ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİNİN MATEMATİKSEL MODELİ ÜZERİNE BİR DEĞERLENDİRME

Fethi KIRLI

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

2008, 52 sayfa

Danışman: Prof. Dr. Kemal ALTINIŞIK

Jüri:

Prof.Dr. Kemal ALTINIŞIK

Yrd.Doç.Dr. Selçuk DARICI

Yrd.Doç.Dr. Ali KAHRAMAN

Bu çalışma esas olarak, proton değişim membranlı yakıt hücreleri ve bunun matematiksel modeli üzerinde yapılan çalışmaların bir derlemesidir.

M.Grujisic ve K.M. Chittajallu tarafından yazılan ‘’Polimer Elektrolit Zarlı(PEM) Yakıt Pillerinin Dizaynı ‘’ isimli makaleye göre; Polimer elektrolit zar yakıt pillerinin performansı, basit aşamalı iki boyutlu elektrokimyasal model kullanılarak çalışılır. Model, yakıt pilinin optimum dizaynını tespit etmek için çalışma ve hava giriş basıncı gibi geometrik katot parametreleri, katot kalınlığı, uzunluğu ve birbirine geçmiş hava distribitöründeki omuzların genişliği bakımından, lineer olmayan zorlanmış en çok istifade edilen optimizasyon algoritması ile bu

model birleştirilir. Ayrıca, yakıt pilinin optimim dizaynının sağlamlığı, pek çok elektrokimyasal reaksiyondaki belirsizlik ve (örneğin, gaz yayılımı, yayılmış partikül büyüklüğü vs.gibi) çeşitli nakil parametreleri açısından istatiksel hassasiyet analizi kullanılarak test edilir. Optimizasyon analizinin sonuçları göstermektedir ki, sabit bir pil voltajında daha yüksek akım yoğunlukları, giriş hava basıncı ve birbirine geçmiş hava distiribitörünün omuzuyla bağlantılı olan katot uzunluğunun fraksiyonu artırıldıkça, katot kalınlığı ile her bir birbirine geçmiş gaz dağıtım omuzu için katot kalınlığı artırıldıkça elde edilir. Diğer taraftan istatistik hassasiyet sonuçları göstermektedir ki, denge katot/zar potansiyel farkı, yakıt pilinin öncede tahmin edilen kutuplaşma eğimi üzerinde en fazla etkiye sahiptir. Bununla birlikte, yakıt pilinin katot kenarının optimal dizaynının denge katot/membrane potansiyel farkı gibi model parametrelerdeki belirsizliklerden etkilenmediği bulunur. Elde edilen sonuçlar, hava akış alanları üzerinde yakıt pili dizaynının etkisi ve katot aktif tabakasından gelen ve giden türlü nakil oranları ile oksijen redüksiyonu yarı reaksiyonu kinetiği arasındaki rekabet bakımından rasyonalize edilir.

Anahtar Kelimeler: Yakıt pili, Zar, Proton değişim zarı, Matematiksel model, İstatistik hassaslık analizi.

ABSTRACT

Master Thesis

A REVIEW OF A MATHEMATICAL MODEL OF

PROTON EXCHANGE FUEL CELLS

Fethi KIRLI

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineerng
2008, 52 pages

Supervisor: Prof. Dr. Kemal ALTINIŞIK

Jury:

Prof.Dr.Kemal ALTINIŞIK

Assist.Prof.Dr. Selçuk DARICI

Assist.Prof.Dr. Ali KAHRAMAN

This study is basicly a view of the studies done on proton exchange fuel cells and its mathematical model.

According to an article called''Design and optimization of polymer electrolyte membrane(PEM)fuel cells'' written by M.Grujicic K.M. Chittajallu;The performance of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells is studied using a single-phase two-dimensional electrochemical model. The model is coupled with a nonlinear constrained optimization algorithm to determine an optimum design of the fuel cell with respect to the operation and the geometrical parameters of cathode such as the air inlet pressure, the cathode thickness and length and the width of shoulders in the

interdigitated air distributor. In addition, the robustness of the optimum design of the fuel cell with respect to uncertainties in several electrochemical reaction and species transport parameters (e.g., gas diffusivity, agglomerate particle size, etc.) is tested using a statistical sensitivity analysis. The results of the optimization analysis show that higher current densities at a constant cell voltage are obtained as the inlet air pressure and the fraction of the cathode length associated with a shoulder of the interdigitated air distributor are increased, and as the cathode thickness and the length of the cathode per one interdigitated gas distributor shoulder are decreased. The statistical sensitivity analysis results, on the other hand, show that the equilibrium cathode/membrane potential difference has the largest effect on the predicted polarization curve of the fuel cell. However, the optimal design of the cathode side of the fuel cell is found not to be affected by the uncertainties in the model parameters such as the equilibrium cathode/membrane potential difference.The results obtained are rationalized in terms of the effect of the fuel-cell design on the air flow fields and the competition between the rates of species transport to and from the cathode active layer and the kinetics of the oxygen reduction half-reaction.

Key Words: Fuel cells, Membrane, Proton exchange membrane, Mathematıcal model, Statistical sensitivity analysis.

1. GİRİŞ

Dünya enerji tüketimi, nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak hızla artmaktadır. Artan enerji talebinin yanı sıra fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla azalmaktadır. Fosil yakıtların yakılması ile meydana gelen karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan, kükürt dioksit gibi gazların sürekli salgılanmasından dolayı meydana gelen küresel ısınma, iklim değişikliğine neden olmaktadır.

Günümüzde rezervleri azalan, çevreyi kirleten fosil enerji kaynaklarının yerine doğa ile dost, yenilenebilir kaynakların kullanımı gündeme gelmiştir. Bu kaynaklar sırasıyla; güneş, rüzgar, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi, gelgit enerjisi, sıcaklık gradyent enerjisi ve akıntı enerjisi), biyokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar ile ilgili, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde araştırma, geliştirme, uygulama ve teknolojik çalışmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarını gündeme taşıyan çevre sorunlarının başında sera etkisi gelmektedir. Sera etkisine neden olan gazlar başta CO_2 olmak üzere; N_2O, HFC, PFC ve SF_6 olarak sıralanabilir. 1997 yılında imzalanan Kyoto Protokolü gereği protokole dahil olan ülkelerde 2008- 2012 dönemine kadar toplam sera gazı emisyonlarında 1990 yılı değerlerine ulaşılması hedeflenmektedir. 1990- 2000 yılları arasında AB ülkelerinde sera gazları emisyonlarında sağlanan azalma % 5.4'tür. 2000 yılı ilk yarısında, AB'de CO_2 emisyon değerleri 1990 değerlerinin % 0.6 aşağısında olup, ikinci yarısında değerler sabitlenmiştir. Sera gazı emisyon kaynağı olarak gösterilen enerji üretimi, tarım, sanayi, atık yönetimi ve konut sektörlerinde azalmalar gerçekleştirilmesine ve 1995- 2000 yılları arasında otomobillerde üretilen CO_2 emisyon miktarları % 7.5 azaltılmasına rağmen ulaşım sektöründe kullanılan araç sayısındaki hızlı artış nedeniyle emisyonlarda %18'e varan bir artış gerçekleşmiştir. İleriye dönük projeksiyonlar sonucunda teknolojideki gelişme ve taşıt sayısındaki artışa paralel olarak 2010 yılında bu artışın % 28 olacağı düşünülmektedir. Otomobillerden kaynaklanan CO_2 emisyonlarının 1995- 2008

döneminde % 25 azaltılması ACEA (Assoc. des Constructeurs Europeens D'Automobiles), JAMA (Japan Automobile Manufacturers Association) ve KAMA (Korea Automobile Manufacturers Association) tarafından onaylanmıştır.

Avrupa'da hedeflenen CO_2 emisyon oranı ortalama 140 g-CO_2/km'dir. Sera gazlarının etkisinin azaltılması için birtakım önlemler alınmaktadır. Bunlar sırasıyla; fosil yakıtların tüketiminin azaltılması, bu yakıtların yüksek verimle yanmalarının sağlanması, yanma sırasında oluşan CO_2'in absorpsiyon gibi yöntemlerle tutulması ve karbon sayısı düşük veya hiç karbon içermeyen yakıtların kullanılmasıdır. Günümüzde ulaşım sektöründe emisyonların azaltılması için yakıt tüketiminin azaltılması, alternatif yakıtların kullanılması, ulaşım planlaması, yapılmaktadır.

Kısa vade önlemleri içinde, yanma veriminin arttırılması üzerinde çalışmalar son hızla devam etmektedir. Ayrıca, kojenerasyon, taşıtlarda tasarım değişiklikleri (yeni enjeksiyon sistemlerinin kullanımı, yanmanın elektronik kontrolü vb.), alternatif yakıtların kullanımı (elektrikli taşıtlar, alkoller, eterler, biyodizel vb.) ve hibrid sistemler gibi teknikler üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Orta ve uzun vadede etkili olacak çözüm olarak ise, yakıt olarak hidrojen veya kolaylıkla hidrojene dönüşebilen yakıtların kullanımı ve bu yakıtların yüksek verimde kullanılmasına olanak tanıyacak yakıt pili gibi sistemlerin devreye sokulması öngörülmektedir.

Yakıt pili sisteme dışarıdan sağlanan yakıt ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksitleyicinin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır.

Yakıt pili, tarihi çok eski tarihlere dayanmasına rağmen ilk kullanımı 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini, ve Space Shuttle kullanılmıştır.

1838 – İlk yakıt pili çalışmaları Sir William Grove tarafından H_2-O_2 pili üzerinde yapılmıştır. Yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark eden Grove, böylece tesadüfen çok büyük bir buluş gerçekleştirmiştir. 1893 - Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın yakıt pili çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırmıştır.

1896 - William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atmıştır.

Kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır.

1937 - Emil Baur, 1900 yılında, ünlü bilim adamı Nerst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesinin başarıya ulaşmasını sağlamıştır.

1939 – Belki de yakıt pilinin günümüzdeki yere gelmesini sağlayan en önemli çalışma Thomas Bacon tarafından alkalin yakıt pilleri üzerinde yapılan çalışmalar olmuştur. Bu çalışmanın önemini anlayan Pratt&Whitney şirketi bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır.

1950- Uzay çalışmaları yarışı ile yakıt pillerine olan ilgisini artırmıştır.

1958-NASA H_2-O_2 pilini uzay araçlarında kullanmaya başladı.

1980- Petrol krizleri sonrası hidrojen ve hidrojenli yakıt pilleri önem kazandı.

2000'li yıllar- Kullanım seçeneklerinin arttırılması, maliyetlerin düşürülmesi, yaygın kullanıma geçilmesi, teknoloji geliştirme çalışmaları yoğun olarak sürüyor.

Yakıt pillerinde çok çeşitli yakıtlar kullanılabilir; ancak yakıtın fiyatı, kullanılabilirliği, enerji içeriği, çevresel etkileri, depolama-taşınım-kullanım kolaylığı göz önüne alınarak seçimin yapılması gerekmektedir.Yakıt pillerinde yakıt beslemesi doğrudan ve dolaylı olarak gerçekleştirilmektedir. Hidrojen, metan, doğal gaz, hava gazı, LPG, hidrazin yakıt piline doğrudan beslenerek kullanılabilir.

Yakıtın dolaylı olarak beslenmesinde, bir ön işlem uygulanmaktadır. Yakıtın dolaylı beslenmesine örnek olarak, kömür, metanol, etanol, amonyak ve hidrokarbonlar kullanan yakıt pilleri verilebilir. Ön işlemler; Reformlama,katalitik,reformlama,ısıl,kraking,kısmi oksidasyon olarak sıralanabilir. Bu işlemlerden en verimlisi, maliyeti az olanı reformlama yöntemidir. Metanol, amonyak ve çeşitli hidrürlerden değişik ön işlemlerle hidrojen elde edilerek kullanılmaktadır. Günümüzde, yakıt pillerinin temelini oluşturan hidrojen ve ileride uygulamalarda önemli bir yere sahip olacak metanol üzerinde araştırma, geliştirme ve uygulama çalışmaları yoğun olarak sürmektedir [1].

1.1. Hidrojen

Yıldız ve gezegenlerde serbest halde en çok bulunan element olan hidrojen, Dünya'da da fazla miktarda bulunmasına rağmen, serbest halde bulunmamaktadır. Hidrojen kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan, güneş enerjisi ve nükleer enerjiden, su gibi sonsuz bir kaynaktan elde edilebilir. Sınırsız kaynağa sahip olan ve havayı kirletmesi açısından içten yanmalı motorlarda kullanılan diğer alternatif yakıtlara göre pek çok avantaja sahip hidrojenin, içten yanmalı motorlarda kullanım çalışmalarına 1900'lü yılların başında başlanmıştır ve günümüzde de çalışmalar çok yoğun bir şekilde devam etmektedir. Gaz haldeki hidrojen renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Hafif olan kütlesi nedeniyle çok yüksek yayılma özelliğine sahiptir. Gaz haldeki hidrojen aynı hacimdeki havadan 15 kat daha hafiftir. Kullanım alanları incelendiğinde hidrojenin, fosil yakıtlara göre oldukça fazla alanda kullanılmaktadır. Hidrojen araçlarda sıvı veya gaz formda depolanabilmektedir.

Depolamada seçilecek yol, aracın kullanım alanı, araçtan beklenen performansa bağlıdır. Günümüzde, hidrojenli yakıtlarda hidrojen sıvı ve yüksek basınç altında gaz halde depolanmaktadır. Metal hidrür kullanımı ağırlık sorununa neden olmakta, sıvılaştırmada harcanan enerji kaybı da dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır.

Ayrıca, hidrojenin difüzyon katsayısının yüksek oluşu depolama teknolojilerinin geliştirilmesinde önemli sorunlara neden olmaktadır. Araçlarda hidrojenin kullanımı için aşırı soğutulmuş sıvı olarak depolanması en uygun depolama yöntemi olarak belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda; Hidrojen boru hatları ile taşınabilmesinin yanında depolanabilmesi de hidrojeni elektrik enerjisine göre daha avantajlı kılmaktadır. Hidrojenin boru hatları ile iletiminin maliyeti elektrik dağıtım hatlarının maliyetinin sadece 1/4'ü kadardır.

Yakıt özellikleri incelendiğinde, hidrojenin motorlarda yakıt olarak kullanılması durumunda petrol kökenli motor yakıtlara oranla birçok avantaja sahip olduğu görülmektedir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında, yanma ürünü olarak su buharı açığa çıkarmasının çevreye hiçbir zararı yoktur. Yüksek alev hızı ve tutuşma yeteneği, düşük ateşleme enerjisi gerektirmesi, geniş tutuşturma ve yanma sınırları, yüksek ısıl değer ve termik

verim, kirletici egzoz gazı emisyonlarının azlığı ve sahip olduğu yüksek oktan sayısı nedeni ile vuruntuya karşı dirençli olması hidrojeni çekici kılmaktadır.

Ayrıca benzin ve motorinle çeşitli karışım oranlarında çift yakıtlı motor olarak (hibrit sistemler) çalışabilme olanağına sahip olması, geçiş döneminde mevcut motorlarda önemli değişiklikler yapılmadan hidrojen kullanımını olanaklı kılacaktır. Geleceğin yakıtı hidrojen için en uygun sistem hidrojenli yakıt pili teknolojisidir.

Bir yakıt pili, anot (negatif, hidrojen elektrot), katot (pozitif, oksijen elektrot) ve elektrolit çözeltisinden oluşur. Hava katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen veya hidrojence zengin gaz da anot yüzeyinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken, hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla oksijen elektroda göç ederler. Katotda oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyona girmesiyle su elde edilir. Elektronların dış devre yoluyla akışı elektrik üretir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, bu elektrokimyasal işlemden çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır. Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için çok daha fazla elektrik üretmektedir. Bu sistemi, pilden ayıran en büyük özellik, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam edecek olmasıdır.
Tüm yakıt pillerinde su, pil çalışma sıcaklığına göre sıvı veya buhar şeklinde ürün olarak açığa çıkar. Oksitleyici olarak oksijen kullanılıyorsa su, hava kullanılıyorsa azot ve su, bileşimde karbon bulunan yakıt kullanılması durumunda ise karbon dioksit oluşur. Su pili terk eder ve böylece pil kendini soğutmuş olur. Ancak çok yüksek sıcaklıkta çalışan pillerde soğutma ekipmanı kullanılması gerekir.
Yakıt pili temel bileşenlerinin seçiminde kısıtlamalara neden olan en önemli nokta, seçilen malzemenin sisteme uyumluluğudur. Seçilmiş malzeme çok uzun süre stabil kalacak şekilde olmalıdır. Performans belirleyici polarizasyon grafikleri yardımıyla yakıt pillerindeki enerji kaybının malzeme seçimiyle ilişkisi belirlenir. Yapılan çalışmalar sonucunda, pratikte bir yakıt pilinin polarizasyonlardan kaynaklanan enerji kayıpları sonucunda ürettiği doğru akım, 0.5 – 0.9 V kadar olduğu belirlenmiştir.

Yakıt pillerinde gözenekli, gözeneksiz ve hidrofob elektrodlar kullanılabilir. Kıymetli katalizörlerle aktifleştirilmiş karbon yapılı elektrodlar ekonomik olup, az yer kaplarlar. Tek bir hücre gerilimi 1 volttan daha az olduğundan, gerekli elektrik

enerjisini üretmek için birden fazla yakıt pilini seri ve paralel bağlayarak kullanmak gereklidir. Bütün bir yakıt pili güç üretim sistemi, bir yakıt kaynağı, bir hava kaynağı, bir soğutma ünitesi ve bir de kontrol ünitesi içeren bir otomobil motoruna benzetilebilir [1]

1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

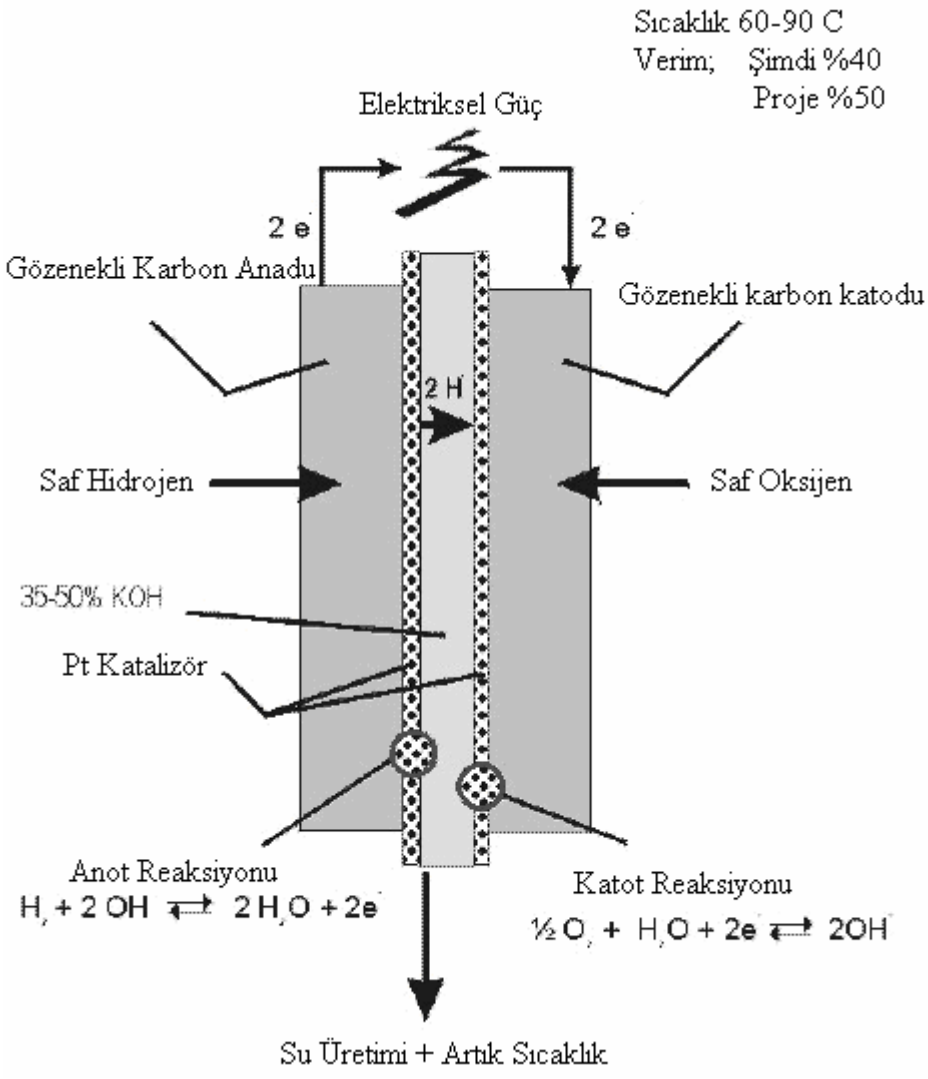
Elektrolit kullanım tiplerine göre yakıt pilleri birkaç çeşit'e ayrılabilir [2]

1.2.1. Alkali Yakıt Pili (AFC)

Bu yakıt pilinde elektrolit olarak KOH kullanılır.Alkali elektrolitlerde oksijen indirgeme kinetiği asit elektrolitlerden daha hızlıdır ve soy metal olmayan elektro katalizörlerin kullanılabilmesi AFC'yi ekonomik yapmaktadır.Ancak elektrolitin CO_2 gibi asidik safsızlıkların ortamda bulunmasına izin vermemesi emisyon oranından dolayı sorun yaratır.

Alkali sistemler oda sıcaklığında çok iyi çalışır ve diğer tüm yakıt sistemleri arasında en yüksek voltaj verimine sahiptirler.Ayrıca birçok malzeme ile iyi uyum sağlayabildiğinden AFC'ler uzun işletim ömrüne sahiptir.

AFC'ler güvenilir sistemlerdir ve küçük hacimde nispeten yüksek güçler elde edebilmektedirler.Güç yoğunlukları 100-200 mW/cm^2 arasında değişmektedir.Maliyetler ise ulaştırma sektörü için 50/100 $/kW değerlerine ulaştırılmaya çalışılmaktadır.



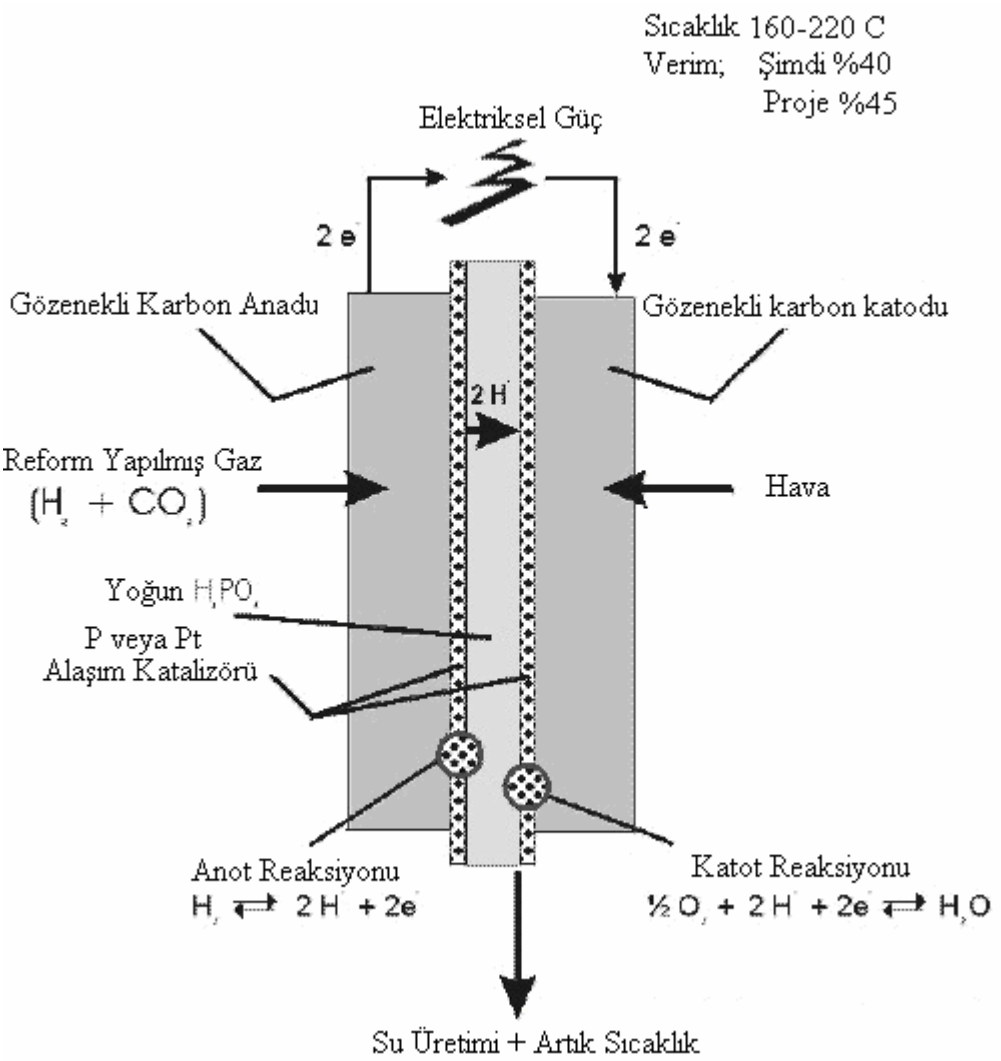
Şekil 1.1 Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi

1.2.2. Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)

Elektrolitik olarak fosforik asitin kullanıldığı bu yakıt pilinde bağıl olarak temiz yakıtlar (doğalgaz,LPG gibi) veya gazlaştırıcıdan alınan temizlenmiş kömür gazı kullanılır.Pazara en yakın iki uygulama üzerinde durulmaktadır.Bunlar güç santralleri ve kojenarasyon üniteleridir. PAFC'inde soy metal elektro katalizör kullanmak gerekmektedir.Bu dezavantajına rağmen fosforik asit bir elektrolit olarak mükemmel ısıl, kimyasal ve elektro kimyasal kararlılık gibi avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca PAFC'ler atık ısıdan yararlanabilme açısından çok avantajlıdır.

PAFC sistemleri yeryüzündeki uygulamalarda en çok gelişme gösteren sistemlerdir. Çoğunlukla apartmanlar,alışveriş merkezleri gibi yerlerde elektrik üretmek amacıyla kullanılmaktadırlar.PAFC'ler 250 W'dan 2000 kW'a kadar,24 V'luk elektrik jenaratörü şeklinde ticari olarak piyasaya sunulma aşamasındadır.Yakıt olarak doğalgaz kullanan 200 kW'lık bir PAFC sisteminde yatırım maliyeti 287 $/kW'dır.

PAFC'ler sabit bir çıkış seviyesinde en iyi verimde çalışabilmektedirler.Hibrit bir sistem ile ivmelenmenin gerektirdiği yüksek güç gereksiniminin başka araçlarla karşılanması durumunda daha iyi performans göstermektedir.PAFC'lerin en güzel uygulamaları ağır yük taşıtları yada lokomotiflerde olacaktır.

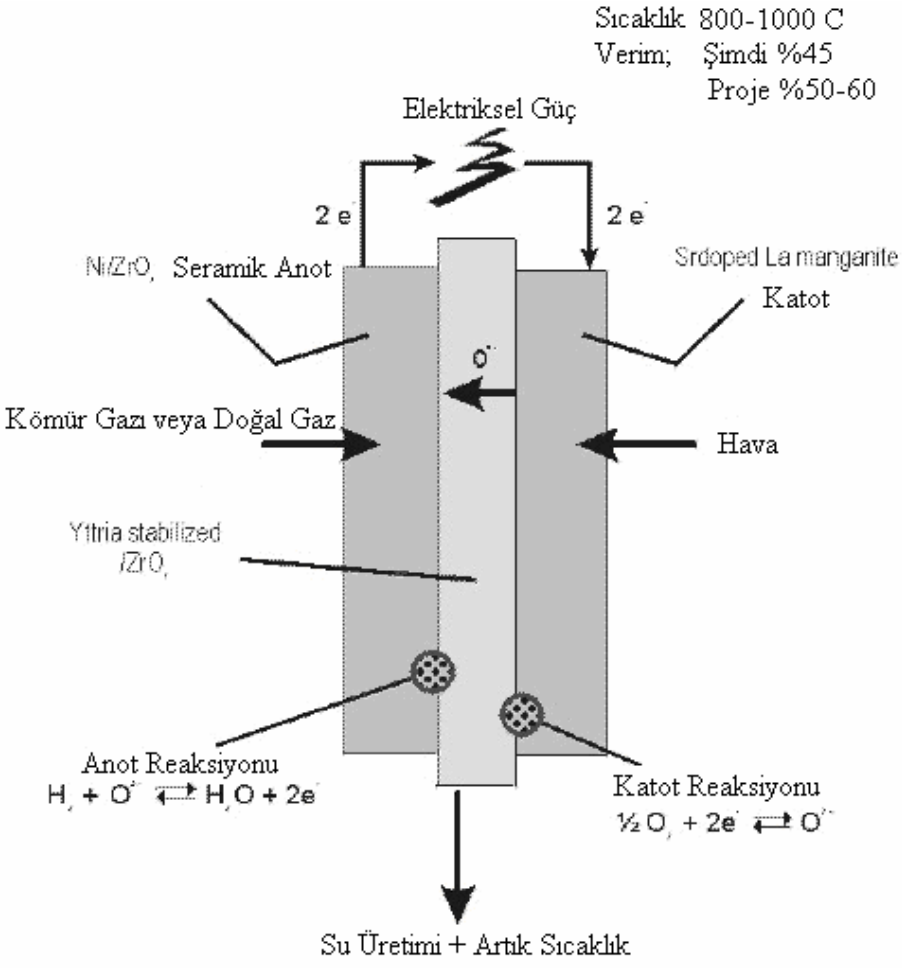


Şekil 1.2 Fosforik asit yakıt pili şematik gösterimi

1.2.3. Katı Oksitli Yakıt Pilleri (SOFC)

SOFC'ler katı haldeki yakıt pilleridir.Hücre malzemelerinin çoğu özel seramik ve nikelden oluşmaktadır.Çalışma sıcaklığı 1000 ºC civarındadır.Yakıt olarak CO ile birleşmiş halde hidrojen kullanılmaktadır ve reaksiyon ürünü olarak ta su buharı ve CO_2 çıkmaktadır.

SOFC'ler kojenerasyon ünitesi olarak hem elektrik hem de ısının kullanılabileceği yerlerdir.1000 ºC dahi elde edilecek buhar ile bir buhar türbini çevrimini kombine olarak birleştirebilir.Böylece toplam sistem verimi %50-55 mertebesine ulaşabilmektedir.Şu anda hesaplanan yatırım maliyetleri 1500 $/kW mertebesindedir.



Şekil 1.3 Katı oksitli yakıt pili şematik gösterimi

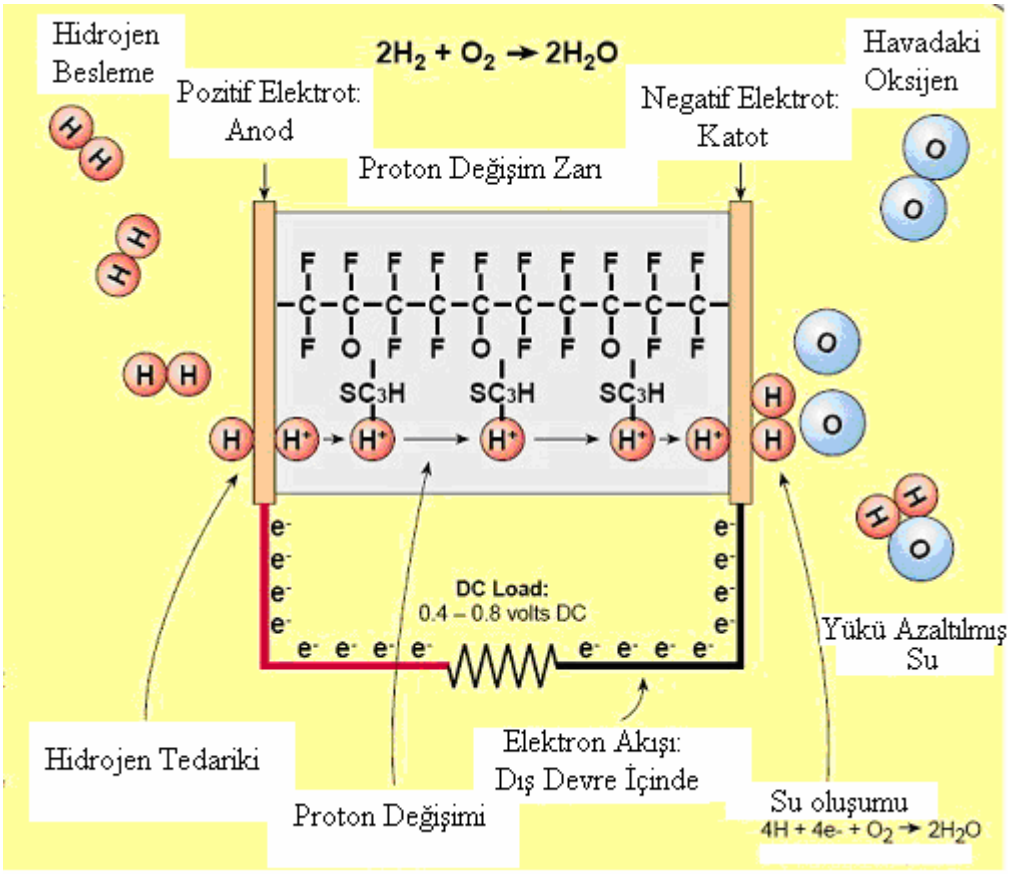
1.2.4. Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili (PEMFC)

PEMFC'ler 1960'ların başında General Electric tarafından icat edilmiştir.Katı polimer elektrolitli yakıt hücresi olarak ta adlandırılır.Bu tip yakıt hücrelerinde proton(hidrojen iyonu) geçirebilen membranlar kullanılmaktadır.

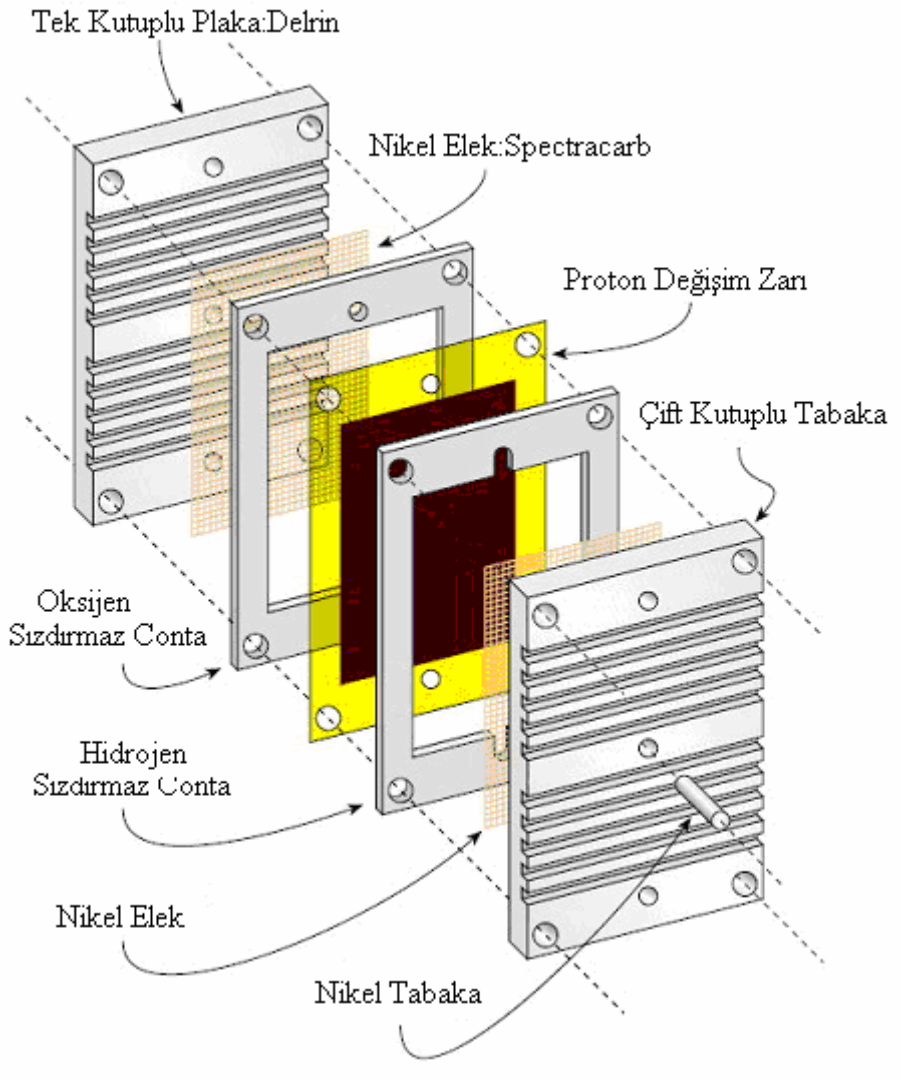
PEM yakıt pili,platin ile kaplanmış iki elektrotun arasına preslenmiş perflorlu sülfönik asit polimerler gibi proton ileten bir katı elektrolitten oluşur.Buradaki elektrolit anot ile katot arasında bir gaz sütunu oluşturarak anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlar.Polimer elektrolite gaz elektrotlarda bulunan gaz difüzyon kanalcıklarından oluşur.Aynı zamanda bu kanallar elektrik akımını toplama görevini de üstlenir.PEM'lerin çalışma sıcaklığı 80-90 ºC gibi çok düşük sıcaklıklarda ve çalışma basınçları da 1-8 atm basınç arasındadır.Bu tip yakıt hücreleri belli bir nem oranında hidrojen ve oksijen ile çalışabilmektedir.

PEM'ler 350 mW/cm² gibi yüksek bir güç yoğunluğuna sahiptir ve şu anda ticari olarak 100-500 W güç aralığında elde edilebilir durumdadırlar.Yatırım maliyetleri de 5000-13000 $ arasında değişmektedir.Membran ve katalizör maliyetlerindeki düşüş ile ve seri üretime geçilmesi durumunda bu maliyetler 10-20 kat aşağıya inebilecektir.

Yüksek güç yoğunluğu,hızlı ve çabuk marş yapabilme ve değişken güç çıkışına uygun olması PEM'lerin ulaşım alanında kullanılabilmesini uygun kılmaktadır.



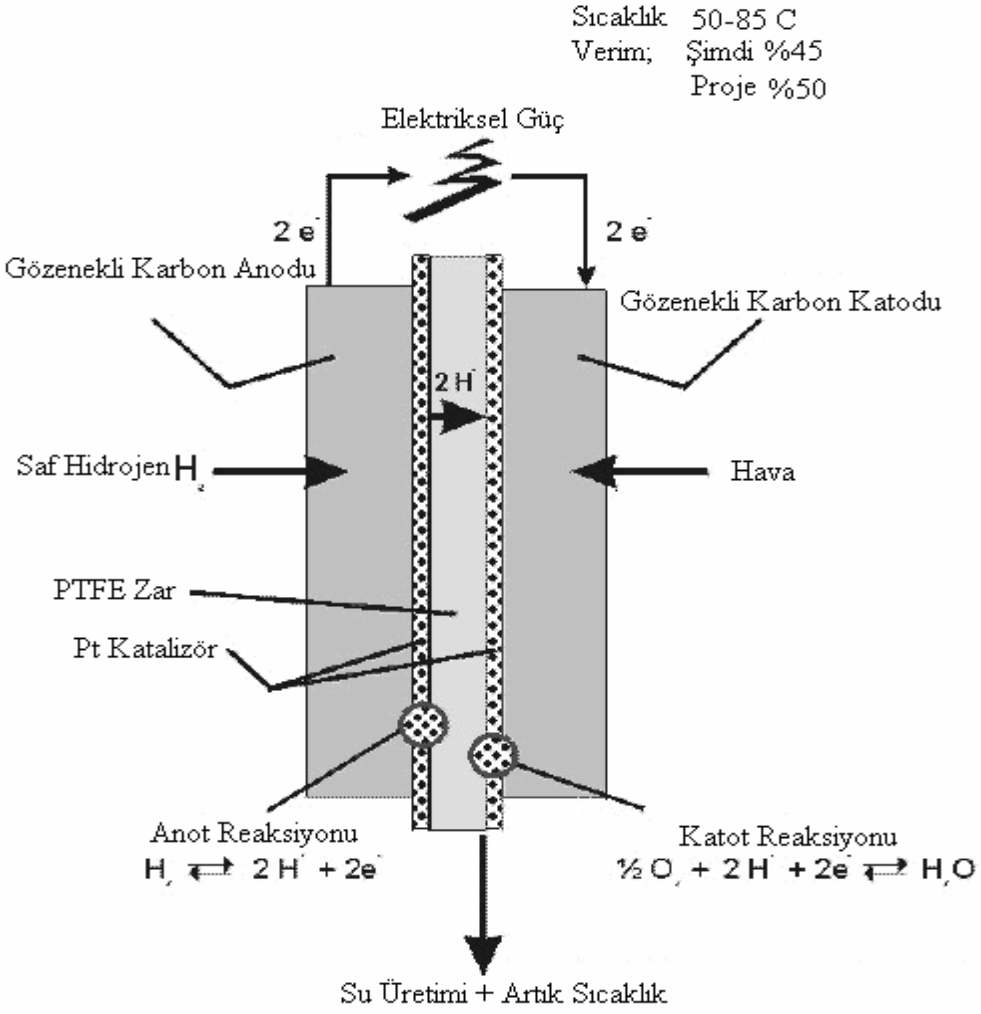
Şekil 1.4 PEM yakıt hücresinin çalışma şekli



Şekil 1.5 Bir PEM yığını (Stack)



Şekil 1.6 Bir membran yığın içine yerleştirilirken



Şekil 1.7 Proton değişim membranlı yakıt pili şematik gösterimi

(PEM) Yakıt hücresi çalışma mekanizması suyun elektrolizinin tam tersidir.Yakıt hücresi için reaksiyon formülü aşağıdaki gibidir;

Anotta

$$H_2 = 2H^+ + 2e^-$$

Katotta

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$$

Toplam reaksiyon;

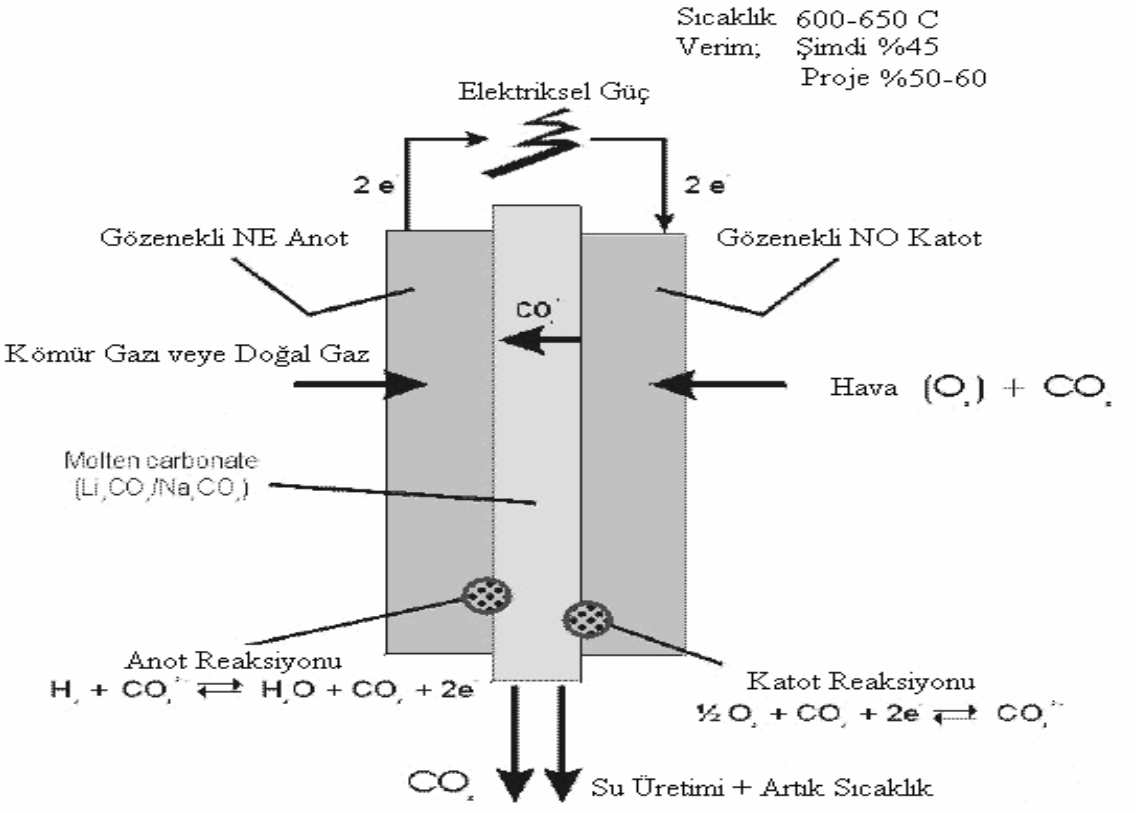
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$$

Bu reaksiyon sonucunda elektrik, su ve bir miktar ısı açığa çıkar. Açığa çıkan bu ısı miktarı evsel veya herhangi bir uygulama için kullanılarak yakıt hücresinden elde edilen toplam verim arttırılabilir.

1.2.5. Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili (MCFC)

MCFC'ler 600-650 ºC sıcaklıkta çalışır ve son dönemlerde geliştirilen ikinci jenerasyon yakıt pillerindendir.Anotta CO_2'ce zengin gaz ürün ve H_2O üretimi sağlanır, CO_2 katota giren hava ile karıştırılmak üzere gönderilir.

MCFC işletim sıcaklığı yüksek olması nedeniyle değerli atık ısı,proses ısısı ve kojenarasyon amaçlı olarak kullanılabilir.En önemli avantajları hücre içindeki kendi atık ısısı desülfürizasyondan geçmiş metanın anot odasında hidrojene dönüştürülmesi için doğrudan kullanılabilmektedir.MCFC'ler için hedeflenen yatırım maliyeti 1000 $/kW seviyesindedir.



Şekil 1.8 Eriyik karbonatlı yakıt pili şematik gösterimi

1.3. Yakıt Hücrelerin Karşılaştırılması

Yakıt hücreleri ürettikleri ısı,kullandıkları elektrolit,ürettikleri güç gibi verilerle karşılaştırılabilirler. Aşağıdaki tabloda yukarıda anlatılan 5 adet yakıt pilinin özellikleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 1.1 Yakıt pillerinin karşılaştırılması[2].

	Fosforik Asit Yakıt Pili	Katı Oksit Yakıt Pili	Erimiş Karbonat Yakıt pili	Polimer Elektrolit Yakıt pili	Alkali Yakıt Pili
Elektrolit	Fosforik asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittiria (YSZ)	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H^+	O_2	CO_2	H^+	OH
Hücre Materyali	Karbon	Seremik	Nikel paslanmaz çelik	Karbon	Karbon
Güç Yoğunluğu	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt Türü	H_2 Hidrokarbon fosil yakıtlar	H_2 Hidrokarbonlar	H_2 Hidrokarbonlar	H_2 Hidrokarbonlar	H_2
Sıcaklık	200 C	1000 C	600-700 C	80 C	80 C
Güç Üretim Verimi	%37-42	%60-70	%45-60	%60	%42-73
Uygulama Alanları	Ticari Uygulamalar oteller	Ticari Uygulamalar Sanayi Uygulamaları Elektrik santralleri	Elektrik santralleri	Ulaşım Araçları Askeri sistemler	Uzay çalışmaları

Tablo 1.2 Yakıt pillerinin anot ve katot reaksiyonları[2].

Yakıt pili tipi	Anot Reaksiyonu	Mobil iyonu	Katot reaksiyonu
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	H^+	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
DMFC	$CH_2OH + H_2O \rightarrow 5H^+ + 6e + CO_2$	H^+	$3/2O_2 + 6H^+ + 6e \rightarrow 3H_2O$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	H^+	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e$	CO_3	$1/2O_2 + CO_2 + 2e \rightarrow CO_3$
SOFC	$H_2 + O \rightarrow H_2O + 2e$	O_2	$1/2O_2 + 2e \rightarrow O$

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Giriş

Dünyada fosil yakıtlarını tükenmekte olduğu için yakıt pili sitemlerinin canlanmasına sebep olmuştur. Geçen 10 yıl içinde büyük tutarlarda araştırma yapılması, yakıt pili sistemleri kullanarak anlamlı projeler gerçekleştirilmiştir.Yakıt pili PEM proton alışverişi zarının kullanılması yüksek verim ve kirliliğe az olması yaygınlığı artırmıştır.Seyyar uygulamalarda geliştirme devam etmektedir.

Yakıt pilin basit kimyasal reaksiyon ile hidrojen ve oksijenden, su, ısı elde edilerek güç üretilir. PEM yakıt pili, yanma olmadan reaksiyon boyunca elektrokimya enerjiye çevrilir.Dizayn ve en uygun PEM yakıt pili düzenlemesi yakıt pili performans akımı çok önemlidir.

Su ve ısı yönetimi yakıt pili operasyonlarında kritik rol oynar.Az su ile birlikte kuru zar, pil operasyonu başarısız kılar.Elektrokimyasal reaksiyon üretilen ısı kontrol edilmesi gerekir. Soğutma sistemi kullanılarak yakıt pilinin ısınması önlenir.

Tek boyutlu model içinde [3] su nakil mekanizması pil performansını etkiler. Ji ve Van Nguyen [4] tarafından kanal boyunca dizaynında operasyon parametreler araştırıldı. PEM yakıt pili iki boyutlu modeli su ve ısı yönetimi yapılmıştır. [5-6] PEM yakıt pilinde nakil olayının üç boyutlu modeli geliştirildi [7-8] Sıcaklık üç boyut için birleştirildi [9-10].

Tek boyutlu su ve ısı yönetim modelinde I-V kavisi benimsedi. [4]. Bunun yerine basit sıcaklık modeli, farlı operasyon şartlarında yakıt pili tanımlamıştır.

İki boyutlu parametreler (aktivasyon enerjisinde [5], yayılım tabakası kalınlığı [11] ve iki boyutlu parametrelerden [3] (açık çevre voltajı ve zar kalınlığı) meydan hataları minimize edilmiştir.

Pil sıcaklığı, reaktif akış oranı, rutubet gaz tepkimesi ve anot, katot basınçları yakıt pilinin performansını etkiler. Bu etki optimum operasyon şartlarını belirler.

2.2. Yapılan Çalışmalar Hakkında Genel Görüntü

Proton ayırma zarı yakıt pilleri dünya çapında test veya gösteri safhasında araştırma yapılmıştır. Bu günlerde umut verici çalışmalar yapılmaktadır. PEMFC geleneksel enerji sistemleri ekonomik olarak temsil etmektedir. PEMFC de ticarileştirilmesinde başvuru testleri yapılması çok önemlidir. Gerçek testlerde araştırma yapılması geç kalınmıştır. Genel kullanım alanı olarak güç generasyonu ve portatif bilgisayarlarda kullanım alanı olmaktadır. Hidrojenin yüksek saflıkta kullanılması sosyal görünüm noktasında sağlık ve sosyal görünüm noktasında çevreye faydalı olması kullanım alanını genişletmektedir. Otobüslerde, eğlence taşıtlarında ve ışık ağırlıklı taşıtlarda kullanılmaktadır [12].

Hidrojen beslemesi ile yakıt pili operasyonunda proten değişim zarı (PEM) havaya verilen su buharı performans ve katotda doğal ısı yayınım araştırıldı. Azot akış odasında izotermal olmayan çok parçalı nümerik model ve pilde elektrokimyasal doğal olaylar incelendi ve geliştirildi. Sistematik parametre çalışması yapılarak pil performansı geometrisi yapılmıştır. Pil performansı sıcaklık artışı ile, azot akış oranı, basınç rutubet durumu incelenmiştir [13].

Proton değişim zarı Mafion MR111 çeşitli mekanik, kimyasal ve polinizasyon durumlarında incelenmiştir. Periyodik gerilim ve boyut değişikliği gerçek ve mekanik ayrışımı için zar başarısızdır. Suyun RH'ı %25 durumunda Nafion, 2.23 Pa basınçta boyut değişikliği %11' dir. H_2 O_2 çözümü içinde Fe, Cr ve Nr iyonları asıl zincirin bitiminde harekete başlar. Baz oluşumu nedeniyle zar içinde delik oluşur. H_2O_2, zarda O_2 ve H_2 bağlanır [14].

Çift kutuplu kaplama proton değişim zarı PEM yakıt pili sistemlerinde piyasanın büyük kısmını teşkil eder. Zarda karışık grafit partikülleri epoksid reçine ile elektrik iletkenlik sağlanır. Farklı karışımlar ile oran basınç ve sıcaklık test edilmiştir. Bir veya iki tabakalı karbon kumaş örgüsü orjinal grafit ve reçine bileşiğinden oluşur[15].

PEM yakıt pilinde sıvı su oluşumu ve nakledilmesi saydam yılan gibi tabakadan oluşur. Katotda gaz difizyon tabakası, operasyon koşulları incelenmiştir. Tam polerizasyon akımları, değişik adımlar içinde sıvı su göz önünde tutulursa

saydam pil denenmiştir. Katot kanalı içinde çok yüksek miktarda sıvı su oluşumu, kaldırılması hızlı ve verimlidir[16].

Yakıt pilinin fizibilite analizinde, 3.sırada sektörde elektrik şebekesi bağlantısı ve güç sistemi kurulmuştur. Yaşama ilişkin fazla elektriğin satışı dikkate alındığında ödeme yoğunluğu düzenlemesi yapılmıştır. Yakıt pili nesli sistemleri optimal dizaynı için kalkınan piyasada geçerliliği sürmektedir[17].

3. MATERYAL VE METOD

Deneysel bir çalışma yapabilmek için anot ve katot elektrotlar zar hidrojen gazına ihtiyaç duyulur. Bu tez çalışmasının amacı gelecek çalışımlara alt yapı oluştururken dünyanın geleceği olan yakıt piline ne kadar ihtiyacı olduğunu ispatlamaktır.

PEM yakıt hücrelerinin temel bileşeni anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot içerir. Bunlar birbirlerinden polimer membran elektrot ile ayrılmışlardır. Her iki elektrot bir kenarından ince platinyum katalizör tabakası ile örtülmüştür. Elektrotlar, katalizör ve membran ile birlikte membran elektrotu oluştururlar. Yakıt olarak kullanılan hidrojen yakıt hücresinin anot kenarından beslenir. Anotta platinyum katalizör varlığında serbest elektronlar ve protonlara ayrışır. Serbest elektronlar dış çevrimde kullanılırlar ve elektrik akımı formunda davranırlar. Protonlar polimer membran elektroliti geçerek katota doğru hareket ederler, katotta havadan gelen oksijen dış çevrimden gelen elektronlar ve protonlar saf su ve ısı oluşturmak üzere birleşirler. Bireysel yakıt hücreleri yaklaşık 0,7 volt güç üretirler, istenilen elektriksel güç miktarını karşılamak için yakıt hücreleri birleştirilirler.

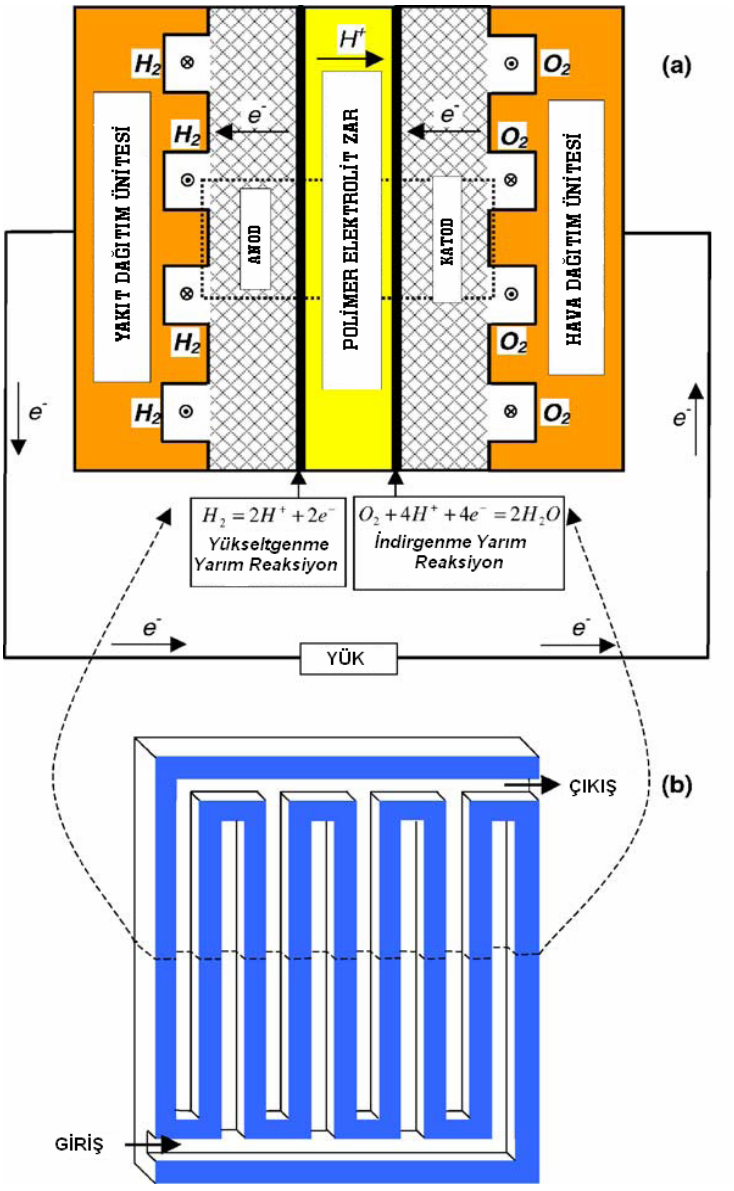
3.1. Polimer Elektrolit Zar “ PEM ” Yakıt Pillerinin Dizaynı ve Optimizasyonu

Yakıt pili tipik olarak 2,3 zamanlı çok motor için yakıt değişim gücü, elektrokimyasal enerjiye dönüşür. Yakıt içinde (Hidrojen gazı) ve oksidant (havadaki oksijen) kullanılarak elektrik akımı oluşur. Diğer yanda ise sıcak su buharı oluşur. Yakıt pilinin tipik çalışması kökeninde hidrojen akışı içinde yakıt pilinin anotta platin katalizör yükseltgenmesi ile üretimde hidrojen iyonu ve elektronlar oluşur.

Hidrojen iyonu bir zar içinde yayılmıştır. Yakıt pilinin anot ve katodu ayıran bölge merkezinde platin katalizörü yardımıyla, oksijen ile birlikte katodun elektronları yanında su üretilir. Elektronlar zarın bir yanından öbür yanına gitmezse bir motor veya elektrik yükü dıştan bağlandığında, güç tüketilir. Yakıt pilinde meydana gelen voltaj tipik olarak 0,7 V tur. Bu voltaj bir seri halinde birbirine bağlanırsa voltaj artar. Pil yığını numaralanır. Yakıt pili zarı (polimer elektrolit zarlı yakıt pili PEMFC) tipik olarak sınıflara ayrılmıştır. Burada döküm karbonat yakıt pili

kullanılmıştır. Daha çok kullanılan yakıt pilinde, polimar elektrolit zar veya proton değiştirme zarı (PEM) kullanılır.

Polimer elektrolit zar katı modellemesinde organik polimer genellikle pefluorosulfanic asit içerir. PEM, Nafion™ üretilerek DuPont tarafından üretildi. Nafion™ üç bölgeli kimyasal yapıya sahiptir. Teflon – CF_2 – CF – CF_2 – ünitesinin yüzeyi flurocarbon kapsar. – O – CF_2 – CF – O – CF_2 – CF_2 – yan zinciri moleküler yapısı üçüncü bölgede bağlanmıştır. Sülfonic asit iyonları iyonik bir araya getirilen kümeler SO_3^- H^+ iyonlarıdır. SO_3^- iyonu yan zincirlere bağlı sürekli olarak hareketsizdir. Zar olduğu zaman, içine çeken su hidratlanır. Hidrojen iyonları birlikteliği su molekülleriyle hydronium iyonları yer değiştirmeden terk eder.



Şekil 3.1 (a)Yakıt pilinin polimar elektrolit zarı (b)Yakıt hava dağıtımı ünitesi

Zar içinde SO_3^- yanında hydronium iyonu vardır. Hidrojen iyonu üç boyutlu elektrolitte yayılmıştır. Nafion™ , hidrojen iyonunu üstün bir şekilde idare eder. PEM yakıt pilinin şematik gösterimi Resim1. de gösterilmektedir. Anot ve katot gözenekli ve elektrik gücüne tabi olan karbondur. Elektrotların yüzeyi, zar ile bağlantı sağlanır. İlave karbon içinde polimer elektrot temel platinyum katalizör kapsar. Her aktif katman Şekil 3.1(a) içinde düşey eksende kalın çizgi ile gösterilmiştir. Aynı resimde yükseltgenme ve yarım reaksiyon yakıt pilinin aktif katmanında olmaktadır. PEM elektrotları gaz difüzyon tipidir. Reaksiyonlar için mevcut maksimum yüzey çevresi her ünite için dizayn edilmiştir. Hidrojen ve oksijen aktif katmanda kolaylıkla uzaklaştırılır. Aktif katodik katmandan su uzaklaştırılır.

Görülen yakıt/hava dağıtımında girişte ve çıkışta derece derece değişerek basınç yükselir. Gaz gibi çeşitli kesintisiz elektrotlar akış zorlanarak yükselir. Sonuç olarak %50 – 100 artış yakıt pili performansı yakıt hava dağıtımı tipik olarak kazanılır.

Görülen yakıt/hava dağıtımı bölgelerinde ayrılan giriş ve çıkış kanalları genellikle yollara sevk edilir. Anot ve katot elektrik akım toplayıcıları bu yollarda görev yapar. Beklenen yüksek enerji verimi, düşük (60–80°C) çalışma sıcaklığında çevreye bırakılır. PEM yakıt pili, elektrikli araçlar için de alternatif güç kaynağıdır.

Ama verimin düzenlenerek kolaylaşması PEM yakıt pili uygun fiyat, geleneksel tutuşmalı motorlarda başarılı bir şekilde rekabet eder. PEM yakıt pilinin geliştirilmesi genellikle bütünüyle pahalıdır. Matematiksel modelin kullanılması ve benzetilmesi yakıt pilinin geliştirilmesinde önemlidir. Geçen on sene içinde bir numaralı yakıt pili modeli geliştirilmiştir. Bu modellerin birazı basit safhalı [18,19] iken diğerleri 2 safhadadır. [20] . Sıvı su ihtiyacı etkisi dikkate alınır. Anot ve katodik aktif katman içinde biçimlendirilir. Beklenen oksijen reaksiyon hareketi yavaştır. Yakıt pilinin [18,20] yalnız katodun solunda iken diğer yöntemlerde ise yakıt pilinin hepsidir [19] . Daha çok, modellerin birinde çeşitli yakıt pili dizayn parametreleri tesiri taşınması dışında, parametrik araştırmalar kullanıldı. Bununla birlikte PEM yakıt pili dizaynı kapsamlı analizlere ihtiyaç duyulur. Bundan dolayı şu an ki çalışmada PEM yakıt pili modeli basit iki ölçülüdür [19]. Mekanik en uygun

hale getirilen dizayn ve dizayn sağlamlık analizi yapılmıştır. Tertip içinde tavsiye edilen en uygun yakıt pili dizaynı tespit edilmiştir.

Tez içinde 3. materyal ve metod bölümünde basit safhalı iki boyutlu model, kademeli partikül denklemlerinin sonuçları için PEM yakıt pili ve çözüm metodu müzakeresi yapılmıştır. En uygun hale getirilen PEM yakıt pili genel bakış ve istatiksel hassaslık metotları Bölüm 4 araştırma bulguları ve tartışma bölümü içinde anlatıldı. Şimdiki çalışma içinde zor kuvvet elde edilmesi bölüm 4 içinde müzakeresi yapıldı. Şu an ki çalışmanın özeti Bölüm 4 içinde özetlendi.

3.1.1. Yakıt Pili Hakkında Yapılan Çalışmalar

Deneyler, basit yakıt pilinin Endüstriyel Teknoloji Araştırma Enstitüsü/ Enerji ve Çevre Araştırma laboratuarı (ITRI/ EEL) Hsın Chu tarafından yapıldı. Deneysel basit yakıt pili birkaç parçadan ibarettir: Son kaplama, akım bağlantı tabakaları zar elektrot montajı (MEA), gaz difüzyon tabakası, akış olan tabakası, yerleştirilen bağlayıcılar ve gaz besleme bağlantısından oluşur. Montajı yapılmış deneysel aygıt olan PEM yakıt pili 50mm x 50mm A 100mm x 100mm iki boyutlu kaplama iki kanal ile karbon grafit her 1mm genişliğinde, 1mm derinliğinde ve toplam 672mm uzunluk içinde meydana gelir. Kanalların tertibi yılan gibidir. Aktif olan Gore-Tex Im PRIME A^{TM} kullanılarak 5621 50mm x 50mmMEA tarafından donatılıdır.

Yakıt olarak saf hidrojen beslemesi katot yanında hava beslenir. Stokometrik oranlar (molar oranlar arasında güncel akış oran tepkisi ve teorik akış oranına göre stokometrik reaksiyon) akış oranı kontrol edilir. Akış oranları gaz tepkisi, kitle akış kontrolörü tarafından kontrol edilir. Gaz akışı ile birlikte giren nemlilik gazların tepki göstermemesi ayarlanarak, kontrol edilir. Nemlendirme sıcaklığı yolu ile uygun sıcaklık kontrolörü tarafından kontrol edilir.

Ara yüzeyde MEA'nın anot ve katotunda elektrokimyasal reaksiyon vuku bulur. Akış akışlarında gazların geri tazyik regülatörü tarafından sabit kanallarda basıncı ayarlanır. Giriş akış oranı ayarlanarak, su ve sıcaklık kontrol atında tutulur. Deney boyunca pil voltajı her operasyon durumu için sürekli salpanı. Beslenen gaz akış oranı güç seviyesi ile bağlantılıdır[21]

3.1.2. Zar Yapısı

Maddelerin naklinde iki bölüm vardır. Zar teknolojisinin faydası biokimyasal mühendislikte zarın nakil seçicilik ayrışıma bağlılığıdır. Zarda katkı maddesi yoktur. Düşük sıcaklıkta yapılır. Diğer ayrışım termal yöntemlere nazaran düşük enerji tüketimleri vardır. Uzun periyotlardan sonra biyolojik zar yapılarak en yüksek teknik uygulanabilirlik etrafında toplanmaktadır. [22] Sentetik zarlar dünya çapında $ 2 milyar dolar (2003 fiyatlarıyla) satarlar. Zar üretim piyasasında 230 Mio m^2 üretilmektedir. Sanayi içinde kaynak başvurularında sentetik zarlar tam performans gösterir. Çok yüksek tuzlu kabul edilen zarda, su akışı tamamen geri teper. Zar basınçları100 bar basınca dayanır. Sonuç olarak sağlam motivasyon, zar meteryalları geliştirme, yerleştirme ve preses alanı içinde akım incelenmektedir.

Biyolojik polimer zar farklı amaçlar için geliştirilmiştir. Sentetik zarları geliştirilmesi makromoleküller ve süt moleküler birleştirmesi çalışmaları devam etmektedir.

Gözenekli olmayan ve gözenekli zarlar aktif gelişme ilave mekanizmaya sahiptir. Gözenekli zarlar için yayılım arasında etkileşim, zar meteryal nakil oranı hakimdir. Nakil mekanızması çözelti/difizyon modeli tanımlandı. [23,24]

Zarların bölümleri arasındaki sızma, çift yöntem vardır. Sert polimer için (cam gibi) serbest bırakılan yoğunluk egemen olur. Gerçek partikül likit bölgesi içinde nakil oranlarında farklı bileşenler vardır.

Zar içinde beklenen kabartı (plastikleşme) bileşenin çok çözücü olarak zarda beklentileri artırmaktadır. Gözenekli olmayan zarlarda, özel nakil mekanizması kullanılır. Seçmeli molekül alternatif yaklaşıma doğru nakil kolaylaşmaktadır. Gözenekli zarlar için nakil oranı ve seçicilik, akışa yapışarak ve elenerek başlıca etki eder. [25] Buna rağmen gözenekli zarların ara yüzeyi, zar performansını etkiler.

Gaz ayrışımı mikro ve orta gözenekli zarlarda Knudsen nüfusu ve atık madde yüklenmesi su içeren karışım ince filtreleme Donan potansiyel oluşur. Orta ve makro gözenekli zarlar alternatif bölünme mekanizması için kullanılmıştır. İlave olarak teknik meteryalların iyon değişim zarlar klor ve suda üretilmesi kurulmuş bir uygulamadır.

Suda tuzda ayrışımı ilişkin olsa dahi ters osmos oluşur. Esas olan geçirgenlik ve seçicilik kutuplaşma konsantrasyonu yaparak zarın ara yüzeyin geçişinde kirlenmesi kontrol edilmesidir.

Yüksek üretimde, saflıkta verimli olması için, yüksek geçirgenlik ideal zar ayrışım performansı, ayrışım problemi ve zar meteryali ayrışıma adapte edilmektedir. Onun için gerçek talep gelmeden önce zar modülünün biçimi en iyi şekle koyulmasından sonra dizayn proses şartlarının iyi olması çok önemlidir. Teknik olarak çok başarıl zar prosesleri olursa zar geçişli akış ve konsantrasyon polarizasyon düşüktür.

Sonuç olarak, çarpışma olsa dahi likit faz içinde ayrışım için diğer zar prosesleri içinden daha az belirgindir.

Zar ayrışım teknolojileri baştan sona büyük ölçü içinde kurulmuştur.

- Zehir etkisini kaybettirme için plazma ayrışımı
- Ultra saf suyun üretimi için geri tepme durumu
- Mikrofiltrasyon partikül çıkarma işlemi
- Çok konsantrasyon için damıtma ve temizleme filtrasyon.

3.1.3. Polimer Zar Hazırlık ve Yapısı

1- Zar materyalleri olarak organik polimers inorgonik meteryaller (oksitler, seramikler metaller) karışık matrisli veya bileşik meteryaller.
2- Zarın enine kesitinde, izotropik (simetrik interyal) anizotropik (asimetrik), iki veya çok tabakalı, zayıf tabakalı veya karışık matris composit malzemeler.
3- Hazırlık metodu. polimer safha ayrışımı (safha ters döngü) sol –gel projesi ara yüzey reaksiyonu, germe, çıkarma yol açma mikro fabrikasyonu.
4- Zar şekli. Düz tabaka, delikli fiber özlü kapsül.

Büyük gözenekli zarla izotropik kesişen bölüm ile (100-300 µm kalınlık) mikrofiltreleme için uygundur.Uygun başvurular için, polimer zarlar (8-35 µm kalınlık) sahiptir.

3.2. Matematiksel Model

3.2.1. Giriş

Şekil 3.1(a)'da gösterilen hidrojenin yükseltgenerek, ayrılarak (anodik aktif tabakanın işgal ettiği yer),oksijenin indirgenerek (katodik aktif tabakanın işgal ettiği yer), PEM yakıt pili çalışmaktadır. Yükseltgenme ve indirgenme yarım reaksiyonları Şekil 3.1(a)'da gösterildi. Serbest bırakılan elektronlar anodik aktif tabaka üzerinden yarım reaksiyon oksidasyonu anotta kesintisiz işler. Anotta akım toplayıcısı, dıştaki devrede (dıştaki yük, tipik bir güç şartına bağlı olarak elektromotorda) birleştirildi. Katodik akım toplayıcısı, katodik aktif tabakaya kadar uzanır. Aynı anda protonlar H^+anodik aktif tabakadan başlayarak kesintisiz olarak yayılarak, polimer elektrolit zardan katodik aktif tabakaya kadar uzanır. Bu esnada oksijen azalarak yarım reaksiyon oluşur.

4.2.2. Tahmin ve Sadeleştirmeler

Bu bölümde PEM yakıt pilinin basit tek fazlı iki ölçülü sabit konum modeli yer almaktadır. Model, sonraki sadeleştirme ve tahminlerle geliştirilmiştir. Hesaplanan alan üç bölgede Şekil 3.1(a) içinde çizgi ile gösterildi. Anot/zar ve Zar/katot ara yüzeyinde sıfır yoğunluk, anodik ve katodik aktif tabakalar göz önünde tutuldu. Katodun sağ kenarının bir bölümü, anodun sol kenarının bir bölümü, akım toplayıcısı yüzeyi tanımlandı. Nemlendirilen hidrojenin yoğunluğu ve basıncı değişmeden, anodun girişinde kuru hava değişmeyen bileşim ve basınç katodun girişinde ihtiyaç duyulur. Su, anodik aktif tabakası ve gözenekli katot kesintisiz nakil, önemsiz hacim muaf tutuldu. Hareket anot içinde H_2 + H_2O katot da gaz karışımı ve katot içinde O_2+N_2 gaz karışımı ideal gaz kanununa göre göz önümde tutuldu. Elektrotlardaki homojen kitle, gözeneklilik ve geçirgenlik değişmeden dağıtıldı. Gözenekli elektrotların içerisinde, gaz fazı devamlı fazda göz önünde tutuldu. Buradan momentum aralıksız denkleminde Darcy yasası kullanıldı. Aktif tabaka içinde elektrokimyasal yarım reaksiyon olan yüzeyde, küresel gözenekli yığın partikülü

içinde difüzyon reaksiyonu problemi analitik çözümünde toplanarak tarif edildi [26,27].

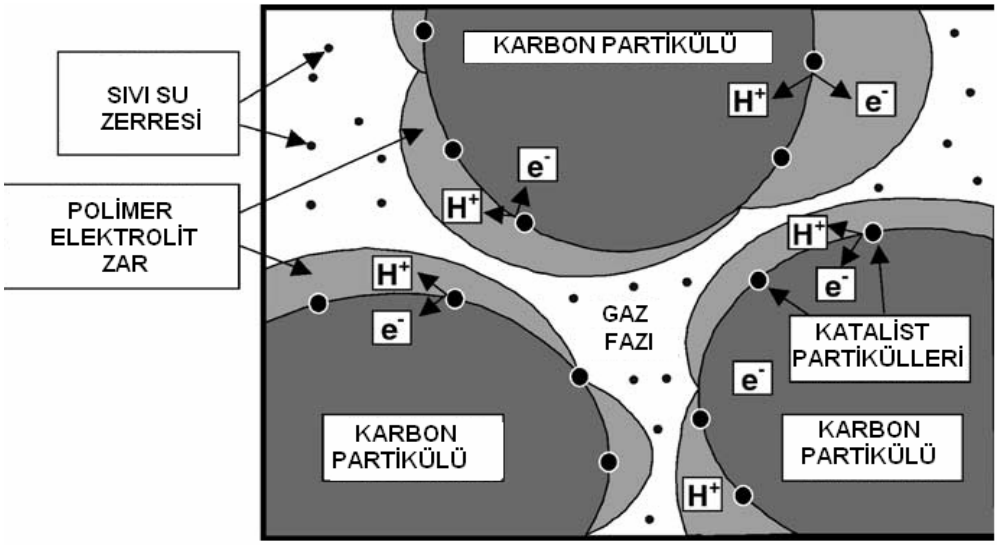
Şekil 3.2 içinde Pt katalist küçük partikülleri ile gömülmüş karbon partikülleri yığınından meydana gelir. Anodik aktif tabaka içinde akım sıklığı şüphesiz açıktır.

$$i_a = -K_1(c_{H_2}^{agg} - c_{H_2}^{ref}\exp(-K_2(\Phi s - \Phi_m - \Delta\Phi_{eqa}))) \times (1 - K_3 \coth K_3) \quad (1)$$

$$K_1 = [6\delta_1(1-\varepsilon)FD_{H_2}^{agg}] / (R^{agg})^2 \quad (2)$$

$$K_2 = 2F/RT \quad (3)$$

$$K_3 = [(i_{0,a}S / 2Fc_{H_2}^{ref} D_{H_2}^{agg})^{1/2}] R^{agg} \quad (4)$$



Şekil 3.2 Çeşitli nakil için model yığınının, anodik ve katodik aktif tabaka içinde yüklü partikülleri

Tablo 3.1 PEM yakıt pili modellemesi için kullanılan genel parametreler

Parametre	Sembol	SI birim	Değer
Faraday sabiti	F	A s/mol	96,487
Evrensel gaz sabiti	R	J/mol K	8,314
Sıcaklık	T	K	353
Atmosfer basıncı	p_0	Pa	$1{,}013 \times 10^5$

Açıklamada, Formül (1)-(4) Miktar değerleri terimlendirme kesit isimlendirme içinde 4 tabloda verildi. Miktarlar, ihtiyaç duyulan bölgede dört tabloda kaydedilerek (anot, anodik aktif katman, zar vb.) kullanıldı. Toplanan model kolaylaştırmak şartı ile, katodik aktif katman içinde, akım yoğunluğu için denklem:

$$i_c = K_4 c_{O_2}^{agg} \left(1 - \sqrt{K_5 \exp(-K_6(\phi_s - \phi_m - \Delta\phi_{eq,c}))}\right)$$

$$x \coth \sqrt{K_5 \exp(-K_6(\phi_s - \phi_m - \Delta\phi_{eq,c}))} \qquad (5)$$

$$K_4 = \frac{12\delta_1(1-\varepsilon)FD_{O_2}^{agg}}{(R_{agg})^2} \qquad (6)$$

$$K_5 = \frac{i_{o,c}S(R^{agg})^2}{4Fc_{O_2}^{ref}D_{O_2}^{agg}} \qquad (7)$$

$$K_6 = \frac{0.5F}{RT} \qquad (8)$$

Hidrojen çözücüsü ve oksijen yüzeyinde yığın partikülleri toplamı izleyen denklemlerde tarif edildi.

$$c_{H_2}^{agg} = \frac{py_{H_2}}{H_{H_2}} \quad \text{ve} \quad c_{O_2}^{agg} = \frac{py_{O_2}}{H_{O_2}} \qquad (9)$$

3.2.3. Bağlı Değişkenler

İzleyen bağlı değişkenler şimdiki model içinde kullanıldı.

Anodik alan içinde: (a) elektronik potansiyel $\varnothing_s$

(b) gaz safhası basıncı p ve

(c) hidrojenin gaz safhası içinde mol parçası y_{H_2}

Tablo 3.2 PEM yakıt pili modellemesi için kullanılan referans elektrot durum parametreleri

Parametre	Sembol	SI birim	Değer
Anotta akım toplayıcısı potansiyeli	Φ_a^{cc}	V	0
Katotta akım toplayıcısı potansiyeli	V_{cell}	V	0,7
Elektrotların gözenek değeri	ε	yok	0,4
Elektrotların elektronik geçirgenliği	k_s	S/m	1000
Elektrotların belirlenmiş yüzey bölgesi	S	m^2/m^3	$1,0x10^7$
Elektrotların geçirgenliği	kp	m^2	$1,0x10^{-13}$
Göz. elekt. İç. gazın yarı sıvılık durumu	η	kg/m/s	$2,1x10^{-5}$
Anodun giriş. hidr. moleküler bölümü	$y_{H_2,in}$	yok	0,6
Anodun çıkış. hidr. moleküler bölümü	$y_{H_2,out}$	yok	0,5
Katodun giriş. hidr. moleküler bölümü	$y_{O_2,in}$	yok	0,21
Katodun çıkış. hidr. moleküler bölümü	$y_{O_2,out}$	yok	0,17
Hidrojen için Henry yoğun. katsayısı	H_{H_2}	Pa m^3 /mol	$3,9x10^4$
Oksijen için Henry yoğun. katsayısı	H_{O_2}	Pa m^3 /mol	$3,2x10^4$
Anodun girişindeki gaz basıncı	$p_{a,in}$	Pa	p_ox1.03
Katodun girişindeki gaz basıncı	$p_{c,in}$	Pa	p_ox1.03
Anodun çıkışındaki gaz basıncı	$p_{a,out}$	Pa	p_o
Katodun çıkışındaki gaz basıncı	$p_{c,out}$	Pa	p_o
Göz. elekt. içinde gaz yay. kat sayısı	D^{gas}	m^2/s	$1.0x10^{-5}x(\varepsilon)^{1.5}$
Anot kalınlığı	t_a	m	0.00025
Katot kalınlığı	t_c	m	0.00025
Elektrotların yüksekliği	h_e	m	0.002

Tablo 3.3 PEM yakıt pili modellemesi için kullanılan referans durum zar katsayıları

Parametre	sembol	SI birim	değer
Elektrolitik İletkenlik	k_m	S/m	9
Kalınlık	t_m	m	0.0001
Yükseklik	h_m	m	0.002

Zar içinde : a) Elektronik potansiyel Φ_m

Katodik saha içinde : a) Elektronik Potansiyel Φ_s

b) Gaz fazı basıncı p

c) Gaz fazı içinde Oksijen mol parçası y_{o_2}

3.2.4. Ana Denklemler

Anot için hâkim olan denklemler, zar ve katot **Şekil 3.2-3.4** sırasıyla verildi.

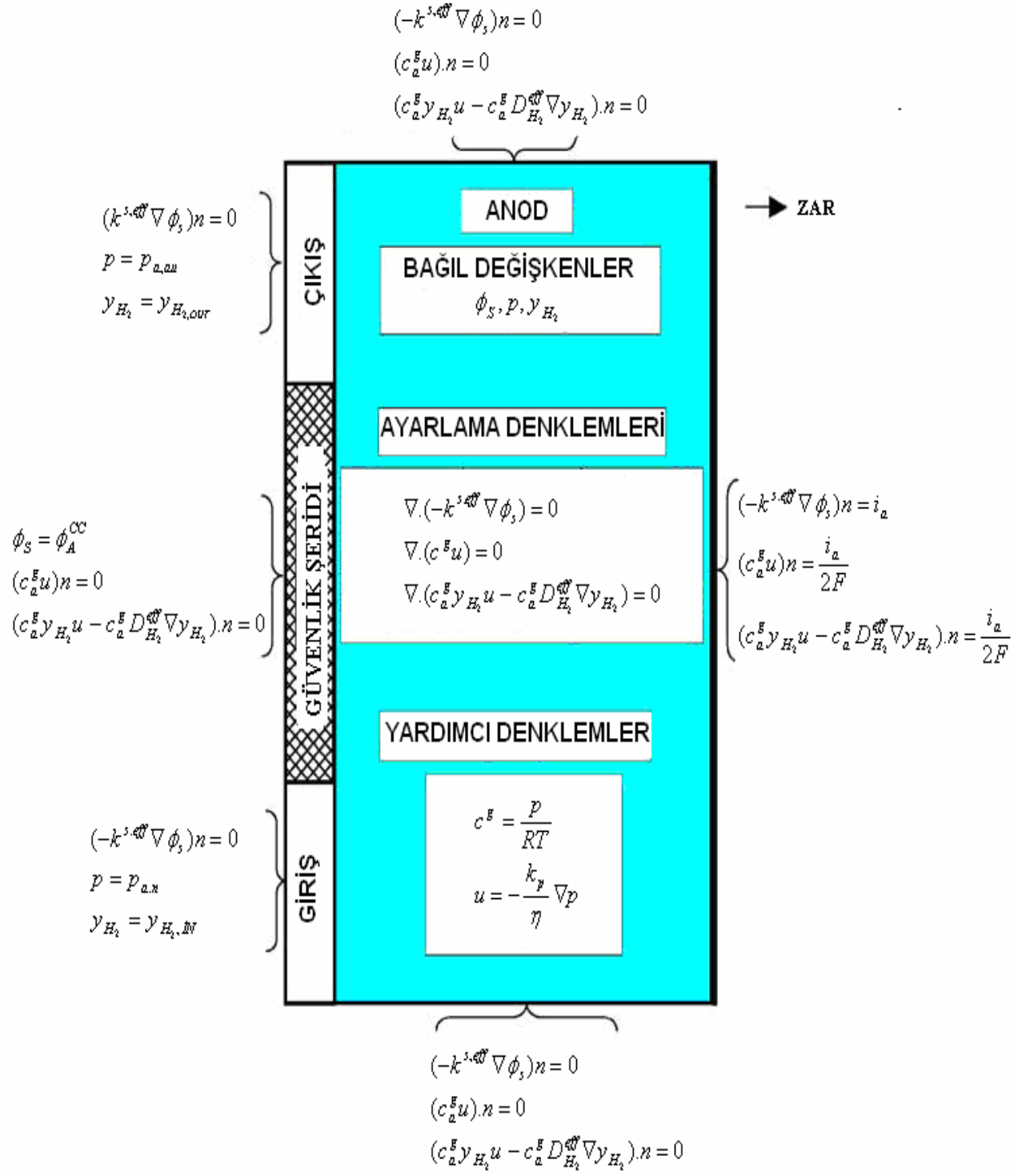
Anot için : a) Elektronik yük koruması denklemi
b) Gaz fazında devamlılık denklemi
c) Hidrojen kütlesi esneklik denklemi

Zar için : a) Elektronik yük muhafaza denklemi

Katot için : a) Elektronik yük koruma denklemi
b) Gaz fazında devamlılık denklemi Oksijen kütlesi esneklik denklemi

Tablo 3.4 PEM yakıt pili modellemesi için kullanılan referans durum aktif katman katsayıları

Parametre	sembol	SI birim	değer
Anodik değiş.akım yoğ.	$i_{o,a}$	A/m^2	$1.0x10^5$
Katodik değiş.akım yoğ.	$i_{o,c}$	A/m^2	1.0
Ak. Tab. İç. ref. O_2 Yoğ.	c_{o2}^{ref}	mol/m^3	y_{o2},in$x p_0/H_{O2}$
Ak. Tab. İç. ref. H_2 Yoğ.	c_{H2}^{ref}	mol/m^3	y_{H2},in$x p_0/H_{H2}$
Anot/zar denge.Pot. farkı	$\Delta\varnothing_{eq,a}$	V	0
Kat./zar denge.Pot. farkı	$\Delta\varnothing_{eq,}$	V	1
Elektrotun kuru gözenekliliği	ε	birimsiz	0.4
Çok bölümlü hacim parçası	ε_m	birimsiz	0.2
Toplam partikül etki alanı	R^{agg}	m	$1.0x10^{-7}$
Aktif katman yoğunluğu	δ_1	m	$1.0x10^{-5}$
İçteki topl. gaz yayıl. kats.	D^{agg}	m^2/s	$1.2x10^{-10}x((1-\varepsilon)x\varepsilon_{m)}^{1.5}$



Şekil 3.3 PEM yakıt pili içinde, anot için bağlı değişken, ana denklem ve sınır durumu

3.2.5. Sınır Şartları

Sınır şartları Şekil 3.3-3.5'arasında özetlendi.

Anot için:

a) Bileşim H_2+H_2O gazı basıncı sıfır akım yoğunluğunda anodun girişi ve çıkışı nizama koyuldu.

b) Elektronik potansiyel akım toplayıcısında sıfır akış şartı vardır.

c) Anodik aktif katmanda, elektronik akım yoğunluğu Formül-1'de tanımlandı.

H_2+H_2O, gaz iken Şekil-3.4'te belirtilen Anodik akım sıklığı ile hidrojen akışına bağlıdır.

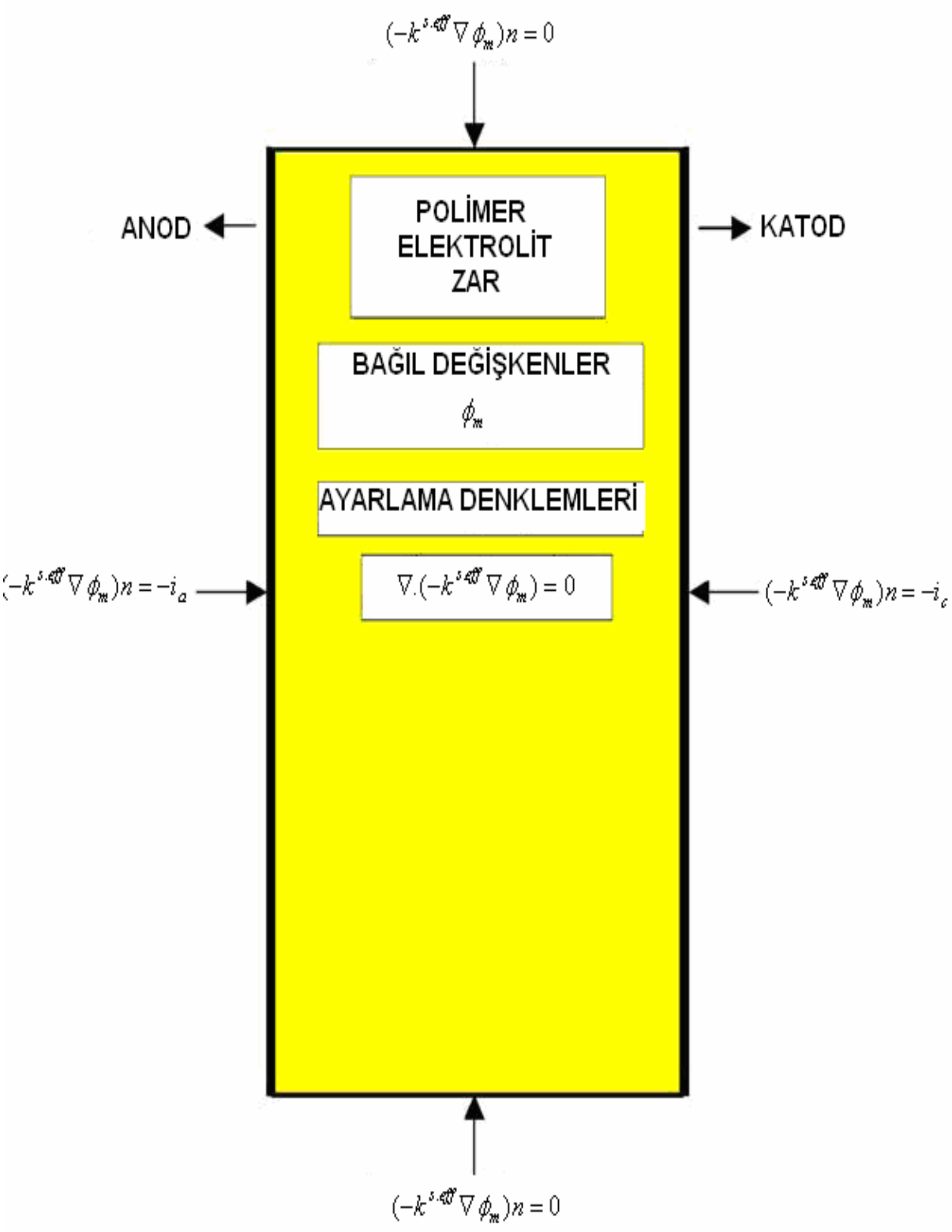
d) Sıfır akış şartı durumunda elektronik akım yoğunluğu, gaz konsantrasyonu ve hidrojen mol durumu.

Zar için:

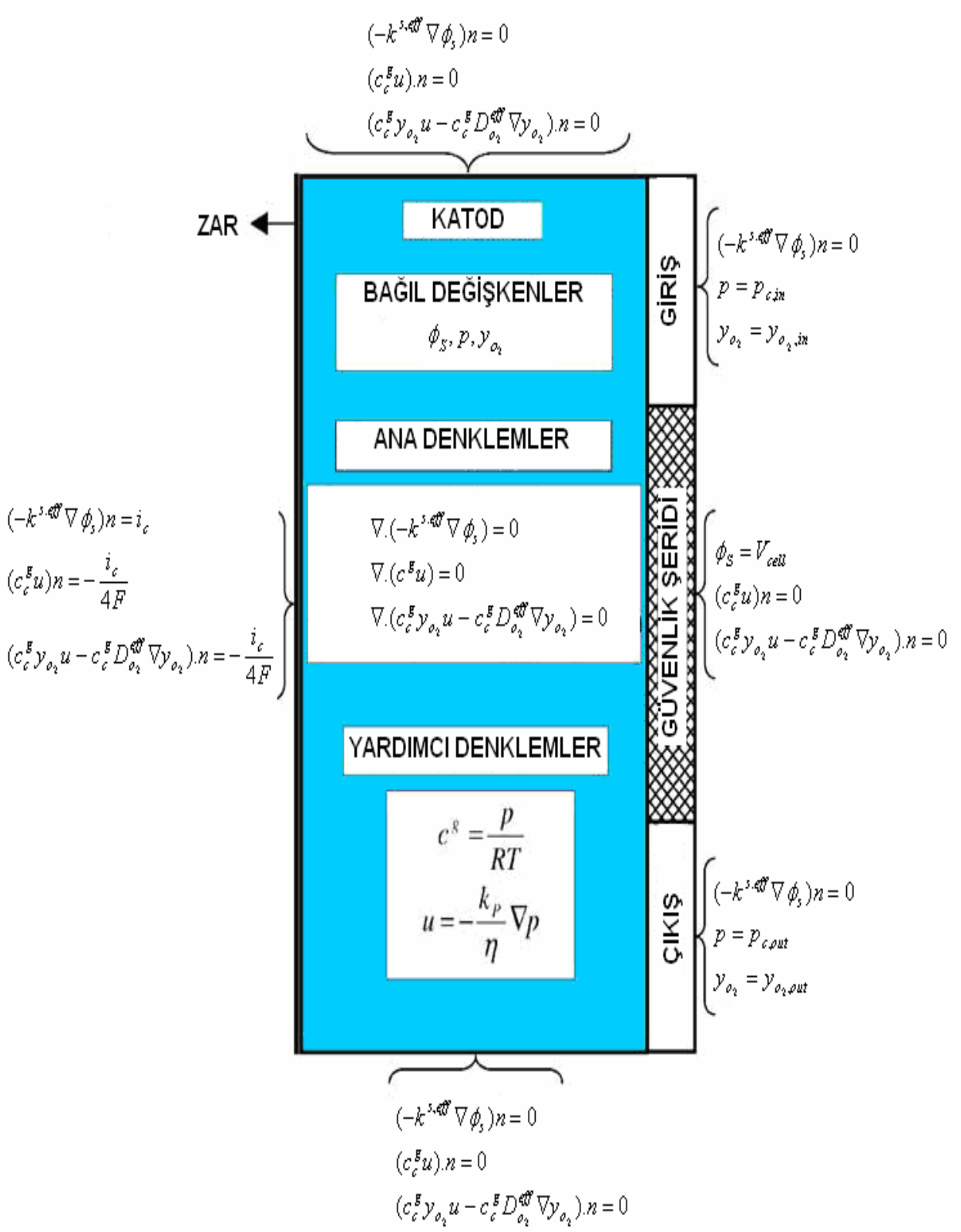
a) Anodik aktif tabakadaki akım yoğunluğu ve katodik aktif tabakada sırasıyla Şekil 3.1-3.5 arasında verildi.
b) Sıfır akış akım yoğunluğunda zarın durumu.

Katot için:

a) O_2+N_2 gaz bileşiminde basınç ve sıfır akım yoğunluğu nizama koyuldu.
b) Elektronik potansiyel akım toplayıcısı pil voltajı sıfır akış şartlarında oksijen için uygulandı.
c) Katodik aktif katman,elektronik akım yoğunluğu Formül-5'te O_2+N_2 gaz karışımında katodik akım yoğunluğu Şekil 3.5 içinde işaret edildi.



Şekil 3.4 Ana denklemdeki bağıl değişken sınır durumu, PEM yakıt pili zarı



Şekil 3.5 PEM yakıt pili içinde Katot için Bağıl değişkenler ana denklem ve sınır durumları

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

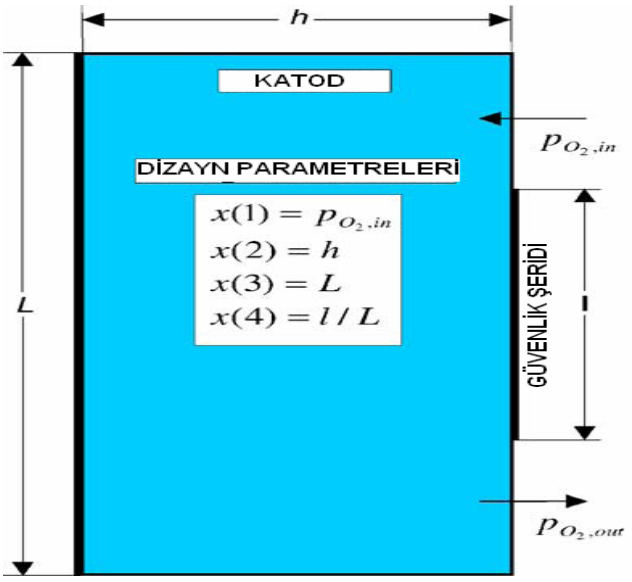
PEM yakıt pili parametreleri arzu edilen performansı etkilemiştir. Bu parametreler elektrotların geçirgenliği gözeneklilik mikro yapısı gözeneklilik elektrot materyali, yığın içindeki gaz dağınıklılığı, yığın çevresi mikro yapısı, anodik ve katodik aktif katman fonksiyonudur.

Operasyon parametreleri (yakıtın basıncı, hızı, giriş konsantrasyonu) geometrik parametreler olarak (zar sıklığı) göz önünde tutuldu. Katodik aktif katman içinde kinetik yarım reaksiyon azalması çok yavaştır [20].

a) Havanın giriş basıncı (1.03 atm.=104365 Pa)
b) Katot sıklığı (0.00025 m.)
c) Engellenen hava dağıtımının katot uzunluğu (0.002 m.)
d) Sınırlandırılmış gaz dağıtımı kolu ile katot uzunluğu birlikteliği parçası (0.5)

PEM yakıt pili dizaynı referans içinde dört dizayn parametresi parantez içinde uydurularak genişletildi. Katodun şematik gösterimi dört dizayn parametresi (x(i),i=1-4)yukarıda tarif edildiği gibi Şekil 4.1'da verildi.

Objektif fonksiyon olan f[x(1),x(2),x(3),x(4)] yakıt pilinin geçerli tarifidir. Elektrotların aktif tabaka içinde pahalı olan Pt temel katalizör kullanımı ölçülendirilmiştir. Yakıt pili uygun genişlikte geçerli her elektrik ünitesi katot uzunluğu yönünde belirlenmiştir. Zar/katot ara yüzeyinde tek kol ile geçerli yoğunluk üzeri mesafe birleşiminde integral bağıntısı vardır.



Şekil 4.1 Tarif edilen yakıt pili prosedürü,kullanılan 4 dizayn parametresi

Böylece yakıt pili optimizasyonu problemi sınırlandırılmıştır.

Minimum 1/f[x(1),x(2),x(3),x(4)] münasebetiyle x(1), x(2), x(3) ve x(4)

102,313 Pa ≤ x(1) ≤ 111,430 Pa

0.0002m. ≤ x(2) ≤ 0.001m.

0.001m. ≤ x(3) ≤0.004m

0.3≤ x(4) ≤0.7

Dört dizayn parametresi alçak ve yüksek limitler dahilinde temel parametreler seçilmiştir.

4.1. Optimizasyon

Optimizasyon problemi yukarıda formüle edildi. MATLAB optimizasyonu kullanılarak çözüldü [29]. Farklı optimizasyon problemlerinin halledilmesi için hesaplama algoritmaları geniş kütüphane gerektirir. Serbest ve zorlanmış lineer olmayan minimizasyon, ikinci derece zorlanmış lineer durumunda en küçük kareler metodu kullanıldı.

Problemde düşünülen şu anki çalışma içinde aşağıda çok değişmeli, zorlanmış, lineer olmayan minimizasyon problemleri takip eden sentez kuralları optimizasyon fonksiyonu MATLAB kullanılarak çözüldü. fmincon (fun,x_0,A,B,A_{eq}, B_{eq}, LB, UB confun, options) nerede x rektörü birçok değişmeli dizaynın skaler objektif fonksiyonu belirtilirse (c(x) <0) asitlik olmayan ve lineer olmayan confun kapsarken ve eşitlik (C_{eq}(x) =0) zorlanmış fonksiyondur.

A matrisi ve b vektörü A_x < b tipi zorlanmış asitlik olmayan, liner olarak tarif edilerek kullanıldı. A_{eq} matrisi ve b_{eq} vektörü, $A_{eq}x = b_{eq}$ LB tipinin lineer eşitlik zorlanmış denklemi tarif edilerek kullanıldı. UB vektörü çok düşük kapsar Üstteki sınırlamalar değerli dizaynın ve x_0 evvelki dizayn noktasıdır.

Hangi orijinal problemin içerisinden tahminen Seri Meydana Getiren Dörtgen Proğramı (SQP) metodunda MATLAB fmincun ( ) fonksiyonunu tamamlar. İkinci problem dörtgen proğramı ile birbirini izleyen hata birbirine yaklaşan orijinal problemler için yapıldı [30].

Metot evvelki dizayn noktasından, optimum dizaynın bulunması faydalıdır. Tipik olarak çok az fonksiyona ihtiyaç duyulur. Lineer olmayan en iyi zorlanma için diğer metodlarda yükselen değerler mukayese edildi.Ana hattın bu metoda zarar verilmesi, objektif fonksiyon ile birlikte yalnız problemler içinde kullanıldı. Func ve zorlanmış denklemler, Confun, sürekli ve baştaki dizayn noktasında çevre içinde yalnız minimum bir mevzi bulunur.

4.2. İstatistik Hassasiyet Analizi

Dizayn parametrelerinde birkaç optimum birleştirme, yukarıda tanımlanmış en uygun hale getirilen prosedürde kullanıldı. O model parametreleri içinde en uygun yakıt pili dizaynı yöntem duyarlılığı kesinlikle önemlidir. Mekanik dizaynın benzeri içinde bu katsayılar faktörler kullanıldı. Bu süre bu dokümanda baştan sona göz önüne alındı.

Kesinlik, sağlamlık istatistiksel hassaslık analizi [31] metodu çoğunlukla gönderilenlerin içinde münasebet değişimi ile optimum dizaynı şu anki çalışmada kullanılacaktır.

Birinci adım istatistiksel hassaslık analizi içinde faktörlerin değişimi tanımlandı.

Faktörlerin seçeneği, onların sıraları öznel ve mühendislik deneyleri, bildiri ve o problemin tam formülasyonu temel esastır. Tipik olarak 2 den 4'e kadar kıymet (genellikle gönderilen zaman) her faktör için seçilmiştir. Bir sonraki adım istatistiksel hassaslık analizi içinde tanınarak (Şimdiki çalışma içinde sınırlı element analizi) seçilmiş faktörlerin düzen içinde miktar etkisi iş yapmasına gerekli kılar.
Birbirini takip eden faktöriyel dizayn yaklaşımı, kullanılan faktörlerin seviyeleri olasılık birleştirmeleri mümkündür.

Ancak analizlerin numaralanması, faktörlerin numaraları kabul edilemez genişlikte hızlı dışarı taşınır ve seviye artar. Bu problemin üstesinden gelmek v.b. analizlerin sayısı azalırken yerine getirilen dikey matris metodu [31] kullanılacaktır.
Dikey matris metodu her faktör için kapsam basamağıdır. Analiz içinde kullanılan her faktör için seviyelerin bir partikül kombinasyonu her sırası temsil eder

Böylece analizlerin numaralanması hangi ihtiyacı yerine getirirse, dikey matrisin yerine tutan sıra numarasına denktir.Matrisin basamakları dikey karşılığı, yani sütunların bir çift için görünen iki faktörün seviyesi tüm kombinasyon ve gözüken her kombinasyonun zamana denk numarası vardır.Standart dikey matrisin birleşik numarası [32] , her faktörün seviyesi faktörlerin farklı numaraları ile özel numaraların uydurulması mevcuttur.

Hesaplamada sınırlı element analizi, dikey matrisin sırada ayrılması içinde kesin düzey faktörü her birleştirme için bir sonra yerine getirilir. Tüm analizlerin sonucu olarak objektif fonksiyon hesaplarının ortalama değeri listelendi. Birleşmiş objektif fonksiyonların düşünülen değerleri her seviyesi ile her faktör aynı zamanda hesaplandı. Çok erken görüşüldüğü gibi her basamak dikey matris içinde içteki zaman basamağı bir faktöre gözüken numaraya denktir. Objektif fonksiyonun sonuna benzemesi bir faktörün her basamak ile tasarlanan değere benzemesi, elde edilmesiyle hesaplandı. Bir faktör bir basamağın sonucu olarak tam ortalama değerden sapar. Böylece adı geçen partikülün düzeci ile ortalama değer benzemesinden çıkarılarak tam ortalama değer tanımlandı. Bu proses düzeçlerin faktörü, sonucun tahmini ortalama (ANOM) analizi genellikle aynıdır.

ANOM kabullerin belirtilmesi her faktörün kuvvetin sonucu olması mümkün olmayan teşhis edilip faktörler arasındaki etkileme mümkündür. Diğer çalışmalar içinde, ANOM ana prensip kurulmuştur. Lineer süper pozisyon birleşme ANOM ana prensibi kurulmuştur.η(şu anki durum içinde amaç fonksiyonu) verilerek

$$\eta = \text{tam ortalama} + \sum(\text{son faktör}) + \text{hata} \qquad (11)$$

Lineer çakıştırma yaklaşımı ile nerede hata ifade edilirse orada benzeşir.
Faktörlerin ve onların etkileşimi önemli karşılaştırması çok kesin gösterim elde edilir. ANOVA değişikliğin analizi kullanılır. ANOVA, tam ortalama değerden toplam değişimin her faktörü yardımındaki kararlılığa izin verilir. Yardım, takip eden yol içinde hesaplandı. Birinci, her faktörün hesaplanması bütün düzeç içinde ortalama değerden kuralların standartlar toplamıdır. Bu toplamdaki yüzde problemin tüm faktörler için toplanması verilen faktör yardımı bu faktörler için önemlidir [28].

ANOVA da farz edilen lineer çakıştırma ile hata benzemesinde görüş izin verilir.Kullanılan metot genellikle hata görüşü için faktör yüzeyi ve faktörlere güvenilir. İstatistiksel hassaslık analizi içinde dikey matris kullanımı dikey matrisin tipi faktör kadar iyidir. Aşağıda tanımlanan metot, eski metodun toplamı kadardır. Dördül vadesi gelmiş hata toplamı SS_{hata}, takip eden ilişki, kullanımı hesaplanmıştır [30].

$$SS_{hata} = SS_{büyük} - SS_{ortalama} - SS_{faktörler} \quad (12)$$

Nerede $SS_{büyük}$ varsa tüm analizlerin sonucu olarak eski hataların toplamıdır.$SS_{ortalama}$ değer analizlerin numaralanarak çoğalan eski tam ortalamaya denktir.$SS_{faktörler}$ tüm faktörlerin etkilerinin eskilerin toplamına denktir.

Formül (12) içinde her miktar bağımsızlığın derecesi özel numaralar ile birleşmiştir.Standart kuralların en fazla büyük toplamı için özgürlüğün derecesi numarası, $DOF_{büyük}$ analizlerin numarasına denktir (dikgen içinde sıraların numarası).

Özgürlüğün derecesi numarası, ortalama değer ile birleşir $DOF_{ortalama}$ bir değere ulaşır. Her faktör için özgürlüğün derecesi numarası olan $DOF_{faktör}$,faktör için seviyelerin numarasına göre daha azdır.Rakam, hatası için özgürlüğün derecesi bundan dolayı hesaplanmıştır.

$$DOF_{hata} = DOF_{büyük} - 1 - \sum (DOF_{faktör}) \quad (13)$$

Formül (12) için uygulanabilir rakam hata sıfırdan büyük olmalıdır. Eğer rakam hata için sıfır, farklı metotta lineer çakışma hatası varsa doğrusal değerlendirme kullanılmalıdır. Toplam eski en düşük ortalama ile faktörlerin yarısı bağımsızlığın birleşme derecesi tam açıktır. Bir defada toplam, hata için özgürlüğün derecesi numaranın yerine tutması ve eski beklenen hatanın toplamı hesaplanmış olması gerekir Hata değişikliği, VAR_{hata} ve değişiklik oranı, F hesaplanır.

$$VAR_{hata} = SS_{hata} / DOF_{hata} \quad (14)$$

$$F=(MEAN_{faktör})^2 / VAR_{hata} \quad (15)$$

$MEAN_{faktör}$ objektif fonksiyon için tasarlanır. F oranında, her bir faktörün etkisi miktarı belirtilen ilgili büyüklük kullanılır. Bir değerin yerine tutulan verilen faktörün etkisindeki F normal olarak daha az kapsar. Lineer süper pozisyon yaklaşımı ile hata birleşmiştir. Bundan dolayı bu değer görmezlikten gelinir. Yukarıda olan dört değer, genellikle önerilmesi el üstündeki faktör etkisi tamamen önemlidir.

4.3. Referans Durumu

Voltaj akım yoğunluğu (kutuplaşma eğrisi) yakıt pilinin referans durumu için Şekil 4.2-a içinde gösterildi. Değişim, oksijen merkezinden uzak olması fonksiyonun katot uzunluk yönü içindeki, akım yoğunluğu yalnız katot /zar ana yüzeyinde pil voltajı 0.7V. Şekil 4.2-b içinde gösterildi.

Sonuçların görüntüsü Şekil 4.2a ve b içinde gösterildi (a) daha düşük akım yoğunluğu, voltaj kaybı, yarım reaksiyon oksijen azalması ağır kinetik (hareketler) yaparak yönetti. Tam proses büyük akım yoğunluğu iken nakil kontrol edilmiştir.
Başlangıçta nakil kontrol düzeni pil içindeki voltaj katsayı ile ilgili damlama birbirine bağlıdır.(b) en yüksek akım yoğunluğu, oksijen giriş yanında temin edilir. Gaz safhasında oksijen nerede toplanırsa(ve bundan dolayı katot/zar ara yüzey) en yüksektir [33] .

4.4. Yakıt Pilinin Dizaynı En Uygun Hale Konulması

Bölüm 6.1 içinde yakıt pili dizayn parametresi, en yüksek değere sahiptir.
(a) giriş hava basıncı 111,458 Pa (en üstteki)
(b) katot kalınlığı 0,0002m = 0,2mm (çok düşük sınır)
(c) hava dağıtım sınırlaması her bir koldaki bölüm katot uzunluğu:0,001m=1mm (çok küçük yasak bölge)
(d) katot boyu birleşmiş parçası yasaklanmış gaz dağıtım kolları 0,7 (üst parça sınırı)

Kutuplaşma grisi ve eğri gösterimindeki değişim, ideal yakıt pili dizaynı için katot/zar dizaynı için akım yoğunluğu içinde Şekil 4.2-a ve b'de kıyaslandı. Onlara karşılık referans durum dizaynı karşılaştırıldı.

Yakıt pilinin en uygun dizaynı durum içinde sonuç Şekil 4.2-a içinde gösterildi. Çeşitli nakil kontrol düzeni zamanı ertelendi. Sonuç olarak, akım yoğunluk artışı çok yüksek voltaj değeri artar. Optimal dizayn verimi referans durum içinde akım yoğunluğuna benzer.

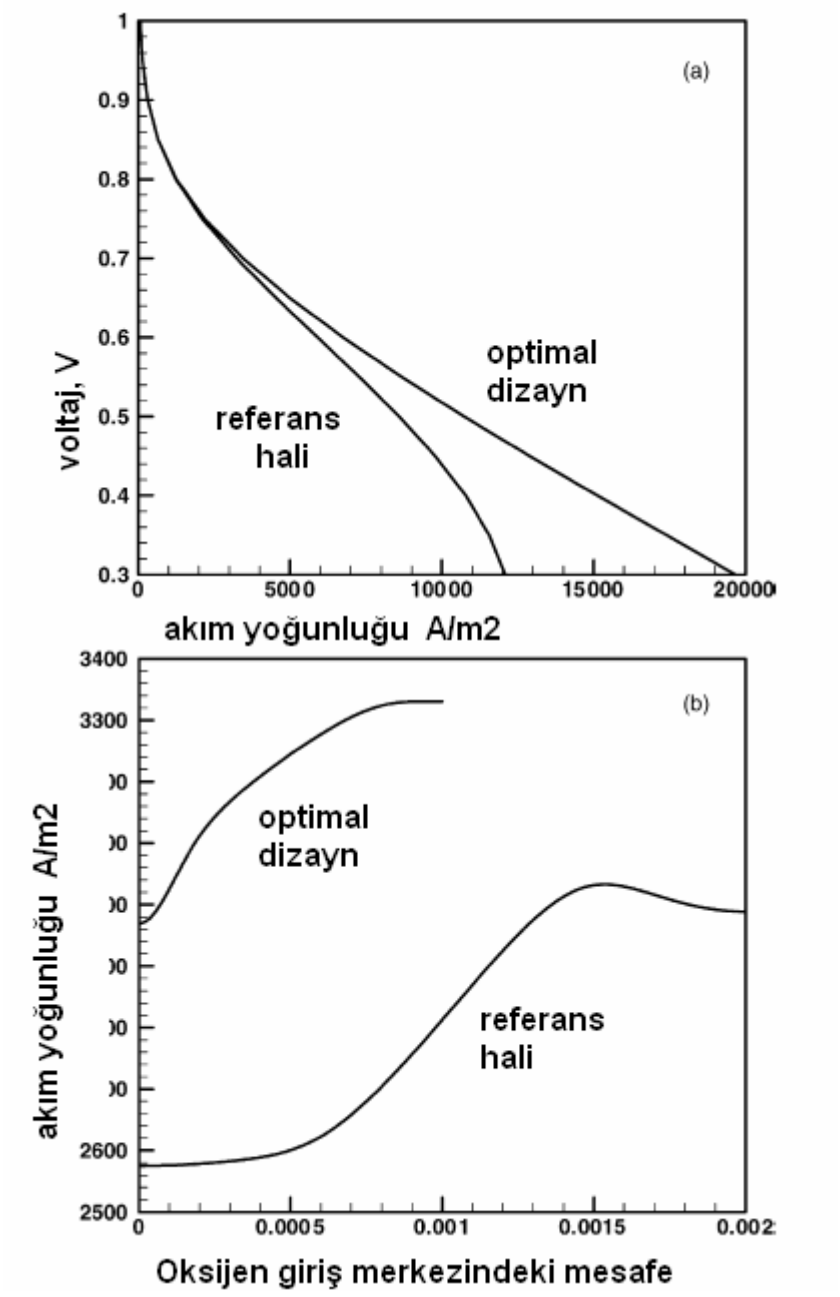
Sonuçlar giriş hava basıncı üstteki yasak bölgelerde üzerinde ideal ortam dizayn noktasında hatalar üzerine en uygun şekle konulan analiz yukarıda gösterildi.

Yasaklanan gaz dağıtımı kollar ile katot uzunluğunda birleşmiş parça bulunur. Katot kalınlığının üstüne çok düşük yasak bölgeler vardır. Yasaklanan hava dağıtımı, katot uzunluğu her bir kolda mevcuttur. Bunların malzemeleri açıklanan bir bölge aşağıda belirtilmiştir.. Hava giriş basıncının artarken (artan katot içerisinde farklı basınç), katot zor ara yüzeyinde sınır tabakada yükselme artışları olsa dahi ısınan hava yükselir.Bu döngü içinde, oksijenin nakil yükselmesi içinde katotik aktif katman içinde reaksiyon oluşur. Bundan dolayı pil potansiyeli akım yoğunluğu çok yüksektir.

Katot içindeki kalınlık alanı analiz edildi. Katot kalınlığında artış olurken inceleme yapıldı. Giriş ve çıkış arasında en küçük rotada hava akımı başlar. Katot kolunun ara yüzeyinin yakınında başlıca akış olur. Kalınlık yükselmesine kadar katot zar ara yüzeyinde difüzyon sınır tabaka yakınında döngü olur. Katotik aktif katmana doğru özellikle harekâtı oran içinde azalma artışı olur. Bundan dolayı doğruluğun açıklanması en uygun dizayn noktasında birleşmiş minumum kalınlığına doğru minumum katot kalınlığı, en büyük akıma benzer.Gaz akışı baştan sona sayısal (analog) analiz kullanıldı. Katot kalınlığı içinde azalma olduğu zaman baca kalınlığında azalma görülür.

Baca çapında azalma olduğundan beri, gaz akışında artışa doğru direnç, kritik katot kalınlığı aşağısında beklenen olmalıydı. Elektrik akımı katot kalınlığındaki azalma ile azalma başlar. İşletmede diğer üç parametrenin en uygun değeri değişmez. Kritik katot kalınlığı 0,00006m olması gerektiği bulundu. Hava dağıtımın geniş çapta sınırlandırılmış katot uzunluğu etkisi, analog kesintisiz gaz akışı hesaplandı. Bundan dolayı, genel olarak sınırlandırılmış gaz dağıtımı katot uzunluğunun her bir koldaki

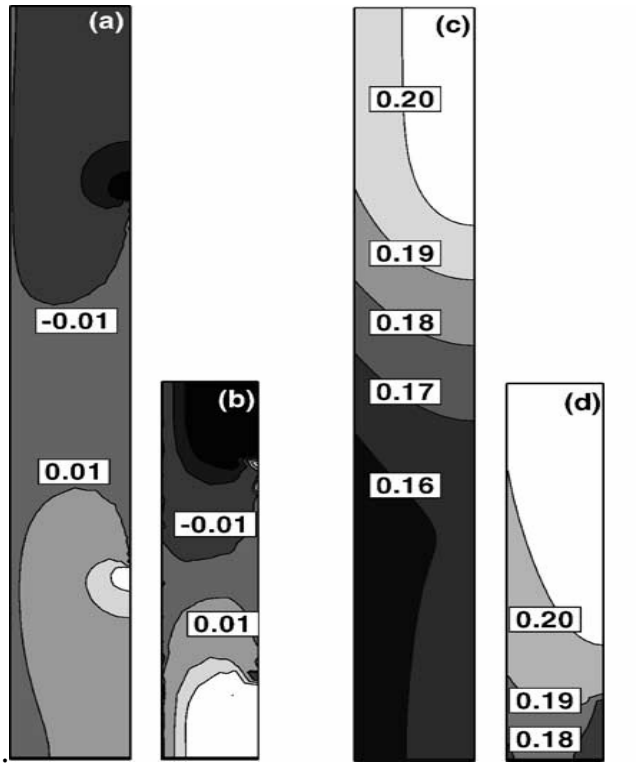
azalması, borunun uzunluğunda düşüş ve değişmez basınç kısa tüp uzunluğunda azalma, çok yüksek gaz akış oranı elde edilir. Sonuç olarak en uygun yakıt pili dizaynı beklenen sınırlandırılmış gaz dağıtımı katodun uzunluğunun her bir kolunda daha düşük sınırlarda bulundu. Katot uzunluğunda her bir koldaki parça sınırlandırılmış gaz dağıtımının küçülmesine sebep olur. Katot zar tabakası difüzyon yayılım sınır tabakası kalınlığı aktif tabakası hafifletilmiştir. Bundan dolayı sınırlanmış gaz dağıtımı katot uzunluğunda birleşme üstteki sıçramada yakıt piline benzeyen optimal dizaynda beklentileri doğrulamıştır.



Şekil 4.2 (a) Polarizasyon eğimi. (b) referans durumu içinde katot/zar ara yüzeyinde akım yoğunluğu ve yakıt pilinin en uygun dizaynı.

Gaz hızının x parçası bir kıyaslama referans durumu içinde oksijen mol parçası optimal dizaynı Şekil 4.3a –d içinde gösterildi. PEM yakıt pili -0.01 ve 0.01 m/s dış hatlar Şekil 4.3 a –b içinde kullanılmıştı. Katot zar ara yüzeyinde gaz hızı 0 dır. Bundan dolayı oksijen nakliyesi difüzyon yaparak kontrol edilir. Kıyaslanarak

sonuçlar Şekil 4.3 a-b'de gösterildi. Sonuçlar Şekil 4.3 c- d'de görüntülendi. Katot/zar ara yüzeyinde oksijen toplanması durumu içinde çok yüksek sürekliliktedir. Referans dizayn durumu içinde en uygunu budur.Bunun için katot/zar ara yüzeyinde çeşitli nakiller için Şekil 4.3 a-d'de görüntülendi [33]



Şekl 4.3 (a) ve (b) gaz hızının x bileşeni. (c) ve (d) oksijen mol parçası. (a) ve (c) referans durumu için profil plan. (b) ve (d) yakıt pilinin optimal dizaynı

4.5. İstatistik Hassasiyet Analizi

6 adet model parametresi değer kıymete sahiptir. Daha büyük belirsizlik boyunca 3 seviye (referans değerinde benzeyenlerden biri) Tablo 4.2 içinde gösterildi. L 18(36) dikey matris [32] tanımlanan 18 sınırlı element hesaplanan analizler Tablo 4.2 içinde verildi. Tablo 4.4,4.2 veya 4.3 içinde karşılığı olarak faktörlerin üç seviyesi Tabl 4.2 içinde kesinleşmiştir. Tablo 4.2 içinde analiz 2 ye doğru referans durumu karşılık olarak not edildi. Kıymetli objektif fonksiyon

(ortalama akım yoğunluğu içinde A/m^2 18 analiz içinde Tablo 4.1 içinde geçmiş basamakta verildi. Sonuçlar istatistik hassaslık analiz içinde Tablo 4.3 de gösterildi. Sonuçlar tablo içinde takip eden yol yönünde elde edildi.

Faktörler 1. basamak içinde değişiklik oranı azalan tabaka içinde liste edildi. Amaç fonksiyonu faktör B işbirliği yapılarak ortalamadan ayrı olarak düzey 1 de gösterildi. B faktörü seviye 1 de analiz içinde 1,4,9,11,15 ve 17 analizler içinde ortalama hesaplama yapılarak kullanıldı. Amaç fonksiyonu tam ortalaması (3550.4 A/m2 kaynak sırası Tablo içinde doğruluk basamağı) verim kıymeti -2375.73 A/m2 faktör B seviye 1 ile işbirliği yapmıştır.Hesaplanan her faktör ile standart kural işbirliği Tablo 4.3 liste edildi. Her faktör (sütun 2-4, Tablo 4.3) her seviyesi kurulmasından farklıdır. Böylece 1. standart kural elde edilir. Rakamlar her faktör ile (basamak 7, Tablo 4.3) faktörlerin seviyeleri numaralardan daha azdır.

Tablo 4.1 PEM yakıt pili faktörleri ve istatistiksel hassasiyet analizi için kullanılan seviyeler

				seviyeler		
faktör	sembol	birim	işaret	1	2	3
Oksijen konsantrasyon referans değeri	c_{o2}^{ref}	mol/m^3	A	0.6	0.665	0.73
Katot/zar farklı potansiyel denge	$\Delta\varnothing_{eq,c}$	V	B	0.9	1	1.1
Aktif katman kalınlığı	δ_1	m	C	$0.9x10^{-5}$	10^{-5}	$1.1x\ 10^{-5}$
Toplam içinde gaz difüzyon katsayısı	D^{dgg}	m^2/s	D	$4.49x10^{-12}$	$4.98x10^{-12}$	$5.487x10^{-12}$
Toplam partikül oranı	R^{agg}	m	E	$0.9x10^{-7}$	10^{-7}	$1.1x\ 10^{-7}$
Katodik akım yoğunluğu değişikliği	$i_{o,c}$	A/m^2	F	0.9	1	1.1

Tablo 4.2 İstatistiksel hassasiyet analizi için kullanılan L_{18} (3^6) ortogonal matrisi

Analiz Numarası	Faktörler A	B	C	D	E	F	Averaj akım yoğunluğu (A/m^2)
1	1	1	1	1	1	1	1086.6
2	2	2	2	2	2	2	3214.3
3	3	3	3	3	3	3	6472.7
4	1	1	2	2	3	3	1333.4
5	2	2	3	3	1	1	3357.8
6	3	3	1	1	2	2	5641.0
7	1	2	1	3	2	3	3362.8
8	2	3	2	1	3	1	5734.3
9	3	1	3	2	1	2	1197.7
10	1	3	3	2	2	1	6576.9
11	2	1	1	3	3	2	1069.1
12	3	2	2	1	1	3	3260.4
13	1	2	3	1	3	2	3432.5
14	2	3	1	2	1	3	6361.2
15	3	1	2	3	2	1	1016.3
16	1	3	2	3	1	2	6816.0
17	2	1	3	1	2	3	1345.8
18	3	2	1	2	3	1	2629.3
Averaj akım yoğunluğunun ortalaması							3550.4

Tablo 4.3 PEM yakıt pili optimal dizaynın istatiksel hassaslık analizi.

faktör	Ortalama farklılığı(A/m^2) 1.seviye	2.seviye	3.seviye	top.değer $(A/m^2)^2$	top.değ. yüzdesi	DOF no.	top. ort.	değiş.oranı $(A/m^2)^2$
B	-2375.73	-340.88	2716.61	78.841.504.8	97.94	2	39.420.752.4	1673.26
A	217.48	-36.66	-180.82	488.026.4	0.60	2	244.013.2	10.36
C	-192.24	12.04	180.20	417.446.3	0.52	2	208.723.1	8.86
F	150.35	11.37	138.98	252.310.8	0.31	2	126.155.4	5.35
D	-133.79	1.73	132.06	212.055.7	0.26	2	106.027.9	4.50
E	129.39	-24.21	-105.18	170.339.0	0.21	2	85.169.5	3.61
Hata				117.796.2	0.15	5	23.559.2	
Toplam				80.499.479.3	100.00			

Her faktör (sütun 2-4, Tablo 4.3) her faktörün her seviyesi kurulmasından farklı olarak birinci standart kural elde edildi. Bunlar çoğaltıldığı zaman altı ile (dikey matrisin her basamağı içinde görünür seviyesi) çoğalır. Sağlanan benzer faktörlerin farklı seviyesi, her faktör ile standart işbirliği yapılarak toplam elde edildi ve özetlendi. Rakamların er faktörü ile (basamak 7, Tablo 4.3) özgür bir şekilde işbirliği yapılma derecesi , bu kadar faktörün seviyeleri numaralarından daha azdır. Rakam derecesi hata ile özgür bir şekilde işbirliği yapması denkle (13) (18-1-6(2)= 5)

kullanılarak elde edildi. Rakamlar hata ile bağımsız bir şekilde ortak derecesi sıfırdan farklıdır. Toplam hata ile standart işbirliği yapılması denklem (12) kullanılarak hesaplandı.

Rakamlar hata ile özgür bir şekilde ortak derecesi 0 dan farklıdır. Toplam hata ile standart hata işbirliği yapılarak denklem 12 kullanılarak hesaplandı. SS_{grand} ifadesi Tablo 4.2 da geçen basamak içinde verilmiş standart kurallar özetlenmiştir. SS mean ifadesi 18*(3550.4 A/m2)2 olarak hesaplandı. $SS_{faktör}$ ile (basamak 5 Tablo 4.3) birleşmiş standart kural değerin özetlenmiştir.

Her faktörün kar payı desteği ve hataların toplamı hesaplandı. Tablo 4.3 de basamak 6 da liste edildi. Standart toplam ortalama, basamak 8 de verildi. Tablo 4.3 de 5. basamak içinde verilmiş değerler dağıtılarak bulundu. Basamak 7 bağımsız indirimlerin numarası Tablo 4.3 de verildi. Son olarak değişiklik oranı F her faktör için basamak 9, Tablo 4.3) dağıtılarak kazanıldı. Standartlar (8. basamak Tablo 4.3) ortalama toplam verildi. Hata (=23559.2 A2/m4, Tablo 4.3) toplam ortalama standart sayı çıkmıştır.

Tablo 4.3 içinde gösterilen sonuçların görüntüsü değerler içinde belirsizlik, katot zar gücü dengesi, ortalama akım yoğunluğu pil voltajı 0.7 volt tur. Deneysel polarizasyon akım yoğunluğu yakıt pilinin dizaynını belirler. Dönüş analizi ile birleşme içinde değer biçilen model parametreleri belirsizliğe karşı koyar.

Diğer değişkenlerin sonucu çok düşüktür. Fakat değişiklik oranı değerinden itibaren F, yaklaşık 4 veya yukarısı değişkenlerin etkisi önemlidir. Tablo–4.2 içinde birleşmiş 6 değişken seviyesi vardır. Referans durumunda 16 analiz vardır. Geçiş sapması analiz-2'de gösterilmiştir. Denemeye doğru sağlamlık önceki bölüm içinde yakıt pilinin en uygun dizaynı tartışıldı. En uygun prosedür analiz-16'da tekrarlandı. En uygun şekle konulan sonuçlar elde edilerek gösterildi. Yakıt pili dizayn parametreleri en uygun değeri referans durumu için birinci ile aynıdır. Bu bulunan çeşitli model parametre değerlerinin belirsizken polarizasyon tahmini üstünde önemli tesir ve akım yoğunluğu dağıtımı eğrisi çizilmiştir. Onun için deneysel kutuplaşma yakıt pilinin dizaynı belirlenmiştir. Dönüş analiziyle birleşme içinde değer biçilen çeşitli model parametrelerin, dönme içinde biraz belirsizlik karşı koyularak, yakıt pili dizaynı en uygun şekle konulmuştur [33] .

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

PEM yakıt pili tek boyutlu model ile çözüm prosedürü formüle edilir. Temel sıcaklık deney detayları üzerinde, dizayn ve model parametreleri optimizasyonu yoluyla tanındı. İyi model araştırmasında, yakıt pili sıcaklığı, anot basıncı, katot basıncı, hidrojen stokometrik oran, hidrojen nemlendirme sıcaklığı ve hava nemlendirme sıcaklığı göz önünde tutularak gelecekte model tahmin kabiliyeti, hassaslık yoluyla analiz yapıldı.

En uygun şekle koyulan PEM yakıt pili dizaynı elektriksel ve fiziksel model birleştirilerek taşındı. Elektrokimyasal potansiyel ve özel muhafız denklemi en uygun şekle koyularak algoritma lineer olduğu bulundu. Katot/ zar ara yüzeyinde difüzyon tabaka yoğunluğu azalmaktadır. PEM yakıt pilinin oksijen nakili ile birleşmiş parametreler büyüklüğü yükseldikçe bağlanmaktadır. En uygun dizayn parametre değerleri içinde %10 değişmesi doğaldır.

Şu anki Türkiye ve dünya şartlarında en basit yolla hidrojen bordan elde edilir. Kuvvetli indirgenme özelliğe sahip bir bor bileşiği olan sodyum bordidrür günümüzde kağıt hamurunun ağartılması, çözeltilerden değerli metallerin (kadmiyum, cıva vb.) giderilmesi, vitamin, antibiyotik gibi bazı organik kimyasalların üretilmesi gibi pek çok alanda ticari olarak kullanılmaktadır. Sodyum borhidrit, bir katalizör varlığında su ile tepkimeye girerek hidrojen gazı üretme özelliğine sahiptir.

Bor'un hidrojen taşıyıcı olarak kullanımında hammaddeler, saf su ve sodyum borhidrittir. Sodyum borhidrit içeren sulu çözelti, an ürün olarak hidrojen ve sodyum borat üretmek üzere bir katalizörle tepkimeye tabi tutulur. Reaksiyon atığı sodyum borat, süt benzeri ve çevre kirliliği yaratmayan bir sıvıdır. Katalizör çözeltiden istenildiği zaman ayrılabilmekte ve reaksiyon kontrollü olarak durdurulabilmektedir.

Enerji üretmek için hidrojen ihtiyacı gerektiğinde bu karışım için uygulanan katalizör aracılığı ile kimyasal reaksiyon başlatılmaktadır. Reaksiyon sonucunda gaz halinde serbest kalan hidrojen, yakıt pilinden geçirilerek elektrik enerjisi elde edilir. Bu reaksiyon sonunda sodyum bor tuzu (sodyum metaborat) atık olarak birikmektedır. Sistemde enerji kaynağı olarak kullanılan hidrojen, sadece ihtiyaç

halinde üretileceğinden, burada kullanılan katalizör çözeltide istenildiği zaman ayrılabilmekte ve reaksiyon kontrollü olarak durdurulabilmektedir.

Söz konusu teknolojinin avantajları şunlardır:

1) Kullanılan karışımın içinde çözelti halinde bulunan sodyum borhidrit ve sodyum metaborat çözeltilerini yanıcı olmaması,

2) Tepkimenin kolayca kontrol edilebilmesi,

3) Kullanılan hidrojenin yarısının sodyum borhidrit'ten diğer yarısının ise sudan alınması (100 gr sodyum borhidritte 21 gr H),

4) Katalizörün defalarca kullanılmaya uygun olması,

5) Reaksiyon sonrası ortaya çıkan sodyum bor tuzunun kolaylıkla yeniden sodyum borhidrit üretiminde kullanılabilmesi,

6) Sodyum borhidritte ağırlık/enerji oranının benzindeki orana yakın olması.

Bu yeni yakıt sistemi, yüksek enerji yoğunluğu, mükemmel güvenlik özellikleri, tutuşmaz, alev almaz ve olumlu çevresel etkiye sahip olması nedeniyle, geliştirilmekte olan yeni enerji üretim sistemleri arasında dikkat çekicidir. Geliştirilen bu teknoloji, taşımacılığın yanı sıra taşınabilir enerji sağlayıcı piller içinde uygulanabilir bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır[34].

6. KAYNAKLAR

[1] Çetinkaya,M. Karaosmanoğlu, 2002 Pillerinde Hidrojen Kullanımı 1. ve 2. cilt.

[2] www.biltek.tubitak.gov.tr

[3] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld 1991. Polymer electrolyte fuel-cell model, J. Electrochem. Soc., 138 2334-2342.

[4] J.S. Yi, T.V. Nguyen 1998. An along-the-channel model for proton exchange membrane fuel cells, J. Electrochem. Soc., 145 1149-1159.

[5] T.F. Fuller, J. Newman 1993. Water and thermal management in solid-polymerelectrolyte fuel-cells, J. Electrochem. Soc., 140 1218-1225.

[6] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. von Spakovsky 2004. A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport, Journal of Power Sources, 128 173-184.

[7] S. Dutta, S. Shimpalee, J.W. Van Zee 2000. Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells, J. Appl. Electrochem., 30 135-146.

[8] S. Um, C.Y. Wang 2004. Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells, Journal of Power Sources, 125 40-51.

[9] T. Berning, D.M. Lu, N. Djilali 2002. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell, Journal of Power Sources, 106 284-294.

[10] H. Ju, H. Meng, C.Y. Wang 2005. A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells, Int. J. Heat Mass Transfer, 48 1303-1315.

[11] J. Golbert, D.R. Lewin 2004. Model-based control of fuel cells: (1) Regulatory control, Journal of Power Sources, 135 135-151.

[12] Jung-Ho Wee 2007. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 1720–1738.

[13] Zhang, Y., Pitchumani, R 2007. Numerical studies on an air-breathing proton Exchange membrane (PEM) fuel cell, International Journal of Heat and Mass Transfer.

[14] Tang, H., Jiang, S.P. 2007. A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells, Journal of Power Sources 170, 85–92.

[15] Lee, H.S., Kim, H.J., Kim, S.G., Ahn, S.H. 2007. Evaluation of graphite composite bipolar plate for PEM (proton exchange membrane) fuel cell: Electrical, mechanical, and molding properties, Journal of Materials Processing Technology 187–188, 425–428.

[16] Spernjak, D., Prasad, A.K., Advani, S.G. 2007. Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell, Journal of Power Sources 170, 334–344.

[17] Ignacio, Z., Alfonso, A. 2007. Feasibility analysis of fuel cells for combined heat and power systems in the tertiary sector, International Journal of Hydrogen Energy 32, 1396 – 1403.

[18] J.S. Yi, T.V. Nguyen, 1999. Multi-component transport in porous electrodes in proton exchange membrane fuel cells using the interdigitated gas distributors, J.Electrochem. Soc. 146 38.

[19] The Proton Exchange Membrane Fuel Cell, The Chemical Engineering Module, FEMLAB 2.3a, COMSOL Inc., Burlington, MA 01803, , pp. 2-279–2-294.,2003.

[20] W. He, J.S. Yi, T.V. Nguyen 2000. Two-phase flow model of the cathode of PEM fuel cells using interdigitated flow fields, AIChE J. 46 2053.

[21] A.J Hung, L.Y. Sung, Y.H. Chen, C.C.Yu, 2007. Operation Relevant Modeling of an Experimetal Proton Exchange Membrane fuel Cells.

[22] Baker RW, 2004.Membrane technology and applications. 2nd ed. Chichester: Wiley.

[23] George SCH, Thomas SH. 2001. Prog Polym Sci ,26:985.

[24] Wijmans JG, Baker RW. J 1995. Membr Sci ;107:1.

[25] McCoy BJ. 1995. Sep Sci Technol ;30:487.

[26] H. Scott Fogler, 1999. Elements of Chemical Reaction Engineering, third ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

[27] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, 1960. Transport Phenomena, Wiley, New York.

[28] FEMLAB 2.3a, COMSOL Inc., Burlington 2003.MA 01803, http://www.comsol.com.

[29] MATLAB, sixth ed., The Language of Technical Computing, The MathWorks Inc. 2000. 24 Prime Park Way, Natick, MA 01760- 1500.

[30] M.C. Biggs,1995.Constrained minimization using recursive quadratic programming, in: L.C.W. Dixon, G.P. Szergo (Eds.), Towards Global Optimization, North-Holland, pp. 341–349.

[31] M.S. Phadke, 1989. Quality Engineering Using Robust Design, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

[32] P.J. Ross, 1996. Taguchi Techniques for Quality Engineering: Loss Function, Orthogonal Experiments, Parameter and Tolerance Design, Second Edition, McGraw-Hill, New York.

[33] M.Grujicic, Km Chittajallu 2003.Desin and optimization of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells.

[34] Mühendis ve Makine dergisi 48.cilt sayı:564 sayfa 29