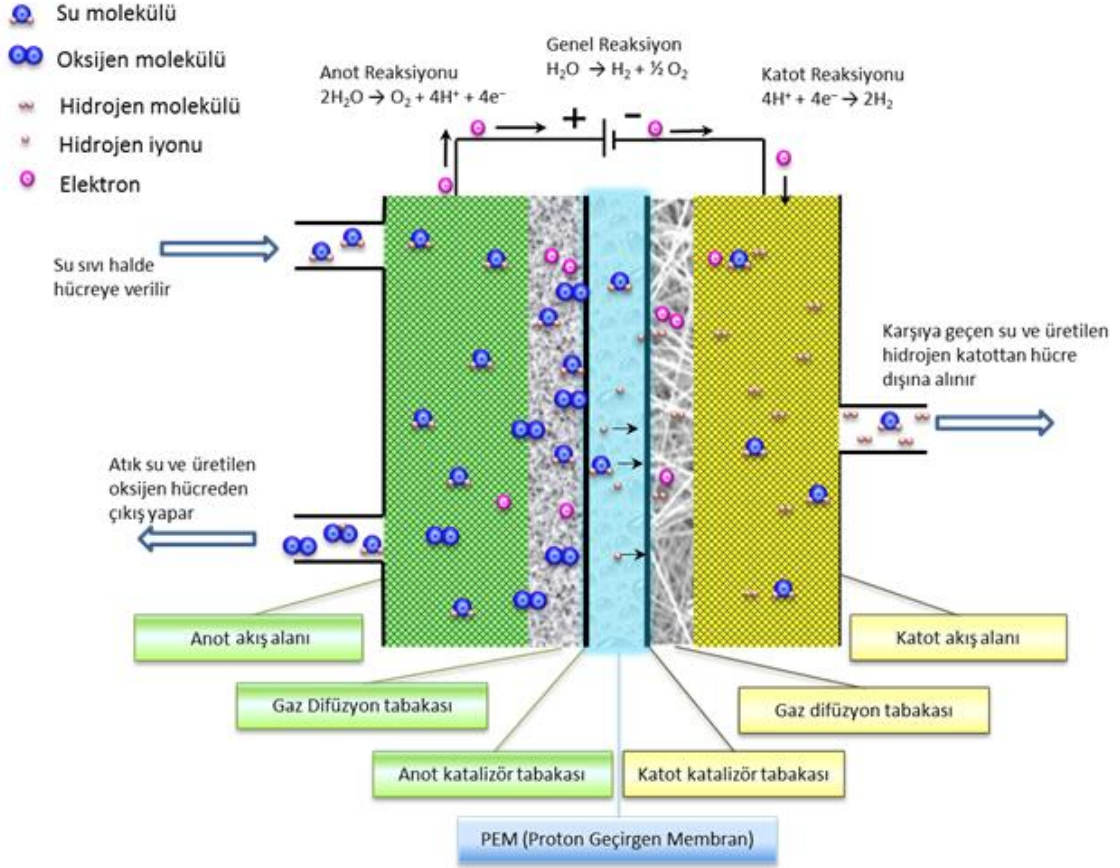
Tablo 3. 2 Elektroliz metotlarının avantaj ve dezavantaj karşılaştırması

PEM Elektroliz	Alkali Elektroliz	Katı Oksit Elektroliz
Nispeten yeni teknoloji	En eski elektroliz yöntemi	Henüz gelişme aşamasında
Yüksek verim (% 70 - 95)	Nispeten düşük verim (~ % 70)	Yüksek verim (~ % 100)
Yüksek basınçta üretim	Düşük çalışma basıncı	Düşük çalışma basıncı
Yüksek saflıkta hidrojen üretimi (%99,999)	Gazlar karışıyor	Yüksek saflıkta gaz üretimi
Yüksek akım yoğunluklarında çalışma	Düşük akım yoğunluğunda çalışma	Düşük akım yoğunluğunda çalışma
Kompak tasarım	Elektrolit kirlenmesi	Gelişme safhasında
Nispeten uzun ömür	Periyodik bakım gerekli, elektrotlar korozyona uğruyor	Ömür problemi nedeniyle ticarileşemedi
Safsızlıklara karşı zayıf	Zararlı sıvı kullanımı	Yüksek sıcaklık nedeniyle kullanılacak malzeme sınırlı
Pahalı katalizör kullanımı		Atık ısı barındıran sistemler için ideal

3.3 PEM Elektrolizörün Çalışma Prensibi

Bir PEM elektrolizörünün çalışma prensibi, anot, katot reaksiyonları ile toplam reaksiyon ve kullanılan temel elemanlar Şekil 3.1'de verilmiştir. Sistem sadece protonların geçmesine izin veren polimerik membran, suyun elektrokimyasal reaksiyon ile parçalandığı ve oksijenin olduğu anot katalizör tabakası hidrojenin açığa çıktığı katot katalizör tabakası ve elektriğin uygulandığı aynı zamanda sıvının ve gazların katalizör yüzeylerine iletilmesi ve uzaklaştırılması görevini üstlenen difüzyon tabakalarından oluşmaktadır. PEM elektrolizörlerde kullanılan elektrolit ve elektrotların basit yapıları PEM-yakıt pillerinkine benzemektedir. Ancak reaksiyonlar ters yönde ilerlemektedir. Elektrotlar, gazları içeri almak yerine mümkün olduğu kadar kısa sürede dışarı atmak için daha farklı yapıya sahip olmaktadır.

PEM elektrolizöre su anodun giriş manifoldundan alınmakta, anot elektrotunda hidrojen iyonlarına ve oksijen gazına parçalanmaktadır. Açığa çıkan oksijen ve kullanılmayan su anot çıkış manifoldundan hücre dışına alınmaktadır. Uygulanan potansiyel nedeniyle oluşan elektrik alan etkisi ile pozitif yüklü hidrojen iyonları, membran üzerinden anottan katoda geçmektedir. Bu sırada hidrojen atomlarından soyulan elektronlar güç kaynağına doğru hareket etmektedir. Katot elektrotunda güç kaynağından gelen elektronlar ile membran üzerinden gelen protonlar birleşerek hidrojen gazını meydana getirmektedirler.



Şekil 3. 1 PEM Elektrolizörün çalışma prensibi

3.4 PEM Elektrolizörlerin Termodinamiği ve Verimi

Suyun elektrolizinde, aşağıdaki net reaksiyon ile su, hidrojen ve oksijen molekülüne ayrışmaktadır:



Bu reaksiyonun Gibbs Serbest Enerjisi, ΔG , Denklem 3.2 ile hesaplanabilmektedir:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.5)$$

burada ΔH , entalpi, $T \Delta S$, entropiden dolayı salınan ısı enerjisi olmaktadır. Bir elektroliz prosesinde suyun hidrojen ve oksijene ayrışması için uygulanması gerekli minimum

voltaja tersinir hücre potansiyeli adı verilmekte ve Denklem 3.3'teki gibi matematiksel bir eşitlik ile ifade edilebilmektedir;

$$E_{tersinir} = - \frac{\Delta G}{nF} \quad (3.6)$$

burada F , Faraday katsayısı olup reaksiyona dahil olan elektron sayısı olan $n=2$ ile çarpılmaktadır. Tersinir hücre potansiyeli, girenler ve ürünlerin konsantrasyonlarına bağlı olmakta ve *Nernst Potansiyeli* adını almaktadır;

$$E_{Nernst} = E_{tersinir} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (3.7)$$

$E_{tersinir}$ teorik olarak ayrışma reaksiyonunun gerçekleşmesi için iki elektrot arasına uygulanması gereken minimum potansiyel farkı ifade etmektedir. 298 K ve atmosferik basınç altında $E_{tersinir}$,

$$E_{tersinir} = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{237349 \text{ J/mol}}{2 \times 96487 \text{ C/mol}} = 1,229V \quad (3.8)$$

olarak hesaplanabilmektedir.

ΔH , moleküler bağların oluşması veya kırılması ve reaktant ve ürünlerin kendi referans fazlarına getirmek için gereken enerjidir. Termodinamik hesaptan da görüldüğü gibi suyun bileşenlerine ayrılabilmesi için gerekli minimum potansiyel fark 1,229 V olmaktadır. Ancak her sistemde oluşan tersinmezlikler nedeniyle entropiden dolayı elektroliz olayı daha yüksek bir potansiyel altında gerçekleşmektedir. Diğer bir ifade ile sistem elektrokimyasal prosesin gerçekleşmesi için dışarıdan ısı alamadığı için bu enerji hücreye uygulanan potansiyel ile verilmektedir. Tersinmezlikler hesaba katıldığında elektroliz olayının gerçekleştiği minimum potansiyel farka termo-nötral voltaj adı verilmektedir. Eğer hücre potansiyeli $V_{hücre}$, termo-nötral voltaja eşitse $V_{termo-nötral} = \frac{\Delta H}{nF}$, hücre ile çevresi arasında net bir ısı transferi söz konusu değildir. Eğer $V_{hücre} < V_{termo-nötral}$ ise hücre çevreden ısı alıyor, eğer tam tersi $V_{hücre} > V_{termo-nötral}$ ise hücre dışarıya ısı veriyor demektir. Standart şartlar altında, teorik elektroliz potansiyeli:

$$V_{termo-nötral} = \frac{\Delta H}{nF} = \frac{286 \text{ kJ/mol}}{2 \times 96485 \text{ C/mol}} = 1,48V \quad (3.9)$$

olmaktadır.

Elektrokimyasal sistemlerde birkaç çeşit verim bulunmaktadır; voltaj verimi, termodinamik verim, enerji verimi, Faray verimi vb.

3.4.1 Voltaj verimi

Voltaj verimi, teorik olarak elektrolizin gerçekleştiği potansiyelin hücre potansiyeline oranı olarak tanımlanmaktadır.

$V_{termo-nötral}$ göz önüne alındığında, PEM elektrolizör hücre verimi:

$$\eta = \frac{V_{termo-nötral}}{V_{hücre}} \quad (3.10)$$

olarak ifade edilebilmektedir.

PEM elektrolizör stakları için voltaj verimi, Denklem 3.8'deki gibi staktaki hücre sayısı ile termo-nötral voltaj çarpımının stak voltajına oranı olarak ifade edilebilmektedir;

$$\eta = \frac{V_{termo-nötral} \times N}{V_{stak}} \quad (3.11)$$

Bu eşitlikte N staktaki hücre sayısını, V_{stak} , stağa uygulanan voltajı ifade etmektedir.

3.4.2 Elektriksel enerji verimi

Elektriksel olarak en basit enerji verimi

$$\eta = Verim = \frac{\text{Üretilen Enerji}}{\text{Tüketilen enerji}} \quad (3.12)$$

formülü ile hesaplanmaktadır. PEM elektrolizör hücresi için üretilen enerjiyi, hücrenin ürettiği hidrojenin üst ısı değere göre yakılması ile elde edilebilecek enerji olarak tanımlamak mümkün olmaktadır. Hücreye su, sıvı fazda verildiği için hesaplamalarda üst ısı değerinin alınması daha doğru olmaktadır.

Güç kaynağından çekilen akım miktarı membran üzerinden karşıya geçen hidrojen atomu sayısı ile doğru orantılı olmaktadır. Anottan katoda geçen yük miktarı,

$$q = I \times t \quad (3.13)$$

formülünden hesaplanabilmektedir. Burada q, yük miktarını, I çekilen akımı, t geçen süreyi temsil eder.

Anottan katoda geçen yük proton olduğuna göre (protonun yükü, $q_p = 1,6 \times 10^{-19} C$). Anottan katoda geçen 2 hidrojen iyonu bir hidrojen molekülünü oluşturmaktadır. Katotta açığa çıkan hidrojen molekülü sayısı,

$$N = \frac{1}{2} \times \frac{I \times t}{q_p} \quad (3.14)$$

ile hesaplanabilmektedir. NŞA'da 1 mol gaz $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ tanecik içermekte ve $V_o = 22,4$ litre hacim kaplamaktadır. Bu durumda hidrojenin yoğunluğu $n_{H_2} = 0,08988$ kg/m³ olarak alındığında üretilen hidrojenin kütleli debisi,

$$\dot{m} = n_{H_2} \times \frac{1}{2} \times \frac{I \times t \times V_o}{q_p \times N_A} \quad (3.15)$$

olmaktadır. Bu hesaplama esasen Faraday kanunu ile hesaplanan hidrojen üretimi olmaktadır. Hidrojenin üst ısı değeri $E_{üst} = 140,9$ MJ/kg'dır. Hidrojenden elde edilecek enerji düşünüldüğünde üretilen enerji,

$$E_{üretilen} = E_{üst} \times n_{H_2} \times \frac{1}{2} \times \frac{I \times t \times V_o}{q_p \times N_A} \quad (3.16)$$

tüketilen enerji ise,

$$E = V_{hücre} \times I \times t \quad (3.17)$$

formülü ile hesaplanabilmektedir. Enerji veriminde üretilen enerji ve tüketilen enerji Denklem 3.9'da yerlerine konursa,

$$\eta = Verim = \frac{E_{ust} \times n_{H_2} \times \frac{1}{2} \times \frac{V_o}{q_p \times N_A}}{V_{hücre}} \quad (3.18)$$

halini almaktadır. Buradan da görülebileceği gibi kesrin üst tarafında sadece katsayılar ve bazı sabitler bulunmakta, alt tarafında ise hücre potansiyeli yer almaktadır. Sabit sıcaklık ve basınç altında tek değişken hücre potansiyeli olmakta ve elektriksel enerji verimi de hücreye uygulanan potansiyel farka bağlı olmaktadır.

$V_{hücre} = 1,83 V$ Hücre potansiyelinde çalışan bir PEM elektrolizör için her iki metot ile de verim hesaplaması yapılırsa;

1. metot ile hesaplanırsa $\eta = \frac{V_{termo-nötral}}{V_{hücre}} = \frac{1,48}{1,83} = 0,808$

2. metot ile hesaplanırsa

$$\eta = \frac{E_{ust} \times n_{H_2} \times \frac{1}{2} \times \frac{V_o}{q_p \times N_A}}{V_{hücre}} = \frac{140,9 \times 10^6 \frac{J}{kg} \times 0,08988 \text{ kg/m}^3 \times \frac{1}{2} \times \frac{22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 6,02 \times 10^{23}}}{1,83 \text{ V}} = 0,804$$

sonuçları elde edilmektedir.

3.4.3 Faraday verimi

Faraday verimi, PEM elektrolizörler için, üretilen hidrojen miktarının membran üzerinden katoda geçen akıma oranı olarak tarif edilebilmektedir. Buna göre Faraday veya akım verimi η_j ,

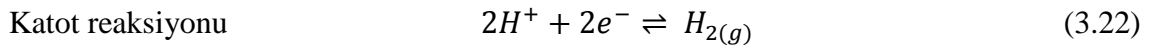
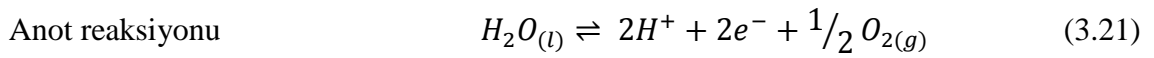
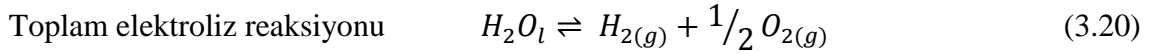
$$\eta_j = \frac{n_{H_2}}{J \times A \times \Delta t} \times 2 \times F \quad (3.19)$$

şeklinde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir. Bu denklemde n_{H_2} üretilen hidrojenin mol sayısı, J , akım yoğunluğu, A , aktif alan, Δt , reaksiyonun devam süresi, F , Faraday katsayısı olmaktadır.

PEM elektrolizörler için Faraday kayıpları ihmal edilebilecek seviyede olduğundan modellemelerde ve hesaplamalarda Faraday verimi % 100 kabul edilmektedir [14]. Ancak yüksek basınçlarda ve hatalı dizaynlarda Faraday verimi düşmektedir [26]. Faraday veriminin düşmesinin sebebi, membran üzerinden protonların katottan anoda geri difüzyon ile geçip buradaki oksijenlerle birleşerek tekrar su oluşturması (veya anottan katoda oksijen difüzyonu ile geçip buradaki hidrojenler ile birleşerek tekrar su oluşturması) olarak tarif edilmiştir.

3.5 PEM Elektrolizördeki Elektrokimyasal Kinetik

Suyun toplam elektroliz reaksiyonu Denklem 3.17’de verilmiştir. PEM elektrolizde toplam reaksiyon anot ve katot reaksiyonları olmak üzere iki reaksiyon halinde gerçekleşmektedir.



PEM elektrolizde reaksiyon hızını belirleyen anotta gerçekleşen oksijen eldesi reaksiyonu olmaktadır. Reaksiyonun hızının hesaplanmasında reaksiyon mekanizmasını tanımlayan kinetik ifadeler kullanılmaktadır. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonundaki elektron transfer reaksiyonu en basit şekliyle Denklem 3.20’deki gibi ifade edilmektedir.



Bu reaksiyonda O ve R sırası ile oksitlenen ve indirgenen maddeyi gösterirken alınan e^- , elektronu simgelemektedir. O ve R 'nin aynı aktiviteye sahip olduğu kabul edilirse, akım yoğunluğu ile aşırı gerilim arasındaki ilişki Butler-Volmer denklemi ile ifade edilebilmektedir;

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (3.24)$$

Bu denklemde j akım yoğunluğu, j_0 değişim akım yoğunluğu, z , reaksiyona katılan elektron sayısı, η , aşırı gerilim olup $\eta = V_{hücre} - E_{tersinir}$ şeklinde ifade edilebilmektedir. α , şarj transfer katsayısı olup her zaman 0 ile 1 arasında bir değer almakta, $\alpha = 0$ ise bariyer aktivasyonsuz (kendi kendine) ve eğer $\alpha = 1$ ise bariyer yok (geri reaksiyon kendi kendine ilerliyor) anlamına gelmektedir. Simetrik reaksiyonlar için genellikle $\alpha = 0,5$ alınmaktadır. Eğer Denklem 3.21 anot veya katotta yeterli miktarda gerçekleşiyorsa anot ve katot terimleri ortadan kalkar ve aşırı voltajlar η , anot ve katot Tafel denklemlerini verecek formda çözülebilir:

$$\eta = a + b \log j \quad (3.25)$$

burada a ve b katot ve anot Tafel eğrileri olarak adlandırılan katsayılar olmaktadır.

3.6 Bir PEM Elektrolizör Hücresinin Klasik I-V Eğrisi

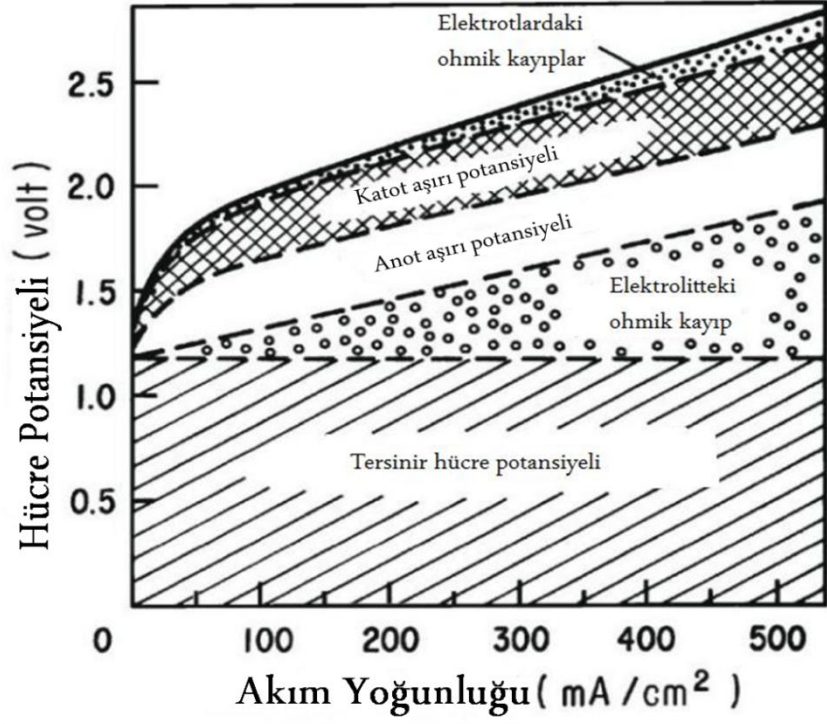
Bir PEM elektrolizör hücresine verilen voltaj ve voltaj kayıpları

$$V_{hücre} = E_{tersinir} - \eta_{a,a} - |\eta_{c,a}| - \eta_r - \eta_m \quad (3.26)$$

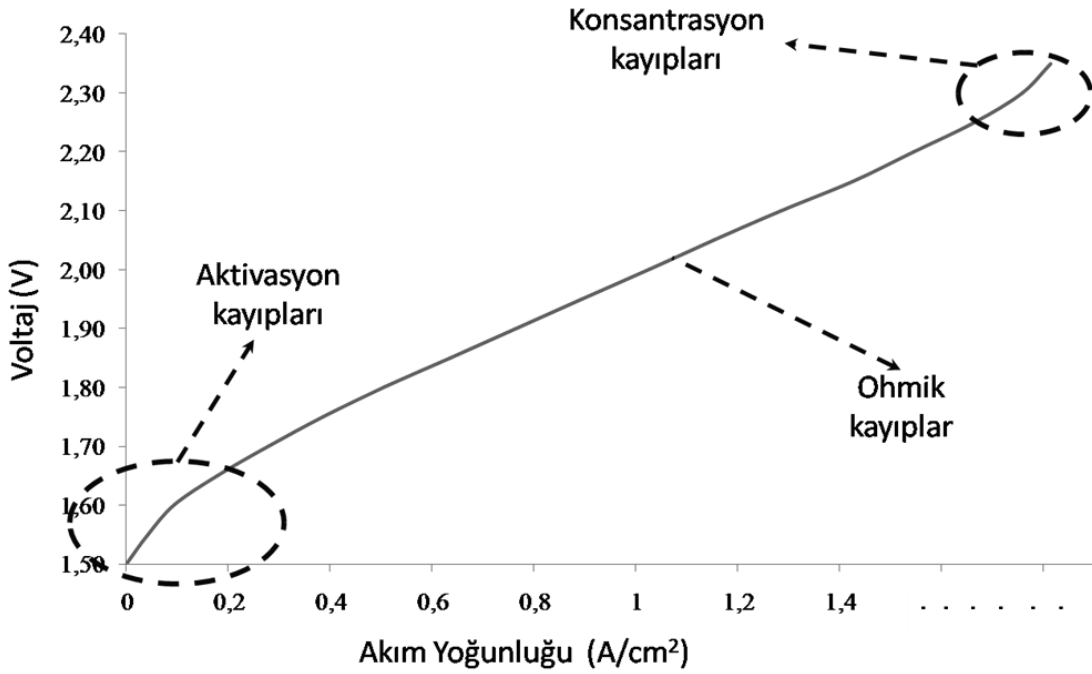
denklemi ile ifade edilebilmektedir. Bu denklemde $\eta_{a,a}$ anot aktivasyon aşırı potansiyelini, $\eta_{c,a}$, katot aktivasyon aşırı potansiyelini, η_r , elektrolit, elektrotlar ve hücrenin diğer elemanlarındaki ohmik kayıpları, η_m konsantrasyon kayıplarını temsil etmektedir. Bir elektrolizör hücresindeki kayıplar Şekil 3.2'de bir grafik halinde

verilmiştir. Bu grafiğe göre de suyun elektrolizi için verilmesi gerekli minimum enerji, belirli bir voltaj değerine eşit olmakta ve tersinir hücre potansiyeli adını almaktadır. Hücreden geçen akımın artırılması ile anot, katot aşırı potansiyelleri ile ohmik kayıplar da artmaktadır. Akımın daha fazla artırılması ile anot ve katot aktivasyon kayıpları sabitlenmekte, ohmik kayıplar ise akım ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

Doktora çalışması esnasında yapılan deneylerden alınan veriler ile klasik bir PEM hücresinin akım - gerilim (I-V) eğrisi Şekil 3.3'teki gibi çizilmiştir. Hücre 1,48 Volttan önce akım çekmemektedir. 1,48 Voltta reaksiyon başlamakta, fakat aktivasyon nedeniyle reaksiyon çok yavaş ilerlemektedir. Aktivasyon kayıpları düşük akım yoğunluklarında anot ve katot elektrotlarından kaynaklanmaktadır. Aktivasyon kayıplarının büyüklüğü, iyi dizayn edilmiş ve montajlanmış bir elektrolizörde elektrot malzemesine bağlı olmaktadır. Hücrenin uçları arasındaki potansiyel fark arttırıldıkça hücreden geçen akım da artmaktadır. Grafiğin orta bölgelerinde ohmik kayıplar daha etkin olmaktadır. Voltaj arttırıldıkça reaksiyon hızı artmakta, harcanan su miktarı, açığa çıkan oksijen ve hidrojen gaz miktarı artmakta ancak ohmik kayıpların artması nedeniyle hücreden açığa çıkan ısı miktarı da artmaktadır. Şekil 3.3'den de görüldüğü gibi aktivasyon kayıpları belli bir potansiyel değerinden sonra sabitlenirken özellikle iyonik iletkenliğin gerçekleştiği membrandaki ohmik kayıplar uygulanan voltajla artmaktadır. PEM elektrolizörlerde düşük akım yoğunluklarında konsantrasyon kayıpları görülmemekte, çok yüksek akım yoğunluklarında yeterince suyun katalizör tabakasına ulaşamamasından dolayı belirli bir akım yoğunluğundan sonra hücre potansiyeli arttırılsa da hücrenin çektiği akım değişmemektedir.



Şekil 3. 2 Bir elektrolizör hücresindeki voltaj kayıpları [57]

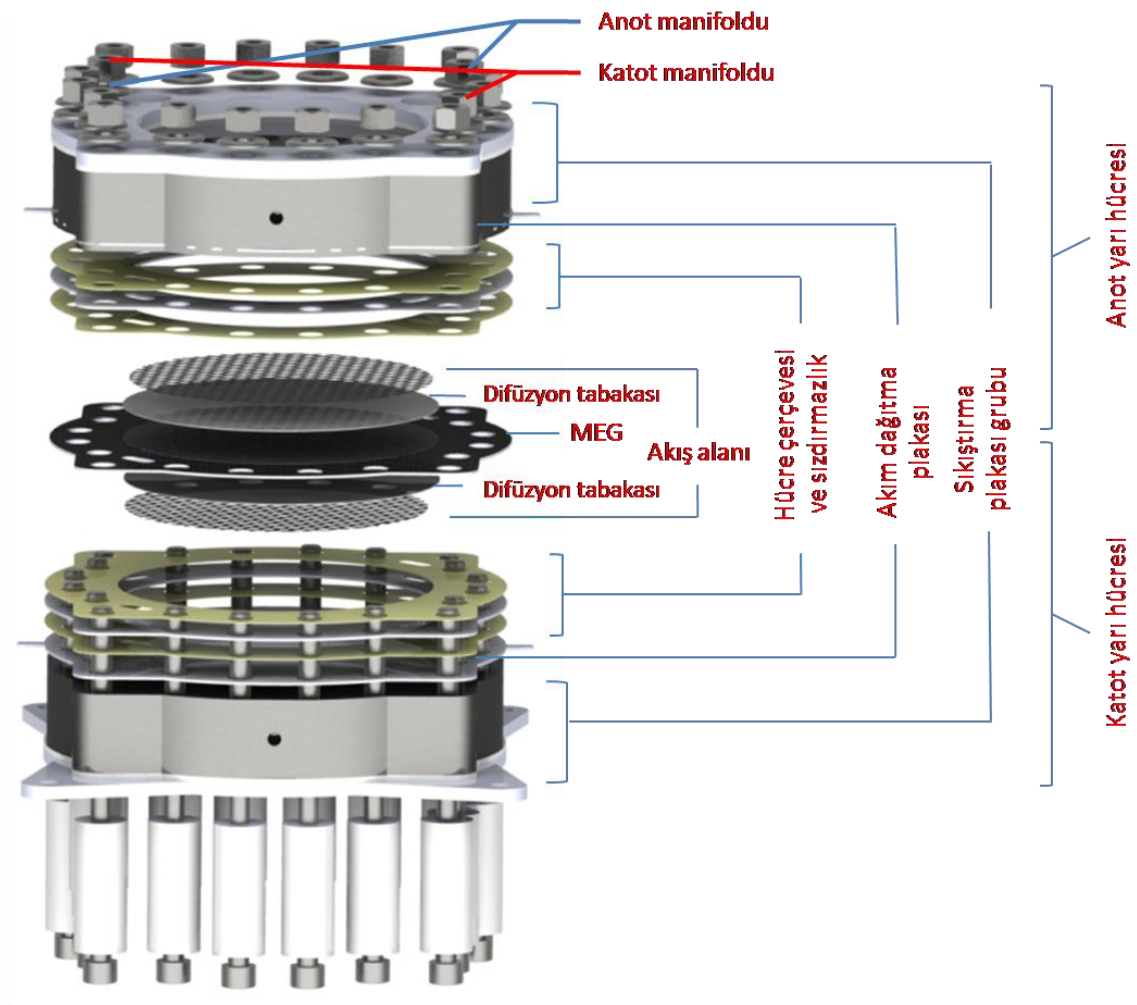


Şekil 3. 3 Bir PEM elektrolizörün klasik Akım-Gerilim eğrisi

3.7 Klasik Bir PEM Elektrolizör Hücresinin Bileşenleri

Klasik bir PEM elektrolizörün iç yapısı ve temel elemanlar Şekil 3.4'te görülmektedir. Bir PEM elektrolizör hücresi yapısının genel hatları, üzerine daha çok çalışma yapılan ve daha çok bilinen yakıt piline benzemektedir. Ancak PEM elektrolizörün kullanım alanına ve çalışma şartlarına göre iç dizaynı ve elemanlarda değişikliğe gidilebilmektedir.

Bir PEM elektrolizörde dıştan içe doğru sıkıştırma plakaları, akış alanları, difüzyon tabakası ve MEG bulunmaktadır. Hücreyi dıştan çevreleyen ve sızdırmazlığın sağlandığı hücre çerçevesi ve sızdırmazlık elemanları da her iki yarı hücrede de bulunması gerekmektedir.



Şekil 3. 4 Bir PEM elektrolizörün iç yapısı ve elemanları

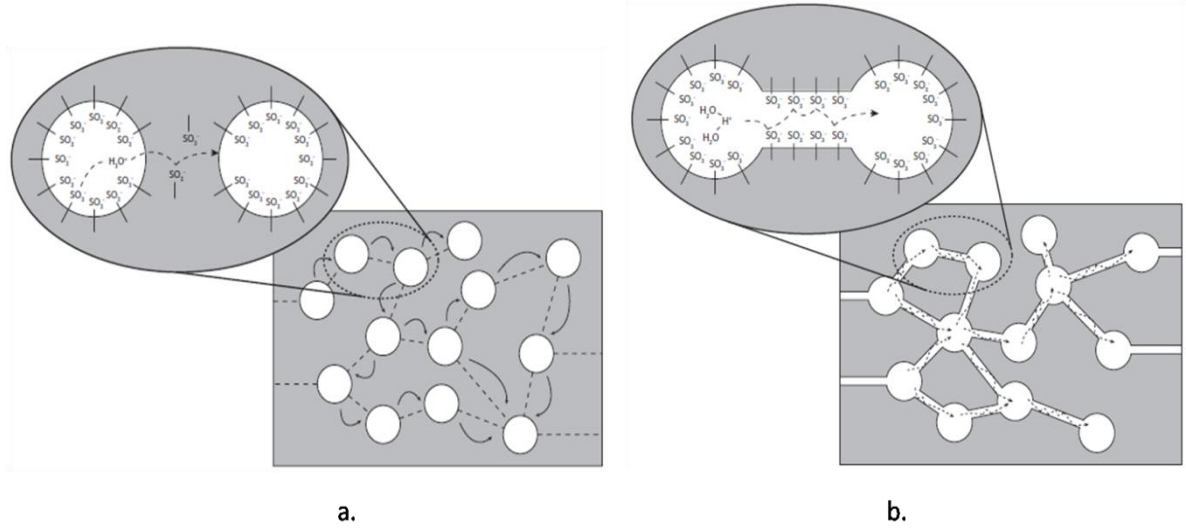
3.7.1 Membran Elektrot Grubu (MEG)

Bir PEM elektrolizördeki performansı etkileyen en önemli elemanlardan birisi MEG olmaktadır. Reaksiyonların gerçekleştiği katalizör tabakaları ve iyonik iletkenliği sağlayan polimerik membranı içermektedir. Bir PEM elektrolizörde reaksiyon hızını belirleyen en önemli etken anot katalizör tabakasında gerçekleşen oksijen eldesi reaksiyonu olmakta ve elektrotlarda meydana gelen aktivasyon aşırı-potansiyelin hemen hemen tamamına anot elektrodu neden olmaktadır. PEM yakıt pillerinde veya doğrudan metanol yakıt pillerinde katalizörler karbonla desteklenmekte ve bu sayede yüzey alanı genişletilerek hücre performansı arttırılmaktadır. Ancak PEM elektrolizörlerde anot potansiyeli karbonun korozyonuna sebep olduğundan alışılmışın dışında genellikle desteksiz katalizörler kullanılmaktadır.

Katalizör tabakası membranın üzerine sıcak baskı gibi yöntemlerle yapıştırılarak MEG imal edilmektedir. PEM elektrolizörlerin performansında membranın da önemli görevleri olmaktadır. Teflon iskelete bağlı sulfonik asit grupları membranın yapısını oluştururken aynı zamanda hidrojen iyonunun taşınmasını da sağlamaktadır. Esasında membran üzerinden sadece hidrojen iyonları taşınmamakta, her bir hidrojen iyonu anottan katoda geçerken yanında 3,5 - 4 tane de su molekülünü de sürüklemektedir. Taşınım mekanizmasında protonlar, hidrojen iyonları şeklinde hareket etmeyip hidronyum (H_3O^+) iyonları şeklinde bir asit grubundan diğerine atlamaktadır. Taşınımın olabilmesi için polimerik membranın nemli olması gerekmektedir. Polimer membranın yapısı kuru ve nemli halde iken Şekil 3.5'de verilmiştir. Membran kuru halde iken sulfonik asit grupları arasında hemen hemen hiç bağ bulunmamaktadır. Bu durumda hidronyum iyonlarının bir gruptan diğer gruba atlaması çok zor olmakta ve performansta düşüş görülmektedir. Membran nemli veya tamamen yaş olduğu durumda ise sulfonik asit grupları arasında yine sulfonik asit gruplarından geçitler oluşmakta ve hidronyum iyonları bir asit grubundan diğerine geçerken bu yolları kullanmaktadır.

Bir PEM elektrolizördeki mekanik olarak en zayıf eleman MEG olmakta, basınç farklarına ve mekanik etkilere karşı desteklenmesi gerekmektedir. Özellikle yüksek basınçlı PEM elektrolizörlerin dizaynında MEG'in basınca karşı uygun bir şekilde desteklenmesine özen gösterilmelidir. Hücrede kullanılan MEG'in mekanik dayanımını arttırmak için daha kalın membranlar kullanılabilir. Kalın Membran

kullanımının avantajları olduğu gibi dezavantajları da olabilmektedir. Kalın membran kullanımı gaz difüzyonunu azaltmakta, mekanik dayanımı arttırmaktadır. Buna karşılık iyonların geçeceği yol uzadığından ohmik kayıplar artmakta ve hücre performansı düşmektedir.



Şekil 3. 5 Polimerik membranın yapısı ve taşınım mekanizması. a) membranın kuru haldeki b) membranın nemli haldeki yapısı [65]

3.7.2 Difüzyon tabakası

PEM elektrolizörlerdeki difüzyon tabakasının birçok fonksiyonu bulunmaktadır. Reaktantların katalizör tabakasına ulaşmasını sağlarken aynı zamanda da açığa çıkan ürünlerin de katalizör tabakasından uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Gazların ve suyun daha etkili hareketini sağlayacak yüzey gerilimini elde etmek için uygun malzeme seçimi yapılması ve gerekirse teflon vb. malzemelerle kaplanması gerekmektedir. Aynı zamanda kimyasal türlerin daha iyi transportu için uygun gözenekliliğe sahip olması gerekmektedir. PEM elektrolizörler için difüzyon tabakasının gözenekliliği üzerine çalışmalar yapılmış ve en uygun gözenekliliğin % 30-50 arasında olduğu belirlenmiştir [66].

Difüzyon tabakası aynı zamanda katalizör tabakası ile çift kutuplu plaka arasında elektrik iletiminden sorumlu olduğundan dolayı akım dağıtma plakası olarak da adlandırılabilir. Elektriğin katalizör tabakasında mümkün olduğunca çok

noktaya aynı anda iletilebilmesi için difüzyon tabakasının katalizör tabakasına mümkün olduğunca çok noktadan temas etmesi gerekmektedir. Üzerinden elektrik akımı geçtiği için elektriksel iletkenliğinin de yüksek olması gerekmektedir. Bu nedenle difüzyon tabasının malzemesi genellikle metallere seçilmektedir.

PEM elektrolizörlerin anot yarı hücresinde yüksek pozitif potansiyel olduğundan dolayı anot difüzyon tabakası korozyona karşı da dirençli malzemeden seçilmelidir. Titanyumun korozyona karşı yüksek direncinden dolayı, difüzyon tabakası olarak genellikle mikro gözenekliliğe sahip titanyum kullanılmaktadır.

Elektrolit olarak kullanılan proton geçirgen membranın ince olması ve polimerik malzemeden imal edilmesinden dolayı mekanik olarak zayıf olmaktadır. Bu nedenle MEG'e en yakın eleman olan difüzyon tabakası basınç değişimlerine ve mekanik etkilere karşı membran destek görevi de yapması gerekmektedir.

PEM elektrolizörlerin katot bölgesinde reaksiyon sonucu iki hidrojen çekirdeğinden bir hidrojen molekülü açığa çıkmaktadır. Hidrojen iyonları bazen katalizör tabakasında değil de daha ilerideki difüzyon tabakasında birleşmektedir. Hidrojen atomları difüzyon tabakasının içlerine, hatta bazen bulk malzemenin içerisine nüfuz ederek hidrojen molekülünü oluşturmaktadır ve bu sırada oluşan basınç nedeniyle malzemeler zarar görmektedir. Bu olaya hidrojen kırılabilirliği adı verilmektedir. Titanyum gibi kırılabilir malzemeler hidrojenin bu özelliğinden daha fazla etkilenmektedir. Bu nedenle PEM elektrolizörlerin ömrünü uzatmak amacıyla zirkonyum veya niyobyum gibi malzemelerden imal edilmiş difüzyon tabakaları da kullanılmaktadır [67].

3.7.3 Akış alanı, çift kutuplu plaka ve sıkıştırma plakası

Doktora çalışması boyunca farklı şekillere ve farklı dizaynlara sahip akış alanları denenmiştir. Dairesel şekle sahip akış alanları, aktif alan üzerine eşit basınç uygulayabilme açısından daha avantajlı olmaktadır. Ancak MEG aktif alanı arttıkça hücrelerde suyun homojen olarak dağıtılması zorlaşmaktadır.

PEM ve doğrudan metanollü yakıt pillerinde farklı akış alanı dizaynları denenmiştir. En yaygın olan akış alanı paralel serpantin kanallara sahip akış alanları olmaktadır. PEM yakıt pillerinde reaktant gazların aktif alan boyunca homojen dağıtılması ve kanal boyunca basınç düşmesinin ihmal edilebilecek seviyede olması için farklı akış alanları kullanılmaktadır. Ayrıca katotta reaksiyon sonucu oluşan suyun kanalları tıkamadan hücre dışına atılması gerekmektedir. PEM elektrolizörlerde de suyun aktif alana homojen bir şekilde dağıtılması, elektro-osmotik sürüklenme ile katoda geçen suyun da en hızlı bir şekilde hücre dışına alınması gerekmektedir. Şekil 3.6'da PEM elektrolizörlerde kullanılan farklı akış alanlarına örnekler verilmiştir.

Yakıt pillerinde akış alanları genellikle çift kutuplu plakalar üzerine açılmakta ve bunun için de kalın malzeme kullanılmaktadır. PEM elektrolizörlerde çift kutuplu plakalar genellikle titanyum malzemedir seçilmektedir. Ancak titanyumun pahalı olması, işlenmesinin hem zahmetli hem de maliyetli olmasından dolayı ince titanyum plaka ve titanyum ızgaralar akış alanı olarak kullanılmaktadır.

Sıkıştırma plakaları, doğru basıncın aktif alan üzerine homojen bir şekilde uygulanmasını sağlamaktadır. Yüksek basınçlı PEM elektrolizörlerde sıkıştırma plakaları eğilimin önüne geçmek için daha kalın tutulmaktadır.



Şekil 3. 6 PEM elektrolizörlerde kullanılan farklı akış alanları

3.8 PEM Elektrolizörlerde Performans Kayıpları

Literatürde PEM elektrolizörlerde performans düşmesi ile ilgili kapsamlı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yüzden alkali elektrolizörlerdeki ve PEM yakıt pillerindeki performans düşmesi ve bozulma sebepleri araştırılarak, PEM elektrolizörlerdeki performans düşmesi ve deformasyon nedenleri ve sonuçları ile ilgili çıkarımlarda bulunulmuştur. Alkali elektrolizörler ile PEM elektrolizörlerin teorik esasları aynı olmakla birlikte, çalışma prensibinde farklılıklar bulunmaktadır. Bu yüzden korozyon gibi bazı problemler her iki sistemde de görülebilmektedir. PEM elektrolizörlerin tersi çalışma prensibi ile çalışan fakat kullanılan temel elemanlar yönüyle hemen hemen aynı özelliklere sahip olan PEM yakıt pillerinin performans düşmesi ve deformasyonu konularına literatürde sıkça rastlanmaktadır [68-70]. Bu iki konu ayrıntılı incelenerek PEM elektrolizörlerdeki bozulmalar konusunda çıkarımlarda bulunulmuştur.

Bir PEM elektrolizörün en kritik bölümü MEG (Membran Elektrot Grubu) olmaktadır. Membran olarak en çok kullanılan Nafionun içerisinde iyonların kısa süreli bağlanabildiği ve iletilebildiği sülfonik gruplar bulunmaktadır. Hidrojen iyonu iletimini sağlayan sülfonik grubu birtakım yabancı iyonlar ve oksitler ile de bağ yapmaktadır. PEM elektrolizörlerde genellikle anot katalizör tabakasında IrO₂ ve RuO₂ kullanılırken katotta, en iyi hidrojen eldesi katalizörü olarak bilinen Pt kullanılmaktadır. Katalizör olarak kullanılan Pt nano-parçacıklar karbona tutturularak desteklenmektedir. Karbonun yüksek potansiyel altında korozyona uğradığı bilinmektedir [71, 72].

PEM elektrolizörde MEG'nun zarar görmesi performansın düşmesine neden olan en önemli etkidir. Ayrıca PEM elektrolizörde kullanılan diğer parçaların zarar görmesi veya dizaynın hatalı yapılması elektrolizörde performans düşmesine neden olan etkenler arasında bulunmaktadır.

PEM elektrolizörlerdeki performans düşmesi ve deformasyon nedenleri PEM yakıt pillerinden hareketle 4 ana başlıkta toplanabilir.

- a. Aktivasyon kayıplarından kaynaklanan deformasyon
- b. Kütle transfer kayıplarından (konsantrasyon kayıpları) kaynaklanan deformasyon
- c. Ohmik kayıplardan kaynaklanan problemler
- d. Elektrolizörün tamamen devre dışı kalmasına neden olan problemler

Aktivasyon kayıpları elektrotlardaki elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşme hızları ile ilgili olmaktadır. PEM elektrolizörlerde katot kinetiği anot kinetiğine göre çok daha hızlıdır. Anotta oksijen eldesi reaksiyonun tüm hücre aktivasyon kayıplarının hemen hemen tamamını oluşturduğu bilinmektedir. Elektrokimyasal katalizör tabakasındaki aktif yüzey azaldıkça aktivasyon kaybı da artmaktadır. Katalizör tabakasının performansına, malzeme kompozisyonu, geometrik yapı, su ile gelen safsızlıklar gibi faktörler etki etmektedir.

Kütle transfer kaybı diğer bir ifadeyle konsantrasyon kayıpları elektrot yüzeyine temas eden madde miktarının değişmesi sonucu meydana gelmektedir. PEM yakıt pillerinde yüksek akım yoğunluğunda, hidrojen oksidasyonu ve oksijen indirgenme hızı arttıkça

hidrojenin dolaştığı yakıt kanalındaki hidrojen konsantrasyonu azalmaktadır. Bununla birlikte yüksek akım yoğunluklarında katot tarafında su oluşumu hızlanmakta ve bu olay yeterince oksijenin katalizör bölgesine ulaşmasına engel olmaktadır. Sonuç olarak yeterince yakıt ve oksidant katalizör tabakasına ulaşmamakta ve konsantrasyon kayıpları adı verilen kayıplar meydana gelmektedir.

Ohmik kayıplar, elektrolitin iyon geçirgenliğine gösterdiği direnç, bipolar plaka ve diğer elektronik iletkenlik sağlaması gereken elemanların elektronik iletkenliğe karşı gösterdikleri direnç ve ayrıca bu elemanların birbirleriyle temaslarından kaynaklanan kontak direncinden kaynaklanmaktadır. Katalizör tabakasındaki katalizör parçacıkları ile bunların üzerlerine tutundukları destek vazifesi gören karbon, ve iyonomer olarak vazife yapan membran arasındaki üçlü faz bölgesi olarak adlandırılan yüzeylerarası bölgede iyon ve elektron iletkenliğinin iyi sağlanamaması da ohmik kayıplara neden olmaktadır. Protonların hareketi SO_3^- grubunun çekimine bağlı bulunmaktadır. Membranın kuru bulunduğu durumlarda bu grubun çekim gücü protonların hareket etmesine engel olacak kadar güçlü olmaktadır. Polimer elektrolit, sulfonat zincirinden dolayı hidrofilik yapıya sahip olmakta ve içine su çekmektedir [73]. Protonlar, membran içerisinde bir H_3O^+ molekülünden komşu H_2O molekülüne geçmek suretiyle, komşu H_2O molekülünün H_3O^+ iyonuna dönüştürerek yol almaktadırlar [74]. Bu yüzden membranın proton iletkenliğinin yüksek olabilmesi için yeterince su içermesi gerekmektedir. İnce membran kullanmak şartı ile membranın daha hızlı ve düzgün nemlenmesi sağlanabilmekte, iyonların alacağı yol da azalmaktadır. Böylece membranın öz direnci düşmekte proton iletkenliği artmaktadır. Ancak ince membran kullanılması gazların difüzyonunu kolaylaştırdığından uygun görülmemektedir. PEM ve doğrudan metanol yakıt pillerinde de yakıtın anottan katoda geçişini de arttırmaktadır. Bu yüzden çok ince membranlar ancak otomotiv gibi dışarıdan nemlendirme ihtimali az olan belirli alanlarla kullanılmaktadır.

Membrandaki proton iletkenliğinin dışında bipolar plaka ile elek telleri arasında, elek telleri ile difüzyon tabakası arasında, difüzyon tabakası ile katalizör tabakası arasında çok iyi elektronik iletkenliğin olması diğer bir ifade ile bu arayüzeyler arasında kontak direncinin minimum tutulması gerekmektedir. Ayrıca bu adı geçen her bir elemanın elektronik iletkenliğinin yüksek malzemedan seçilmesi de ohmik kayıpların önemli ölçüde düşmesini sağlamaktadır.

3.8.1 Aktivasyon kayıpları

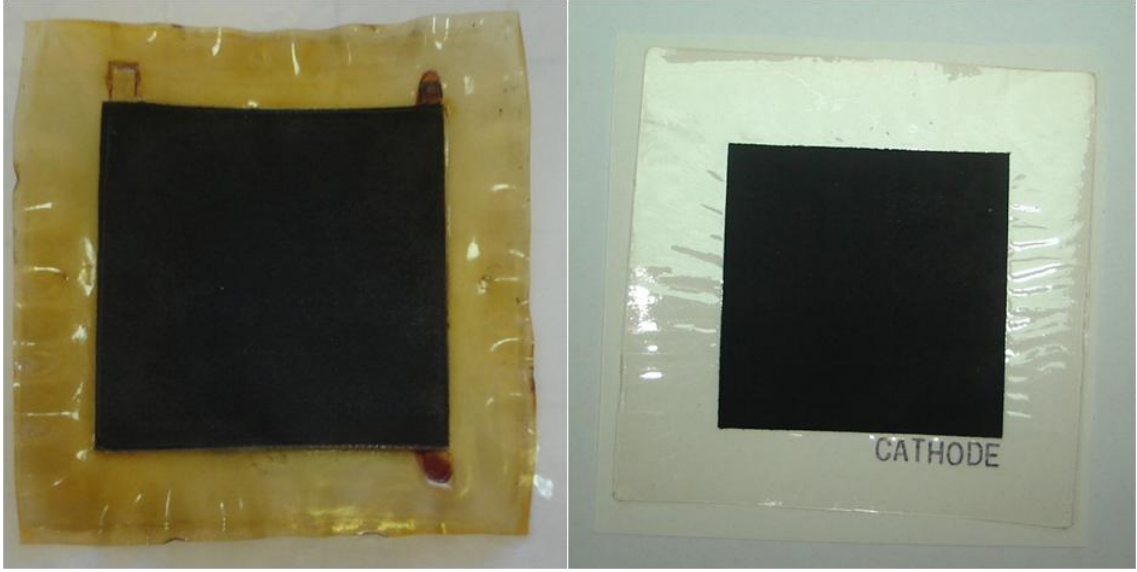
Anotta RuO₂ ve IrO₂ nano-parçacıkları desteksiz olarak, katotta ise karbon üzerine desteklenmiş Pt nano-katalizör parçacıkları membran üzerine sıcak presleme yöntemiyle yapıştırılmaktadır. PEM yakıt pillerinde uzun süreli kullanımlarda platin ve rutenyum katalizör parçacıklarının morfolojik değişikliğe uğrayarak topaklandığı tespit edilmiştir [75]. Korozyon sıvı ortamında topaklanmanın arttığı gözlemlenmiştir [76]. Bu durumda PEM elektrolizörlerin hem anodunda hem de difüzyondan dolayı katodunda deiyonize su bulunduğundan katalizör parçacıklarının topaklanması söz konusu olmaktadır. PEM yakıt pillerinde hücre içerisinde kalan hidrojen, açık devre voltajına yakın voltaj oluşturmakta, bu da platinin sinterlenmesine neden olmaktadır. Bu etki hücre kullanıldıktan sonra hücrenin argon veya azot gibi inert bir gaz ile temizlenmesi ile azaltılmaktadır [77].

PEM elektrolizörlerde suyun içerisindeki yabancı maddeler veya hücrenin içerisinde kullanılan elamanlardan kaynaklanan bazı safsızlıklar katalizörler ile kimyasal reaksiyona girerek bağ yapmasına, dolayısıyla katalizör tabakasında kayıplara ve performans düşmesine sebep olmaktadır. PEM yakıt pillerindeki yakıt içindeki safsızlıklar dolayısıyla katalizör kayıpları üzerine birçok çalışma yapılmış, fakat PEM elektrolizörler için böyle bir akademik çalışmaya rastlanmamıştır.

Literatürde katalizör nano-parçacıklara destek malzemesi olarak kullanılan karbonun, korozyona uğraması üzerine de çalışmalara sıkça rastlanmaktadır [71, 72]. Bu yüzden siyah-karbon yerine çok cidarlı karbon nano-tüplerin destek malzemesi olarak kullanımı denenmiş ve korozyona karşı direncin arttığı tespit edilmiştir [78].

Katalizörlerin diğer bir deformasyon nedeni de sızdırmazlık malzemelerinin fiziksel ve kimyasal olarak yıpranması ve sızdırmazlık malzemesinden kopan parçaların katalizör bölgesini işgal etmesi olarak gösterilmektedir. Membranın asidik yapısı, silikon contanın zamanla yıpranmasına neden olmaktadır. Conta yıpranırken membrana da zarar vermekte, temas eden noktalarda membranın kirlenmesine neden olmaktadır. Şekil 3.7’de kullanılmış PEM elektrolizör MEG’indeki membran kirlenmesi ve hiç kullanılmamış MEG görülmektedir. Literatürde PEM yakıt pillerinin katot katalizör tabakasında contadan kopan silikon parçaların, oksijen ve platinden oluşan parçacıkları

oluşturduğu rapor edilmiştir [79]. PEM elektrolizörlerde de benzer malzemelerin MEG'un deformasyonuna neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. 7 Kullanılan contanın MEG'daki membrana etkisi ve kullanılmamış MEG

3.8.2 Kütle transfer kayıpları

PEM yakıt pillerindeki kütle taşınım problemlerinin temelini reaksiyon sonucu oluşan suyun gaz difüzyon tabakasındaki mikro gözenekleri tıkaması, bipolar plaka üzerindeki akış kanallarında hidrojen ve oksijenin akış düzenini bozması ve gazların kısmi basıncının düşmesi oluşturmaktadır. Bu problem yakıt pillerinde genellikle oksijenin hücreye verildiği ve reaksiyon sonucu suyun oluştuğu, katot bölümünde meydana gelmektedir. Suyun, mikro-gözenekleri ve akış kanallarını tıkaması yakıt pilinin tamamen çalışamaz hale gelmesine neden olabilmektedir. PEM yakıt pillerinde özellikle katot bölgesindeki gaz formundaki oksijen ve sıvı formdaki suyun meydana getirdiği iki fazlı akış, PEM yakıt hücresinin performansına etki etmektedir.

PEM yakıt piline benzer şekilde PEM elektrolizörde de iki fazlı akış söz konusu olmaktadır. Anot bölümünde sıvı formdaki su ile oksijenin, katot bölümünde su ile hidrojenin meydana getirdiği iki fazlı akışın hücre performansına etki etmektedir. Anot bölümünde su katalizör bölgelerine ulaşırken, oksijenin katalizör bölgelerinden uzaklaşması gerekmektedir. Katot bölümünde ise elektrokimyasal reaksiyon sonucu

anotta oluşan protonun katoda geçerken sürüklediği veya difüzyonla geçen suyun katalizör bölgesinden uzaklaşması gerekmektedir. Özellikle yüksek akım yoğunluklarında performansın beklendiği kadar artmamasının sebebi iki fazlı akıştan kaynaklanan konsantrasyon kayıpları olduğu düşünülmektedir.

Katalizörler hazırlanırken katalizör karışımına iyonomer de eklenmektedir. İyonomerin görevi üçlü faz bölgesini oluşturarak proton iletkenliğini arttırmaktır. MEG'in imalat metoduna göre katalizör tabakasındaki polimer miktarı zamanla azalmakta, dolayısıyla proton iletkenliği düşmekte ve performansa olumsuz yönde etki etmektedir.

Difüzyon tabakasının türü, gözeneklilik miktarı, kalınlığı, sıkışma miktarı gibi parametreler de madde taşınımına etki etmektedir. PEM yakıt pillerinde gaz difüzyon tabakasının incelmesinin performansı olumlu yönde etkilediği rapor edilmiştir [80]. PEM elektrolizörlerde difüzyon tabakası kalınlığının performansa etkisi araştırılmış ve difüzyon tabakası inceldikçe performansın arttığı gözlemlenmiştir [21]. Ayrıca PEM yakıt pillerinin gaz difüzyon tabakasında, gözeneklilik miktarı 0,3 - 0,6 civarında olduğunda reaktantların taşınımının en üst seviyede olduğu da rapor edilmiştir [81]. PEM elektrolizörlerde de Grigoriev ve arkadaşları buna benzer bir çalışma yapmış ve gözenekli ortamın imalatında kullanılan titanyum toz boyutlarının 50 - 75 mikron aralığında olması gerektiğini ifade etmişlerdir [66].

Aktif alan ile akım dağıtma plakaları arasında iyi bir kontak sağlaması için hücrenin sıkıştırılarak belli miktarda basınç uygulanması gerekmektedir. PEM yakıt pillerinde uygulanan basınç değeri gaz difüzyon tabakasının yapısına, dolayısıyla hücrenin performansına etki etmektedir. Benzer şekilde yüksek basınçlı PEM elektrolizörlerinde kullanılan elemanlarını kalınlıklarının optimize edilmesi gerekmekte ve aktif alan üzerine düşecek basıncın düzgün dağılımı sağlanması gerekmektedir. Optimize edilmemiş eleman kalınlıkları difüzyon tabakasının ve MEG'in üzerine fazla basınç uygulanmasına sebep olabilmektedir. Gereğinden fazla uygulanan basınç gözenek miktarını ve gözeneklilik oranını değiştirebilmekte, dolayısıyla elektrolizörün performansını olumsuz etkileyebilmektedir.

3.8.3 Ohmik kayıplar

Hücredeki bütün elektronik ve protonik dirençler gerek ana yapı içerisinde gerekse de yüzeylerarasında ohmik kayıp oluşturmaktadır. Elektronik direç, katalizör tabakasındaki karbon destekte, difüzyon tabakasında, metal elek tellerinde, bipolar plakalarda ve bu elemanlar arasındaki arayüzeylerde meydana gelmektedir. Protonik direnç ise, anot ve katot katalizör tabakası arasındaki polimer elektrolit membranda meydana gelmektedir.

Bipolar plakalar, hem hücre içi elemanlarını bir arada tutmakta hem de akım dağıtıcı olarak görev yapmaktadır. Bipolar plaka ve metal elek tellerinin korozyon direncinin yüksek olması, elektronik direncin düşmesini sağlamaktadır. Bipolar plakaların özellikle yüksek basınçlı elektrolizörlerde, yüksek mekanik dayanıklılığa sahip olması, bunun yanı sıra ortama metal iyon bırakmaması, elektriksel iletkenliği çok iyi olması ve yüzeylerarası kontak direnci çok düşük olması gerekmektedir. Örnek olarak PEM yakıt pillerindeki bipolar plakalarda mekanik dayanımın 44,26 MPa ve elektriksel iletkenliğin 100 S/cm olması istenmektedir [82]. PEM yakıt pilleri için grafit, yüksek korozyon direnci ve yüksek iletkenliği (300 S/cm) ile standart bipolar plaka malzemesi olarak görülmektedir. PEM elektrolizörlerin anot tabakasında, yüksek potansiyel ve oksijen ortamındaki karbonun korozyonu nedeniyle grafit tercih edilmemekte, korozyona karşı direnci mükemmel olan ve yüksek iletkenliğe sahip titanyum kullanılmaktadır [82].

Polimer elektrolit membranda protonların transferine karşı direnç, elektrolit membran içerisinde bağlı bulunan iyonik topaklara, içerdiği su miktarına ve katyon miktarına bağlı olarak değerlendirilmektedir. Dışarıdan membran içerisine yerleşen yabancı katyonlar, protonların yerine membrana bağlanarak iyonik iletkenliği düşürmektedirler [83]. Bu iyonlar arasında paslanmaz çelik malzemeden kopabilecek metal iyonlar da mevcut bulunmaktadır. Bu yüzden Barbir [82] PEM elektrolizörlerin anot bölgesine su taşıyan kanallarda bile paslanmaz çelik malzemenin kullanılmaması gerektiğine dikkat çekmiştir. Engel ve arkadaşları [23] yüksek basınçlı PEM elektrolizörde meydana gelen metal korozyonu nedeniyle katalizör tabakasının birkaç saat gibi kısa bir sürede zehirlediğini rapor etmişlerdir. Öte yandan PEM yakıt pillerinde en büyük problem olarak öne çıkan membranın kuruması ve dolayısıyla proton iletkenliğinin düşmesi, PEM elektrolizörlerde yakıt olarak suyun kullanılmasından dolayı kendiliğinden çözülmüş durumdadır.

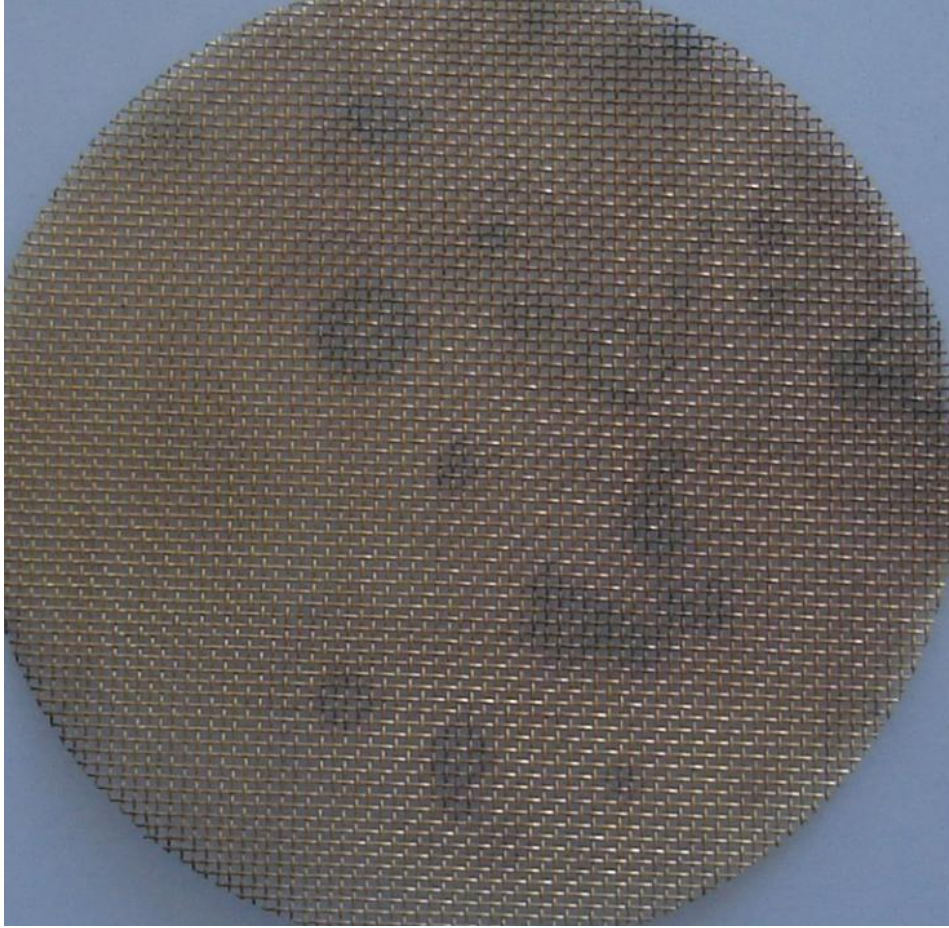
3.8.4 Elektrolizörün tamamen devre dışı kalmasına neden olan bozulmalar

Bu tür deformasyonlar genelde kimyasal veya mekanik nedenlerden kaynaklanmaktadır. Bipolar plakalar ve akım toplama plakaları gibi sert malzemelerin kırılması, sızdırmazlık elemanlarının oksidasyonu gibi deformasyonlar bu grupta değerlendirilmektedir.

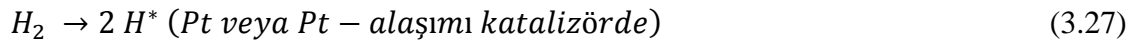
Polimer elektrolit membranın zamanla incilmesi ve oluşan gazları karşı elektrot bölümüne geçirmesi söz konusudur. Membran incilmesi genelde peroksit kökünün saldırısı ile gerçekleşmekte ve membranın zamanla kimyasal yapısının kaybının göstergesi olmaktadır. İğne deliği (pin hole) olarak tabir edilen membrandaki çok küçük delik oluşumları, genelde sıcaklığın yüksek olduğu bölgelerde başlamakta ve zamanla artarak membranın iş göremez hale gelmesine neden olmaktadır.

Mekanik olarak membranın bozulma yollarından birisi de termal sıcak noktaların (thermal hot spot) oluşumu olup meydana gelişleri için farklı mekanizma senaryoları ortaya atılmıştır [84]. Mekanik sıkıştırma işleminin dengeli yapılmaması ve membran üzerindeki katalizör bölgelerinde gerçekleşen yüksek reaksiyon hızları, belirli bölgelerin fazlaca ısınmasına sebep olmakta ve bu bölgedeki elektrolit membranın dayanımının azalmasına sebep olmaktadır. Şekil 3.8'de doktora çalışmasında yapılan deneylerde bütün yüzeye homojen basınç uygulanamamasından kaynaklanan metal elek teli üzerindeki termal sıcak noktalar görülmektedir. Bu noktalarda reaksiyon daha hızlı gerçekleşmekte, akım bu nokta etrafında yoğunlaşmakta ve bu nedenlerle bu noktalar korozyona uğramaktadır. Termal sıcak noktalar, Pt katalizörün bulunduğu yerlerde, oksijen ve hidrojenin ekzotermik olarak birleşip su oluşturduğu yerlerde de meydana gelmektedir. Bu noktalar gazların karşıya geçişlerini hızlandırarak iğne deliklerinin artmasına sebep olmaktadır.

Mekanik etkilerin yol açtığı deformasyonlar dışında membran, kimyasal olarak da bir takım deformasyonlara maruz kalmaktadır. Elektrolizörün çalışma sırasında hidrojen peroksit ve membrana verdiği zarar en önemli kimyasal deformasyon nedeni olmaktadır. La Conti ve arkadaşları aşağıdaki mekanizma ile hidrojen peroksit oluştuğunu ifade etmişlerdir [85].



Şekil 3. 8 Niğde Üniversitesinde yapılan deneylerde karşılaşılan termal sıcak noktalar

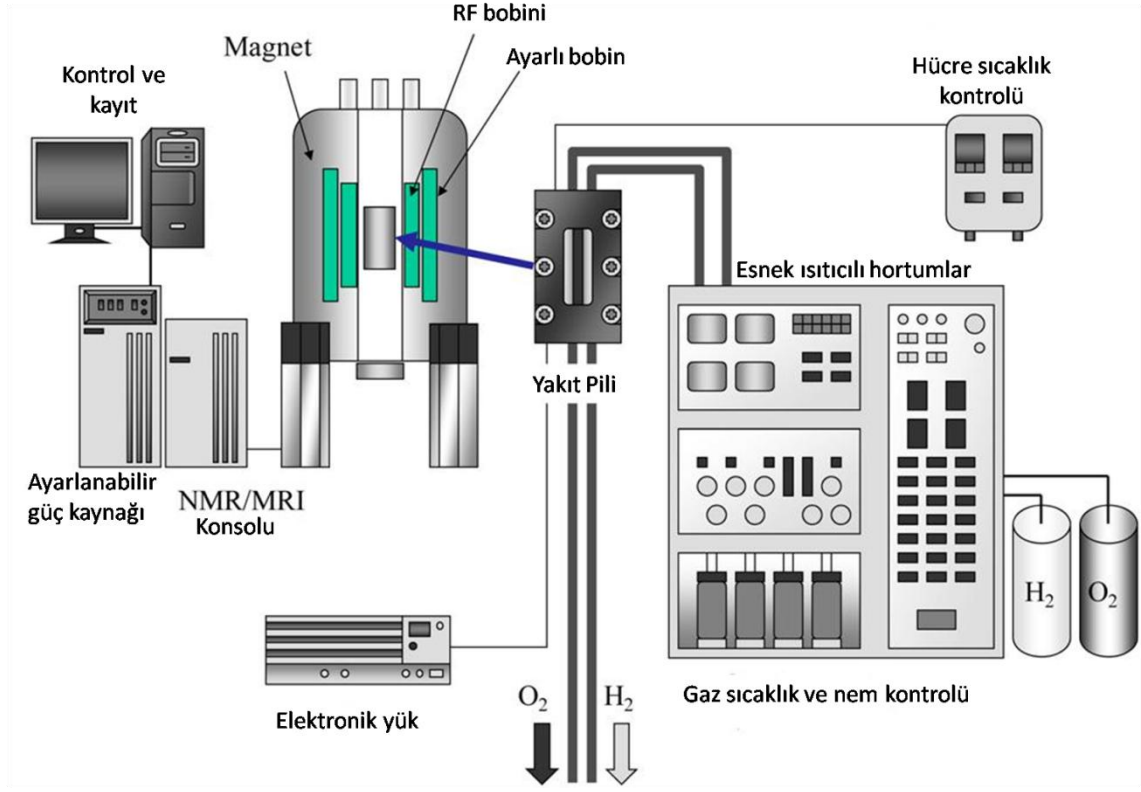


Yüksek oksidasyon özelliğine sahip peroksit kökleri, kararsız hidrojen peroksidin parçalanması ile açığa çıkmakta ve aktif madde olarak membranın bozulmasına sebep olmaktadır [86]. Peroksit köklerinin membrana ulaşmaları, proton taşınımını sağlayan sulfonik uç gruplarının bozulmasına, iyonik iletkenliğin azalmasına ve dolayısıyla ohmik direncin ve kaybın artmasına sebep olmaktadır. Dışarıdan gelen demir ve bakır gibi geçiş metalleri iyonlarının hidrojen peroksidin parçalanmasında katalizör etkisi yaptığı bilinmektedir [86]. Bu iyonlar genelde yüksek basınçlı elektrolizörlerde kullanılan paslanmaz çelik ve su hattında kullanılan borular veya depolama kaplarından gelebilmektedir.

3.9 Elektrokimyasal Sistemleri Görüntüleme Metotları

3.9.1 Magnetik Rezonans Görüntüleme (MRG)

Magnetik rezonans görüntüleme (MRG) yönteminin temelinde nükleer magnetik rezonans (NMR) yatmaktadır. MRG çalışma prensibi olarak, uyarılmış durumdan kararlı hale geçerken nükleer spinlerin yaydığı elektromagnetik dalgaları toplayarak bir görüntü oluşturmaktır. MRG sisteminin şeması Şekil 3.9'da verilmiştir. İncelenecek cisim NMR mıknatısının içine yerleştirilir. Cisim içinde hidrojen çekirdeği (veya belirli bir başka çekirdek) bulunan su gibi veya hidrokarbonlar gibi bir madde içermelidir. Yapılan çoğu araştırma ve geliştirmeler ^1H çekirdeğine odaklanmıştır. Bunun sebebi hidrojen çekirdeğinin doğada bol miktarda bulunması ve hidrojen çekirdeğinin magnetik alana karşı hassasiyeti olmasıdır. MRG'nin zarar vermeyen tabiatı, iki fazlı akış içeren sistemlerin in situ incelemesini imkân sağlamaktadır. Tsushima ve arkadaşları [87- 90] membran kalınlığı, membrana gerekli suyun sağlanması, çalışma parametrelerinin etkileri gibi çalışmalarda MRG tekniğini kullanmışlardır. Feindel ve arkadaşları [91, 92] Delrin'den imal edilmiş akış alanındaki suyun dağılımını MRG yöntemi kullanarak elde etmişlerdir. MRG'de iki fazlı akış araştırmaları protonca zengin içeriğe sahip radyo ve magnetik frekanslar karşı transperan katı materyallere uygulanabilmektedir. Dolayısıyla MRG'de ferromagnetik maddeler kullanılamamaktadır. Paramagnetik maddeler ise en az düzeyde tutulmalıdır. Bu yüzden karbondan yapılmış maddelerin içindeki iki fazlı akışın incelenmesi oldukça zor olmaktadır [92].



Şekil 3. 9 MRG sistemi şeması [93]

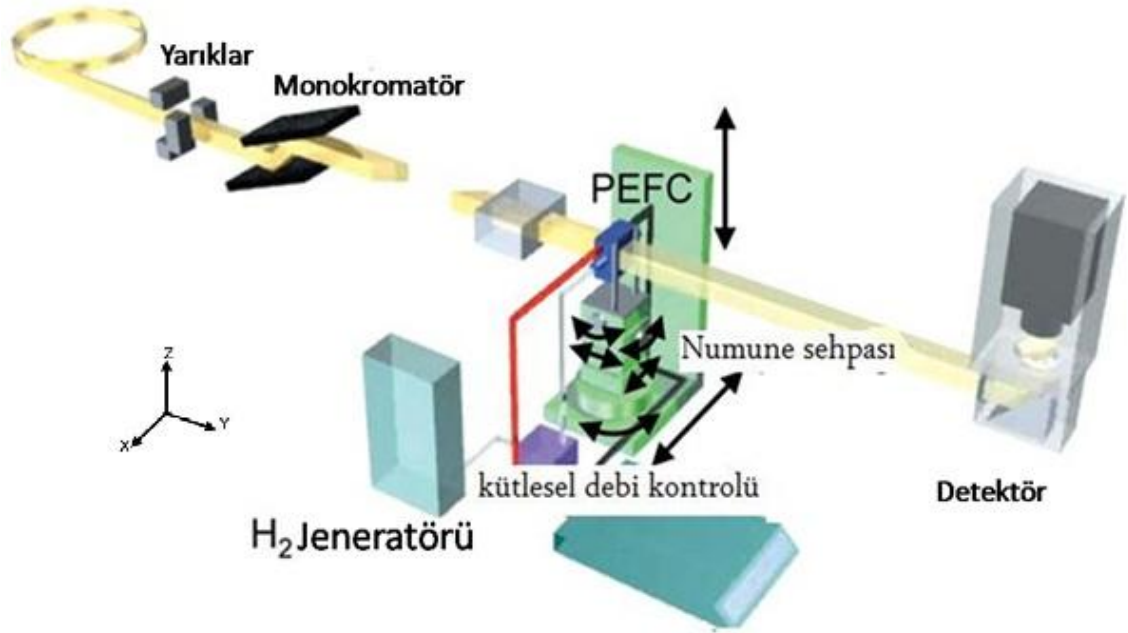
3.9.2 X-Işını radyografi ve tomografisi

X-ışını görüntüsü, numune üzerine gönderilen X-ışınlarının malzemedeki elektron bulutları ile etkileşim ve sönümlenmesinden elde edilmektedir. Laboratuvar boyutlarındaki X-ışınları ile yakıt pillerinin görüntülenmesini yapmak mümkün olmamaktadır. Işınlar yakıt pili hücreesindeki çift kutuplu plaka, sıkıştırma plakası, akım dağıtma plakası gibi elemanlarla, sudan daha fazla etkileşmekte ve sönümlenmektedir. Ancak X-ışını mikro tomografisi ile gaz difüzyon tabakasındaki suyu görüntülemek mümkün olmaktadır. X ışınları ile görüntüleme yapmanın en önemli avantajlarından birisi yüksek çözünürlükte (1mikronun altında) görüntü alınabilmesidir. Sinkrotron X-ışınları ile görüntüleme yeni bir yaklaşım olsa da sinkrotron merkezleri dünyada ancak birkaç yerde bulunmaktadır. Şekil 3.10'da sinkrotron X-ışını görüntüleme şeması verilmiştir. Işık kaynağında çıkan beyaz X-ışınları 30 keV'ta monokromatize edilerek yarıklarla şekillendirilmektedir. Bu yarıkların konumları numunenin boyutlarına göre ayarlanmaktadır. Yarıklardan sonra numuneden de geçen X-ışınları detektöre çarpmakta ve buradaki sintilatör ve CCD kamera yardımıyla görüntü alınmaktadır.

Sinkrotron ile elde edilen X-ışınlarının bazı avantajları vardır;

- Yüksek şiddette X ışını elde edilmekte, böylece kısa sürede yüksek sinyal/parazit oranı elde edilmektedir.
- Işın demeti kolaylıkla monokromatize edilebilmektedir. Böylece numunenin esas olarak görüntüsü elde edilebilmektedir.
- Enerjisinin değiştirilebilirliği, farklı absorpsiyon katsayılarında incelenmesine olanak sağlamaktadır.
- Işın demetini paralel olması görüntüleme hatalarını engellemektedir.

X-ışınları tomografisinde 3 boyutlu görüntü elde etmek mümkün olmaktadır. Radyografinin tersine bu yöntemde istenilen açılarda görüntü alınabilmekte ve bu sayede birçok X-ışını projeksiyonu ile 2 boyutlu görüntü elde edilebilmektedir. Bu 2 boyutlu görüntülerin birleştirilmesiyle 3 boyutlu resim elde edilmektedir.



Şekil 3. 10 X-Işınları ile yakıt pili görüntüleme deney şeması [94]

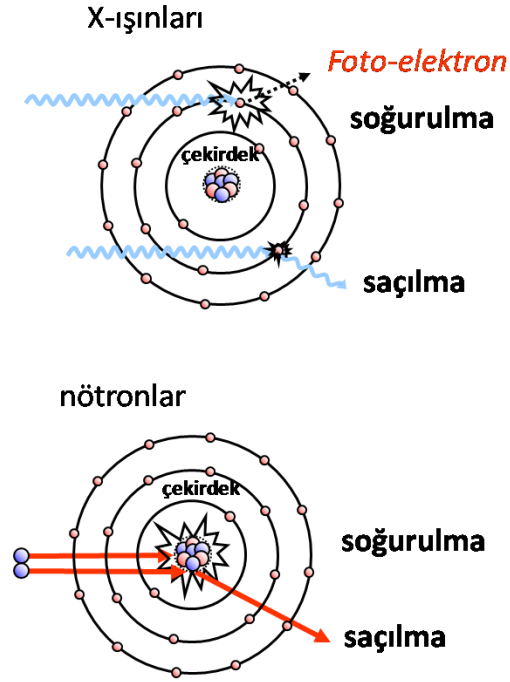
3.9.3 Nötron radyografi ve tomografi

Nötron görüntüleme yöntemi gerçek PEM elektrolizörler ve yakıt pillerinde in situ (iki fazlı akışlar, özellikle PEM yakıt pillerinde suyun yönetimi gibi) inceleme için en uygun metot olarak görülmekte, PEM yakıt pilleri alanında uygulanmaktadır. Nötronların hidrojen atomlarına karşı hassasiyeti, nötron görüntüleme metodunu diğer metotlara göre daha cazip kılmaktadır. PEM yakıt pilleri ve elektrolizörlerinde en yaygın olarak kullanılan titanyum ve karbon gibi maddeler ile nötronların etkileşme ihtimali çok düşük olduğundan nötron görüntüleme yöntemi suyun hareketini incelemede en uygun yöntem olarak öne çıkmaktadır.

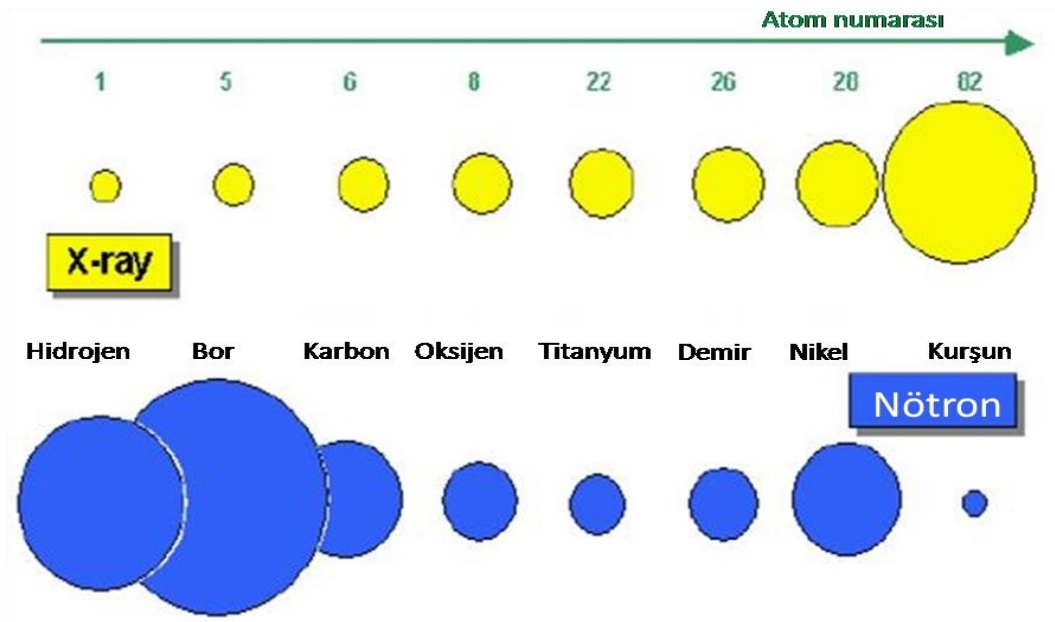
Yüksek çözünürlükte bir görüntü elde etmek için güçlü bir nötron kaynağına ihtiyaç vardır. Yüksek yoğunluktaki nötron kaynakları taşınabilir özellikte değildir. Bu yüzden deneylerin, nükleer reaktörler gibi yoğun ve yüksek enerjili nötron üreten kaynaklarda yapılması gerekmektedir. Deneysel amaçlı, yüksek yoğunlukta ve yüksek enerjili nötron üreten kaynaklar dünyada sadece birkaç tanedir. Örneğin Amerika Birleşik Devletlerinde “Center for Neutron Research at National Institute of Standards and Technology” ve “Penn State University” nükleer fizik laboratuvarı, İsviçre’de “Paul Sherrer Institute”, Kore’de “HANARO”, Almanya’da “CONRAD” gibi merkezlerde nötron görüntüleme deneyleri yapılmaktadır.

Nötronlarda X-ray gibi maddelerin içine kolaylıkla girebilmekte, yollarının üzerinde olma durumu hariç, yüklü parçacıklarla etkileşmemektedirler. Bu yüzden nötronlar maddelerin içine derinlemesine girebilmekte, hatta içinden geçip gidebilmektedirler. Fakat X-ışınları atomdaki elektron bulutları ile etkileşmektedirler, bu nedenle ağır metallerin görüntülenmesi için güçlü X-ışınlarına ihtiyaç olmaktadır. X-ışınları ile nötronların madde ile etkileşmelerinin arasındaki fark Şekil 3.11’de verilmiştir. Nötron görüntüleme tekniğinde, malzeme kompozisyonu ve kalınlık, farklı görüntü kontrastına sebep olmaktadır. PEM elektrolizörlerde difüzyon tabakası olarak kullanılan gözenekli titanyum veya karbon kâğıt nötron görüntüleme tamamen geçirgen bir ortam iken magnetik alan için geçirgen olmadığı için MRG’de görüntü alınamamaktadır. X-ışınlarında ise düşük sinyal/gürültü oranı ile görüntü alınabilmektedir. Nötronların ve X-ışınlarının farklı elementlerle etkileşmeleri Şekil 3.12’de verilmiştir.

Nötronlar bir sintilatöre çarptıklarında ışık gibi başka bir niceliğe dönüştürülmekte, oluşan ışık da bir CCD kamera yardımıyla kaydedilebilmektedir [95].



Şekil 3. 11 X-ışınları ve nötronların atomlarla etkileşimleri



Şekil 3. 12 Farklı elementlerin X-ışınları ve nötronlarla etkileşimleri

3.9.4 Optik görüntüleme yöntemi

Yakıt pillerinde sıkıştırma plakaları pleksiglas gibi trasperan bir malzemeden yapılarak akışın olduğu alan, video veya fotoğraf makinesi ile görüntülenebilmektedir. Ancak sıkıştırma plakası olarak pleksiglas malzeme kullanılması, gerçek yakıt pilleri ile arasında uygun sıkıştırmanın yapılamaması problemini doğurmaktadır. Ayrıca akımın toplandığı metal plakalar, hücreden kaldırılarak yerine aktif alana birkaç noktadan temas eden metal plaka ya da teller kullanılma, bu durum da yakıt pilinin gerçek performansı ile çalışmamasına neden olmaktadır. Optik görüntüleme metodu gerçek yakıt pili veya elektrolizör çalışma şartları oluşturulamadığından gerçeğe uygun sonuçlar alınamayacağı düşünülmektedir. Ayrıca optik görüntüleme metodunda sadece iki boyutlu görüntüleme yapılmaktadır.

BÖLÜM IV. PEM ELEKTROLİZÖR HÜCRESİ GELİŞTİRİLMESİ VE TESTLERİ

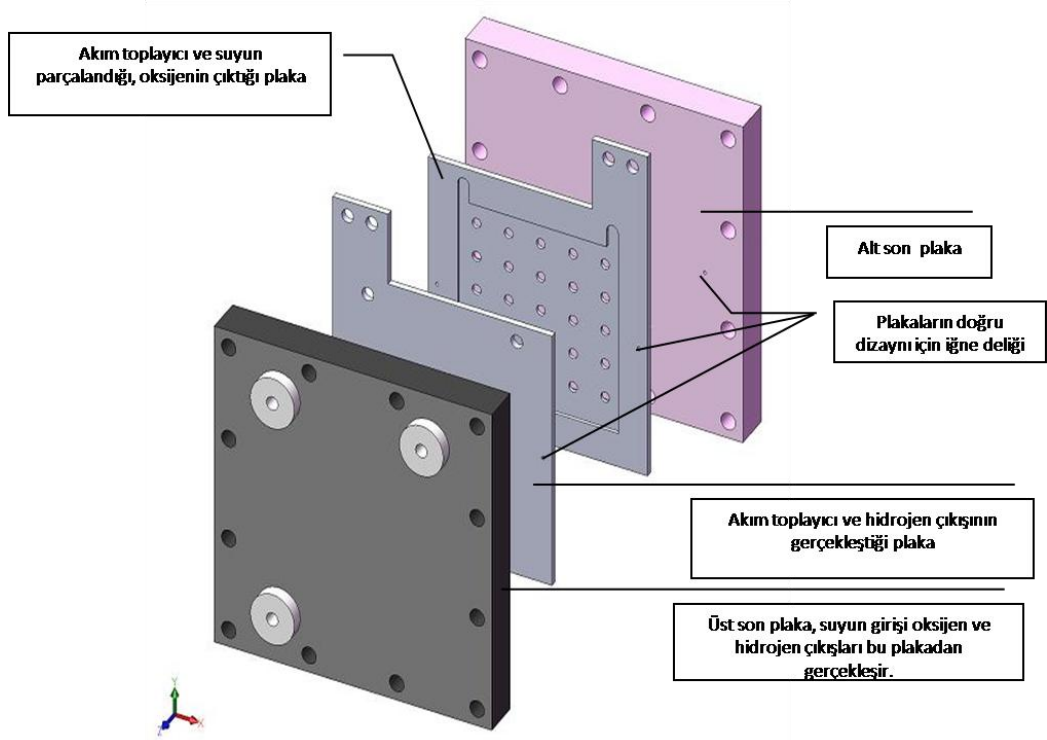
Literatürde PEM elektrolizör hücre tasarımına dair az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda genellikle performans test sonuçları verilmiş olup, hücre tasarım detayları rapor edilmemiştir. Bu nedenle öncelikle var olan PEM elektrolizör ile ilgili yayınlar taranmış ardından PEM ve doğrudan metanollü yakıt pilleri dizayn ve imalatından yola çıkılarak PEM elektrolizör hücre tasarımları yapılmıştır. PEM ve doğrudan metanollü yakıt pillerinde hücre ve aktif alan genellikle karesel şekilde tercih edildiğinden öncelikle karesel şekle sahip hücre tasarımları yapılmıştır. Fakat yapılan testler sonunda, PEM elektrolizör MEG üzerindeki basıncın homojen dağıtılabilmesi için hücre tasarımlarında dairesel dizaynlar tercih edilmiştir. Doktora çalışmasının ilk zamanlarından itibaren tek hücre geliştirilmesine başlanmış, sonrasında yüksek performanslı hücre ve stackler geliştirilmiştir. Bu bölümde ayrıca yüksek basınçta çalışabilen PEM elektrolizör hücre geliştirme çalışmalarına da yer verilmiştir.

4.1 Tek Hücreli PEM Elektrolizör Tasarımları

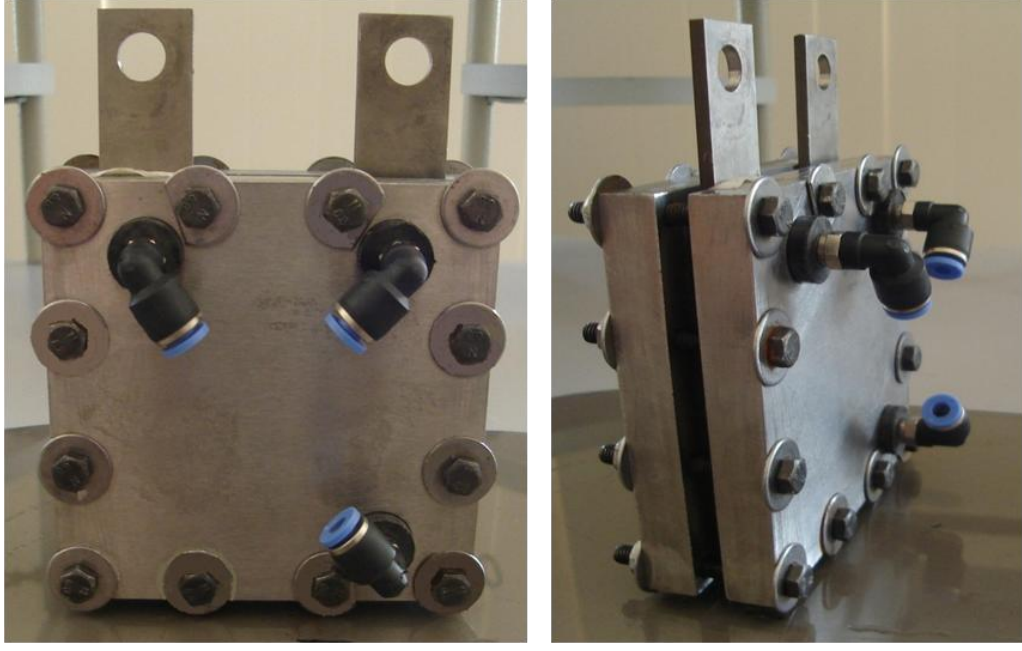
4.1.1 Dizayn-1: 25 cm² su hazneli elektrolizör

Şekil 4.1'de dizayn edilen elektrolizör hücresinin temel elemanları şematik olarak görülmektedir. Sistem temel olarak membran-elektrot grubu, titanyum akım toplama plakaları, sızdırmazlık elemanları, paslanmaz çelikten yapılmış son plaka, ve sıkıştırmak için kullanılan cıvata-somunlardan oluşmuştur. PEM elektrolizör hücresinde Ion-power firmasından alınan 125 µm kalınlığında Nafion 115 membran elektrot grubu kullanılmıştır. Membranın aktif alanı 5 cm x 5 cm olup, 0,3 mg/cm² Pt katot ve 0,3 mg/cm² IrO₂ anot elektrotlarından oluşmaktadır. Su hazneli dizaynda suyun daha rahat hareketi için titanyum plakalar 1 mm oyularak içlerine metal elekler yerleştirilmiştir. Montaj esnasında plakaların kaymaması ve temas problemini azaltmak için bütün plakalara küçük delikler açılmıştır. Akım dağıtma plakaları, yüksek elektriksel iletkenliği ve korozyona karşı yüksek direnci nedeniyle titanyumdan seçilmiştir. Ayrıca sıkıştırma plakaları 10 mm paslanmaz çelikten üretilmiştir. Basınç artışında sızdırmazlık sağlanması amacıyla metal konektörlerin hücreye bağlandıkları

yerlere kalın plastik sızdırmazlık elemanı yerleştirilmiştir. Şekil 4.2'de Dizayn-1'in imal ve montaj edilmiş hali verilmiştir. Yapılan testlerde 9 bardan sonra bağlantı elemanlarının kenarlarından sızıntı tespit edilmiştir. Bu nedenle çalışmalar 8 bara kadar yapılmıştır.



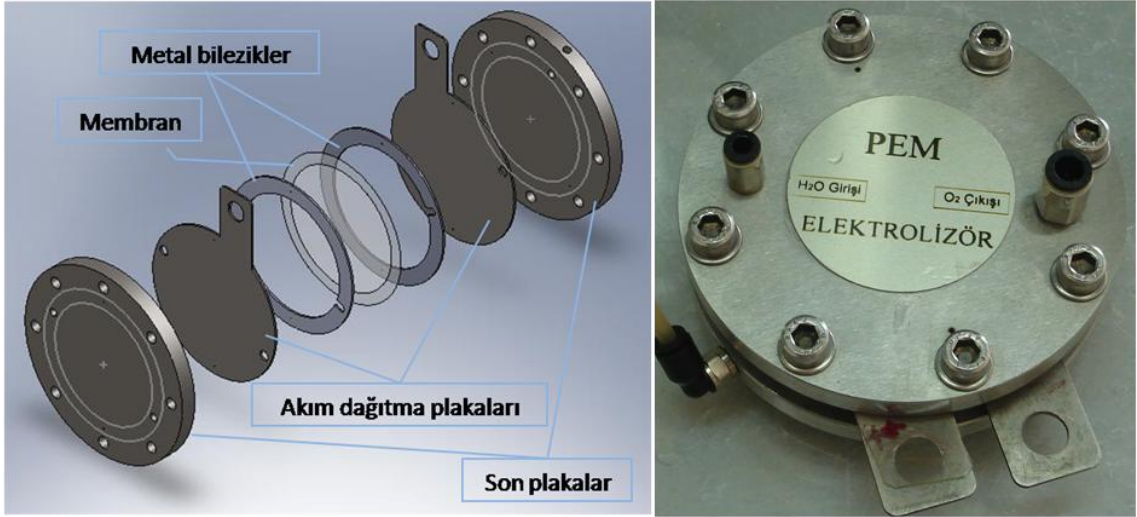
Şekil 4. 1 Dizayn-1 Su hazneli PEM elektrolizör hücre tasarımı



Şekil 4. 2 Dizayn-1'in imal ve monte edilmiş son hali

4.1.2 Dizayn-2: 25 cm² dairesel hücre dizaynı

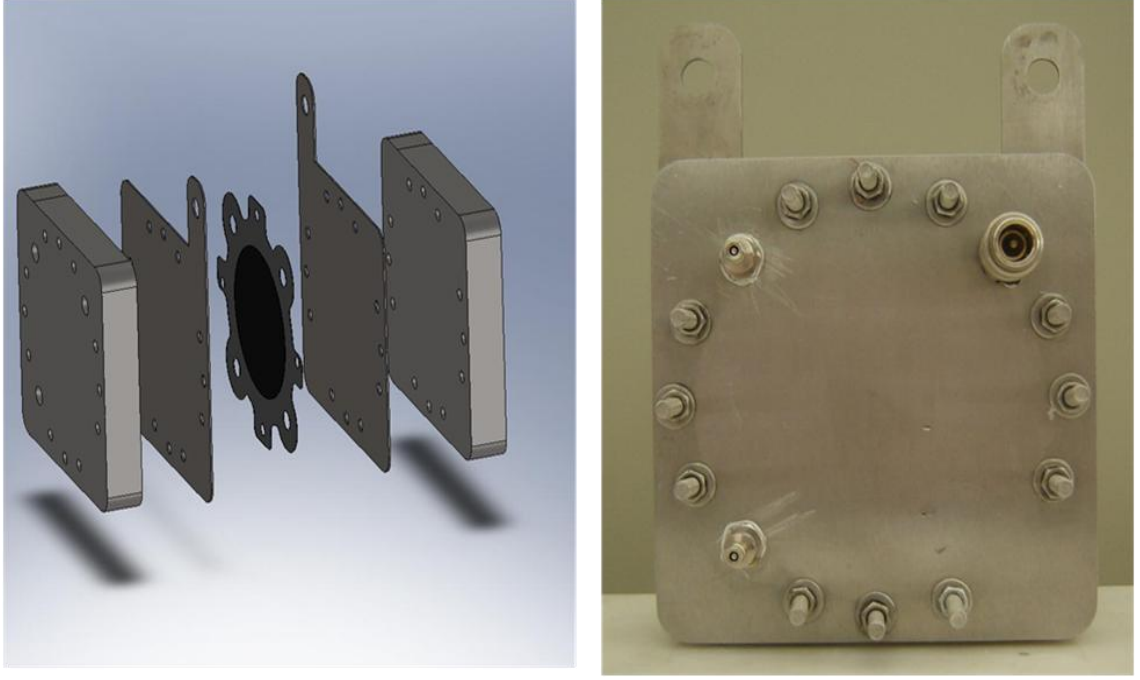
Dizayn-1'de karesel geometri nedeniyle MEG üzerinde homojen basınç dağılımı oluşturma zorluğu nedeniyle Dizayn-2'de dairesel geometriye geçilmiştir. Dairesel dizayn detayları Şekil 4.3'te verilmiştir. Dizayn-2'de kullanılan MEG Lynntech firmasından satın alınmıştır. Dairesel geometride sivri uç olmadığından kullanılan eleklerin sıkışmasından kaynaklanan temas problemi en aza indirilmiş bulunmaktadır. Ayrıca dairesel dizaynda civatalar merkeze aynı uzaklıkta bulunduğundan aktif alana basan iletim elemanlarının her bölgesi eşit oranda sıkılmaktadır. Böylece temas problemi en aza indirilmiş bulunmaktadır. Bu dizaynda son plakalar 0.8 cm kalınlığında paslanmaz çelikten, akım dağıtma plakaları 1,5 mm kalınlığında titanyumdan imal edilmiştir. Bu dizaynda sızdırmazlık elemanlarıyla beraber hücreye eklenecek metal bilezikler konmuştur. Su giriş ve çıkışı Şekil 4.3'te görüldüğü gibi üst son plakanın üzerinden yapılmıştır. Hidrojen çıkışı ise hücreye kullanım esnekliği sağlanması için alt son plakanın yanından yapılmıştır. Böylece hücre yatay veya dik olarak kullanılabilir.



Şekil 4. 3 Dizayn-2: 25 cm² Dairesel hücre CAD çizimi ve imal edilmiş hali

4.1.3 Dizayn-3: 50 cm² köşeli hücre dizaynı

Bu dizaynda MEG ve aktif alan dairesel şekle sahip olsa da sıkıştırma plakaları, akım dağıtma plakaları köşeli olarak dizayn edilmiş, bağlantı noktaları membranın şekline uygun olarak hücrenin köşelerine gelecek biçimde ayarlanmıştır. Köşeli dizaynın tasarım çizimi ve fotoğrafı Şekil 4.4’de görülmektedir. Ticari membranın şekli gereği kaçak olabilecek noktalar akışkan giriş – çıkışının yapıldığı bağlantı noktalarına yakın yerlerdir. Böylece bağlantı noktalarına yakın yerlerden gaz ve sıvı kaçaklarının önüne geçilmeye çalışılmıştır.

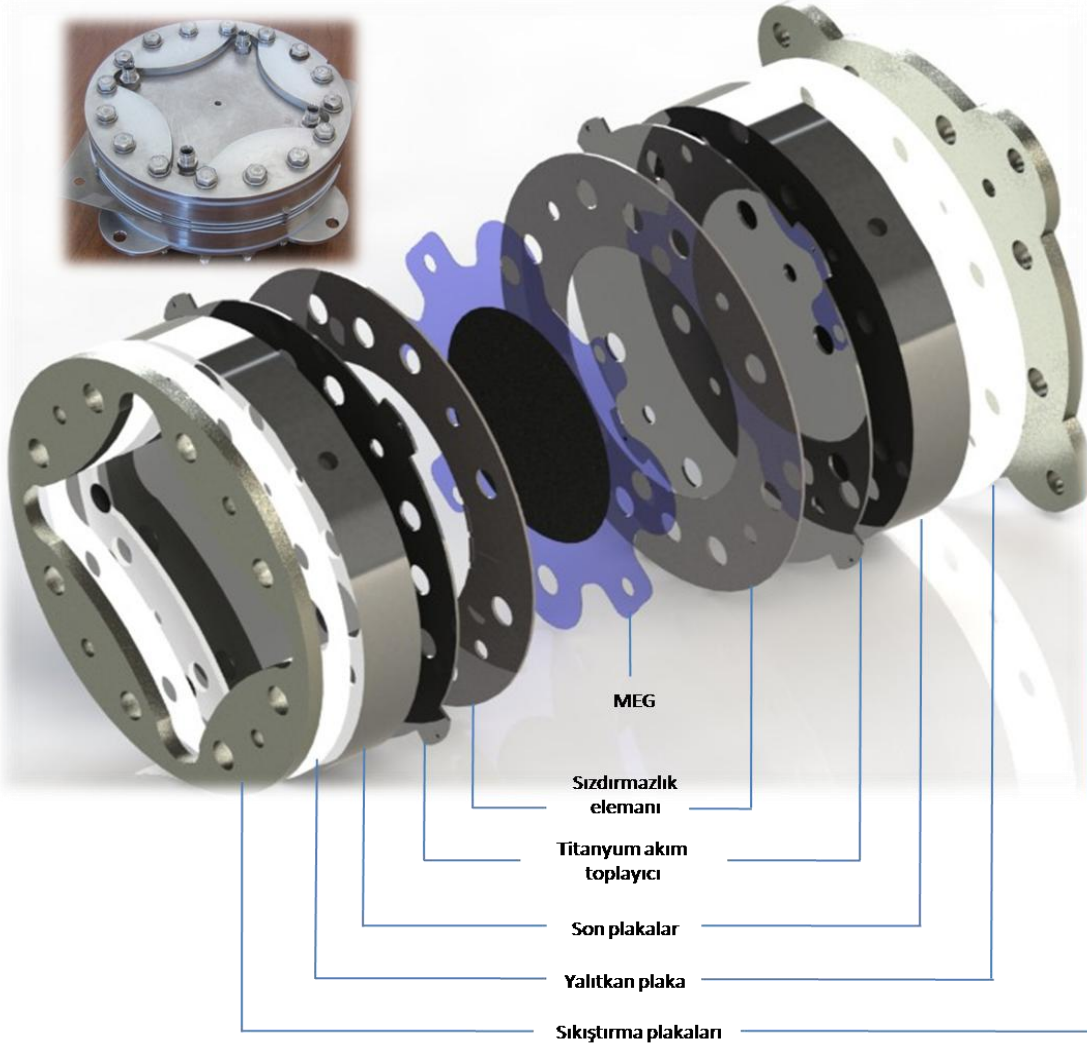


Şekil 4. 4 50 cm² köşeli hücrenin CAD çizimi ve imal edilmiş hali

Bu dizaynda ayrıca deney esnasında kolay sökülüp takılabilmeyi sağlayan “Legris” marka hızlı bağlantı (quick connect) elemanları ve yüksek basınca (> 200 bar) dayanıklı esnek hortumlar kullanılmıştır. Ancak hızlı bağlantı elemanlarının mukavemetinin 35 bar olarak bildirilmesinden dolayı, basınç deneyleri 35 bara kadar yapılmıştır. Ayrıca esnek hortumların, deiyonize suyu kirletmesi ve safsızlık konsantrasyonunu arttırması nedeniyle sonraki dizaynlarda bu hortumlar kullanılmamıştır.

4.1.4 Dizayn-4: 100 cm² dairesel hücre dizaynı

Hidrojen üretimini arttırmak için hücrenin aktif alanını büyütmek gerekmektedir. Ancak çok büyük aktif alana sahip hücrelerin anodunda suyun homojen dağıtılmasında, katodunda ise suyun hücreden uzaklaştırılmasında problemler yaşanabilmektedir. Bu nedenle aktif alanı belirli büyüklükte tutmak gerekmektedir. 100 cm²’lik aktif alan basit bir akış alanında suyun homojen dağılımı için yeterli büyüklükte bulunmuştur. Şekil 4.5’te 100 cm² dairesel dizaynın bilgisayar çizimi ve imalat ve montajdan sonraki fotoğrafı görülmektedir. Bu dizaynda, bir önceki dizaynlardan farklı olarak, sızdırmazlık elemanı malzemesi ve dizaynı değiştirilmiştir. Bu dizaynda sızdırmazlık malzemesi olarak silikon conta ayrıca ince 1,5 mm kalınlığında titanyum plaka kullanılmıştır.



Şekil 4. 5 100 cm² dairesel dizaynın CAD çizimi ve imal edilmiş hali

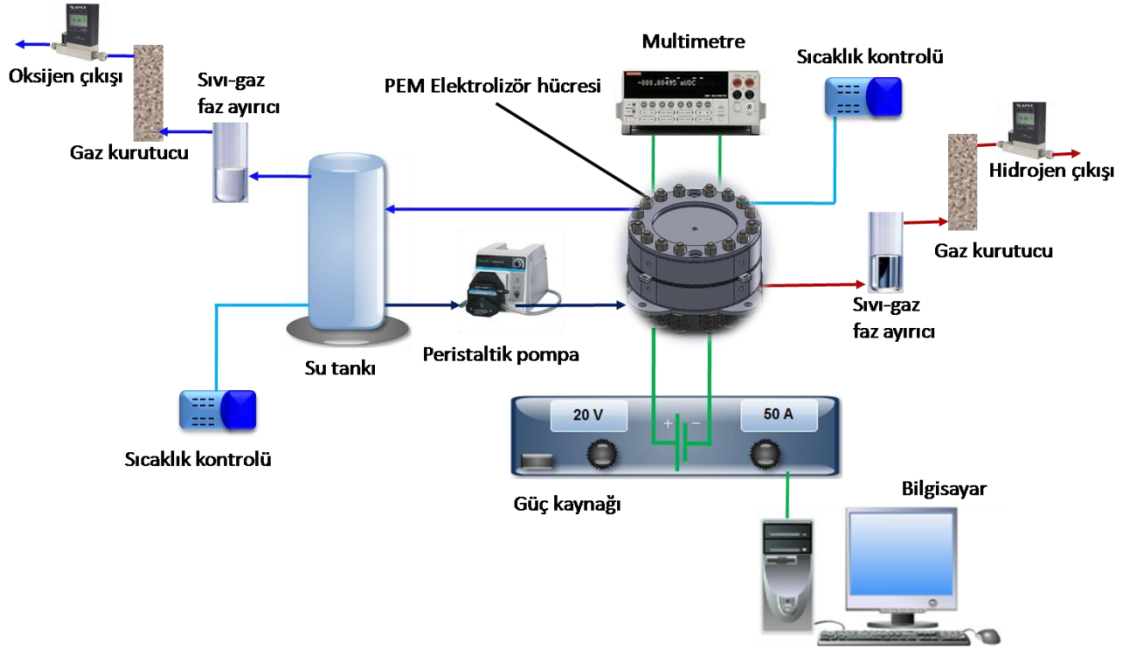
4.2 Deneysel Düzenek

4.2.1 Atmosferik basınç deney düzeneği

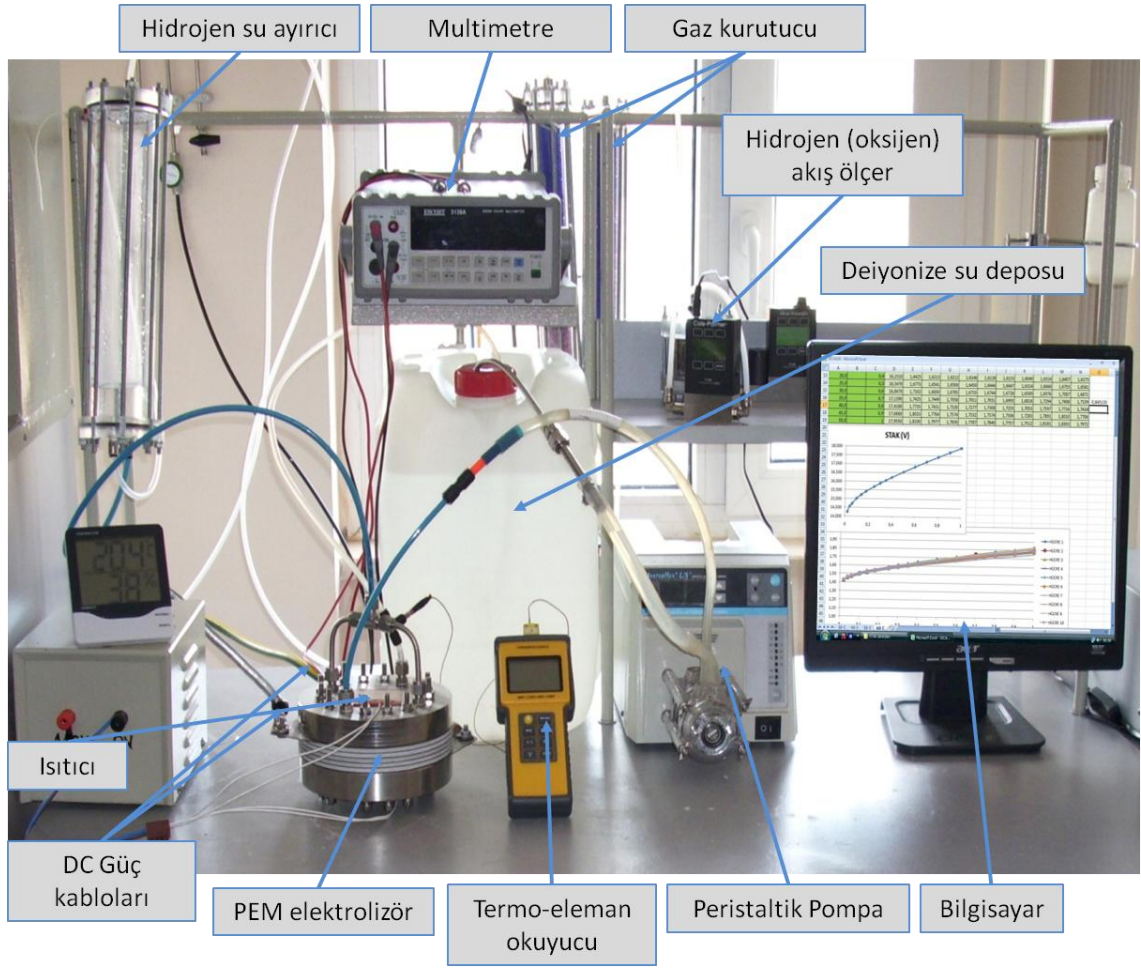
PEM elektrolizör hücrelerinin atmosferik basınçta deneyleri yapılarak, elektrokimyasal karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Geliştirilen hücrelerin farklı debilerde ve farklı sıcaklıklardaki performansları incelenmiştir. Sıcaklık ve su debisi deneylerinde Şekil 4.6'daki deney düzeneği kullanılmıştır. Deney düzeneğinin fotoğrafı ise Şekil 4.7'de verilmiştir.

Deney düzeneğinde 0-125 A arasında akım, 0-80 V potansiyel fark uygulayabilen Sorensen marka güç kaynağı, uygulanan voltaj değerlerini ölçüp kaydetmek için

Keithley marka multimetre, suyun hücreye verilmesinde Masterflex ayarlanabilir peristaltik pompa kullanılmıştır. Sıcaklık deneyleri sürdürülürken, sıcaklığın sabitlenmesi için stağın sıkıştırma plakaları üzerine yerleştirilen Watlow marka yüzey ısıtıcılarından yararlanılmıştır. Ayrıca su sıcaklığının, hücre veya stak sıcaklığı ile aynı değerde olmasını sağlamak için su, depoya yerleştirilen rezistans yardımıyla ısıtılmıştır. Hidrojen ve oksijen debileri dijital akış ölçer (Cole Parmer) yardımıyla ölçülmüştür. Deneyler esnasında stak sıcaklığı su çıkış manifoldundan ölçülmüştür. Sıcaklık, Omega marka ve K-tipi termo-eleman ve termo-eleman okuyucu yardımıyla kontrol edilmiştir. Stağa verilecek deiyonize su, Younglin marka su arıtıcıdan alınarak su haznesinde depolanmıştır. Staktan çıkan gazların, sudan ayrıştırılması için pleksiglastan hazneler imal ettirilmiştir. Su-gaz ayrıştırıcısından çıkan gazlar, yine pleksiglas kaplara yerleştirilen kurutuculardan geçirildikten sonra akış ölçere gönderilmiştir.



Şekil 4. 6 Atmosferik basınç deney düzeneği şeması



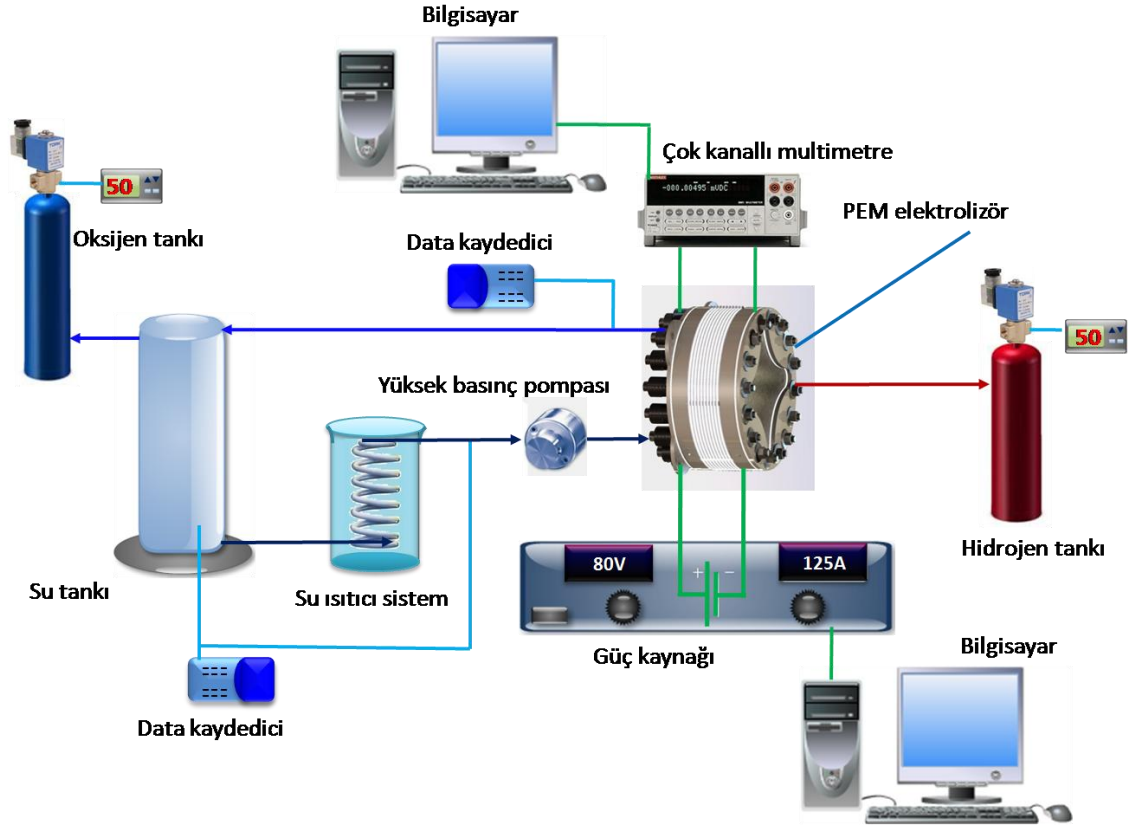
Şekil 4. 7 Atmosferik basınç deney düzeneği

4.2.2 Yüksek basınç deney düzeneği

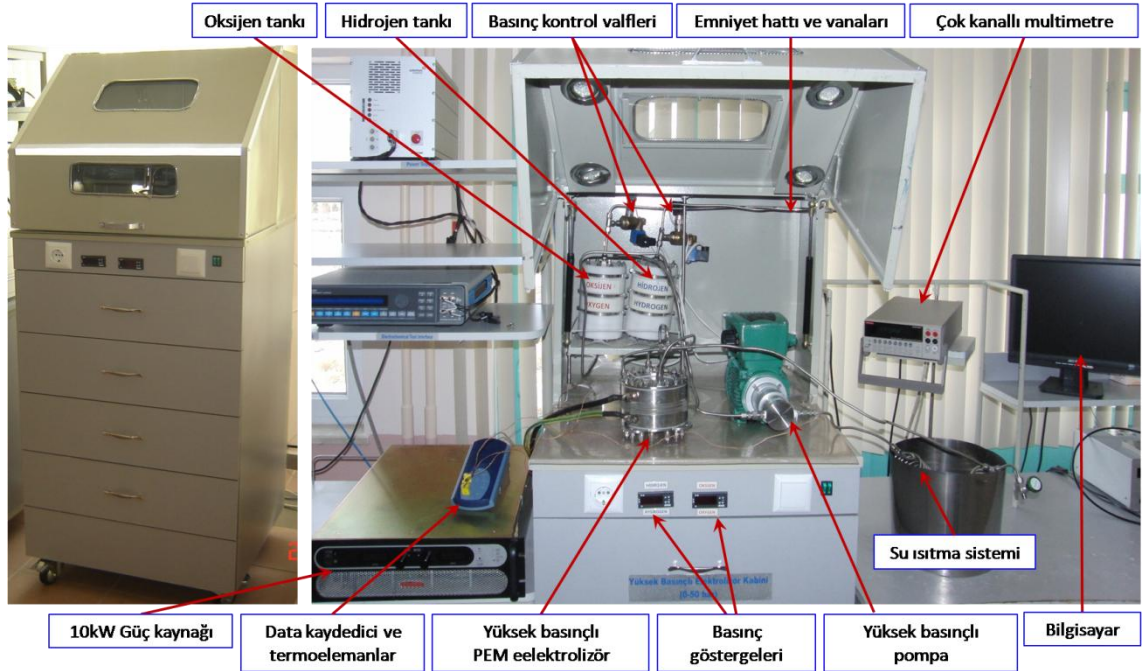
Yüksek basınç deneylerinin yapıldığı deney düzeneğinin şeması Şekil 4.8’de, fotoğrafı da Şekil 4.9’da verilmiştir. Bu deney düzeneğinde su PEM elektrolizöre yüksek basınçlı (Micropump) pompa ile verilmiştir. Oksijen ve hidrojen tankları metal kelepçelerle desteklenmiş Delrinden imal edilmiştir. Elektroliz için gerekli enerji 10 kWlık Sorensen marka güç kaynağı ile hücreye verilmiştir. PEM elektrolizör hücresinin voltajı çok kanallı multimetre (Keitley 2700) ile ölçülmüştür. Deney setinde sıcaklık sıkıştırma plakasının üstüne açılan bir delikten, Su tankından ve su ısıtıcı sistemden çıktıktan sonra su borusundan olmak üzere 3 noktadan ölçülmüştür. Sıcaklık ölçümlerinde Omega firmasından satın alınan K-tipi termo-elemanlar ve Pico marka data kaydedici kullanılmıştır. Hücreye verilen su, tanka alınmadan önce deiyonize su saflaştırıcıdan

geçirilerek 18,2 MΩcm değerine kadar iyonlarından arındırılmıştır. Su tankı ile PEM elektrolizör arasına su ısıtıcı sistemi yerleştirilmiştir. Böylece PEM elektrolizöre istenen sıcaklıkta su verilebilmiştir. Oksijen ve hidrojen gaz basınçları, hidrojen ve oksijen tanklarına yerleştirilmiş basınç okuyuculara bağlanmış yüksek basınç kabini dışındaki LCD ekranlardan okunmuştur. Sıcaklık, basınç, voltaj ve akım değerleri analiz edilmek üzere bilgisayara kaydedilmiştir.

Yüksek basınç, özellikle de hidrojen ve oksijen gazlarının basınçlandırılması tehlikeli olmaktadır. Bu nedenle yüksek basınçta deneylerin yapılabilmesi için yüksek basınç kabini dizayn edilip imal ettirilmiştir. Yüksek basınç kabini ve yüksek basınç deney seti Şekil 4.9'da görülmektedir. Kabin metal saçtan imal ettirilip gözlem için üzerinde iki adet 3 cm kalınlığında pleksiğlastan pencereler yerleştirilmiştir. Deneyler esnasından PEM elektrolizör, yüksek basınçlı hidrojen ve oksijen kapları ve yüksek basınçlı su pompası kabin içerisinde tutulmuştur. Tanklardaki hidrojen ve oksijen basınçları basınç sensorları ve selenoid vanalar ile kontrol edilmiştir. Emniyet amacı ile kaplardan bir hat ile kabin dışına verilip üzerlerine manüel vanalar monte edilmiştir. PEM elektrolizörün içine ve dışına sızıntı olup olmadığı hidrojen sensörü ile kontrol edilmiştir.



Şekil 4. 8 Yüksek basınç deney seti şeması



Şekil 4. 9 Yüksek basınçlı deney seti fotoğrafı

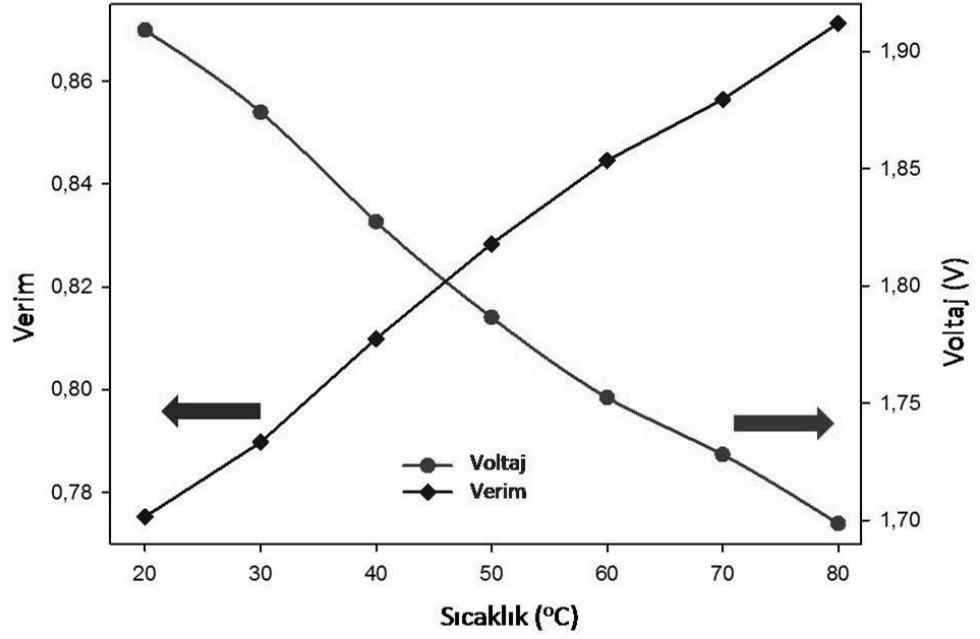
Bu deneysel düzenekte stak ve staktaki her bir hücrenin voltajı çok kanallı multimetre ile ölçülmüştür. Bu düzeneğe göre yüksek basınçlı pompa, su tankından aldığı suyu stağın anot giriş manifolduna pompalamaktadır. Stağın su çıkış manifoldundan, çıkan su ve oksijen gazı tekrar su tankına dönmektedir. Burada sudan ayrılan oksijen, su tankı ile bağlantılı olan oksijen tankına geçmektedir. DC kaynağından gelen enerji ile meydana gelen reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen ise ayrı bir kaptan toplanmaktadır. Stağın her bir hücresinin kutuplarına bağlanmış kablolar ile her bir hücrenin voltajı dijital çok kanallı multimetre ile okunarak bilgisayara kaydedilmektedir. Hidrojen ve oksijen kaplarındaki basınçlar, basınç sensorları yardımıyla okunmakta ve LCD ekranlara yansıtılmaktadır. Deneyler esnasında sıcaklık kontrolü stak üzerine ve su çıkış borusu üzerine yerleştirilmiş termo-eleman ve data kaydediciler yardımıyla okunmaktadır.

4.3 Tek Hücre Deneysel Sonuçları

Bir PEM elektrolizörün performansını iyi dizayn edilmiş ve montajı yapılmış ise kullanılan membran elektrot grubunun kalitesi, çalışma sıcaklığı, basıncı vb. gibi birçok parametre etkilemektedir. Hücre tasarımının, akım dağıtma plakaları ve elektrotlar arasındaki kontak direncinin azaltılması ve elektrik iletkenliği yüksek, korozyona karşı dayanımlı malzeme kullanılması, performansı önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Çalışmada geliştirilen elektrolizörlerde sıcaklığın, basıncın ve su debisinin performansa etkileri araştırılmıştır.

4.3.1 Sıcaklığın performansa etkisi

Sıcaklık bir PEM elektrolizörün performansına etki eden en önemli parametrelerden birisi olmaktadır. Şekil 4.10'da bir PEM elektrolizörün sıcaklık ve voltajla değişen verim grafiği verilmiştir. 20 °C'de hücre 1,70 V voltajda çalışmakta ve verimi % 77 civarında olmaktadır. Ancak sıcaklık 80 °C'ye çıkarıldığında PEM elektrolizörün verimi % 87'ye çıkmaktadır. Sıcaklık artışı reaksiyon kinetiğini arttırırken aktivasyon bariyerini düşürmekte, kütle taşınımını iyileştirmekte, membranın iyonik iletkenliğini arttırmaktadır.

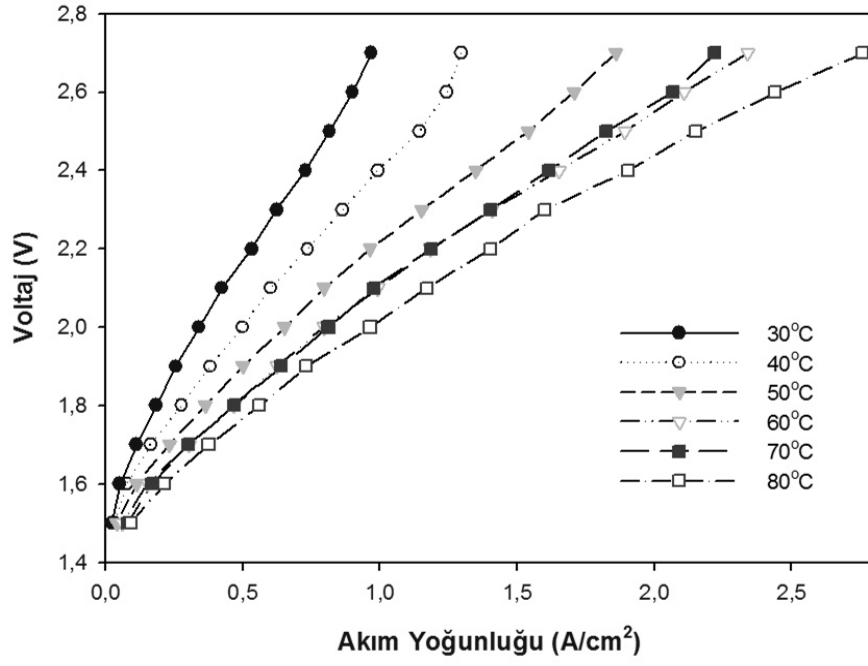


Şekil 4. 10 Sıcaklığın bir PEM elektrolizörün performansına etkisi

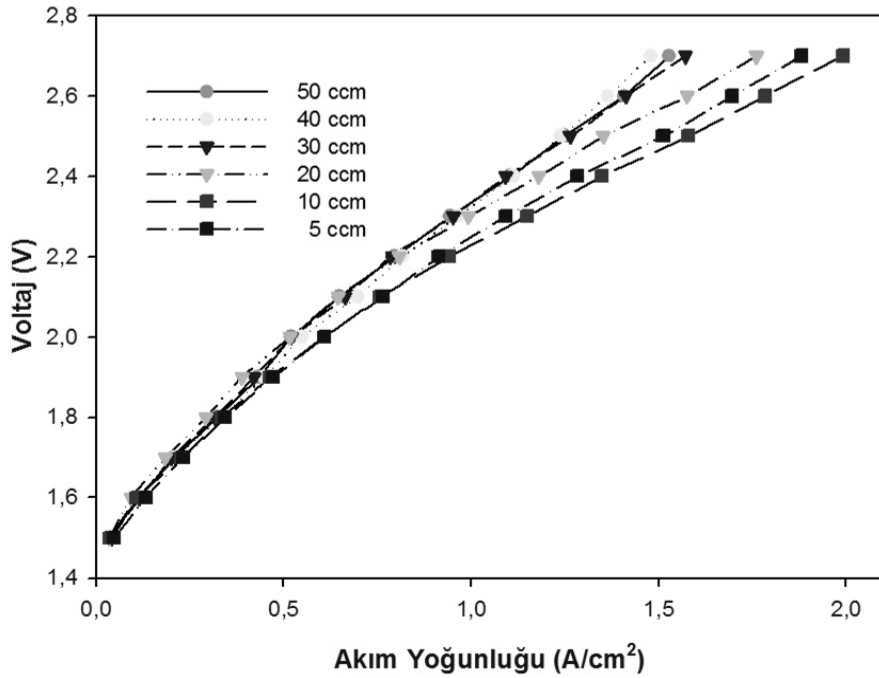
4.3.2 Dizayn-1: su hazneli dizaynın deneysel sonuçları

Şekil 4.11’de Dizayn-1’in 30 °C ile 80 °C arasındaki sıcaklığa bağlı performansı verilmiştir. Hücre performansı, beklendiği gibi, artan sıcaklıkla yükselmiştir. Deneysel Nafion membranın zarar görmemesi için 80 °C üzerine çıkılmamıştır. Şekilde görüldüğü gibi 30 °C sıcaklıkta yüksek voltajlarda 1 A/cm² akım yoğunluğuna ulaşamamışken 80 °C de 2 volta 1 A/cm² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. 80 °C’de yapılan deneyde 2 A/cm² gibi yüksek akım yoğunluklarına çıkılmış, 2,7 Voltta 69 Amper akım çekilmiştir. Fakat voltaj arttırıldığında Bölüm 3.6’da söz edildiği gibi kayıplar artmakta, verim düşmekte, fazla enerji ısı enerjisine dönüşmekte ve hücre sıcaklığı kontrolsüz bir şekilde artmaktadır. Bu nedenle 2,7 Voltun üzerinde deneyler yapılmamıştır.

Şekil 4.12 su debisinin etkisi görülmektedir. Görüldüğü gibi artan su debisi ile beraber performans, katalitik yüzeylerin daha etkin kullanılması nedeniyle artmış fakat 40 ml/dk’dan sonra performans artan debiyle beraber düşmeye başlamıştır. Ayrıca 5 ml/dk ile yapılan deneyde yüksek akım yoğunluğunda suyun, membranın bazı noktalarına ulaşamamasının hücre performansını düşmesine sebep olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. 11 Dizayn-1'in sıcaklığa bağlı performansı

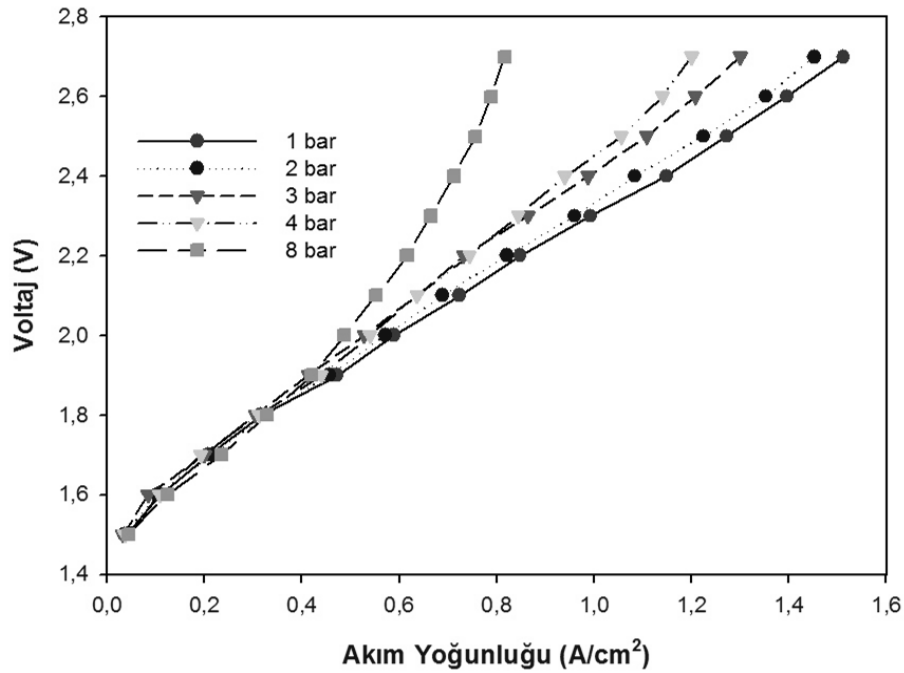


Şekil 4. 12 Dizayn-1'in su debisine bağlı performansı

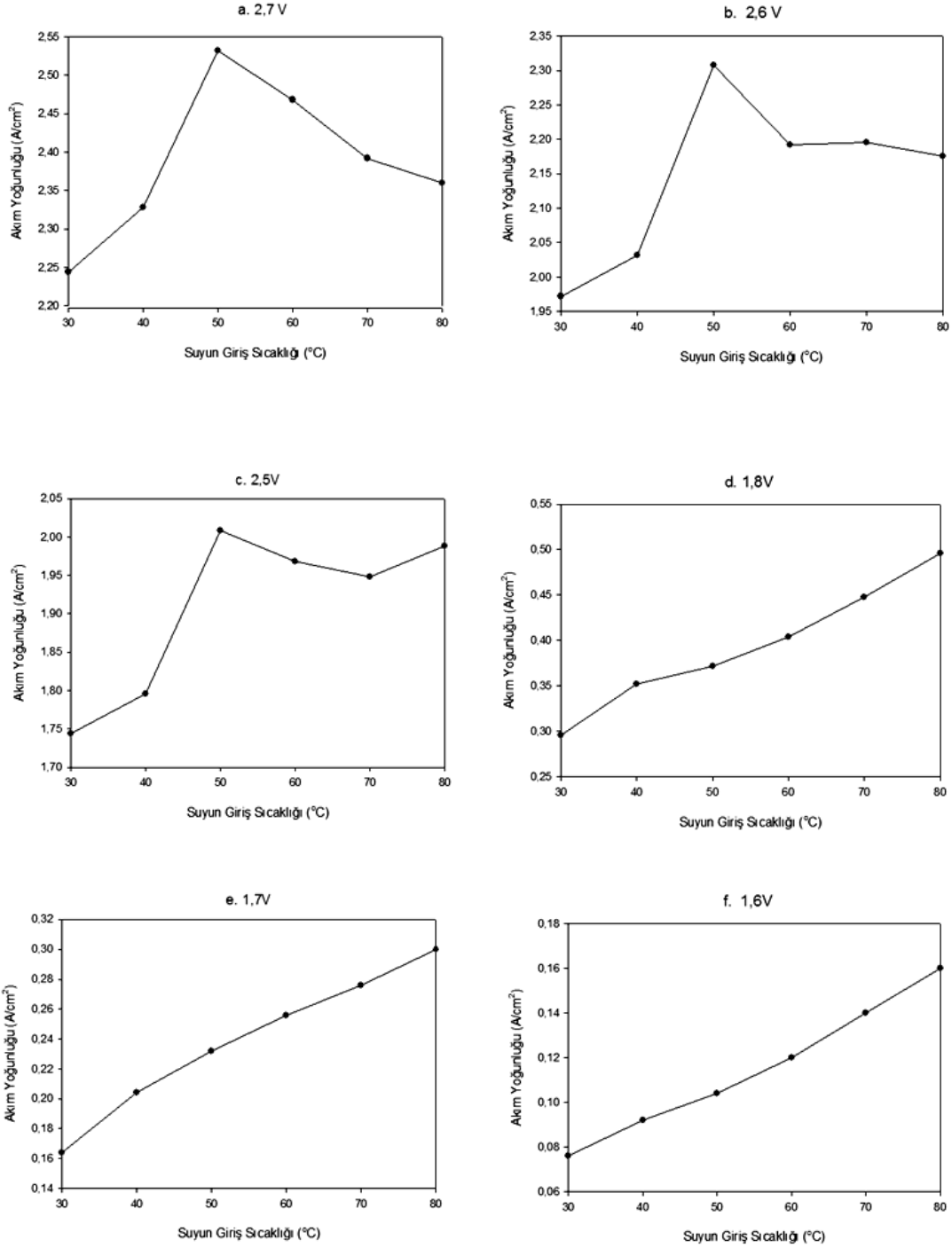
Şekil 4.13'te çalışma basıncının Dizayn-1'in performansı üzerindeki etkisi verilmiştir. Hücrenin ürettiği hidrojenin birikmesi ile basınç artmakta ve basınçlı gaz üretilmesi

performansı düşürmektedir. Bu durumu kullanılan enerjinin bir bölümünün gazın atmosfer basıncından çalışma basıncına çıkması için harcanması ile açıklamak mümkündür. Hücre 8 bar basınçta çalışmasına rağmen, basıncın artmasına karşılık elektrolizör performansı beklenenden fazla düşmektedir. Bu durum literatürdeki verilerle çelişmektedir. Bu sonucun hücre dizaynından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu deneyde hücre sıcaklığı 50 °C'de sabit tutularak hücreye verilen suyun sıcaklığı 30 °C'den 80 °C'ye kadar değiştirilmiştir. Su giriş sıcaklığının sistem performansına etkisi Şekil 4.14'te verilmiştir. En iyi performans giriş suyu sıcaklığının hücre çalışma sıcaklığına eşit olduğu durumda elde edilmiştir. Bu durum düşük sıcaklıkta, giriş suyunun hücre çalışma sıcaklığını düşürmesine ve dolayısıyla reaksiyon kinetiğini düşürmesine, yüksek sıcaklıkta da hücrede özellikle membranda meydana gelen termal gerilme ile açıklamak mümkündür. Düşük akım yoğunluklarında giriş suyunun sıcaklığının hücre performansı üzerinde etkin olmadığı fakat yüksek akım yoğunluklarında 50 °C'nin altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda hücre performansının düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlara göre yüksek akım yoğunluğunda çalışan bir hücreye verilen suyun sıcaklığının hücre sıcaklığı ile aynı olması performansı olumlu yönde etkilemektedir.

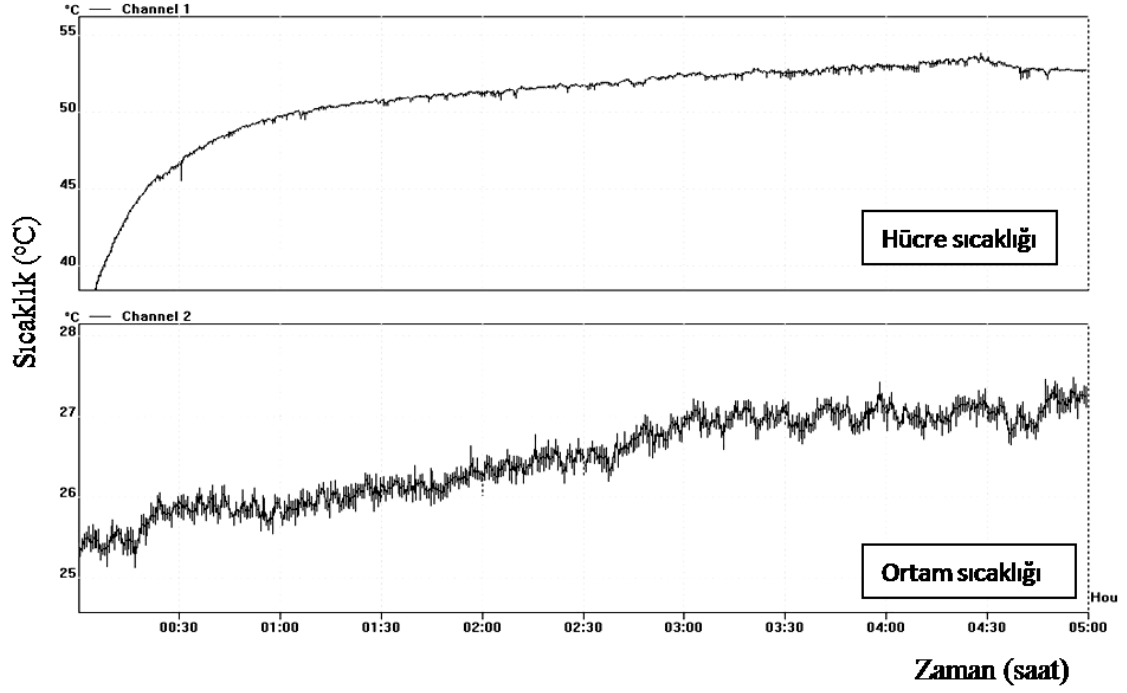


Şekil 4. 13 Dizayn-1'in basınca bağlı performansı



Şekil 4. 14 Suyun giriş sıcaklığının düşük ve yüksek akım yoğunluklarında hücre performansına etkisi a. 2,7 V b. 2,6 V c. 2,5 V d. 1,8 V e. 1,7 V f. 1,6 V

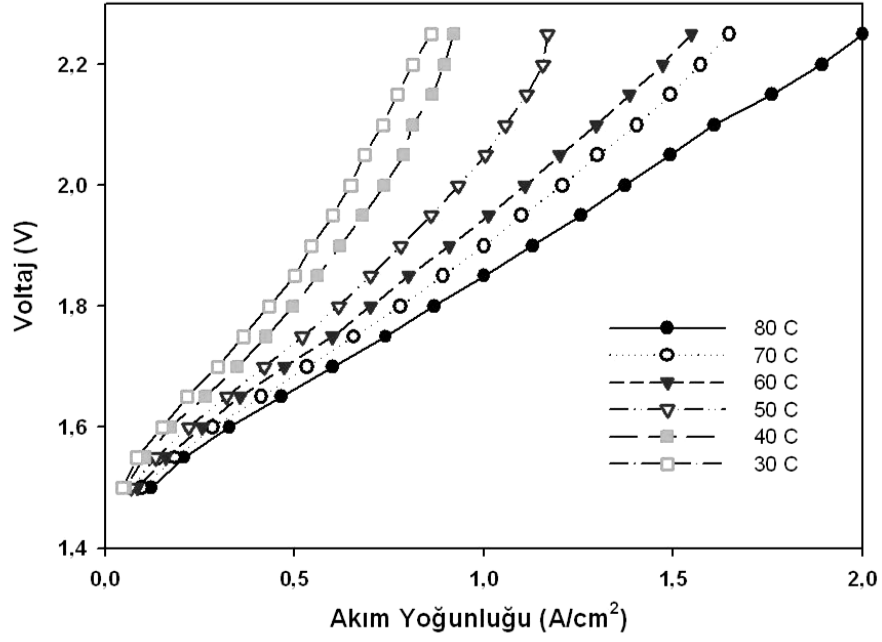
Dizayn-1 1 A/cm^2 akım yoğunluğunda uzun süre çalıştırılmış ve hücre sıcaklığındaki değişim Şekil 4.15.'de verilmiştir. Hücre sıcaklığı ilk bir saat içinde $25 \text{ }^\circ\text{C}$ artmış daha sonra üretilen ısı ile ortamda kaybolan ısı dengeye ulaştığı için hücre sıcaklığı sabit kalmıştır.



Şekil 4. 15 Dizayn-1'in $1A/cm^2$ akım yoğunluğunda çalıştırılması ile sıcaklığının artışı

4.3.3 Dizayn-2: $25 cm^2$ dairesel hücre dizaynının deneysel sonuçları

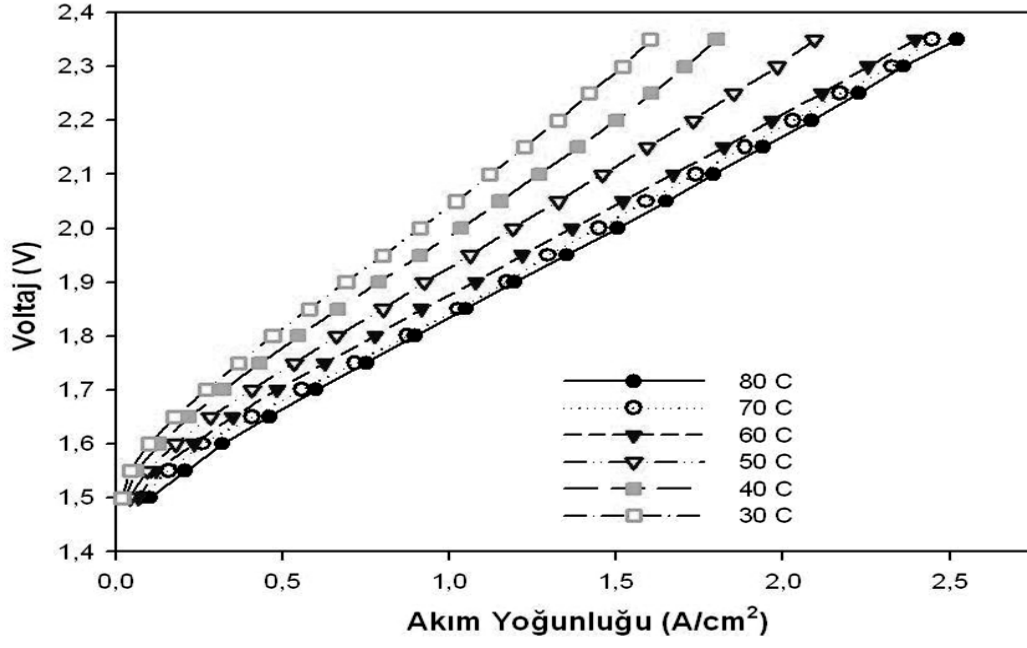
Bu dizaynın sıcaklığa bağlı performansı incelenmiş ve sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir. Bu hücre için su debisinin etkisi incelenmiş, fakat inceleme 10 ve 20 ml/dk ile sınırlı kalmıştır. Hücre içindeki akış alanının suyun daha yüksek debilerle geçişine izin vermediği düşünülmektedir.



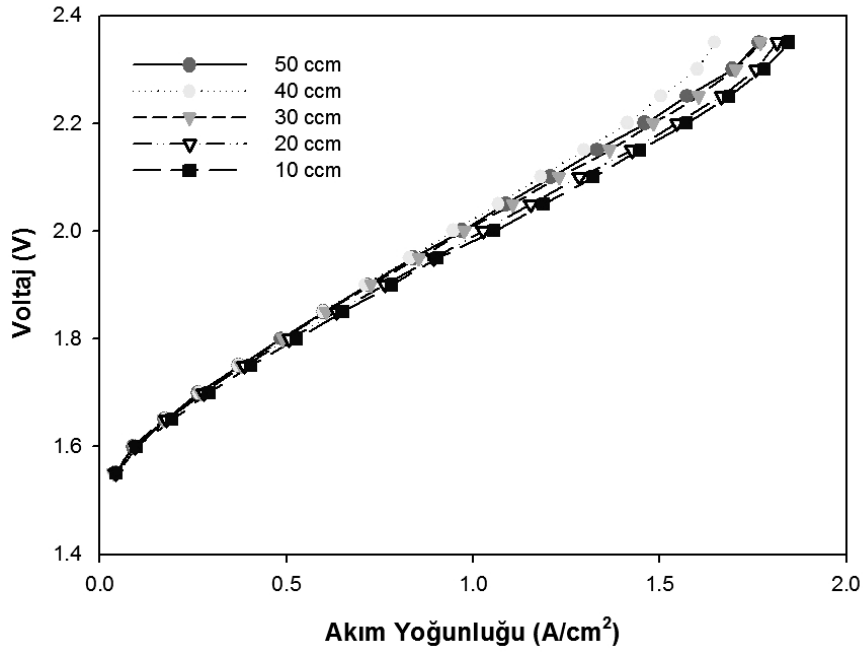
Şekil 4. 16 Dizayn-2'nin sıcaklığa bağlı performansı

4.3.4 Dizayn-3: 50 cm² köşeli hücre dizaynının deneysel sonuçları

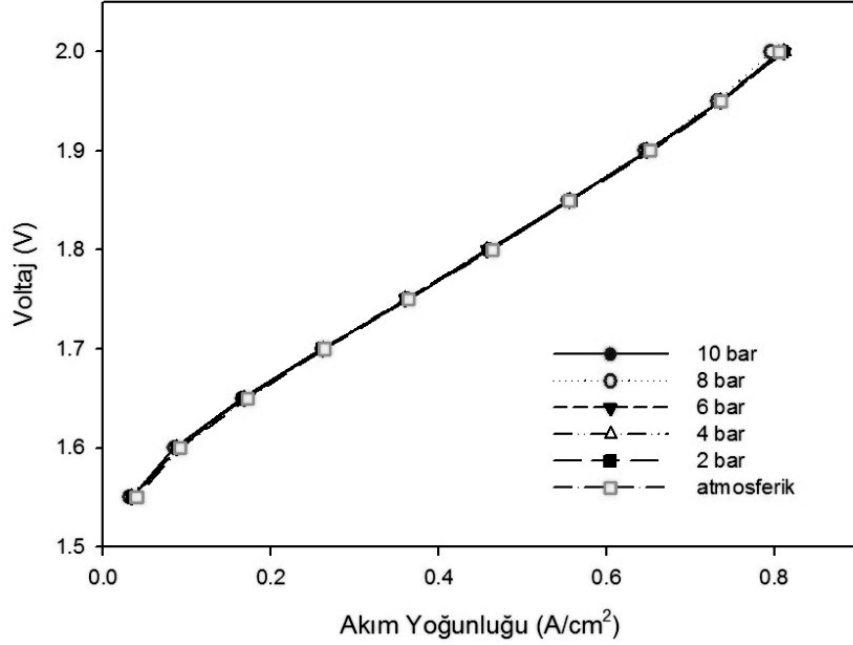
50 cm² köşeli hücrenin sıcaklık, debi ve basınçla değişen performans analizleri yapılmıştır. Şekil 4.17'de performansın sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 30 °C çalışma sıcaklığında verim % 73 iken 80 °C'de % 81'e çıkmaktadır. Sistem her ne kadar 80 °C'de en iyi performansı verse de sıcaklık yükseldikçe sıcaklık kontrolü için ayrıca düzenek ve izolasyon gerekmektedir. Hücrenin 30 °C'de de yüksek performansla çalışmaktadır. Bu yüzden sistem haline getirilmesi düşünülen elektrolizörün yüksek sıcaklıklarda çalıştırılması uygun görülmemektedir. Su debisinin performansa etkisi Şekil 4.18'de verilmiştir. Ölçümler su debisi arttıkça performansın düştüğünü göstermektedir. Su debisi arttıkça taze suyun sıcaklığı hücre sıcaklığından düşük olduğu için hücreyi soğuttuğu düşünülmektedir. Elektrolizör performansının çalışma basıncı ile değişimi Şekil 4.19'da verilmiştir. 0 - 10 bar aralığındaki basıncın performansa etkisi ihmal edilecek düzeydedir. Basınç arttıkça performans bir miktar düşmektedir. Bu düşüş sistemde basıncın artırılması için ekstra bir pompa kullanılmaması ve basıncın artması için gerekli işin elektrik enerjisi ile sağlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4. 17 Dizayn-3'ün sıcaklığa bağlı performansı



Şekil 4. 18 Dizayn-3'ün su debisine bağlı performansı

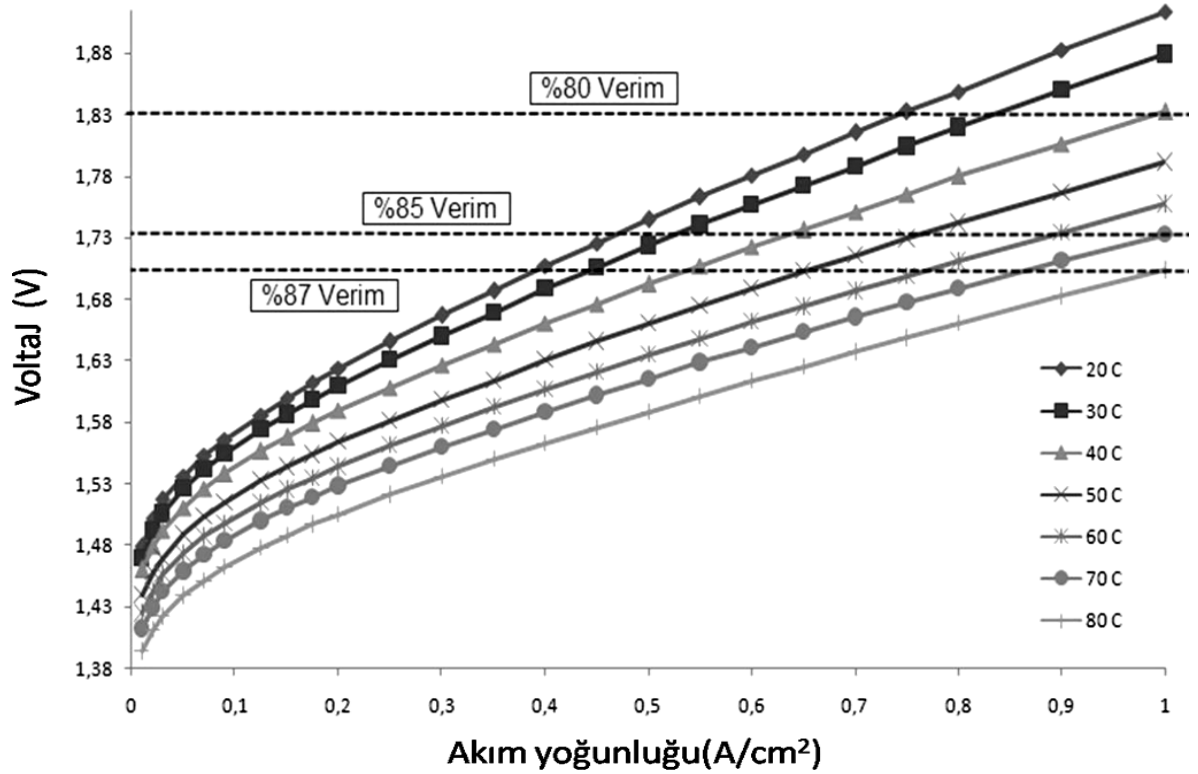


Şekil 4. 19 Dizayn-3'ün basınca bağlı performansı

4.3.5 Dizayn-4: 100 cm² dairesel hücre dizaynının deneysel sonuçları

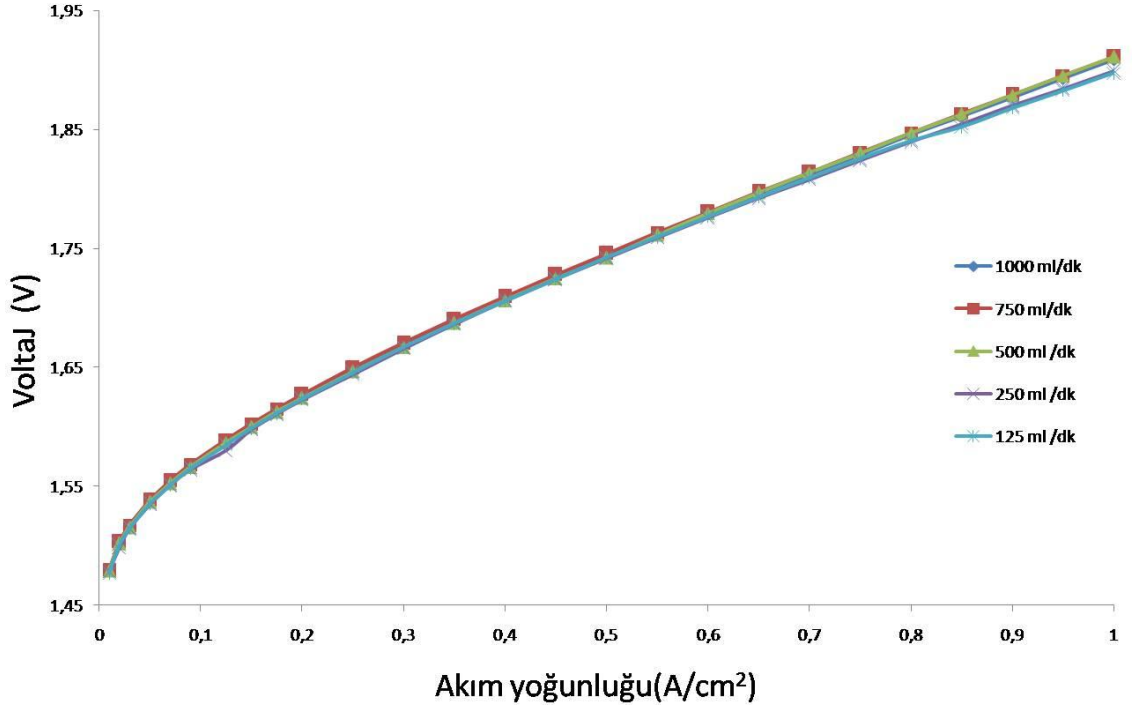
100 cm²'lik MEG ile dizayn edilen hücrenin sıcaklık deneyleri esnasında % 87 verime ulaşılmıştır. Şekil 4.20'de 100 cm² aktif alana sahip tek hücrenin 20 - 80 °C aralığında, sıcaklığa bağlı performans eğrileri verilmiştir. Sıcaklık artışı, elektroliz reaksiyonun başlangıcında, aktivasyon bariyerini düşürerek, reaksiyonun termo-nötral voltajdan daha düşük potansiyellerde başlayabilmesini sağlamaktadır. Hücre 20 °C'de 0,02 A/cm² akım yoğunluğunda 1,4735 V potansiyel altında çalışırken sıcaklık 80 °C'ye çıktığında aynı akım yoğunluğunda 1,3885 V'ta çalışmaktadır. Aynı sıcaklıkta yapılan farklı deneylerde elektroliz prosesinin aynı potansiyelde başlamaktadır. Sıcaklık artışı proton geçirgen membranın proton iletkenliğini de artırarak ohmik kayıpların azalmasına sebep olmaktadır. Ohmik kayıpların azalması Şekil 4.20'deki performans eğrilerinden de görülebilmektedir. Düşük akım yoğunluklarında eğriler birbirlerine daha yakın iken, akım yoğunluğunun artışı ile düşük sıcaklıkların eğrileri birbirlerine paralel gitmek yerine, birbirlerinden uzaklaşmaktadır. Yüksek sıcaklıklar Nafion membranın hızlı deformasyonuna sebep olmakta, düşük sıcaklıklar ise verimin çok düşük olması nedeniyle tavsiye edilmemektedir. Bu nedenle PEM elektrolizörlerin, en ideal çalışma sıcaklığı 40 - 70 °C aralığı olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.20'den bir PEM elektrolizörün veriminin düşük akım yoğunluklarında daha yüksek olduğu görülebilmektedir. Örneğin 80 °C sıcaklıkta 0,7 A/cm² akım yoğunluğunda hücre verimi % 91 olmaktadır. Ancak literatürde PEM elektrolizörlerin performans karşılaştırmaları genellikle 1A/cm² akım yoğunluğunda verilmekte, elde edilen başarının ölçütü bu akım yoğunluğunda değerlendirilmektedir. Ticari elektrolizörlerde ise çalışma akım yoğunluğuna göre verim hesabı yapılmakta ya da tükettiği enerjinin, ürettiği hidrojenin üst ısıl değerine göre oranı verim olarak verilmektedir. PEM elektrolizörlerin sıcaklığının, kontrol altında tutabilmesi için çalışma akım yoğunluğu 0,7 - 0,8 A/cm² aralığında tercih edilmektedir. Buna göre 100 cm²'lik aktif alana sahip tek hücrenin 0,7 A/cm² çalışma akım yoğunluğu ve 40 - 60 °C sıcaklık aralığındaki verimi, % 85 - 88 aralığında olmaktadır.



Şekil 4. 20 Dizayn-4'ün sıcaklığa bağlı performansı

100 cm² aktif alana sahip tek hücrenin su debisine göre performansı, oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta, 125 ml/dk'dan 1000 ml/dk'ya kadar geniş bir aralıkta incelenmiş ve sonuçları Şekil 4.21'de verilmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında, farklı debiler arasında performans farkı görülmezken yüksek akım yoğunluklarında performansın artan su debisi ile bir miktar azaldığı görülmektedir. Düşük akım yoğunluklarında su debisinin hücre sıcaklığını sabit tutmada yeterli olmadığı, katalizör bölgesinde meydana gelen yerel sıcaklık artışlarının performansta artışlara neden olduğu düşünülmektedir. Hücrenin dışına yerleştirilen termo-elemanların ise bu yerel sıcaklık artışlarını tespit edemediği düşünülmektedir. Buna göre suyun hücreye giriş debisi, hücre performansına doğrudan etki etmemektedir. Ancak uzun süreli çalıştırmalarda su, sadece reaktant olarak kullanılmamakta, aynı zamanda PEM elektrolizörün soğutulmasında da kullanılmaktadır. Su debisinin uygun değerde ayarlanamaması, PEM elektrolizörün sıcaklığının artmasına ya da istenilen sıcaklığa ulaşamamasına sebep olabilmekte, suyun hücreye giriş debisi, doğrudan olmasa da dolaylı olarak hücre performansına etki etmektedir.



Şekil 4.21 100cm² aktif alana sahip tek hücrenin su debisine bağlı performans değişimi

BÖLÜM V. PEM ELEKTROLİZÖR STAĞI GELİŞTİRİLMESİ

Elektroliz reaksiyonunun başlaması için elektrolizör hücresine verilmesi gerekli minimum enerji termo-nötral voltaj olarak bilinmekte ve normal şartlarda 1,48 volta eşit olmaktadır. Fakat hücre içerisindeki kayıplar nedeniyle bu voltaj değerinde reaksiyon çok yavaş gerçekleşmekte ve üretilen hidrojen sınırlı miktarda olmaktadır. Bir PEM elektrolizör hücresinin hidrojen üretim hızının artırılması için çalışma voltajının artırılması gerekmektedir. Ancak belli bir voltaj değerinin üzerinde konsantrasyon polarizasyon nedeniyle çekilen akım limit değerine ulaşmakta, üretilen hidrojen debisi de artmamakta, fazla elektrik enerjisi ısı enerjisine dönüşmekte ve elektrolizör verimi düşmektedir. Belli bir voltajın üzerine çıkılması ayrıca hücrenin ömrü açısından olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Bir PEM elektrolizörün ürettiği hidrojen miktarını arttırmak için çalışma voltajını arttırmak yerine reaksiyonun gerçekleştiği katalizör alanının (aktif alanının) büyütülmesi gerekmektedir. Tek hücrenin aktif alanını büyüterek ya da yeterli büyüklükteki hücreleri seri bağlayarak toplam aktif alan büyütülebilmektedir. Birinci seçenekteki tek hücrenin aktif alanını büyütmenin suyun homojen dağıtılması ve imalat zorluğu gibi sakıncaları bulunmaktadır.

Bir yakıt pili ya da elektrolizör stağının montajı ile ilgili bilimsel yayına çok az rastlanmaktadır. Bu durum genel olarak ilgili alandaki teknoloji geliştirme çalışmaları, endüstrideki firmalar tarafından yapılmakta ve bu bilgiler, firmaların sırrı (know-how) olarak görüldüğünden paylaşılmamaktadır.

5.1 Stak Dizayn ve İmalatının Esasları

Bir yakıt pili ya da elektrolizör stağının aktif alan ve hücre sayısı gibi fiziksel büyüklükleri belirleyen fiziksel ve teknolojik sınırlar bulunmaktadır. Örneğin küçük aktif alana sahip çok sayıda hücreyi birleştirmek, stak haline getirmek ve montajını yapmak hücreler arası sızıntısının zorlaşması ve homojen kontak sağlanmasının zorlaşması nedeniyle tercih edilmemektedir. Bunun gibi çok büyük aktif alana sahip az sayıda hücre kombinasyonu da, stak büyüklüğünün sistem tasarımı açısından uygun olmamasından ve kablolardaki ohmik kayıplardan dolayı tercih edilmemektedir. PEM

yakıt pillerinde 1000 cm²'ye kadar çıkan aktif alanlarla deneyler yapılmıştır. Fakat genellikle PEM yakıt pili staklarında kullanılan aktif alan boyutu kullanılan alana ve istenilen güç miktarı göre 50 cm² ile 300 cm² arasında değişmektedir. PEM elektrolizörlerde de yüksek akım miktarlarında hidrojen üretimi için büyük aktif alanlar kullanılmaktadır. Literatürde PEM elektrolizörler için 50, 100, 160 ve 250 cm² aktif alanlara sahip hücrelerden, staklar geliştirildiği görülmektedir. Büyük aktif alana sahip bir hücrede suyun ve elektrik akımının aktif alan yüzeyine homojen dağılımı zorlaşmaktadır.

Bir stak tasarlanırken öncelikle, staktaki hücrelerin aktif alan boyutu ve stağa sıralanacak hücre sayısının belirlenmesi gerekmektedir. Bu iki parametre staktan alınmak istenen hidrojen debisine göre belirlenmekte, ancak geometrik boyutların da göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Stağın boyutlandırılmasında, sıcaklık, basınç, su debisi, voltaj ve akım gibi çalışma parametrelerinin belirlenmesi de önemli olmaktadır. Bir staktaki hücre sayısını belirleyen diğer bir parametre, stağı sıkıştırarak kuvvet olmaktadır. PEM yakıt pillerinde 250-300 hücreli staklarla deneyler yapıldığı bilinmektedir.

Staklar, harcadıkları güç miktarına ya da ürettikleri hidrojen debisine göre 1 kilowattlık veya 5 litre/dakikalık elektrolizör stağı şeklinde adlandırılmaktadır. Bir stak geliştirilirken harcayacağı güç miktarına ve/veya ürettiği hidrojen debisine göre aktif alan ve hücre sayısı belirlenmektedir. Bir stağın harcadığı güç miktarı stak voltajının staktan geçen akıma çarpımı ile elde edilmektedir.

$$W = V_{\text{stak}} \cdot I \quad (5.1)$$

Aynı zamanda bütün hücrelerin potansiyel farklarının toplamının, hücrelerden geçen akımla çarpılmasıyla stağın harcadığı güç bulunabilmektedir.

$$W = I_{\text{stak}} \cdot \sum_{i=1}^{N_{\text{hücre}}} V_i \quad (5.2)$$

Yakıt pillerinde çalışma voltajı da stak büyüklüğünün ayarlanmasında önemli rol oynamaktadır. Benzer şekilde elektrolizörlerde de hücre başına uygulanacak maksimum voltaj veya akım bir limit oluşturmaktadır.

Bir PEM elektrolizör stağı dizayn edilirken aşağıdaki maddelerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

- Suyun bütün hücrelerde homojen dağılımının sağlanması
- Suyun hücre içinde homojen dağılımının sağlanması
- Sıcaklık dağılımının stak boyunca homojen olması
- Konfigürasyon, kontak direncinin ayarlanması ve doğru malzeme seçimi ile ohmik kayıpların minimum düzeyde tutulması
- Mekanik dayanımın sağlanması
- Staktan dış ortama gaz sızıntısının olmaması
- Hücre içerisinde anottan katoda veya katottan anoda gaz sızıntılarının en aza indirilmesi

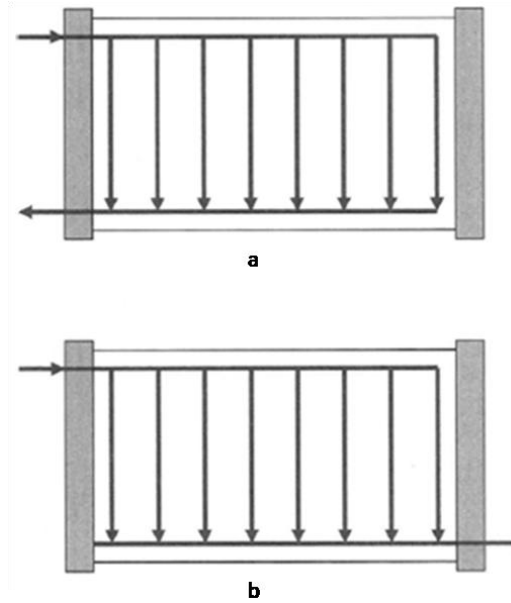
Son iki madde özellikle yüksek basınçlı PEM elektrolizörlerde dikkat edilmesi gerekli hususlardan olmaktadır.

5.1.1 Suyun bütün hücrelere homojen dağılımının sağlanması

PEM elektrolizörlerde su, elektroliz metodu ile hidrojen üretiminde reaktant olarak kullanılmakta, bu yüzden de yeteri kadar suyun hücrelere dağıtılmaması ve aktif alanın etkin kullanılmamasına neden olabilmektedir. Ayrıca PEM elektrolizörler yüksek akım yoğunluğunda çalıştırılırsa önemli ölçüde ısı yaymakta ve hücre sıcaklığı yüksek sıcaklıklara çıkabilmektedir. Hücre sıcaklığının 80 °C'nin üzerine çıkması, her ne kadar reaksiyon kinetiğini arttırarak performansın artmasına katkıda bulunsa da, polimer yapılı membranın zarar görmesi nedeniyle istenmemektedir. Hücrenin anot veya hem anot hem de katot bölümüne gönderilen su, hücrenin soğutulmasında kullanılmaktadır. Suyun bütün hücrelere eşit miktarda dağıtılamaması hücreler arasında sıcaklık farkının oluşmasına da neden olabilmektedir. Hücrelerin seri bağı olmasından dolayı aynı akım geçtiği göz önünde bulundurulursa, sıcaklık farkı hücreler arasında voltaj farkının

doğmasına neden olabilmektedir. Özellikle yüksek akım yoğunluklarında voltaj farkının yüksek olması hücrelerin ömürlerinin birbirinden farklı olmasına sebep olabilmektedir.

Stak içerisinde suyun dağılımı kadar suyun tekrar toplanabilmesi de önemli olmaktadır. Bu yüzden, suyun stağa girişi ve çıkışı üzerine farklı tasarımlar yapılabilmektedir. Stağa verilen suyun izleyebileceği iki alternatif yol Şekil 5.1’ de verilmektedir. Doktora çalışması kapsamında geliştirilen PEM elektrolizör stağında suyun Şekil 5.1a’ daki gibi ilerlemesi sağlanmıştır. Barbir, PEM yakıt pillerinde aynı boyuttaki kanal için Z şekli dizaynının U şekilli dizayna göre daha homojen bir dağılım sağlayabildiğini ifade etmiştir [96]. Fakat literatürde PEM elektrolizörler için böyle bir iddiaya rastlanmamıştır. PEM yakıt pillerinde akış alanları gazlara (hidrojen ve oksijen) göre dizayn edilirken PEM elektrolizörlerde en önemli reaktant su olmakta, bu yüzden suyun reaksiyon bölgesine ulaşması önem arz etmektedir. Bu nedenle Barbir’in bu ifadesi PEM elektrolizörlere bire bir uymayabilmektedir. Ayrıca Z şekilli akış yolunun kullanılması elektrolizör stağının, dizayn edilebilecek bir elektrolizör sistemi içindeki konumu, yatay veya dik konulması bakımından da farklılık oluşturmaktadır. Genellikle PEM elektrolizör stakları, PEM yakıt pillerinin aksine yatay olarak çalıştırılmaktadır. PEM elektrolizör stağının yatay yerleştirilmesi suyun yerçekimi kuvvetinden faydalanılarak hücrelere daha kolay dağılmasını sağlamaktadır.



Şekil 5. 1 PEM elektrolizörde suyun akış alternatifleri a. U şeklinde b. Z şeklinde dağılım [96]

5.1.2 Suyun hücre içinde homojen dağılımının sağlanması

Su PEM elektrolizör hücresi içerisine alındığında aktif alanın tamamına ulaşması gerekmektedir. Yakıt pillerinde yakıt ve oksidantlar hücre içerisinde uygun dağılımı çift kutuplu plaka (PEM ve doğrudan metanol yakıt pilleri için, grafit, titanyum, veya kompozit malzemeler, katı oksit yakıt pilleri için, krofer veya seramik malzemeler kullanılmaktadır) üzerine açılan akış alanları ile sağlanmaktadır. PEM elektrolizörlerde ise çift kutuplu plaka üzerine akış alanı açarak veya akış alanı açmadan çift kutuplu plaka üzerine metal ızgaradan akış alanı oluşturulabilmektedir. PEM elektrolizörlerde çift kutuplu plaka malzemesi olarak korozyona karşı direnci nedeniyle titanyum tercih edilmektedir. Titanyum üzerine akış alanı açmak, malzemenin çok sert olması nedeniyle zor ve zahmetli dolayısıyla yüksek maliyetli olmaktadır. Hashimoto ve arkadaşları titanyuma kanal açmak yerine, titanyum plaka ile bu plakanın üzerine yerleştirilecek titanyum ızgaranın aynı performansı verdiğini göstermişlerdir [97]. Bu ızgaraların özellikleri genellikle, PEM elektrolizör geliştiren firmaların ticari sırrı olarak kalmaktadır. Literatürde, suyun aktif alana dağıtılmasında, titanyum üzerine açılmış akış alanı ile birlikte gözenekli titanyum [98], metal ızgara ile birlikte gözenekli titanyum [26, 99, 100] kullananlara rastlanabilmektedir. Nie ve arkadaşları tarafından gözenekli titanyum yerine karbon kağıt kullanılmıştır [59]. Ancak Barbir PEM elektrolizörlerin anot yarı hücresinde korozyon nedeni ile karbon kağıdın kullanılmayacağını belirtmiştir [82].

Metal ızgaralar, tek katlı örme, iki katlı örme veya genişletilmiş metal ızgara olmak üzere farklı çeşitlerde üretilebilmektedir. PEM elektrolizörlerde kullanılan ızgaraların çeşidi, malzemesi, gözenek sayısı ve açık alan oranı gibi özellikleri, elektriksel iletkenlikleri, su ve gazların geçişine izin vermeleri bakımından önemli olmaktadır. Hücre içerisinde kullanılacak metal ızgaraların elektriksel iletkenliğinin yüksek olması, kontak direncinin düşük olması ve korozyona karşı direncinin yüksek olması gerekmektedir. Ayrıca su ve gazların oluşturduğu iki fazlı akış için uygun özelliğe sahip metal ızgara seçilmesi gerekmektedir. Suyun aktif alana dağılmasında da metal ızgaraların rolü büyük olmaktadır. Bu nedenle ızgaraların gözenek sayısı ve açık alan miktarının optimize edilmesi gerekmektedir. Literatürde PEM yakıt pillerinde açılan kanalların genişlikleri, derinlikleri, kanal şekilleri, su tutma özellikleri ve kullanılan

malzemeler üzerine yapılmış birçok yayına rastlanmış, fakat PEM elektrolizörlerde kullanılan metal ızgaralar üzerine yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

5.1.3 Hücre içi alt elemanlardaki kontak direncinin azaltılması

PEM elektrolizör stağının bir hücresinde aşağıdaki alt elemanlar kullanılmaktadır.

1. Akım toplama plakası
2. Metal ızgara grubu
3. Anot gözenekli tabakası
4. Anot katalizör tabakası
5. Membran
6. Katot gözenekli tabakası
7. Katot katalizör tabakası
8. Metal ızgara grubu
9. Akım toplama plakası

Bir PEM elektrolizör hücresinin içerisinde kullanılan bütün elemanlar arasında kontak noktaları bulunmakta ve kontak direnci oluşmaktadır.

Bir PEM yakıt pilinde genellikle çift kutuplu plaka ve gaz difüzyon tabakası kullanılmakta ve dolayısıyla bir yarı hücrede meydana gelen potansiyel kayıp aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [96].

$$\Delta V = \Delta V_{\text{CKP}} + \Delta V_{\text{GDT}} + \Delta V_{\text{KD}} \quad (5.3)$$

Bu bağıntıda ΔV toplam potansiyel kayıp, ΔV_{CKP} çift kutuplu plakanın direncinden kaynaklanan potansiyel kayıp, ΔV_{GDT} gaz difüzyon tabakasının direncinden kaynaklanan potansiyel kayıp, ΔV_{KD} ise çift kutuplu plaka ile gaz difüzyon tabakası arasındaki kontak direncinden kaynaklanan potansiyel kaybı göstermektedir. PEM yakıt piline benzer şekilde PEM elektrolizör içinde bir bağıntı yazılabilmektedir. Çift kutuplu bir plaka üzerine akış kanalı açılmış bir PEM elektrolizör için voltaj kaybının matematiksel ifadesi Denklem 5.3'e benzemektedir, ancak akışın metal ızgaralar ile sağlandığı bir PEM elektrolizör için bir çok metal ızgara tabakası kullanıldığından çok

daha fazla kontak direnci oluşmaktadır. Metal ızgaralardan oluşan akış tabakası için kontak direnci ile meydana gelen potansiyel kaybı,

$$\Delta V = \Delta V_{\text{ÇKP}} + \Delta V_{\text{KDÇ-M}} + \sum_{i=1}^{j=n} \Delta V_{M_i} + \sum_{i=1}^{j=n-1} \Delta V_{M_i-M_{i+1}} + \Delta V_{\text{KDM-G}} + \Delta V_{\text{GDT}} \quad (5.4)$$

bağıntısı ile hesaplanabilmektedir. Bu bağıntıda $\Delta V_{\text{ÇKP}}$ çift kutuplu plakanın direncinden, ΔV_{GDT} difüzyon tabakası direncinden, n yarı hücrede kullanılan metal ızgara sayısı olmak üzere ΔV_{M_i} metal ızgaraların direncinden, $\Delta V_{M_i-M_{i+1}}$ metal ızgaralar arasındaki kontak direncinden, $\Delta V_{\text{KDM-G}}$ metal ızgara ile gaz difüzyon tabakası arasındaki kontak direncinden, ΔV_{GDT} gaz difüzyon tabakasının direncinden kaynaklanan potansiyel kayıplarını ifade etmektedir.

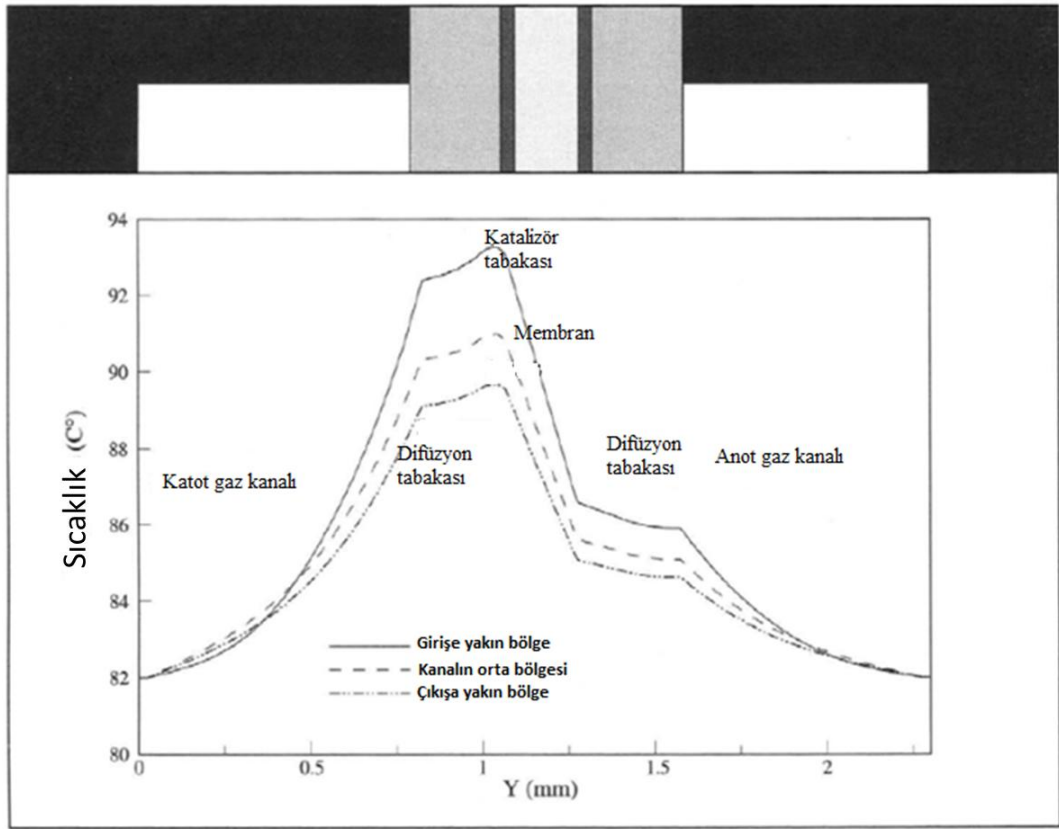
PEM yakıt pilleri ile PEM elektrolizörlerin bir yarı hücresinde oluşan potansiyel kayıplar karşılaştırıldığında da birçok metal ızgara kullanılması nedeniyle PEM elektrolizörde kontak direnci, yüksek ohmik kayıplara neden olabilmektedir. Kullanılan metal ızgaraların homojen kalınlığa sahip olması, pürüzsüz yüzeye sahip olması, düz olması gerekmektedir.

5.1.4 Stağın ısı dengesinin sağlanması

Bir PEM elektrolizörün çok yüksek sıcaklıkta çalışması membranın daha hızlı bozulmasına neden olmakta fakat düşük sıcaklıklarda çalışması ise düşük performansta çalıştırılması anlamına gelmektedir. Bir stağın çalıştırılması için en uygun sıcaklığın 40 - 70 °C civarında olduğu tespit edilmiştir. PEM elektrolizör stağının çalışma sıcaklığı konusunda literatürde çok farklı değerlerden söz edilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalar literatür taramasında (Bölüm II) özetlenmiştir. Literatürde, stağın uygun çalışma sıcaklığına çıkması için su ve stağa ön ısıtma yapıldığı, yüksek akım yoğunluğunda uzun süre çalıştırıldığında da soğutma yapıldığı görülmektedir. Genellikle stak, sadece anoda veya hem anoda hem katoda verilen su ile soğutulmaktadır.

PEM yakıt pillerinde ve elektrolizörlerde voltaj kayıpları ve elektrokimyasal reaksiyonlar nedeniyle ısı açığa çıkmaktadır. Liu ve ekibi PEM yakıt pillerinde ısının en

çok meydana geldiği yerleri araştırmış ve sonucu Şekil 5.2'deki gibi grafiklemiştir [101]. Buna göre ısı en çok elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği anot katalizör tabakasında oluşmaktadır. Benzer reaksiyonların PEM elektrolizörlerde de meydana geldiği düşünülürse bir PEM elektrolizörde en çok ısı katalizör tabakasında açığa çıkmaktadır. Katalizör tabakalarından sonra, ısı en çok membran ohmik kayıplar nedeniyle sonra da hücrenin diğer iletken metallere yine ohmik kayıplar nedeniyle üretilmektedir. Üretilen ısı, hücrenin metal parçalarında iletim ile taşınırken, anoda verilen su ile hem iletim hem de taşınım ile iletilmektedir.



Şekil 5. 2 Bir PEM yakıt pili hücreindeki sıcaklık dağılımı [101]

5.1.5 Uygun sıkıştırmanın yapılması

Bir stağı oluşturan alt elemanların; membran elektrot grupları, metal ızgara grupları, gözenekli difüzyon tabakaları, akım toplama plakaları ve sızdırmazlık elemanlarının uygun yöntemle bir arada tutulması gerekmektedir. Yakıt pillerinde ve elektrolizörlerde hücreler iki sıkıştırma plakasının arasında konularak bunları çevreleyen civatalarla

sıkıştırarak bir arada tutulmaktadır. Atmosferik basınçta veya düşük basınçta çalışan elektrolizörler de, gaz sızıntısının önüne geçmek ve kontak direncini minimize etmek amacıyla belirli bir kuvvet değeriyle sıkıştırma yapılmaktadır.

Bir stak için gerekli sıkıştırma kuvveti, sızdırmazlık elemanlarını sıkıştırma kuvveti, difüzyon tabakasını sıkıştırma kuvveti ve stağın çalışma basıncından dolayı oluşan kuvvetler toplamına eşit olmaktadır. Yüksek basınçlı elektrolizörlerde çalışma basıncından dolayı sıkıştırma plakalarına uygulanan kuvvet diğer kuvvetlere göre çok daha büyük olduğundan dolayı, dizayn yapılırken ve sıkıştırma basıncı hesaplanırken çalışma basıncını dikkate almak daha doğru olmaktadır. Sızıntı olmaması için gerekli basınç, sızdırmazlık elemanının malzemesine ve dizaynına bağlı olmaktadır. Yakıt pillerinde ve elektrolizörlerde lastik ve kauçuktan polimerlere kadar çok geniş yelpazede sızdırmazlık elemanı malzemesi kullanılmaktadır. Yüksek basınçlı elektrolizörlerde ise kullanılacak malzeme sınırlı olmakta ve literatürde PEM elektrolizörler için sızdırmazlık elemanı malzemesi ve dizaynı konusunda hemen hemen hiç bilgi bulunmamaktadır.

Bir stağı sıkıştırmak için cıvatalara uygulanması gereken tork, stağa uygulanan sıkıştırma kuvveti ile doğru orantılı olmakta ve gerekli tork değeri aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilmektedir [96].

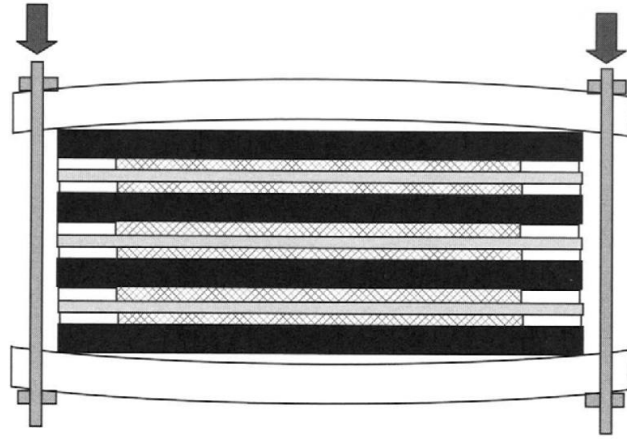
$$T = \frac{F K_c D_c}{N_c} \quad (5.5)$$

Bu denklemde, T, torku (Nm), F, stağı sıkıştıran kuvveti (N), K_c cıvatalardaki sürtünme katsayısını (kuru cıvatalar için 0.2, yağlanmış cıvatalar için 0.17), D_c , civatanın çapını (m), N_c , stağı sıkıyan cıvata sayısını, ifade etmektedir.

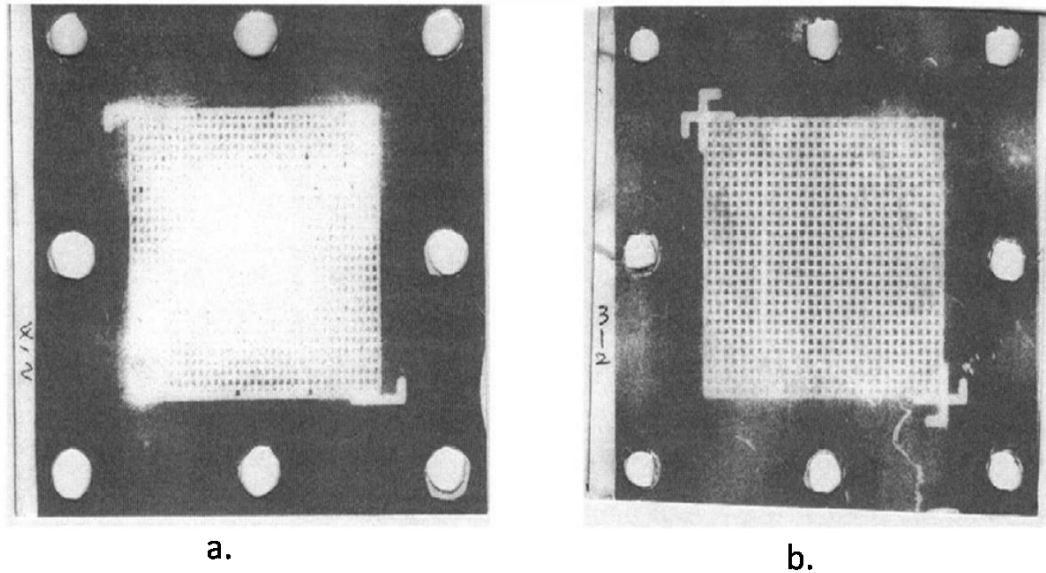
Sıkıştırma plakaları üzerine Şekil 5.3'deki gibi gereğinden fazla kuvvet uygulanması, sıkıştırma plakalarının eğilmesine, dolayısıyla aktif alan üzerindeki basma etkisinin istenilenden az olmasına neden olmaktadır. PEM yakıt pillerinde hücre üzerindeki basınç dağılımını gösteren film tabakalar ya da gerçek zamanlı basınç kuvvetini gösteren basınca duyarlı elektronik basınç elemanları kullanılmaktadır. Eğilme ihtimaline karşı sıkıştırma plakaları, yeterli katılığa (stiffness) sahip olması

gerekmektedir. Sıkıştırma plakaları yerine hidrolik veya pnömatik pres de aktif alan üzerine uygulanacak gerekli basıncı oluşturmak için kullanılabilir.

Şekil 5.4'te yetersiz katılığa sahip bir sıkıştırma plakası ve hidrolik pres ile uygulanan basıncın hücre üzerindeki dağılımı gösterilmiştir. Yeterli katılığa sahip olmayan plaka dengesiz basınç dağılımına (Şekil 5.4.a) neden olurken hidrolik pres ile hücre üzerinde homojen basınç dağılımı sağlanabilmektedir (Şekil 5.4.b).



Şekil 5. 3 Civataların gereğinden fazla sıkılması sonucu sıkıştırma plakalarında meydana gelen eğilme [96]



Şekil 5. 4 a. Yetersiz katılığa sahip sıkıştırma plakası b. Hidrolik pres ile sıkıştırılan hücredeki basınç dağılımları [102]

5.2 PEM Elektrolizör Stak Dizaynları

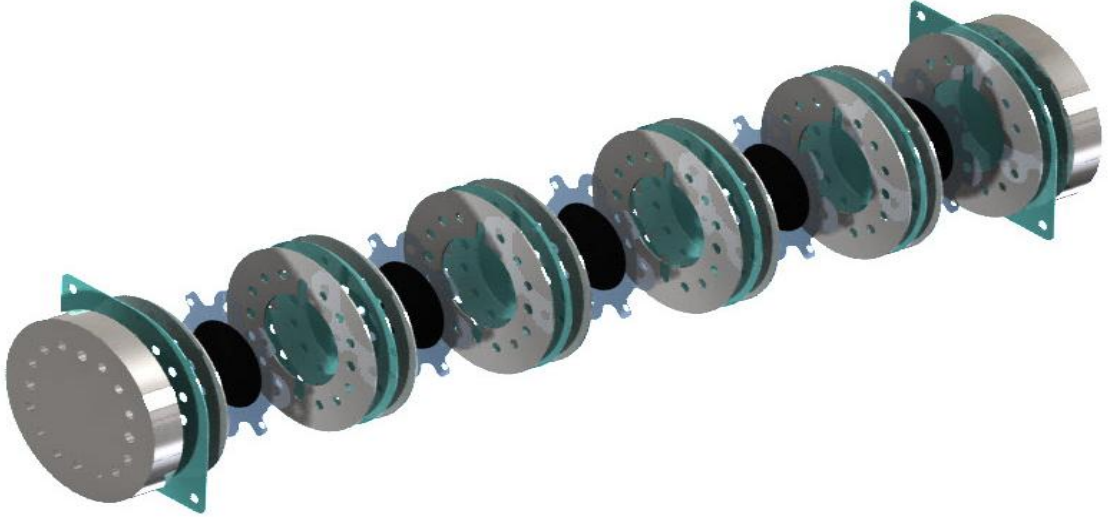
5.2.1 Stak dizayn-1: 5 hücreli - 50 cm² PEM elektrolizör stağı

Geliştirilen 50 cm² aktif alana sahip PEM elektrolizör hücresinden 5 tanesi bir araya getirilerek 5 hücreli stak haline getirilmiştir. 5 hücreli elektrolizör, stağı 40 °C sıcaklıkta, 50 bar basınçta, 50 Amperde (1 A/cm²), % 74 verimle çalışmıştır. 5 hücreli stakta sızdırma ve kontak problemleri çözüldükten sonra 10 hücreli stak imal edilmiştir. Stak 60 bar basınca kadar çıkarılmış fakat deneyler en yüksek 50 barda yapılmıştır. Şekil 5.5.'de test sırasında kabininin dışından okunabilen hidrojen ve oksijen basınç değerleri görülmektedir.

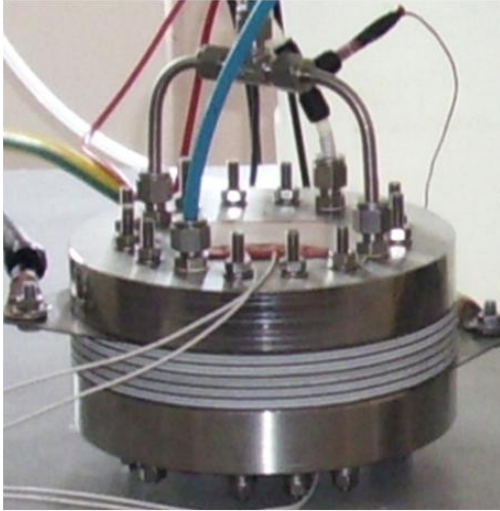
“5” hücreli stağın CAD çizimi Şekil 5.6'da görülmektedir. Şekil 5.7.a.'da “5” hücreli stağın imalattan sonraki deneye hazır hali ve Şekil 5.7.b.'de “5” hücreli PEM elektrolizör stağının bilgisayar programında montajı yapılmış hali görülmektedir.



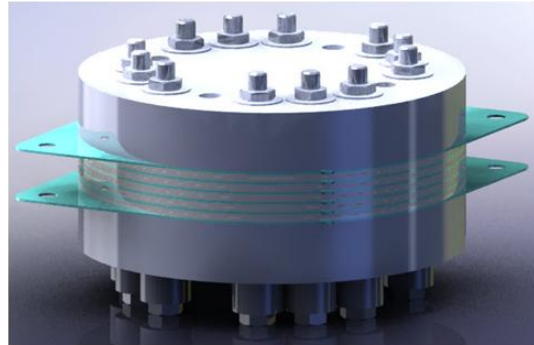
Şekil 5. 5 60 bar hidrojen basıncında çalışan PEM elektrolizör stağı



Şekil 5. 6 "5" hücreli PEM elektrolizör stağının CAD çizimi



a.



b.

Şekil 5. 7 “5” hücreli stağın a. sıcaklığa bağlı performans deneyleri yapılırken çekilmiş fotoğrafı, b. Solidworks programında montaj edilmiş hali

“5” hücreli PEM elektrolizör stağının sıkıştırma plakaları 25 mm kalınlığında paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Alt sıkıştırma plakasında sadece 12 adet civata deliği açılırken, üst sıkıştırma plakasına civata deliklerinin yanı sıra 4 adet manifold deliği açılmıştır. Bu manifoldlardan birisi su girişi, karşısındaki su ve oksijen çıkışı olup, diğer ikisi hidrojen çıkışı olarak kullanılmaktadır. Akım dağıtma plakaları, 1mm kalınlığında titanyumdan imal edilmiştir. “5” hücreli stakta 6 adet titanyum akım dağıtma plakası kullanılmıştır. En baştaki ve en sondaki akım dağıtma plakalarında, doğru akım verebilmek için uzantı bırakılmıştır. Hücre içerisinde akışın sağlanabilmesi

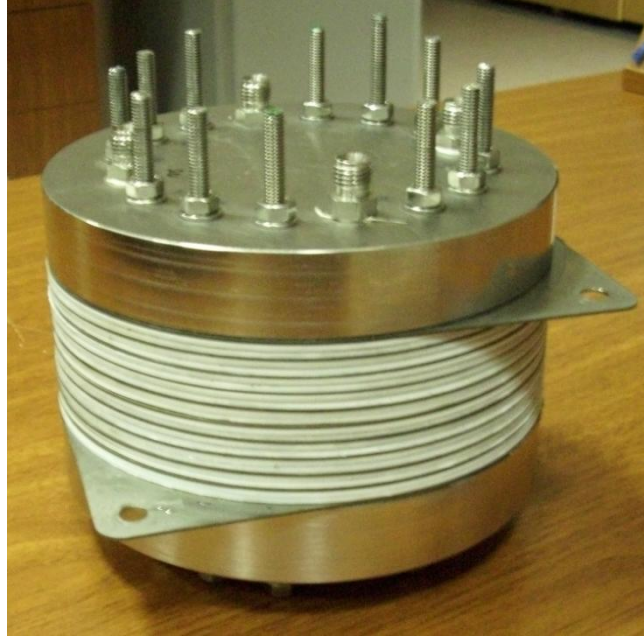
için, akım dağıtma plakaları ile membran elektrot grubu (MEG) arasına çeşitli kalınlık, gözeneklilik ve açıklıkta titanyum genişletilmiş ızgaralar kullanılmıştır. Bir hücre içerisine yerleştirilen ızgaraların sırası ve konumu tek hücre için optimize edildikten sonra stakta kullanılmıştır. Ayrıca bütün hücrelerin anot ve katodunda gaz difüzyon tabakası olarak gözenekli titanyum malzeme kullanılmıştır.

“5” hücreli PEM elektrolizör stağı karakterizasyon testlerinde, 20 °C’de yaklaşık 10 voltta 50 amper akım çekmiştir. Buna göre bu stak 500 wattlık olarak adlandırılabilir. Stağın hidrojen üretim debisi, Cole-Parmer firmasından alınan akış ölçer ile ölçülmüş, 1,80 ile 1,90 litre/dakika arasında değiştiği tespit edilmiştir. Hidrojen üretim debisi bu çalışma voltajı ve akımında Faraday kanununa göre 1,875 litre/dakika olarak hesaplanmıştır. Hidrojen üretimindeki % 10’luk dalgalanma hücre içindeki ve sıvı gaz faz ayırıcı içerisindeki iki fazlı akıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Gaz çıkışı nedeniyle bazı yüzeylere ani su transferi gecikmekte ve bu durum hidrojen üretim hızına yansımaktadır.

5.2.2 Stak dizayn-2: “10” hücreli - 50 cm² PEM elektrolizör stağı

Temelde “5” hücreli stak ile “10” hücreli stak benzer şekilde dizayn edilmiştir. Dizaynın çalışırılığını test etmek için öncelikle 5 hücreli stak imal edilip deneyleri yapılmıştır. 5 hücreli stakta başarılı olunduktan sonra aynı dizayn ile 10 hücreli stak imal edilmiştir. "10" hücreli 50 cm²'lik PEM elektrolizör stağının imalattan sonraki hali Şekil 5.8'de verilmiştir.

“10” hücreli PEM elektrolizör stağı genel olarak 20 Voltta 50 Amper akım çekebilmektedir. Buna göre stağın nominal güç tüketimi 1 kW olup 1 kW’lık PEM elektrolizör stağı olarak adlandırılabilir. 10 hücreli stağın hidrojen üretim debisi ise 3,75 ile 3,85 l/dk arasında değiştiği ölçülmüştür. Fakat yüksek akımlarda sıcaklık kontrolünün zorlaşması ve membran elektrot grubunun deformasyonunun hızlanması nedeniyle stağın çalışma akımının 40 Amper olarak belirlenmesi uygun görülmüştür. Buna göre hidrojen debisi 3,5 l/dk olmaktadır. Hidrojen üretim debisine göre de bu stağı 3,5 l/dk’lık stak olarak adlandırmak mümkün olmaktadır.



Şekil 5. 8 "10"hücreli PEM elektrolizör stağı

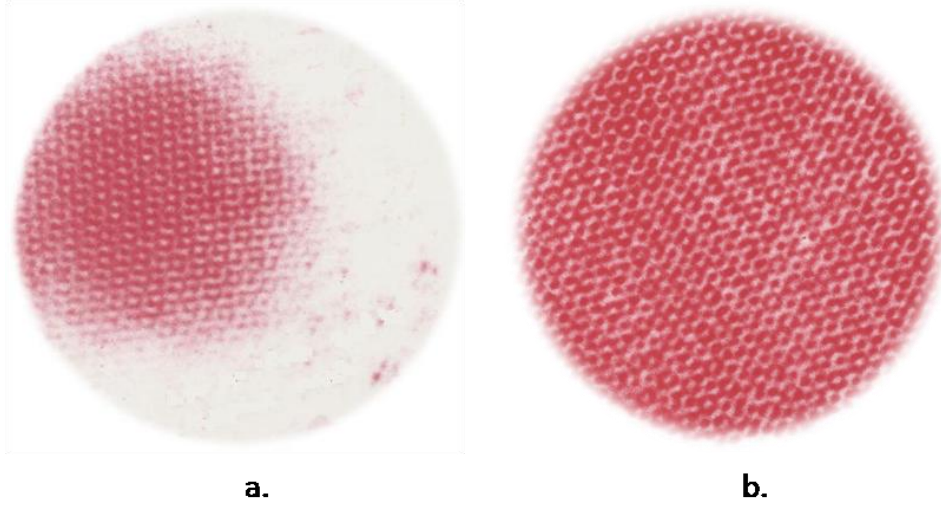
5.2.3 Stak dizayn-3: “3” hücreli 100 cm² PEM elektrolizör stağı

Büyük aktif alana sahip hücrelerde veya staklarda, akımın tüm aktif alana homojen bir şekilde dağıtılması ve reaktantın tüm aktif alana ulaştırılması daha zor olmaktadır. Akımın tüm aktif alana düzgün dağıtılamaması, hücre performansının düşmesine, belirli bir çalışma akım yoğunluğunda voltajın yüksek olmasına neden olmaktadır. Yüksek çalışma voltajı ise korozyonun artmasına ve dolayısıyla da hücrenin hızlı bozulmasına sebep olmaktadır. Bir hücrede akımın düzgün dağıtılması, hücredeki iletken parçalar arasındaki kontağın iyi sağlanması ile alakalı olmaktadır. Hücrede metal elemanlar arasındaki temas tam sağlanırsa, kontak direnci azalmakta ve akım düzgün dağıtılabilmektedir. Bir parçanın kalınlığının homojen olmaması, hücrede kontak direncine sebep olmakta ve hücre performansına olumsuz yönde etki etmektedir. PEM elektrolizörlerde akış alanı olarak kullanılan titanyum ızgara grubu ve diğer elemanlar arasındaki temasın sağlanıp sağlanmadığının incelenebilmesi için basınca duyarlı filmler kullanılmaktadır. Bu filmlerle yapılan bazı çalışmalarda titanyum ızgaralarda eş kalınlığın sağlanamadığı tespit edilmiştir.

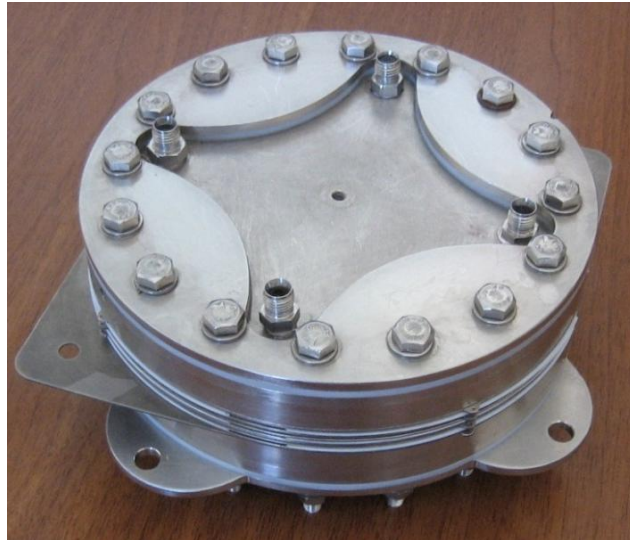
Şekil 5.9.a’da kontağın iyi sağlanmadığı ızgara grubundan oluşturulmuş akış alanının, Şekil 5.9.b’de, eş kalınlığa sahip titanyum ızgara grubunun basınca duyarlı film

üzerinde bıraktığı iz görülmektedir. Hücredeki temas problemine çözüm bulunduktan sonra 100 cm²'lik stak geliştirilmesine geçilmiştir.

Yüksek performanslı 3-hücreli stağın imalattan sonraki fotoğrafı Şekil 5.10'da görülmektedir. 3-hücreli PEM elektrolizör stağının sıcaklığa, basınca ve suyun debisine bağlı performans testleri yapılmıştır.



Şekil 5. 9 Basınca duyarlı filmler ile elde edilen a. iyi kontak sağlanamayan, b. iyi kontak sağlanabilen akış alanları



Şekil 5. 10 100cm² aktif alana sahip 3 hücreli PEM elektrolizör stağı imalat edilmiş ve deneye hazır hali

5.3 PEM Elektrolizör Stak Deney Sonuçları

Bir PEM elektrolizör stağına etki eden parametreler, tek hücreninkiler ile aynı olmakla birlikte, parametrelerin etkileri farklı olabilmektedir. Stak içerisindeki bir hücrenin performansı, diğer komşu hücrenin performanslarını da etkileyebilmektedir. Örneğin bir hücrenin elektrik iletkenliğinde görevli alt elemanlar arasında temas problemi varsa, bu elemanlar arasında kontak direnci oluşmaktadır. Kontak direncinin yüksek olması, ohmik kayıpların artmasına, dolayısıyla da sıcaklığın beklenen değerden yüksek çıkmasına neden olmaktadır. Çalışma limitleri üzerindeki yüksek sıcaklık, hücrede membranın deformasyonuna veya kontrolsüz ısıl genleşmelere sebep olabilmektedir. Bir hücrenin sıcaklığının yükselmesi, hücre elemanlarının büyük bir kısmının metalik olması nedeniyle, diğer hücrelerin de sıcaklığının artmasına sebep olabilmekte, benzer problemlerin komşu hücrelerde de görülmesine neden olabilmektedir.

PEM elektrolizör staklarında, önemli problemlerden biri de, stak voltajının, bütün hücrelere eşit şekilde dağıtılamamasıdır. Bir PEM elektrolizör stağının yüksek performansta çalışması için, bütün hücrelerin performanslarının da birbirlerine yakın olması gerekmektedir. Bir staktaki hücreler birbirlerine seri olarak bağlandığından, bir hücreden geçen akım bütün hücrelerden geçmektedir. Aynı akımı çeken hücrelerden performansı düşük olan, yüksek potansiyel altında çalışmak zorunda kalmakta, dolayısıyla bu hücrelerde korozyon ihtimali artmaktadır. Korozyona uğrayan bir hücreden kopan oksitlenmiş parçacıklar, diğer hücrelerdeki membran veya katalizörlerin zehirlenmesine sebep olabilmektedir.

PEM elektrolizör staklarının çalışma parametrelerinin performans üzerine etkilerinin incelendiği deneysel düzenek, tek hücre testlerinininki ile aynı olmaktadır. Bölüm IV'de fotoğrafı ve şeması verilen ve açıklanan deneysel düzeneğe bu bölümde değinilmemiştir. Ancak stak testlerinde çok kanallı multimetre kullanılarak her bir hücrenin potansiyel farkı ölçülmüştür. Şekil 5.11'de stağın her bir hücresinin voltajını ölçmek için stak üzerinde yapılan bağlantılar görülmektedir. Ayrıca deneyler sırasında, stak ve su deposundaki deiyonize su sıcaklığının, deneyi yapılacak sıcaklık değerine sahip olması sağlanmış, stak sıcaklığı su çıkış manifolduna yerleştirilen ısıl-çift yardımıyla ölçülmüştür.



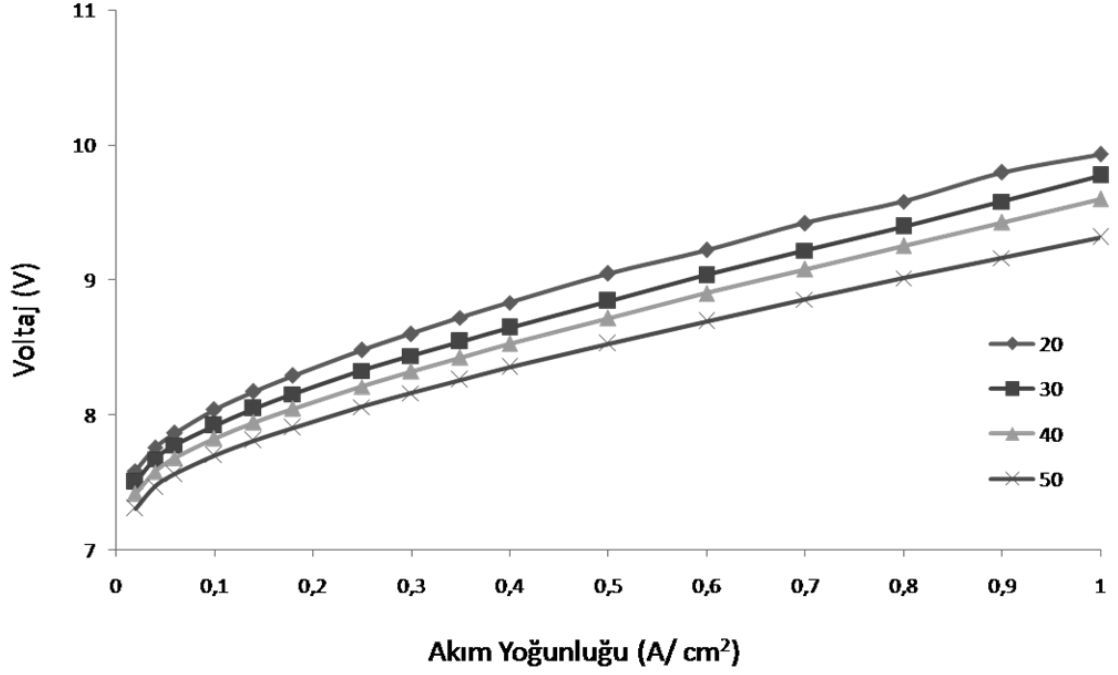
Şekil 5. 11 Stağın herbir hücresinin potansiyelini ölçmek için yapılan bağlantılar

5.3.1 Stak Dizayn-1: “5” hücreli 50 cm² PEM elektrolizör stağının deney sonuçları

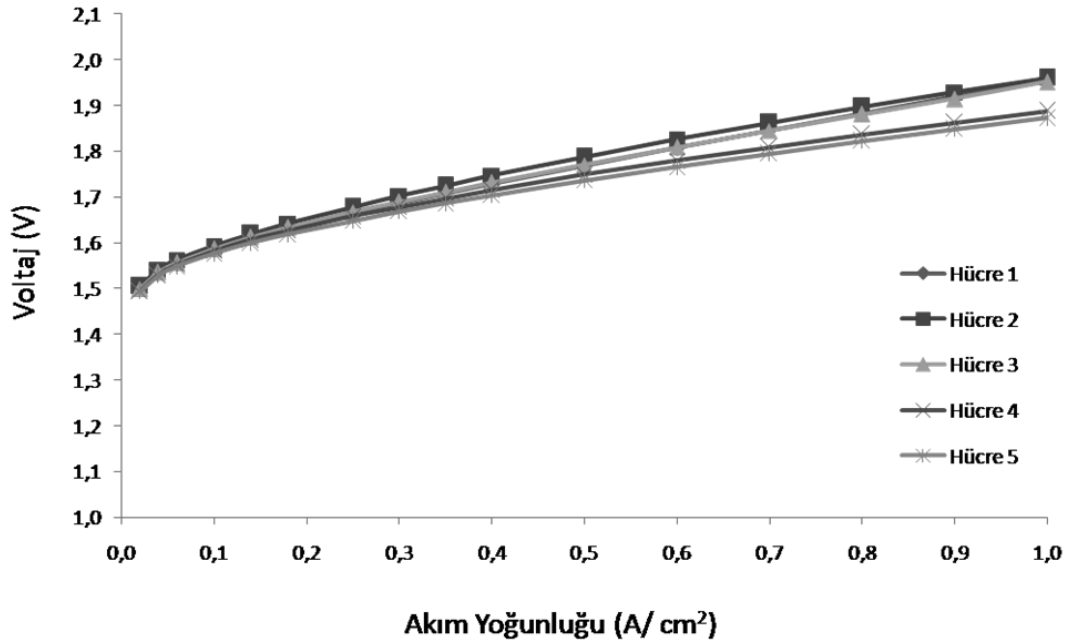
Sıcaklık, bir PEM elektrolizörün performansına etki eden en önemli parametrelerden biridir. PEM elektrolizörlerde, tek hücreler yüksek performans elde edebilmek amacıyla genellikle 50 – 80 °C gibi yüksek sıcaklık aralığında çalıştırılırken, staklar, sıcaklık kontrolünün zorluğu nedeniyle, genellikle 40 – 60 °C gibi daha düşük sıcaklıklarda çalıştırılmaktadır. Şekil 5.12’de “5 hücreli” PEM elektrolizör stağının, 20 - 50 °C aralığındaki performans eğrileri verilmiştir. Elektrolizör stağına gönderilen su, 500 ml/dk debi ile gönderilmiştir. Deneylerde, verilerin alınmasına 1 A akım değerinde başlanmış, aktivasyon kayıplarının daha iyi görülebilmesi için düşük akım yoğunluklarında, akım 1'er amper arttırılırken yüksek akım yoğunluklarında 5'er Amper akım aralıklarında değerler alınmıştır. Bilindiği gibi aktivasyon kayıpları düşük akım yoğunluklarından daha net belli olmaktadır. Şekil 5.12’den sıcaklık artışı ile aktivasyon kayıplarının azaldığı görülmektedir. PEM elektrolizör stağı, 60 °C’de 1 Amper akımı, 14,249 Voltta çekebilirken, 30 °C’de 1 Amper akımı, ancak 14,851 Voltta çekebilmektedir. Bu durum, sıcaklık artışı ile Nernst potansiyelinin düşmesi ve elektroliz prosesinin daha düşük voltajlarda başlaması ile açıklanabilir. Şekil 5.13’te

aynı sıcaklıktaki hücrelerin Nernst potansiyelinin hemen hemen aynı olduğu ve bütün hücrelerde reaksiyonun aynı voltajda başladığı görülmektedir. Ayrıca düşük akım yoğunluklarında, PEM elektrolizör stağının performansının sıcaklıkla çok fazla değişmediği görülmektedir. Ancak 50 °C’de grafik incelendiğinde, yüksek akım yoğunluklarındaki performansın, düşük akım yoğunluklarına göre daha iyi olduğu, düşük akım yoğunluklarında sıcaklığın performans üzerinde etkin olmadığı görülmektedir. Ancak yüksek akım yoğunluklarında 50 °C’de daha yüksek performans ölçülmüştür. Bu durumun, yüksek akım yoğunluklarında, ohmik kayıplar nedeniyle, stak içerisindeki ısının artması ve su debisinin hücre sıcaklığını 50 °C’de sabit tutmaya yeterli olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

“5” hücreli stağın, 50 °C’deki ve 1 A/cm² akım yoğunluğundaki voltajı 9,316 Volt olarak ölçülmüştür. Buna göre 50 °C’deki ve 1 A/cm² akım yoğunluğundaki stak verimi, % 79 olmaktadır. Şekil 5.13’te “5 hücreli” stağın her bir hücresinin 50 °C’deki performansları görülmektedir. 5 hücrenin de performanslarının birbirlerine yakın oldukları, voltaj dağılımının homojen olduğu görülmektedir. Performansı en yüksek ve en düşük hücrelerin, 1 Amperdeki potansiyel değerleri arasında 0,012 Volt varken, 50 Amperde bu fark 0,079 Volt olmaktadır. Bu değer, literatürdeki değerlerle uyduğu görülmektedir.



Şekil 5. 12 "5 hücreli" PEM elektrolizör stak performansının sıcaklığa bağlı değişimi

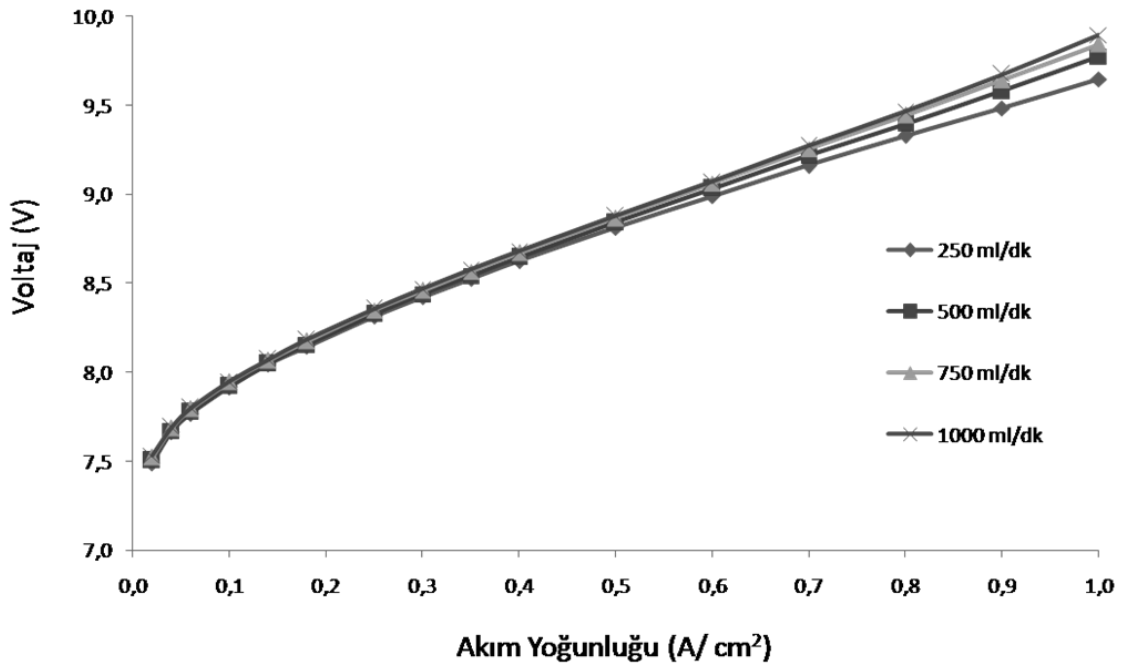


Şekil 5. 13 "5 hücreli" PEM elektrolizöründeki beş hücrenin 50 °C'deki performansı

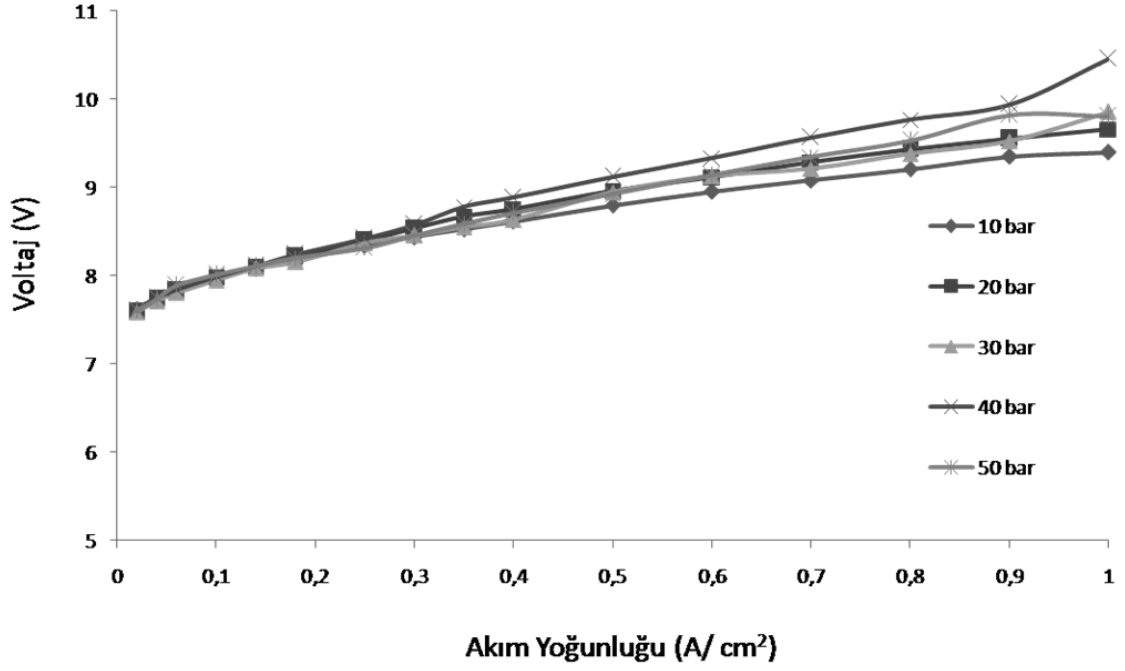
Şekil 5.14'de "5 hücreli" stağın 30 °C'de su giriş debisinin, 250, 500, 750, 750 ml/dk arasında değiştirilmesi durumunda elde edilen performans grafiği verilmiştir. Düşük akım yoğunluklarında, suyun giriş debisinin performansı önemli derecede etkilemediği

görülmektedir. Ancak yüksek akım yoğunluklarında suyun giriş debisi, performansı etkilemektedir. En iyi performans, 250 ml/dk'da elde edilmiştir. Bu durum, 250 ml/dk'lık suyun debisinin hücre sıcaklığını 30 °C'de sabit tutmaya yetmemesi ve stakta sıcaklık artışı ile gelen performans artışı olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.15'de "5 hücreli" PEM elektrolizör stağının basınca bağlı performans grafiği verilmiştir. Düşük akım yoğunluklarında stağın düzgün çalıştığı, akım yoğunluğunun artması ile performansta önemli sapmalar meydana geldiği görülmektedir. Bu durum, yüksek akım yoğunluklarında, sıcaklığın kontrolsüz yükselerek stak performansını etkilemesi ile açıklanmıştır.



Şekil 5. 14 "5 hücreli" stak performansının suyun giriş debisine göre değişimi

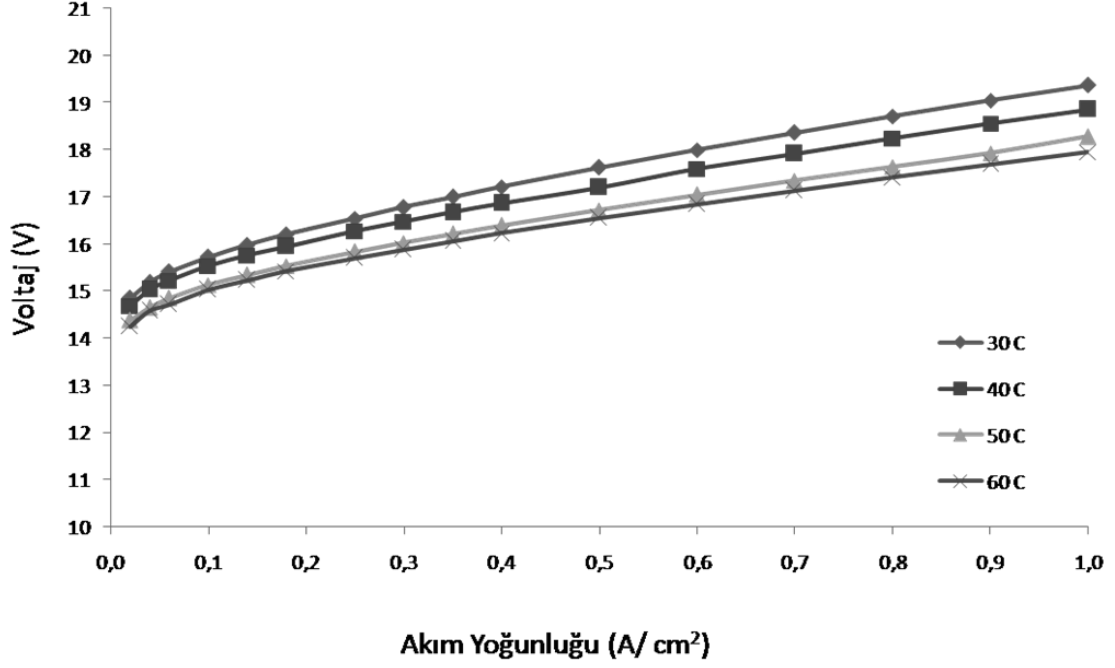


Şekil 5. 15 "5 hücreli" PEM elektrolizör stak performansının basınca bağlı değişimi

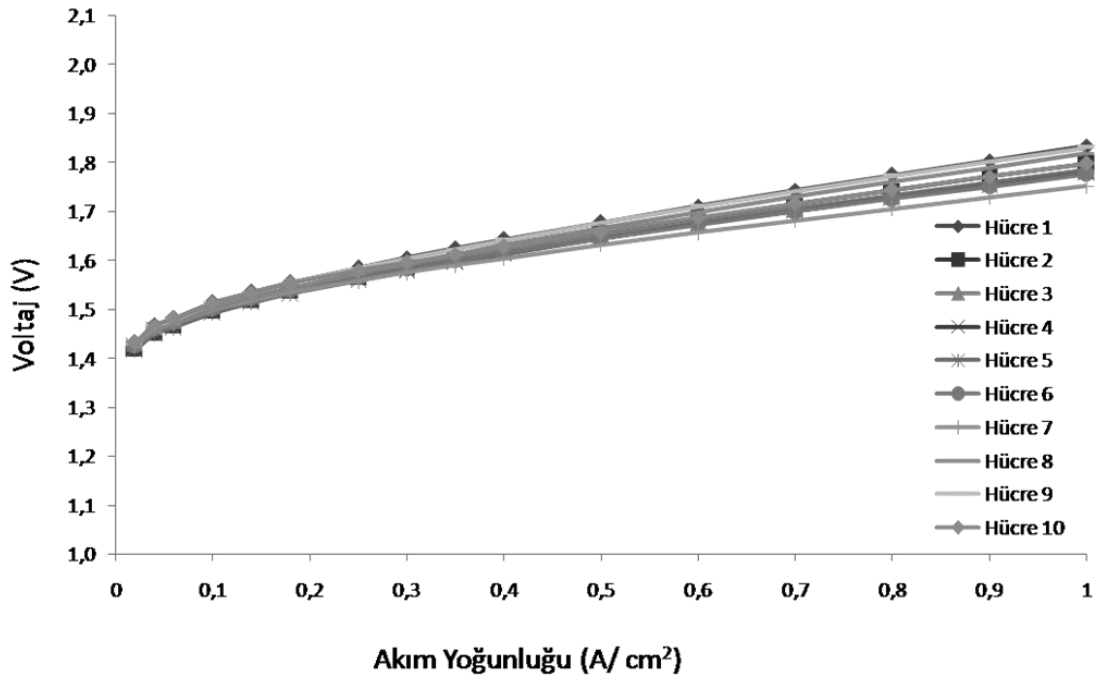
5.3.2 Stak Dizayn-2: 10 hücreli 50 cm² PEM elektrolizör stağının deney sonuçları

Şekil 5.16'da "10 hücreli" PEM elektrolizör stağının, 30, 40, 50, 60 °C'lerdeki ve 1 l/dk su debisindeki performans grafiği verilmiştir. 10 hücreli stağın performansının sıcaklık artışı ile düzgün arttığı görülmektedir. 10 hücreli stağın, 60 °C'de ve 1 A/cm² akım yoğunluğundaki voltajı, 17,955 olarak ölçülmüştür. Buna göre 10 hücreli stağın verimi, % 82 olmaktadır. Şekil 5.17'de "10 hücreli" staktaki tüm hücrelerin 60 °C'deki performans grafiği verilmiştir. 60 °C'de bütün hücrelerin performanslarının birbirlerine yakın oldukları görülmektedir. Performansı en yüksek hücrenin 1 amper akımdaki voltajı, 1,4247 volt iken en düşük hücreninki ise 1,4316 volt olarak ölçülmüştür. Buna göre performansı en yüksek ve en düşük hücreler arasındaki voltaj farkı 0,0069 volt olmaktadır. Performansı en yüksek hücrenin 50 amperdeki potansiyeli 1.7512 volt iken en düşük hücreninki ise 1,8330 volt olarak ölçülmüştür. Buna göre performansı en yüksek ve en düşük hücreler arasındaki voltaj farkı 0,0818 volt olmaktadır.

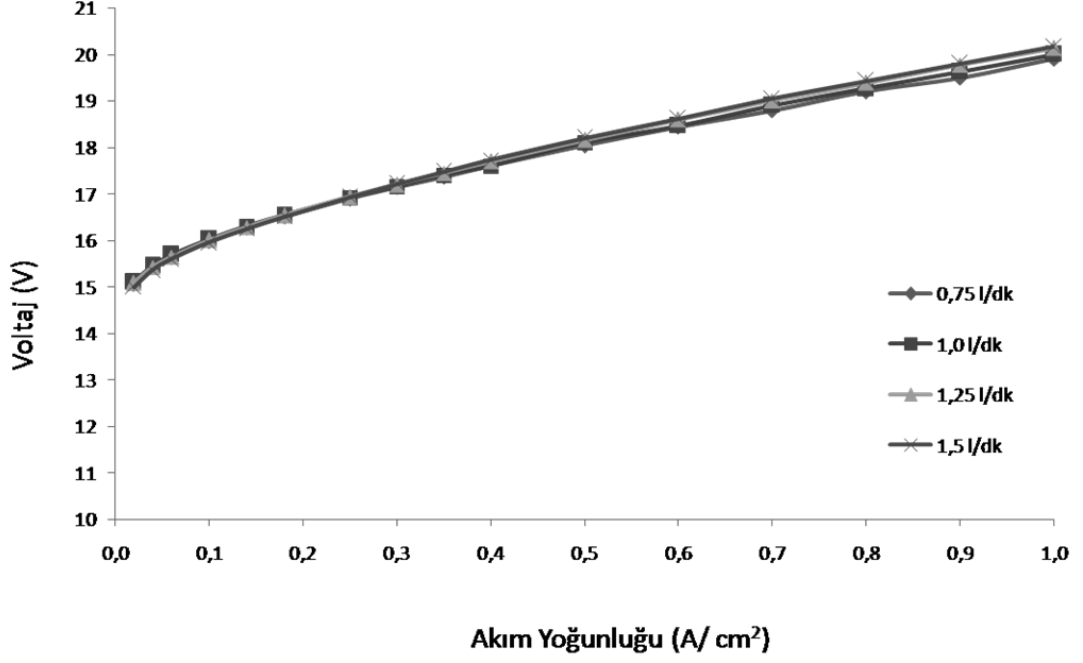
Şekil 5.18'de "10 hücreli" PEM elektrolizör stağının, 30 °C sabit sıcaklıkta suyun giriş debisine bağlı performansı verilmiştir. En iyi performans, 750 ml/dk'da elde edilmiştir.



Şekil 5. 16 "10 hücreli" PEM elektrolizör stak performansının sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 5. 17 "10 hücreli" PEM elektrolizöründeki on hücrenin 60 °C'deki performansı



Şekil 5. 18 "10 hücreli" elektrolizör stak performansının suyun giriş debisine bağlı değişimi

5.3.3 Stak Dizayn-3: 3 hücreli 100 cm² PEM elektrolizör stağının deney sonuçları

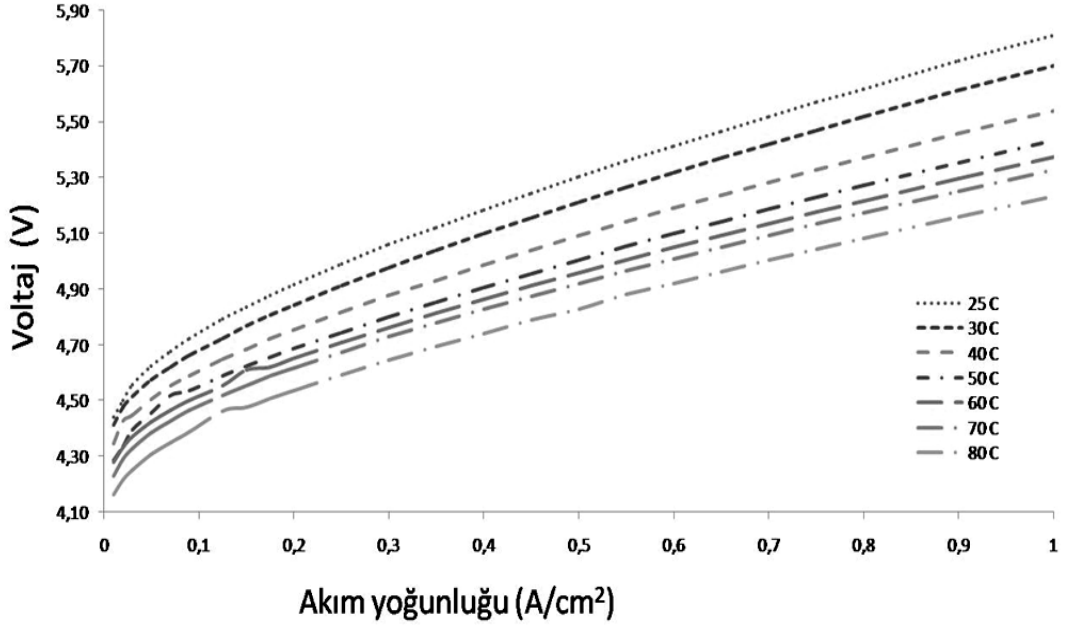
100 cm² akif alana sahip 3-hücreli stağın 25 - 80 °C aralığındaki sıcaklığa bağlı performansı Şekil 5.19'da verilmiştir. Sıcaklığın etkisi ile aktivasyon bariyerinin düştüğü görülebilmektedir. 25 °C'de 4,44 Voltta 1 Amper ile başlayan elektroliz reaksiyonu 80 °C'de 4,16 Voltta başlamaktadır. Stak 25 °C'de 5,81 Voltta 1 A/cm² akım yoğunluğuna ulaşırken, 80 °C'de 5,23 Voltta ulaşmakta ve ortalama hücre voltajı 1,74 Volta karşılık gelmektedir. Stağın çalışma sıcaklık aralığının 40 - 60 °C olması düşünülmekte, bu sıcaklıklar arasındaki verimler ise % 84 - 86 aralığında değişmektedir.

Şekil 5.20'de 50 °C sıcaklıkta staktaki her bir hücrenin performansı görülmektedir. Eğrilerin birbirlerine yakın olması hücre performanslarının birbirine çok yakın olduğunu göstermekte, stağın başarılı bir şekilde monte edildiği anlaşılmaktadır. Staktaki hücrelerin, birinci hücreden üçüncü hücreye doğru 1 A/cm²'deki voltajları sırasıyla, 1,835 V, 1,831 V, 1,843 V olarak ölçülmüştür. Çalışma akım yoğunluğu olarak düşünülen 0,7 A/cm²'deki voltajları ise sırasıyla 1,727 V, 1,725 V ve 1,734 V olarak ölçülmüştür. Buna göre performansı en yüksek ve en düşük hücreler arası voltaj

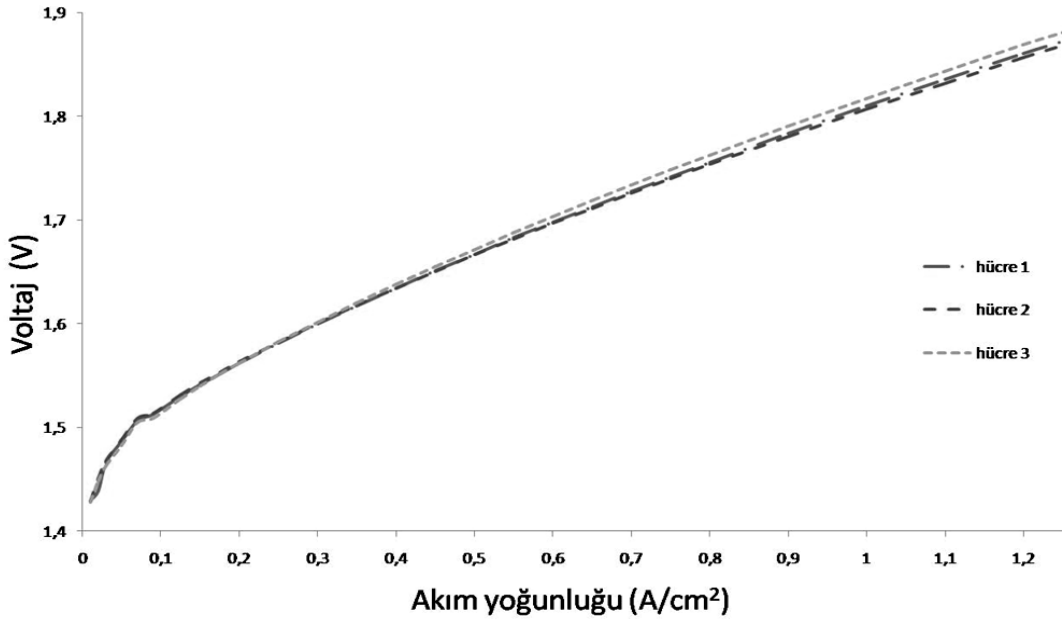
farkı 0,009 olmaktadır ki bu sonuç stağın montajının başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.

Su debisinin performansa etkisini incelemek için stağa verilen su, atmosferik basınçta ve sabit sıcaklıkta, 500 ml/dk ile 2000 ml/dk aralığında değiştirilmiştir. Stağın su debisine bağlı performansları Şekil 5.21’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 1000 - 1500 ve 2000 ml/dk debi ile su gönderildiğinde stak performansı birbirine çok yakın çıkmıştır. Ancak 500 ml/dk ile gönderildiğinde performansın, özellikle yüksek akım yoğunluklarında daha iyi çıktığı görülmektedir.

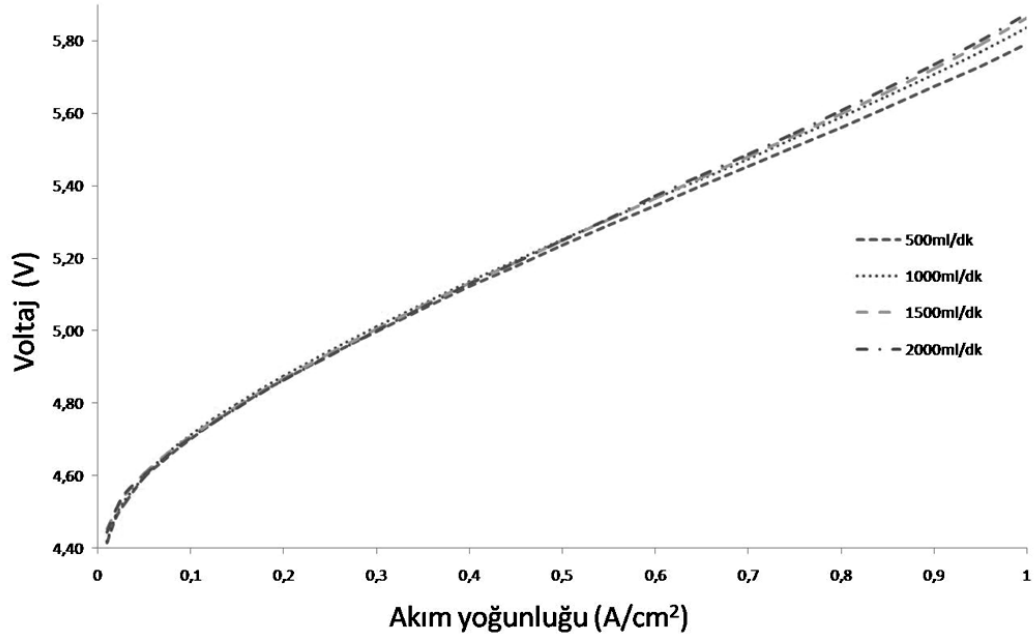
Şekil 5.22’de atmosferik basınçtan 50 bara kadar gerçekleştirilen deney sonuçları görülmektedir. Şekil 5.22’den de görülebileceği gibi basınç artışı, hücre performansını olumsuz etkilemekte, verimi düşürmektedir. Atmosferik basınçta 1 A/cm² akım yoğunluğuna 5,82 Voltta ulaşırken, 50 barda 6,09 Voltta ulaşılmıştır. Buna göre 3 - hücreli stağın verimi atmosferik basınçta % 76 iken 50 bar basınçta % 73’e düşmekte, 50 bar basınç artışı ile performansta % 3’lük bir düşüş görülmektedir. PEM elektrolizörün 0,7 A/cm² çalışma akım yoğunluğunda atmosferik basınç ve 50 bar basınçtaki voltajları sırasıyla 5,46 Volt, 5,63 Volt, verimleri ise % 81 ve % 79 olmaktadır. Buna göre stak, sabit sıcaklık için atmosferik basınçta ilk çalışmaya başladığında % 81 verimle başlarken, 50 bar basınca ulaştığında % 79 verimle çalışacaktır. Görüldüğü gibi basınç farkı 50 bar olsa da düşük akım yoğunluklarında performans kayıpları daha az olmaktadır.



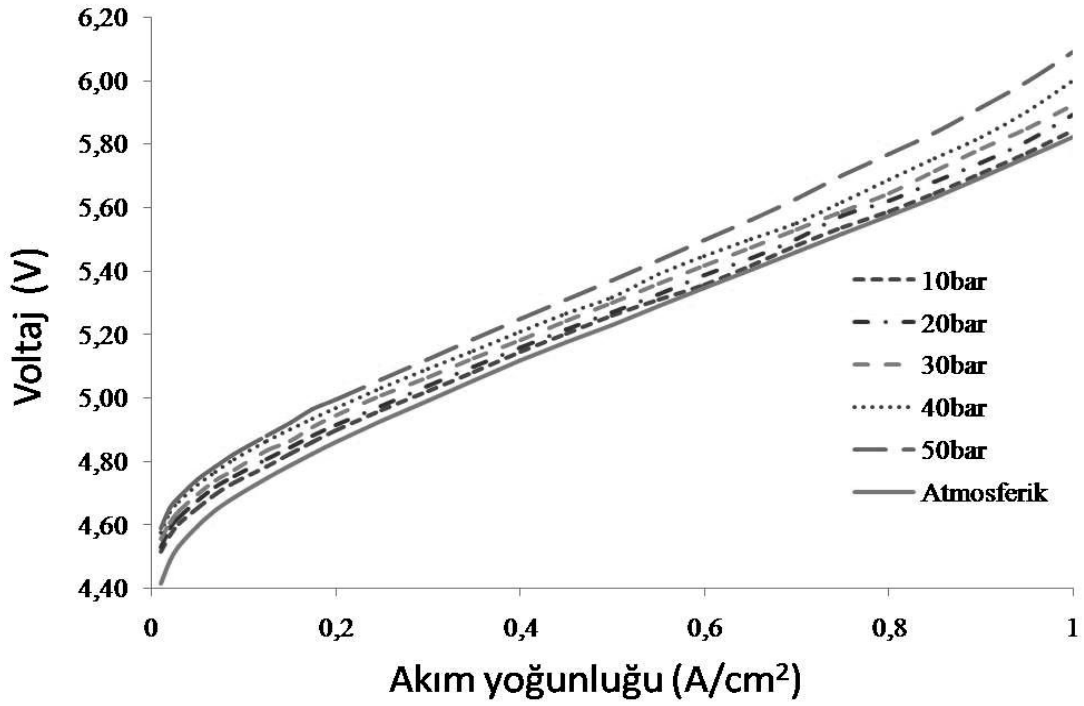
Şekil 5. 19 100 cm² aktif alana sahip 3-hücreli stak performansının sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 5. 20 100 cm² aktif alana sahip 3-hücreli stağın her bir hücresinin 50°C sıcaklıktaki performansı



Şekil 5. 21 100 cm² 3-hücreli stack performansının su debisine bağlı değişimi



Şekil 5. 22 100 cm² 3-hücreli stack performansının basınca bağlı değişimi

BÖLÜM VI. PEM ELEKTROLİZÖRDE İKİ FAZLI AKIŞIN GÖRÜNTÜLENMESİ

Elektrokimyasal bir hücrenin görüntülenebileceği bir çok metot bulunmaktadır. Optik görüntüleme, nükleer magnetik rezonans (NMR) görüntüleme, X-ray ile görüntüleme ve nötron görüntüleme gibi yöntemlerin tamamı yakıt pili alanında kullanılmıştır. Bu metotların avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin NMR hidrojene duyarlılığı nedeniyle etkili bir metot olmasına rağmen klasik yakıt pillerinde kullanılan karbon gibi malzemelerin içini görüntüleyememektedir. Optik görüntüleme metodu hem uzamsal hem de zamansal çözünürlük bakımından avantajlı olsa da klasik yakıt pillerinde kullanılan metal plakaları aşarak hücre içerisinde gerçekleşen olayları gözlemleyememektedir. Optik görüntüleme yapabilmek için sıkıştırma plakası, akım dağıtma plakası gibi hücre elemanlarının şeffaf elemanlar ile değiştirilmesi gerekmektedir. Bu değişim hücre performansına etki etmekte ve gerçek klasik yakıt pillerinin durumu incelenememektedir. X-ray ve nötronlar, yakıt pillerinde kullanılan karbon ve metal malzemelerden geçerek hücrenin iç yapısı ve hücre içerisinde gerçekleşen olaylar konusunda bilgi verebilmektedir. Ancak X-ışınları ve nötronlar farklı malzemelerle farklı etkileşimde bulunmaktadırlar. Yakıt pilleri ve elektrolizörlerde genelde hidrojen kullanıldığı için hidrojen ile etkileşimlerinin yüksek olması beklenmekte buna karşılık metallerle etkileşiminin de mümkün olduğu kadar az olması gerekmektedir. Nötronlar, X-ışınlarına göre hidrojen ile daha fazla etkileşimde bulunmakta, buna karşılık klasik yakıt pillerinde kullanılan metallerle daha az etkileşimde bulunmaktadır. Bu nedenle nötron görüntüleme metodu X-ışınları ile görüntülemeye göre daha avantajlı olmaktadır.

Ayrıca nötron görüntüleme metodunda, 100 cm^2 gibi geniş aktif alana sahip hücrelerin tüm yüzeyi görüntülenebilmektedir. Böylece gerçek hayatta kullanılacak büyüklükteki hücreler, nötron görüntüleme yöntemiyle kolayca incelenebilmektedir.

6.1 Nötron Görüntülemenin Esasları

Nötronlar fisyon çekirdek reaksiyonları sonucu MeV seviyesinde enerjiye sahip olmaktadırlar. Yakıt pillerini inceleyebilmek için nötronların enerjisi, su veya ağır su

gibi ortam malzemeleri aracılığı ile meV seviyesine kadar düşürülmektedir. Yakıt pilleri, iki farklı enerji seviyesine sahip nötronlarla görüntülenebilmektedir. Yüksek enerjiye sahip termal nötronlar ortalama 25 meV enerjiye sahip iken, karyojenik sıvılarla soğutulan soğuk nötronların ortalama enerji seviyesi 3-5 meV civarında olmaktadır. Görüntüleme tekniğinde nötron demeti bir açıklıktan (aperture) hedef üzerine gönderilmektedir. Hedefe ulaşan nötronlar, metal malzemelerden rahatça geçebilirken, su gibi hidrojen zengin bileşikler tarafından tutulmakta veya saçılmaktadır. İncelenen nesneden sonra saçılan veya doğrudan geçen nötronlar bir detektör üzerine düşürülmektedir.

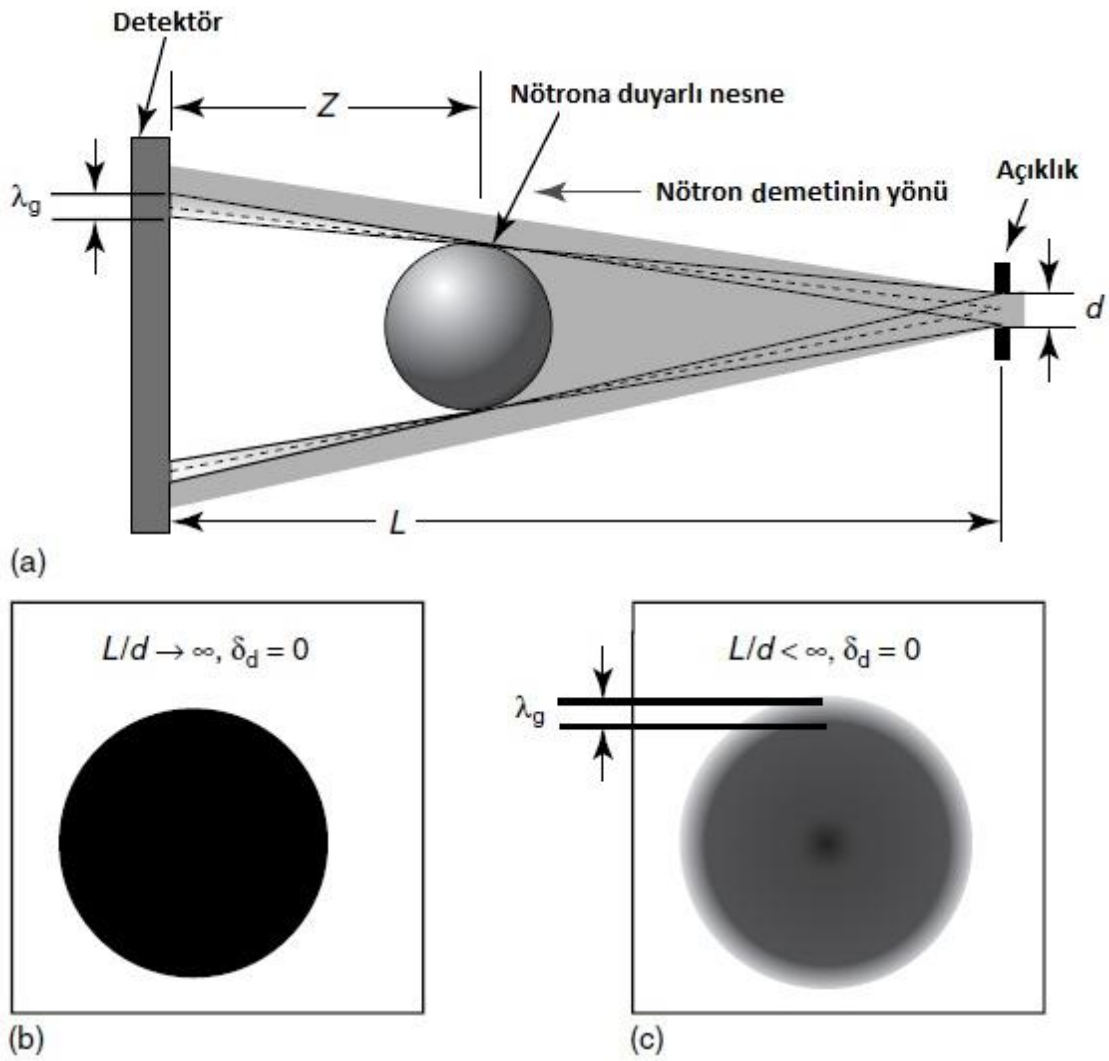
Nötronlar yüksüz parçacıklar olduğundan dolayı doğrudan görüntülenememektedir. Bu yüzden nötron detektörleri kompozit malzemeler olmak zorundadır. Nötron detektörünün ilk bileşeni nötronun yakalandığı, ince nötrona duyarlı bölgeyi oluşturmaktadır. Burada oluşan nükleer reaksiyon sonucu yüksek enerjili parçacıklar oluşmaktadır. Detektörün ikinci bileşeni açığa çıkan bu yüksek enerjili parçacıkları yakalamaktadır. Detektörlerin yakalama verimi uzamsal çözünürlüğü etkilemektedir. Detektörlerde genellikle bir sintilatörü görüntüleyen CCD (charge-coupled device) kamera kullanılmaktadır. Sintilatörden saçılan ışık her yöne yayıldığından, detektörün uzamsal çözünürlüğü yaklaşık olarak sintilatörün kalınlığına eşit olmaktadır.

NIST'teki görüntüleme merkezinde iki farklı detektör sistemi kullanılmaktadır; ZnS sintilartörlerine dope edilmiş ⁶Li detektörleri ve mikro kanallı plakalı (MKP) sintilatöre dope edilmiş ¹⁰B ve Gd sistemi. ZnS detektör sistemi Rutherford'un atom çekirdeğinin yapısını keşfettiği deneylerde kullandığı yaklaşık yüzyıllık teknoloji olmaktadır. Bu detektör sistemindeki sintilatör tarafından yayılan ışınlar, sintilatöre yapışık konumda bulunan amorf silikon detektör tarafından yakalanmaktadır. Detektör amorf yapıya sahip olduğundan radyasyondan olumsuz etkilenmemektedir. Amorf silikon plaka 20 X 25 cm² alana ve 0,127 mm piksel adımına sahip olmakta dolayısıyla uzamsal çözünürlük yaklaşık 0,25 mm eşit olmaktadır. Bu detektör sisteminde 1 Hz gibi nispeten yüksek hızda kayıt yapılabilir.

MKP detektör sistemi farklı bir yapıya sahip olmaktadır. Bu detektör temelde cam tüplerden oluşan birçok kanalcık içermektedir. Kanalcık duvarları nötron yakalayabilen malzemelerden yapılmıştır. MKP detektörün uzamsal çözünürlüğü bu duvarların

yarıçapları ile orantılı olmakta amorf silikon detektöre göre de daha yüksek çözünürlüğe sahip olmaktadır. NIST'teki MKP'nin uzamsal çözünürlüğü yaklaşık 25 μm civarında olmaktadır. MKP detektörünün dezavantajı ise amorf silikon detektöre göre zamansal çözünürlüğünün çok düşük olmasıdır.

Şekil 6.1.a'da nötrona duyarlı cisim üzerine gönderilen nötronların detektöre uzaklık ve farklı açıklıktaki oluşturdukları görüntüler temsili olarak çizilmiştir.



Şekil 6. 1 Nötronların detektör üzerinde bıraktıkları izler, nesnenin nötron duyarlılığına, detektörden uzaklıklarına ve açıklık miktarına bağlı olarak değişmektedir [103]

Nötronların detektör üzerinde oluşturdukları görüntüler, nötronların malzeme ile etkileşme katsayısına bağlı olup, bu katsayı her malzeme için farklı değerler alabilmektedir. Örneğin termal nötronların hidrojen, döteryum ve su ile etkileşme

katsayısı sırasıyla, 82.0×10^{-24} , 1.5×10^{-24} , $37.65 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ olmaktadır. Nötron demetinin, örnek üzerindeki sönümünden yola çıkarak örnek içerisindeki nötrona duyarlı malzeme miktarı (ya da malzeme kalınlığı) Lambert-Beer Kanunu ile belirlenebilmektedir. Lambert-Beer kanununa göre sönümlenme nötron demetindeki nötron yoğunluğuna, malzemenin nötron ile etkileşme katsayısına ve malzemenin kalınlığına bağlı olmakta ve bu bağıntı aşağıdaki gibi verilmektedir [103].

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\Sigma(N \sigma t)} \quad (6.1)$$

Bu bağıntıda I_0 , nötronların nesneye çarpmadan önceki, I , nesneye çarptıktan sonraki şiddetleri, N , nötron yoğunluğunu, t , malzeme kalınlığını, σ , nötron-malzeme etkileşme katsayısını ifade etmektedir.

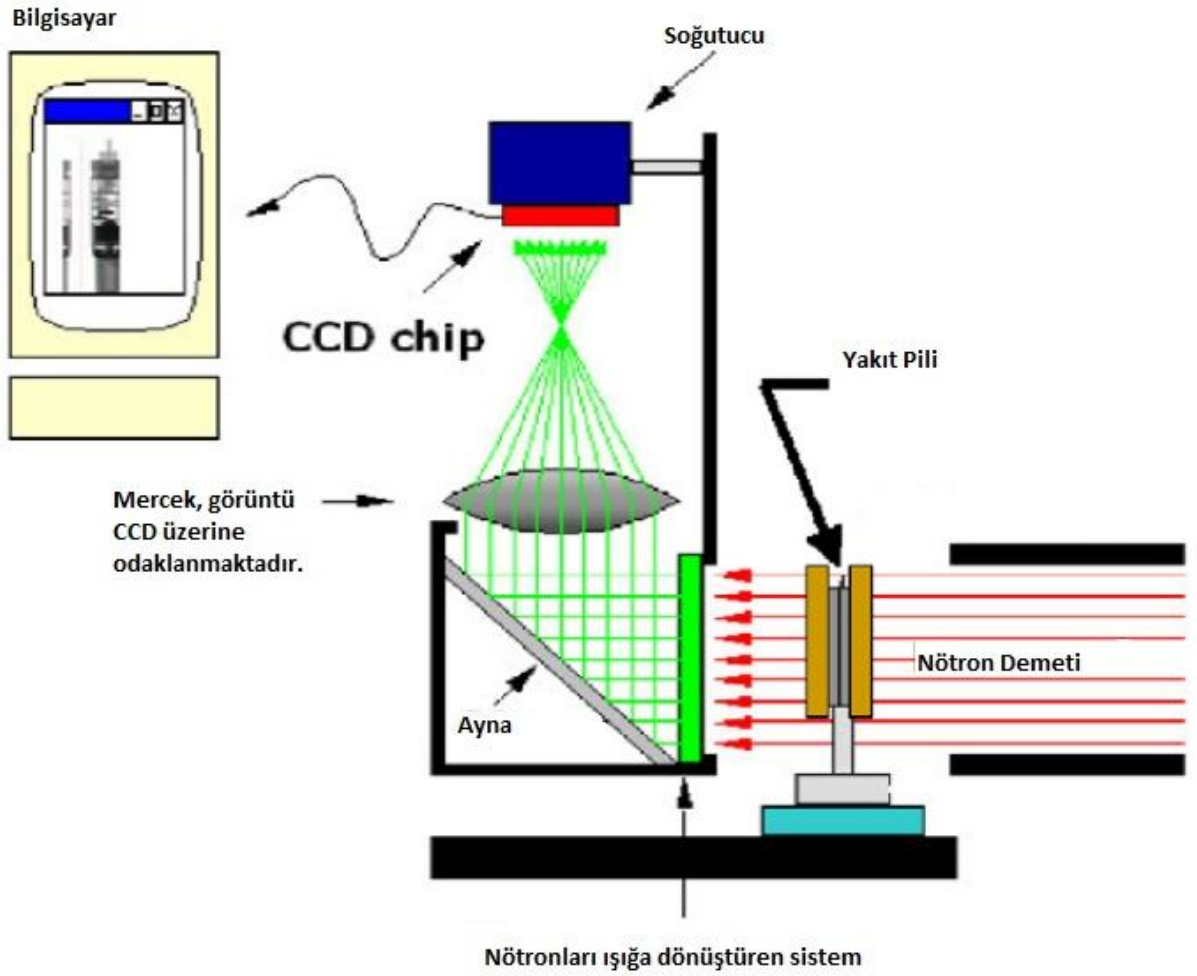
Bir nötron görüntüleme sisteminde, detektör sisteminin çözünürlüğünden kaynaklanan (δ_d) ve geometrik bulanıklık (λ_g) olmak üzere iki temel sebepten dolayı bulanıklık meydana gelmektedir. Geometrik bulanıklık, λ_g , açıklık genişliğine, numunenin detektörden uzaklığına ve detektör ile açıklık arasındaki uzaklığa bağlı olmakta ve aşağıdaki gibi verilmektedir [103].

$$\lambda_g = \frac{z d}{L} \quad (6.2)$$

Elektrokimyasal hücrelerin görüntülenebilmesi için L/d oranının en az 300 olması gerekmekte, 600 ise en ideal oran olmaktadır. Şekil 6.1.b'de L/d oranının çok büyük değerleri ve Şekil 6.1.c'de L/d oranının yeterli büyüklükte olmayan değerleri için detektördeki görüntüleri yer almaktadır. Detektördeki görüntü bir CCD kamera ile kaydedilmektedir. Standart bir CCD kameranın uzamsal çözünürlüğü $250 \mu\text{m}$ civarında olmaktadır. L/d oranını arttırmak için yapılacak L 'nin artırılması veya d 'nin azaltılması işlemi detektöre ulaşan nötron sayısını azaltmakta, bu da görüntünün oluşması için gerekli sürenin artmasına sebep olmakta, zamansal çözünürlüğü düşürmektedir.

Nötron görüntüleme sisteminde oluşan ikinci bulanıklık, kullanılan detektörle alakalı olmaktadır. Genellikle ${}^6\text{Li}$ gibi bir nötron soğurucu malzeme ile yüklenmiş ZnS sintilatör, detektör olarak kullanılmaktadır. Detektöre çarpan nötronlar, burada bir

ışımaya neden olmakta, çıkan ışık Şekil 6.2'deki gibi bir düzenekteki bir ayna yardımıyla CCD çip üzerine düşürülmekte ve böylece sayısal görüntü elde edilmektedir. Toplam görüntü çözünürlüğü $(\lambda_g^2 + \delta_d^2)^{1/2}$ ile hesaplanabilmektedir. $z=10\text{cm}$, $L/d=600$, ve $\delta_d=250\mu\text{m}$ için toplam uzaysal çözünürlük $300\mu\text{m}$ civarında olmaktadır.

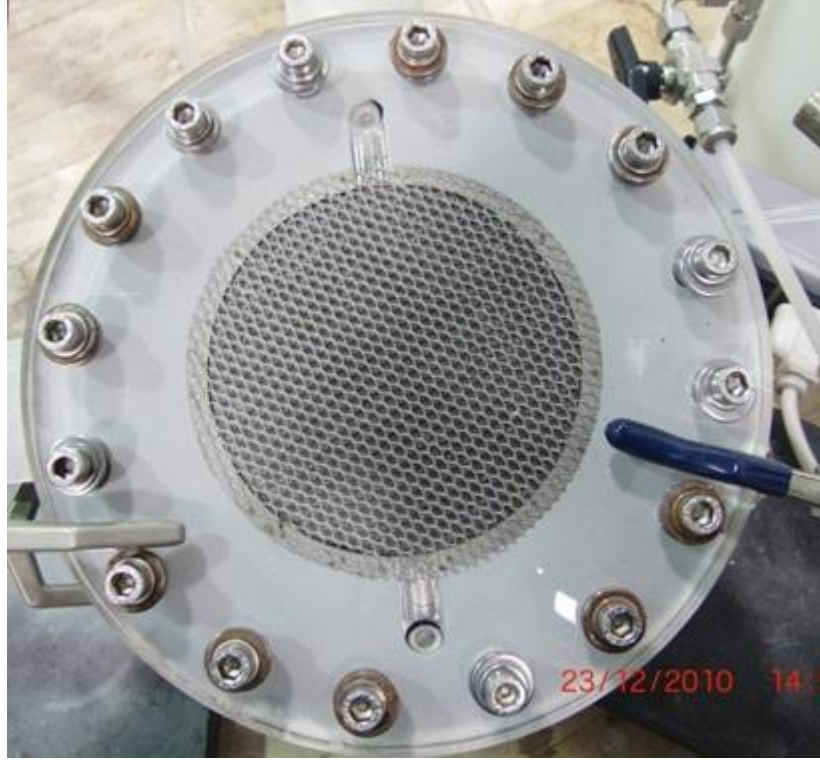


Şekil 6. 2 Nötron görüntüleme sisteminde kullanılan genel bir deneysel düzenek [104]

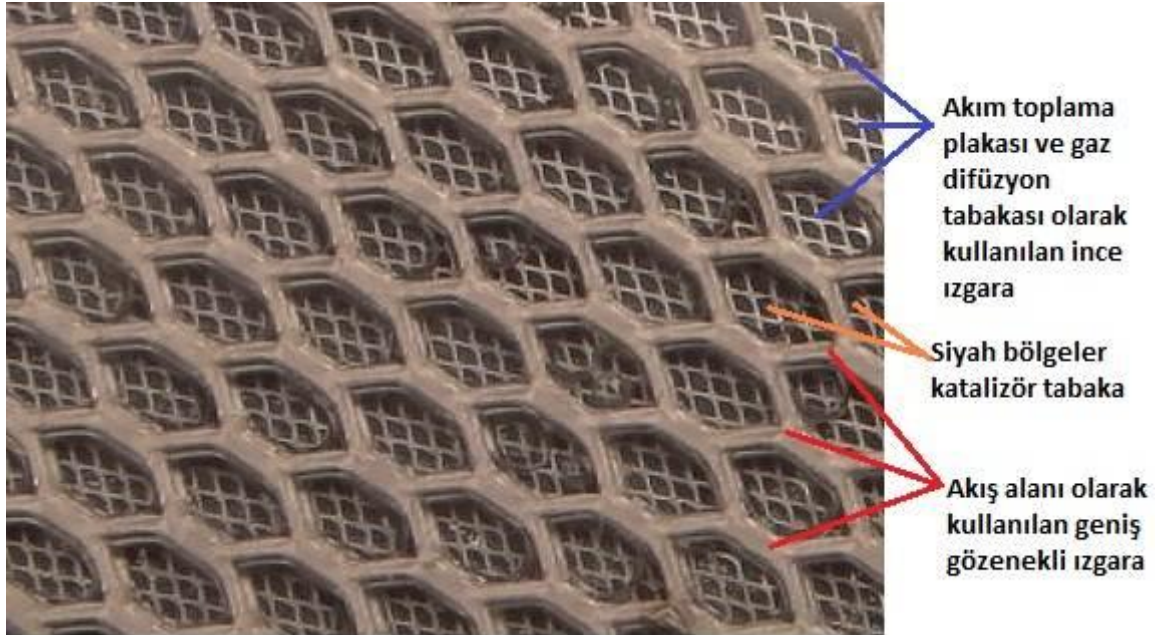
6.2 Nötron Görüntüleme Yöntemine Ön Hazırlık: Optik Görüntüleme

Nötron görüntüleme deneyleri Bölüm III'te açıklandığı gibi ancak dünyada belirli merkezlerde yapılabilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki National Institute of Standards and Technology (NIST) bünyesindeki nükleer reaktörde ve diğer bazı merkezlerde yapılabilmektedir. Nötron görüntüleme metodunun PEM elektrolizörlere ilk defa uygulanacak olması nedeniyle deney esnasında ve deneyin sonuçlarında ne ile karşılaşacağı bilinemediğinden öncelikle optik bir hücre ile görüntüleme yapılmış ve nötron görüntüleme için ön bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

Optik görüntüleme hücresinin sıkıştırma plakaları pleksiglastan imal edilmiş, şeffaf elektrolizör yüksek hızda görüntü alabilen fotoğraf makinesi ile görüntü alınmış ve nötron görüntüleme deneyleri için faydalı olabilecek bir takım sonuçlar elde edilmiştir. Optik görüntüleme için geliştirilen ve imal edilen hücrenin fotoğrafı Şekil 6.3'te verilmiştir. Hücre 72 cm² aktif alana sahip, akış alanı tamamen ızgara grubun oluşturulmuştur. Şekil 6.4'te ızgaraların pozisyonu, görülebilmektedir. Akım toplayıcı ve difüzyon tabakası olarak 50 mikrometre kalınlığa sahip ince titanyum ızgara kullanılmış, akış alanı olarak da üst üste 4 kat geniş gözenekli kalın ızgara kullanılmıştır. Bu ızgaraların gözenekleri üst üste gelecek şekilde ayarlanmıştır. Böylece makro çekimlerle hücre içi katalizör tabakaya kadar görüntülenebilmektedir. Anot ve katot akış alanı birbirinin aynısı olacak şekilde dizayn edilmiştir. Anotta birisi su girişi, diğeri su ve oksijen çıkışı olacak şekilde iki manifold, katotta ise hidrojenin rahatça tahliyesi için iki çıkış manifoldu imal edilmiştir.



Şekil 6. 3 Optik görüntüleme yapılan şeffaf PEM elektrolizör hücresi



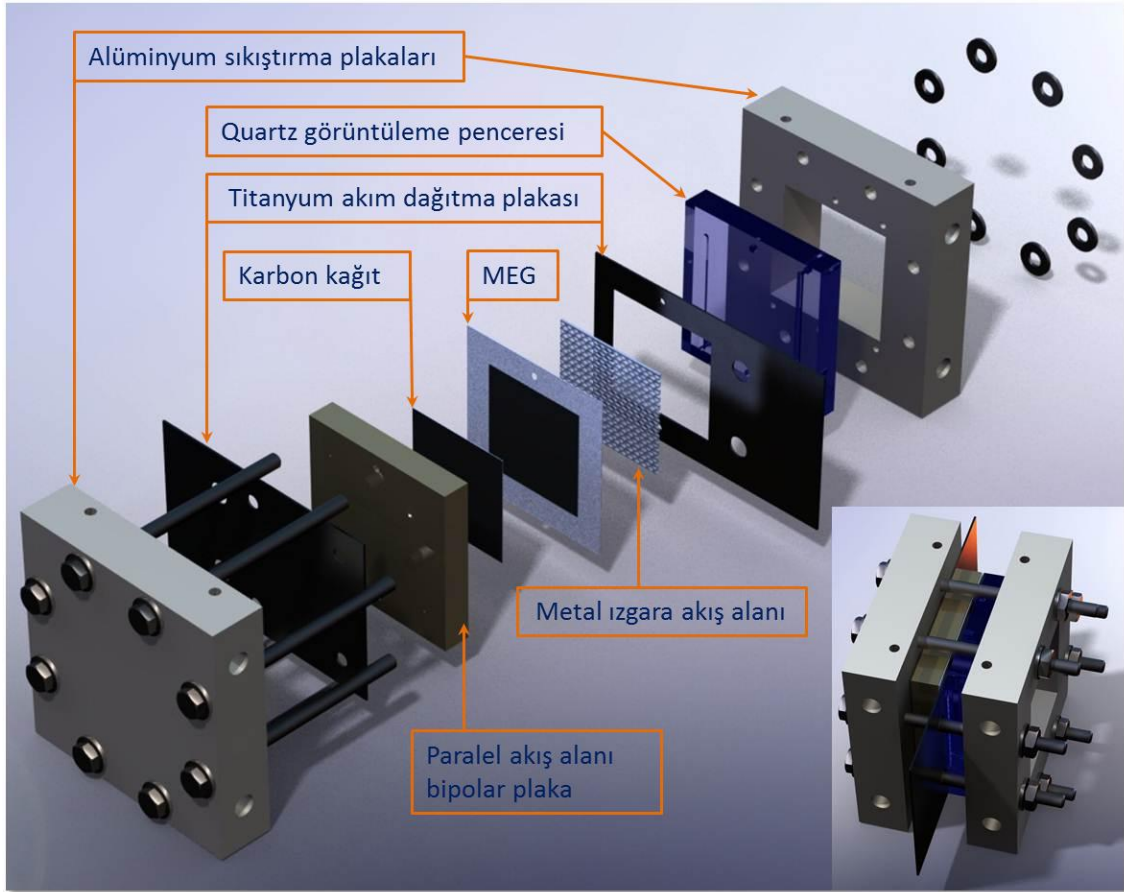
Şekil 6. 4 Hücrede akış alanı olarak kullanılan ızgara grubunun dizaynı

6.3 Nötron görüntüleme için dizayn edilen hücre

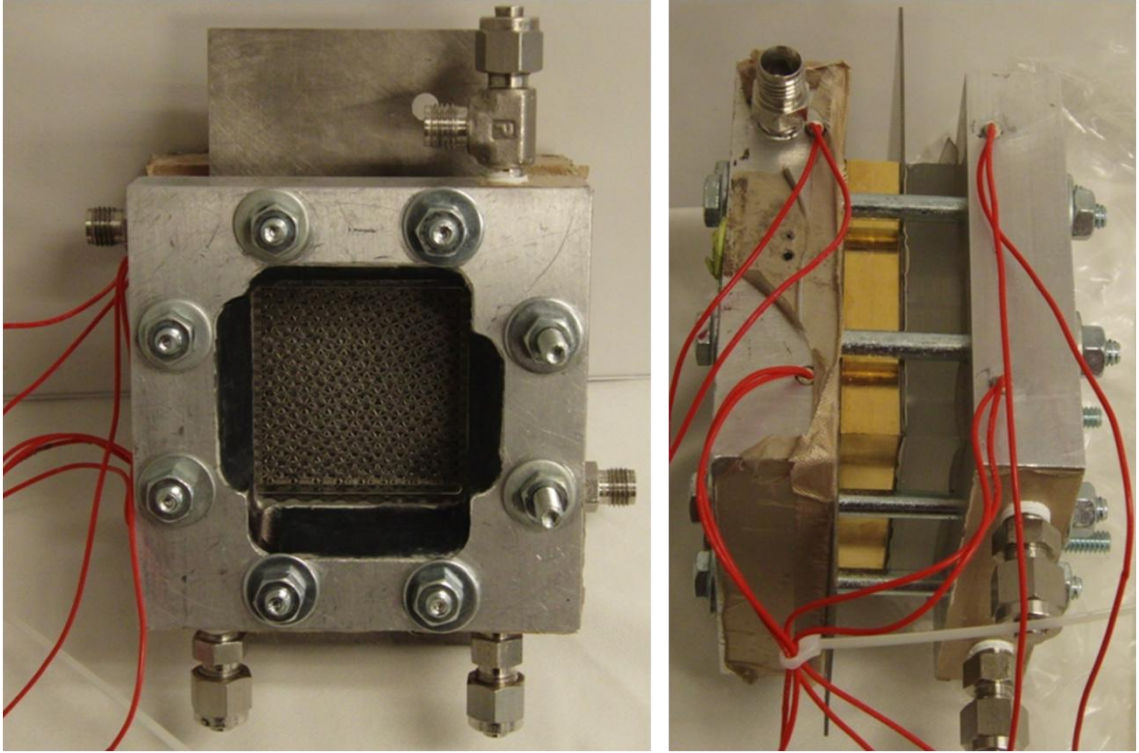
PEM yakıt pillerinde genellikle yakıtın kısmi basıncının akış alanı boyunca sabit tutulabilmesi için köşeli dizaynla birlikte kanallarla işlenmiş akış alanı kullanılmaktadır. Köşeli aktif alanın imalat kolaylığı ve değerli metallere imal edilmiş katalizörlerin uygun miktarda kullanım gibi avantajları da bulunmaktadır. Ancak ticari PEM elektrolizörlerde genellikle yuvarlak dizayn daha ön plana çıkmaktadır. Literatürde hem köşeli dizaynlara hem de yuvarlak dizaynlara rastlamak mümkün olmaktadır. Nötron görüntüleme yönteminde imalat kolaylığı ve daha yüksek uzamsal çözünürlük elde edebilmek için köşeli dizayn kullanılmıştır.

Nötron görüntüleme yönteminin uygulandığı hücre, 5 cm X 5 cm aktif alana sahip MEG ile montajı yapılmıştır. Şekil 6.5'te imalattan önce dizayn edilen hücrenin ana elemanlarının CAD çizimi görülmektedir. Şekil 6.6'da hücrenin imal edilmiş ve deneye hazır hali verilmiştir. Sıkıştırma plakaları 25,4 mm kalınlığındaki alüminyum 6061 plakalardan imal edilmiştir. Anot sıkıştırma plakası üzerinde 53,3 mm X 57,1 mm boyutlarında görüntüleme penceresi açılmıştır. Kattota alüminyum plaka üzerine 0,8 mm genişliğinde paralel kanallar açılmış ve plaka altın ile kaplanmıştır. Anotta ve katotta akım, titanyum akım dağıtma plakaları ile dağıtılmıştır. Bu hücrenin anodunda titanyum ızgaralardan akış alanı kullanılmıştır. Gaz kabarcıklarının oluşumlarının katalizör tabakadan itibaren görüntülenebilmesi için konvansiyonel gaz difüzyon tabakası yerine ince titanyum ızgara kullanılmıştır. Bu hücrede Ion Power firmasından alınan elektrolizör için üretilmiş HYDRion serisi membran elektrot grubu kullanılmıştır. Anot ile katot bölgesindeki suyun birbirine karıştırılmaması için katotta kullanılan paralel akış alanı Şekil 6.7'de verilmiştir. Ayrıca nötron görüntüleme deneyleri esnasında katotta su birikmemesi ve sonuçları olumsuz etkilememesi için katot bölgesi yüksek debide hidrojen gazı ile süpürülmüştür. Hücrenin anot sıkıştırma plakası biri alüminyumdan diğeri quartz camdan iki parçadan oluşmaktadır. Quartz camdan hücrenin anot tarafındaki akış optik olarak görüntülenmiştir. Konvansiyonel görüntüleme hücrelerinde kullanılan polikarbonat veya normal camdan imal edilmiş görüntüleme plakaları, yüksek miktarda bor içerdiğinden dolayı nötron görüntüleme deneylerinde kullanılamamaktadır. Bor nötronlarla en çok etkileşen elementler arasında yer almakta ve alınan görüntüdeki sinyal/parazit oranını düşürmektedir.

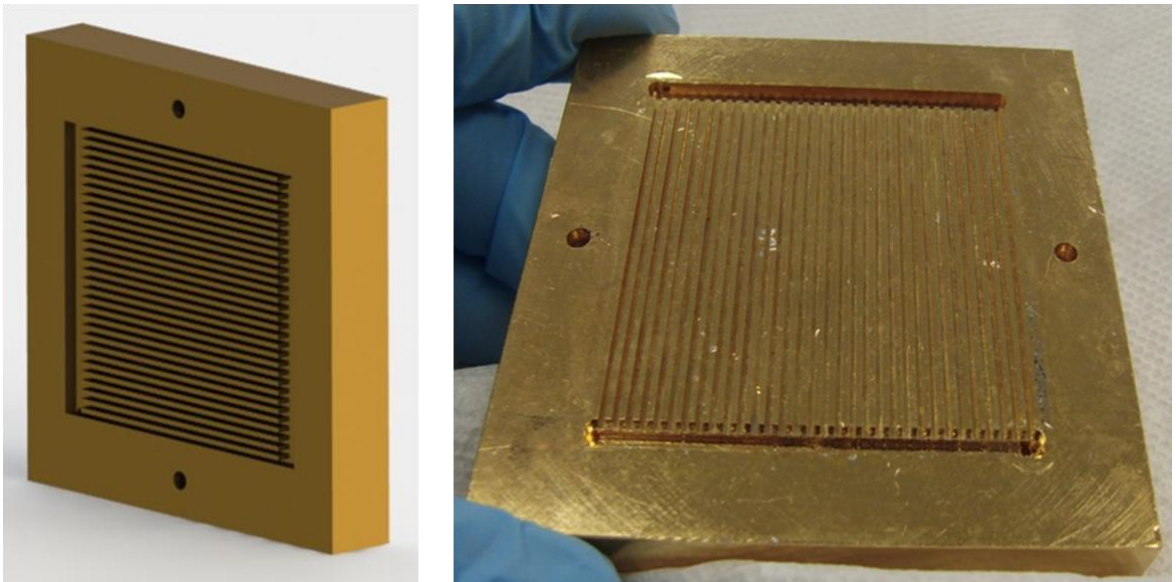
Nötron görüntüleme merkezinde kurulan deneysel bir düzenek ile nötron ve optik görüntüleme eş zamanlı olarak yapılmıştır. Optik görüntülemeden elde edilen görüntüler ile nötron görüntülemeden alınan görüntüler karşılaştırılarak daha açıklayıcı sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.5 25 cm² Köşeli dizayn için tasarlanan hücre ve elemanları



Şekil 6. 6 Nötron görüntüleme için kullanılan 25 cm² köşeli dizaynın montajlanmış hali

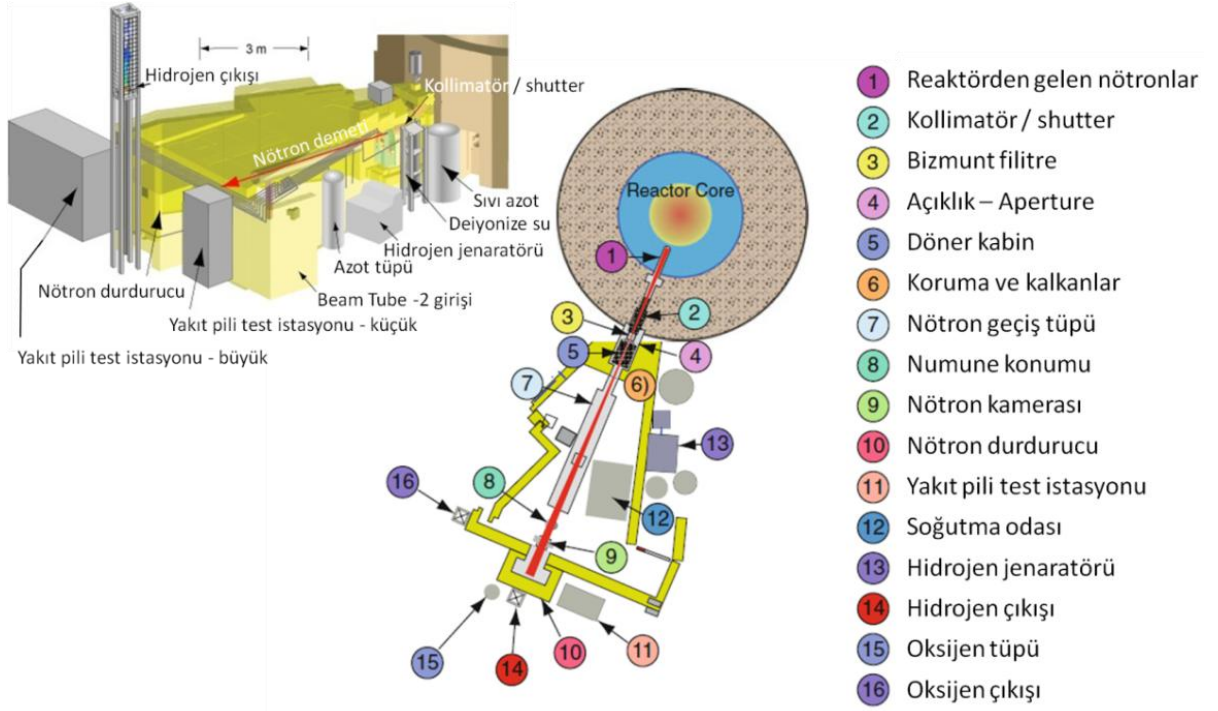


Şekil 6. 7 Köşeli dizaynın katodunda kullanılan paralel kanallardan oluşan akış alanı

6.4 Nötron Görüntüleme Deneysel Düzeneği

6.4.1 Deney merkezi: Beam Tube - 2

Hücre National Institute of Standards and Technology'de (NIST) bulunan nötron görüntüleme için tasarlanmış "Beam Tube-2"de gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.8'de nötron görüntüleme deneylerinin yapıldığı NIST'teki Beam Tube-2 test odasının şematik resimleri görülmektedir. Beam Tube-2 özellikle yakıt pilleri ve alkali piller için ayrılmış ve dizayn edilmiştir. Reaktör çekirdeğinden gelen nötronlar 14 cm çapındaki açıklıktan geçmekte, 2 numaralı bölümde paralelleştirildikten sonra hızlı nötronlar ve gamma ışınları Bizmut filtre tarafından tutulmaktadır. Beam Tube -2'ye gelen nötronlar, 6 numaralı bölüm kapatılarak durdurulmakta ve kısa süreli değişiklikler yapılabilmektedir. Hidrojen, oksijen ve azot tüpleri test odasının dışında bulunmaktadır. Deneyler için gerekli gaz debileri, sıcaklıkları ve termo-eleman ayarları test odası dışındaki yakıt pili test istasyonundan yapılabilmektedir. Deney düzeneği hazırlandıktan sonra nötronların geçişini engelleyen kalkan test odasının dışındaki kontrol panelinden verilen talimatla kaldırılarak nötronların numune üzerine gelmesi sağlanmaktadır. Yakıt pili test istasyonundan gerekli sıcaklık ve gaz debi ayarları yapılmakta, yine dışarıdaki bilgisayardan kamera ayarları yapılarak görüntü alımına başlanmakta ve en son olarak güç kaynağından enerji verilerek elektroliz reaksiyonu başlatılmaktadır.



Şekil 6. 8 NIST'teki deneyin yapıldığı Beam Tube-2 test merkezi [105]

6.4.2 Eş zamanlı optik ve nötron görüntüleme deney düzeneği

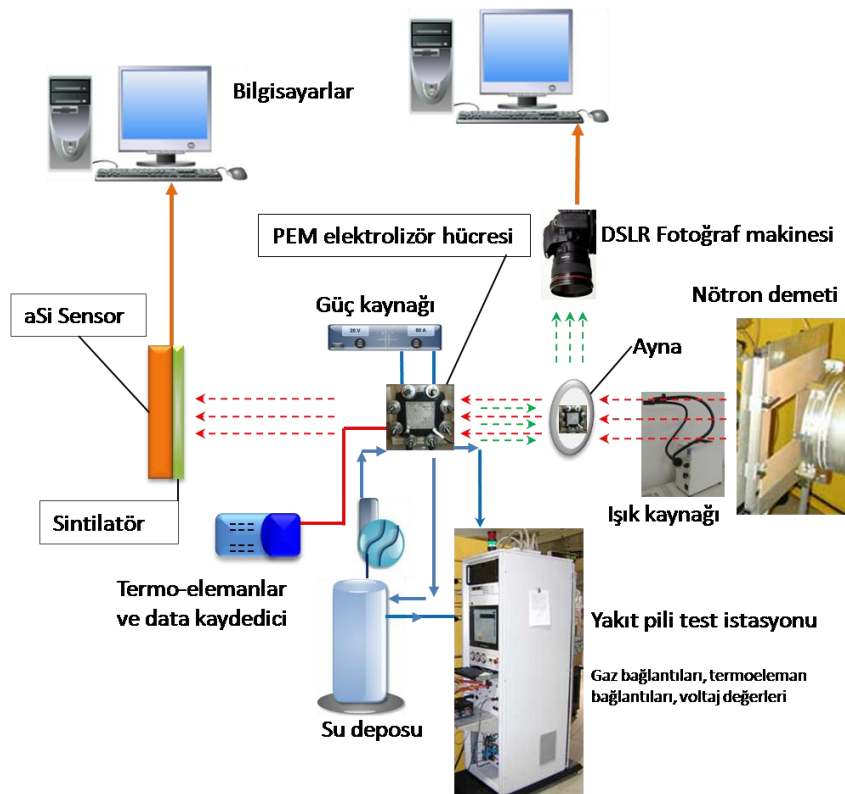
25 cm² köşeli dizaynda hem optik hem de nötron görüntüleme deneyleri eş zamanlı yapılmıştır. Deneylerin yapıldığı düzeneğin şeması Şekil 6.9'da verilmiştir. Beam Tube 2'deki deney seti yakıt pilleri ve alkali piller için geliştirilmiş olduğu için bazı değişiklikler ve eklemeler yapılması gerekmiştir. Beam Tube-2'nin içerisinde çekilmiş deney düzeneği fotoğrafı Şekil 6.10'da verilmiştir. Deneyde kullanılan cihazların bazıları, deney devam ederken müdahale edilebilmesi ve kontrol için test odasının dışında tutulmuştur.

Hücre nötron kaynağının önüne optik tablanın üzerine yerleştirilmektedir. Görüntüdeki parazitlerin azaltılması amacıyla hücre, detektöre mümkün olduğunca yakın yerleştirilmektedir. Hücre üzerinden geçen nötronlar sintilatörde ışığa dönüşmekte ve amorf silikon detektör tarafından yakalanarak bilgisayar ortamına aktarılmaktadır. Hücreye su deiyonize su tankından peristaltik pompa (Fisher Scientific) ile verilmiştir. Anot çıkış manifoldundan alınan oksijen ve kullanılmayan su anot çıkış manifoldundan tekrar su tankına verilirken oksijen su tankından yakıt pili test istasyonuna, oradan da

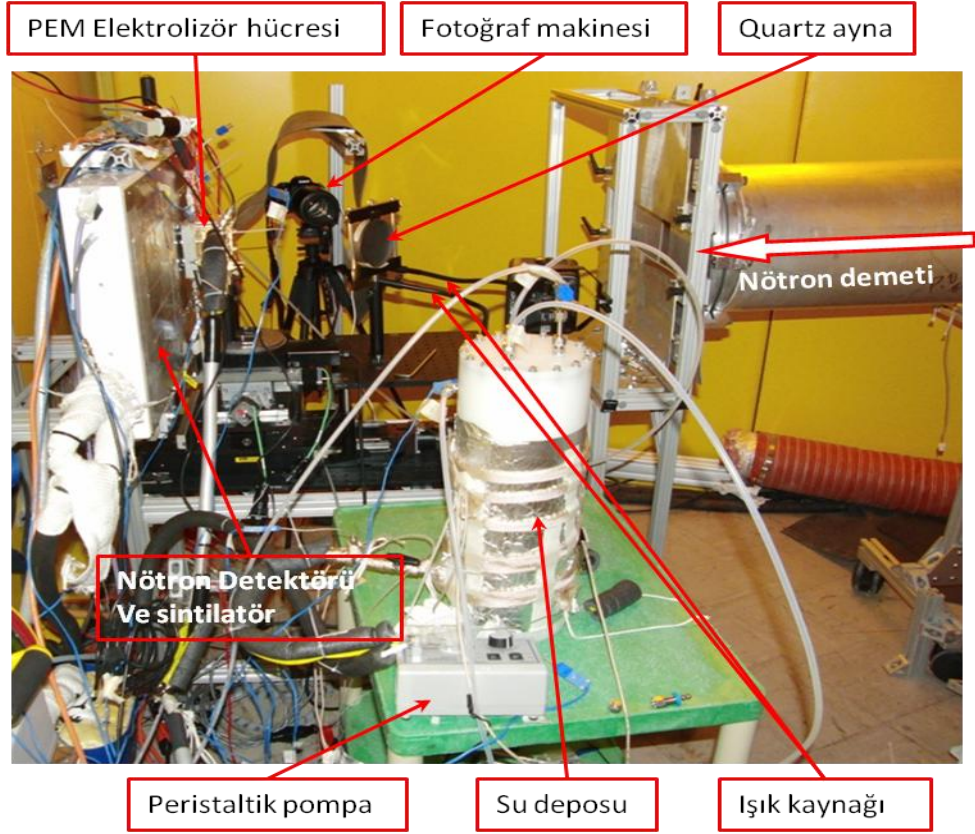
oksijen tahliyesinden atmosfere verilmektedir. Katottan üretilen hidrojen ve membran üzerinden geçen su test istasyonuna verilmiştir. Elektroliz için gerekli enerji Sorenson DCSB-125E marka güç kaynağı ile sağlanmıştır. Sıcaklık kontrolü test istasyonundan gelen termo-elemanlar ve borulara bağlı ısıtıcılar ile sağlanmıştır.

Deneysel düzenekteki optik görüntüleme sistemi, 150 W Volpi intralux 5100 marka soğuk ışık kaynağı, 18 MP DSLR Canon Rebel T2i marka fotoğraf makinesi ile birlikte Canon marka EF1800mm f/3.5L telefoto makro mercek kullanılmıştır. Fotoğraf makinesi nötron demeti yoluna yerleştirilemeyeceğinden hücre görüntüsü quartz ayna ile fotoğraf makinesine düşürülmüştür. Fotoğraf makinesinde kapak kapatma hızı ve açıklığı sırası ile 1/250s ve f/6,3'e ayarlanırken, pozlama ISO-100'de tutulmuştur. Optik kamera odaklaması, çekim hız vb. diğer ayarlar test odasının dışındaki bir bilgisayardan yapılmıştır. Optik sistemin uzamsal çözünürlüğü 15 mikron olarak hesaplanmıştır. Çözünürlük yüksek olduğundan her 3 saniyede bir görüntü alınabilmektedir.

Deneylerde su, hücrenin anoduna 2 farklı debide (175 ml/dk ve 300 ml/dk) ayarlanabilir peristaltik pompa ile verilmiştir. Katot ise 1000 ml/dk debideki azot ile süpürülmüştür.



Şekil 6.9 Eş zamanlı nötron ve optik görüntülemenin yapıldığı deneysel düzenek



Şekil 6.10 Nötron görüntüleme test odasının fotoğrafı

25 cm² karesel hücre ile 0,1 ve 0,4 A/cm² olmak üzere 2 farklı akım yoğunluğunda ve 25 ve 40° C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta deneyler tekrarlanmıştır.

Bir deneyden sonra diğer deneye geçişte katot 1000 ml/dk debide kuru azot gazı ile 30 ila 60 dakika arasında süpürülerek tamamen kuru olduğundan emin olunmuştur.

6.4.3 Nötron datasının analiz edilmesi

Nötron kaynağından gelen nötronların numune üzerinden geçmesi ile elde edilen data Lambert-Beer kanunu kullanılarak analiz edilmektedir. Lambert-Beer kanunu aşağıdaki eşitlikteki gibi de yazılabilmektedir.

$$I = I_0 \exp(-\sum_i \mu_i t_i) \quad (6.3)$$

Bu eşitlikte I sintilatöre gelen nötron demeti akısını, I_o , herhangi bir şey ile karşılaşmamış nötron demeti akısını ifade etmektedir. Eşitlikteki exponansiyel ifade nötronların karşılaştığı her i maddesi için saçılmayı ifade etmektedir. μ , etkileşme uzunluğu, t ise maddenin kalınlığını temsil etmektedir. PEM elektrolizör hücresinin kuru haldeki ve çalışır durumdaki görüntülerinin oranı exponansiyel ifadelerin birbirinden çıkarılması anlamına gelmekte, yani hücredeki su değişimini vermektedir. Nötron dadasının analiz edilmesi aşağıdaki basamakların gerçekleştirilmesi ile elde edilmektedir;

- 1) Hücrenin kuru haldeki 30 dakika boyunca nötron dadası toplanır ve bu dadasının ortalaması alınır.
- 2) Hücrenin istenen çalışma şartlarındaki nötron dadası alınır.
- 3) Signal/parazit oranını arttırmak için gerektiği kadar nötron dadasının ortalaması alınır.
- 4) Su dışındaki nötron demetinin önünde bulunan diğer elemanların görüntülerini çıkarmak için çalışır durumda alınan görüntüler hücre kuru iken alınan görüntülere aşağıdaki eşitliğe göre bölünür.

$$\frac{I}{I_{kuru\ hücre}} = \exp(-\mu_{su} t_{su}) \quad (6.4)$$

Böylece orijinal görüntü ile kuru hücre görüntü arasındaki fark elde edilir.

- 5) Denklem 6.4'ten elde edilen sonucun doğal logaritması alınarak $\mu_{su} t_{su}$ çarpımının sonucu elde edilir.

$$D = -\ln\left(\frac{I}{I_{kuru\ hücre}}\right) = \mu_{su} t_{su} \quad (6.5)$$

- 6) Denklem 6.5'ten elde edilen sonuç suyun etkileşme katsayısına bölünerek bölgesel su kalınlığı hesaplanır.

$$t_{su} = \frac{D}{\mu_{su}} = -\frac{\ln\left(\frac{I}{I_{kuru\ hücre}}\right)}{\mu_{su}} \quad (6.6)$$

- 7) Görülebilir sonuçların elde edilebilmesi için hesaplanan su kalınlıkları renklendirilerek aktif alan boyunca veya bazı önemli bölgelerdeki su-gaz dağılımının renkli resmi elde edilir.

6.5 Ön-Deneysel Sonuçlar

Nötron görüntüleme deneylerinde kullanılacak hücrenin özelliklerinin belirlenmesi ve deneysel şartların belirlenmesi amacıyla öncelikle hızlı çekim yapabilen kamera ve şeffaf hücre ile görüntüler alınmış ve bazı bilimsel sonuçlara ulaşılmıştır.

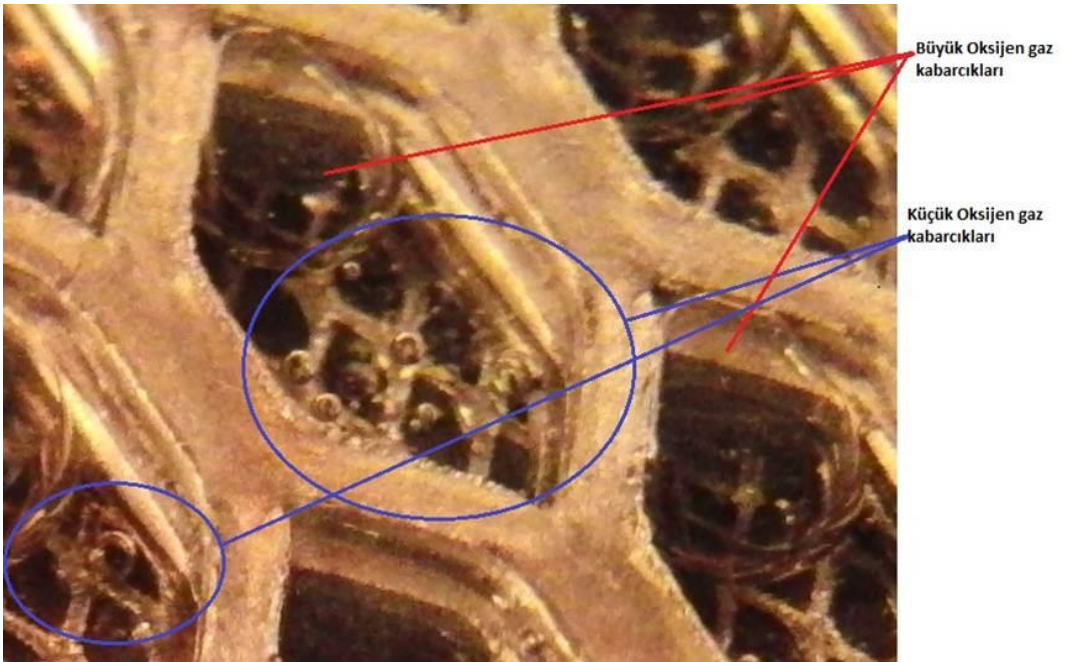
Dizayn ve imal edilen şeffaf hücre ile $0,1 \text{ A/cm}^2$ gibi düşük akım yoğunluğunda ve düşük su debisinde görüntüleme yapılarak gaz kabarcıklarının nasıl oluştuğu incelenmiştir. Hücreye potansiyel uygulanması ile hücrede elektroliz reaksiyonu başlamakta, reaksiyon sonucu oluşan gaz kabarcıkları Şekil 6.11'den de görülebileceği gibi öncelikle küçük kabarcıklar halinde açığa çıkmakta ardından birleşerek büyük gaz kabarcıklarını meydana getirmektedirler. Büyük gaz kabarcıkları akış alanı dizaynı nedeniyle genellikle büyük ızgara gözeneklerine takıldığı görülmüştür. Hücreye voltaj uygulanmasından itibaren 23 saniye sonrasına kadar hücrede kabarcık oluşumları ve iki fazlı akış değişkenlik arz ederken, 23 saniyeden sonra ise aktif alan boyunca iki fazlı akış kararlı yapı sergilemektedir (Şekil 6.12). Gaz çıkışları öncelikle küçük kabarcıklar halinde kenar bölgelerinde başlamakta, ardından orta bölgelerde de gaz çıkışlarının meydana geldiği görülmektedir. Optik görüntüleme yapılabilmesi için hücre sıkıştırma plakaları pleksiglastan imal edilmiştir. Hücrenin montajı esnasında pleksiglas sıkıştırma plakalarının eğildiği ve bu yüzden de hücrenin ortalarında katalizör tabakaya yeterince basınç uygulayamadığı ve hücrenin orta bölgelerinde kontak direncinin hücre kenarlarına göre daha fazla olduğu düşünülmektedir. Ayrıca hücreye akım dairesel hücre çerçevesinden verildiğinden bu çerçeveye yakın yerlerde reaksiyon daha önce başladığı görülmektedir.

Akım dağıtma plakası olarak görev yapan ve ızgara gruplarının içine girdiği titanyum plaka ile ızgara grubu arasında montaj yapılabilmesi amacıyla boşluk bırakılmıştır. Hücreye verilen su genellikle bu ince kanalları takip etmekte ve hücreden dışarıya çıkmaktadır. Bununla birlikte, orta bölgelerde de büyük kabarcıkların giriş manifoldundan başlayarak birbirlerini iterek çıkış manifoldundaki bir veya bir kaç kabarcık hücre dışına alınmaktadır.

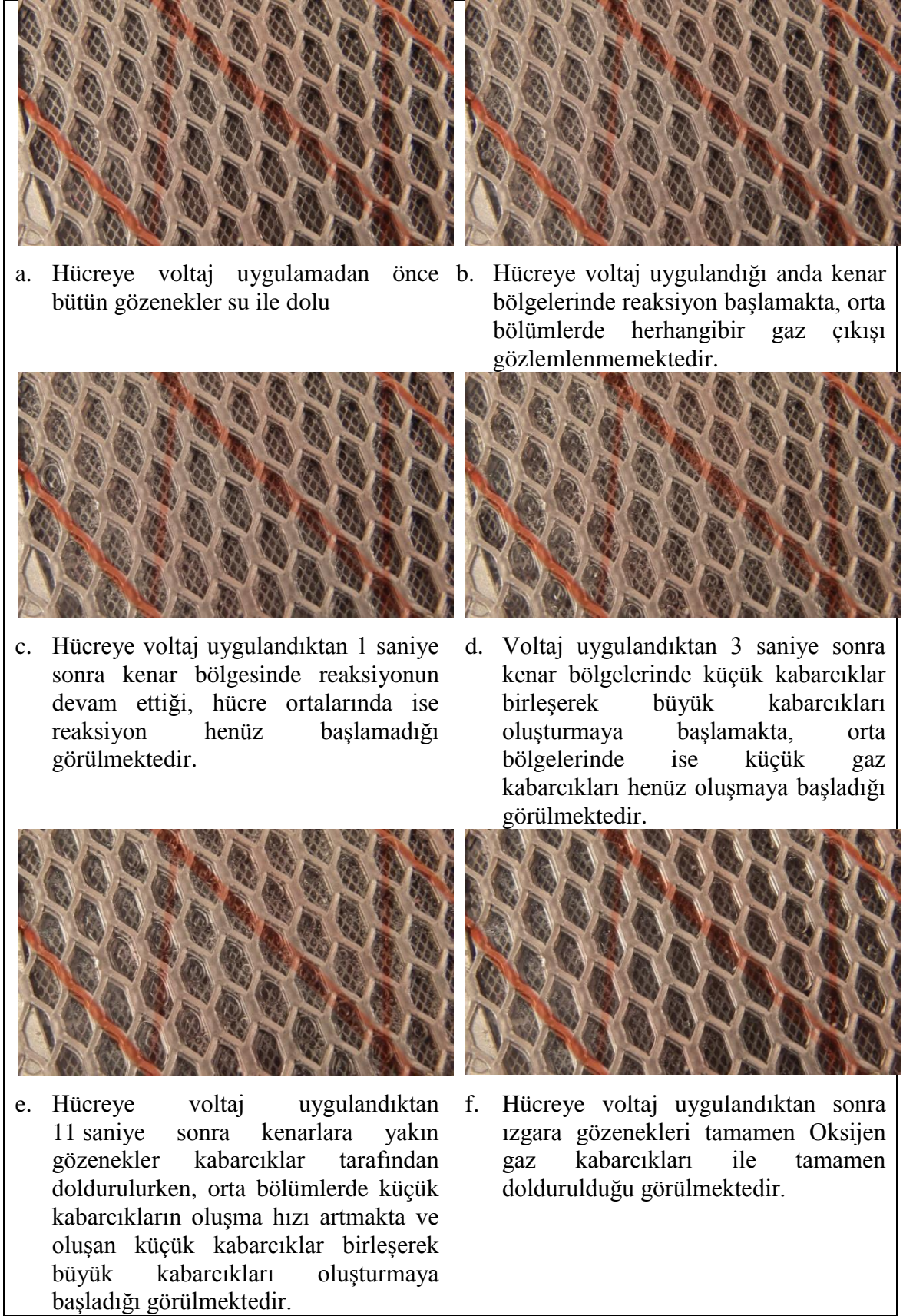
PEM elektrolizör hücresinin yüksek çözünürlüklü kamera yardımıyla incelenmesi sonucu, hücredeki iki fazlı akışın 23 saniyede kararlı bir hal aldığı, bu zaman içerisinde

hücredeki iki fazlı akışın değişkenlik gösterdiği, ancak bu zamandan sonra hücrenin akış alanını oluşturan ızgara gözeneklerinin oksijen gazı tarafından doldurulduğu gözlemlenmiştir. Hücreye voltaj uygulandıktan 23 saniye sonra iki fazlı akışın periyodik olarak devam ettiği görülmüştür. Elektroliz reaksiyonu sonucu oluşan gaz kabarcıkları, pompalanan suyun da etkisiyle yerinden ayrılarak bir sonraki gözeneğe geçmektedir. Yüksek su debilerinde yapılan deneylerde gaz kabarcıklarının, su debisinin etkisiyle daha etkin bir şekilde hücre dışına uzaklaştırıldıkları, ancak yüksek su debilerinde bile bazı gözeneklerin gaz kabarcıkları tarafından kaplandıkları görülmüştür. Yüksek su debisinde, suyun ve gaz kabarcıklarının belirli yollar takip ettikleri Şekil 6.13'ten de görülebilmektedir.

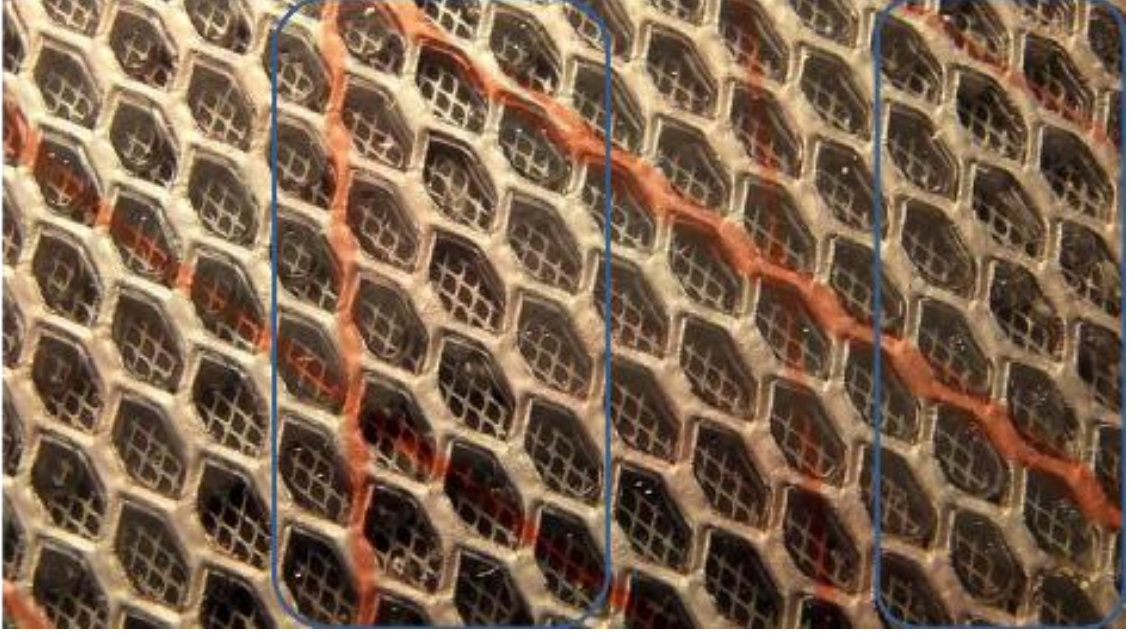
Titanyum ızgaraların gözeneklerinin çakışacak şekilde üst üste konması ile elde edilen akış alanında gaz kabarcıklarının takıldığı ve gaz kabarcıklarının oluşumunun incelenmesine ve iki fazlı akışın net bir şekilde görüntülenmesine engel olduğu görülmüştür. Bu nedenle titanyum ızgaraların farklı bir dizayn ile birleştirilerek akış alanı oluşturulmasına karar verilmiştir. Ayrıca yapılan optik görüntüleme ön çalışması ile nötron görüntülemenin yapılacağı çalışma şartları belirlenmiştir.



Şekil 6.11 PEM elektrolizörde açığa çıkan küçük ve onların birleşmesi ile oluşan büyük oksijen gaz kabarcıkları



Şekil 6. 12 Hücreye voltaj uygulandıktan 23 saniye sonrasına kadar iki fazlı akışın dağılımı

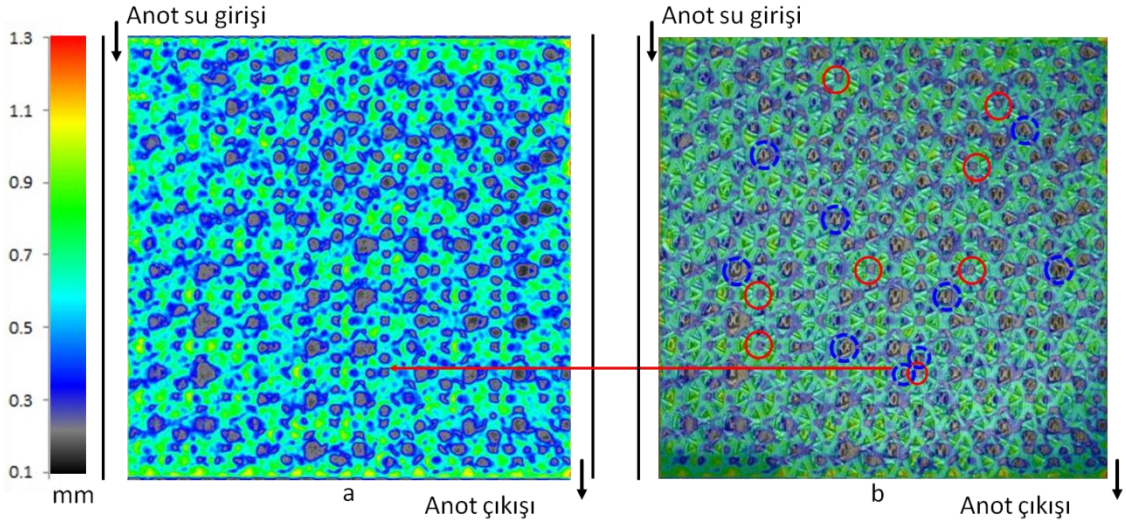


Şekil 6.13 Yüksek su debilerinde oksijen gazının tahliyesinde, gaz kabarcıklarının bir kaç etkin takip ettikleri yollar

6.6 Deneysel Sonuçlar

6.6.1 Optik görüntüler yardımıyla nötron datasının analizi

Nötron görüntüleme tekniğinin PEM elektrolizöre ilk defa uygulanacak olması ve çok katlı metal ızgaralardan oluşan karmaşık bir akış alanından alınan nötron datasının doğru olarak yorumlanabilmesi için eş zamanlı olarak optik sistem ile de görüntü alınmıştır. Şekil 6.14.a'da 25 cm² hücreye ait nötron verisinin analiz sonucu elde edilen su kalınlık dağılımını gösteren resim verilmiştir. Bu resimde sinyal/parazit oranını yükseltmek için 25 dakika boyunca alınan görüntüler birleştirilerek tek bir ortalama resim olarak kaydedilmiştir. Şeklin yan tarafındaki skalada farklı su kalınlıklarına karşılık gelen renkler verilmiştir. Buna göre siyah renkte hiç su bulunmazken kırmızıya doğru gidildikçe su kalınlığı artmaktadır.



Şekil 6.14 Optik görüntüler yardımıyla nötron verisinin analizi. a) nötron verisinden elde edilen su kalınlık dağılımı b) nötron datası ile optik görüntünün çakıştırılması ile elde edilen görüntü

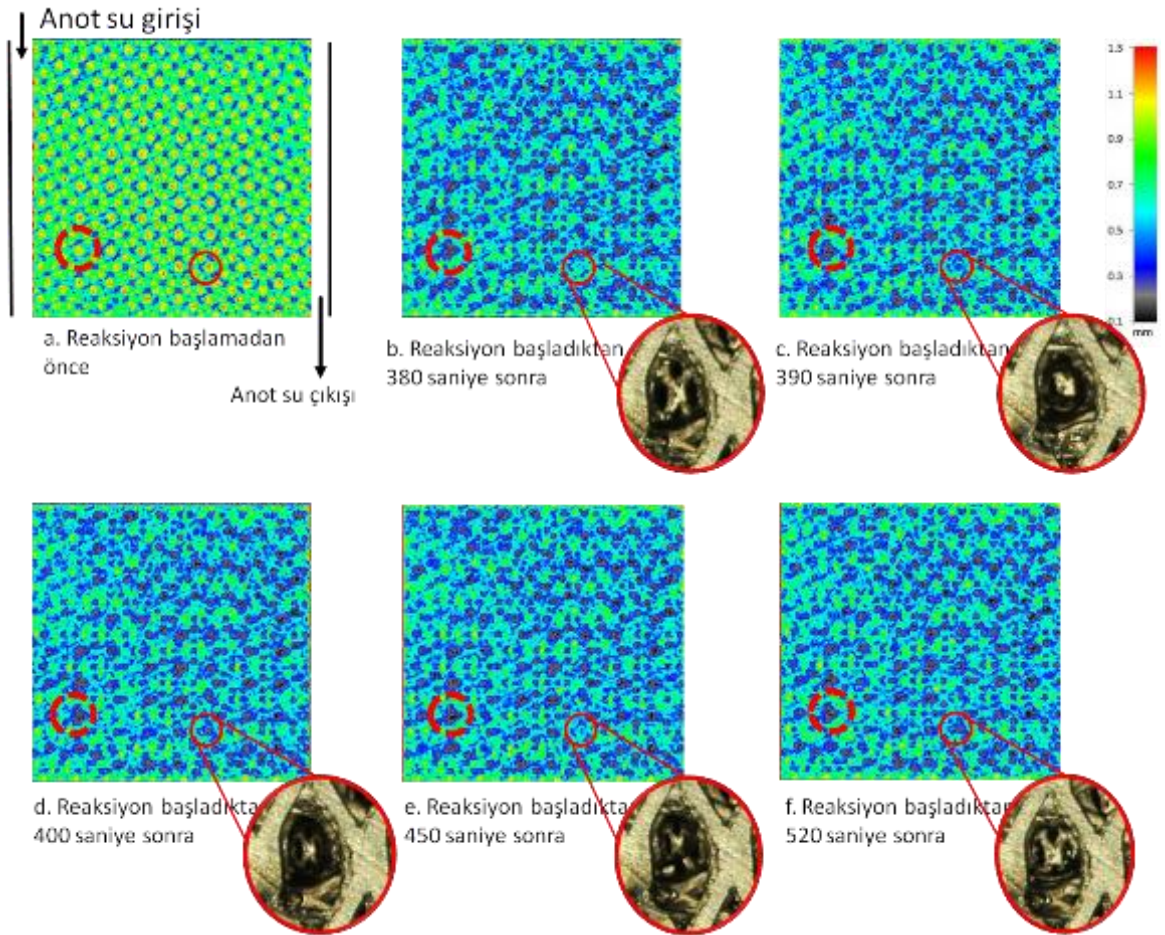
Şekilde koyu görünen bölgeler suyun az, gaz kabarcıklarının daha çok veya daha uzun süre buldukları konumlar olmaktadır. Ancak analizi yapılmış nötron resim ile optik görüntü ile çakıştırıldığında bazı koyu noktaların ızgara gruplarının çakışma noktaları oldukları anlaşılmıştır. Birbirine benzeyen bu koyu noktalardan Şekil 6.14.b'de kırmızı düz dairelerle oluşturulmuş daireler ızgaraların birleşme noktası, mavi kesikli çizgilerle oluşturulmuş dairelerin ise gaz kabarcıklarının buldukları bölgeler olduğu anlaşılmıştır.

6.6.2 Nötron görüntüleme deneysel sonuçları

6.6.2.1 Oksijen gaz kabarcığının dinamiği

Oksijen gaz kabarcıklarının oluşum ve yerlerinden ayrılma dinamiği Şekil 6.15'de verilmiştir. Şekildeki hücre 40 °C'de ve 1 A/cm² akım yoğunluğunda çalıştırılmıştır. Daha net su-dağılımını elde edebilmek için 10 nötron görüntüsü birleştirilerek tek görüntü haline getirilmiştir. Her bir resim 10 saniyelik nötron verisini kapsadığından optik görüntüler ile nötron görüntüleri tam olarak birbirini karşılamamaktadır. Her bir nötron resminin yanındaki optik görüntüler belirli gözeneklerdeki gaz kabarcıklarının büyüme mekanizmasını açıklamaktadır. Kırmızı düz çizgilerden oluşan daireler içindeki gözeneklerde kabarcıklar yavaşça büyümekte ve gözeneği tamamen kaplamaktadır. Bu

büyük gaz kabarcıkları yerlerinden ayrılarak suyun akış yönünde başka bir gözeneğe geçtiği tespit edilmiştir. Bu tür gözeneklere genellikle diğer gözeneklerden gaz katkısı olmamakta, bu tür gözenekler tamamen gaz kabarcığı ile dolana kadar diğer gözeneklere gaz geçişleri olmamaktadır. Diğer taraftan bazı gözenekler (kırmızı kesikli çizgili daireler) ile diğer gözenekler arasında daha fazla ve daha geniş geçiş yolu bulunmakta ve diğer gözeneklerden bu gözeneklere, bu tür gözeneklerden de diğer gözeneklere gaz geçişleri olabilmektedir. Gaz kabarcıklarının bu tür gözeneklerde daha uzun süre kaldığı görülmektedir. Gaz kabarcıkları bu gözeneklerden bir nedenle ayrılrsa da yerine hemen bir başka gaz kabarcığı geçmektedir. Bu tür gözeneklerin diğer gözenekler ile daha geniş bağlantıları olduğu düşünülmektedir. İki farklı gözenegin aktif alan boyunca dağılımının rastgele olduğu görülmüştür.



Şekil 6.15 25 cm² köşeli PEM elektrolizör hücresinin 40 °C ve 1 A/cm² akım yoğunluğundaki renklendirilmiş su dağılımının zamanla değişimi

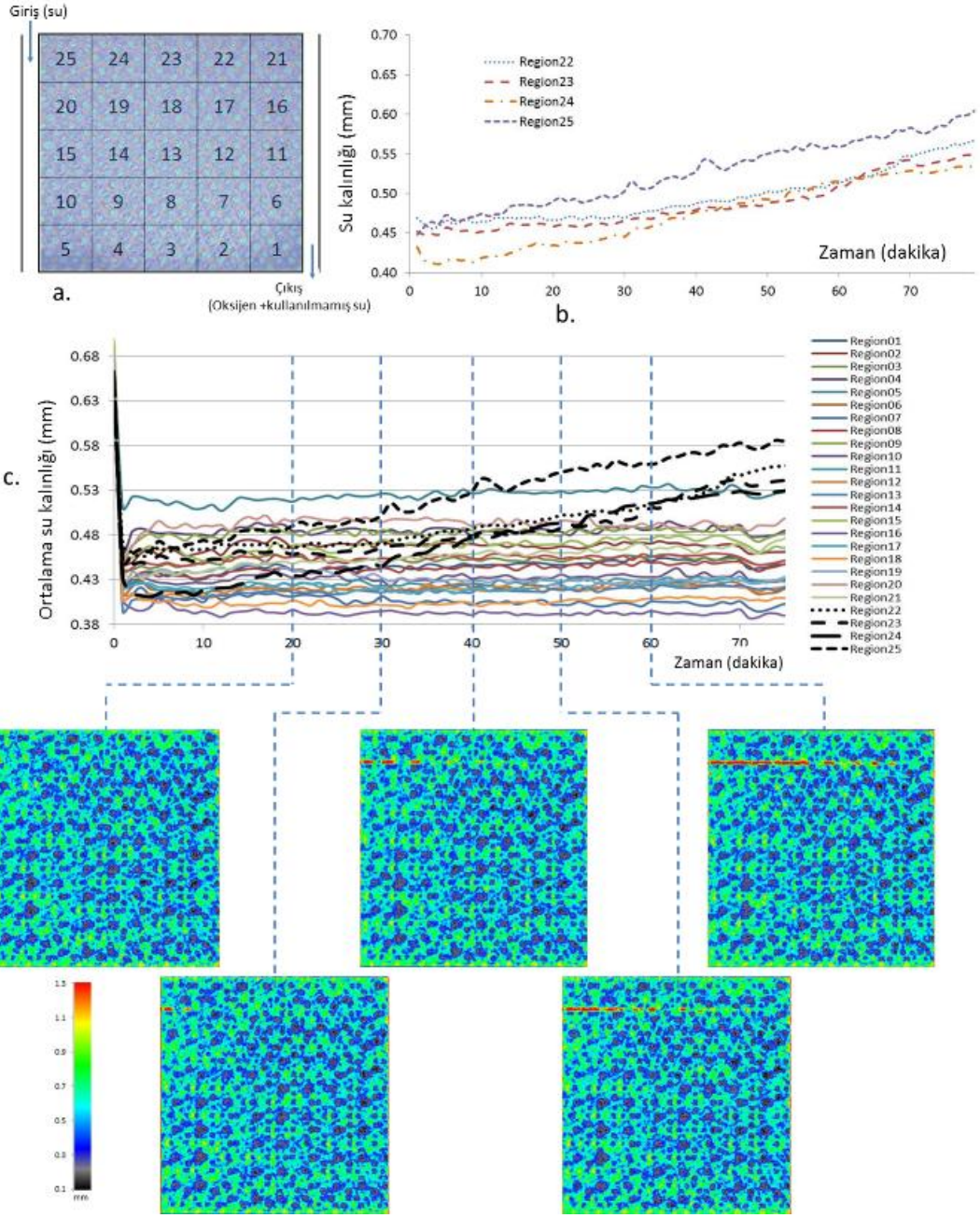
6.6.2.2 Aktif alan boyunca faz dağılımı

Aktif alan üzerindeki gaz dağılımı nötron verisinin kabaca bölümlere ayrılması ile elde edilmiştir. Aktif alan iki farklı durumda yatay ve düşey olarak ikiye ayrılmış, düşey çalışmada suyun sol tarafta daha çok bulunduğu görülmüştür. Elektrokimyasal reaksiyon ve gaz kabarcığı oluşumunun aktif alan boyunca homojen dağılım gösterdiği kabul edilirse gaz kabarcıklarının suyun akış yönünde hareket etmesi ile sağ tarafta gaz kabarcıklarının bulunma ihtimali daha fazla olmaktadır.

Aktif alan yatay olarak ikiye ayrıldığında suyun alt kısımda daha fazla bulunduğu görülmüştür. Suyun alt tarafta daha fazla bulunmasında gaz kabarcıklarına etki eden kaldırma kuvvetinin ve aktif alanda hareket eden suya etki eden yerçekimi kuvvetinin etkisinin olduğu düşünülmektedir.

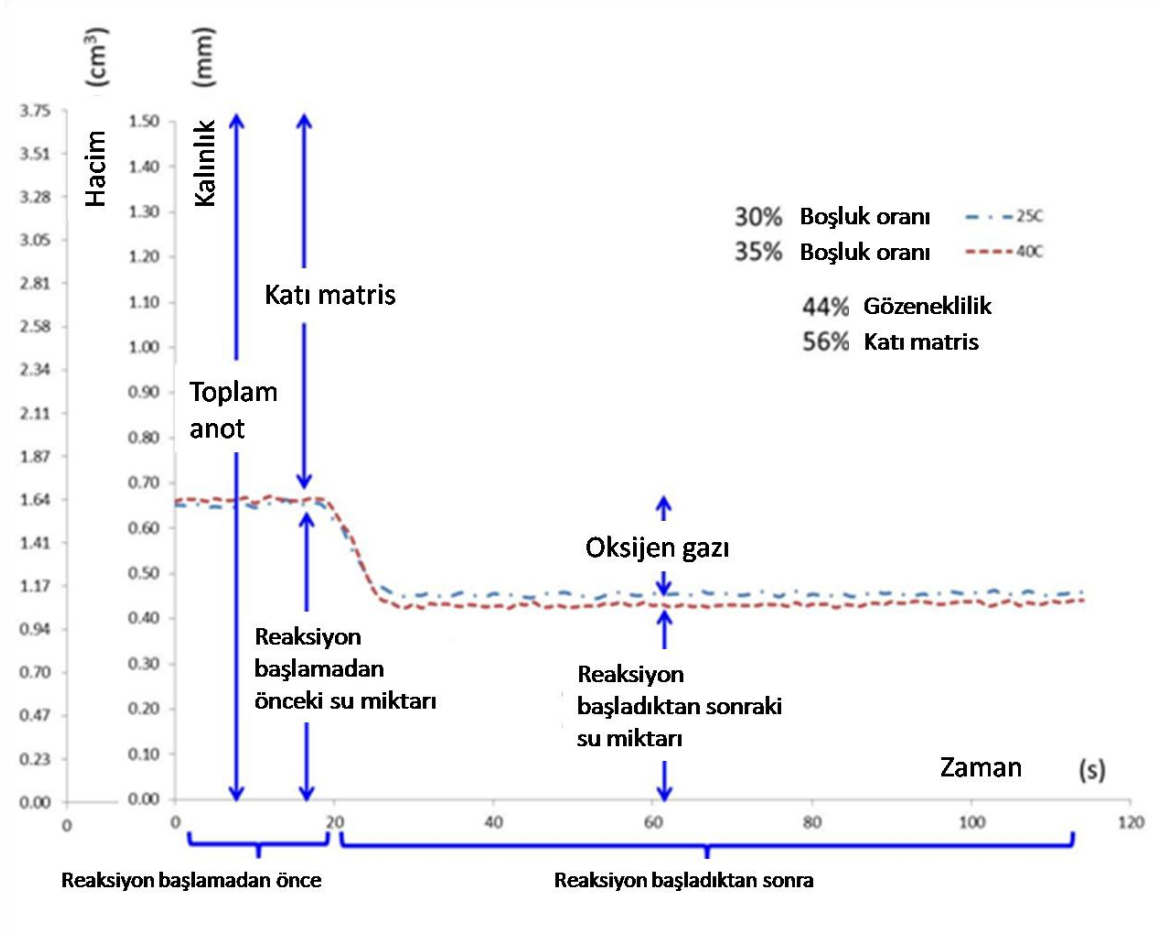
Aktif alan Şekil 6.16.a'daki gibi 25 bölüme ayrılarak faz dağılımı incelenmiştir. Deney 40 °C, 1 A/cm² akım yoğunluğunda ve 175 ml/dk su debisi ile yapılmıştır. Anot 1000 ml/dk azot debisi ile süpürülmüştür. Her bir bölüm farklı miktarda su içerse de kendi içerisinde deney boyunca sabit su miktarına sahip olmaktadır. Ancak en üstteki 4 bölgedeki (Şekil 6.16.b) su kalınlığı 0,13 mm/saat hızla deney boyunca artmaktadır. Her bir bölgedeki su miktarının zamana bağlı değişimi ve bunlara karşılık gelen renklendirilmiş nötron datası Şekil 6.16.c'de verilmiştir. Genelde su girişine yakın yerlerde daha fazla su bulunduğu, buna karşılık daha az su bulunan yerlerin ise anot çıkışına yakın konumlar olduğu görülmektedir. Çıkışa doğru daha az su, daha fazla gaz kabarcığının bulunması diğer bölgelerden bu bölgelere çıkışa doğru göç eden gaz kabarcıkları ile açıklanabilmektedir. Diğer bir sebep, akış alanındaki gözeneklerin homojen dağılmaması olabileceği düşünülmektedir.

Hücrenin katot bölümü deney boyunca 1000 ml/dk azot gazı ile süpürülse de bazı bölgelerde katot bölümünde zamanla su biriktiği görülmüştür. Şekil 6.16.b'deki zamanla su miktarındaki artış görülebilmektedir. Katot bölümündeki paralel kanallardan birinde biriken su Şekil 6.16.c'den rahatça görülebilmektedir. Diğer 21 bölgedeki su miktarının deney boyunca değişmemesi ise bu bölgelere karşılık gelen katot yarı hücre bölümlerinde su birikmediğini göstermektedir.



Şekil 6.16 Nötron verisinde aktif alan 25 bölgeye ayrılarak su - gaz dağılımı incelenmiştir. a) Bölge numaraları ve konumları b) Su kalınlığı artan bölgelerdeki deney boyunca su artışı c) 25 bölgedeki su kalınlığının zamanla değişimi ve bunlara karşılık gelen renklendirilmiş nötron verisi

Hücrenin 25 ve 40 °C’de sahip olduğu ortalama su miktarı Şekil 6.17’de verilmiştir. Toplam anot yarı hücre kalınlığı 1.5 mm olduğuna göre, nötron verisinin analizi sonucunda reaksiyon başlamadan önce ortalama su kalınlığı 0,66 mm olarak hesaplanmıştır. Buna göre ortalama katı matris kalınlığı 0,84 mm olmaktadır.



Şekil 6.17 Hücrede farklı sıcaklıklarda su - gaz miktarları, hücredeki reaksiyon başlamadan önce ve reaksiyon başladıktan sonraki su miktarının karşılaştırılması

Anot bölgesinin gözeneklilik oranı, ε , aşağıdaki formüle göre hesaplanabilmektedir [106].

$$\varepsilon = \frac{V_w}{V_s + V_w} \quad (6.7)$$

Bu eşitlikte V_w , suyun hacmini, V_s katı matrisin hacmini temsil etmektedir. Bu eşitlikten ortalama anot gözenekliliği 0,44 olarak hesaplanmaktadır. Akış alanını oluşturan ızgaralar yaklaşık 0,60 - 0,70 gözeneklilik oranına sahip olmaktadır. Titanyum ızgaralar işlem gördükten sonra akış alanı haline gelmektedir. Buna göre bu işlemler esnasında ızgaraların gözenekliliği azalmaktadır.

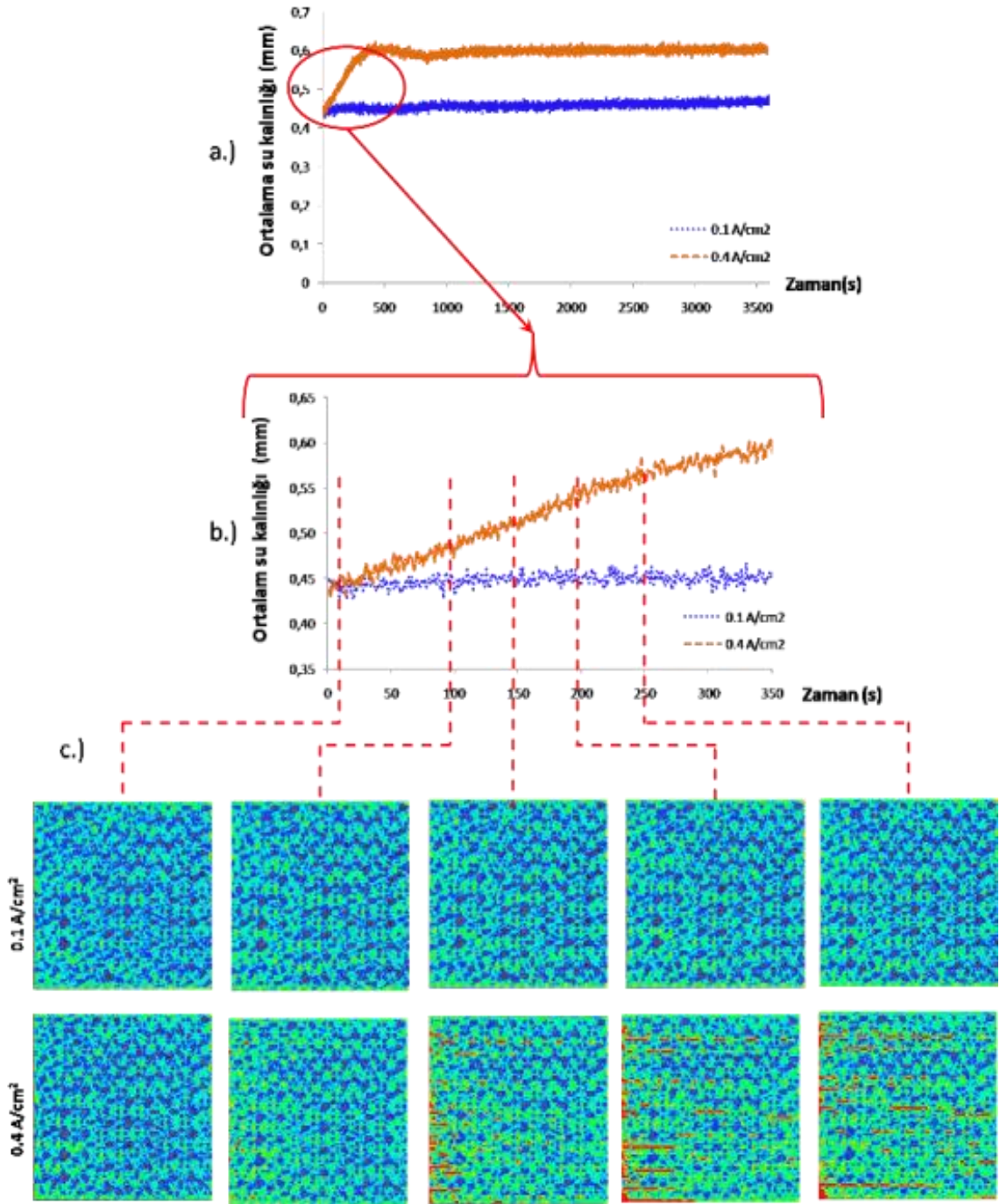
40 °C'lik deney için reaksiyon başladıktan ortalama su kalınlığı 0,433 mm'ye düşmektedir. Katı matris değişmediği düşünüldüğünde oksijen gazı tarafından kaplanan ortalama kalınlık 0,23 mm olarak hesaplanmaktadır. Buna göre gaz hacim oranı (boşluk oranı) aşağıda verilen formülle hesaplanabilmektedir;

$$\alpha = 1 - \frac{V_w}{V_o} \quad (6.8)$$

burada V_o anot yarı hücresindeki açık gözenek oranını ifade etmektedir. Buna göre 40 °C'de yapılan deney için oksijen gaz hacim oranı 0,35 olarak hesaplanmaktadır. Aynı yolla 25 °C'lik deney için oksijen gaz hacim oranı 0,30 olarak hesaplanmaktadır. Hücreden geçen akım sabit olduğundan reaksiyonla açığa çıkan oksijen miktarı her iki durumda da aynı olmaktadır. Oksijen hacim oranındaki değişime sıcaklığın etki ettiği düşünülmektedir.

6.6.2.3 İki fazlı akışa çalışma akım yoğunluğunun etkisi

İki farklı akım yoğunluğunda (0.1 ve 0.4 A/cm²) hücrenin sahip olduğu ortalama su miktarları Şekil 6.18'de verilmiştir. Her iki durumda da sıcaklık 40 °C'de, su debisi 175 ml/dk'da sabit tutulmuştur. Deneyin ilk birkaç saniyesinde 0,4 A/cm²'lik durum için ortalama su miktarı 0,1 A/cm²'lik durumdan daha az olduğu görülmektedir. Zamanla 0,4 A/cm²'lik durumdaki ortalama su miktarı artmakta ve belli bir süre sonra sabitlenmektedir. Şekil 6.18.a'da her iki durum için de ortalama su miktarlarının zamanla değişimi verilmiştir. 350. saniyeden sonra 0,4 A/cm²'lik durumda ortalama su miktarının sabitlendiği görülmektedir. 0,1 A/cm²'lik durum için ise ortalama su miktarı deneyin başından sonuna kadar hemen hemen aynı kalmaktadır. Şekil 6.18.b'de deneyin ilk 350 saniyesinin detaylandırılmış hali görülmektedir. Reaksiyonla açığa çıkan gaz miktarı çalışma akım yoğunluğu ile doğru orantılı olduğu düşünüldüğünde yüksek akım yoğunluğunda hücrenin daha az su oranına sahip olması beklenmektedir. Ancak nötron verisi incelendiğinde beklenenin aksine yüksek akım yoğunluğunda hücrede daha fazla su bulunduğu tespit edilmiştir. Bu olayın açıklayabilmek için nötron verisi derinlemesine analiz edilmiştir.



Şekil 6.18 Hücredeki faz dağılımına çalışma akım yoğunluğunun etkisi a) 0,1 ve 0,4 A/cm² akım yoğunluklarında hücrenin sahip olduğu ortalama su kalınlıkları b) İlk 350 saniyenin detaylandırılmış karşılaştırması. c) İki farklı akım yoğunluğundaki su dağılımının renklendirilmiş nötron datası ile karşılaştırması

Şekil 6.18.c'de farklı zamanlardaki nötron datalarının renklendirilmiş karşılaştırması görülmektedir. 1000 ml/dk azot gazı ile süpürülse de 0,4 A/cm² akım yoğunluğunda yapılan çalışmada katot bölümünde su biriktiği görülmektedir. Yüksek akım yoğunluğunda katot bölümünde daha fazla su birikmesi membran üzerinden su

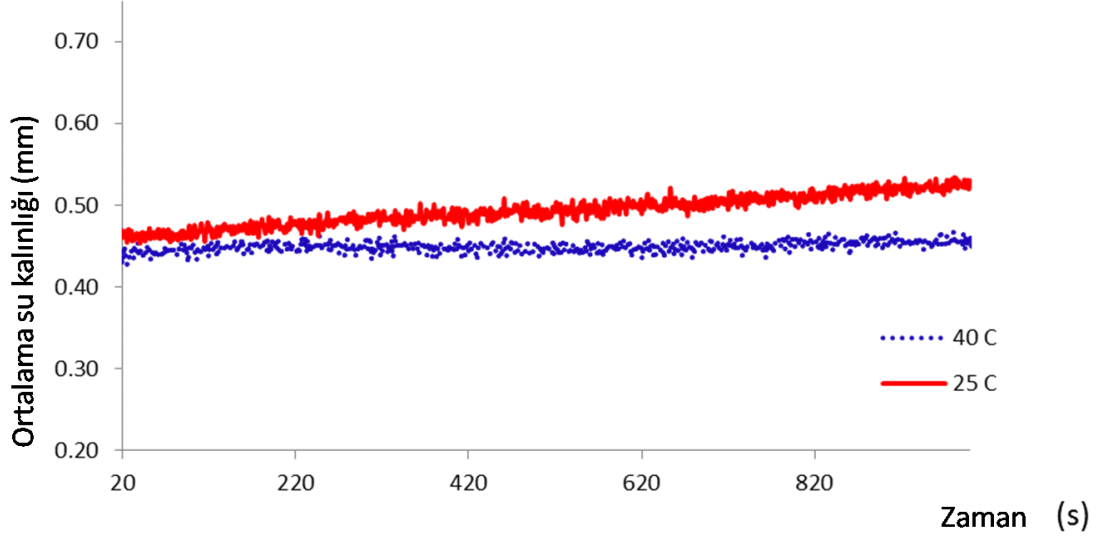
geçişlerinin artması ile açıklanabilmektedir. Membran üzerinde su geçişi aşağıda verilen denklem ile açıklanmaktadır;

$$\dot{N}_w = n_d \frac{I}{F} \quad (6.9)$$

burada \dot{N}_w , su taşınım debisini, I akımı, F , Faraday sabitini, n_d , ise taşınım ile ilgili bir sabiti ifade etmektedir. n_d , üzerinde farklı gruplar çalışmış ve PEM elektrolizör için Li ve arkadaşları $n_d = -2,89556 + 0,016 T$ eşitliği ile ifade etmişlerdir [107]. Buna göre sabit sıcaklıkta membran üzerinden su geçişinde tek değişken çalışma akım yoğunluğu olmaktadır. Buna göre $0,4 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda anottan katoda su geçişi $0,1 \text{ A/cm}^2$ 'nin 4 katı olmaktadır. Bu nedenle $0,1 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda katotta hemen hemen hiç su birikmezken $0,4 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ilk saniyelerden itibaren su birikmektedir.

6.6.2.4 İki fazlı akışa sıcaklığın etkisi

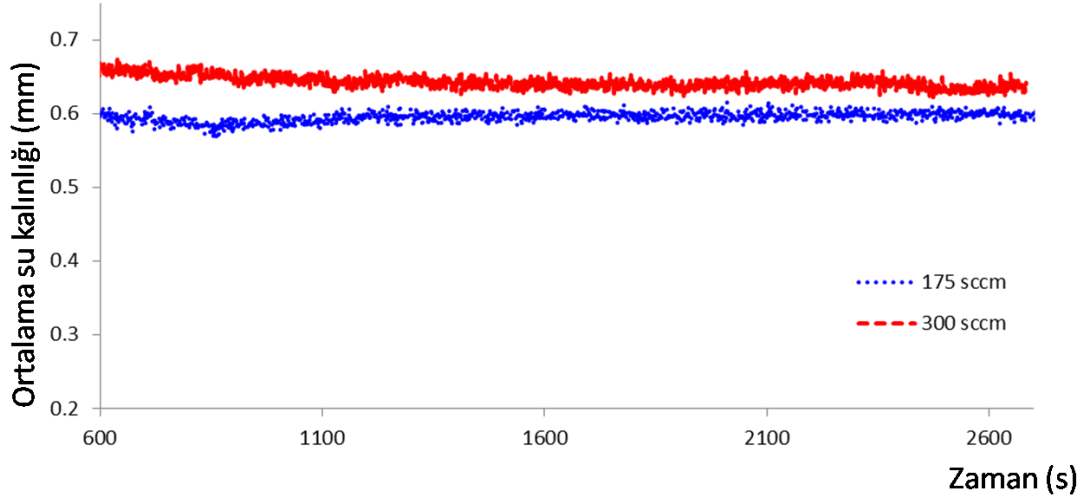
Sıcaklığın iki fazlı akış üzerine etkisini incelemek için 25 ve 40 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Deneyler esnasında akım yoğunluğu $0,1 \text{ A/cm}^2$ 'de, su debisi de 175 ml/dk 'da sabit tutulmuştur. Sıcaklığa göre faz dağılımının karşılaştırması Şekil 6.19'da verilmiştir. Yüksek sıcaklıkta hücredeki ortalama su miktarının daha az olduğu tespit edilmiştir. Artan sıcaklık ile yüzey geriliminin düşmesi, daha fazla suyun buharlaşması ve gaz yoğunluğunun düşmesi ile kapladığı hacmin artması yüksek sıcaklıkta hücrede daha az su olmasını açıklamaktadır. Bunlara ek olarak yüksek sıcaklıkta katotta daha az su birikmesi ve daha fazla suyun azot gazı ile uzaklaştırılması yüksek sıcaklıkta daha az su olmasını açıklamaktadır. Şekil 6.19'dan su miktarının 25 °C sıcaklıkta yapılan deneyde zamanla arttığı ancak 40 °C sıcaklıkta deney boyunca sabit kaldığı görülmektedir. Düşük sıcaklıkta ortalama su miktarının artması katotta biriken su miktarının artması ile açıklanabilmektedir. Sonuç olarak yüksek sıcaklıklarda kütle transferinin iyileştiği söylenebilmektedir.



Şekil 6.19 İki fazlı akışa sıcaklığın etkisi

6.6.2.5 İki fazlı akışa su debisinin etkisi

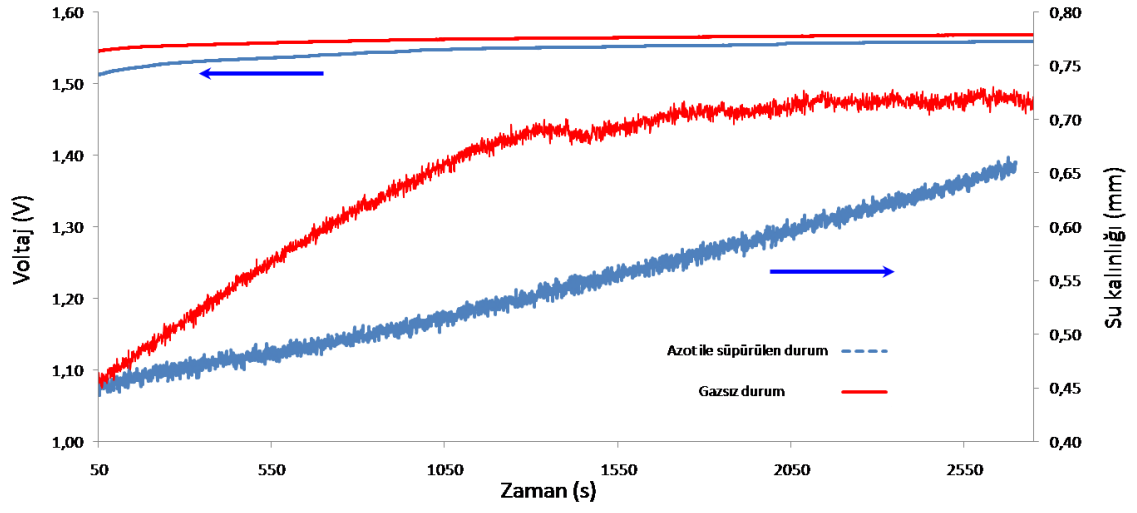
Anoda verilen su debisinin iki fazlı akış üzerine etkisini incelemek için 175 ve 300 ml/dk olmak üzere iki farklı su debisinde deneyler yapılmıştır. Deneyler esnasında sıcaklık 40 °C'de çalışma akım yoğunluğu ise 0,4 A/cm²'de sabit tutulmuştur. Deney sonuçları Şekil 6.20'de verilmiştir. Yüksek su debisinde hücredeki ortalama su miktarının daha fazla, gaz miktarı ise daha az olduğu görülmüştür. Yüksek su debisinde hücrenin ortalama su miktarının fazla olmasını yüksek su debisinde hücreye birim zamanda giren su miktarı ve hücreden ayrılan gaz miktarı daha fazla olması ile açıklamak mümkün olmaktadır. Belirli bir zaman aralığında reaksiyon ile açığa çıkan gaz miktarı her iki durum için aynı olsa da yüksek akım yoğunluğunda hücreden geçen su miktarının fazla olması, üretilen gazın hücrede bekleme süresinin az olması hücrede ortalama su miktarının fazla olmasını gerektirmektedir.



Şekil 6.20 Anot su debisinin iki farklı akış hızı üzerindeki etkisi

6.6.2.6 Katot kütle transferinin PEM elektrolizör hücresinin performansı üzerine etkisi

Katotta su birikmesinin hücre performansına etkisi iki farklı durumda hücrenin performansının izlenmesi ile görülmüştür. Birinci durumda hücrenin katodu 1000 ml/dk azot ile süpürülürken, ikinci durumda hücrenin katoduna gaz verilmemiş, katotta suyun doğal bir şekilde birikmesi sağlanmıştır. Her iki durum içinde katottaki ortalama su miktarının ve hücre potansiyelinin zamanla değişimi Şekil 6.21’de verilmiştir. Her iki durumda da deneyin başındaki ortalama su miktarları aynıdır. Hücrenin katodunda gaz ile süpürülen durumda daha yavaş su birikirken, gaz ile süpürülmeyen durumda su, çok daha hızlı birikmektedir. Başlangıçta azot ile süpürülen durumun performansının daha yüksek olduğu görülmektedir. Azot ile süpürülmeyen durumda hücre potansiyeli daha yüksek iken, zamanla biriken su miktarı her iki durum içinde birbirine yaklaştığında, azot ile süpürülen durumdaki hücre potansiyeli de diğer durumdaki hücre potansiyeline yaklaştığı görülmektedir. Yani azot ile süpürülen durumda hücrede biriken suyun artması ile hücre potansiyeli de artmakta ve hücre performansında düşme görülmektedir.



Şekil 6. 21 Katottaki kütle transferinin iyileştirilmesinin hücre performansına etkisi

BÖLÜM VII. PEM ELEKTROLİZÖR HÜCRESİNİN MATEMATİKSEL MODELLEMESİ

Model çalışmasında üç boyutlu model geometrisi elektrolizör içerisinde üç kanalı kapsayacak şekilde düşünülmüştür. Bu doğrultuda anot ve katot akış debileri ile elektrolizör çalışma sıcaklığı ve voltajı geniş bir aralıkta ele alınarak parametrik bir çalışma yapılmıştır. Deneysel sonuçlarla karşılaştırabilmesi, yapılan deneylerin daha iyi anlaşılabilmesi ve elektrolizörün modifiye edilebilmesi için nümerik çalışmada deneysel çalışmada incelenen parametreler incelenmiştir.

7.1 Matematiksel Model

Sisteme verilen su sıvı fazda elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan oksijen ve hidrojen ise gaz fazda olduğu için, akış davranışı ve ısı transferi açısından sıvı-gaz iki fazlı karışım göz önüne alınmıştır. Fazlar akış alanı içerisinde hacim oranları toplamı bir olacak şekilde kabul edilmiştir. Bu kabul matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\alpha_S + \alpha_G = 1 \quad (7.1)$$

Burada α_S ve α_G sırası ile sıvı ve gaz fazlarının hacim oranlarıdır. S ve G alt simgeleri ise sıvı ve gaz fazlarını ifade etmektedir. Ortalama büyüklükler her fazın ayrı ayrı transport denklemleri çözülerek elde edilmektedir. Kartezyen koordinat sisteminde daimi rejimde göz önüne alınan çözüm bölgesi için iki fazlı akış genel denklemleri aşağıdaki gibi yazılabilir:

Kütle korunumu

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho_i \alpha_i u_i) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho_i \alpha_i v_i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_i \alpha_i w_i) = M_i \quad (7.2)$$

i alt simgesi sıvı ve gaz fazlarını simgelerken, denklemin sağ tarafındaki M_i bu iki faz arasında gerçekleşen kütle difüzyonunu ifade etmektedir. Hücre içerisindeki iki fazlı

akışta x, y ve z yönlerindeki momentumun korunumu aşağıdaki denklemlerdeki gibi yazılabilir;

x-momentum

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}(\rho_i \alpha_i u_i^2) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho_i \alpha_i u_i v_i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_i \alpha_i u_i w_i) = -\alpha_i \frac{\partial P}{\partial x} + F_r(u_j - u_i) + \\ \frac{\partial}{\partial x}(\alpha_i \mu \frac{\partial u_i}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\alpha_i \mu \frac{\partial u_i}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\alpha_i \mu \frac{\partial u_i}{\partial z}) \end{aligned} \quad (7.3)$$

y-momentum

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}(\rho_i \alpha_i v_i^2) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho_i \alpha_i v_i^2) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_i \alpha_i v_i w_i) = -\alpha_i \frac{\partial P}{\partial y} + F_r(v_j - v_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\alpha_i \mu \frac{\partial v_i}{\partial x}) + \\ \frac{\partial}{\partial y}(\alpha_i \mu \frac{\partial v_i}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\alpha_i \mu \frac{\partial v_i}{\partial z}) \end{aligned} \quad (7.4)$$

z-momentum

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}(\rho_i \alpha_i w_i^2) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho_i \alpha_i u_i w_i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_i \alpha_i v_i w_i) = -\alpha_i \frac{\partial P}{\partial z} + F_r(w_j - w_i) + \\ \frac{\partial}{\partial x}(\alpha_i \mu \frac{\partial w_i}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\alpha_i \mu \frac{\partial w_i}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\alpha_i \mu \frac{\partial w_i}{\partial z}) + F_b \end{aligned} \quad (7.5)$$

Denklem 7.3-7.5'te i ve j sırası ile sıvı ve katı fazları simgelerken, F_r birim hacim için fazlar arası momentum değişimini veren fazlar arası sürtünmeyi ifade etmektedir. F_b ise ($F_b = \rho g$; g: yerçekimi ivmesi) kaldırma kuvvetini ve μ viskoziteyi göstermektedir.

7.2 Yardımcı Denklemler

Momentum denkleminde yer alan fazlar arası sürtünme terimi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$F_r = 0,75 \frac{c_d \rho_S \alpha_S \alpha_G}{d_b} |u_r| \quad (7.6)$$

Burada u_r fazlar arası kayma hız vektörünü ve c_d sürüklenme katsayısını göstermektedir. Sürüklenme katsayısını veren birçok formülasyon bulunmaktadır. Bu çalışmada “Dirty water” modeli ile sürüklenme katsayısı hesaplanmaktadır:

$$c_d = \begin{cases} 6,3/Re_b^{0,385}, & Re_b > 100, We \leq 8, \\ 2,67, & Re_b > 100, We > 8, \\ We/3,0, & Re_b > 2065,1/We^{2,6} \end{cases} \quad (7.7)$$

Burada Re_b gaz kabarcık çapına dayanan Reynold sayısı:

$$Re_b = \frac{\rho_s |u_r| d_b}{\mu_L} \quad (7.8)$$

We , Weber sayısını ifade etmektedir. γ ara yüzey gerilmesini göstermek üzere Weber sayısı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$We = \frac{\rho_s |u_r|^2 d_b}{\gamma} \quad (7.9)$$

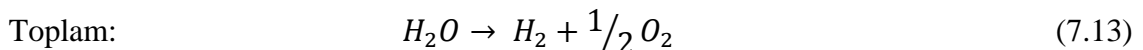
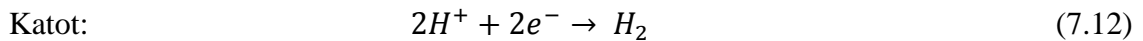
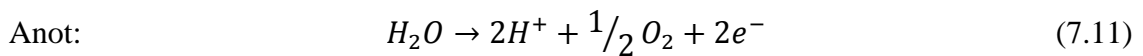
Gaz ve sıvı arasındaki kütle difüzyonu ise aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmaktadır:

$$M_i = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_i D \frac{\partial \alpha_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_i D \frac{\partial \alpha_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_i D \frac{\partial \alpha_i}{\partial z} \right) \quad (7.10)$$

Bu denklemde D difüzyon katsayısıdır.

7.3 İyonik Madde Taşınımı

Sıvı faz elektrolizöre verilen su, gaz fazları ise elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu sırası ile anot ve katotta oluşan oksijen ve hidrojen gazlarıdır. Anot, katot ve toplam reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



Polimer membran için madde geçiş denklemi Planck-Nernst kanunu ile hesaplanmaktadır:

$$N_i = C_i U - D_i \nabla C_i - \frac{Z_i F D_i}{RT} C_i \nabla \Phi \quad (7.14)$$

Eşitlik 7.14'de C_i , D_i ve Z_i sırası ile i maddesinin konsantrasyonu, difüzyon katsayısı ve elektrik yükü, Φ elektrik potansiyeli ve U çözücü maddenin hızını ifade etmektedir.

Elektriksel akımın korunumu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{\partial i}{\partial x} + \frac{\partial i}{\partial y} + \frac{\partial i}{\partial z} = 0 \quad (7.15)$$

Benzer şekilde iyonik madde korunumu:

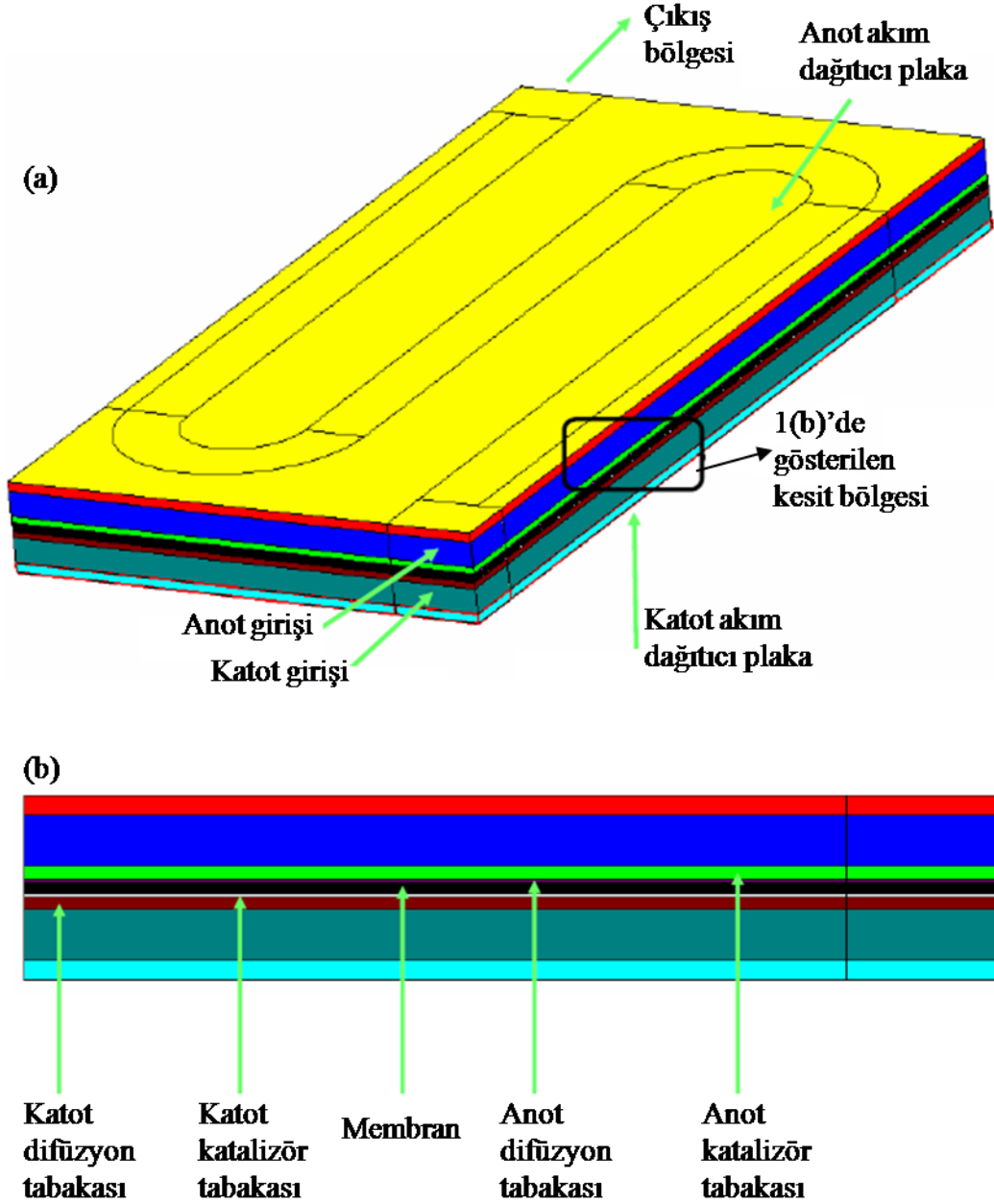
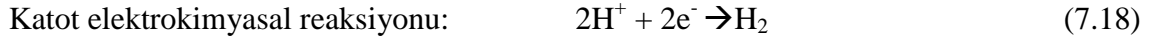
$$\frac{\partial N_i}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} + \frac{\partial N_i}{\partial z} = 0 \quad (7.16)$$

denklemleri ile hesaplanmaktadır.

7.4 Model Geometrisi ve Sınır Şartları

7.4.1 Model geometrisi

Göz önüne alınan geometrinin detayları Şekil 7.1'de verilmiştir. Bu modelde elektrolizörün su giriş kısmından başlayarak üç kanal incelenmiştir. Model anot tarafından katot tarafına doğru sırası ile anot akım dağıtıcı plaka ve akış kanalları, anot difüzyon tabakası, anot katalizör tabakası, elektrolit, katot katalizör tabakası, katot difüzyon tabakası, katot akım dağıtıcı plaka ve akış kanallarından oluşmaktadır. Anot ve katotta meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. Elektrolizör çalışması sırasında meydana gelen anot ve katot elektrokimyasal reaksiyonları (Reaksiyon 7.17–18) sadece elektrolit-elektrot kontak bölgesi yerine bütün katalizör hacminde yüzey reaksiyonu olarak tanımlanmıştır. Anot ve katot akış kanallarına elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan oksijen ve hidrojen ortamda var olacağının tanımlanabilmesi için sırası ile sıvı su-oksijen (kütle % su:100, oksijen:0) ve sıvı su-hidrojen (kütle % su:100; hidrojen:0) karışımları beslenmiştir.

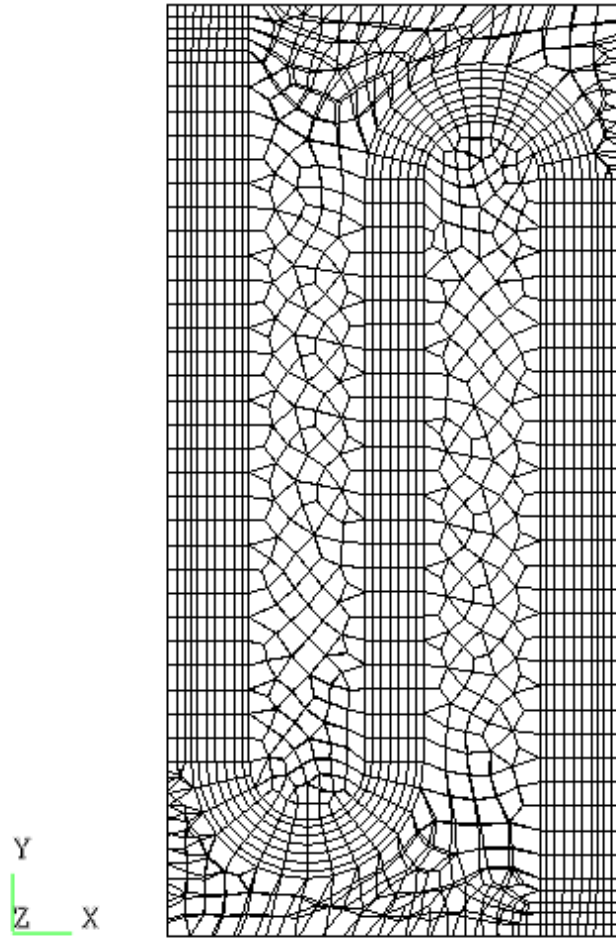


Şekil 7. 1 Nümerik model a) genel görünüşü ve b) kesit görünüşü

Şekil 7.2'de ayrılaştırılmış çözüm alanı gösterilmiştir. Çözüm alanı x doğrultusunda 35, y doğrultusunda 45, ve z doğrultusunda 60 olmak üzere yaklaşık 95.000 parçaya ayrılmıştır. Çözüm zamanını azaltmak, daha doğru ve kolaylıkla kullanılacak sonuçlar elde etmek için akış kanalları ve akış kanalları ile modelin kenar kısımları

arasında kalan bölgeler düzgün parçalara (structured mesh) bölünmüştür. Diğer bölgeler ise akış kanalındaki dairesel dönüşlerden dolayı zorunlu olarak düzgün olmayan parçalara (unstructured mesh) ayrılmıştır. Daha sonra bu bölgeler z yönünde uzatılarak bütün elektrolizör elemanları oluşturulmuştur.

Nümerik simülasyonda kullanılan membran elektrot grubu (MEG: anot, elektrolit ve katot) ve anot/katot difüzyon tabakaları özellikleri Tablo 7.1’de ve bu ortamlar için gerekli parametreler ve gazlar için çözüm metotları Tablo 7.2’de verilmiştir. MEG elemanları ve difüzyon tabakaları gözenekli ortam olarak kabul edilirken anot ve katot akım dağıtıcılar tamamen katı ortam olarak tanımlanmıştır. MEG bölgesinde iyonik iletkenlik tanımlanmış fakat diğer sistem elemanları için bu değer çok küçük olarak kabul edilmiştir. Benzer şekilde elektrolit hariç diğer tüm sistem elemanları için elektronik iletkenlik değerleri tanımlanırken, elektrolit için bu değer çok küçük olarak kabul edilmiştir.



Şekil 7. 2 Ayıklaştırılmış çözüm alanı

Tablo 7. 1 Nümerik modelde kullanılan MEG özellikleri

Hacim	Reaksiyon	ϵ	ζ	S/V	P	k	σ
Anot akım toplayıcı plaka	-	-	-	-	-	210	3700
Anot difüzyon tabakası	-	0,4	1×10^{-11}	-	1×10^{-6}	200	53
Anot	7.17	0,4	1×10^{-11}	1000	$1,5 \times 10^{-6}$	200	53
Elektrolit	-	0,28	1×10^{-18}	-	1×10^{-6}	200	1×10^{-20}
Katod difüzyon tabakası	-	0,4	1×10^{-11}	-	1×10^{-6}	200	53
Katod	7.18	0,4	1×10^{-11}	1000	$1,5 \times 10^{-6}$	200	53
Katod akım toplayıcı plaka	-	-	-	-	-	210	3700

ϵ : porozite, ζ : geçirgenlik (m^2), S/V: alan-hacim oranı (m^{-1}), P: ortalama gözenek çapı (m), k: ısı iletkenlik katsayısı ($Wm^{-1}K^{-1}$), σ : katı faz elektrik iletkenliği ($ohm^{-1}m^{-1}$)

Tablo 7. 2 Modelde kullanılan taşınım parametreleri

Hacim	ρ	μ	σ	c_p	k	Γ
Anot	İGK	MixKin	4.2	JANNAF	Pr	SCH
Katod	İGK	MixKin	4.2	JANNAF	Pr	SCH
Elektrolit	İGK	MixKin	10	JANNAF	Pr	SCH
Anot difüzyon tabakası	İGK	MixKin	1×10^{-20}	JANNAF	Pr	SCH
Katod difüzyon tabakası	İGK	MixKin	1×10^{-20}	JANNAF	Pr	SCH
Anot kanalı	İGK	MixKin	1×10^{-20}	JANNAF	Pr	SCH
Katod kanalı	İGK	MixKin	1×10^{-20}	JANNAF	Pr	SCH
Anot akım toplayıcı plaka	2700	-	-	900	210	-
Katod akım toplayıcı plaka	2700	-	-	900	210	-

ρ : yoğunluk (İGK: ideal gaz kanunu), μ : dinamik viskozite ($kgm^{-1}s^{-1}$ - MixKin: kinetik teori), σ : iyonik iletkenlik ($ohm^{-1}m^{-1}$), c_p : özgül ısı ($Jkg^{-1}K^{-1}$ -JANNAF eğrisi), k: ısı iletkenlik katsayısı ($Wm^{-1}K^{-1}$ - Pr: Prandtl sayısı), Γ : kütle difüzyon katsayısı ($kgm^{-1}s^{-1}$ - Schmidth sayısı)

7.4.2 Sınır koşulları

Model sınırları madde geçisine izin vermeyen duvar olarak tanımlanmıştır. Hızlar için ise kaymazlık (no-slip) sınır şartı uygulanmıştır. Bu yüzden katı duvarlardaki hızlar aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\vec{V} = 0 \quad (7.19)$$

\vec{n} duvarın birim normal vektörünün göstermek üzere madde geçisine izin vermeyen duvarlar ise aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \vec{n}} = 0 \quad (7.20)$$

Anot ve katot girişlerinde sabit debi tanımlanırken çıkışlar sabit basınçlı olarak kabul edilmiştir. Anot ve katot akım toplayıcı plakaların dış sınırlarında sabit voltaj (anot için elektrolizör çalışma voltajı, katot için 0) sınır şartı uygulanırken, diğer bütün sınırlarda sabit akım yoğunluğu ($i = 0$) tanımlanmıştır.

7.5 Nümerik Metot

PEM elektrolizör çalışma sırasındaki elektrik alanı, madde dağılımını, hız dağılımlarını karakterize eden lineer olmayan kısmi diferansiyel denklemler nümerik olarak çözülmüştür. Bu denklemlerin çözümünde CFD-ACE+ paket programı kullanılmıştır. Bu program içinde zamana bağlı terim, taşınım ve difüzyon terimleri olan genel bir taşınım denklemini çözmektedir.

Bu programda temel olarak çözüm yapılacak olan bölge, kontrol hacim olarak adlandırılan birçok küçük hücreye bölünmekte ve sonlu hacim tekniği tüm hücreler ile denklemler ayrı ayrı çözülmektedir. Matematiksel model bölümündeki denklemler genel olarak;

$$\frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{V}\Phi) = \nabla \cdot (\Gamma\nabla\Phi) + S_\Phi \quad (7.21)$$

Denklem (7.21)'deki terimler zamana bağlı, taşınım, difüzyon ve kaynak terimleridir. Denklemdaki Φ (u,v,T,w,i) herhangi bir değişken parametreyi ifade etmektedir. Bu denklemin kontrol hacim boyunca integre edilmesiyle:

$$\int_\theta \frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} d\theta + \int_\theta (\nabla \cdot (\rho\vec{V}\Phi)) d\theta = \int_\theta (\nabla \cdot (\Gamma\nabla\Phi)) d\theta + \int_\theta S_\Phi d\theta \quad (7.22)$$

Yukarıdaki eşitliğin soldan ilk terimi olan zamana bağlı terimi açacak olursak:

$$\int_\theta \frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} d\theta = \frac{\rho\Phi\theta - \rho^0\Phi^0\theta^0}{\Delta t} \quad (7.23)$$

halini alacaktır. θ hücre hacmini ifade etmektedir. Üst indis kullanılan semboller geçmişte kullanılmayanlar ise yeni ve o andaki değerleri göstermektedir. Benzer integral Denklem (7.21)'deki taşınım terimi için de çıkarılabilir;

$$\int_{\theta} (\nabla \cdot (\rho \vec{V} \Phi)) d\theta = \int_A (\rho \Phi (\vec{V} \cdot \vec{n})) dA = \sum_e (\rho_e \Phi_e V_e^n) A_e = \sum_e C_e \Phi_e \quad (7.24)$$

Denklemdeki e kontrol hacminin yüzeyini, A_e bu yüzeyin alanını ve V_e^n ise bu yüzeye dik hız bileşenini göstermektedir. C_e 'de bu yüzeyden olan kütle akışını ifade etmektedir.

Denklem (7.24)'teki difüzyon terimi için integral açılırsa:

$$\int_{\theta} (\nabla \cdot (\Gamma \nabla \Phi)) d\theta = \int_A \Gamma \nabla \Phi \cdot \vec{n} dA = \sum_e \Gamma_e \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n} \right)_e A_e \quad (7.25)$$

Denklemdeki birim vektörler ise:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \frac{1}{\vec{n} \cdot \vec{e}} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n} - \vec{e} \cdot \vec{\tau} \frac{\partial \Phi}{\partial \tau} \right) \quad (7.26)$$

halinde ifade edilebilir. Bu durumda (7.25) düzenlenirse:

$$\int_{\theta} (\nabla \cdot (\Gamma \nabla \Phi)) d\theta = \sum_e \frac{\Gamma_e}{\vec{n} \cdot \vec{e}} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial e} \right)_e A_e - \sum_e \frac{\vec{\tau} \cdot e \Gamma_e}{\vec{n} \cdot \vec{e}} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} \right)_e A_e \quad (7.27)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial e} \right)_e = \frac{\Phi_E - \Phi_P}{\delta_{P,E}} \quad (7.28)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} \right)_e = \frac{\Phi_{C2} - \Phi_{C1}}{\delta_{C2,C1}} \quad (7.29)$$

Denklem (7.27- 7.29)'daki $\delta_{P,E}$ ve $\delta_{C2,C1}$ sırası ile E ile P, ve C2 ile C1 arasındaki uzaklığı göstermektedir. Denklem (7.21)'deki son terim olan kaynak terimi S_{Φ} negatif olmak üzere linerize edilirse:

$$S_{\Phi} = S^U + S^P \Phi \quad (7.30)$$

Burada gerek S^U gerekse de S^P Φ 'nin fonksiyonudur ve Φ 'nin son iterasyondaki değeri kullanılarak hesaplanmaktadır. Yukarıdaki kaynak terimi de benzer şekilde kontrol hacim boyunca integre edilirse:

$$\int_{\theta} S_{\Phi} d\theta = S_U + S_p \Phi_p \quad (7.31)$$

formunu almaktadır. Burada $S_p = S^P \theta$ ve $S_U = S^U \theta$ şeklindedir.

Bütün bu nümerik olarak integre edilen zamana bağlı, taşınım, difüzyon ve kaynak terimleri bir araya getirildiğinde ise ortaya aşağıdaki lineer denklem çıkmaktadır:

$$(a_p - S_p)\Phi_p = \sum_{nb} a_{nb} \Phi_{nb} + S_U \quad (7.32)$$

Denklemden nb alt indis komşu hücredeki değeri ifade ederken, a_{nb} link katsayısı olarak bilinmektedir. Denklem (7.32) sonlu fark denklemi (finite difference equation - FDE) olarak da adlandırılmaktadır. Bu formül bütün hücelere uygulandığında ortaya non-lineer denklemler çıkmaktadır. Bu denklemler matrix dönüşümü ile dahi çözülememektedir. Bu sebeple iterative tekniği kullanılmaktadır. Bu şekilde bir önceki iterasyon ile bulunan Φ sayesinde elde edilen link katsayıları kullanılarak FDE lineer hale getirilmektedir.

7.6 Nümerik Sonuçlar

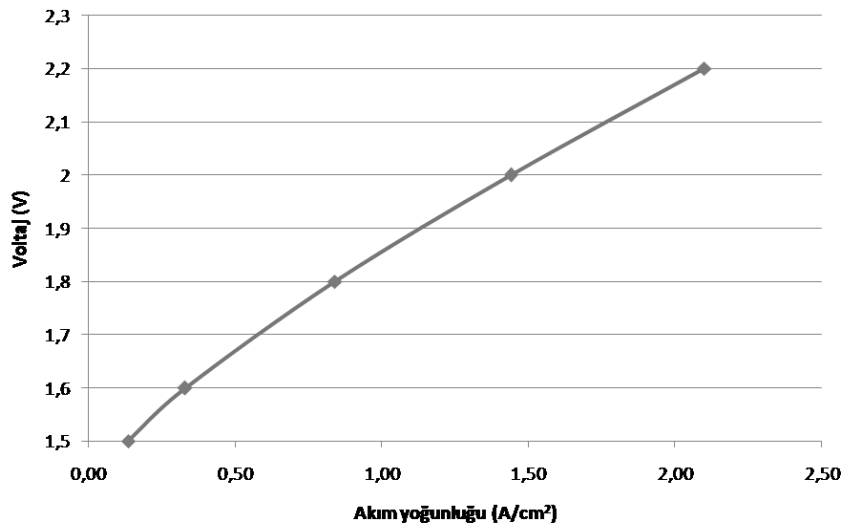
Nümerik çalışmada özellikleri Tablo 7.3'te verilen elektrolizör verileri temel alınmıştır. Yapılan parametrik çalışmada elde edilen sonuçlar bu temel durum ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar özellikle elektrolizör performansı ile doğrudan ilişkili olan su tüketimi, oksijen ve hidrojen üretimi göz önüne alınarak yapılmıştır.

Nümerik model I-V eğrisi Şekil 7.3'te verilmiştir. Literatürde elektrolizör çalışma akım yoğunluğu olarak seçilen 1 A/cm^2 değerine yaklaşık $1,75 \text{ V}$ çalışma voltajında erişilmiştir.

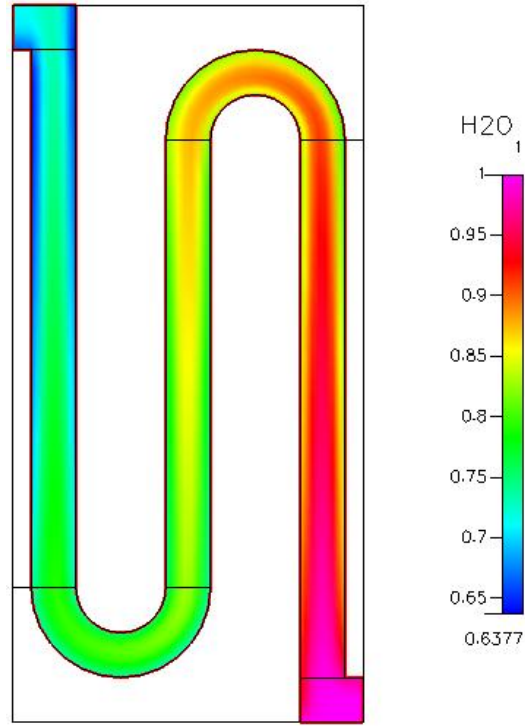
Tablo 7. 3 Modelde kullanılan elektrolizör çalışma şartları

Çalışma parametreleri	Değer
Sıcaklık (K)	323
Anot debisi (kg/s)	0,0025
Katot debisi (kg/s)	0,0025
Voltaj (V)	2

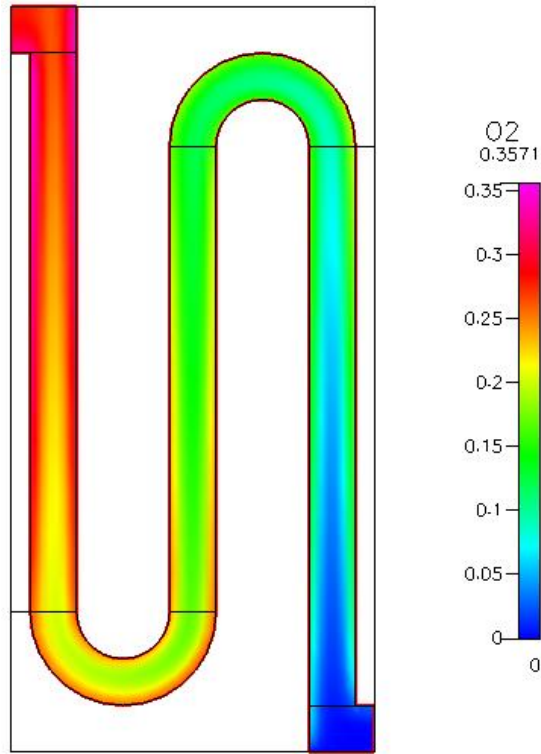
Temel durum için madde dağılımları simülasyon sonuçları Şekil 7.4-7.6'de verilmiştir. Anot kanalı boyunca su konsantrasyonu değişimi Şekil 7.4'te gösterilmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda anot akış kanalındaki su konsantrasyonu giderek azalmaktadır. Su tüketimine paralel olarak anotta ortaya çıkan oksijen gazının konsantrasyonu ise beklendiği gibi anot akış kanalı boyunca artan bir eğilim sergilemiştir (Şekil 7.5). Benzer durum hidrojen konsantrasyonunda da görülmektedir (Şekil 7.6). Katot katalizör bölgesinde üretilen hidrojenin konsantrasyonu katot akış kanalı boyunca artmıştır. Kanalların kenar kısımlarında gerek hidrojen ve oksijen üretiminin gerekse de su tüketiminin iç bölgelere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, bu alanların doğrudan elektrik temasından kaynaklanan yüksek akım yoğunluğuna sahip olmasına bağlanmıştır. Su, oksijen ve hidrojen dağılımlarının akım yoğunluğu ile olan ilişkileri de bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 7.7-7.9).



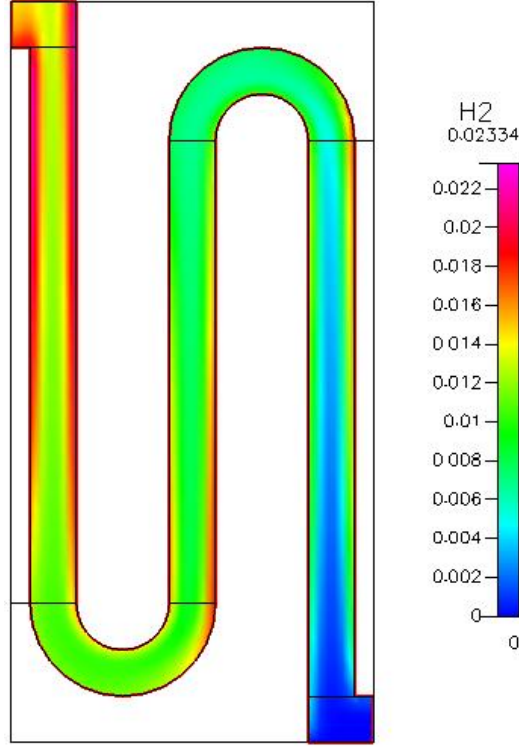
Şekil 7. 3 Nümerik model I-V eğrisi



Şekil 7. 4 Anot kanalı boyunca su tüketimi

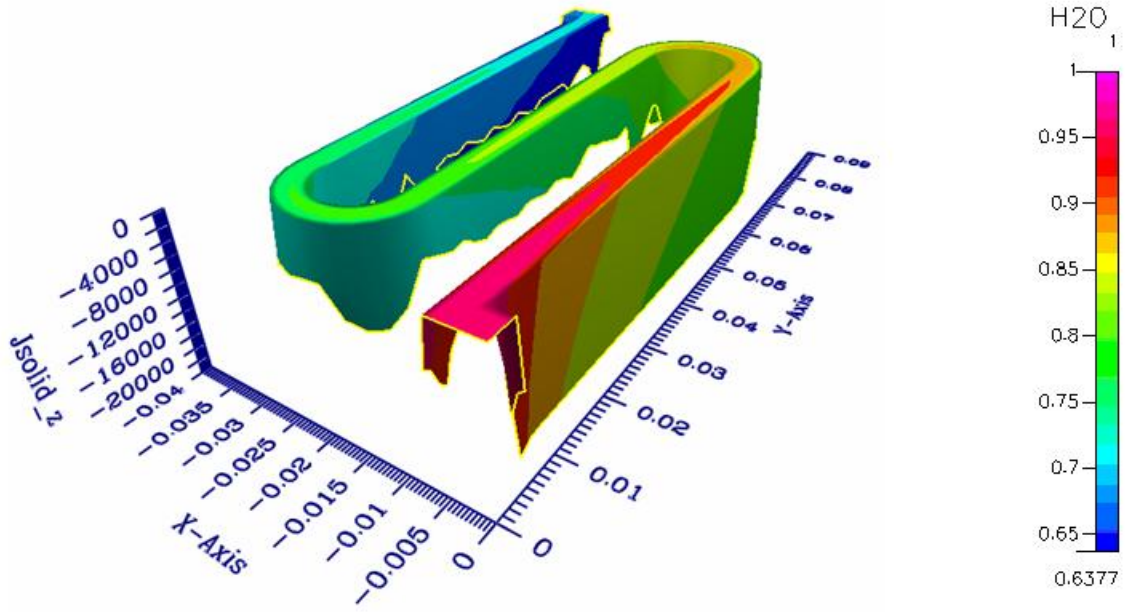


Şekil 7. 5 Anot kanalı boyunca oksijen üretimi

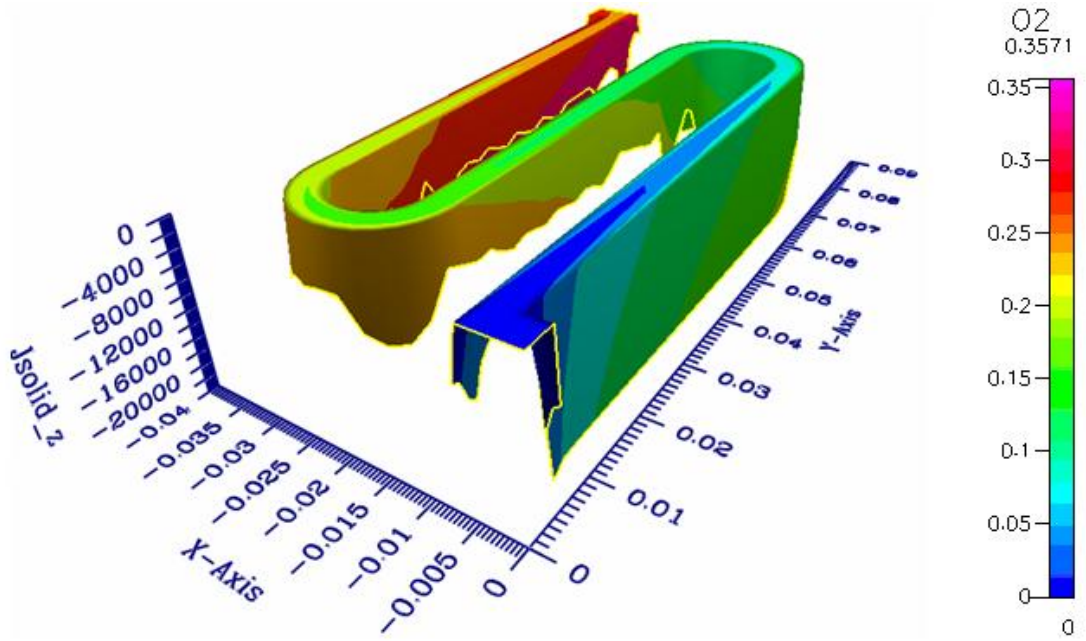


Şekil 7. 6 Katot kanalı boyunca hidrojen dağılımı

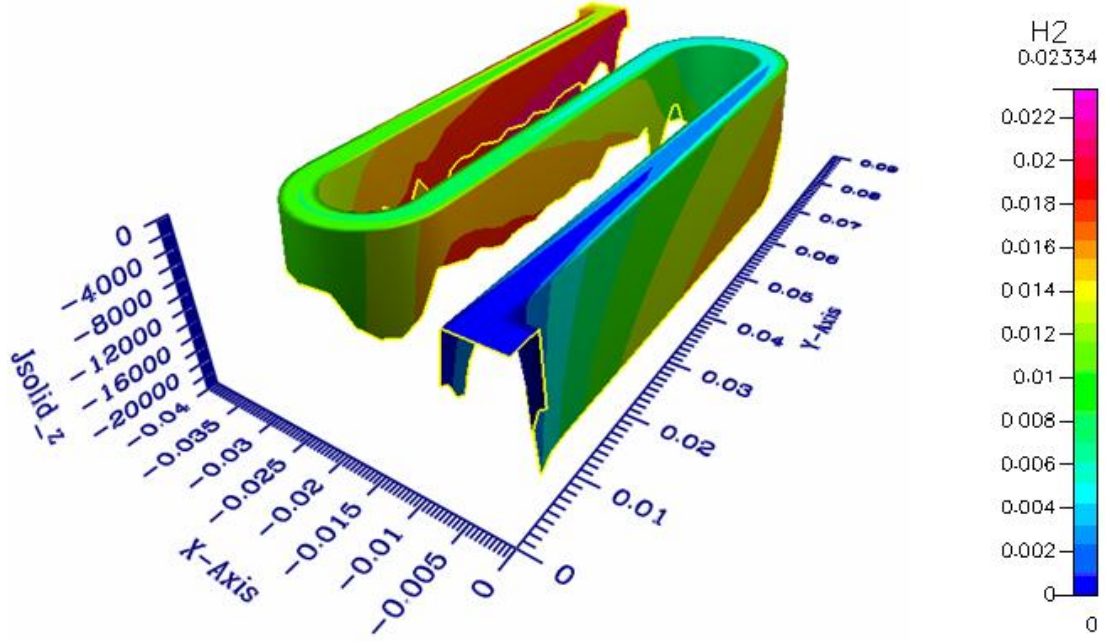
Anot kanalı boyunca tüketilen su miktarının akım yoğunluğu ile olan ilişkisi Şekil 7.7’de verilmiştir. Su miktarı elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği anot katalizör bölgesine yaklaştıkça ve akış doğrultusunda giderek azalmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonların akım yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerde daha çok meydana gelmesinden dolayı gerek anot katalizör tabakasına yakın bölgelerde gerekse de kanalın kenar kısımlarında su tüketiminin daha hızlı olduğu görülmektedir. Anot kanalı boyunca oksijen üretiminin akım yoğunluğu ile olan ilişkisi ise Şekil 7.8’de verilmiştir. Akım yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerde artan elektrokimyasal aktivite sonucunda oksijen üretiminin hızı artmıştır. Benzer durum hidrojen üretiminde de görülmektedir (Şekil 7.9).



Şekil 7. 7 Akım yoğunluğu ve su tüketimi ilişkisi



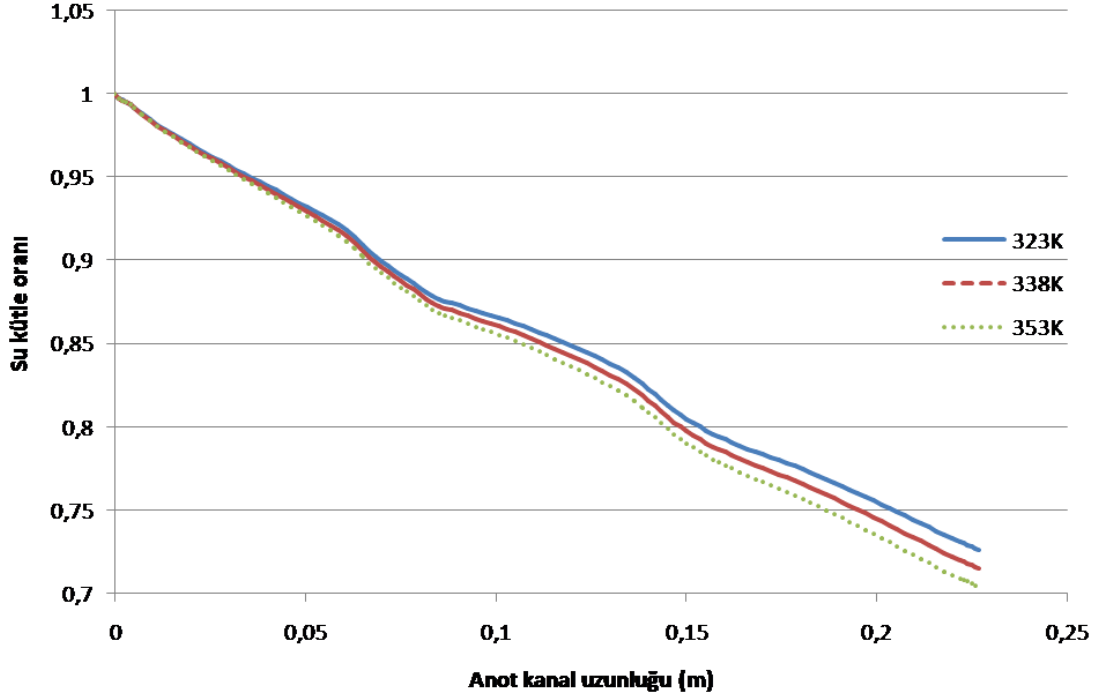
Şekil 7. 8 Akım yoğunluğu ve oksijen üretimi ilişkisi



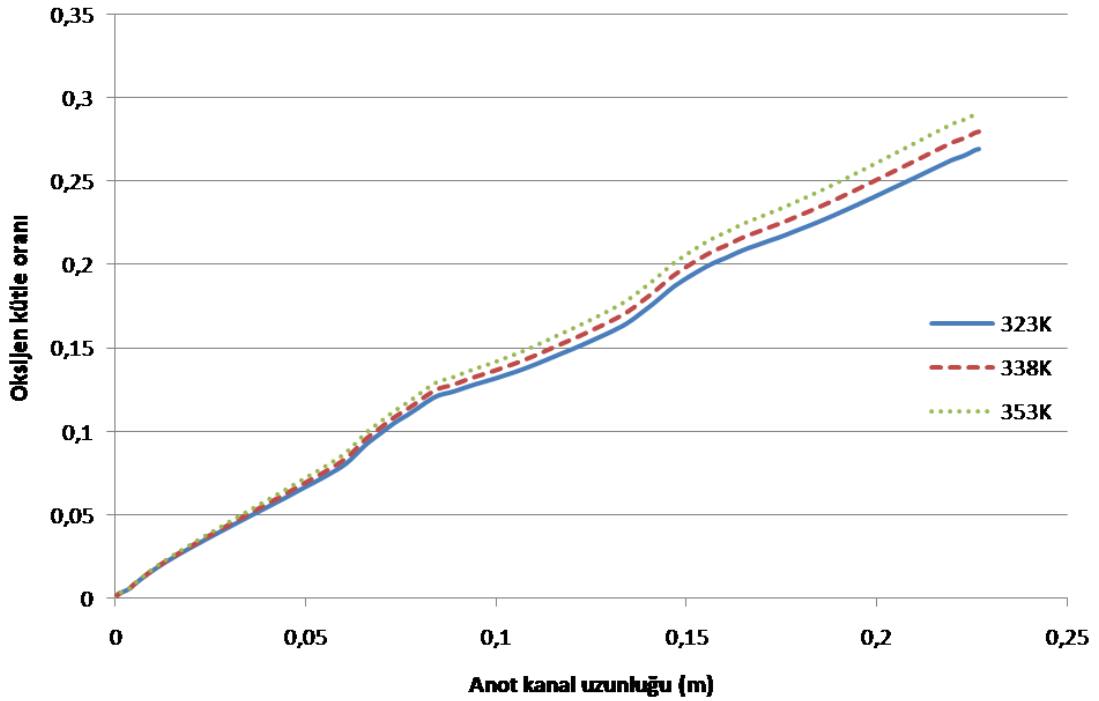
Şekil 7. 9 Akım yoğunluğu ve hidrojen üretimi ilişkisi

7.6.1 Çalışma sıcaklığının performansa etkisi

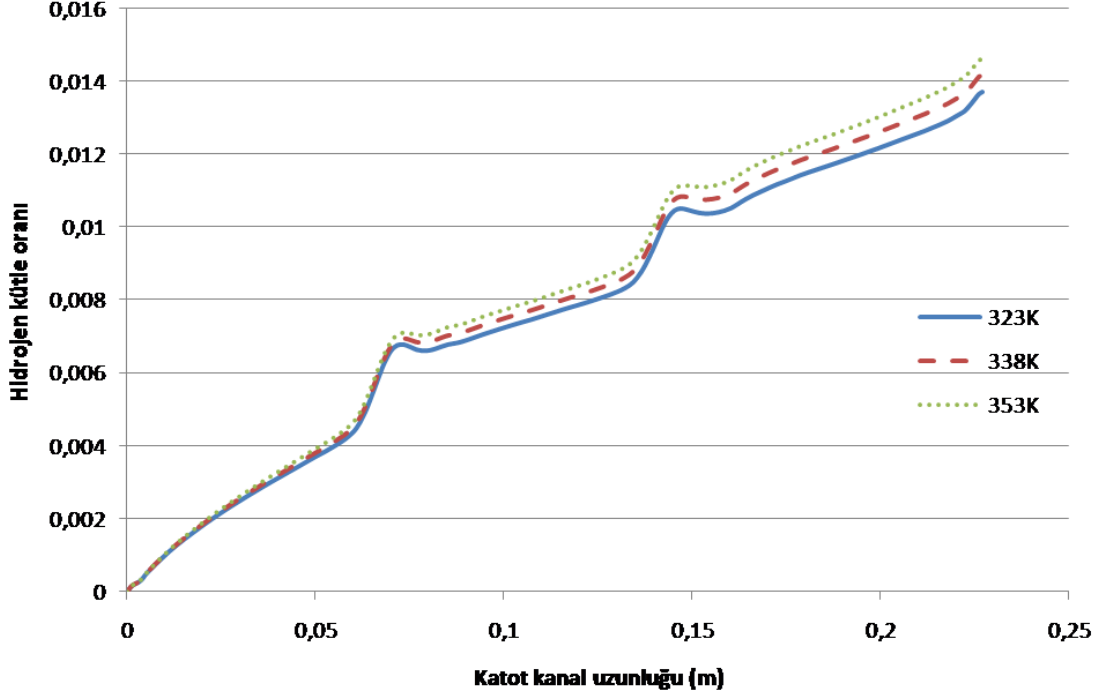
Elektrolizör çalışma sıcaklığının elektrolizör performansına olan etkisini incelemek için elektrolizör sıcaklığı 323 - 353 K (50-80°C) aralığında değiştirilmiştir. 323, 338 ve 353K çalışma sıcaklıklarındaki anot akış kanalı boyunca su tüketimi Şekil 7.10'da verilmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda anot kanalındaki su kütle oranı giderek azalmaktadır. Su tüketiminin elektrolizör çalışma sıcaklığıyla paralel olarak arttığı görülmektedir. Benzer eğilim oksijen ve hidrojen üretiminde de görülmektedir (Şekil 7.11–7.12). Anot bölgesine verilen suyun tüketimine paralel olarak elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda anotta ortaya çıkan oksijenin ve katotta üretilen hidrojenin konsantrasyonları sırası ile anot ve katot kanalları boyunca sıcaklıkla paralel olarak artmıştır.



Şekil 7. 10 Anot kanalı boyunca su tüketiminin sıcaklıkla değişimi



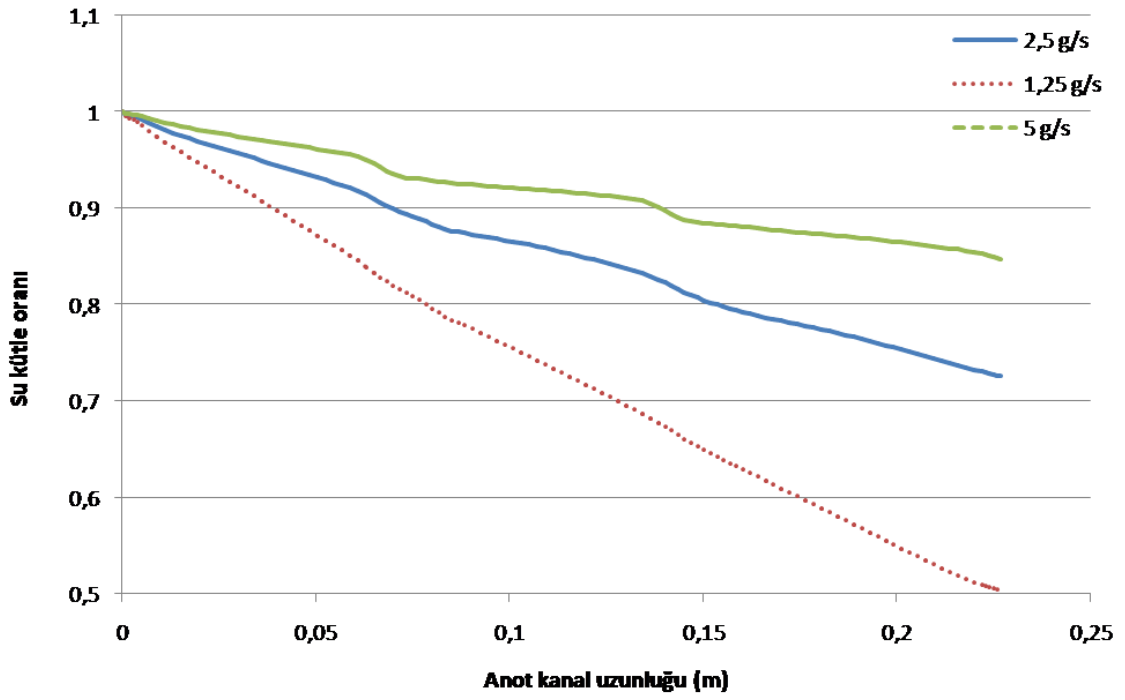
Şekil 7. 11 Anot kanalı boyunca oksijen üretiminin sıcaklıkla değişimi



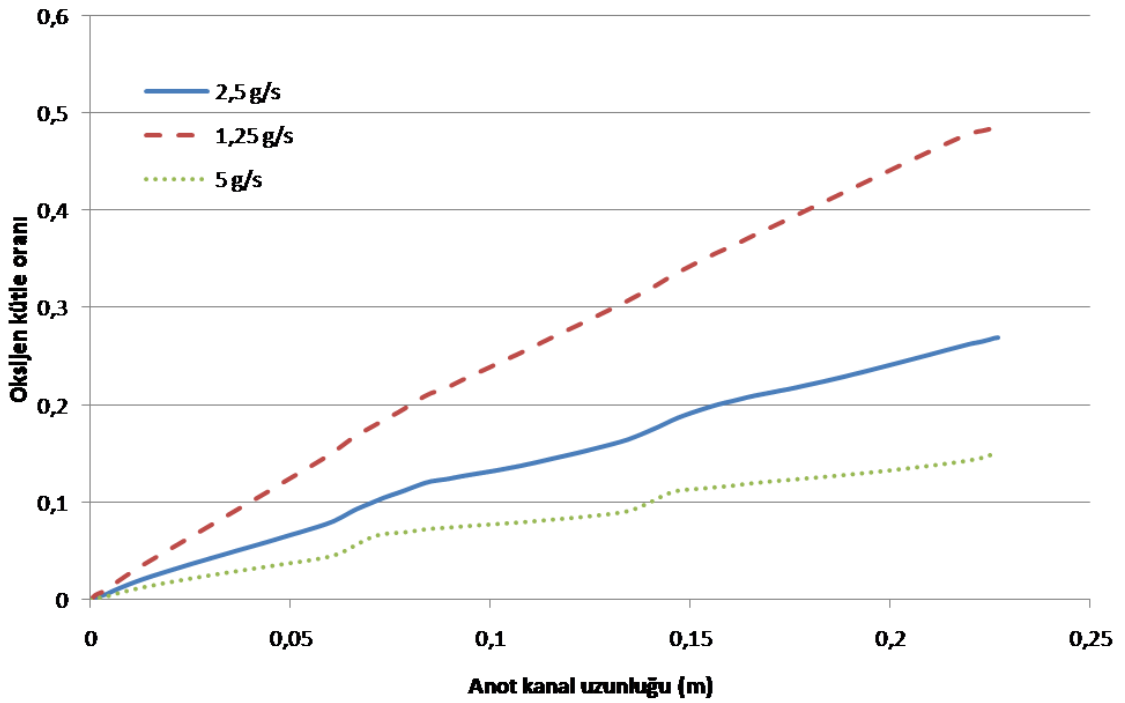
Şekil 7. 12 Katot kanalı boyunca hidrojen üretiminin sıcaklıkla değişimi

7.6.2 Akış debilerinin performansa etkisi

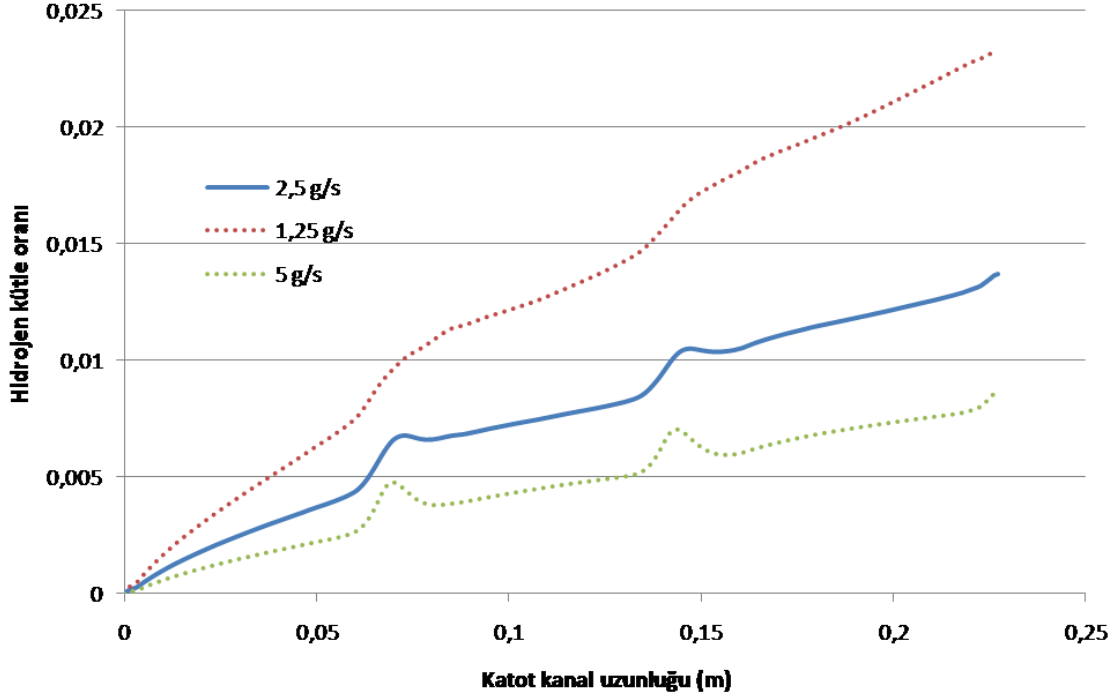
Akış debilerinin performansa olan etkisini incelemek için temel durumda verilen anot ve katot akış debileri yarıya düşürülerek ve iki katına çıkarılarak iki farklı çözüm yapılmıştır. Madde dağılımları sonuçları Şekil 7.13–7.15’te verilmiştir. Anot kanalı boyunca su tüketim miktarının akış debisi ile değişimi Şekil 7.13’de verilmiştir. En çok su tüketimi beklendiği gibi debinin en düşük olduğu durumda elde edilmiştir. Anot ve katot su debilerinin iki katına çıkarılması ise su tüketiminde fazla bir değişime sebep olmamıştır. Bu durum elektrokimyasal reaksiyonlar doğrudan reaksiyon alanıyla sınırlı olmasına bağlanmıştır. Debinin daha artırılması bu yüzden elektrokimyasal reaksiyonların artmasını sağlamamaktadır. Benzer sonuçlar oksijen ve hidrojen konsantrasyonu dağılımlarında da görülmektedir.



Şekil 7. 13 Anot kanalı boyunca su tüketiminin akış debisi ile değişimi



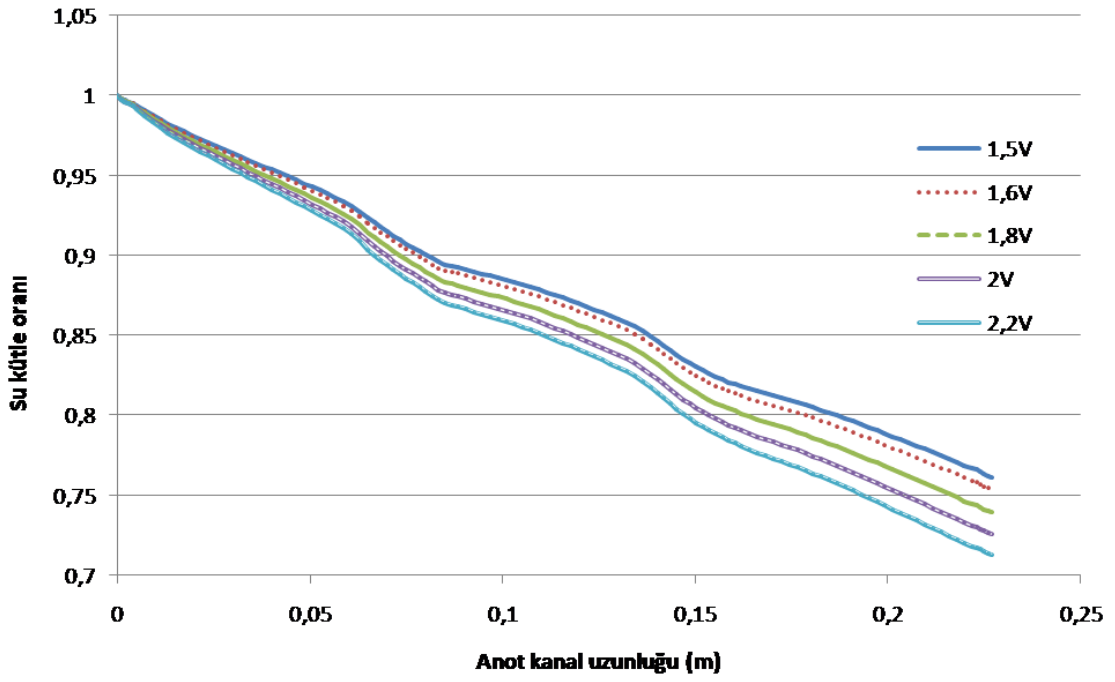
Şekil 7. 14 Anot kanalı oksijen üretiminin akış debisi ile değişimi



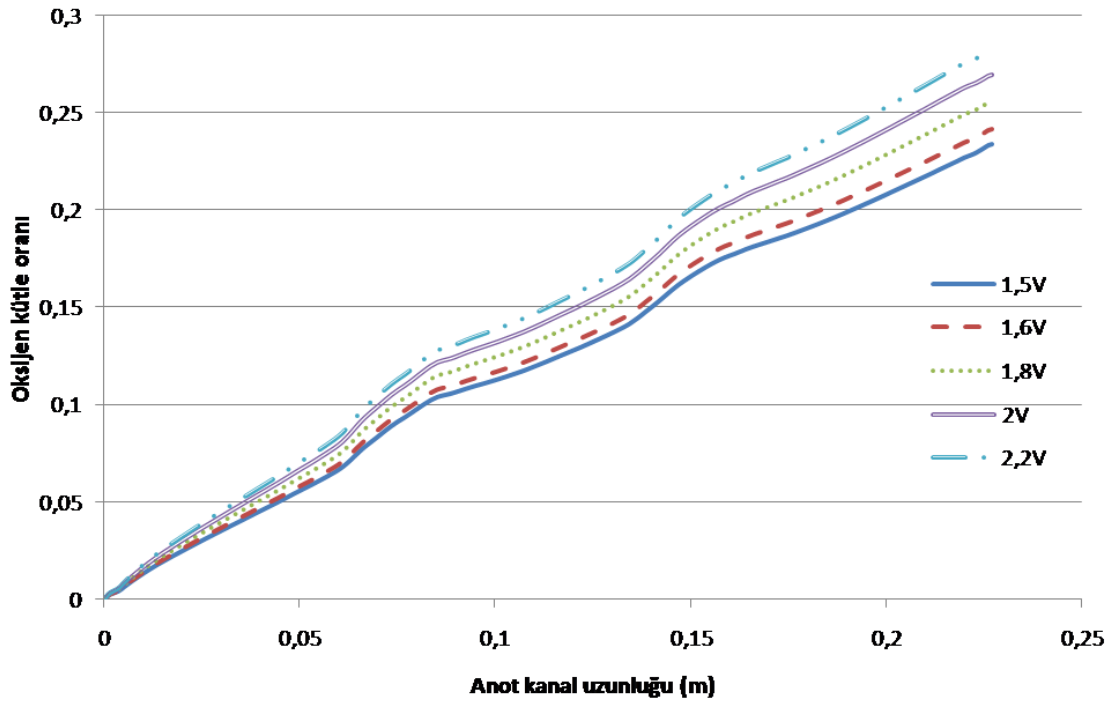
Şekil 7. 15. Katot kanalı boyunca hidrojen miktarının akış debisi ile değişimi

7.6.3 Çalışma voltajının performansa etkisi

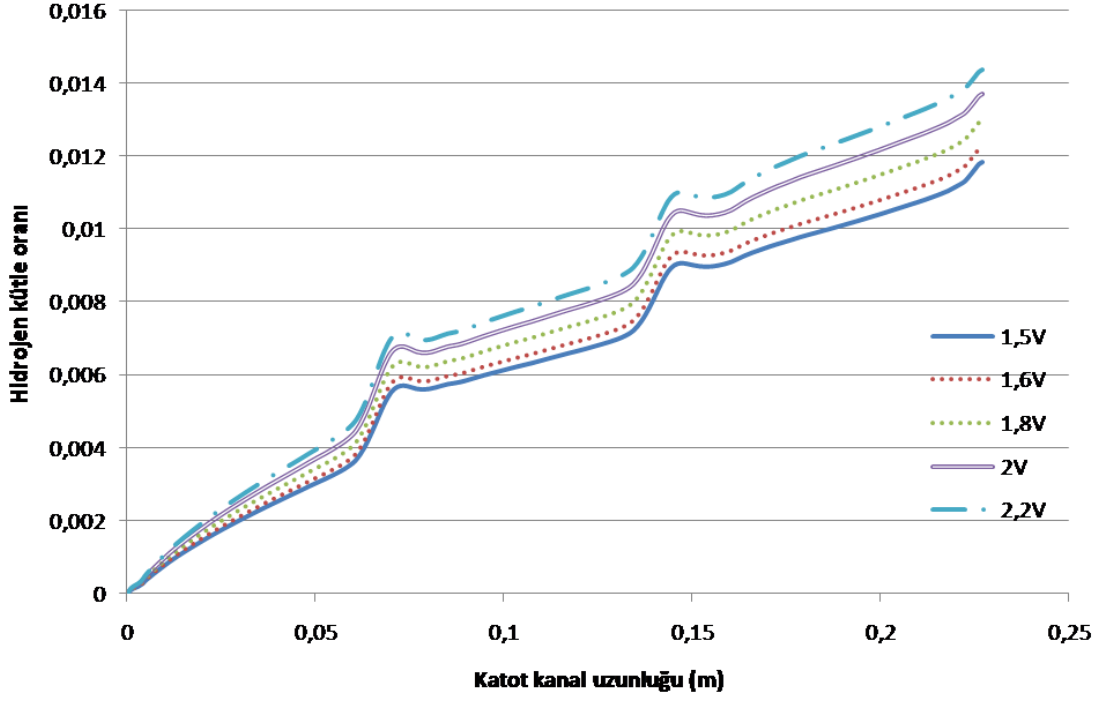
Çalışma voltajının elektrolizör performansına olan etkisini incelemek için elektrolizör 1,6 – 2,2 V arasında çalıştırılmıştır. Akış kanalları boyunca madde dağılımları için elde edilen sonuçlar Şekil 7.16–7.18’de gösterilmiştir. Anot akış kanalı boyunca su kütle oranı Şekil 7.16’te verilmiştir. Artan çalışma voltajı ile artan elektrokimyasal reaksiyonların sonucunda anot kanalındaki su tüketiminin yüksek voltajlarda daha yüksek olduğu görülmektedir. Su tüketimine paralel olarak oksijen ve hidrojen üretimi de yüksek voltajlarda daha yüksek olmuştur (Şekil 7.17–7.18). Fakat elektrolizörü çalıştırmak için sisteme dışardan elektrik enerjisi verildiği için çalışma voltajının düşük seçilmesi gerekmektedir.



Şekil 7. 16 Anot kanalı boyunca su miktarının çalışma voltajı ile değişimi



Şekil 7. 17 Anot kanalı boyunca oksijen miktarının çalışma voltajı ile değişimi



Şekil 7. 18 Çalışma voltajının hidrojen üretimine etkisi

BÖLÜM VIII. SONUÇ VE DEĞERLERNDİRME

Yüksek performanslı PEM elektrolizör hücresi geliştirilmesine 25 cm² karesel hücre ile başlanmış ve literatürde geçerli sayılabilecek % 74 gibi bir verim elde edilmiştir. PEM elektrolizör hücrelerinde kontak direncinin performansa etki eden önemli parametrelerden olduğu tespit edilmiştir. Kontak direncini en aza indirmek ve aktif alan üzerindeki basıncın homojen dağıtılabilmesi için karesel dizayndan dairesel dizayna geçiş yapılmıştır. Geliştirilen 25 cm² yuvarlak dizaynda % 80 verim elde edilmiştir. Dizayn-3'te reaksiyonun gerçekleştiği aktif alan büyütülerek 50 cm²'ye çıkarılmış buna bağlı olarak da hücre dizaynı değiştirilmiştir. 50 cm² yuvarlak dizaynda % 81 verim elde edilmiştir. PEM elektrolizörlerde aktif alanın büyümesi ile fiziksel olayların kontrolü zorlaşmakta ve bu doğrultuda dizayn değişikliğine gidilmesi gerekmektedir. Üretilen hidrojen debisini arttırmak amacıyla 100 cm² aktif alana sahip hücre geliştirilmiş ve yapılan dizayn ve malzeme değişiklikleri ile 80 °C'de, 1 A/cm² akım yoğunluğunda % 87 verime ulaşılmıştır. Dizayn-4 ile 1 A/cm² akım yoğunluğunda 750 ml/dk debide hidrojen ürettiği tespit edilmiştir.

Dört farklı PEM elektrolizör hücre dizaynı geliştirilmiş, geliştirilen dizaynların farklı çalışma şartlarındaki performans testleri yapılmıştır. Çalışma sıcaklığı ve su debisinin performansa etkisi araştırılmıştır. Çalışma sıcaklığının performansa etki eden en önemli parametre olduğu tespit edilmiştir. Hücre boyutlarına göre değişen su debilerinde deneyler yapılmış, anottan hücreye verilen su debisinin hücre performansına fazla etki etmediği görülmüştür. Ancak su debisinin hücre sıcaklığını dengelemede önemli rol oynadığı tespit edilmiştir.

Yüksek performanslı PEM elektrolizör hücre dizaynlarında elde edilen tecrübe ile stak geliştirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Farklı boyutlarda 3 adet stak dizayn edilmiştir. Birinci stak 50 cm² aktif alana sahip 5 hücreden, ikinci stak yine 50 cm²'lik 10 hücreden, üçüncü stak ise 100 cm²'lik 3 hücreden oluşmaktadır. Stak geliştirme çalışmaları esnasında çeşitli akım homojen dağıtılması, korozyon ve stak ve hücre içi homojen su dağılımı gibi problemlerle karşılaşmıştır. Stak ve hücrede kullanılan bazı elemanların malzemesi değiştirilmiş, ekstra işlemler uygulanmış ve böylece problemler

çözülerek yüksek performanslı tek hücre ve staklar geliştirilmiştir. 5 hücreli stak Dizayn-1'in hidrojen üretim debisi ortalama 1875 ml/dk olarak ölçülmüştür. Stak 10 Voltluk potansiyel fark altında 50 Amper akım çekmekte, 500 Wattlık güç harcamaktadır.

Staklarda sıcaklık kontrolü hücelere göre daha zor olduğu görülmüştür. Bu nedenle 5 hücreli stağın 20 - 60 °C gibi nispeten daha düşük sıcaklıklarda yapılmış ve çalışma sıcaklık aralığı 40 - 60 °C olarak belirlenmiştir. Stak içindeki hücrelerin çalışma voltajlarının birbirine yakın olması hücrenin performansı ve ömrü için önemli olmaktadır. Stak dizayn-1'in her bir hücresinin çalışma voltajı ölçülmüş ve en yüksek çalışma potansiyeli ile en düşük çalışma potansiyeli arasında 0,079 V gibi çok düşük bir fark olduğu görülmüştür.

50 cm²'lik 10 hücreli stak dizayn edilerek farklı çalışma şartlarında performansları ölçülmüştür. Sıcaklık testleri 30 - 60 °C aralığında yapılırken su debisi testleri 750 - 1500 ml/dk değerleri arasında gerçekleştirilmiştir. Stak dizayn-2'nin bütün hücrelerinin çalışma voltajları 1 A/cm² akım yoğunluğunda ölçülmüştür. En yüksek hücre voltajının 1,8330 V en düşük hücre voltajının ise 1,7512 V olduğu bu iki değere arasındaki farkın ise 0,0818 V gibi oldukça düşük bir değer olduğu görülmüştür. 10 hücreli stağın 60 °C'de ve 1 A/cm² akım yoğunluğundaki çalışma voltajı 17,955 V olarak okunmuş ve verimi % 82 olarak hesaplanmıştır.

100 cm² aktif alana sahip 3 hücreli stak dizayn edilmiş ve farklı çalışma şartlarındaki performans eğrileri elde edilmiştir. Stak sıcaklık testleri 25-80 °C aralığında debi deneyleri 500-2000 ml/dk değerleri arasında yapılmıştır. Stak 80 °C'de ve 1 A/cm² akım yoğunluğunda 5,23 V çalışma potansiyeline sahip olmaktadır. Buna göre 3 hücreli stağın verim % 85 civarında olmaktadır. Stağın 50 °C her bir hücresinin voltajı ölçülmüş ve 1,835 V, 1,831 V ve 1,843 V değerleri okunmuştur.

PEM elektrolizörlerin avantajlarından birisi de doğrudan yüksek basınçlı hidrojen üretebilmesidir. Böylece gürültülü ve performans kayıplarına neden olan mekanik kompresörlere gerek duyulmadan üretilen doğrudan yüksek basınçlı tüplerde depolanabilmektedir. Yüksek basınçlı PEM elektrolizör dizaynlarına dair literatürde yeterli bilgi bulunmamaktadır. Bu nedenle yüksek basınçlı PEM elektrolizör

geliştirilmesi sızdırmazlık ve basınca dayanım gibi nedenlerden dolayı atmosferik basınç elektrolizörlerine göre daha zor olmaktadır. Tek hücre geliştirilmesine atmosferik basınçta çalışan elektrolizörlerle başlanmış ve 50 bar basınçta hidrojen üretebilen hücre ve staklar geliştirilmiştir. Geliştirilen stakların üçü de 50 bar basınçta test edilmiştir. Stak dizayn-3 atmosferik basınçta 5,82 Voltta çalışırken basınç 50 bara ulaştığında stak voltajı 6,09 Volta çıkmıştır. Buna göre atmosferik basınçta % 76 verimle çalışırken basınç 50 bara ulaştığında verim % 73'e düşmüştür. Yüksek basıncın hücre veriminin düşmesine neden olduğu bilinmektedir. Bu aradaki enerji farkının hidrojen ve oksijen gazlarının basınçlanmasına harcanmaktadır.

Literatürde ilk defa PEM elektrolizör hücresi nötronlarla görüntülenmiş ve PEM elektrolizörde gerçekleşen iki fazlı akış ile ilgili önemli bilgiler elde edilmiştir. Nötron görüntüleme deneyleri PEM elektrolizörlere ilk defa uygulandığından nötron görüntüleme deneyleri ile eş zamanlı olarak optik görüntüleme de yapılmıştır. Daha önce PEM yakıt pilleri deneylerinde kullanılan bir hücre modifiye edilerek optik görüntülemenin de yapılabildiği PEM elektrolizör hücresi geliştirilmiştir.

PEM elektrolizör hücresinin anot yarı hücresinde meydana gelen oksijen gaz kabarcıklarının oluşum mekanizması incelenmiş ve akış alanındaki gözenek yapısına bağlı olarak iki farklı oluşum mekanizması olduğu tespit edilmiştir. Aktif alan boyunca hücredeki sıvı-gaz dağılımı incelenmiş ve hücrede su konsantrasyonunun anot giriş manifoldu civarında arttığı görülmüştür.

Geliştirilen PEM elektrolizör hücresi farklı çalışma şartlarında nötronlarla görüntülenmiş ve çalışma şartlarının iki fazlı akışlar üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın hücredeki faz dağılımına etki ettiği ve hücredeki kütle transferini iyileştirdiği tespit edilmiştir. Çalışma akım yoğunluğunun hücredeki iki fazlı akışlara etki ettiği ve hücre katodunda daha hızlı su birikmesine neden olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca hücrenin anoduna verilen su debisinin iki fazlı akışlara etkisi incelenmiş ve yüksek su debisinde birim zamanda hücrede daha fazla su bulunmasına sebep olduğu anlaşılmıştır.

Hücre katodunda su birikmesinin hücre performansı üzerine etkisi, iki farklı durumda yapılan deneylerle incelenmiştir. Birinci durumda hücre katodu 1000 ml/dk azot ile süpürülürken, ikinci durumda hücreye herhangi bir müdahalede bulunulmadan hidrojen

doğal yollarla oluşması ve uzaklaşması sağlanmıştır. Birinci durumda hücrede su miktarı zamanla yavaş yavaş artarken, ikinci durumda su miktarı hızlı bir şekilde artmıştır. Deneyin başlangıcında birinci durumdaki hücre performansı daha iyi iken zamanla hücrelerde biriken su miktarı birbirine yaklaşması ile hücre performansları da birbirlerine yaklaşmıştır.

PEM elektrolizörlerde meydana gelen akışkanlar mekaniği, kütle transferi ve elektrokimyasal reaksiyonları temsil eden bir matematiksel model geliştirilmiş ve model sayısal olarak çözülmüştür. Geliştirilen modelde su fazının zamanla harcanırken, oksijen ve hidrojen az fazlarının oluştuğu görölmüştür. Ayrıca PEM elektrolizör hücresinin farklı çalışma şartlarında hücre davranışı ve performansı modelde incelenmiş ve elde edilen sonuçların deneysel veriler ile uyulđu görölmüştür.

PEM elektrolizördeki gaz oluşumları çok hızlı meydana gelmektedir. Nötron görüntüleme sistemi veya normal fotoğraf makinesi/kamera sistemi ile gaz oluşumunun tam olarak incelenmesinde yeterli olmamaktadır. İleride yapılacak çalışmalarda PEM elektrolizör hücresinin hızlı kamera sistemi ile incelenmesinin daha ayrıntılı sonuçlar vereceği düşünölmektedir. Ayrıca PEM elektrolizör sisteminin elektrokimyasal empedans gibi farklı karakterizasyon metotları ile incelenerek PEM elektrolizör hakkında derinlemesine bilgi sahibi olunması planlanmaktadır.

PEM elektrolizörün yenilenebilir enerji kaynakları ile entegre edilmesi ve sistem içerindeki davranışının incelenmesi ile hidrojen enerjisinin kullanıma geçiş süreci hızlandırabilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] BP World statistical reviews 2006 Energy Outlook.
- [2] Hubbert, M. K., Nuclear Energy and the Fossil Fuels, Presented before the Spring Meeting of the Southern District, American Petroleum Institute, Plaza Hotel, San Antonio, Texas, 1956.
- [3] Energy Information Administration / Annual Energy Outlook 2008.
<http://www.eia.gov/oiaf/archive/aeo08/>
- [4] Enerji bakanlığı istatistiksel verileri; www.enerji.gov.tr
- [5] Veziroglu T. N. and Şahin S., 21st Century's energy: Hydrogen energy systems, Energy conversions and management, 49, 1820, 2008.
- [6] Bockris J., Veziroğlu T. N. and Smith D., Geleceğin enerjisi güneş ve hidrojen, Kaynak yayınları, İzmir, 2002.
- [7] Bockris J. O. M., Hydrogen economy in the future, Int. J. Hydrogen Energy, 27, 731-740, 2002.
- [8] <http://www.itm-power.com>
- [9] Pike Research, www.pikeresearch.com
- [10] Ball M. and Wietschel M., The hydrogen economy opportunities and challenges, Cambridge University Press, New York, 2009.
- [11] Baglio V., Di Blasi A. and Denaro T., Synthesis, characterization and evaluation of IrO₂-RuO₂ electrocatalytic powders for oxygen evolution reaction, J. Appl. Electrochem, 39, 191-196, 2009.
- [12] Marshall A., Borresen B. and Hagen G., Iridium oxide-based nanocrystalline particles as oxygen evolution electrocatalyst, Russian Journal of Electrochemistry, 42, 1134-1140, 2006.
- [13] Kondoh M., Yokoyama N. and Inazumi C., Development of solid polymer-electrolyte water electrolyser, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 3, 61-66, 2000.
- [14] Badwal S. P. S., Giddey S. and Ciacchi F.T., Hydrogen and oxygen generation with polymer electrolyte membrane (PEM)-based electrolytic technology, Ionics, 12, 7-14, 2006.

- [15] Stucki S., Scherer G. G., Schlagowski S. and Fischer E., PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100kW demonstration plants, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28, 1041-1049, 1998.
- [16] Grigorev S. A., Khaliullin M. M., Kuleshov N. V. and Fateev V. N., Electrolysis of water in a system with solid polymer electrolyte at elevated pressure, *Russian Journal of Electrochemistry*, 37, 819-822, 2001.
- [17] Antonucci V., Di Blasi A., Baglio V., Ornelas R., Matteucci F., Garcia J., Arriaga L. G. and Arico A.S., High temperature operation of a composite membrane-based solid polymer electrolyte water electrolyser, *Electrochimica Acta*, 53, 7350-7356, 2008.
- [18] Jang Y., Kweon O., Kim K., Hwang G., Moon S. and Kang A., Application of polysulfone (PSf) - and polyether ether ketone (PEEK) - tungstophosphoric acid (TPA) composite membranes for water electrolysis, *Journal of Membrane Science*, *Journal of Membrane Science*, 322, 154-161, 2008.
- [19] Rasten E., Hagen G. and Tunold R., Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte, *Electrochimica Acta*, 48, 3945-3952, 2003.
- [20] Grigoriev S.A., Millet P. and Fateev V.N., Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers, *Journal of Power Sources*, 177, 281–285, 2008.
- [21] Ma L., Sui S., Zhai Y., Investigations on high performance proton Exchange membrane water electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 678-684, 2008.
- [22] Sawada S., Yamaki T., Maeno T., Asano M., Suzuki A., Terai T. and Maekawa Y., Solid Polymer electrolyte water electrolysis systems for hydrogen production based on our newly developed membranes, Part I: Analysis of voltage-current characteristics, *Progress in Nuclear Energy*, 50, 443-448, 2008.
- [23] Engel R. A., Chapman G. S., Chamberlin C. E. and Lehman P. A., Development of a high pressure PEM electrolyzer, enabling seasonal storage of renewable energy, 15th annual US hydrogen conference, Los Angeles, CA, 2004
- [24] Harrison K. W., Pacheco E. H., Mann M. and Salefhar H., Semiempirical model for determining PEM electrolyzer stack characteristics, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 3, 220-223, 2006.
- [25] Clarke R.E., Giddey S. and Badwal S.P.S., Stand-alone PEM water electrolysis system for fail safe operation with a renewable energy source, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 928-935, 2010.

- [26] Millet P., Ngameni R., Grigoriev S. A., Mbemba N., Brisset F., Ranjbari A. and Etievant C., PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 5043-5052, 2009.
- [27] Mitlitsky F., Myers B., Weisberg H. and Leonida A., Applications and Development of High Pressure PEM Systems, *Portable Fuel Cells Conference*, Lucerne, Switzerland, June 21-24, 253-268, 1999.
- [28] Grigoriev S.A., Millet P., Korobtsev S.V., Poremskiy V.I., Pepic M., Etievant C., Puyenchet C., Fateev V.N., Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 34, 5986-5991, 2009.
- [29] Clarke R.E., Giddey S., Ciacchi F.T., Badwal S.P.S., Paul B., and Andrews J., Direct coupling of an electrolyser to a solar PV system for generating hydrogen, *Int. J of Hydrogen Energy*, 34, 2531 – 2542, 2009.
- [30] Marangio F., Santarelli M., Cali M., Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 34, 1143-1158, 2009.
- [31] Grigoriev S. A., Millet P., Dzhush K. A., Middleton H., Saetre T. O. and Fateev V. N., Design and characterization of bi-functional electrocatalytic layers for application in PEM unitized regenerative fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 5070-5076, 2010.
- [32] Grigoriev S. A., Millet P., Poremskiy V. I. and Fateev V. N., Development and preliminary testing of a unitized regenerative fuel cell based on PEM technology, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 4164-4168, 2010.
- [33] Jung H. Y., Huang S. Y., Ganesan P. and Popov B. N., Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation, *Journal of Power Sources*, 194, 972-975, 2009.
- [34] Andolfatto F., Durand R., Michas A., Millet P. and Stevens P., Solid polymer electrolyte water electrolysis: Electrocatalysis and long-term stability, *Int. J. Hydrogen Energy*, 19, 421-427, 1994.
- [35] Roy A., Watson S. and Infield D., Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high pressure electrolysers, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 1964-1979, 2006.
- [36] Medina P. and Santarelli M., Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 5173-5186, 2010.

- [37] Wei G., Wang Y., Huang C., Gao Q., Wang Z. and Xu L., The stability of MEA in SPE water electrolysis for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 3951-3957, 2010.
- [38] Yang H., Zhao T. S. and Ye Q., In situ visualization study of CO₂ gas bubble behavior in DMFC anode flow field, *Journal of Power Sources*, 139, 79-90, 2005.
- [39] Scott K., Argyropoulos P., Yiannopoulos P. and Taama W M., Electrochemical and gas evolution characteristics of direct methanol fuel cells with stainless steel mesh flow beds, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 823-832, 2001.
- [40] Tanaka Y., Uchinashi S., Saihara Y., Kikuchi K., Okaya T. and Ogumi Z., Dissolution of hydrogen and the ratio of the dissolved hydrogen content to the produced hydrogen in electrolyzed water using SPE water electrolyzer, *Electrochimica Acta* 48, 4013-4019, 2003.
- [41] Tanaka Y., Kikuchi K., Saihara Y. and Ogumi Z., Bubble visualization and electrolyte dependency of dissolving hydrogen in electrolyzed water using solid-polymer electrolyte, *Electrochimica Acta*, 50, 5229-5236, 2005.
- [42] Nordlund J., Picard C., Birgersson E., Vynnycky M. and Lindberg L., The design and usage of a visual direct methanol fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 763-770, 2004.
- [43] Hartnig C., Manke I., Kardjilov N, Hilger A., Grünerbel M., Kaczerowski J., Banhart J. and Lehnert W., Combined neutron radiography and locally resolved current density measurements of operating PEM fuel cells, *J. Power Sources*, 176, 452-459, 2008.
- [44] Salem R. R., Theory of the electrolysis of water, *Protection of Metals*, 44, 120, 2008.
- [45] Laoun B., Belhamel M., Naceur W. and Serir L., Electrochemical aided model to study solid polymer electrolyte electrolysis, *Revue des Energies Renouvelables*, 11, 267, 2008.
- [46] Grigoriev S. A., Kalinnikov A. A., Millet P., Poremsky V. I. and Fateev V. N., Mathematical modeling of high pressure PEM water electrolysis, *J. Appl. Electrochem.*, 40, 921-932, 2010.
- [47] Gorgun H, Dynamic modelling of a proton excahnge membrane (PEM) electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 29-38, 2006.

- [48] Ni M., Leung M. K. H. and Leung D. Y. C., Electrochemistry modeling of Proton Exchange Membrane (PEM) water electrolysis for hydrogen production, WHEC 16, 13-16 June, France, 2006.
- [49] Nie J., Chen Y., Boehm R. F. and Katukota S., A photochemical model of proton exchange water electrolysis for hydrogen production, *J. Heat Transfer*, 130, 042409, 2008.
- [50] Busquet S., Hubert C E., Labbe J., Mayer D. and Metkemeijer R., A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell, *Journal of Power Sources*, 134, 41-48, 2004.
- [51] Mat M. D. and Aldas K., Application of a two phase flow model for natural convection in an electrochemical cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 411-420, 2005.
- [52] Mat M. D., Aldas K. and Ilegbusi O. J., A two-phase flow model for hydrogen evolution in an electrochemical cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 1015-1023, 2004.
- [53] Mandin P., Aissa A. A., Roustan H., Hamburger J. and Picard G., Two-phase electrolysis process: from the bubble to the electrochemical cell properties, *Chemical Engineering and Processing*, 47, 1926-1932, 2008.
- [54] Wüthrich R., Cominellis C. and Bleuler H., Bubble evolution on vertical electrodes under extreme current densities, *Electrochimica Acta*, 50, 5242-5246, 2005.
- [55] Boissonneau P. and Byrne P., An experimental investigation of bubble-induced free convection in a small electrochemical cell, *J. Appl. Electrochem.*, 30, 767- 775, 2000.
- [56] Vogt H. and Balzer R J., The bubble coverage of gas-elvolving electrodes in stagnant electrolytes, *Electrochimica Acta*, 50, 2073-2079, 2005.
- [57] LeRoy R. L., Janjua M. B. I., Renaud R. and Leuenberger U., Analysis of time-variation effects in water electrolyzers, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1674-1682, 1979.
- [58] Ito H., Maeda T., Nakano A., Hasegawa Y., Yokoi N. and Hwang C. M., Effect of flow regime of circulating water on a proton exchange membrane electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 9550-9560, 2010.
- [59] Nie J., Chen Y., Cohen S., Carter B. D. and Boehm R. F., Numerical and experimental study of three-dimensional fluid flow in the bipolar plate of a PEM electrolysis cell, *International Journal of Thermal Sciences*, 48, 1914–1922, 2009.
- [60] Nie J. and Chen Y., Numerical modeling of three-dimensional two-phase gas-liquid flow in the flow field plate of a PEM electrolysis cell, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 35, 3183-3197, 2010.

- [61] Stolten D. and Krieg D., Alkaline electrolysis - introduction and overview, kitap bölümü, Hydrogen and fuel cells, fundamental technologies and applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [62] de Levie, R., The electrolysis of water, *J. Electroanal. Chem.*, 92, 476, 1999.
- [63] Ketelaar, J. A. A., Fuel cell systems, Plenum Press, New York, 1993.
- [64] Konopka A., and Gregory D., Hydrogen Production by Electrolysis: Present and Future, 10th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 18-22 August, 1975, IEEE Cat. No. 75CHO 983e7 TAB.
- [65] Weber A. Z. and Newman J., Transport in polymer electrolyte membranes I. physical model, *J. electrochem. Soc.*, 150, A1008-1015, 2003.
- [66] Grigoriev, S. A., Millet, P., Volobuev, S. A. and Fateev, V. N., Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4968-4973, 2009.
- [67] Petterson J., Ramsey B., Harrison D., A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, 157, 28-34, 2006.
- [68] Minoru U., Maruta T., Inoue M. and Nakazawa A., Cathode platinum degradation in membrane electrode assembly studied using a solid-state electrochemical cell, *J. Phys. Chem. C*, 112, 18098-18103, 2008.
- [69] Li H., Song C., Zhang J. and Zhang J., Catalyst contamination in PEM fuel cells, Chapter 6 in PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers, Springer-Verlag, London, 2008.
- [70] Wu J., Yuan X. Z., Martin J. J., Wang H., Zhang J., Shen J., Wu S. and Merida W., A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *J. Power Sources*, 184, 104-119, 2008.
- [71] Meyers, J. P. and Darling, R.M., Model of carbon corrosion in PEM fuel cells., *J. Electrochem. Soc.*, 153, 1432-1442, 2006.
- [72] Merzougui, B. and Swathirajan S., Rotating disk electrode investigations of fuel cell catalyst degradation due to potential cycling in acid electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 153, 2220-2226, 2006.
- [73] Larminie J., and Dicks A., Fuel cell systems explained, 2nd edition, JohnWiley & Sons, Chichester, 2003.

- [74] Commer, P., Harting, C., Seeliger, D., and Sphor, E. Modeling of proton transfer in polymer electrolyte membranes on different time and length scales, *Mol. Simul.*, 30, 755–763, 2004.
- [75] Xie, J., Wood D. L., Wayne, D. M., Zawodzinski, T. A., Atanassov, P. and Borup, R. L., Durability of PEFCs at high humidity conditions, *J. Electrochem. Soc.*, 152, 104–113, 2005.
- [76] Xie, J., Wood, D. L., More, K. L., Atanassov, P., and Borup, R. L., Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions, *J. Electrochem. Soc.*, 152, 1011–1020, 2005.
- [77] Lee S. Y., Cho E., Lee J. H., Kim H. J., Lim T. H., Oh I. H., and Won J., Effects of purging on the degradation of PEMFCs operating with repetitive on/off cycles, *J. Electrochem. Soc.*, 154, 194–200, 2007.
- [78] Shao Y., Yon G., and Shi P. Durability study of Pt/C and Pt/CNTs catalysts under simulated PEM fuel cell conditions, *J. Electrochem. Soc.*, 153, 1093– 1097, 2006.
- [79] Schulze M., Knori T., Schneider A., and Gülzow E. Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell preparation, *J. Power Sources*, 127, 222–229, 2004.
- [80] Eikerling M. Water management in cathode catalyst layers of PEM fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 153, 58–70, 2006.
- [81] Zhan Z., Xiao J., Li D., Pan D., and Yuan R., Effects of porosity distribution variation on the liquid water flux through gas diffusion layers of PEM fuel cells. *J. Power Sources*, 160, 1041–1048, 2006.
- [82] Barbir F., PEM Electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources, *Solar energy*, 78, 661-669, 2005.
- [83] St-Pierre J., Wilkinson D. P., Knights S., and Bos M., Relationship between water management, contamination and lifetime degradation in PEFC. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 3, 99–106, 2000.
- [84] Hottinen, T., Himanen, O., Karbonen, S., and Nitta, I., Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer. Part II: modeling the effect., *J. Power Sources*, doi:10/1016/j.jpowsour.2006.10.076, 2006.
- [85] LaConti A. B., Hamdan M., and McDonaldmR. C., In *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications* (Eds W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gaseiger), vol. 3, Wiley, New York, 2003.

- [86] Kinumoto T., Inaba M., Nakayama Y., Ogata K., Umebayashi R., Taksaka A., Iriyama Y., Abe T., and Ogumi Z., Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide, *J. Power Sources*, 158, 1222–1228, 2006
- [87] Tsushima S., Teranishi K. and Hirai S., Magnetic resonance imaging of the water distribution within polymer electrolyte membrane in fuel cells, *Electrochem. Solid State Lett.* 7, 39-72, 2004.
- [88] Tsushima S., Teranishi K. and Hirai S.. Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR. *Energy*, 30, 235–245, 2005.
- [89] Teranishi K., Tsushima S., and Hirai S., Analysis of water transport in PEFCs by magnetic resonance imaging measurement, *J. Electrochem Soc.*, 153, 664–668, 2006.
- [90] Tsushima S., Teranishi K., Nishida K. and Hirai S., Water content distribution in a polymer electrolyte membrane for advanced fuel cell system with liquid water supply, *Magn., Reson., Imaging*, 23, 255–258, 2005.
- [91] Feindel K. W., LaRocque J.P., Starke D., Bergens S. H. and Wasylshen R.E., In situ observations of water production and distribution in an operating H₂-O₂ PEM fuel cell assembly using 1H NMR microscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 11436–11447, 2004.
- [92] Feindel K. W., Bergens S. H. and Wasylshen R. E., The use of 1H NMR microscopy to study proton-exchange membrane fuel cells, *Chem. Phys. Chem.*, 7, 67–75, 2006.
- [93] Ikeda T., Koido T., Tsushima S. and Hirai S., MRI investigation of the water transport mechanism in a membrane under elevated temperature with variation of relative humidity and current density, *ECS Trans*, 16, 1035, 2008.
- [94] Mukaide T., Mogi S., Yamamoto J., Morita A., Koji S. and Takada K., In situ observation of water distribution and behaviour in a polymer electrolyte fuel cell by synchrotron X-ray imaging. *J. Synchrotron Radiat.*, 15, 329-334, 2008.
- [95] Satija R., Jacobson D. L., Arif M. and Werner S. A., In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEMFC, *J. Power Sources*, 129, 238-245, 2004.
- [96] Barbir F., *PEM Fuel Cells Theory and Practice*, Elsevier, USA, 2005.
- [97] Hashimoto A., Hashizaki K. and Shimizu K., Development of PEM water electrolysis type hydrogen production system for WE-NET. Proceedings of the 14th World Hydrogen Energy Conference, June 9–13, Montreal, Canada, 2002.
- [98] Rasten E., Hagen G., and Tunold R., Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte, *Doktora Tezi*, Norveç Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, 2003.

- [99] Grigoriev S.A., Lyutikova E., Martemianov S., Fateev V., Lebouin C. and Millet P., Palladium-based electrocatalysts for PEM applications, WHEC 16 / 13-16 France, 2006.
- [100] Marshall A.T., Sunde S., Tsytkin M. and Tunold R., Performance of a PEM water electrolysis cell using IrxRuyTazO2 electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 2320 – 2324, 2007.
- [101] Liu, H., Zhou T., and You L., Development of Unified PEM FUEL Cell Models, in DOE Fuel Cells for Transportation Program (Annual National Laboratory, R&D Meeting, Oak Ridge National Laboratory, June 6-8, 2001.
- [102] Wang, X. And B. Zhang, Pressurized Endplates for Uniform Pressure Distributions in PEM Fuel Cells, First International Conference on Fuel Cell Development and Deployment Storrs, CT, March 2004.
- [103] Trabold, T.A., Owejan J. P., Galiardo J. J., Jacobson D. L. , Hussey D. S. and Arif M., Use of Neutron imaging for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance analysis and design, in Vielstich W, Yokokawa H, Gasteiger HA, *Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications*, Volume 6, John Wiley & Sons, 2009.
- [104] Trabold T.A., Owejan J. P., Jacobson D. L., Arif M. and Huffman P. R., In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 1- Experimental method and serpentine flow field results, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49, 4712-4720, 2006.
- [105] NIST, National Institute of Standards and Technology, <http://physics.nist.gov/>
- [106] Pinder G. F. and Gray W. G., *Essentials of multiphase flow and transport in porous media*, Wiley, New Jersey, 2008.
- [107] Li X., Qu S., Yu H., Hou M., Shao Z., and Yi, B., Membrane water-flow rate in electrolyzer cells with a solid polymer electrolyte (SPE), *J. Power Sources*, 190, 534, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Ömer Faruk SELAMET

EĞİTİM

- 2007-2012. Doktora, Fizik, Niğde Üniversitesi, Niğde, TÜRKİYE
- 2003-2006 Yüksek Lisans, Fizik, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, TÜRKİYE
- 1992-1996 Lisans, Fizik Eğitimi, Selçuk Üniversitesi, Konya, TÜRKİYE

İŞ DENEYİMİ

- 2011- 2012 Proje Asistanı, Niğde Üniversitesi, Niğde, TÜRKİYE
- 2010-2011 Araştırmacı, Research Scholar, Center for Clean Energy Engineering (eski adı ile Global Fuel Cell Center), University of Connecticut, Storrs, 06269, CT, USA.
- 2009-2010 Ar-Ge Müdürü, Hidronerji Ltd., Ankara, TÜRKİYE
- 2007-2009 Proje Asistanı, Niğde Üniversitesi, Niğde, TÜRKİYE.
- 1996-2007 Fizik Öğretmenliği, Niğde (Son çalışma ili), TÜRKİYE

ARAŞTIRMA ALANLARI

- Yüksek basınçlı PEM elektrolizörler
- PEM Elektrolizörler ve yakıt pillerinin nümerik modellemesi
- Yenilenebilir enerji kaynakları

ÖDÜLLER

- 2011 Japonya tam doktora bursu Tokyo Institute of Technology, Japonya
- 2010 TUBİTAK 2214 Doktora sırasında yurt dışı araştırma bursu (12 ay)

2010 En iyi makale ödülü, Best paper award, ICCE-2010 International conference on clean energy, Famagusta, Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti.

YAYINLAR

- **Selamet Ö. F.**, Pasaogullari U., Spornjak D., Hussey D. S., Jacobson D. L., and Mat M. D., Application of Neutron Imaging Methodology on In-Situ Investigation of Two-Phase Flow in A PEM Electrolyzer, Journal of Power Sources, dergiye gönderildi.
- **Selamet Ö. F.**, Acar M. C., Kaplan Y., Mat M. D., Effects Of Operating Parameters On The Performance Of A High Pressure Pem (Proton Exchange Membrane) Electrolyzer, Int. J. Energy Research, kabul edildi.
- **Selamet O F.**, Becerikli F., Mat M D. and Kaplan Y., Development and testing of a highly efficient proton exchange membrane (PEM) electrolyzer stack, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 11480, 2011.

KONFERANS SUNUMLARI (Kitaplı)

- **O.F. Selamet**, U Paşaoğulları, D S Hussey, D L Jacobson, M C Acar, Y Kaplan, M D Mat, PEM (Proton Exchange Membrane) Elektrolizör hücresinde iki fazlı akışın nötron görüntüleme yöntemiyle incelenmesi, İleri Teknoloji Çalıştayı, Bahçeşehir Üniversitesi, İstanbul, 2011.
- **O F.Selamet**, U. Pasaogullari, Spornjak D., Hussey D. S., Jacobson D. L., and Mat M. D., In-situ two-phase flow investigation of Proton Exchange Membrane (PEM) electrolyzer by simultaneous optical and neutron imaging, 220th ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit, Boston, USA, October, 2011.
- **O F. Selamet**, F Becerikli, M C. Acar, M D. Mat, Y Kaplan, Effects of Operating Parameters on the Performance of a High Pressure Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer, 10th International Conference on Clean Energy (ICCE 2010)", Famagusta-North Cyprus, September 15-17 2010.
- **O F. Selamet**, F Becerikli, M C. Acar, M D. Mat, Y Kaplan, Development of a High Pressure Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer, 22nd International Conference on Nuclear and Renewable Energy Resources 4-7 July 2010 Ankara TURKEY
- **O F. Selamet**, M. Mat, F. Becerikli, Y. Kaplan, Development and Testing of a Highly Efficient Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer Stack, ICH2P-2010 INTERNATIONAL CONFERENCE ON HYDROGEN PRODUCTION With Emphasis on Storage and Safety, Istanbul, Turkey, June 16 -18, 2010.
- **O F. Selamet**, M. D. Mat, Y Kaplan, Effects of working parameters on PEM electrolyser performance, Ulusal Hidrojen Konferansı, Kocaeli, Türkiye, 15-16 Ekim, 2009.
- M. Karabacak, **O. F. Selamet**, S. Özçelik and Z. B. Güvenç "Global Minima of Pd_n n= 56-80, Clusters Using Molecular Dynamics and Thermal Quenching

Simulations", 23 rd international Physics Congress , 13-16 September 2005, Muğla, TURKEY, 2005.

- **O F. Selamet**, M. Karabacak, S. Özçelik and Z. B. Güvenç, "Global Minima of Pdn (56-80) Clusters Described by Voter-Chen Version of Embedded Atom Potentials", IVth International Conference and Festival of Phys, 31-August-3 September 2005, Izmir, TURKEY, 2005.