

## **Değişken Stokiyometrinin PEMFC Performansı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi**

Hüseyin Kahraman<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Department of Mechanical Engineering, Sakarya University of Applied Sciences, P.O. Box: 54187, Sakarya, Turkey*

*\*([husevink@subu.edu.tr](mailto:husevink@subu.edu.tr)) Başlıca yazarın mail adresi*

**Özet** – Operasyon parametreleri, bir proton değişim membranlı yakıt hücresinin (PEMFC) genel performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu makale, akım yoğunluğu üzerinde önemli bir etkiye sahip olan akış hızı ve stokiyometriyi deneysel ve sayısal olarak incelemeyi amaçlamaktadır. Bu parametre, işletme sırasında eş zamanlı ve dinamik olarak ayarlanmaktadır. Serpantin akış kanallı 50 cm<sup>2</sup> aktif alanlı tek hücreli bir PEMFC incelenmiştir. Deneysel ölçümleri doğrulamak için, MATLAB paket programı kullanılarak matematiksel bir model oluşturulmuş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Hem deneysel hem de matematiksel model sonuçlarına göre, hücre dayanıklılığı ve performansı için hücre tarafından üretilen akım değerine göre işletme parametrelerinin anında ayarlanması olumlu bir etkiye sahiptir.

*Anahtar Kelimeler – Yakıt Hücreleri, PEM, Değişken Operasyon Koşulları, Stokiyometri, Matematiksel Model.*

### **I. GİRİŞ**

Endüstrileşme, nüfus artışı ve teknoloji gelişimi, insanlığın enerji talebini gün geçtikçe arttırmaktadır. İnsanların enerji ihtiyaçlarını karşılamak için uzun yıllardır kullanılan fosil yakıt rezervleri ise yavaş yavaş azalmaktadır [1]. Öte yandan, fosil yakıtların kullanımı sonucu atmosfere salınan zararlı gazların neden olduğu çevre zararı, genellikle küresel ısınma şeklinde kendini göstermektedir [2]. Bu nedenle, dünya çapında yapılan araştırmalar yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ve enerji verimliliğinin artırılması üzerine odaklanmıştır [3]. Alternatif enerji kaynakları arasında, yüksek verimlilik, sıfır emisyon, yakıt esnekliği ve modülerlik gibi avantajları nedeniyle son yıllarda özellikle polimer elektrolit zarfı veya proton değişim membran (PEM) yakıt hücreleri, içten yanmalı motorlara alternatif olarak gösterilmiştir [4]. Yakıt hücreleri, hidrojen, metanol veya doğal gaz gibi oksitleyici maddeleri kullanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürler [5]. PEMFC verimliliğini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Akış kanalı tasarımları, hücre tasarımı, yığın konfigürasyonu gibi birçok tasarım parametresi hücre çıkış performansını etkilemenin yanı sıra,

hücrenin kimyasal reaksiyon mekanizmalarını doğrudan etkileyen işletme parametreleri de bulunmaktadır. Gaz difüzyonu, çözünme, emilme, ayrılma ve çökme gibi fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar, sıcaklık, basınç, nem ve gaz akış hızı gibi faktörlere sıkı sıkıya bağlıdır. Yakıt hücresindeki akım çektiğine göre işletme koşullarının optimum değerlere ayarlanması, verimliliği artırmak için çok önemlidir. Yakıt hücrelerinde işletme koşulları bahsedildiğinde akla gelen ilk parametreler; sıcaklık (hücre ve reaktan sıcaklıkları), işletme basıncı, stokiyometri, reaktanların bağlı nemidir [6].

Çok sayıda çalışma, farklı faktörlerin PEMFC'nin çıkış voltajı üzerindeki etkisinin, akım bozulması keşfinin çıkış voltajını etkileyebileceğini ve çıkış voltajının kararlılığını etkileyebileceğini göstermiştir. Bir önemli özellik, reaktanların hava akış hızı ve basıncıdır. Düşük hava akış hızı, yetersiz elektrokimyasal reaksiyonlar nedeniyle zarara uğramış membranlara neden olan oksijen açlığına yol açar. Ancak, yüksek hava akış hızı, PEMFC'nin toplam gücünün neredeyse %30'unu parazitik güce dönüştürür [7]. Wu ve arkadaşları [8], hava basıncı ve akış hızı, hidrojen nemlendirme ve sıcaklığın yığın çıkış voltajı ve ohm direnci

üzerindeki etkilerini araştırdılar. Sonuçları, uygun akış hızı ve hidrojen nemlendirmenin, genel hücre ohmik direncini azalttığını ve PEMFC performansını artırdığını gösterdi. Wang ve arkadaşları [9] tarafından yapılan başka bir çalışmada, farklı reaktan RH koşulları altında co-flow ve counter-flow konfigürasyonlarıyla hücre performansı ile zar ve sıvı su taşıma özelliklerini gözlemlemek için üç boyutlu çoklu fazlı bir model kullanıldı. Onlar, katot RH'si %100 veya anot RH'si daha düşük olan bir katot RH'si daha düşük olan bir anot RH'si, yüksek işletme voltajlarında hücre performansında bir azalma ve düşük işletme voltajlarında bir artışa neden olur. Bu sonuçlar, aynı işletme koşullarının, hücre voltajının farklı değerlerinde farklı sonuçlar doğurduğunu göstermektedir. Bu nedenle, işletme koşullarının anlık olarak akım yoğunluğu/hücre voltajına göre ayarlanması büyük önem taşımaktadır.

Bu makalede önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında, söz konusu koşulların PEMFC performansı üzerindeki etkisi hem deneysel hem de matematiksel olarak araştırılmıştır. Sabit işletme koşullarıyla yakıt hücresi test etmek yerine, koşullar yakıt hücresinden çekilen akıma göre dinamik olarak değiştirilmiştir.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, tüm deneyler için aktif yüzey alanı 50 cm<sup>2</sup> olan tek bir PEM yakıt hücresi kullanılmıştır. MEA, anot ve katot tarafında sırasıyla 0.2 ve 0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup> yüklemeleri olan Nafion® HP membranından ve ağırlıkça %45 Pt/C katalizör katmanlarından yapılmıştır. Modifiye bir sodyum borohidrit indirgeme yöntemiyle sentezlenen Pt/C katalizör parçacıkları, MEA'ları hazırlamak için kullanıldı. Nafion, Pt/C katalizörü, su, izopropanol ve propandiol içeren katalizör yarı sıvı karışımı serigrafı yöntemi ile teflon levhalar üzerine homojen olarak kaplanmıştır. Serigrafı yönteminde 100 gözlü serigrafı 50 cm<sup>2</sup> aktif alana maskelenmiştir. MEA'ları hazırlamak için, yaklaşık 20 Bar basınç ve 130 °C sıcaklık altında çıkartma transfer yöntemi kullanılarak Nafion HP üzerine kaplamalar yerleştirildi. Tüm deneylerde 200 mikron kalınlığında AvCarb EP40 GDL'ler kullanıldı.

Deney düzeneğinde elektronik yük bankası, iki kütle akış kontrolörü, iki tüp tipi nemlendirici, iki

ısıtmalı gaz hattı, bir çoklu sıcaklık kontrolörü, iki basınç regülatörü, nemlendirici baypas valfi olarak iki küresel valf, H<sup>2</sup> ve O<sup>2</sup> şişeleri ve iki karşı basınç regülatörü bulunmaktadır.

Çift kutuplu plakalar 3 mm kalınlığındaydı ve 1 mm çaplı karbür parmak frezelerle işlendi. Kanalların işlenmesinden önce, MEA/GDL üzerinde homojen sıkıştırma sağlamak ve gaz sızıntısını önlemek için grafit plakaların her iki yüzeyi de büyük bir aletle temizlendi. Sıkıştırma için alüminyum malzemeden imal edilmiş uç plakaları, akım toplayıcı olarak 300 µm kalınlığında altın kaplamalı bakır plakalar kullanılmıştır. Tüm deneyler için serpantin akış tasarımı tercih edilmiştir.

## III. MATEMATİKSEL MODEL

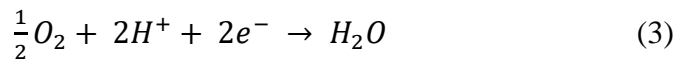
Laminer, kararsız, iki fazlı akışın matematiksel modeli MATLAB R2013a kullanılarak modellenmiştir. Yakıt hücresi modellenmesinde kullanılan varsayımlar şunlardır:

- İdeal gaz özellikleri
- Akışkan sıkıştırılmaz
- Akış laminardır
- İzotropik ve homojen elektrolit, elektrot ve iki kutuplu malzeme yapıları
- Bileşenlerde ihmal edilebilir bir omik potansiyel düşüşü
- Kütle ve enerji aktarımı, hacim ortalamalı koruma denklemleri kullanılarak makro bir perspektiften modellenmektedir.

Sabit değerler yerine çalışma esnasındaki debiler çekilen akım değerine ve stokiyometriye göre ayarlanır. Bir yakıt hücresinde tüketilen hidrojen ve oksijen miktarı, söz konusu hücreden üretilen akımla ilişkilidir. Faraday yasası, belirli bir akım için reaktanların gerekli akış hızlarını elde etmek için kullanılabilir,

$$It = nzF \quad (1)$$

burada  $I$ ,  $t$ ,  $n$ ,  $z$  ve  $F$  sırasıyla akım (A), zaman (sn), mol sayısı, reaksiyondaki elektron sayısı ve Faraday sabitidir. Aşağıda verilen anot ve katot reaksiyonlarına göre oluşur;



Bir H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> yakıt hücresi için z değeri 2'ye eşittir. Böylece reaktanların molar akış hızları aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\dot{n}_{hydrogen} = \frac{I}{2F} \quad (4)$$

$$\dot{n}_{oxygen} = \frac{I}{4F} \quad (5)$$

burada  $\dot{n}$  mol s<sup>-1</sup> cinsinden molar akış hızıdır.

$$\dot{n}_{hydrogen} = \frac{IS_{H_2}}{2F} \quad (6)$$

$$\dot{n}_{oxygen} = \frac{IS_{O_2}}{4F} \quad (7)$$

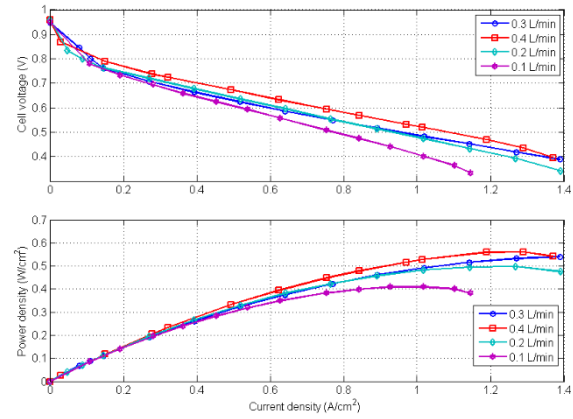
burada S<sub>H<sub>2</sub></sub> VE S<sub>O<sub>2</sub></sub> sırasıyla hidrojen ve oksijenin stokiyometrik oranıdır [10].

#### IV. BULGULAR

Sabit ve dinamik çalışma koşulları arasındaki performans farklarını gözlemlemek için deneysel ve sayısal bir araştırma yapılmıştır. Bu çalışmada hücre sıcaklığı 80 °C'de sabit tutulmuş ve anot ve katot RH %75 olarak alınmıştır. Akış hızı 0,14 - 0,42 L/dak arasında değişti. Karşılaştırma yapabilmek için öncelikle tüm deney ve analizler sabit değerlerde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra deney ve model çalışmasında yukarıda verilen matematiksel ilişkiler dikkate alınarak akım çekilen değer ile çalışma koşulları arasındaki koşullar değiştirilerek deneyler tekrar uygulanmıştır.

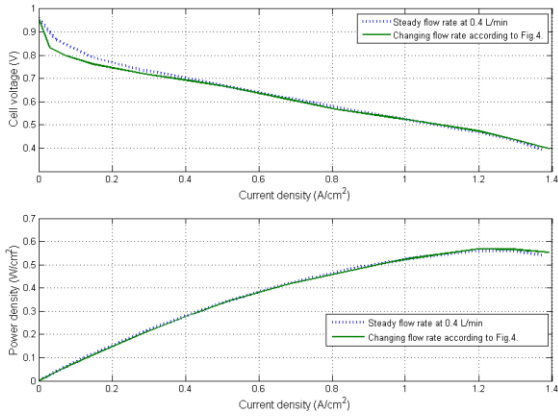
Sabit değerlere sahip farklı akış hızları için polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 1'de gösterilmektedir. Sonuçlar, daha yüksek akış hızlarının daha iyi performans gösterdiğini göstermektedir. 0,1 L/dak'da yürütülen en düşük akış hızı deneyi (Denklemler 11 ve 12 ile tahmin edilen stokiyometri değeri 1'den düşük), yüksek akım yoğunluğu değerlerinde en kötü performansı gösterdi. Yüksek ve düşük akış hızlarının kullanıldığı deneylerdeki performans farklılıkları, özellikle 0,4 A/cm<sup>2</sup>'lik bir akım yoğunluğu değerinden sonra belirginleşir. Bu sonuç bize yakıt hücresinden çekilen akıma bağlı olarak reaktant akış hızının değiştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Çünkü yakıt hücresi düşük akım yoğunluğu bölgesinde (0,4 A/cm<sup>2</sup>'den düşük) çalışırken, yüksek akışta verilen reaktanların bir kısmı kullanılmaz. Stokiyometri değeri genellikle çekilen

maksimum akıma göre hesaplandığından, stokiyometri değeri aslında düşük akım yoğunluklu bölgelerde çok daha yüksektir. Rakamlarla anlatmak gerekirse, 1.4 A/cm<sup>2</sup> akım değeri için hesaplanan stokiyometri değeri en iyi performansı veren sonuçlarda 2'dir. Bu değer, 0,4 L/dk'lık bir akış hızına karşılık gelir. Ancak, 0,4 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda aynı akış hızı için stokiyometri değeri 7'dir. Bu durumda çekilen akıma göre stokiyometri değerini en uygun değerde tutmak için deneyler değişken reaktant akışı ile tekrarlanmıştır.



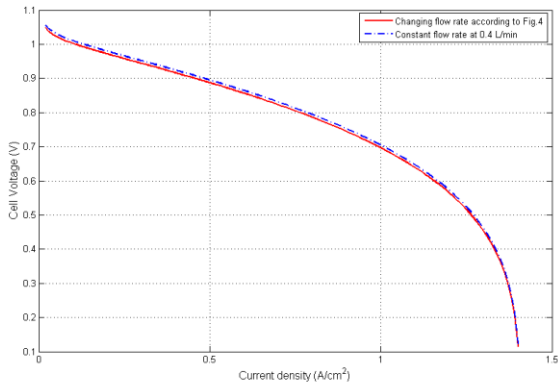
Şekil 1. Farklı reaktant akış hızlarıyla deneysel performans sonuçları; akım yoğunluğuna karşı hücre voltajı (yukarıda), akım yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu (aşağıda). Ölçümler sırasında her deney için akış hızı sabit tutulmuştur.

Çalışma sırasında çekilen akıma göre anlık değişen debilerle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 2'de gösterilmiştir. Çekilen akım değerindeki her 0.1 A/cm<sup>2</sup> artışa göre stokiyometri 2 değerinde sabit kalacak şekilde Aalborg GFC kütleli akış kontrolörü ile debi anlık olarak değiştirilmiştir. Değişken akış yaklaşımının performans ve tüketilen yakıt miktarı üzerindeki etkisini gözlemlemek için sabit ve değişken akış deneyleri karşılaştırılmıştır. Şekil 2. incelendiğinde, özellikle 0,5 A/cm<sup>2</sup>'den yüksek akım yoğunluğu değerlerinde değişken ve sabit akış testi sonuçları arasında anlamlı bir fark yoktur. Değişken akış sonuçları, 0,5 A/cm<sup>2</sup>'den düşük değerlerde çok düşük akış hızlarında çalıştıklarından, sabit akış sonuçlarından biraz daha sağlamdır. Ancak bir yakıt pilinin 0,6-0,5V hücre gerilimi ile çalıştığı düşünüldüğünde değişken debi uygulaması ile gereğinden fazla reaktant kullanımının önüne geçildiği görülmektedir.



Şekil 2. Değişken ve sabit debilerin performans kıyaslaması

Şekil 3. sabit ve değişen debi sonuçları arasındaki matematiksel model sonuçlarını gösterir. Deneysel sonuçlarda olduğu gibi iki yaklaşım arasında anlamlı bir fark olmadığı görülmektedir. Bu durumda yakıt hücrelerinde değişken akış yaklaşımının ekonomik olarak yakıt hücresi verimini arttırdığı söylenebilir.



Şekil 3. Matematiksel model için i-V eğrisi. Sabit ve değişen debi etkisinin karşılaştırılması.

## V. TARTIŞMA

Bu çalışmada, PEMFC'nin performansını etkileyen önemli bir çalışma koşulu olan akış hızı-stokiyometri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar için aktif alanı  $50 \text{ cm}^2$  olan serpantin akış kanallı bir hücre kullanılmıştır. MATLAB programında, deneysel sonuçları doğrulamak için matematiksel bir model kullanılmıştır.

Yakıt hücresine giden reaktant akışı sabit tutulduğunda çekilen akıma göre stokiyometri değişir. Düşük akım çekildiğinde, hücre aslında ihtiyaç duyduğundan çok daha fazla reaktant tüketir. Rakamlarla ifade edilecek olursa  $0,4 \text{ L/dk}$  akış hızı  $1,4 \text{ A/cm}^2$  çekerken 2 stokiyometri iken,  $0,4 \text{ A/cm}^2$

için 7 değerini alır. Bu nedenle reaktant akış hızı çekilen akım değerine göre, stokiyometri değeri ise tüm akım değerlerine göre dinamik olarak ayarlanmıştır. Bu yaklaşımla yakıt hücresi performansında önemli bir gelişme olmamasına rağmen, aşırı reaktant kullanımı önlenebilir.

## VI. SONUÇLAR

Bu çalışmada, PEMFC performansını etkileyen akış hızı-stokiyometri koşulları, serpantin akış kanalına sahip  $50 \text{ cm}^2$  aktif alanlı bir hücre kullanılarak deneysel olarak araştırıldı. Reaktif akışı çekilen akım değerine göre ayarlayan ve stokiyometri değerini tüm akım değerlerine göre dinamik olarak ayarlayan bir yaklaşım benimsendi. Bu yöntem, hücre performansında önemli bir gelişme sağlamasa da fazla reaktif kullanımını önlemiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Kahraman H, Orhan MF. Flow field bipolar plates in a proton exchange membrane fuel cell: Analysis & modeling. *Energy Convers Manag* 2017;133:363–84.
- [2] Kahraman H, Cevik I, Dünder F, Ficiçi F. The Corrosion Resistance Behaviors of Metallic Bipolar Plates for PEMFC Coated with Physical Vapor Deposition (PVD): An Experimental Study. *Arab J Sci Eng* 2016;41:1961–8. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2058-x>.
- [3] Chen M, Zhao C, Sun F, Fan J, Li H, Wang H. Research progress of catalyst layer and interlayer interface structures in membrane electrode assembly (MEA) for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system. *ETransportation* 2020;5:100075. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2020.100075>.
- [4] Liu J, Zhou Z, Yue B, Sun Z, Sun Z. Chemical looping induced  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2$ -PEMFC scheme for fuel cell vehicle: Parameter optimization and feasibility analysis. *J Power Sources* 2020;479:228790. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228790>.
- [5] Liu S, Chen T, Zhang C, Xie Y. Study on the performance of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) with dead-ended anode in gravity environment. *Appl Energy* 2020;261:114454. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114454>.
- [6] Azarafza A, Ismail MS, Rezakazemi M, Pourkashanian M. Comparative study of conventional and unconventional designs of cathode flow fields in PEM fuel cell. *Renew Sustain Energy Rev* 2019;116:109420. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109420>.
- [7] Wu J, Galli S, Lagana I, Pozio A, Monteleone G, Yuan XZ, et al. An air-cooled proton exchange membrane fuel cell with combined oxidant and coolant flow. *J Power Sources* 2009;188:199–204. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.078>.
- [8] Anyanwu IS, Hou Y, Xi F, Wang X, Yin Y, Du Q, et al. Comparative analysis of two-phase flow in sinusoidal

channel of different geometric configurations with application to PEMFC. *Int J Hydrog Energy* 2019;44:13807–19. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.213>.

[9] Wang Y, Wang S, Liu S, Li H, Zhu K. Optimization of reactants relative humidity for high performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with co-flow and counter-flow configurations. *Energy Convers Manag* 2020;205:112369. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112369>.

[10] Lee D, Bae J. Visualization of flooding in a single cell and stacks by using a newly-designed transparent PEMFC. *Int J Hydrog Energy* 2012;37:422–35. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.073>.