



TÜBİTAK



YAKIT PİLİ ÜRETİMİ VE TASARIMI

Can Özgür Çolpan

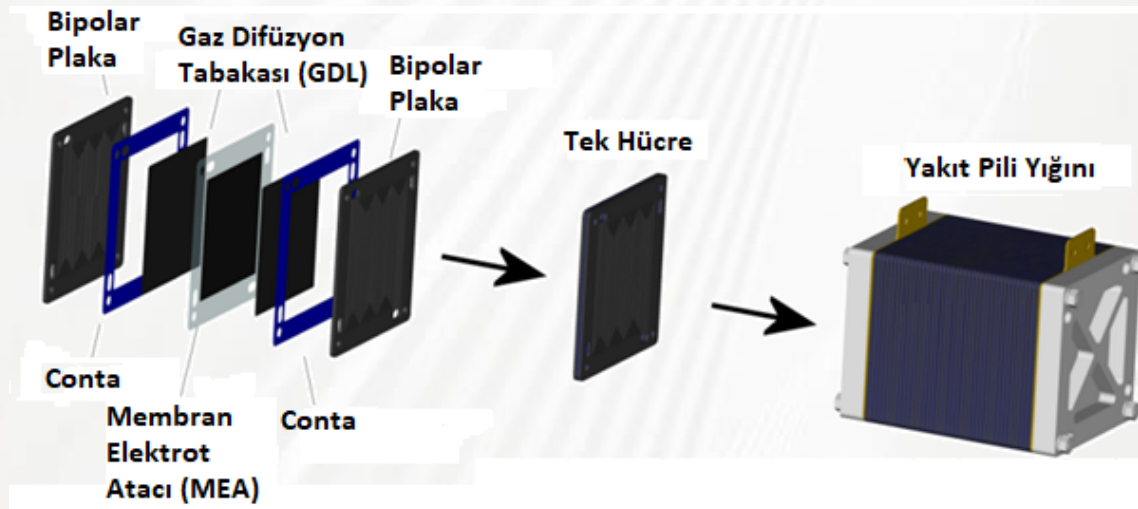
Dokuz Eylül Üniversitesi

ozgur.colpan@deu.edu.tr

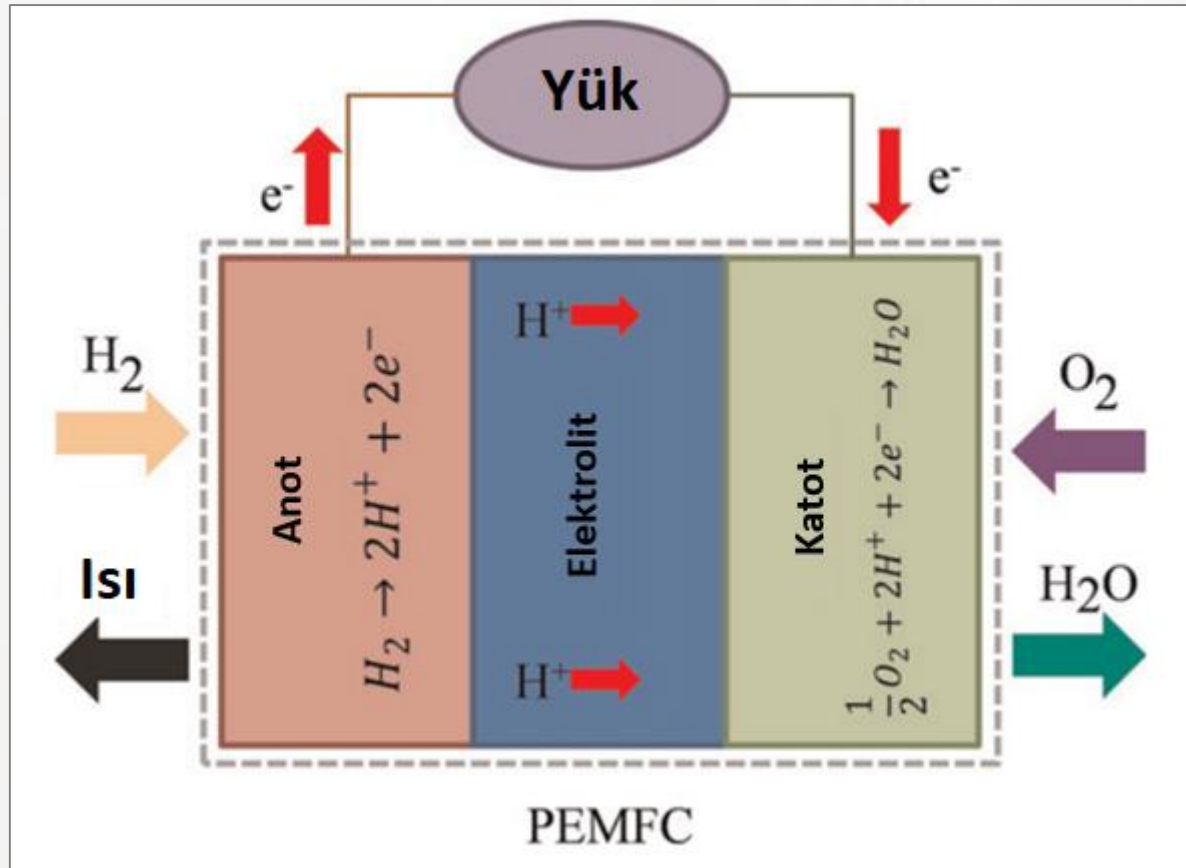
13 Nisan 2019
Gebze, TÜSSİDE



- Yakıt pili teknolojisine giriş
- Yakıt pili bileşenleri
- Membran elektrot atacı üretimi
- Yakıt pili performansı ve karakterizasyonu
- Yakıt pili yığını tasarımı
- Temel yakıt pili hesaplamaları



Yakıt pilleri, bir yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır.



➤ **Avantajları**

- Yüksek verim
- Ölçeklenebilir
- Düşük çevresel etki
- Sessiz çalışma

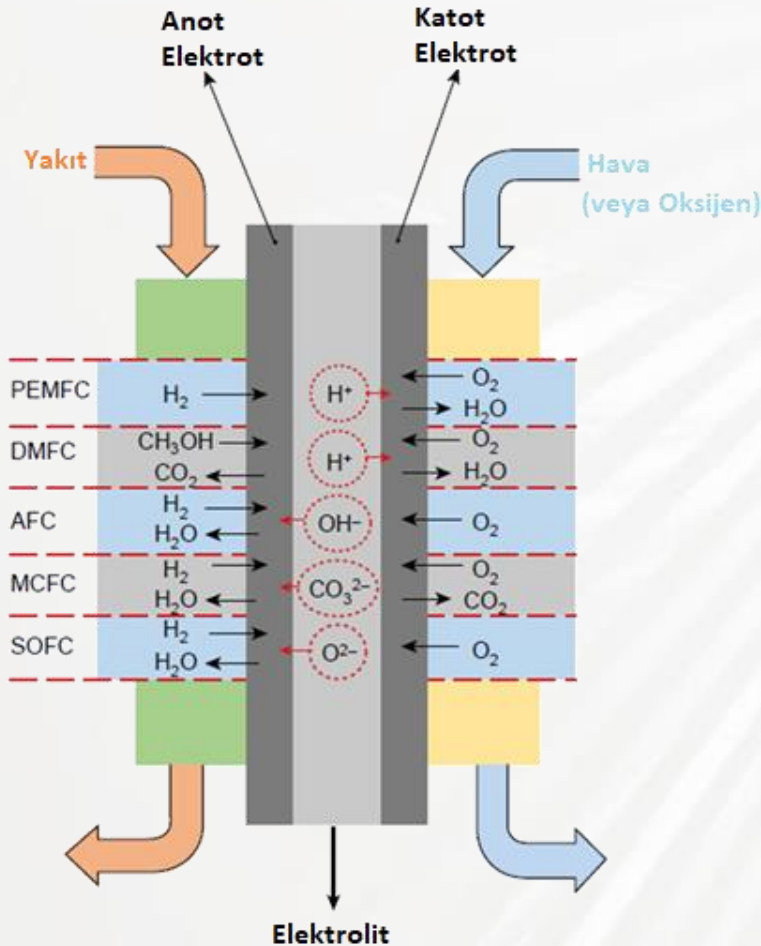
➤ **Geliştirmedeki zorluklar**

- Yüksek maliyet
- Hidrojenin üretimi, depolaması ve dağıtımı
- Uzun süre dayanıklılık

Yakıt Pili Çeşitleri ve Uygulamaları

	PEMFC	DMFC	AFC	MCFC	SOFC
Çalışma sıcaklığı	60-200°C	60-80°C	60-220°C	~650°C	600-1000°C
Tipik elektrolit malzemesi	Polimer Membran	Polimer Membran	Sıvı KOH	Erimiş Karbonat	Seramik
Yük taşıyıcısı	H^+	H^+	OH^-	CO_3^{2-}	O^{2-}
Tipik katalizör malzemesi	Platin	Platin, Platin-Rutenyum	Platin	Nikel	Nikel-itriya Stabilize Zirkonya
Tipik Ara-bağlantı Malzemesi	Karbon Bazlı	Karbon Bazlı	Karbon Bazlı	Paslanmaz Çelik Bazlı	Seramik Bazlı
Tipik Yakıt	H_2	CH_3OH	H_2	H_2, CH_4	H_2, CH_4, CO

Yakıt Pili Çeşitleri ve Uygulamaları

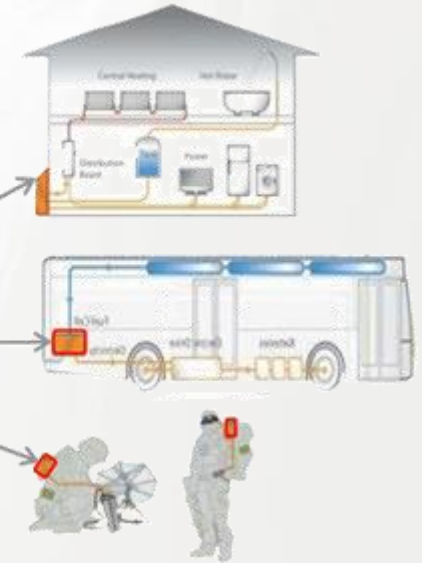


Yakıt Pili

Sabit

Ulaşım

Taşınabilir

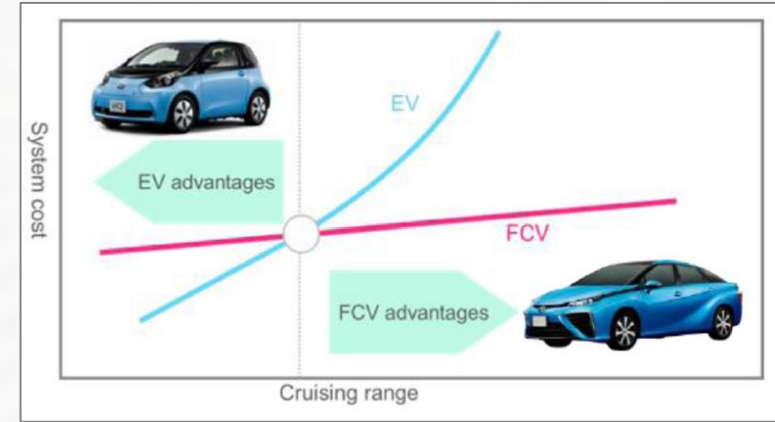


Kaynak: Javed vd. (2016). International Conference on Control, Decision and Information Technologies (Modifiye edilmiştir).

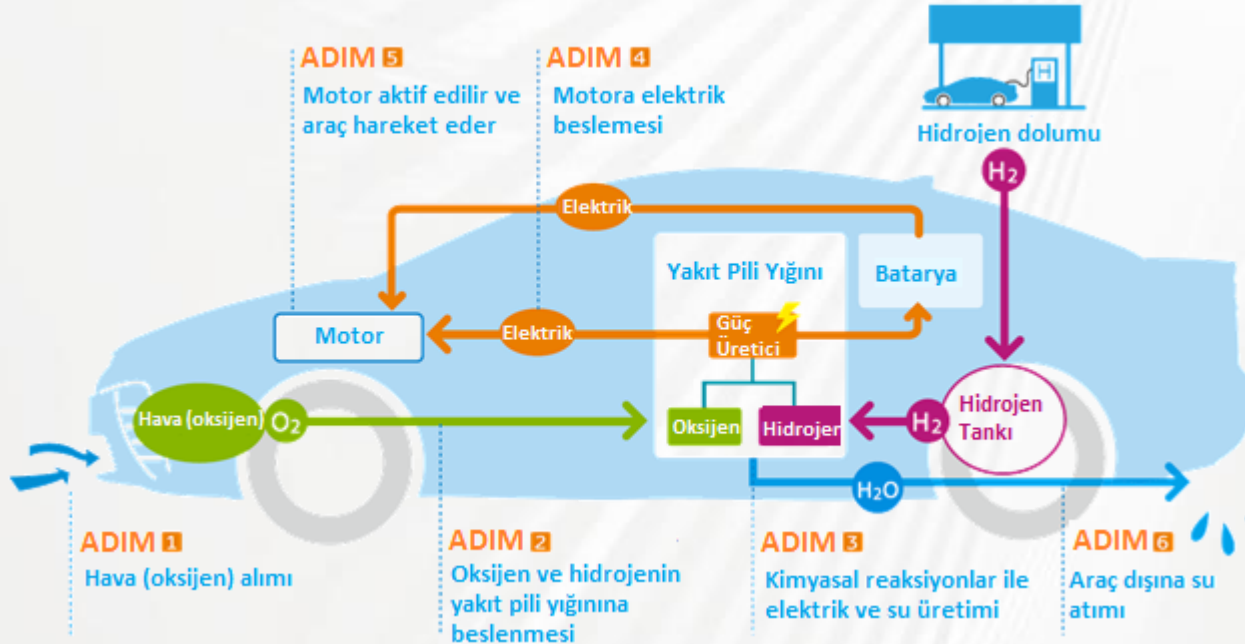
Yakıt Pili Araç

➤ PEM Yakıt Pili

- Düşük sıcaklıkta çalışma
- Yüksek reaksiyon hızları
- Yüksek akım yoğunlukları

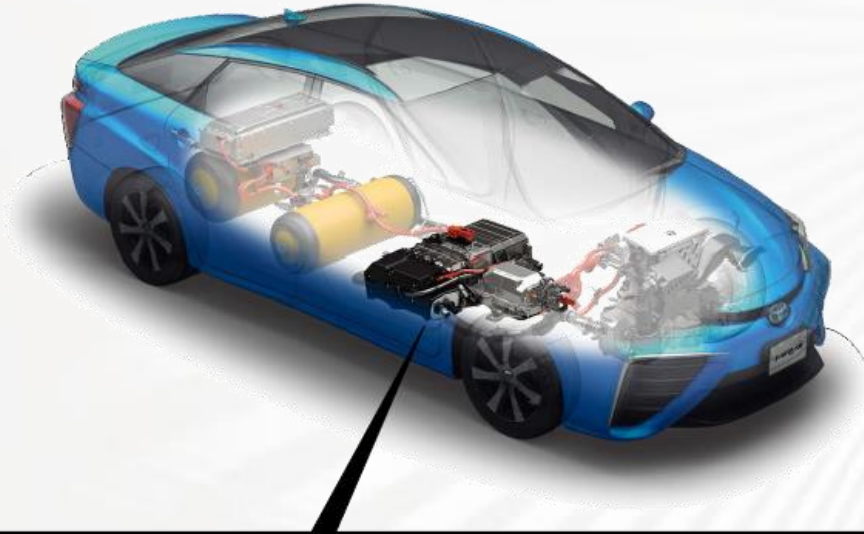


Kaynak: Konno vd. (2015) SAE International Journal of Alternative Powertrains, 4(1). 123-129



Kaynak: Toyota. Outline of the Mirai (Modifiye edilmiştir).

Yakıt Pili Araç



Toyota FC stack

Type: Polymer electrolyte fuel cell
Maximum output: 114 kW (155 DIN hp)
Volume power density: 3.1 kW/L
(world top level ^{*1})
Humidification system: Internal
circulation system
(humidifier-less;
world-first ^{*1})

Fuel cell boost converter

Maximum output
voltage: 650 V
Number of phases:
4 phases

Auxiliary components

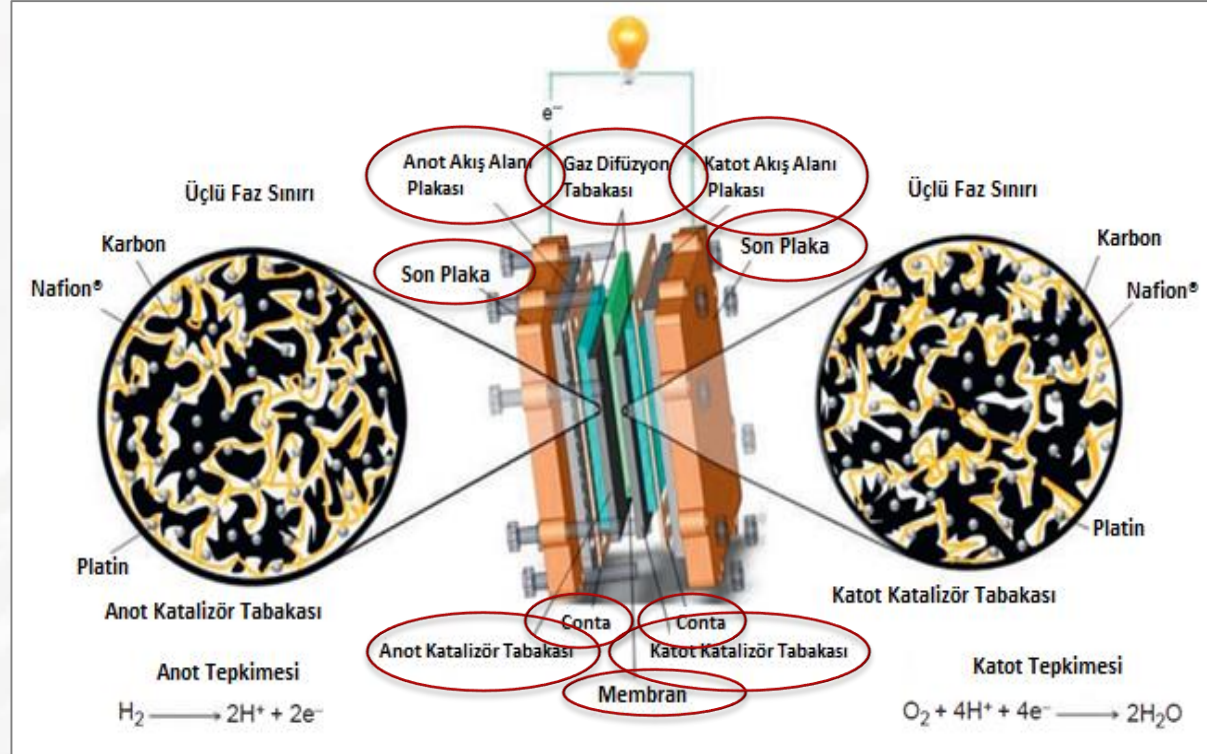
Hydrogen circulating pump, etc.

^{*1}November 2014; Toyota data

Kaynak: Toyota. Outline of the Mirai.

Yakıt Pili Bileşenleri

- Membran
- Katalizör tabakası
 - Platin
 - Karbon
 - İyonomer
- Gaz difüzyon tabakası
- Conta
- Akış alanı plakası
- Son plaka

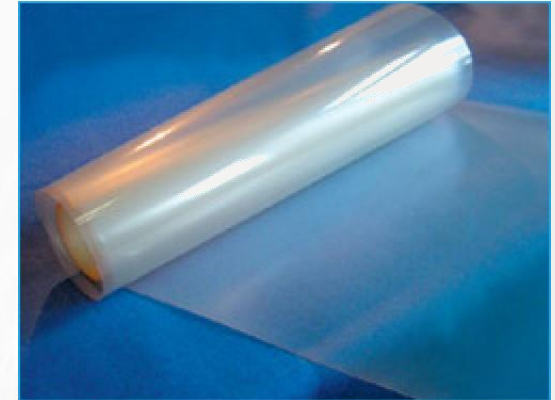
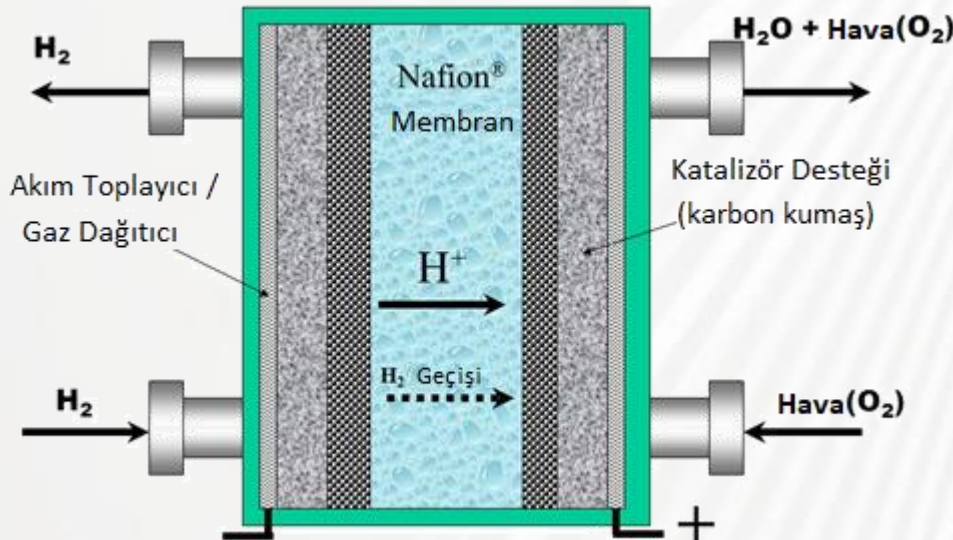


Kaynak: Pollet vd. (2016). Proton exchange membrane fuel cells. In *Compendium of Hydrogen Energy* (pp. 3-56). Woodhead Publishing (Modifiye edilmiştir).

Membran

Genellikle perflorosülfonik asit tipi membran (örn. Nafion®)

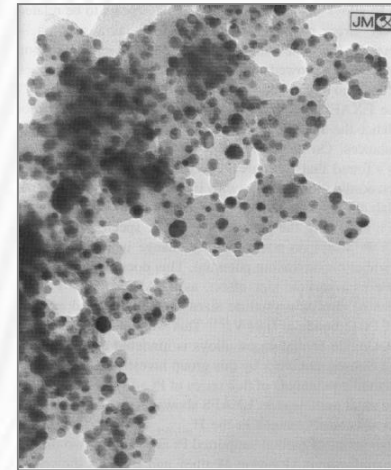
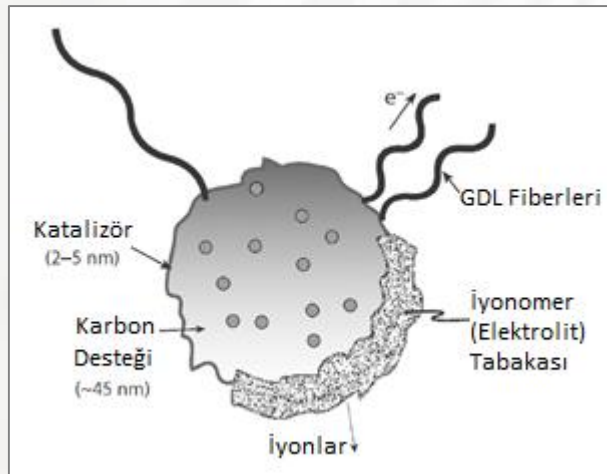
- Yüksek proton iletkenliğe sahip (tamamen sulu ortamda)
- Elektriksel olarak yalıtımlı
- Bazı kimyasal türlerin (örn. H_2 ve O_2) geçişini elimine eden
- Çalışma koşulları altında kimyasal, ısıl ve mekanik dayanımlı



Kaynak: <https://www.fuelcellstore.com>

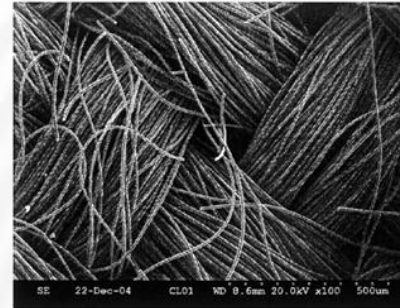
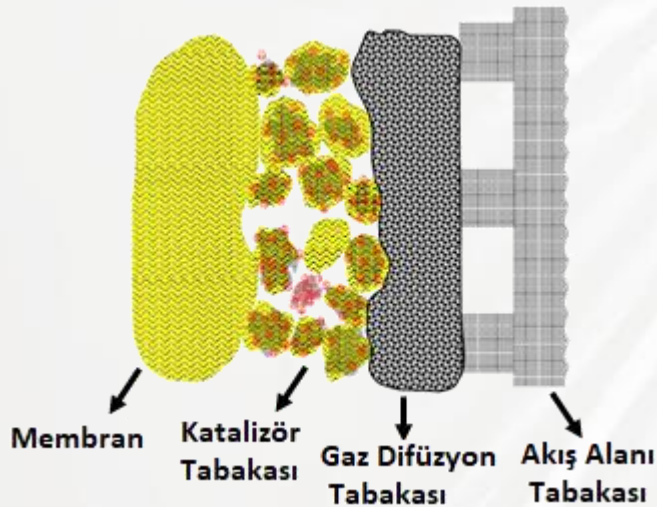
Katalizör Tabakası

- Reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan reaktant, katalizör ve iyon ve elektron ileticilerinin arayüzü
- Yüksek elektriksel ve iyonik iletkenliğe sahip
- Yüksek gözeneklilik (~%40-70)
- Pahalı metal katalizörler (örn. Pt)
- Yüksek reaksiyon hızını en az miktarda Pt ile elde etmek için Pt bazlı alaşım kullanmak (örn. Pt-Co alaşımı)

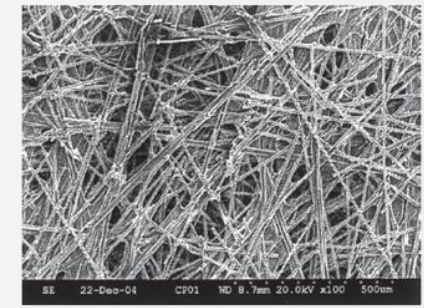


Gaz Difüzyon Tabakası

- Katalizör tabakası ve akış alanı tabakası arasında
- Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip gözenekli yapı
- Yüksek mekanik dayanıklılığa ve ısı iletkenliğe sahip
- Gaz, su buharı ve sıvı su geçişi için optimize edilmiş
- Tipik olarak karbon kumaş veya karbon kağıdı (hidrofobik veya hidrofilik mikro-tabaka eklenebilir) (~100-300 μm)



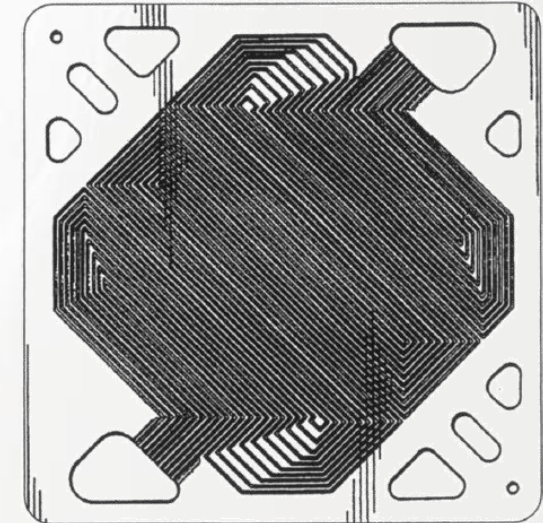
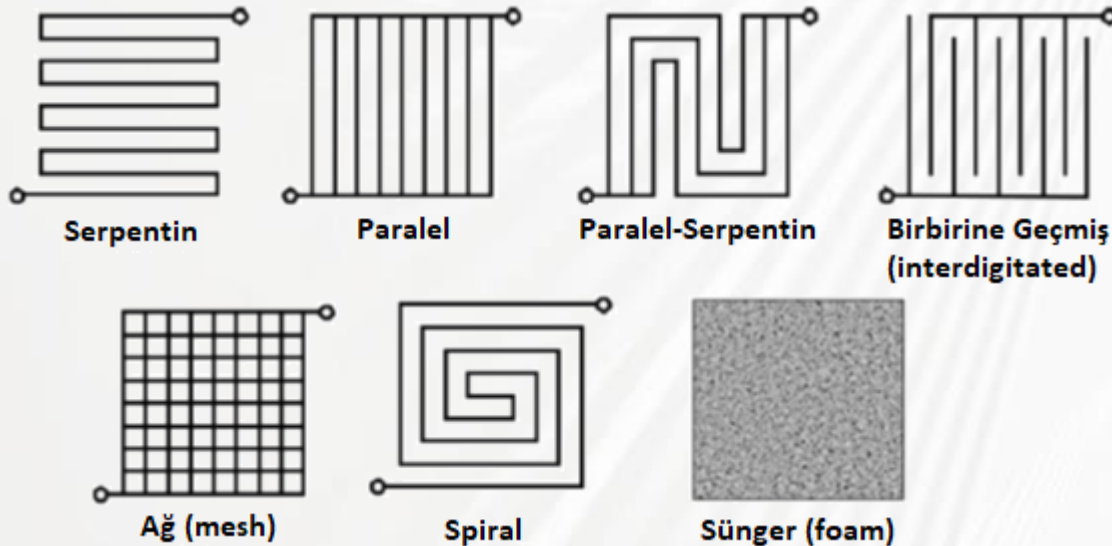
Karbon kumaşı



Karbon kağıdı

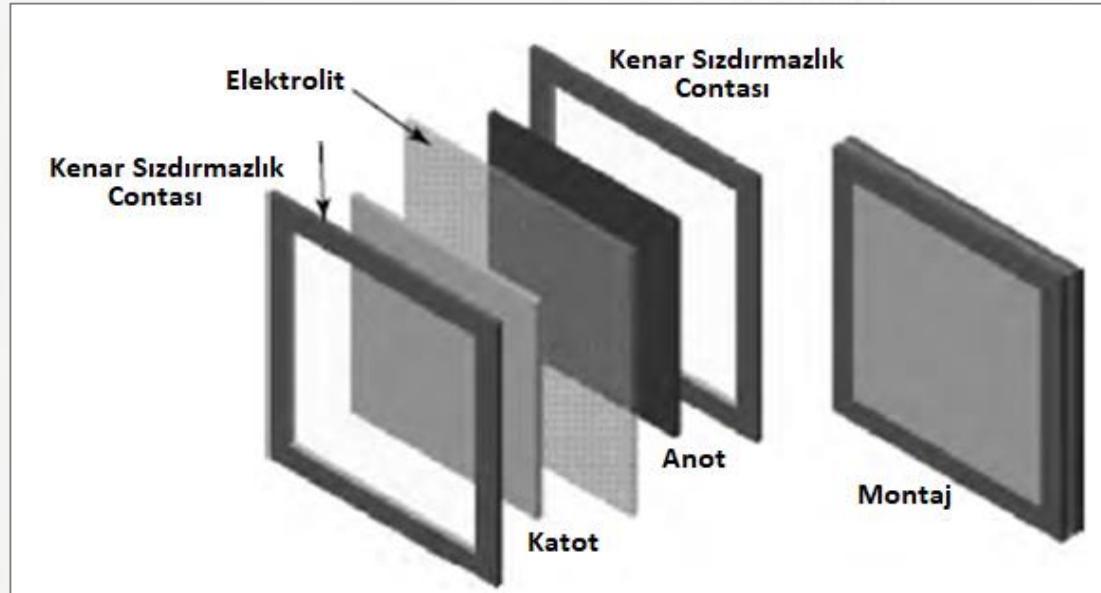
Akış Alanı Tabakası

- Farklı tasarımlar
- Reaktif gazların homojen dağılımı
- Oluşan fazla suyun hızla uzaklaştırılması
- Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip malzeme (örn. grafit, paslanmaz çelik)



Conta

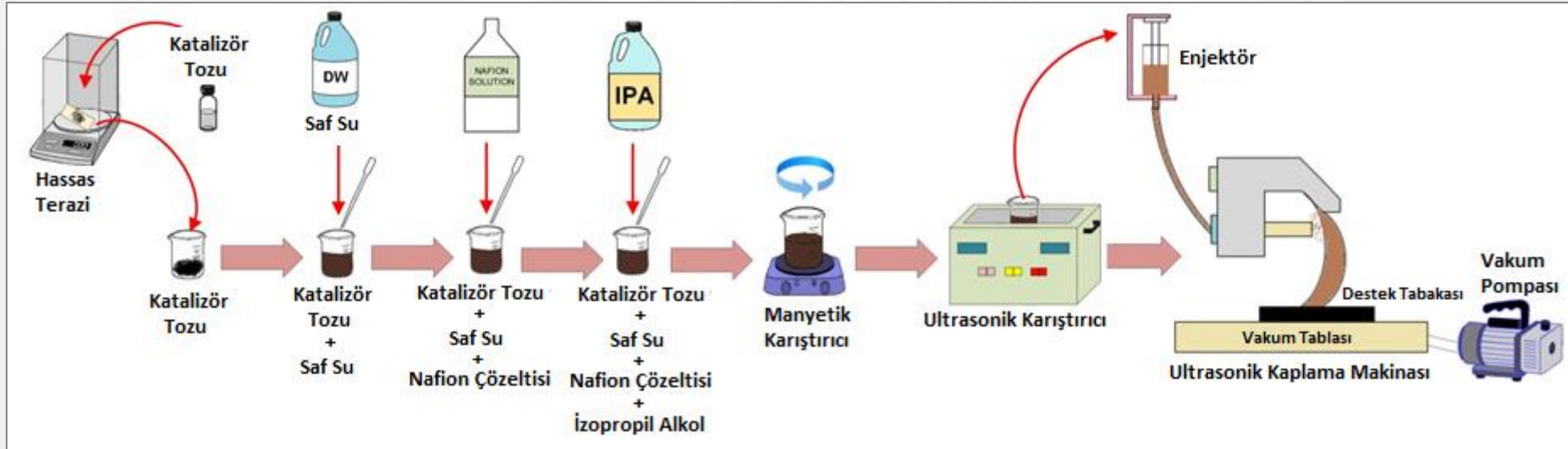
- Membran, genellikle elektrotlardan daha büyük kesilir.
- Her elektrot etrafına bir sızdırmazlık contası yerleştirilir.



Kaynak: Larminie ve Dicks (2003). Fuel cell Systems Explained. 2nd Ed. John Wiley & Sons (Modifiye edilmiştir).

Membran Elektrot Atacı Üretimi

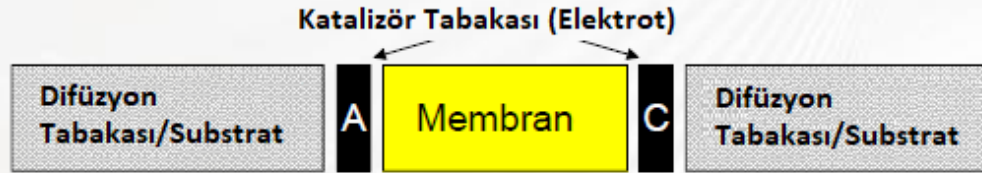
1. Katalizör, membran ve gaz difüzyon tabakası temini veya hazırlaması
2. Katalizör mürekkebi oluşturma
3. Katalizör kaplama
4. Sıcak baskı (5-tabakalı MEA'lar için)



Kaynak: Erçelik (2017). Manufacturing and Testing of Direct Methanol Fuel Cells Based on Alternative Materials. Yüksek Lisans Tezi, DEÜ (Modifiye edilmiştir).

Katalizör Kaplama Metotları

- Katalizör kaplamalı membran
- Katalizör kaplamalı substrat



3 Tabakalı Katalizör Kaplamalı Membran (CCM veya MEA)



Katalizör Kaplamalı Substrat (CCS)



5 Tabakalı MEA



Katalizör Kaplama Metotları



Fırçalama

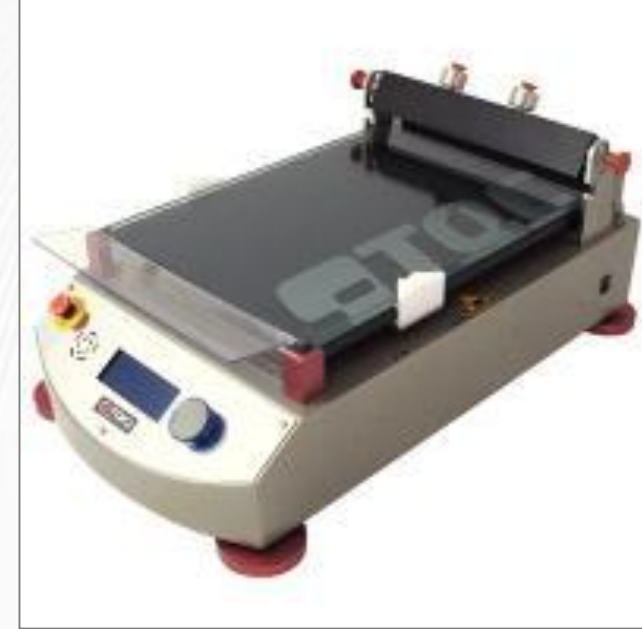


Püskürtme (Hava püskürtme tabancası ile)



Püskürtme (Ultrasonik kaplama cihazı ile)

Kaynak: <https://www.sono-tek.com/industry/alternative-energy-nanomaterials/fuel-cell/>

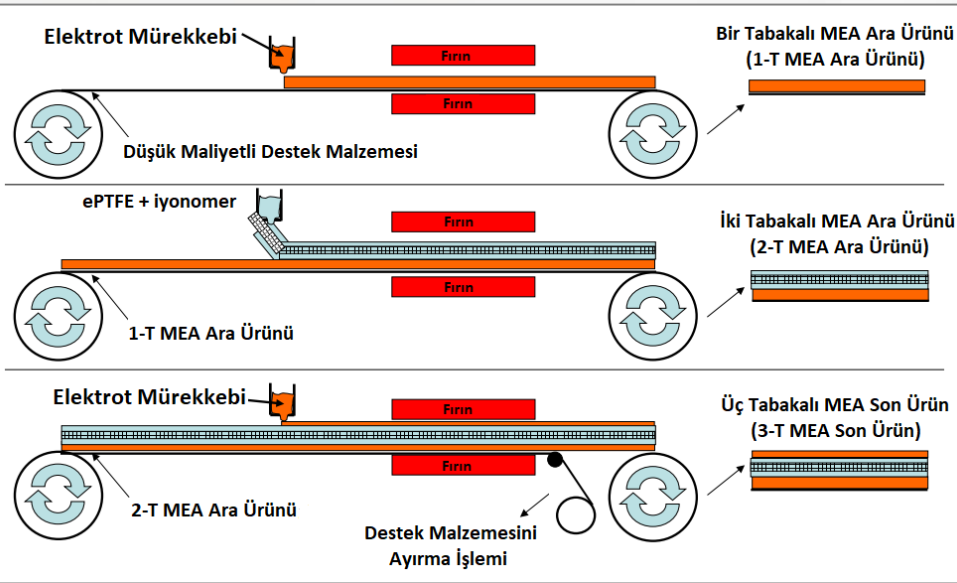


Otomatik Film Aplikatörü ile
Kaplama

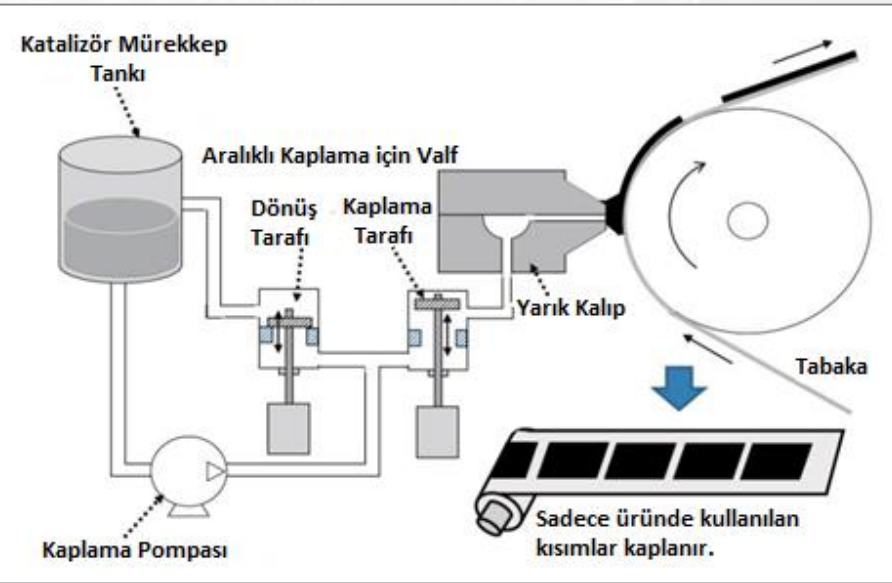
Kaynak: <https://www.proinex.cz/en/175-the-tqc-motorised-automatic-film-applicator.html>

Katalizör Kaplama Metotları

Rulodan Ruloğa Kaplama (Roll-to-Roll Coating)



Yarık Kalıp Kaplama (Slot Die Coating)

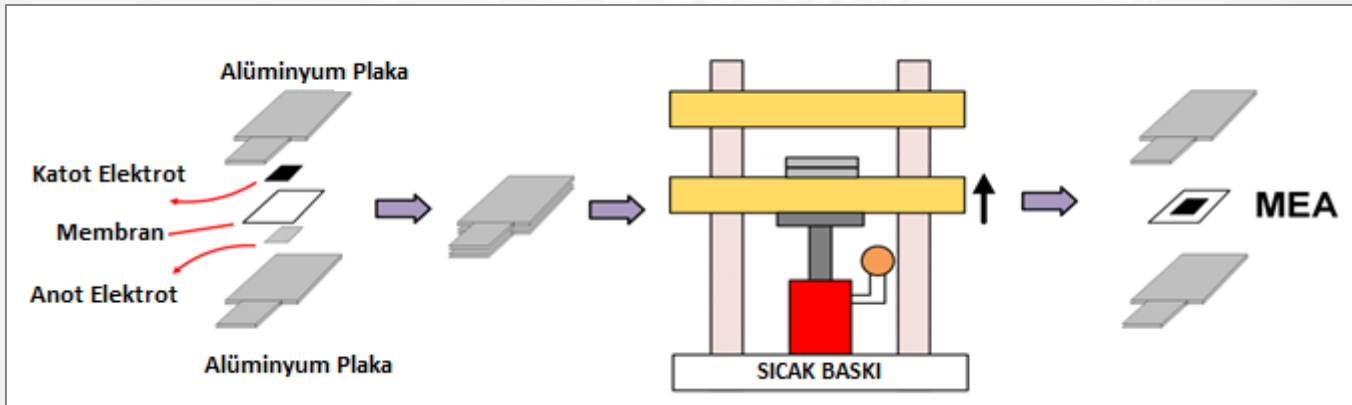


Kaynak: Busby (2013). DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, Manufacturing of Low-Cost, Durable Membrane Electrode Assemblies Engineered for Rapid Conditioning (Modifiye edilmiştir).

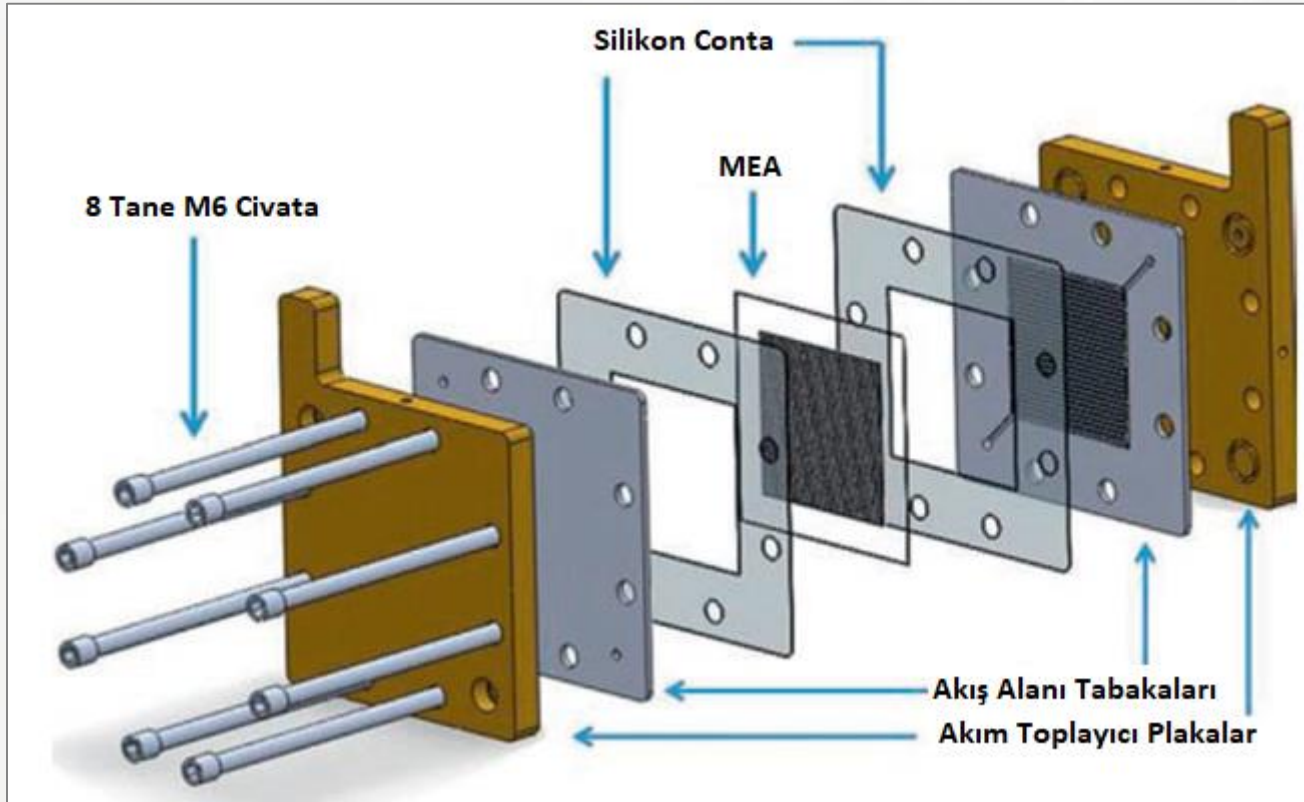
Kaynak: Suzuki (2016). Fuel Cell Stack Technology of Toyota. ECS Transactions, 75(14), 423-434 (Modifiye edilmiştir).

Sıcak Baskı

- Nafion'un camsı geçiş sıcaklığı: ~ 150 °C
 - Daha düşük sıcaklık: İyonomerin yapışması iyi olmayabilir
 - Daha yüksek sıcaklık: Membranda bozulma ve elektrodun membrandan kısmi olarak ayrılması
- Tipik değerler
 - 5 MPa – 15 MPa
 - 120 °C – 160 °C
 - 1 – 5 dakika



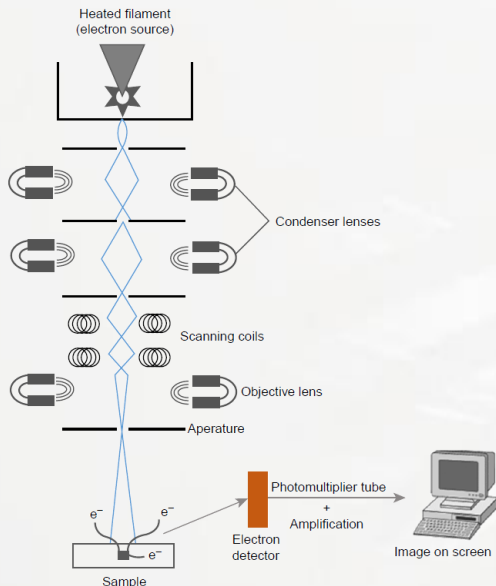
Tek Yakıt Pili Montajı



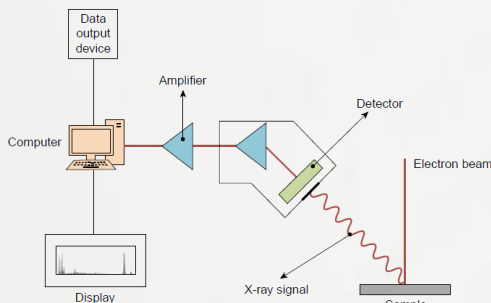
Kaynak: Pollet vd. (2016). Proton exchange membrane fuel cells. In Compendium of Hydrogen Energy (pp. 3-56). Woodhead Publishing (Modifiye edilmiştir).

Hazırlanan Membran/Katalizör/Gaz Difüzyon Tabakası Karakterizasyonu

YAPISAL ANALİZ

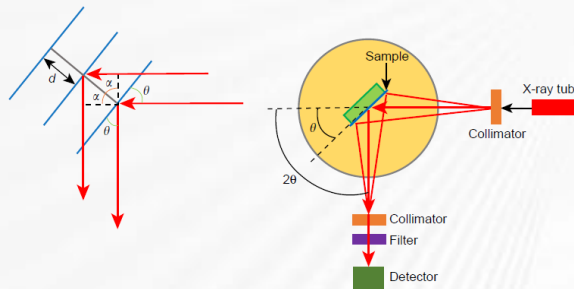


Taramalı Elektron Mikroskobu



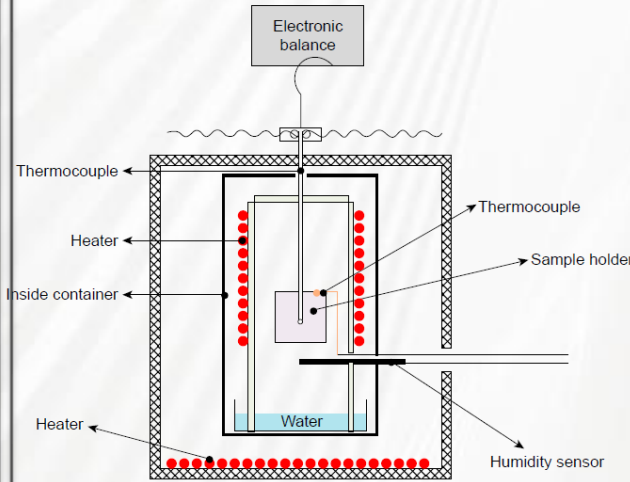
Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopisi

PARÇACIK BOYUTU DAĞILIMI



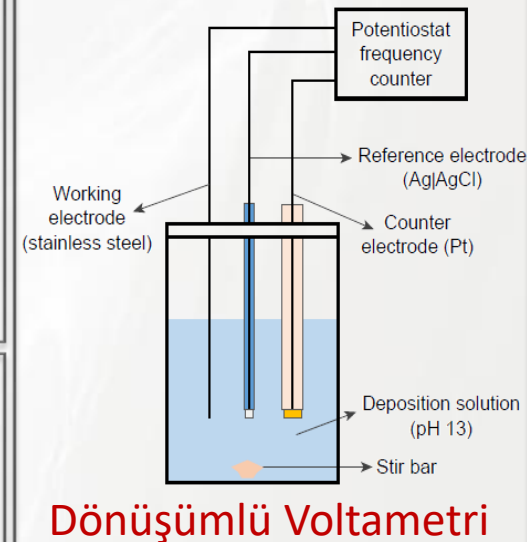
X-ışını Kırınım Yöntemi

ISIL ANALİZ



Termogravimetrik Analiz

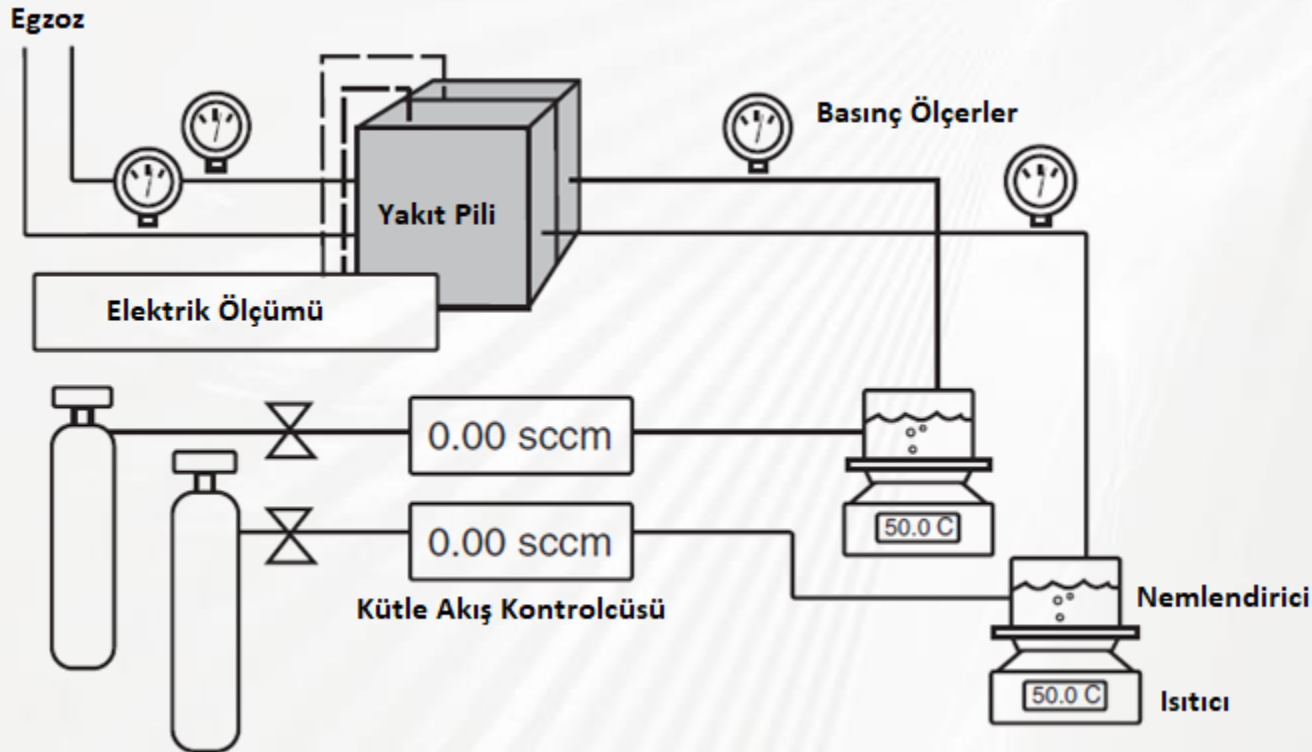
ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON



Dönüşümlü Voltametri

Kaynak: Colpan vd.(2018). Fundamentals of Fuel Cell Technologies. In Dincer, I. (Ed.) Comprehensive Energy Systems. Vol. 4.

Tek Yakıt Pili Performans Testi



Yakıt Pili Test İstasyonu

Kaynak: O'hayre vd. (2016). Fuel cell fundamentals. John Wiley & Sons (Modifiye edilmiştir).

Tek Yakıt Pilinin Performans Testi

➤ Başlangıç ve şartlandırma prosedürü

- Sızdırmazlık testi ile yakıt pilinin düzgün montajlandığının kontrolü
- Membranın maksimum su emme kapasitesine ulaşması için MEA'nın nemlendirilmesi
- Membrandan gaz geçişinin olup olmadığının kontrolü
- Alıştırma (break-in) prosedürlerinden birinin uygulanması

➤ Yakıt pili testi

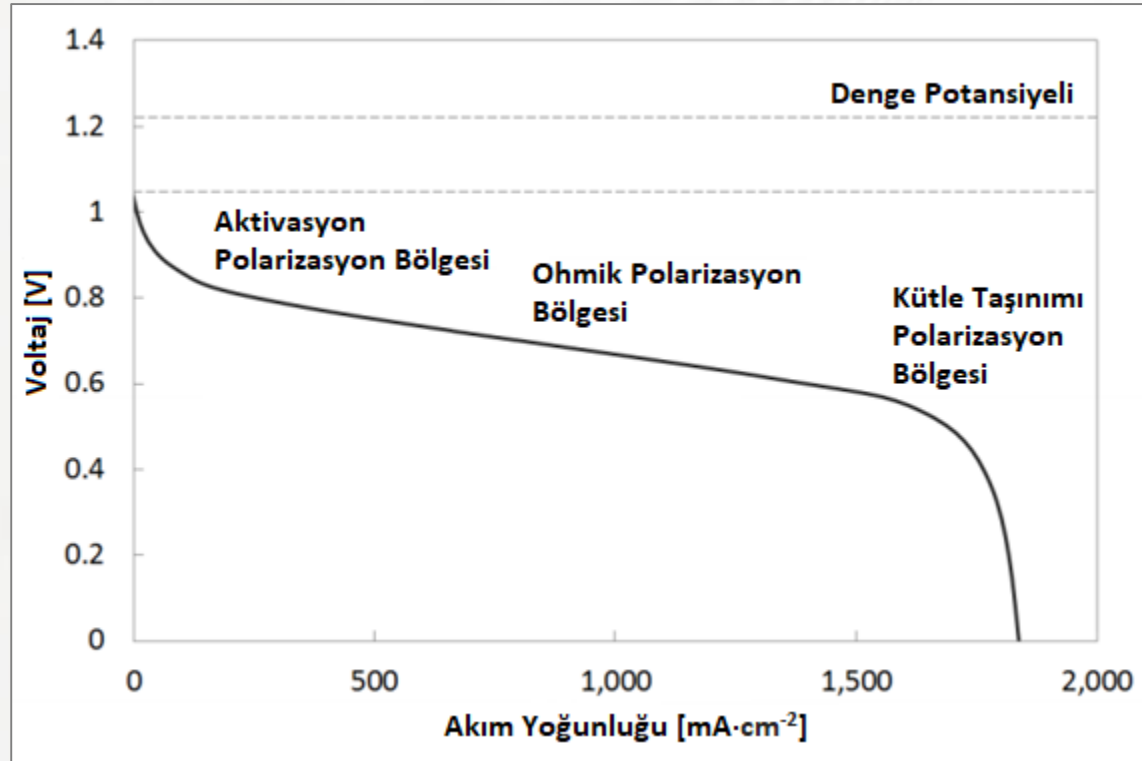
- Akım yoğunluğunu veya voltajı belirli bir aralıkta değiştirmek

Örnek:

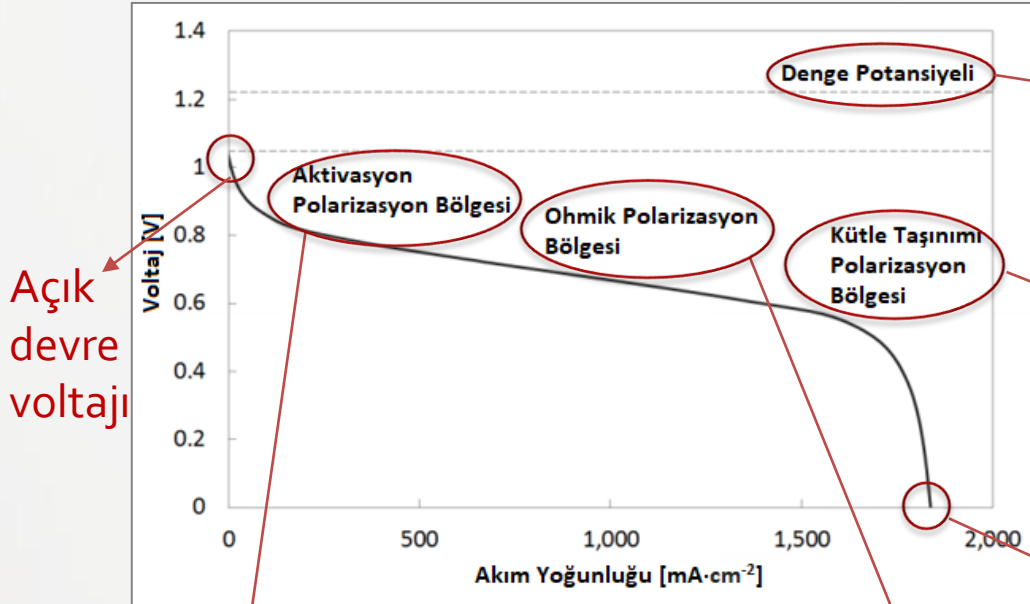
- Açık devre voltajından 0.4 V'a kadar 0.05 V aralıklarla değer almak (her nokta için akım yoğunluğunun kararlı olduğu zamandaki değeri okunur.)
- Testler 3 kez tekrarlanıp, her noktanın ortalama değeri alınır.
- Farklı çalışma koşullarında polarizasyon eğrisi çıkartma

Polarizasyon Eğrisi

- Hücre voltajı ile akım yoğunluğu değişimi
- MEA yapısı, akış alanı tasarımı ve çalışma parametrelerine bağlı
- Yakıt pili yığınının boyutlandırılması ve tasarlanması için gerekli en önemli bilgi



Polarizasyon Eğrisi



Açık devre voltajı

Denge Potansiyeli

Aktivasyon Polarizasyon Bölgesi

Ohmik Polarizasyon Bölgesi

Kütle Taşınımı Polarizasyon Bölgesi

Nernst voltajı (Olabilecek en yüksek açık devre voltajı)

$$E(T, P) = \frac{-\Delta G^\circ(T)}{nF} + \frac{R_u T}{nF} \ln \left[\frac{a_{H_2}(a_{O_2})^{1/2}}{a_{H_2O}} \right]$$

Kütle geçişi kaybı (kütle taşınımı sınırlamalarından dolayı)

$$\eta_m = -B \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right)$$

Aktivasyon kaybı (Reaksiyonu başlatmak için gerekli voltaj kaybı)

$$i_{\text{cell}} = i_o \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{R_u T} \eta \right) - \exp \left(\frac{-\alpha_c F}{R_u T} \eta \right) \right]$$

Sınırlayıcı akım yoğunluğu

Ohmik kayıp (Tüm elektriksel ve iyonik iletim kayıpları)

$$n_r = i A \left(\sum_{k=1}^n r_k \right)$$

Hücre Voltajı: $E_{\text{cell}} = E^\circ(T, P) - \eta_{a,a} - |\eta_{a,c}| - \eta_r - \eta_{m,a} - |\eta_{m,c}| - \eta_x$

Yakıt Pili Elektriksel Verimi

➤ Elde edilebilecek en yüksek termodinamiksel verim

Reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişimi

Reaksiyonun entropi değişimi

$$\eta_{fc}^{max} = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

Reaksiyonun entalpi değişimi

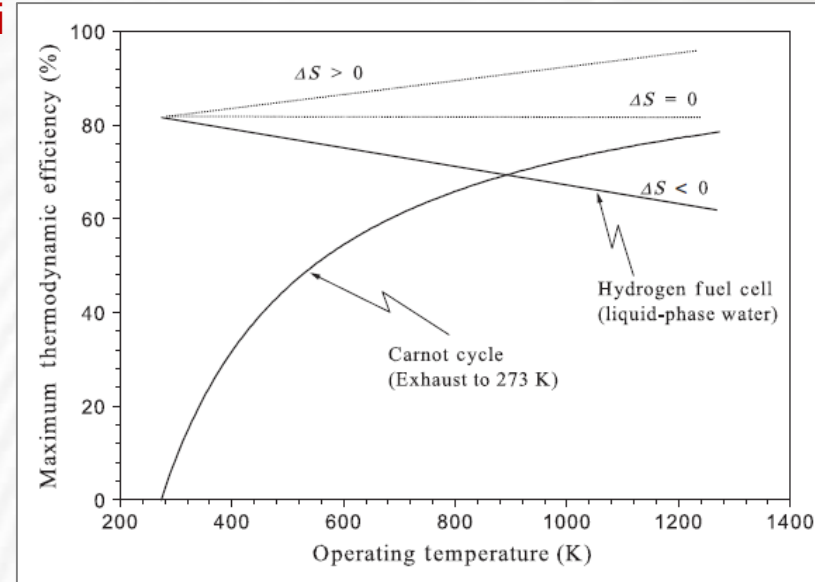
➤ Yakıt pili verimi

Yakıt pilinden elde edilen elektrik gücü

$$\eta_{fc} = \frac{\dot{W}_{fc}}{\dot{n}_{H_2} \cdot HV_{H_2}} = \frac{i_{cell} \cdot A_{cell} \cdot \Sigma V_{cell}}{\dot{n}_{H_2} \cdot HV_{H_2}}$$

Hidrojenin molar debisi

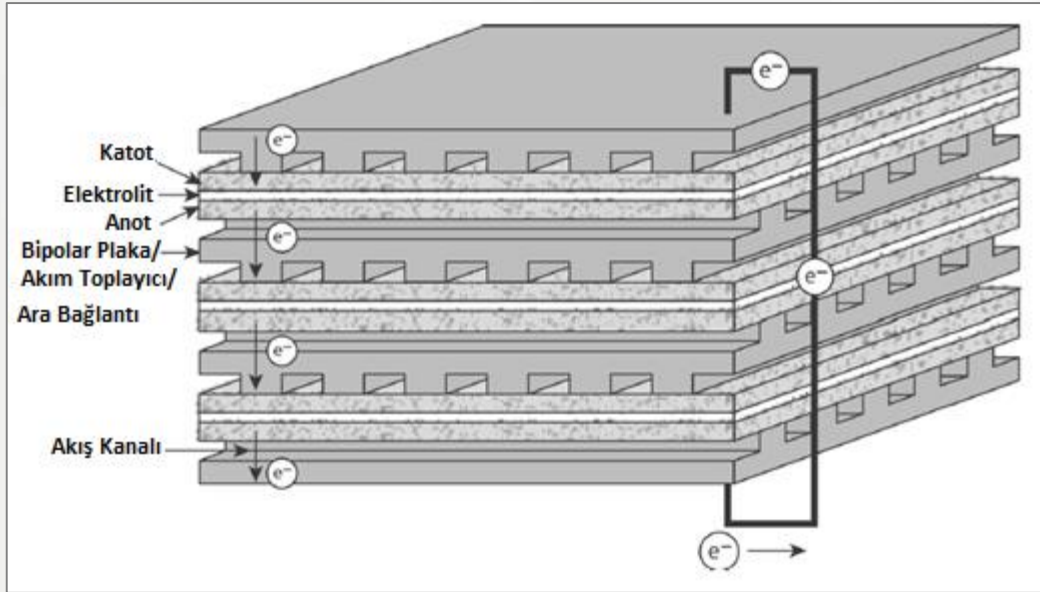
Hidrojenin alt ısı değeri: 241830 kJ/kmol
Hidrojenin üst ısı değeri: 285840 kJ/kmol



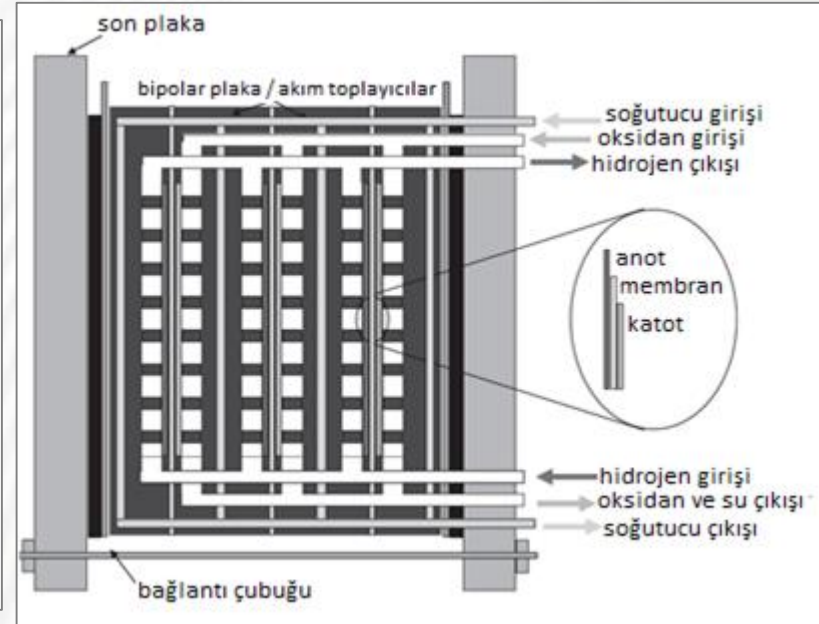
Kaynak: Mench (2008). Fuel cell engines. John Wiley & Sons.

Yakıt Pili Yığını

- İstenilen güç çıkışını üretmek için birçok tek hücrenin birleştirilmesi
- Genellikle **bipolar plakalar** kullanılarak seri halde tek hücrelerin bağlanması
- **Bipolar plakalar:** Hava ve akış kanallarını oluşturma ve elektronları iletme



Kaynak: Mench (2008). Fuel cell engines. John Wiley & Sons (Modifiye edilmiştir).

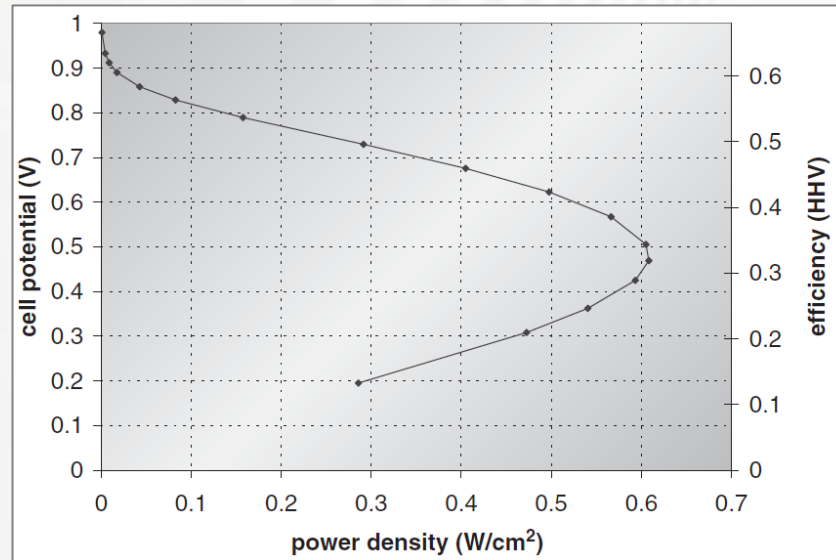


Kaynak: Barbir (2012). PEM fuel cells: theory and practice. Academic Press. (Modifiye edilmiştir).

- Aktif alan ve yığın içindeki hücrelerin sayısının belirlenmesi
 - **Çok küçük aktif alana** sahip **çok sayıda hücre**: Hizalama ve birleştirmedeki zorluklar
 - **Büyük aktif alana** sahip **az sayıda hücre**: yüksek akım / düşük voltaj kombinasyonu ve bağlantı kablolarında önemli direnç kayıpları
- Hücre sayısını belirlemede dikkate alınması gereken diğer faktörler:
 - Sıkıştırma kuvveti
 - Yapısal sağlamlık
 - Uzun manifoldlar boyunca basınç düşüşü
- Tipik aktif alan: 50 ila 300 cm² arası



- Yiğın tasarım girdileri uygulama gereksinimlerinden gelir:
 - İstenen güç çıkışı
 - İstenen veya tercih edilen yiğın voltajı veya voltaj aralığı
 - İstenen yakıt pili verimi
 - Hacim ve ağırlık sınırlamaları
- **Nominal çalışma noktası** seçimi
 - Temel gereklilikleri (güç çıkışı gibi) karşılarken çelişen gereksinimler (güç yoğunluğu ve yakıt pili verimi) arasında optimumu bulma
 - Çoğu yakıt pili üreticisinin hücre voltajı: 0.6 V ile 0.7 V arasında



Hücrelere reaktantların düzenli dağılımı

- Yiğindeki her bir hücrenin yaklaşık olarak aynı miktarda reaktant gaz alması gereklidir.
- Düzensiz akış dağılımı, hücreler arasında eşit olmayan performansa neden olur.
- Gazları hücrelere besleyen manifoldların ve kullanılmayan gazları toplayan manifoldların uygun şekilde boyutlandırılması gereklidir.
- Manifoldların kesit alanı, gaz akış hızını ve basınç düşüşünü belirler.
- Basınç düşüşü hesaplamak için analitik veya sayısal çözümleme metotları kullanılabilir:

$$\frac{P_i}{\rho \cdot g} + \frac{V_i^2}{2 \cdot g} + z_i = \frac{P_0}{\rho \cdot g} + \frac{V_0^2}{2 \cdot g} + z_0 + h_L$$

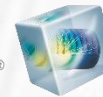
$$h_L = f \cdot \frac{L}{D_H} \cdot \frac{V^2}{2 \cdot g} + (\Sigma)K \cdot \frac{V^2}{2 \cdot g}$$

ANSYS[®]

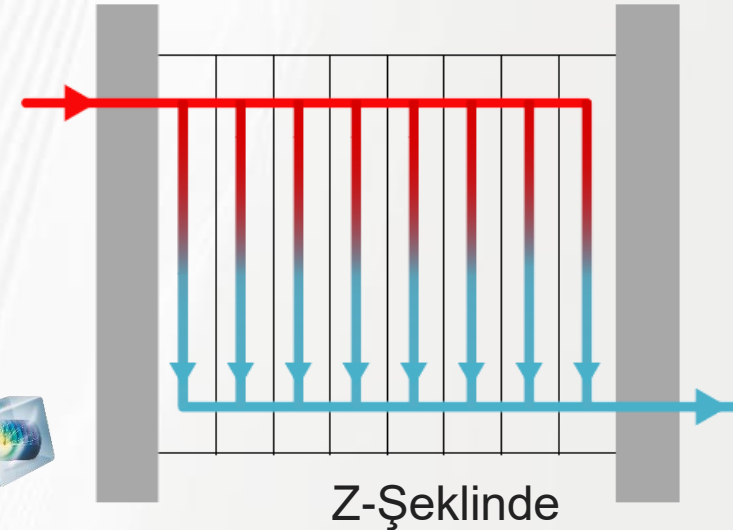
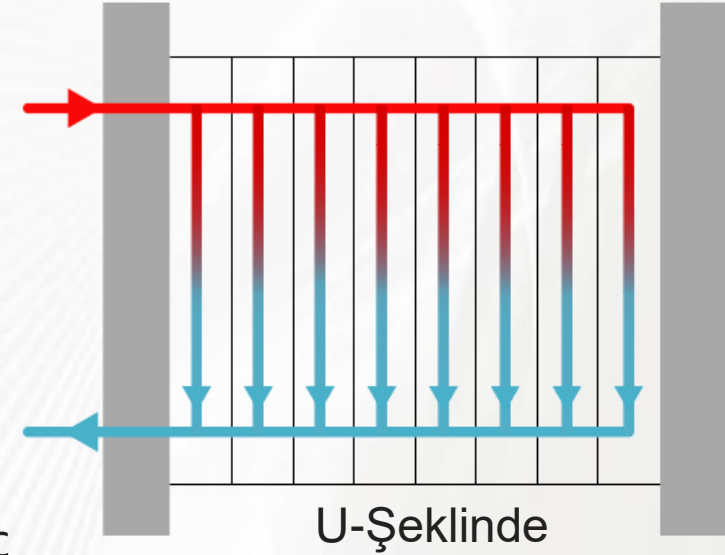
FLUENT[®]

COMSOL

MULTIPHYSICS[®]

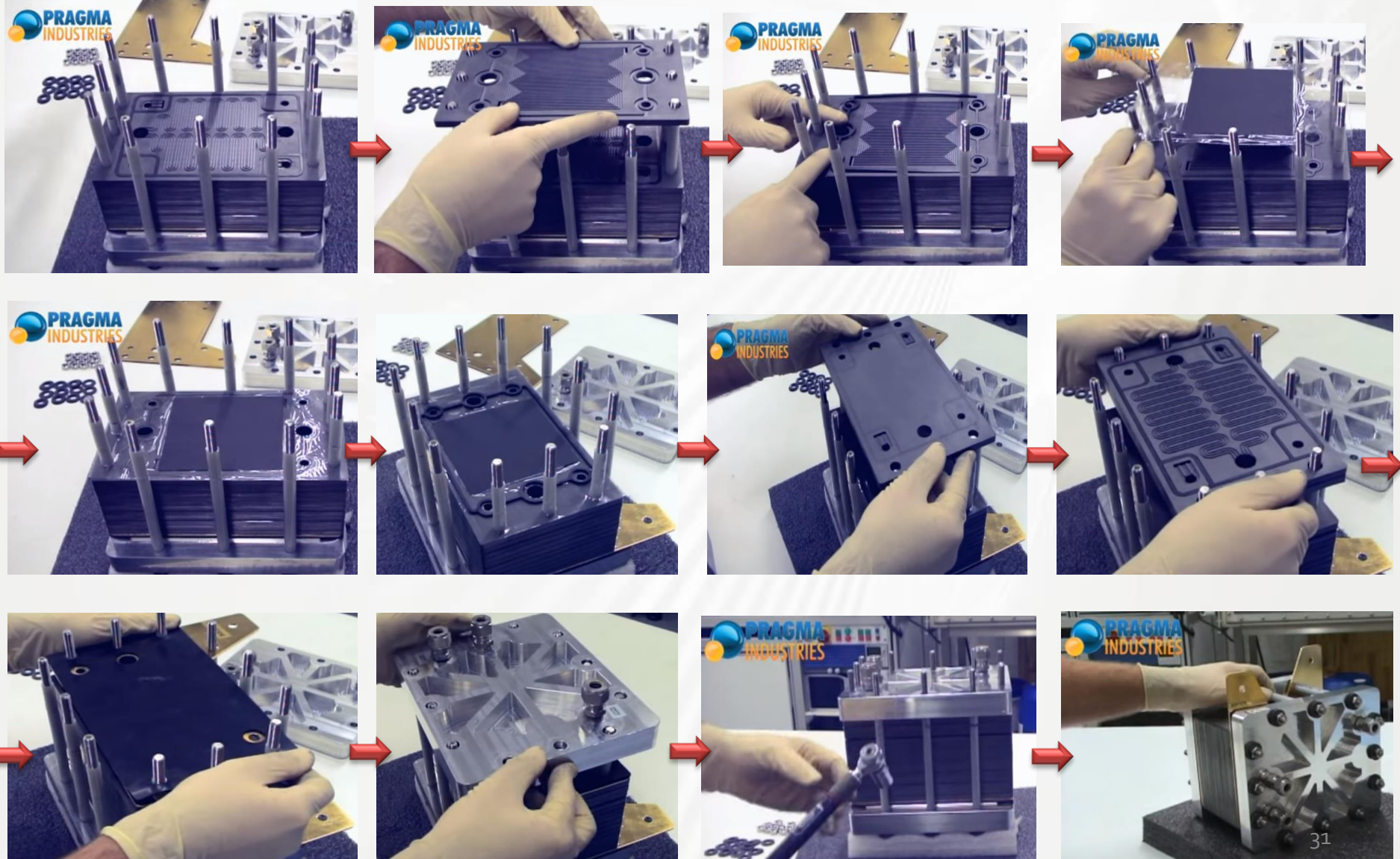


SOLIDWORKS
FLOW SIMULATION



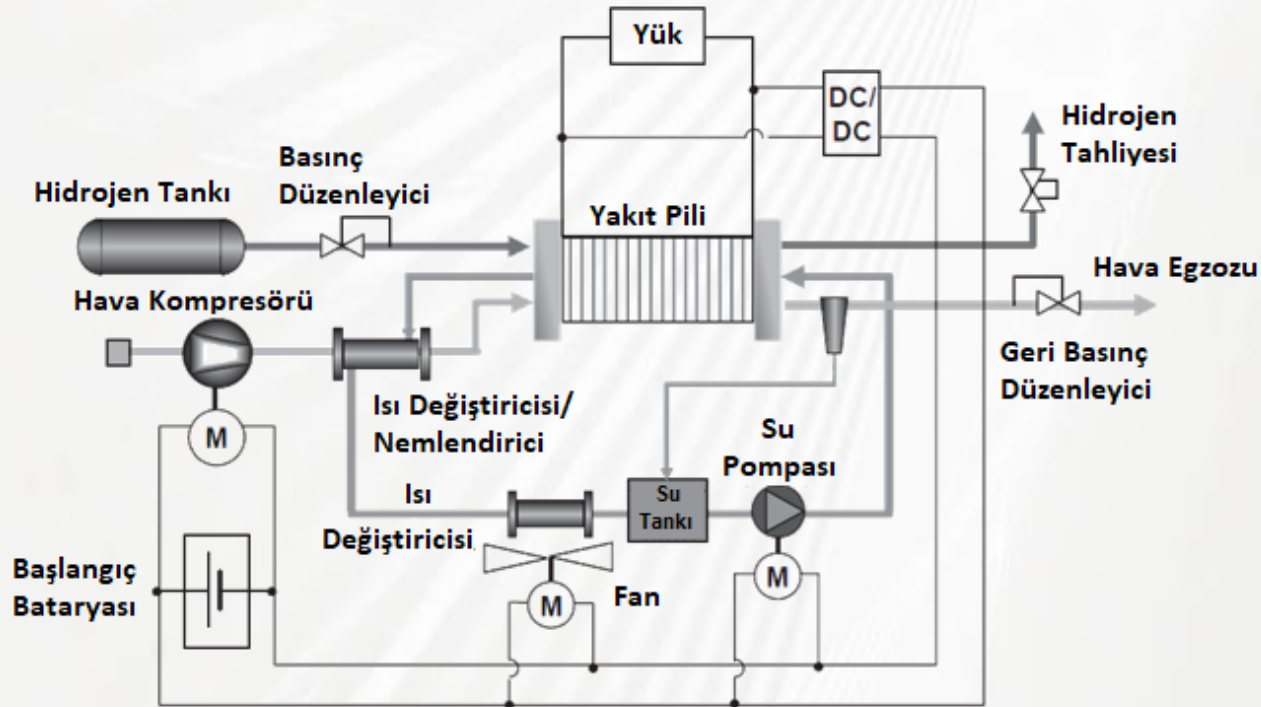
Yakıt Pili Yiğini Tasarımı

Yakıt Pili Yiğini Montajı



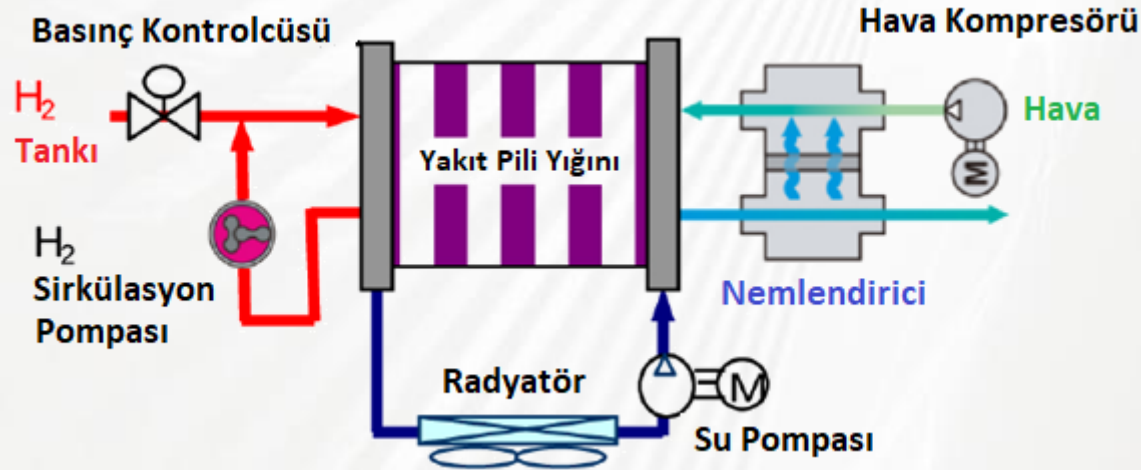
Diğer Sistem Bileşenleri

- Pompa
- Kompresör
- Fan
- Isı deđiřtirici
- Nemlendirici
- Voltaj dűzenleyici
- Yakıt deposu
- Batarya
- Elektronik kontrol űnitesi



Membran Nemlendirme

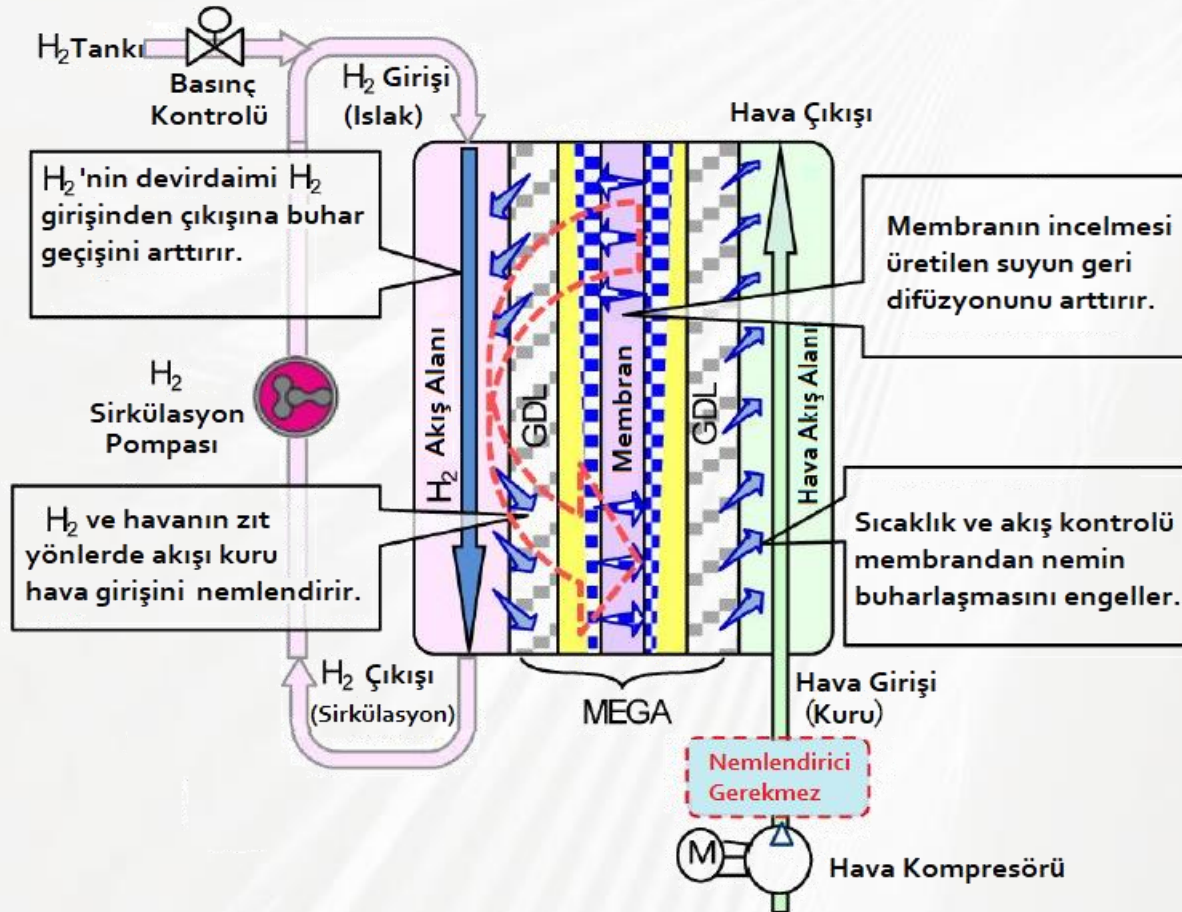
- Membran ve katalizör tabakadaki iyonomerin nemliliğini korumak gerekli (proton iletkenlik direncini azaltmak için)
- **Geleneksel sistemler:** yakıt pili katot tarafı çıkışındaki havanın içerisindeki suyun nemlendirici aracılığı ile yakıt pili katot tarafı girişine geri döndürülmesi



Kaynak: Konno vd. (2015). Development of compact and high-performance fuel cell stack. SAE International Journal of Alternative Powertrains, 4(1), 123-129 (Modifiye edilmiştir).

Membran Nemlendirme

- **Yenilikçi sistemler:** Yenilikçi su yönetimi, akış alanı tasarımı ve MEA yapısı seçimi ile kendini nemlendirme



Faraday Kanunu

- Verilen bir akımı üretmek için gerekli minimum reaktant miktarını verir.

$$\dot{n}_x = \frac{iA}{nF} = \frac{I}{nF}$$

\dot{n}_x = Tüketilen veya üretilen x türünün molar debisi (mol/s)

I = Akım (A)

A = Yüzeysel elektrot alanı (Aktif alan) (cm²)

i = Akım yoğunluğu (A/cm²)

n = x reaktantının molü başına eşdeğer elektron sayısı (mol_{eşdeğer elektron}/mol_x)

F = Faraday sabiti; bir eşdeğer molde taşınan yük (C/mol_{eşdeğer elektron})

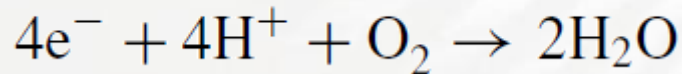
$$F = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ elektron/mol}_{\text{eşdeğer elektron}}}{6.242 \times 10^{18} \text{ elektron/C}} = 96485 \text{ C/mol}_{\text{eşdeğer elektron}}$$

Faraday Kanunu

$$\dot{n}_x = \frac{iA}{nF} = \frac{I}{nF}$$

nF : Ele alınan kimyasal türün molü başına geçen yük (C/mol_x)

Örnek:



- $n=4$ mol eşdeğer elektron/mol tüketilen O₂
- $n=2$ mol eşdeğer elektron/mol üretilen H₂O
- Tüketilen 1 mol O₂ başına $4F$ Coulombs yük geçer.
- Üretilen 1 mol H₂O başına $2F$ Coulombs yük geçer.

Örnek: 4 A akım üreten hidrojenle çalışan tek bir PEMFC için

- Elektrokimyasal reaksiyonda tüketilen H_2 'nin molar debisi nedir?
- Elektrokimyasal reaksiyonda tüketilen havanın molar debisi nedir?
(Havanın molar gaz kompozisyonunu 21% O_2 ve 79% N_2 olarak ele alın.)

Çözüm

Anot yükseltgenme: $H_2 \rightarrow 2e^- + 2H^+$

Katot indirgeme: $2e^- + 2H^+ + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O$

Genel reaksiyon: $H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O$

a) $n=2$ mol eşdeğer elektron/mol tüketilen H_2

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{I}{nF} = \frac{4}{2 \times 96485} = 2.073 \times 10^{-5} \text{ mol}_{H_2}/s$$

b) $n=4$ mol eşdeğer elektron/mol tüketilen O_2

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{I}{nF} = \frac{4}{4 \times 96485} = 1.036 \times 10^{-5} \text{ mol}_{O_2}/s$$

$$\dot{n}_{hava} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{0.21} = 4.935 \times 10^{-5} \text{ mol}_{Hava}/s$$

Stokiyometrik Oran

➤ Anodik Stokiyometri

$$\lambda_a = \frac{\text{Anoda gönderilen yakıtın gerçek molar debisi}}{\text{Yakıtın minimum teorik molar debisi}}$$

➤ Katodik Stokiyometri

$$\lambda_c = \frac{\text{Katoda gönderilen yükseltgenin gerçek molar debisi}}{\text{Yükseltgenin minimum teorik molar debisi}}$$

- Yakıt pillerinde anot ve katot stokiyometrisi genellikle 1'den büyük seçilir.

Örnek: 20 cm² aktif alana sahip PEMFC kararlı durumda 0.75 V ve 0.6 A/cm²'de çalışmaktadır. Anot ve katot stokiyometrisi sırasıyla 2 ve 2.3'tür. Yakıt pilinin tekrar hidrojen doldurmadan 3 gün boyunca aralıksız çalışması istenmektedir. Hidrojen, sıkıştırılmış gaz olarak 200 atm (20.26 Mpa) ve 298 K'de bir tankta depolanmaktadır. Hidrojenin depolandığı tankın hacmini hesaplayınız.

Çözüm

Hidrojen molar debisi: $\dot{n}_{H_2} = \lambda_a \frac{iA}{nF} = 2 \times \frac{0.6 \times 20}{2 \times 96485} = 1.2437 \times 10^{-4} \text{ mol}_{H_2}/s$

Tüketilen hidrojen miktarı: $n_{H_2} = \dot{n}_{H_2} \times t = 1.2437 \times 10^{-4} \times 3 \times 24 \times 3600 = 32.24 \text{ mol}_{H_2}$

İdeal gas denkleminde: $V = \frac{n_{H_2} \times \bar{R} \times T}{P} = \frac{32.24 \times 8.314 \times 298}{20.26 \times 10^6} = 0.0039 \text{ m}^3 = 3.9 \text{ litre}$

Yakıt Pili Sistemi Tasarlamak ve Üretmek

- Uygulama gereksinimlerine göre tasarım ve çalışma parametrelerinin belirlenmesi
 - Yakıt pili türü ve kullanılacak yakıt seçimi
 - Yakıt pili bileşenlerinin seçimi
 - **Ticari markalardan satın alma**: Geleneksel malzemeler
 - **Hazırlama**: Alternatif malzemelerle daha yüksek performans ve uzun süre dayanıklılık elde edebilme imkanı
 - Yakıt pili bileşenlerinin karakterizasyonu
 - MEA'yı hazır alma veya üretme
 - Tek yakıt pili performans testi (polarizasyon eğrisi)
 - Nominal çalışma noktasının belirlenmesi
 - Aktif alan ve hücre sayısının belirlenmesi
 - Akış alanı ve manifold tasarımı, conta seçimi
 - Yakıt pili yığını montajı
 - Diğer sistem bileşenlerinin (fan, pompa vs.) seçimi ve sistem konfigürasyonunun belirlenmesi



TÜBİTAK

EC ELEKTRİKLİ ARAÇ
YARIŞLARI
EFFICIENCY CHALLENGE

challenge.tubitak.gov.tr
challenge@tubitak.gov.tr

