UHTEK 2015

ISBN: 978-605-66381-0-7

# Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi

**20-23 Aralık 2015**
Yıldız Teknik Üniversitesi
Beşiktaş / İstanbul

## BİLDİRİLER KİTABI

**EDİTÖRLER**
İbrahim DİNÇER, Adnan MİDİLLİ, Haydar KÜÇÜK

İSTANBUL
2016

www.uhtek2015.org

**EDİTÖRLER**

**Prof. Dr. İbrahim DİNÇER**
Faculty of Engineering and Applied Science
University of Ontario
Oshawa, ON, Canada

**Prof. Dr. Adnan MİDİLLİ**
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi
Makine Mühendisliği Bölümü
Rize, Türkiye

**Doç. Dr. Haydar KÜÇÜK**
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi
Makine Mühendisliği Bölümü
Rize, Türkiye

Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi

**20-23 Aralık 2015**
**Yıldız Teknik Üniversitesi**
**Beşiktaş/İstanbul**

# BİLDİRİLER KİTABI

**ISBN: 978-605-66381-0-7**

Bu eser Hidrojen Teknolojileri Derneği'nin bir yayınıdır.

**EDİTÖRLER**
İbrahim DİNÇER, Adnan MİDİLLİ, Haydar KÜÇÜK

**İSTANBUL**

**2016**

# ÖNSÖZ

Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi, hidrojen teknolojileri konusunda bilimsel, endüstriyel ve sosyal işbirliğini sağlamak ve sürdürülebilir koordinasyon geliştirmek; hidrojen üretimi temizlenmesi, depolanması, uygulamaları, modellenmesi, analizi, güvenliği ve stratejileri konularında gerçekleştirilen çalışmaları ulusal düzeyde değerlendirmek; tartışmak; fikir alış verişinde bulunmak ve bu faaliyetlerin hayata geçirilmesinde aracı olmak ve öncülük yapmak amacıyla Hidrojen Teknolojileri Derneği tarafından 20-23 Aralık 2015 tarihleri arasında Yıldız Teknik Üniversitesi Beşiktaş/İstanbul' da düzenlenmiştir.

Kongre kapsamında, hidrojen teknolojileri konusunda ulusal düzeyde son yıllarda gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar, 61 sözlü ve 8 poster olmak üzere toplam 69 sunum yapılarak akademisyenler, araştırmacılar ve sanayiciler ile paylaşılmış ve tartışılmıştır. Ayrıca, akademisyenler, araştırmacılar ve sanayiciler gerçekleştirilen panellerde bir araya gelmişler ve fikir alış verişinde bulunmuşlardır.

Bu bildiriler kitabı, Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi'nde sunulan bilimsel yayınları içermekte olup özellikle yaptıkları yayınlar ile katkıda bulunan tüm yazarlara ve kitabın hazırlanması sürecinde verdiği destekten dolayı Arş. Gör. Mert ÖZSABAN'a teşekkür ederiz.

Saygılarımızla,

İbrahim DİNÇER
Adnan MİDİLLİ
Haydar KÜÇÜK

KURULLAR

**Onursal Başkanlar**

| | |
|---|---|
| Veziroğlu, T.N. | ABD |
| Yüksek, İ. | Rektör/YTÜ |

**Kongre Genel Başkanı**

| | |
|---|---|
| Dinçer, İ. | UOIT/Kanada |

**Kongre Başkanı**

| | |
|---|---|
| Yumurtacı, Z. | YTÜ |

**Kongre Teknik Başkanı**

| | |
|---|---|
| Midilli, A. | RTEÜ |

**Kongre Düzenleme Kurulu**

| | |
|---|---|
| Ağra, Ö. | YTÜ |
| Akbulut, U. | RTEÜ |
| Balta, M.T. | Aksaray Üni |
| Çolpan, C.Ö. | DEÜ |
| Eker, A.A. | YTÜ |
| Javani, N. | YTÜ |
| Kalıncı, Y. | DEÜ |
| Küçük, H. | RTEÜ |

**Yürütme Kurulu**

| | |
|---|---|
| Dinçer, İ. | UOIT |
| Eroğlu, İ. | METÜ |
| Karaosmanoğlu, F. | YTÜ |
| Kargı, F. | DEÜ |
| Mat, M.D. | NÜ |
| Midilli, A. | RTEÜ |
| Solmaz, R. | BÜ |
| Tuncer, G. | KAVRAM Ü |
| Yazıcı, S. | YTÜ |

**Danışma Kurulu**

| | |
|---|---|
| Apak, S. | Beykent Üniversitesi |
| Ata, A. | GTÜ |
| Azbar, N. | Ege Üniversitesi |
| Balta, M.T. | Aksaray Üniversitesi |
| Bayrakçeken, A. | Atatürk Üniversitesi |
| Baykara, S.Z. | YTÜ |
| Çolpan, C.Ö. | DEÜ |
| Kadırgan, F. | İTÜ |
| Kargı, F. | DEÜ |
| Kaval, Y. | MAM |
| Yazıcı, S. | YTÜ |
| Yiğit, F. | YTÜ |

**Bilim Kurulu**

| | |
|---|---|
| Veziroğlu, T.N. | ABD |
| Dinçer, İ. | Kanada |
| Doğan, F. | ABD |
| Eroğlu, İ. | Türkiye |
| Goltsov, V.A. | Ukrayna |
| Goswami, Y. | ABD |
| Görgün, H. | Türkiye |
| Güvenç, Z.B. | Türkiye |
| Hamdullahpur, F. | Kanada |
| Hepbaşlı, A. | Türkiye |
| Kaplan, Y. | Türkiye |
| Karakoç, H. | Türkiye |
| Koca, A. | Türkiye |
| Kumbur, E.C. | ABD |
| Li, X. | Kanada |
| Mat, M.D. | Türkiye |
| Midilli, A. | Türkiye |
| Naterer, G.F. | Kanada |
| Özkaya, A.R. | Türkiye |
| Öztürk, T. | Türkiye |
| Rosen, M.A. | Kanada |
| Sattler, C. | Almanya |
| Sheffield, J.W. | ABD |
| Sherif, S.A. | ABD |
| Solmaz, R. | Türkiye |
| Yıldız, İ. | Kanada |

# İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ II

KURULLAR III

İÇİNDEKİLER IV

SÖZLÜ BİLDİRİLER

BOREN-TÜBİTAK MAM BOR VE HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ YETKİNLİK MERKEZİ
*Çiğdem Karadağ, Emin Okumuş, Betül Erdör Türk, Ekrem Çengelci, Murat Kılıç, Osman Okur, M. Suha Yazıcı, Fatma Gül Boyacı San* 1

İNSANSIZ HAVA ARACI İÇİN BOR TEMELLİ HİDROJEN VE YAKIT PİLİ SİSTEMİ GELİŞTİRİLMESİ
*Emin Okumuş, Osman Okur, Betül Erdör Türk, Ekrem Çengelci, Murat Kılıç, Çiğdem Karadağ, Metin Çavdar, Anılcan Türkmen, Aydın Canbaşa, M. Suha Yazıcı, Fatma Gül Boyacı San* 5

YÜKSEK SICAKLIK PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT PİLLERİ İÇİN POLİBENZİMİDAZOL ESASLI MEMBRAN ELEKTROT ATAÇLARININ GELİŞTİRİLMESİ
*Yılser Devrim, Kübra Pehlivanoğlu, Hüseyin Devrim, İnci Eroğlu* 11

YÜKSEK SICAKLIK PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT PİLLERİ İÇİN POLİBENZİMİDAZOL BAZLI KOMPOZİT MEMBRANLARIN SENTEZLENMESİ VE YAKIT PİLİ PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ
*Yağmur Özdemir, Nurhan Üregen, Yilser Devrim* 17

ANOT TARAFI KARBON NANOTÜP İLE KAPLANMIŞ PEM YAKIT HÜCRESİ PERFORMANSININ BULANIK MANTIK YÖNTEMİYLE MODELLENMESİ
*Sadık Ata, Kevser Dincer* 24

İPEK BASKI ÇAMURUNUN KATI OKSİT YAKIT PİLLİ PERFORMANSINA ETKİSİ
*Yelda Akdeniz, Bora Timurkutluk, Çiğdem Timurkutluk, Yüksel Kaplan* 32

İPEK BASKI YÖNTEM PARAMETRELERİNİN KATI OKSİT YAKIT PİLİ PERFORMANSINA ETKİSİ
*Çiğdem Timurkutluk, Bora Timurkutluk,Yüksel Kaplan* 36

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE ANOT AKIM TOPLAMA TABAKA İÇERİĞİNİN TERMAL DÖNGÜ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ
*Münir Taner Güler, Selahattin Çelik, Çiğdem Timurkutluk, Bora Timurkutluk, Abdullah Mat, Yüksel Kaplan* 40

21'İNCİ YÜZYILDA ÜLKEMİZDE YENİLENEBİLİR HİDROJEN ENERJİSİ VE ENERJİ VERİMLİLİĞ
*Sudi Apak, Erhan Atay, Güngör Tuncer* 45

ATIK ŞEFTALİ POSASINDAN KARANLIK FERMENTASYON İLE BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ: AŞI İLAVESİNİN ETKİSİ
*Hidayet Argun, Siaka Dao* 50

YÜKSEK SICAKLIKTA ÇALIŞAN PEM YAKIT PİLLERİNİN MODELLENMESİ
*Berna Sezgin, Dilara Gülçin Çağlayan, Yılser Devrim, İnci Eroğlu* 54

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN KOMŞU VE KARŞI AKIŞ TİPLERİNİN SAYISAL ANALİZİ
*Murat Canavar, Serkan Toros, Abdullah Mat, Ömer Genç, Bora Timurkutlu* 64

HAVAALANI SERVİS ARAÇLARI İÇİN 5KW KAPASİTELİ HT-PEM YAKIT PİLİ İLE ÇALIŞAN HİBRİT GÜÇ SİSTEMİ GELİŞTİRİLMESİ VE ENTEGRASYONU
*Hüseyin Devrim, Kübra Pehlivanoğlu, Ömer Erdemir, Thomas Steenberg, Hans Aage Hjuler, Hector Rodrigo Garcia, Yılser Devrim, İnci Eroğlu* 65

POLİMER ELEKTROT MEMBRANLI ELEKTROLİZÖRÜN MATEMATİKSEL MODELİ VE SİMULİNK MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ
*Tevfik Yiğit, Ömer Faruk Selamet* 75

GÜNEŞ ENERJİSİ İLE BİRLEŞTİRİLMİŞ ELEKTROLİZÖR/YAKIT HÜCRESİ HİBRİD SİSTEM TASARIMI
*Kübra Pehlivanoğlu, Yılser Devrim* 85

İÇİNDEKİLER

ÜÇ BOYUTLU POLİMER ELEKTOLİT MEMBRAN YAKIT PİLİ MODELLENMESİ 94
*Dilara Gülçin Çağlayan, Berna Sezgin, Yılser Devrim, İnci Eroğlu*

AŞAĞI AKIŞLI BİR PLAZMA GAZLAŞTIRMA REAKTÖRÜNÜN SAYISAL MODELLEMESİ 103
*Beycan İbrahimoğlu, Ahmet Cücen, M. Zeki Yılmazoğlu*

METANIN OKSİ-$CO_2$ REAKSİYONU İÇİN $CeO_2$, $Al_2O_3$, $ZrO_2$, $MgAl_2O_4$ DESTEKLİ Ni KATALİZÖRLERİNİN YÜZEYDE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI 114
*Meral Hacıoğlu, Tuba Gürkaynak Altınçekiç, Tugay Pehlivan, M. Faruk Öksüzömer, Hasan Özdemir*

JEOTERMAL KAYNAKLI ÇOK FONKSİYONLU HİDROJEN ÜRETİM SİSTEMİNİN TERMODİNAMİK ANALİZİ 118
*Yunus Emre Yüksel, Murat Öztürk*

KÖMÜR GAZLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ 130
*Yunus Emre Yüksel, Murat Öztürk*

HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN ÇOKLU KRİTER DEĞERLENDİRMESİ 140
*Abbas Alpaslan Koçer, Murat Öztürk*

TEMİZ ÇEVRE VE SÜRDÜRÜLEBİLİR KALKINMA İÇİN HİDROJEN ÜRETİM, DEPOLAMA VE DAĞITIM TEKNOLOJİLERİNİN İNÇELENMESİ 149
*Abbas Alpaslan Koçer, Murat Öztürk*

MİKRO-TÜP KATI OKSİT YAKIT PİLİNDE KARBON BİRİKİMİNİN SAYISAL ANALİZ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ 160
*Abdullah Mat, Serkan Toros, Murat Canavar, Yüksel Kaplan*

YAKIT HÜCRELİ BİR YÜKSEK İRTİFA YÜKSEK TAKAT İNSANSIZ HAVA ARACININ FARKLI İRTİFALARDA AZAMİ UÇUŞ SÜRELERİNİN HESAPLANMASI 161
*Nevzat Kaya, Önder Turan, T. Hikmet Karakoç, Adnan Midilli*

BOZCAADA HİBRİDLİ HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİNİN ENERJİ VE EKSERJİ ANALİZİ 168
*Yildiz Kalinci, Ibrahim Dinçer, Arif Hepbaşlı*

ELEKTROKİMYASAL OLARAK Pd ÇÖKTÜRÜLMÜŞ Ni-MODİFİYE KARBON KEÇE ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNE KATALİTİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ 181
*Ramazan Solmaz*

KÜKÜRT ESASLI FOTOKATALİZÖRLERİN SÜLFÜRİZASYON YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ 188
*Burag Agopcan, Mehmet Aydemir, Duygu Akyüz, Cevat Sarıoğlu, M. Kasım Şener, Fatma Karaca Albayrak, Atıf Koca*

CdZnS VE $TiO_2$'in SENTEZLENMESİ VE FOTO-ELEKTROT OLARAK KULLANILMASI 195
*Burag Agopcan, Mehmet Aydemir, Duygu Akyüz, Cevat Sarıoğlu, M. Kasım Şener, Fatma Karaca Albayrak, Atıf Koca*

ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN POLİ(VİNİL ALKOL) KOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI 196
*Gülşen Albayrak Arı, Zehra Özcan, Hüseyin Deligöz*

TÜRKİYEDE HİDROJEN VE YAKIT PİLİ ARAŞTIRMALARI: ICHET ÖNCESİ VE SONRASI 201
*Mehmet Suha Yazıcı*

AKAN ELEKTROLİTLİ-DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLİNİN BİR BOYUTLU İKİ FAZLI MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE DENEYSEL DOĞRULANMASI 202
*Faruk Atacan, David Ouellette, Can Ozgur Colpan*

DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLİNDE ANOT TARAFI AKIŞ KANALININ PERFORMANSA ETKİSİNİN İNCELENMESİ 220
*Uğur Gençalp, Mustafa Erçelik, C. Özgür Çolpan*

DOĞRUDAN BORHİDRÜR/PEROKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE GÜÇ KONTROLÜNÜN HİDROJEN VE OKSİJEN OLUŞUMUNA ETKİSİ 233
*Ayşe Elif Sanlı, Belkıs Canan, Eyüp Yılmaz, Göksel Günlü*

İÇİNDEKİLER

DBPYP'LERİNDE KONTROLLÜ OKSİDAN BESLEME METODU İLE PERFORMANSIN ARTIRILMASI 239
*Ayşe Elif Sanlı, Merve Gördesel, Eyüp Yılmaz, Süleyman Kürşat Özden, Göksel Günlü, Bekir Zühtü Uysal*

GÜNEŞ IŞINIMININ FOTOELEKTROKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİMİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI 246
*Yusuf Bicer, Ibrahim Dincer*

BİYOLOJİK HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN BORUSAL FOTOBİYOREAKTÖR TASARIMI VE ANALİZİ 252
*Emine Kayahan, İnci Eroğlu, Harun Koku*

GÜNEŞ HAVUZU VE GÜNEŞ KOLEKTÖRLERİNDEN OLUŞAN ENTEGRE BİR SİSTEMİN HİDROJEN ÜRETİM PERFORMANSININ İNCELENMESİ 262
*Mustafa Erden*, *Mehmet Karakilcik*, *Ibrahim Dincer*

KÖMÜR GAZLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN TERMODİNAMİK ANALİZİ 271
*Sertaç Samed Seyitoğlu, İbrahim Dinçer, Ali Kılıçarslan*

BOR KATKILI METAL-ORGANİK Ni(II) BİLEŞİĞİNİN HİDROJEN DEPOLAMA VE YÜZEY KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ 272
*Zeynel Öztürk, Dursun Ali Köse, Ömer Yurdakul, Onur Şahin*

EXPERIMENTAL INVESTIGATION AND ANALYSIS OF A HYBRID PHOTOELECTROCHEMICAL HYDROGEN PRODUCTION SYSTEM 277
*Canan Acar, Ibrahim Dincer*

DÖRT-BASAMAKLI HİBRİT TERMOKİMYASAL MAGNEZYUM-KLORİN ÇEVRİMİNİN EKSERGOEKONOMİK ANALİZİ 283
*Hasan Ozcan, Ibrahim Dincer*

SOME POLICY PARAMETERS FOR STRATEGIC USE OF HYDROGEN ENERGY SYSTEM 290
*Adnan Midilli*

DEVELOPMENT OF EXERGETIC SUSTAINABILITY PARAMETERS FOR HIGH PRESSURE HYDROGEN COMPRESSION PROCESS 297
*Mert Ozsaban, Adnan Midilli and Ibrahim Dincer*

KRİYOJENİK SICAKLIKTA SIVILAŞTIRILMIŞ HİDROJEN DEPOLAMA TANK SİSTEMİ GELİŞTİRİLMESİ İÇİN KONSEPT YAKLAŞIMI 304
*Onur Boybey Hastekin*

MODİFİYE KALEM GRAFİT ELEKTROT ÜZERİNDE ELEKROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ 314
*Didem Balun Kayan, Derya Koçak, Merve İlhan, Atıf Koca*

İMMOBİLİZE KESİKLİ SİSTEMLERDE KARANLIK FERMENTASYON İLE TERMOFİLİK KOŞULLARDA BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ: MİKROORGANİZMA DESTEK MATERYALİ SEÇİMİ 319
*Pelin Gökfiliz, İlgi Karapınar Kapdan*

KATALİZÖR TABAKASINA EKLENEN HİFROFOBİK NANOPARTİKÜLLERİN PEM YAKIT PİLİ 327
*Gökçe S. Avcıoğlu, Berker Fıçıcılar, İnci Eroğlu*

BOR ESASLI TERMOKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİM SİSTEMİNDE HİDROJEN ÜRETİM ADIMININ ENERJİ VE EKSERJİ ANALİZİ 334
*M.Tolga Balta, Fatih Yilmaz*

HİDROJEN AYRIŞTIRMA MEMBRANLARI VE ÇOKLU YAKLAŞIMLA Pd ESASLI YENİ MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ 346
*Tayfur Ozturk, Fatih Pişkin*

YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI VE ATIKLARDAN BİYO-HİDROJEN ÜRETİMİ 347
*Fikret Kargı*

KOBALT FTALOSİYANİN İLE MODİFİYE EDİLMİŞ İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT ELEKTROTLAR İLE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ 348
*Duygu Akyüz, Mehmet Aydemir, Burag Agopcan, Cevat Sarıoğlu, M.Kasım Şener, Fatma Karaca Albayrak, Atıf Koca*

İÇİNDEKİLER

Ni/MH BATARYALAR İÇİN NADİR TOPRAK ELEMENTİ İÇERMEYEN AB2 ESASLI NEGATİF ELEKTROT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ 356
*Ezgi Onur Şahin, Semra Tan, Tayfur Öztürk*

FOTOVOLTAİK VE TERMAL GÜNEŞ PANELİNDEN OLUŞAN ENTEGRE BİR SİSTEMİN HİDROJEN ÜRETİM PERFORMANSININ İNCELENMESİ 357
*Müzeyyen Çiloğulları*, *Mustafa Erden*, *Mehmet Karakilcik*, *Ibrahim Dincer*

PROTON DEĞİŞİM ZARLI YAKIT PİLLERİNDE GELİŞMELER VE UYGULAMALAR 364
*İnci Eroğlu*

BİR KATIOKSİT YAKIT PİLİ HÜCRESİNDE SICAKLIĞIN POLARİZASYONLARIN ORANSAL DEĞİŞİMİNE ETKİSİNİN PARAMETRİK İNCELENMESİ 365
*Uğur Akbulut, Adnan Midilli*

LİGNOSELÜLOZİK HAMMADDENİN BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ASİT HİDROLİZİ ÖN İŞLEMİNİN OPTİMİZASYONU 374
*Serpil Özmıhçı, Serkan Paçalı*

ÇEŞİTLİ ORGANİK ATIKLARDAN ELEKTROHİDROLİZ YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN KIYASLANMASI 375
*Ebru Çokay, Fikret Kargı*

ATIK KAĞITLARDAN BİYOHİDROJEN GAZI ÜRETİMİ 376
*Serkan Eker, Meltem Sarp*

KÜÇÜK HİDROELEKTRİK SANTRALLERDEN HİDROJEN ÜRETİMİ 378
*Zehra Yumurtacı, Nader Javani*

FOTOKATALİZÖR DİZAYNİ VE FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ
*Mehmet Aydemir, Duygu Akyüz, Burag Agopcan, Cevat Sarıoğlu, M.Kasım Şener, Fatma Karaca Albayrak, Atıf Koca* 383

%100 YENİLENEBİLİR ENERJİ TOPLULUKLARININ DAHA İYİ TASARIMI İÇİN HİDROJEN ENERJİ SİSTEMLERİNİN YENİLENEBİLİR ENERJİ SİSTEMLERİNE ENTEGRASYONU 389
*Tanay Sıdkı Uyar*

POSTER BİLDİRİLER

GRAFEN OKSİT KATKILI POLİBENZİMİDAZOL MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE YÜKSEK SICAKLIK PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT PİLİ PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ 390
*Nurhan Üregen, Kübra Pehlivanoğlu, Yağmur Özdemir, Yılser Devrim*

BİYOHİDROJEN ÜRETİMİNDE ANAEROBİK FLOKLU AŞIYA UYGULANAN ÖN İŞLEM ETKİLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI 398
*Tuğba Keskin-Gündoğdu, Bahar Taban, Kübra Arslan, Duygu Karaalp, Nuri Azbar*

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE $Gd_2O_3$ VE $Er_2O_3$ KATKILI BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROSERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU 407
*Çiğdem Çelen, Serdar Yılmaz*

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ ÜÇLÜ BİLEŞİĞİNİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU 414
*Bekir Kavici, Serdar Yılmaz*

$Gd_2O_3$ ve $Dy_2O_3$ KATKILI $Bi_2O_3$ KATI OKSİT ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ, FAZ KARARLILIĞININ ARAŞTIRILMASI VE İLETKENLİK KARAKTERİZASYONU 423
*Bekir Kavici, Serdar Yılmaz*

ŞERİT DÖKÜM TEKNİĞİYLE BİZMUT OKSİT TABANLI İNCE TABAKA ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE TEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ UYGULAMASI 431
*Bekir Kavici, Serdar Yılmaz*

PALADYUM-MODİFİYE EDİLMİŞ RANEY TİP ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE ALKALİ SUYUN ELEKTROLİZİNDE KULLANILMASI 435
*Ramazan Solmaz, Abdullah Salcı, Handan Yüksel, Mustafa Doğrubaş, Gülfeza Kardaş*

İÇİNDEKİLER

ELEKTROKİMYASAL OLARAK PLAZMONİK GÜMÜŞ NANOKUBBELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTAERİZASYONU: ELEKTROKİMYASAL UYGULAMALARI 443
*Handan Yüksel, Ayşe Özbay, Ramazan Solmaz, Mehmet Kahraman*

YAZAR İNDEKSİ 452

# BİLDİRİLER

SÖZLÜ BİLDİRİLER

## BOREN - TÜBİTAK MAM BOR VE HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ YETKİNLİK MERKEZİ

*Çiğdem Karadağ[1,*],Emin Okumuş[1], Betül Erdör Türk[1], Ekrem Çengelci[1], Murat Kılıç[1], Osman Okur[1], M. Suha Yazıcı[1], Fatma Gül Boyacı San[1]*

[1] TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü,

41470 Gebze/KOCAELİ

*cigdem.karadag@tubitak.gov.tr

**ÖZET**: 2004 yılında başlayan BOREN ve TÜBİTAK işbirliği kapsamında yürütülen çalışmalardan elde edilen kazanımlar neticesinde, hidrojen esaslı çalışmaları da içeren, bora dayalı Enerji Sektörü ile ilgili öngörülebilir ticarileşme potansiyeli olan, rekabet avantajı sağlayabilecek ürün ve proses teknolojilerinin geliştirilmesi, geliştirilen teknolojilerin ticari olarak uygulanabilmesi için gerekli bilgi, deneyim ve sistemi oluşturulmak üzere üretici ve uygulayıcılar ile işbirliği halinde uygulama projeleri ve Ar-Ge işbirliği yapmaya odaklı bir merkez kurulması amaçlanmıştır. Bu kapsamda Şubat 2013 tarihinde "**BOREN TÜBİTAK MAM Bor ve Hidrojen Teknolojileri Yetkinlik Merkezi**" kurulmuştur. Yetkinlik Merkezinde, TÜBİTAK MAM-BOREN işbirliğinde sürdürülen yakıt pili çalışmalarının uygulamaları kapsamında projeler yürütülmektedir..

**Anahtar Kelimler**: Bor, Hidrojen teknolojisi, Yakıt pili.

## GİRİŞ

Sanayileşme, nüfus artışı gibi nedenlerden dolayı dünyadaki enerji tüketimi önemli ölçüde artmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanmasında öncelikli olarak fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Ancak, bu yakıtların yakın bir gelecekte tükenme olasılığı ve kullanımlarından kaynaklanan çevre kirliliği başlıca iki önemli sorundur. Bu sorunlar, çevreye zararsız yeni enerji kaynaklarını ve teknolojilerini gündeme getirmiştir. Bu kapsamda, yakıt pilleri, yerleşik uygulamalar, elektrikli araç uygulamaları ve taşınabilir cihaz uygulamaları için yakın gelecekte en uygun teknolojik çözüm olarak görülmektedir. Bu nedenle, yakıt pili teknolojisi üzerinde yoğun Ar-Ge çalışmalarının yapıldığı ve gelişmiş ülkelerin büyük bütçeler ayırdığı önemli bir teknolojik alandır [1-3].

Yakıt pilleri, hidrojenin kimyasal enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üreten ve içten yanmalı motorlara göre daha yüksek verimde çalışan enerji dönüşüm sistemleridir. Yüksek verime ve güç yoğunluğuna ek olarak, yakıt pilleri sessiz olması, modüler yapılı olması, şebekeden bağımsız elektrik üretimi, yakıt esnekliği ve çevre dostu olması gibi üstünlüklere sahiptir. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonları yakıt pillerini avantajlı kılar. Yakıt pilleri, cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar az veya bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedir. Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler [4].

TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü, Türkiye'nin hem sivil hem askeri alanda ihtiyaçlarının karşılanması amacıyla Ar&Ge faaliyetleri yürütme kabiliyetine sahip ilk Yakıt Pili Laboratuarının kurulmasına önderlik yapmıştır. Bu kapsamda kurulan TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Yakıt Pili Grubu; Türkiye'nin gereksinimleri, müşteri kurum ve kuruluş talepleri doğrultusunda prototip seviyesine kadar ürün geliştirmektedir. Laboratuar altyapısı ile yakıt pili tasarımı, bileşen ve sistem geliştirilmesi/üretimi ve test aşamalarında ihtiyaç sahiplerine hizmet verilmektedir.

TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Yakıt Pili Grubu'nda özellikle düşük sıcaklık yakıt pillerinden Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP), Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP), Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili (DSBHYP) konularında araştırmalar yapılmaktadır.

Yakıt pili grubunda, düşük sıcaklık yakıt pili modül bileşenlerinin (bipolar tabaka, membran elektrot ünitesi, elektrokatalizör) geliştirilmesi ve üretimi, yakıt pili modellemesi ve simülasyonu, yakıt pili uygulamalarında sistem entegrasyonu ve güç koşullandırma ile yakıt pili sistem performans testleri konularında çalışmalar yürütülmektedir. 2004 yılında başlayan BOREN ve TÜBİTAK işbirliği kapsamında borlu yakıt pilleri üzerine

çeşitli projeler desteklenmiştir. BOREN desteği ile TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'nde yürütülen projeler aşağıda sıralanmıştır:

**Doğrudan Sodyumborhidrürlü Yakıt Pili Konusunda Gerçekleştirilen Projeler:**

**Doğrudan Sodyum Bor Hidrürlü Yakıt Pili Üretimi ve Entegrasyonu : Destekleyen Kuruluş: Bor Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, BOREN), (2004-2007).**

Projenin başlıca amacı doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilinin geliştirilmesi ve son kullanıcı entegrasyonunun yapılmasıdır. Bu kapsamda doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili modül ve sistem bileşenlerinin üretimi için bilgi, alt yapı ve özgün teknoloji oluşturulmuş, askeri/sivil amaçlı muhtelif uygulama alanları için 100W'lık doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili sistemi geliştirilmiştir (Şekil 1). Üretilen sistem tasarım şekliyle dünyada bir ilke imza atmıştır.



**Şekil 1** DSBHYP Prototipi.

**Sabit Uygulamalar İçin Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili Sistemi Geliştirilmesi** (Destekleyen Kuruluş: BOREN), (2008-2010). 100W'lık fonksiyonel cihazın üretildiği "Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili Üretimi ve Entegrasyonu" projesinde elde edilen başarı sonrasında, sistemin geliştirilerek sabit uygulamalar için kullanımının sağlanması hedeflenmiştir. Bu proje kapsamında, yerli imkanlar ve mevcut altyapı kullanılarak bipolar plakalar ve son plaka, membran elektrot üniteleri ve elektrokatalizörler üretilmiştir. Tüm bileşenlerle sistem entegrasyonu yapılmış ve 1 kW sodyum borhidrürlü yakıt pili sistemi geliştirilmiştir (**Şekil 2**).



**Şekil 2** Proje kapsamında üretilen 1kW'lık prototip.

**Sodyum Borhidrür Yakıt Pilli Araç** (Destekleyen kuruluş: BOREN), (2009-2011).

**P**rojede, %95 oranında yerli yakıt pili üretimi gerçekleştirilmiş, plakalar, katalizörler ve membran elektrot üniteleri proje kapsamında üretilerek yakıt pili sistemi entegrasyonu yapılmıştır (**Şekil 3**). 5 kW yakıt pili ile gerçekleştirilen araç entegrasyonu neticesinde 80 km/saat hıza ulaşılmış ve tam depo ile 150 km yol alınmıştır.




**Şekil 3** Bor Mobil.

Yürütülen çalışmalardan elde edilen kazanımlar neticesinde, hidrojen esaslı çalışmaları da içeren, bora dayalı Enerji Sektörü ile ilgili öngörülebilir ticarileşme potansiyeli olan, rekabet avantajı sağlayabilecek ürün ve proses teknolojilerinin geliştirilmesi, geliştirilen teknolojilerin ticari olarak uygulanabilmesi için gerekli bilgi, deneyim ve sistemi oluşturulmak üzere üretici ve uygulayıcılar ile işbirliği halinde uygulama projeleri ve Ar-Ge işbirliği yapmaya odaklı MERKEZ BOREN ve TÜBİTAK arasında 13 Şubat 2013 tarihinde "**BOREN-TÜBİTAK MAM Bor ve Hidrojen Teknolojileri Yetkinlik Merkezi**" adıyla kurulmuştur.

Yetkinlik Merkezinde, TÜBİTAK MAM-BOREN işbirliğinde sürdürülen yakıt pili çalışmalarının uygulamaları kapsamında 2012 yılında "İnsansız Hava Aracı (İHA) İçin Bor Temelli Hidrojen Ve Yakıt Pili Sistemi Geliştirilmesi" ve "Elektrikli Araçlar İçin Bor Temelli Yakıt Pilli Menzil Arttırıcı" başlıklı projeler başlatılmıştır.

**İnsansız Hava Aracı (İHA) İçin Bor Temelli Hidrojen Ve Yakıt Pili Sistemi Geliştirilmesi**

Bu proje, işbirliği protokolü kapsamında sunulan ilk projedir ve sodyum borhidrürden üretilen hidrojenin PEM tipi yakıt pilinde kullanılarak İHA uygulaması için gerekli 220 W gücün sağlanmasını hedeflenmiştir. İHA'ların başlıca; keşif, gözetleme, hedef tespit/izleme, harp sahası hasar tespiti, elektronik harp, fiziksel saldırı ve tahrip, mayın tespit ve imha, yangın tespiti ve izleme, atmosferik gözlem, arama/kurtarma ve sivil güvenlik, tarımsal ilaçlama, bilimsel araştırmalar gibi çok sayıda kullanım alanları bulunmaktadır. Proje kapsamında; İHA üzerinde sodyum borhidrürden hidrojen üretim sisteminin (HÜS) ve uygun yakıt pilinin (YP) tasarlanması, geliştirilmesi ve üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yerli Tmekatronik firmasına; karbon fiberden, 2,5 m kanat genişliğine, 60 x 15 x 15 cm gövde ebatlarına, otomatik rota takibine, 20 km haberleşme menziline, 40 km/h seyir hızına, 2000 m irtifa özelliklerine sahip İHA ürettirilmiştir. İHA nın nın kalkış anındaki maksimum toplam ağırlığı 8 kg dır. Yerli üretilen İHA batarya ile 3 saat uçabilirken geliştirilen HÜS ve YP sistemi ile 4-5 saat uçabilmektedir. İHA da kullanılan borlu yakıt miktarının arttırılması ile uçuş suresi bataryalı İHA ya göre daha da artacak ve avantajlı hale gelecektir. Yer ve uçuş testleri devam etmektedir.



**Şekil 4** Prototip İHA.

**Elektrikli Araçlar İçin Bor Temelli Yakıt Pilli Menzil Arttırıcı**

Bu proje, işbirliği protokolü kapsamında sunulan ikinci projedir ve sodyum borhidrür (SBH)'den üretilen hidrojenin polimer elektrolit membranlı (PEM) tipi yakıt pilinde kullanılmasının amaçlandığı proje çıktısının, elektrikli araçlar için pazar durumunun artırılmasında önemli bir katkı sağlayacağı beklenmektedir. Projenin amacı SBH'den hidrojen üretimi için katalizör/sistem geliştirilmesi, SBH'den üretilen hidrojenin kullanıldığı

özgün YP bileşenleri, modül ve sistemi geliştirilmesi, HÜS ve YP sistemlerinin SUV tipi araç entegrasyonu ve araç testlerinin yapılmasıdır. Elektrikli aracın yaklaşık 400-450 km menzili tek bir şarjla SBH'ün kullanıldığı YP yardımıyla tamamlayabilmesi temel hedeftir.

Projede, HÜS, YP ve elektrikli araç birlikte geliştirilecektir. Hidrojen üretim sisteminde yeni özgün katalizör ile ilk denemeler yapılmış ve yeterli miktarda hidrojen olarak üretilmiştir. Daha sonra HÜS ve YP sistemi aracın kontrol algoritmasına entegre edilerek yerli yazılım son şeklini alacaktır. Proje kapsamında; DMA firmasının ürettiği 300 km menzile sahip elektrikli aracın sodyum borhidrür temelli yakıt pili sistemi ile menzili, 150 km daha artırılacak ve toplam araç menzili 450 km olacaktır **(Şekil 5)**.



**Şekil 5** Prototip Araç.

**TEŞEKKÜR**

Yetkinlik Merkezi kapsamında yürütülen 2013.Y0417 ve 2013.Y0418 No'lu projeler için Ulusal Bor Enstitüsü (BOREN)'e teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR:**

[1] Barbir, F. "PEM Fuel Cells: Theory and Practice" Elsevier Academic Press, 2005.

[2] Butler, J. "*Fuel Cell Today"* 2010, 1-15.

[3] Mehta, V., Cooper, J. C. *J. "Power Sources"* 2003, *114*: 32-53.

[4] Carette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U. "*Fuel Cells"* 2001, *1*: 5-39.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# İNSANSIZ HAVA ARACI İÇİN BOR TEMELLİ HİDROJEN VE YAKIT PİLİ SİSTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

*Emin Okumuş[1,*], Osman Okur[1], Betül Erdör Türk[1], Ekrem Çengelci[1], Murat Kılıç[1], Çiğdem Karadağ[1],Metin Çavdar[1], Anılcan Türkmen[1],Aydın Canbaşa[1], M. Suha Yazıcı[1],Fatma Gül Boyacı San[1]*

[1] TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü,

41470 Gebze/KOCAELİ

*emin.okumus@tubitak.gov.tr

**ÖZET:** Bu uygulamalı araştırma projesinde, hidrojen üretim sistemi (HÜS), yakıt pili (YP) ve insansız hava aracı (İHA) birlikte geliştirilmiştir. Geliştirilen HÜS yeni özgün katalizör ile sodyum borhidrürden ($NaBH_4$) 5.5 L/dak hidrojen üretip yakıt piline beslemekte, 24.5 V DC voltaj ve 8.9 A akım (üretmektedir. HUS sistem olarak yakıt besleme, reaktör, soğutma, ayırma tankı, saflaştırma ve akış kontrol birimlerini içermektedir. Bütün prosesler otomatik kontrol edilip istenen akışı sağlayacak şekilde 550 gram ağırlık ile İHA ya yerleştirilecek şekilde paketlenmiştir. Hava soğutmalı kendinden nemlendirmeli yakıt pili sistemi ise geliştirilen bipolar plakalar ve membran elektrot üniteleri (MEÜ) ile birleştirilerek (1,6 kg) 220 W güç verecek şekilde üretilmiştir. Bütün sistemler elektronik olarak kontrol edilecek şekle getirilmiş ve İHA ya yaklaşık 4 saat uçuş süresi sağlayacak $NaBH_4$ yakıt ile birlikte entegre edilmiştir. Uçuş testleri devam etmektedir.

**Anahtar Kelimler**: PEM yakıt pili, Sodyum borhidrür, İnsansız Hava Aracı (İHA)

## GİRİŞ

Askeri, sivil ve bilimsel alanlarda birçok kullanım alanına sahip olan İnsansız Hava Araçlarında (İHA), yapılabilecek en önemli gelişme seyir halinde havada uzun süre kalmasının sağlanmasıdır. Mevcut bataryaların düşük güç yoğunluğu (200 Wsaat/kg) nedeni ile daha yüksek güç yoğunluğu verecek sistemler giderek dikkat çekmektedir. Bunlardan biri olan yakıt pilleri de önemli bir alternatif olarak gözükmektedir.

Yakıt pilleri, hidrojenin oksijen ya da hava ile elektrokimyasal tepkimesi sonucunda elektrik enerjisi veren sistemlerdir. Yakıt pillerinin karşılaştığı en önemli başlıca sorunlardan biri hidrojenin depolanması ve dağıtımıdır. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrürler şeklinde de depolanabilir. Hidrojen kaynağı olarak sodyum borhidrürün kullanılması ile hidrojen depolamanın tüm risk ve zorlukları ortadan kaldırmaktadır. Yanıcı veya patlayıcı olmayan, reaktörde birikmesi durumunda dahi bir patlama riski oluşturmayan $NaBH_4$ çözeltisinin uygun bir katalizör varlığında hidrolizi sonucunda $H_2$ gazı elde edilmektedir. Elde edilen hidrojenin yakıt pili modülüne beslenmesi ile yakıt pili güç sistemi oluşmaktadır.

Ülkemizin önemli bir kaynağı olan borun yaygın kullanımını arttıracağı için yakıt pili teknolojisinde sodyum borhidrürün kullanımı stratejik bir öneme sahiptir. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü 2004 yılından bu yana BOREN tarafından desteklenen **"**Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili Üretimi ve Entegrasyonu", "Sabit Uygulamalar İçin Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili Sistemi Geliştirilmesi" ve "Sodyum Borhidrür Yakıt Pilli Araç" isimli projeler başarı ile tamamlamıştır. Bu projeler kapsamında Enerji Enstitüsü bünyesinde önemli bir altyapı ve bilgi birikimi oluşturulmuştur.

İHA'lar son dönemlerde birçok alanda kullanıma sahip olduğu için (askeri, sivil, bilimsel) oldukça önem kazanmakta ve geliştirilmesi yönünde çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Özellikle askeri alanda, vazifenin kritik ve tehdidin yoğun olduğu görev bölgelerinde, insanlı sistemlere göre İHA'lar çok büyük avantajlara sahiptir. İHA'lar, tek kullanımlık veya tekrar kullanılabilir nitelikte olabilir. İHA'ların yaygınlaşmasındaki en önemli neden uçaklara nazaran hem üretim hem de işletme maliyetinin çok daha ucuz olmasıdır. Ayrıca riskli görevlerde yetişmiş mürettebat kaybını sıfıra indirmektedir. İHA'ların otonom ya da bir yer istasyonu aracılığıyla kontrol edilebiliyor olması insanlı uçaklara göre bazı avantajlar sağlamaktadır. İHA'lar:

* pilotun oturması için gerekli yaşamsal sistemler ve kokpit için gerekli yer ve mürettebatın getirdiği ağırlık yükü gibi maliyet kalemlerinin olmaması,
* insanlı uçakların manevra ve operasyon kabiliyetinin insan kabiliyetleriyle sınırlanması ve (yorgunluk/çalışma saati, G kuvveti vb.)

* İHA'ların düşman tarafından vurulabilme ya da fark edilebilme olasılığının düşük olması

gibi avantajları ile özellikle tercih edilmektedir. Ayrıca İHA'lardaki kayıp maliyetinin düşük olması yine onları çekici hale getirmektedir. İHA'lar tarihte bir çok kez düşman hava savunma unsurlarını oyalamak amacıyla hedef şaşırtıcı olarak kullanılmıştır. İHA'ların uzaktan algılama amacıyla üretilenlerinde elektromagnetik tayf algılayıcıları, biyolojik ve kimyasal sensörler bulunmaktadır. Biyolojik algılayıcılar havada bulunan çeşitli mikroorganizma ve biyolojik etkileri araştırmaya yaramaktadır. Kimyasal algılayıcılar ise havada bulunan elementleri inceleyebilmektedir.

İHA'ların maliyeti sahip oldukları özelliklere göre birkaç bin dolardan milyon dolarlar seviyesine kadar değişmektedir. Ülkemizde de bu tür alanda araştırmalara ihtiyaç vardır. Çoğu insansız hava aracında diğer güç kaynaklarının düşük verimi nedeniyle lityum bazlı bataryalar kullanılmaktadır. Ancak batarya, mini insansız hava araçları için 60-90 dakika gibi kısa bir seyir süresi sağlayabilmektedir. Lityum tabanlı bataryaların enerji yoğunluğunun 200 Wsaat/kg mertebelerinde olduğu dikkate alındığında enerji yoğunluğu daha yüksek güç sistemlerin gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Yakıt pilli, bataryalara alternatif önemli teknolojilerden biridir. Yakıt pilleri miliwatt (mW) mertebelerinden megawatt (MW) mertebelerine kadar güç üretimi mümkün olan, hareketli parça içermeyen, sessiz, güvenli ve ısıl izi olmayan sistemlerdir. Ancak yakıt olarak hidrojenin gerekmesi yakıt pilli insansız hava araçlarının en büyük problemlerinden birisi olarak gözükmektedir.

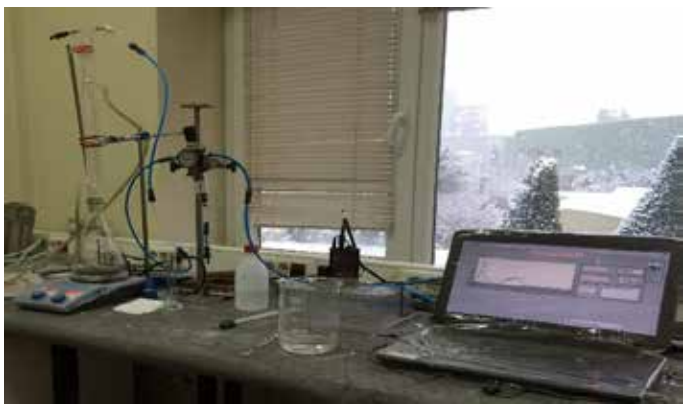
Özellikle PEM yakıt pilli İHA' ların borlu hidrojen üretim sistemleriyle desteklenmesi ile uçuş sürelerinin daha fazla artması beklenmektedir. Böylece ülkemizin zengin bor yataklarının değerlendirilmesi mümkün olacak ve rekabetçi bir alanda ekonomik gücüne önemli bir girdi sağlayacaktır. Dolayısıyla İHA araştırmalarının sonuçları hızlı bir şekilde seri üretime geçirildiği takdirde ülkemiz de böyle büyük bir pazar alanına girmiş olacaktır.

Bu projede de dünyadaki çalışmalara benzer şekilde, yerli bir İHA üzerinde sodyum borhidrürden hidrojen üretim sisteminin tasarımı, geliştirilmesi ve üretimi, üretilen hidrojenin kullanımına uygun yerli 220 W güç üretebilecek yakıt pilinin ve alt sistemlerinin tasarlanması, geliştirilmesi ve üretimi amaçlanmıştır. Projenin son aşamasında ise, imalatı yapılan güç sisteminin tüm alt sistemleriyle birlikte yerli İHA'ya entegrasyonu ve uçuş testlerinin yapılarak uçuş süresinin arttırılması hedeflenmiştir.

**SONUÇLAR VE TARTIŞMA**

Sodyum borhidrürden kontrollü bir biçimde hidrojen üretimi organik veya anorganik asitler [1-3] ya da Ru, Co, Ni, Pt [4-6] gibi metallerin katalizör olarak kullanılması ile gerçekleşebilir. Bu konuda literatürde yapılan çalışmalar incelenmiş ve İHA sistemi için hem asit katalizörlüğünde hem de destekli katalizörler ile hidrojen üretim prosesleri üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ilk sonuçlar yayınlanmıştır [7,8].

Üretilen katalizörlerin testleri öncelikle **Şekil 1**'de görülen kesikli sistemde, daha sonra sürekli sistemde yapılmıştır.



**Şekil 1** Hidrojen üretim deneylerinde kullanılan kesikli reaktör sistemi.

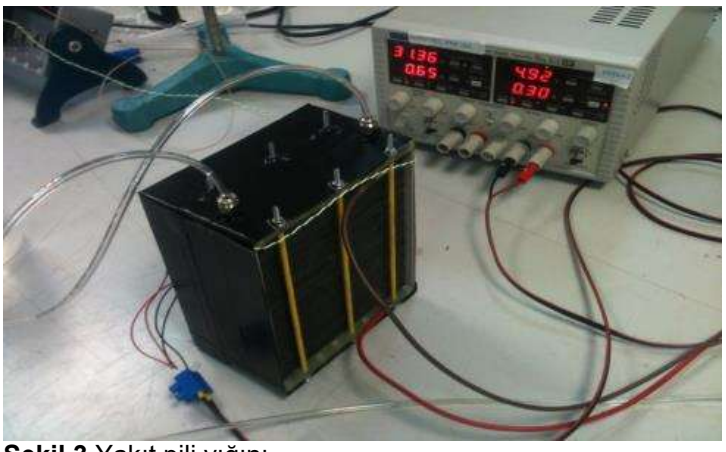
Laboratuvar koşullarında üretimi yapılan katalizörün, yüksek hidrojen üretimi sağlaması ve 10'un üzerinde kullanım sonrasında dahi aktivitesini kaybetmemesi ve dağılmaması nedeni ile çok miktarda üretimi yapılmış ve HÜS sisteminde kullanılmıştır. Yapılan testlerde, yaklaşık 5.5 L/dak hidrojen üretimi 2 saat boyunca sabit akışla elde edilmiştir. Hidrojen üretim sisteminin fotoğrafları **Şekil 2a** ve **Şekil 2b**'de gösterilmiştir.



**Şekil 2** Sabit hızla hidrojen üretimi (a), Hidrojen üretim sistemi ve kontrol ekranı (b).

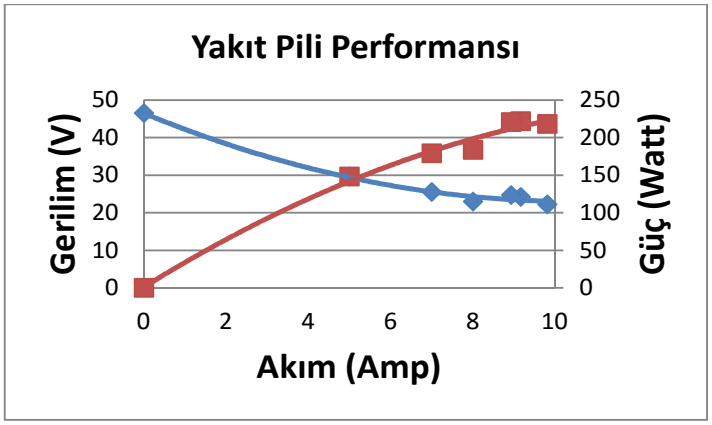
Yakıt pilleri farklı bileşenlerin bir araya getirilmesi ile oluşturulan elektrokimyasal güç üretim sistemleridir. temel bileşenleridir.

Her bir bileşenin üretimi yapıldıktan sonra yakıt pili bileşenlerinde katot-anot gaz akış plakaları, soğutma plakaları, akım toplama plakaları ve membran elektrot ünitesi (MEÜ: anot-katot gaz difüzyon tabakası (GDT), katalizör (karbon/platin), membran) entegre edilerek yakıt pili yığını oluşturulmuştur (**Şekil 3**).



**Şekil 3** Yakıt pili yığını.

Hazırlanan yakıt pilinin performansı ölçülmüş ve **Şekil 4**'de gösterilmiştir. Üretilmiş olan İHA için seyir halinde elektrik motorunun çektiği akım değeri yaklaşık 8-10 A arasındadır. Bu akımlar için üretilen gerilim 22-25 VDC ve güç ise 200-220 W arasındadır. Bu verilen hazırlanmış olan yakıt pilinin özel olarak üretilen İHA için yeterli olduğunu göstermektedir.

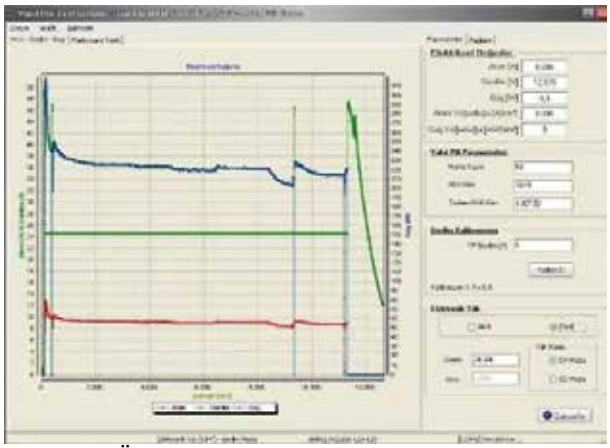



**Şekil 4** Yakıt pili performans verileri.

Proje kapsamında geliştirilen HÜS ve YP sistemi birlikte entegre edilerek laboratuvar (**Şekil 5**) ortamında 186 dakika (3.1 saat) boyunca çalıştırılmıştır. Yakıt pilinden alınan performans sonuçları bilgisayara kayıt edilmiş ve **Şekil 6**'de gösterilmiştir.



**Şekil 5** Lab. ortamında HÜS ve YP sisteminin birlikte çalıştırılması.



**Şekil 6** HÜS ve YP'nin birlikte çalıştırılması sonucu 186 dakika boyunca elde edilen yakıt pili performansı.

Proje kapsamında kullanılacak IHA Tmekatronik firmasından hizmet alımı yolu ile İHA temin edilmiştir (**Şekil 7**). Kompozit İHA üretiminin aşamaları sırasıyla aşağıdaki gibi listelenebilir:

- Kanat kalıplarının 3 eksen CNC frezeyle üretimi
- Kanat kalıplarının yüzeyinin ince zımparayla pürüzsüzleştirilmesi ve verniklenmesi
- Gövde kalıplarının üretimi
- Kanat cidarlarının vakum torbalama yöntemiyle üretimi
- Gövde cidarlarının vakum torbalama yöntemiyle üretimi
- Kanat-gövde bağlantı parçalarının vakum torbalama yöntemiyle üretimi
- Kanat cidarlarının içlerine karbon boru spar eklenerek birleştirilmesi

- Kanat hücum kenarı ve bağlantı parçalarının eklenmesi
- Gövde cidarlarının karbon kumaşla dikilerek birleştirilmesi
- Kuyruk borusu bağlantısı, kaburgalar, motor-iniş takımı bağlantı plakaları, üst kaplamalar ve iniş takımı ayaklarının gövdeye eklenmesi
- Kuyruk dikey ve yatay stabilizörlerinin kuyruk borusunda birleştirilmesi
- Bağlantı vida deliklerinin açılması ve diş açma/alıştırma işlemleri
- Servoların yerleştirilmesi ve pushrod-servo kolu setlerinin hazırlanması
- İniş tekerleklerinin gövdeye eklenmesi
- Kanat ve gövdenin montajı



**Şekil 7** Proje kapsamında geliştirilen İHA.

Proje kapsamında geliştirilen HÜS ve YP sistemi de aynı İHA nın gövdesi içerisine entegre edilmiştir (Şekil 8). Bu entegrasyon yapıldıktan sonra önce yer seyir testleri ve sonra da uçuş testleri yapılmıştır. 1.5 litre $NaBH_4$ yakıt ile yaklaşık 4 saat işletilmiş olan bu güç sistemi, yakıt pili ve IHA da yapılacak iyileştirmeler ile hem uçuş süresi hem de faydalı yük miktarı artırımı için optimizasyona açıktır. Yakıt miktarının 2 katına çıkarılması sistem enerji yoğunluğunu 200 Wh/kg seviyelerinden 375 Wh/kg seviyelerine çıkararak bataryalardan elde edilemeyecek bir performans sağlanmaktadır. Proje süresi bitmiş olmakla birlikte, optimize edilmiş bir entegre sistem için uçuş denemeleri ve iyileştirmeler hala devam etmektedir.



**Şekil 8** Üretilen HÜS ve YP nin prototip İHA gövdesine yerleştirilmiş hali.

**SONUÇ**

Geliştirilen HÜS yeni özgün katalizör ile sodyum borhidrürden ($NaBH_4$) 5.5 L/dk hidrojen üretip yakıt piline beslenerek 24.5 V DC voltaj ve 8.9 A akım üretilmiştir. HUS sistem olarak yakıt besleme, reaktör, soğutma, ayırma tankı, saflaştırma ve akış kontrol birimlerini içermektedir. Bütün prosesler otomatik kontrol edilip istenen akışı sağlayacak şekilde 550 gram ağırlık ile paketlenmiştir. Hava soğutmalı kendinden nemlendirmeli yakıt pili sistemi, geliştirilen bipolar plakalar ve membran elektrot üniteleri (MEÜ) ile birleştirilerek (1,6 kg) 220 W güç verecek şekilde üretilmiştir Bütün sistemler otomatik hale getirilmiş ve

yaklaşık 4 saat uçuş süresi sağlayacak $NaBH_4$ yakıt ile birlikte güç kaynağı olarak İHA ya entegre edilmiştir. Uçuş testleri devam etmektedir.

**TEŞEKKÜR**

BOREN-TÜBİTAK MAM Bor ve Hidrojen Teknolojileri Yetkinlik Merkezi kapsamında yürütülen 2013.Y0418 nolu proje desteği için Ulusal Bor Enstitüsü (BOREN)'e teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR**

[1] Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Gilbreath, J.R, Hoekstra, H.R, Hyde, E.K. "Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen" *J.Am.Chem.Soc.* 1953, 75, 215-219.

[2] Kim, H.J., Shin, K-J., Kim, H.-J, Han, M.K., Kim, H., Shul, Y-G., Jung, K.T. "Hydrogen generation from aqueous acid-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride" *Int. J.Hydrogen Energy* 2010, 35, 12239-12245.

[3] Retnamma, R., Novais, A.Q., Rangel C.M. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 9772-9790, 2011.

[4] Ozkar S., Zahmakıran M., Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst, Journal of Alloys and Compounds 404–406 (2005) 728–73.

[5] Simagina, VI, Ozerova, AM, Komova, OV, Odegova, GV, Kellerman, DG, Fursenko, RV, Odintsov, ES, Netskina, OV. "Cobalt boride catalysts for small-scale energy application". Catalysis Today 2015, 242, 221-229.

[6] Patel, N., Miotello, A. "Progress in Co-B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals" Int. J. Hydrogen Energy 2015, 40, 1429-1464.

[7] Karadag,C , Okur O., Turk B. E., San F. B., Kılıc M., Okumus E., Yazici M.S., , Italy "New catalyst and process development for controllable hydrogen release from sodium borohydride" EmHyTec 2014, Italy

[8] Erdör Türk Betül, Okur Osman, Karadağ Çiğdem, Boyacı San Fatma Gül, Kılıç Murat, Yazıcı Süha, Okumuş, Emin "Yakıt Pilli İnsansız Hava Araçları İçin Sodyum Borhidrür Tabanlı Hidrojen Üretim Sistemi Geliştirilmesi Ve Kontrol Parametrelerinin Belirlenmesi" HİTEK 2014, İstanbul

# YÜKSEK SICAKLIK PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT PİLLERİ İÇİN POLİBENZİMİDAZOL ESASLI MEMBRAN ELEKTROT ATAÇLARININ GELİŞTİRİLMESİ

*Yılser Devrim[1*], Kübra Pehlivanoğlu[2], Hüseyin Devrim[2], İnci Eroğlu[3]*
[1] Atılım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 06836 Ankara
[2] Teksis İleri Teknolojiler Kimya İmalat Ltd. Şti., ODTÜ Teknokent, 06800 Ankara
[3] Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühensiliği Bölümü, Ankara
*yilser@gmail.com; yilser.devrim@atilim.edu.tr

**ÖZET**: Sunulan çalışma kapsamında polibenzimidazol membranlı yüksek sıcaklık PEM (YS-PEM) yakıt pilleri için ultrasonik kaplama yöntemi ile farklı bileşimlerde gaz difüzyon elektrotlar (GDE) geliştirilmiştir. Çalışmada ilk olarak YS-PEM yakıt pillerinde kullanılması için farklı molekül ağırlıklarında poli(2,2'-m(fenilen)-5,5''bibenzimidazol polimeri sentezlenmiştir. Çalışmada sentezlenen PBI polimerinden döküm yöntemi kullanılarak membranlar hazırlanmış ve proton iletkenliği sağlanması için fosforik asit ile yüklenmiştir. Hazırlanan membranlar TGA, XRD, SEM, EDS analizleri ve proton iletkenlik ölçümleri, asit yükleme derecesi ve tekli yakıt pili performansları ile karakterize edilmiştir. Çalışma kapsamında karbon kağıt gaz difüzyon tabakası (GDL) katalizörler ultrasonik kaplama yöntemi ile kaplanarak gaz difüzyon elektrotlar (GDE) hazırlanmıştır. Çalışmada GDE hazırlanmasında Pt/C ticari katalizör kullanılmış ve YS-PEM yakıt pili çalışmaları için elektrotlar 5 tabakalı olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotların YS-PEM yakıt pili performanları hidrojen ve hava gazları kullanılarak PEM yakıt pili test istasyonu kullanılarak 165$^{o}$C'de belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** PEM yakıt pilleri, Polibenzimidazol Membran, Membran Elektrot Atacı.

## 1. GİRİŞ

Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pilleri yüksek verimliliğe sahip, temiz ve çevreye zarar vermeyen enerji dönüşüm teknolojileridir. Yakıt pilleri elektrokimyasal araçlar olup, içinde meydana gelen kimyasal reaksiyonun enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirir. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi, düşük emisyonları ve sessiz çalışmaları nedeniyle yakıt pillerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Yakıt pilleri içerisinde Proton değişim membran (PEM) yakıt pilleri pek çok uygulama alanı olması ve modüler yapıları nedeniyle üzerinde en fazla çalışma yapılan yakıt pili türüdür. Yüksek sıcalıklarda çalışma PEM yakıt pilleri için CO toleransını arttırma ve oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiğini hızlandırma açısından yararlıdır [1, 2].

PEM yakıt pillerinde sıcaklığın 100$^{o}$C üzerine çıkarılması CO toleransında artma, yüksek elektrot kinetiği, kolay ısı ve su kontrolü gibi avantajlar da sağlamaktadır. Fosforik asit yüklenmiş polibenzimidazol (PBI), PEM yakıt pillerinde kullanılan, yüksek sıcaklığa dayanıklı membranlar arasında en başarılı olanlardan bir tanesidir. PBI polimeri yüksek mekanik, termal ve oksidatif dayanıklılığa sahiptir. PBI temelli membranlara fosforik asit yüklenince membranların iletkenlikleri artmakta ve membran-elektrot ataçlarının (MEA) da yakıt pili performansları iyileşmektedir. PBI membranların yakıt pilllerinde kullanımlarının başlaması ile yakıt pili iÇletim sıcaklığı 200$^{o}$C'ye kadar çıkarılabilmektedir [3,4].

PEM yakıt pilinin en önemli bölümü proton geçirgenliğinin sağlandığı membran elektrot atacı (MEA) yapısıdır. MEA, iki adet anot ve katot elektrotu ve membranın birleştirilmesi ile oluşturulmaktadır. Hazırlanan MEA'in performansı kullanılan katalizör, membran ve elektrot hazırlama yöntemine bağlı olarak değişmektedir. MEA hazırlamada boyama, elektro biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, püskürtme farklı ve katalizör aktarımı gibi çeşitli yöntemler kullanılabilmektedir. Bu yöntemlere ek olarak son yıllarda ultrasonik kaplama yöntemi ile gaz difüzyon elektrotların hazırlanması ile ilgili çalışmalar başlamış ve yüksek performans elde edilmiştir. Ultrasonik kaplama yöntemi diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında, yüksek homojenlik, malzeme kaybının olmaması, tekrarlanabilirliğinin yüksek olması ve çok ince kaplamaların yapılabilmesi nedeniyle öne çıkmaktadır.

Sunulan çalışma kapsamında YS-PEM yakıt pilleri için ultrasonik kaplama yöntemi le hazırlanmış elektrotların kullanıldığı Membran Elektrot Ataçları (MEA) geliştirilmiş ve YS-PEM yakıt pili testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada karşılaştırmalı olarak elle püskürtme yöntemi ile hazırlanmış elektrotların kullanıldığı MEA'ler ile de çalışılmış ve ultrasonik kaplama ile hazırlanan elektrotlardaki performans artışı gözlenmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. PBI Membran Hazılanması

Yapılan çalışmada PBI çözelti polimerizasyonu yöntemi ile diaminobenzidin tetra hidroklorid dihidrat (DAB.4HCl.2H2O) ve isoftalik asit (IPA) monomerleri kullanılarak polifosforik asit çözücüsünde gerçekleştirilmiştir [5]. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen PBI polimeri, deiyonize su ile yıkama ve nötralleştirme işlemlerinden sonra 150$^{o}$C'de kurutulmuştur. Sentezlenen PBI membranlar, PBI polimerinden DMAc çözücüsü kullanılarak döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. PBI membranların proton iletkenliklerinin sağlanması için % 85'lik fosforik asit çözeltisi kullanılarak asit yüklemesi yapılmıştır.

### 2.2. Karakterizasyon

Hazırlanan polimer ve membranların yapısal analizleri NMR, TGA, SEM, EDS analizleri ve proton iletkenlik ölçümleri ve asit yükleme dercesinin belirlenmesi ile karakterize edilmiştir. PBI membranların ve MEA'lerin yüzey ve kesit alan morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Membranların asit yükleme dereceleri Eş. 1'e göre belirlenmiştir.

$$\text{Asit Yükleme Derecesi}(\%) = \frac{W_o - W}{W_o} \times \frac{M_w \text{ of PBI tekrarlanan birim molekül ağırlığı}}{M_w \text{ of } H_3PO_4} \quad (1)$$

Yakıt pili çalışmalarında membran performansı için önemli bir özellik olan proton iletkenlik değerleri ZIVE SP2 Electrochemical Workstation (WonATech, Korea) kullanılarak 4 problu ölçüm yöntemi ile belirlenmiştir.

Proton iletkenliği [$\sigma$, $(\Omega\ cm)^{-1}$] Eş. 2 kullanılarak belirlenmiştir.

$$\sigma = (1/R) \times (l/A) \quad (2)$$

### 2.3. MEA Hazırlanması ve YS-PEM Yakıt Pili Testleri

MEA'lar; karbon kağıt gaz difüzyon tabakaları (GDL) üzerine katalizör çözeltisinin spreylenmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. % 70 Pt/C katalizörü, PBI ve DMAc çözücüsü kullanılarak katalizör çözeltisi hazırlanmıştır.
Hazırlanan katalizör çözeltisi GDL üzerine ultrasonik kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Bu yöntemde kaplama prosesi tamamen bilgisayar kontrollü olarak yapılmış ve katalizör mürekkebi akış hızı, sprey kafası hızı, katmanlar arası bekleme süresi kontrol edilmiştir [6]. Çalışmada hazırlanan her bir elektrot 1 mg/cm$^2$ Pt içermektedir. Hazırlanan katalizör kaplı elektrotlar asit yüklemesi yapılmış PBI membran ısıl baskılama ile 150$^{o}$C ve1000 kgf'de, 5 dak. baskılanma yapılmış ve MEA'ler hazırlanmıştır. Hazırlanan MEA'lerde yakıt pili testinden önce kısa devre olup olmadığı belirlenmiştir.

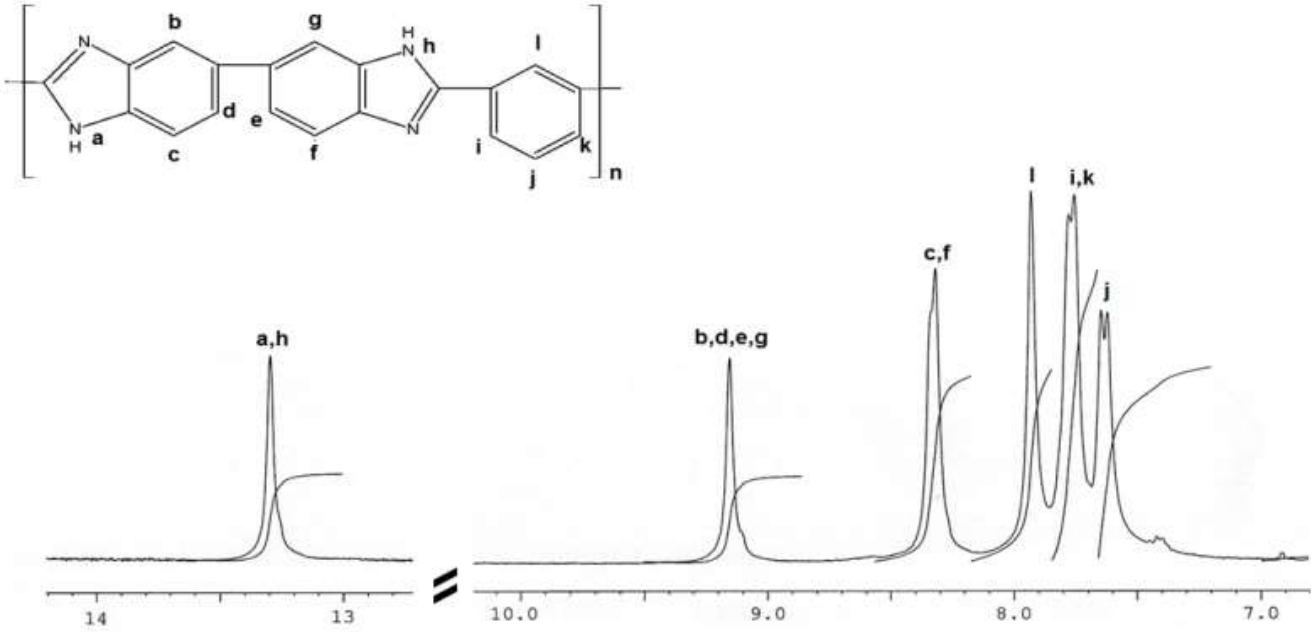
### 2.4. YS-PEM Yakıt Pili Testleri

5 cm$^2$ aktif alana sahip MEA'lar YS-PEM yakıt pili test sistemi kullanılarak test edilmiştir. Deneylerde özel olarak yüksek sıcaklık çalışmaları için geliştirilen serpentin akış kanallı bir test hücresi kullanılmıştır. Kuru hidrojen (1.5 stokiometri) ve hava (2.5 stokiometri) gazları sırasıyla anot ve katota beslenmiştir. Sistemde yakıt pilinin üreteceği güç bir elektronik yük ile ayarlanabilmektedir ve elde edilen akım ve gerilim değerleri elektronik yük ile bilgisayara aktarılmaktadır.

## 3. SONUÇLAR

### 3.1. Yapısal Analizler

Sentezlenen PBI polimerinin yapısının belirlenmesinde ise H-NMR yöntemi kullanılmıştır. Şekil 1'de sentezlenen PBI polimerinin H-NMR analiz sonucu verilmiştir. PBI polimerinin H-NMR spektrumunda 6-14 ppm aralığı incelendiğinde, PBI polimerine ait protonların kimyasal kaymaları belirlenmiş ve özellikle 13.3 ppm'de belirlenen N-H grubuna ait kimyasal kayma PBI polimerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. 7-10 ppm aralığında ise PBI yapısındaki aromatik bölgeye ait pikler belirlenmiştir.




**Şekil 1** PBI polimeri NMR spektrumu.

Çalışmada farklı molekül ağırlıklarında polimerler hazırlanmıştır. Tablo 1'de çalışma kaspamında hazırlanan PBI polimerlerinin molekül ağırlıkları sentez koşulları verilmiştir. Membran hazırlanırken 20000>polimer molekül ağırlığı olduğu durumda membranda deformasyon gözlenmesi, 80000<polimer molekül ağırlığı olduğu durumda ise polimerin çözünmesinde zorluklar ile karşılaşıldığından YS-PEM çalışmalarına en uygun molekül ağırlığı aralığı 20000<polimer molekül ağırlığı <80000 olarak belirlenmiştir.

**Tablo 1** PBI polimeri sentez koşulları ve molekül ağırlıkları.

| Sentez | Reaksiyon sıcaklığı (°C) | Reaksiyon süresi (saat) | Intrinsic Viscosity (dl/g) | Molekül Ağırlığı |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 200 | 24 | 1.92 | 111000 |
| 2 | 200 | 18 | 1.48 | 82000 |
| 3* | 185 | 24 | 0.81 | 45000 |
| 4 | 185 | 18 | 0.46 | 19000 |

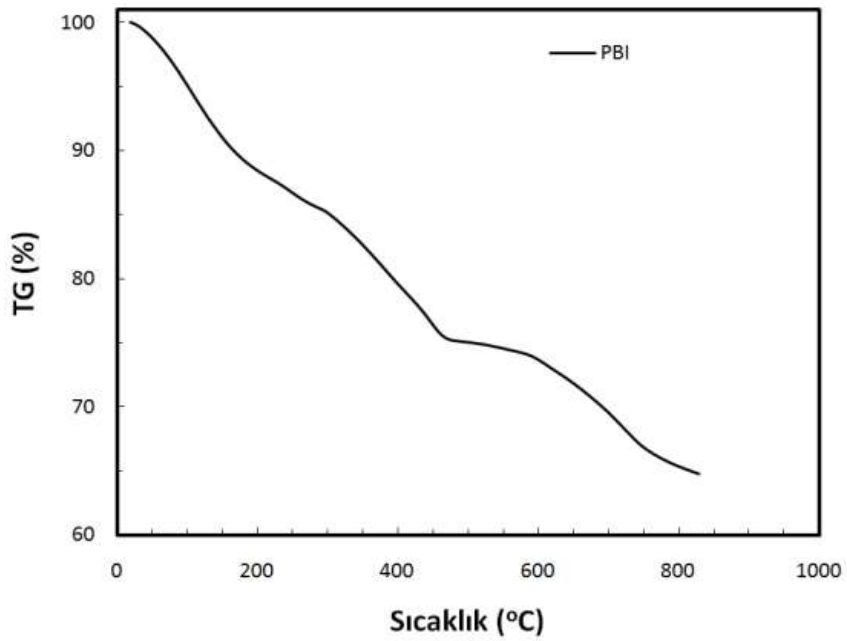
*YS-PEM yakıt pili çalışmalarında kullanılan PBI polimeri

**Tablo 2** PBI membran asit yükleme derecesi ve proton iletenlik değerleri.

| Membran | Asit Yükleme Derecesi* | Proton iletkenliği ($Scm^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 140°C | 165°C | 180°C |
| PBI | 11 | 0.0195 | 0.0249 | 0.0307 |

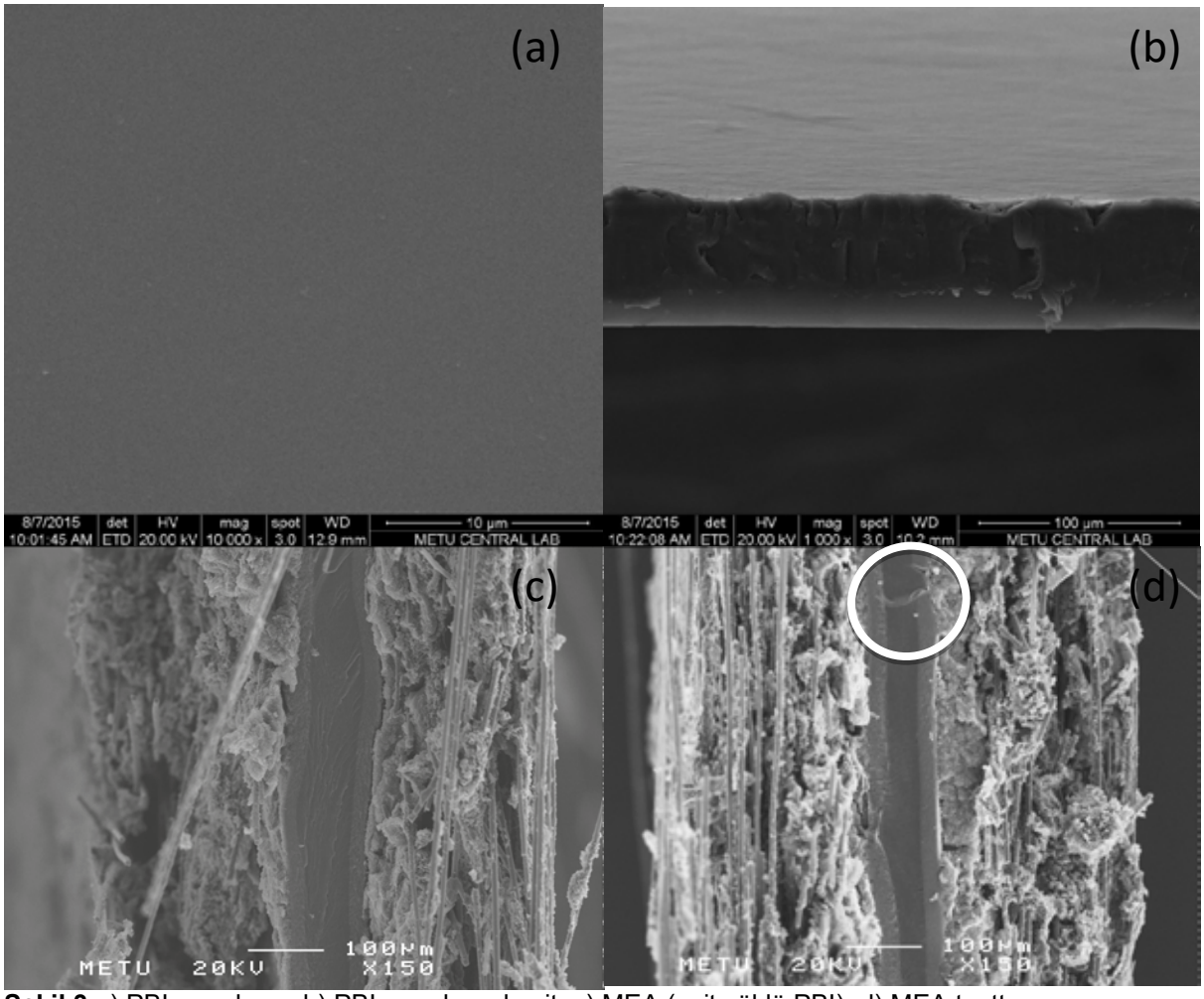
*Molecules of $H_3PO_4$/repeating unit of PBI

Sentezlenen polimerlerin ısıl kararlılıkları TGA ile belirlenmiştir. Şekil 2'de verilen TGA eğrisinde ~150 °C'de ilk ağırlık kaybı saptanmıştır ve bu kaybın yapıda bulunan absorplanana sudan kaynaklandığı belirlenmiştir. 150-600°C sıcaklık aralığında PBI yapısının kararlılığından dolayı herhangi çok fazla ağırlık kaybı meydana gelmemektedir. Yapılan ısıl analizler hazırlanan membranların YS-PEM yakıt pili çalışmaları için uygun ısısal özellikte olduğunu belirlemiştir.




**Şekil 2** PBI membran TGA analizi.

Asit yüklenmiş PBI membran proton iletkenlik ölçümleri 140°C, 165°C ve c nemsiz koşulda gerçekleştirilmiştir. Beklenildiği gibi sıcaklığın artmasıyla proton iletkenliklerinde artış gözlenmiştir. Maksimum proton iletkenliği 0.0307 S/cm olarak 180°C'de elde edilmiştir.

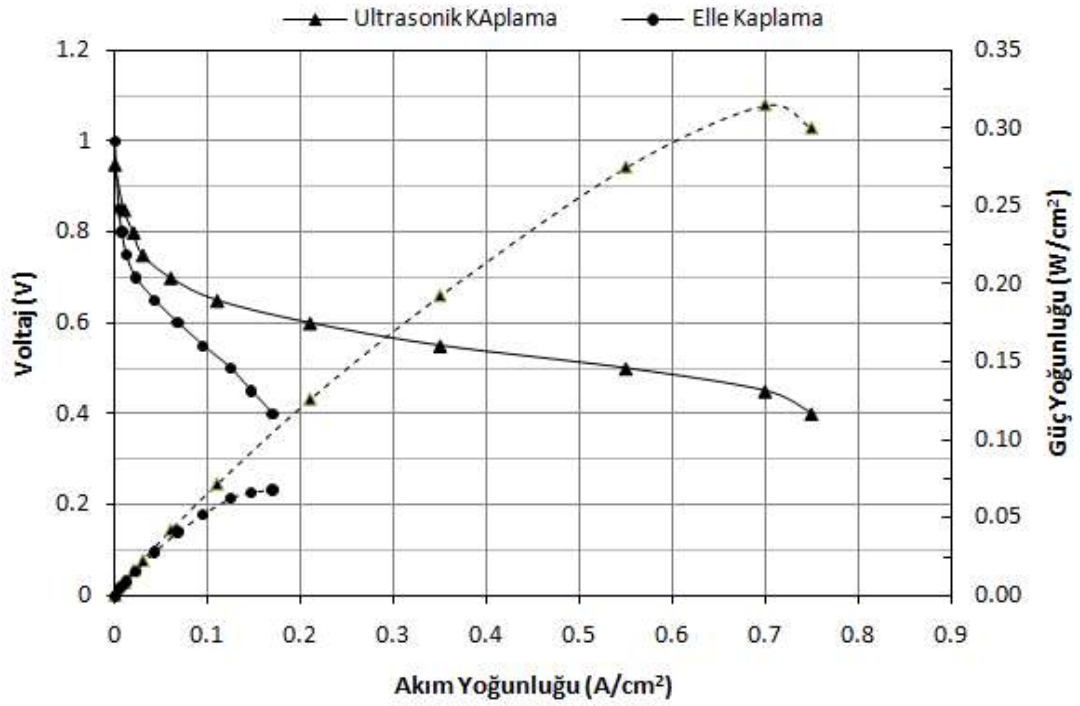



**Şekil 3** a) PBI membran, b) PBI membran kesit, c) MEA (asit yüklü PBI), d) MEA testten sonra.

Şekil 3'de (a) ve (b), (c) ve (d) de sırasıyla asit yüklenmemiş PBI, PBI kesit, yakıt pili testi öncesi MEA kesiti ve sonrasında MEA kesiti gösterilmiştir. Şekil 3 (c)'de YS-PEM yakıt pili denemesi sonrasında sırasıyla katalizör tabakası ve membran yüzeyinde oluşan deformasyonlar görülmektedir.

**3.2. YS-PEM yakıt pili Testi**

Hazırlanan PBI bazlı MEA'lerin YS-PEM yakıt pili testleri 165°C'de nemsiz hidrojen ve hava kullanılarak yapılmıştır. Yapılan denemelerde ultrasonik kaplama ile hazırlanmış MEA'lerin daha yüksek performans gösterdikleri belirlenmiştir. Şekil 4'de ultasonik kaplama ve elle kaplama sunucunda hazırlanan MEA'lerin karşılaştırmalı olarak performans eğrileri gösterilmiştir. Ultrasonik kaplama ile hazırlanan MEA'ler daha yüksek performans göstermektedir. Ultrasonik kaplama sonucunda 0.95 V açık devre voltajı (OCV) elde edilmiştir. Elle kaplamada bu değer 0.93 olarak belirlenmiştir. 0.6 V hücre çalışma voltajında ultrasonik ve elle kaplama yöntemleri için sırasıyla 0.2 A/cm$^2$ ve 0.05 A/cm$^2$ akım yoğunlukları elde edilmiştir. Tekli hücrede ultrasonik kaplama ile hazırlanana MEA'lerde 0.32 W güç elde edilmiştir. Çalışma sonucunda ultrasonik kaplama ile hazırlanan MEA'lerin daha yüksek performans gösterdikleri belirlenmiştir.




**Şekil 4** YS-PEM yakıt pili performans eğrileri.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından1001 projeleri kapsamında 214M301 nolu Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir. Yazarlar desteklerinden dolayı Teksis İleri Teknolojiler Kimya İmalat Ltd. Şti'ye (Eureka Proje: 9130085) teşekkür ederler.

**SEMBOLLER**

| | |
|---|---|
| A | Membran kesit alanı (cm$^2$). |
| *l* | İki elektrot arasındaki mesafe (m) |
| $M_w$ | PBI molekül ağırlığı |
| R | Membran direnci ($\Omega$) |
| W | Membran ağırlığı (g) |
| $W_o$ | Membran başlangıç ağırlığı (g |

**KAYNAKLAR**

[1]. Li Q., Jensen J.O., Savinell R.F., Bjerrum N.J. "High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells" Progress in Polymer Science, 2009, 34: 449.

[2]. Barbir F. "PEM Fuel Cells: Theory and Practice", London,Elsevier Academic Press, 2005.

[3]. Li Q., Hjuler H.A., Bjerrum N.J. “Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: physiochemical characterization and fuel cell applications” J. Appl Electrochem. 2001, 31: 773-79.

[4]. Zeis R., Beilstein J. “Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells” Nanotechnol. 2015, 6: 68–83.

[5]. Ergun D., Devrim Y., Bac N., Eroglu I. “Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membrane for High Temperature PEM Fuel Cell”. J Appl Polym, 2012, 124: 267-77.

[6]. Devrim Y. “Preparation and testing of Nafion/titanium dioxide nanocomposite membrane electrode assembly by ultrasonic coating technique” J Appl Polym Sci., 2014, 131: 40541- 550.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# YÜKSEK SICAKLIK PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT PİLLERİ İÇİN POLİBENZİMİDAZOL BAZLI KOMPOZİT MEMBRANLARIN SENTEZLENMESİ VE YAKIT PİLİ PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

*Yağmur Özdemir[1], Nurhan Üregen[2], Yilser Devrim[2,*]*
1Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilim ve Teknolojisi, Ankara
2Atılım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Ankara
*yilser@gmail.com;yilser@atilim.edu.tr

**ÖZET:** Proton Değişim Membran (PEM) Yakıt Pillerinde en fazla kullanılan membran türü iletkenliği nem içeriğine bağlı olan perflorosulfonik asit bazlı membranlardır. Ancak uzun süreli kullanımlarda, yakıt pili ortamında elektrotlardaki katalizörün CO zehirlenmesini önlemek ve verimi arttırmak için yüksek çalışma sıcaklıkları gerekmektedir. Yüksek çalışma sıcaklıklarında membranındaki nem kaybı nedeniyle membranların iletkenliği azalmakta ve verim düşmektedir. Yüksek sıcaklık PEM yakıt pili uygulamalarında en fazla kullanılan membranlar polibenzimidazol (PBI) membranlardır. PBI membranlar fosforik asit ile yüklendiklerinde proton iletkenlikleri artmakta ve nemsiz ortamda çalışabilmektedirler. Bu membranların en önemli dezavantajı uzun süreli uygulamalarda mekanik dayanımlarının azalması ve membran iletkenliğini sağlayan fosforik asitin yapıdan çıkmasıdır. PBI kompozit membranlar bu sorunun çözülmesi için kullanılan alternatiflerden birisidir. Sunulan çalışmada yüksek sıcaklıkta PEM Yakıt Pilleri için farklı katkı malzemeleri kullanılarak PBI bazlı kompozit membranlar hazırlanmış ve eklenen katkı malzemesinin PBI membran performansı üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada kullanılan PBI polimeri çözelti polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu yöntemde diaminobenzidin tetrahidroklorid dihidrat (DAB.4HCl.2H2O) ve isoftalik asit (IPA) monomerleri kullanılmış, polimerizasyon polifosforik asit çözücüsü ortamında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen PBI polimerlerinden Silikon dioksit ($SiO_2$), Titanyum Dioksit ($TiO_2$) ve Grafen Oksit (GO) kullanılarak PBI kompozit membranlar hazırlanmış ve membranlar ticari PBI membran ile karşılaştırmalı olarak test edilmiştir. $SiO_2$ ve $TiO_2$ membranlar ağırlıkça % 5 (wt.), GO oksit ile yapılan membran ise ağırlıkça % 2 (wt.) inorganik malzeme kullanılarak hazırlanmıştır. Kompozit membranlar proton iletkenliğinin sağlanması için fosforik asit çözeltisi kullanılarak asit yüklenmiştir. Kompozit membranların TGA, SEM, EDS analizleri, elektrokimyasal impedans ölçümleri ve asit kaybı testleri de çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir.

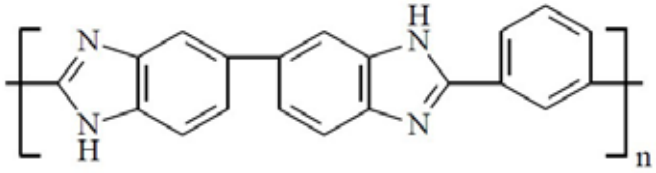
**Anahtar Kelimeler:** Kompozit Polibenzimidazol Membran, Yüksek sıcaklık proton değişim membran yakıt pili

## 1. GİRİŞ

Dünyada enerji tüketimi, nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak sürekli artmaktadır. Fosil yakıtlara dayanan enerji kaynakları günümüzde en sık kullanılan enerji türüdür. Bu, enerji kaynaklı çevre kirliliğine ve mevcut rezervlerin hızla tükenmesine sebep olmaktadır. Günümüzde, enerji alanındaki araştırmalar yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynakları üzerine yoğunlaşmıştır. Enerji kaynağı olarak fosil yakıtlar yerine kullanılabilecek en önemli alternatiflerden birisi yakıt olarak hidrojen, sistem olaraksa yakıt pilleridir. Yakıt pilleri, reaktan gazlar sağlandığı sürece kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen araçlardır. PEM yakıt pilleri alternatif bir güç jeneratörü olarak arabalar ve diğer cihazlar, içten yanmalı motorlar için yüksek verimlilikte çalışan ve çevre dostu bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır [1]. PEM yakıt pilleri çevre ve gürültü kirliliğine neden olmaz, hafif ve kompaktlardır, hareketli parçalar içermezler ve fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm oranları vardır. Yakıt pili sistemleri, açığa çıkan ısı tekrar kullanıldığında %80 lere varan bir verimle çalışırlar [2].

Yakıt pilleri için polimerik membran geliştirme çalışmaları 1959 yılında başlamış, polimer elektrolit membran (PEM) ile çalışan yakıt pilleri ise geçtiğimiz yıllarda artan bir ilgi ile araştırmacıların yoğunlaştığı bir konu olmuştur. PEM yakıt pilleri, yüksek enerji dönüşümleri, yüksek enerji yoğunlukları, düşük emisyon değerleri ve uzun ömürleri sebebiyle endüstride kullanılmaya uygun bir yakıt pili türü olarak görülmüştür. Yakıt pili için membranların geliştirilmesi, yakıt pillerinin performansını arttırmada ve günlük yaşamda uygulanabilirliklerini arttırmakta büyük rol oynar. Membranlar, PEM yakıt pilinin maliyetinin yaklaşık % 20-30'luk kısmını oluşturmaktadırlar ve bu yüzden membranların veriminin arttırılması oldukça önemlidir [3]. PEM yakıt hücrelerinin bugün yaygın olarak kullanılamamasının sebebi membranın ısıl ve kimyasal dayanımının yeterli olmamasından ve bu sebeple ömrünün de kısa olmasından kaynaklanmaktadır. Bugün en çok kullanılan membran tipi peflurosulfonik asit bazlı polimerik membranlardır. 1970 yılında Du Pont ''Nafion®'' bazlı bir membran sentezledi. Günümüzde PEM yakıt pilleri için en sık kullanılan ve araştırılan membran tipi Nafion®'dur. Bu membranlar fiziksel olarak sağlam ve kimyasal olarak dayanıklı olmalarına rağmen 100 $^0$C'nin üzerinde kullanılamamaktadır. Ayrıca safsızlığa karşı toleranslarının düşük olması ve pahalı malzemeler olmaları da kullanımlarını büyük ölçüde kısıtlamaktadır [4].

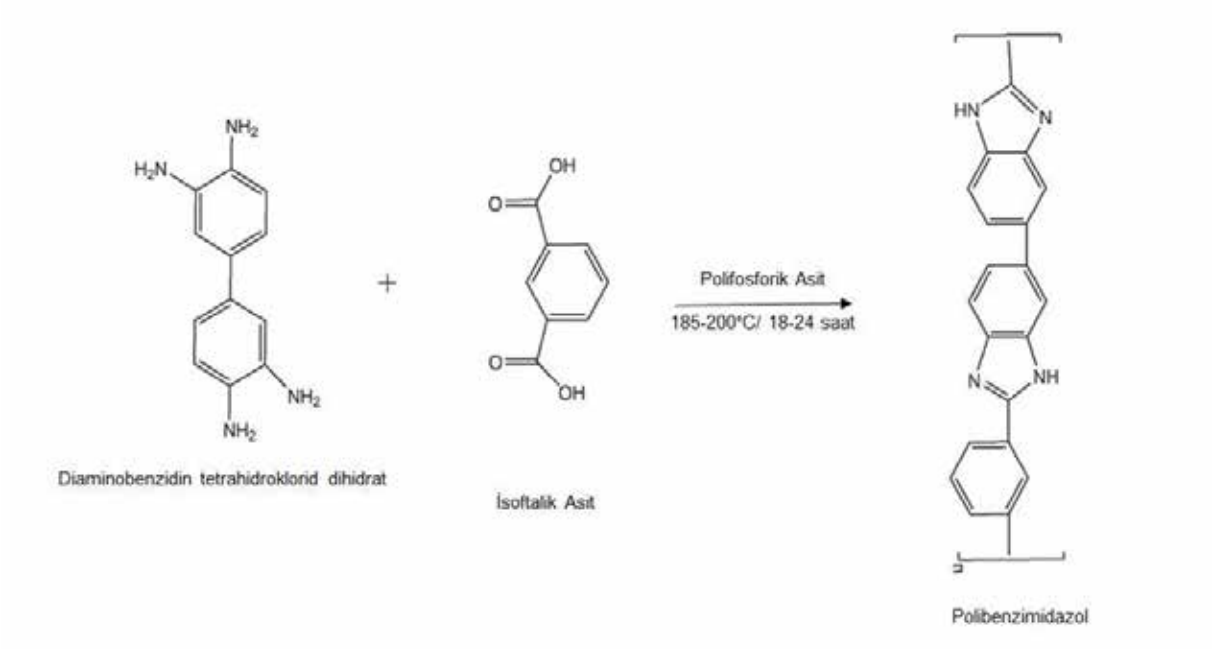
Polibenzimidazol (PBI), amorf yapıda ve termoplastik özellik gösteren bir polimerdir. İlk olarak Celanese Co. tarafından, aleve dayanıklı bir fiber olarak üretilmiştir [1]. Yüksek termal stabiliteye sahiptir ($T_g$ = 425 - 436°C). Ayrıca çok yüksek kimyasal dayanıklılığa sahiptirler, sertliklerini ve dayanıklıklarını uzun süre koruyabilirler ve iyi şekil alırlar. Şekil 1, Polibenzimidazol'ün yapısını göstermektedir [3].



**Şekil 1** Poli 2, 2'-m-(phenylene)-5,5'-bibenzimidazol.

Polibenzimidazol bazlı membranlar, daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilmeleri, safsızlıklara karşı toleranslarının yüksek olması ve yüksek proton iletkenlikleriyle, peflurosulfonik asit bazlı membranlara iyi bir alternatif oluşturmaktadır. PBI bazlı membranları fosforik asitle yükleyerek proton iletkenlikleri arttırmak mümkündür. Ancak membranlar, özellikle yüksek sıcaklıklarda ve uzun süre çalıştığında, yüklenen asitin bir kısmını kaybetmektedirler. Bu da proton iletkenliklerinin hızlı bir biçimde düşmesine sebep olmaktadır. Ayrıca membranlar, fosforik asitle yüklendiklerinde mekanik özelliklerinde de bir azalma meydana gelmektedir.

Bu çalışmada yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pilleri için yüksek proton iletkenliğine sahip, asit kaybının daha düşük olduğu PBI bazlı membran geliştirilmesi amaçlanmıştır. İnorganik malzemenin polimer matriksinde iyi dağılması ile membranların asiti daha çok tutacağı varsayımı ile yola çıkılmıştır. İlk olarak PBI polimeri daha önce raporlanmış bir prosedür ile [5] sentezlemiştir. Şekil 2, PBI polimeri sentezlenirken izlenen yolu göstermektedir.




**Şekil 2** Çözelti polimerizasyonu yöntemi ile Polibenzimidazol sentezi.

Yukarıda bahsi geçen asit kaybı probleminin çözümü için, laboratuvarda sentezlenen PBI polimerinden $SiO_2$, $TiO_2$ ve GO kullanılarak kompozit membranlar dökülmüştür. Daha sonra bu membranlar fosforik asit ile yüklenmiş ve asit kayıpları ile proton iletkenlikleri saf PBI membran ile ve birbirleriyle kıyaslanmıştır. Daha sonra SEM, TGA ve EDS analizleri ile yakıt pili testleri de yapılmıştır. Yakıt pili testleri için önce ultrasonik kaplama yöntemi ile membran elektrot ataçları (MEA) hazırlanmıştır. Sıcak baskılama yöntemi ile MEA'ler teste hazırlanmıştır. Hazırlanan bu MEA'ler tekli bir yakıt pilinde, yakıt pili test istasyonunda hidrojen ve hava gazları reaktant olarak kullanılarak ölçümler alınmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Materyaller
Polibenzimidazol sentezinde kullanılan diaminobenzidin tetrahidroklorid (DAB.4HCl.2$H_2O$, %98), isoftalik asit (IPA, %99), polifosforik asit (PPA,%115) ve silikon dioksit nanopartikülleri Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. N-N Dimetilasetemid (DMAc) MERCK'ten sağlanmış, sülfirik asit, fosforik asit (PA, %85) ve titanyum dioksit ise laboratuvarda mevcut kaynaklardan kullanılmıştır.

### 2.2. PBI sentezi ve membran hazırlanması
PBI polimeri, çözelti polimerizasyonu yöntemi ile, Ergun vd.[5]'nin izlediği yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerin molekül ağırığı 83000 gram/mol olarak bulunmuştur. Hazırlanan polimer daha sonra dimetilasetamid içinde çözülmüştür. 10 mL çözücüye ağırlıkça %2,5 oranında polimer katılmış ve 80°C'de manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılarak polimer tamamen çözülmüştür. Saf PBI membran hazırlanırken çözelti doğrudan petri tabaklarına dökülmüş, fırında 80°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kompozit membranlar hazırlanırken ise, polimer ve partiküller ayrı beherlerde DMAc içine konmuş ve polimer tamamen çözülene, partiküller de tamamen çözücünün içinde dağılana kadar 80°C'de manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmışlardır. Daha sonra ikisi karıştırılıp, karışım ultrasonik banyoda 1 saat boyunca tutulmuştur. Parçacıkların iyice dağılması için yapılan bu adımdan sonra karışımlar petri tabaklarına boşaltılmış ve 24 saat boyunca 80°C'de kurutulmuşlardır. Kompozit membranlar hazırlanırken ağırlıkça % 2.5 (ağ.) PBI polimeri ve polimerin ağırlığının %5'i kadar SiO2 ve TiO2 kullanılmıştır. GO ise topaklanmayı engellemek için polimerin ağırlıkça %2si oranında kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar asit yüklemesinin yapılabilmesi için % 85'lik fosforik asit çözeltilerine batırılmış ve uzun süre (2-3 hafta) asit yüklenmesi için bekletilmişlerdir. Bu süre boyunca sürekli olarak ağırlık ölçümleri yapılmış ve yüklenen asit miktarının artışı gözlemlenmiştir.

### 2.3. Proton iletkenliği ölçümü ve Asit kaybı testi
Hazırlanan membranların proton iletkenliği ölçümleri Empedans Spektroskopisi yöntemi ile yapılmıştır. ZIVE SP2, empedans spektroskopisi için kullanılmıştır. Asit yüklü membranlardan birer parça kesilip test hücresinin içine konmuştur. Daha sonra hücrenin sıcaklığı sırasıyla 140°C, 165°C ve 180°C'ye ayarlanmış, bu sıcaklıklarda sistem sabit hale gelene kadar Rs değerleri ölçülmüştür. Bu Rs değerleri kullanılarak proton iletkenliği değerleri hesaplanmıştır.

Asit kaybı testleri, Maity vd. tarafından izlenen prosedür kullanılarak yapılmıştır [6]. Membranlar su buharıyla sürekli temas edecek şekilde kaynar suyun üzerinde 5 saat boyunca asılı tutulmuş, saat başı ağırlıkları ölçülmüştür. Ağırlıktaki azalmaların tamamen asit kaybından kaynaklandığı varsayılarak, membranların asit kayıp oranları karşılaştırılmıştır.

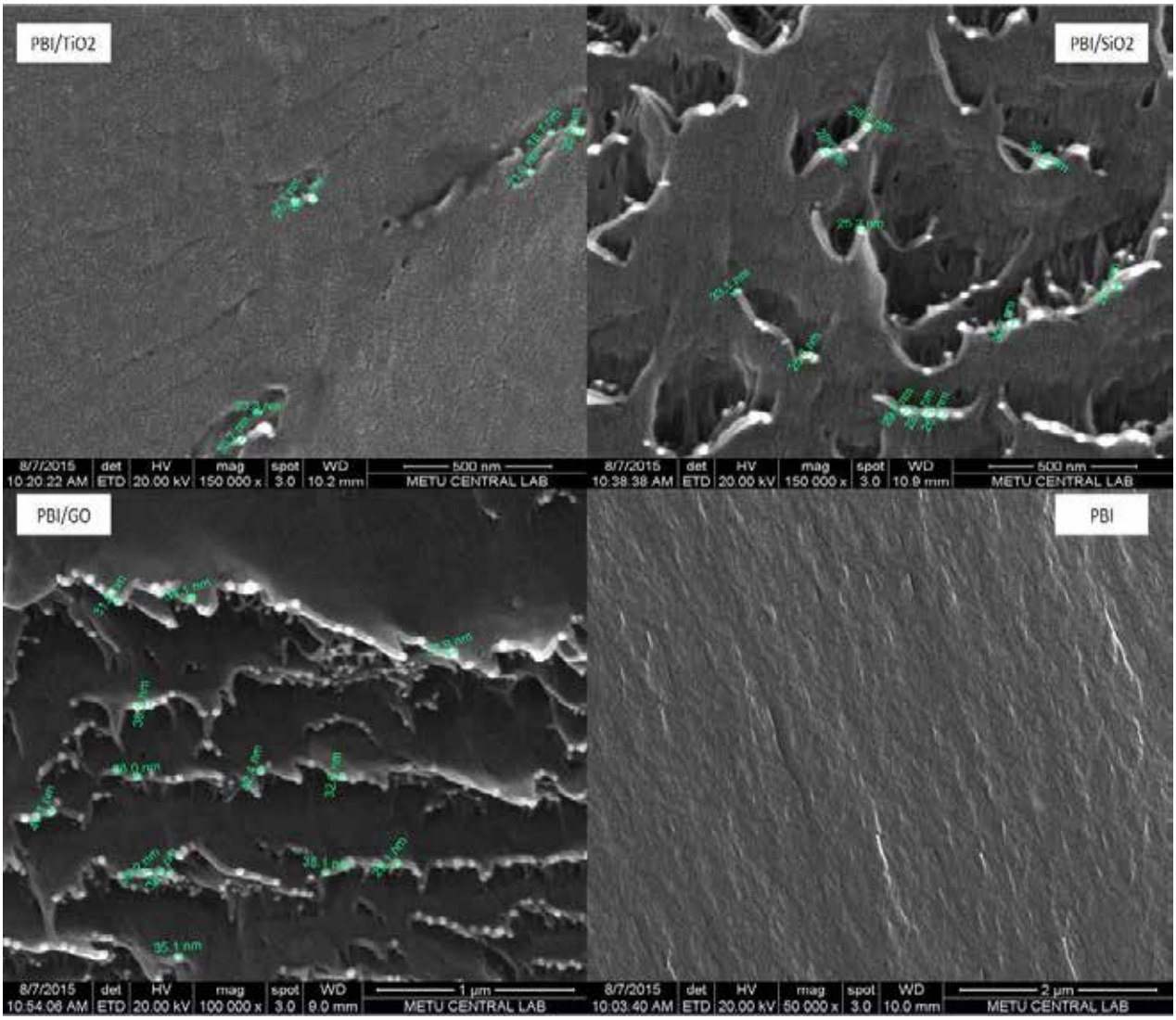
### 2.4. MEA hazırlama ve yakıt pili testleri
Membran elektrot ataçları (MEA) hazırlanırken öncelikle katalizör mürekkebi hazırlanmış ve bu mürekkep gaz difüzyon tabakasının üzerine püskürtülmüştür. Kurutma işleminden sonra elektrotlar membranların her iki tarafına 172 N/$cm^2$ ile yüksek sıcaklıkta baskılanmıştır. Bu işlemden sonra MEA'ler yakıt pili testlerine hazır hale gelmiştir. Hazırlanan MEA'ler 5$cm^2$ aktif alana sahip tekli bir yüksek sıcaklık PEM yakıt pilinde test edilmiştir. Yakıt pilinin gücü bir elektronik yük kullanılarak ayarlanmıştır. Akım ve voltaj değerleri bir yakıt pili test programı aracılığı ile görüntülenmiştir. Bu testte oksijen ve hidrojen reaktant gazlar olarak kullanılmıştır.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR
Membranların asit yüklenmesi, asit kaybı ve proton iletkenlikleri aşağıdaki Tablo 1'de verilmiştir.

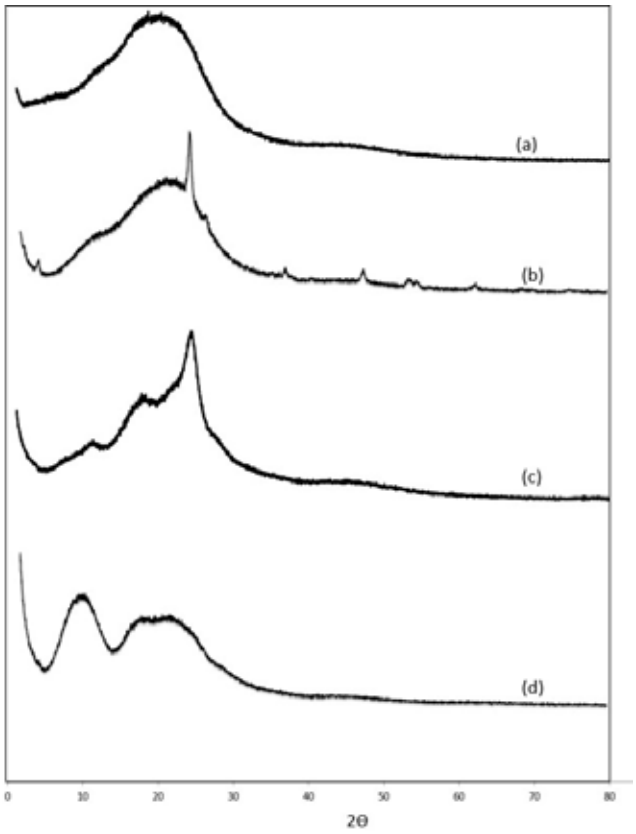
**Tablo 1** Her membran için asit yüklemesi, asit kaybı ve proton iletkenliği karşılaştırması.

| Membran Tipi | 140°C'de proton iletkenliği (S/cm) | 165°C'de proton iletkenliği (S/cm) | 180°C'de proton iletkenliği (S/cm) | Asit Kaybı Yüzdesi | Asit Yükleme Miktarı ($H_3PO_4$/tekrarlanan PBI birimi) |
|---|---|---|---|---|---|
| PBI | 0.0195 | 0.0249 | 0.0307 | 41.5 | 10.90 |
| PBI/SiO2 | 0.0219 | 0.0282 | 0.0334 | 36.3 | 10.30 |
| PBI/TiO2 | 0.0191 | 0.0204 | 0.0142 | 49.7 | 10.70 |
| PBI/GO | 0.0351 | 0.0480 | 0.0518 | 54.3 | 11.72 |

Bu tabloda asit kaybı yüzdesi, membranın beş saat sonunda kaybettiği toplam ağırlık yüzdesini göstermektedir. Farklı sıcaklıklardaki proton iletkenliği değerleri de testlerin sonunda, iletkenlik değerleri sabit denebilecek birbirine yaklaştığında alınan son değerleri göstermektedir. İletkenlik testi yapılırken çok sayıda veri alınmasının ve uzun süre beklenmesinin sebebi, membranlarda yaşanan asit kaybının özellikle yüksek sıcaklıklarda iletkenlik değerlerini zamanla çok düşürmesidir.
Tablo 1'e göre asit yükleme miktarları tüm membranlar için yakın değerlerde olmasına rağmen asit kaybı ve proton iletkenlik değerleri oldukça farklılaşmıştır. PBI/$TiO_2$ ve PBI/GO membranları beklenildiği gibi asit kaybı miktarlarını azaltamamıştır. PBI/$SiO_2$ membranı ise bu açıdan büyük bir gelişme kaydedilmesini sağlamıştır. Öte yandan grafen oksit eklenmesi proton iletkenliğini büyük ölçüde arttırmıştır. Bunlara ek olarak, titanyum dioksit ile yapılan membran haricindeki membranların sıcaklıkla beraber proton iletkenlik değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak PBI/$TiO_2$ membranında 165°Cden 180°Cye bir düşüş olduğu görülebilmektedir. Bunun sebebi Şekil 3'de verilen SEM analizlerinde de görüldüğü gibi $TiO_2$ ile hazırlanan membranda partiküllerin diğerleri kadar homojen dağılmamış olmasıdır. Şekilde de görülebileceği gibi $SiO_2$ ve GO ile hazırlanmış membranlarda partiküller rahatlıkla seçilebilmekte ve homojen dağılımları gözlemlenebilmektedir. $TiO_2$ ile hazırlanan membranda ise partiküller diğerlerine kıyasla daha az homojen bir görünümdedir.

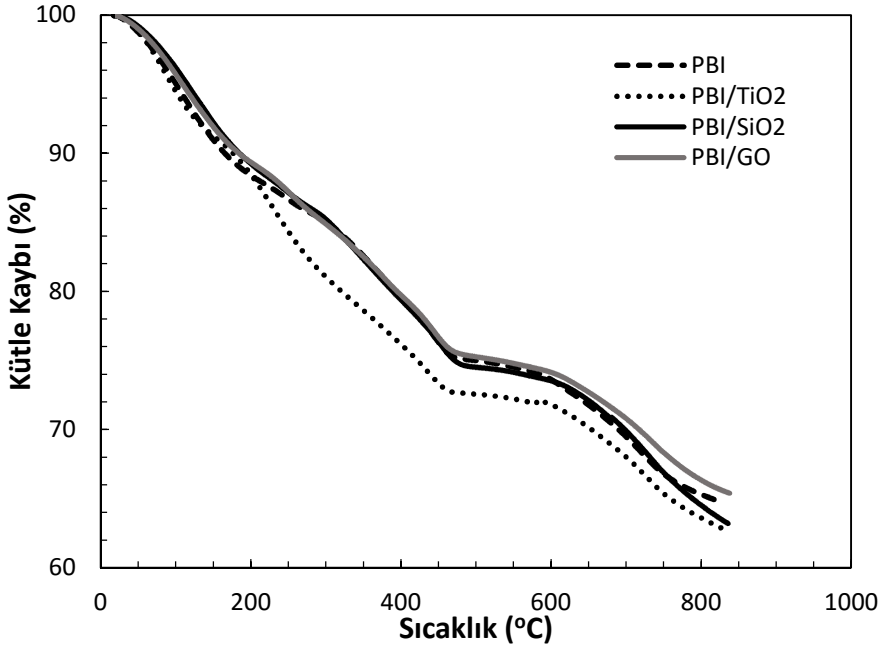



**Şekil 3** Membranların SEM kesit görüntüleri.




**Şekil 4** A) PBI, b) PBI/$TiO_2$, c) PBI/$SiO_2$ ve d) PBI/GO membranların XRD spektrumları.

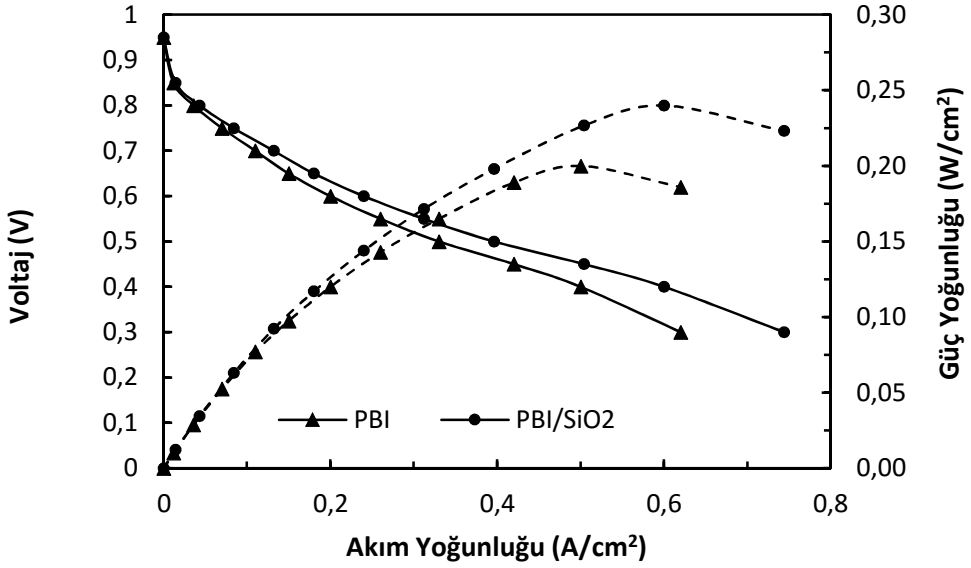
Spektrumlar incelendiğinde PBI membran için 2θ~25°'de karakteristik PBI piki gözlenmiştir. PBI/$TiO_2$ kompozit membranda karakteristik PBI pikinin yanı sıra 2θ ~25°'de karakteristik $TiO_2$ piki görülmektedir [7]. PBI/GO membranında, 2θ ~11.5º'de karakteristik GO piki saptanmıştır [8]. PBI/$SiO_2$ kompozit membranı da diğer kompozit membranlar gibi karakteristik PBI pikinin yanı sıra yapıdaki $SiO_2$'den dolayı 2θ~24°'de karakteristik $SiO_2$ pikine sahiptir. XRD analizleri kompozit membranlar içerisindeki katkı maddelerini ve kristalik yapıyı doğrulamaktadır.




**Şekil 5** TGA analiz sonuçları.

Hazırlanan membranların TGA sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. Membranların termal analizleri de yapılmıştır (TGA) ve bu analizler göstermiştir ki, membranların termal dayanımları oldukça yüksektir. Gözlemlenen kütle kaybının 150°C'ye kadar büyük ölçüde su ve çözücüden kalanların uçmasına bağlıdır. 300°C'den sonraki kayıplar da doğrudan DMAc'in uçmasına bağlanabilir. $TiO_2$ ile yapılan membran 200°C'den sonra diğerlerinden daha büyük bir kütle kaybına uğramıştır. Bu surum TiO2'nin hydroskopik yapısı ile açıklanabilir.

Hazırlanan membranların yüksek sıcaklık PEM yakıt pili testleri 165°C'de nemsiz hidrojen ve hava kullanılarak homojen dağılım gözlenen PBI/$SiO_2$ ve PBI membranlı MEA'ler ile yapılmıştır. Şekil 6'da en yüksek performans elde edilen PBI/$SiO_2$ ve PBI membranın performans eğrileri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. MEA'lerden 0.95 V açık devre voltajı (OCV) elde edilmiştir. PBI membran ve PBI/$SiO_2$ kompozit membran için sırasıyla 0.5 V'da 0.33 A/cm$^2$ ve 0.396 A/cm$^2$ akım yoğunlukları elde edilmiştir. Çalışma sonucunda PBI/$SiO_2$ membran ile hazırlanan MEA'in daha yüksek performans gösterdiği belirlenmiştir.




**Şekil 6** PEM yakıt pili performans eğrisi.

## 4. SONUÇLAR

Bu çalışmanın amacı, önemli bir alternatif enerji sistemi olan yüksek sıcaklık PEM yakıt pilleri için düşük asit kayıplı ve yüksek proton iletkenliğine sahip PBI bazlı membranlar üretmektir. $SiO_2$, $TiO_2$ ve GO kullanılarak yüksek sıcaklıklarda çalışma olanağı sağlayan PBI kompozit membranlar hazırlanmış ve membranlar ticari PBI membran ile karşılaştırmalı olarak test edilmiştir. Hazırlanan membranlar fosforik asit ile yüklenerek ve asit kaybı ve proton iletkenlik testleri de gerçekleştirilmiştir. En yüksek proton iletkenliği, 0.0518 S/cm, PBI/GO membranı ile 180°C'de elde edilirken en düşük asit kaybı değeri, %36.3, PBI/$SiO_2$ ile elde edilmiştir. PBI/$SiO_2$ için proton iletkenliği değerleri de PBI/GO'den sonra en yüksek değerler olarak gözlemlenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu (TUBİTAK) tarafından 1001 projeleri kapsamında, 214M301 nolu Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir. Yazarlar desteklerinden dolayı Teksis İleri Teknolojiler Kimya İmalat Ltd. Şti.'ye teşekkür ederler.

## KAYNAKLAR

[1] Pu, H., Liu L., Changa, Z. & Yuan, J. Organic/inorganic composite membranes based on polybenzimidazole and nano-SiO2. *Electrochimica Acta,* 2009*:* 54(28), 7536-7541.

[2] Barbir, F., "PEM Fuel Cells: Theory and Practice", 2nd ed., Academic Press, 2012.

[3] Xu, C. "Development of membranes for low and intermediate temperature polymer electrolyte membrane fuel cell."Ph.D. Thesis, University of Newcastle, School of Chemical Engineering and Advanced Materials, 2013.

[4] Qian, W., Shang, Y., Fang, M., Wang, S., Xie, X., Wang, J., Wang, W., Du, J., Wang, Y., Mao, Z. Sulfonated polybenzimidazole/zirconium phosphate composite membranes for high temperature applications. International Journal of Hydrogen Energy 2012; 37: 12919-12924

[5] Ergun, D., Devrim, Y., Bac, N. & Eroglu, I. Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membrane for High Temperature PEM Fuel Cell. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012; 124(S1): E267–E277.

[6] Maity, S., Shuvra, S., Jana, T. (2015). Low Acid Leaching PEM for Fuel Cell Based on Polybenzimidazole Nanocomposites with Protic Ionic Liquid Modified Silica. *Polymer*, 2015; 66: 76-85.

[7] Lobato, J., Canizares, P., Rodrigo, M. A., Ubeda, D. & Pinar, F.J. A novel titanium PBI-based composite membrane for high temperature PEMFCs. *Journal of Membrane Science*, 2011; 369: 105-111

[8] Xu, C., Cao, Y., Kumar, R., Wu, X., Wang, X. & Scott, K. A polybenzimidazole/sulfonated graphite oxide composite membrane for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. J. Mater. Chem. 2011; 21(30):11359-11364

# ANOT TARAFI KARBON NANOTÜP İLE KAPLANMIŞ PEM YAKIT HÜCRESİ PERFORMANSININ BULANIK MANTIK YÖNTEMİYLE MODELLENMESİ

*Sadık Ata[1,*], Kevser Dincer[2]*
[1]KTO Karatay Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Konya
[2]Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Konya
*sadik.ata@karatay.edu.tr

**ÖZET**: Bu çalışmada, Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt hücresi membranının anot tarafı karbon nano tüp ile kaplanmıştır. Kaplama spin yöntemiyle gerçekeştirilmiştir. Bu yakıt hücresinin performansı 20$^{o}$C, 40 $^{o}$C, 60 $^{o}$C, 80 $^{o}$C'de deneysel olarak incelenerek en iyi performans belirlenmiş ve deneysel verilerden yararlanılarak, Bulanık Mantık (BM) yöntemi ile modellenmiştir. BM yönteminde giriş parametreleri sıcaklık (T), zaman (s), gerilim yoğunluğu (V/cm$^2$) ve akım yoğunluğu (A/cm$^2$); çıkış parametresi güç yoğunluğu (W/cm$^2$)'dır. Giriş ve çıkış parametrelerinin sayısal verileri bulanıklaştırmıştır. Bunlar; çok çok düşük ($L_1$), çok düşük ($L_2$), düşük ($L_3$), negatif orta ($L_4$), orta ($L_5$), pozitif orta ($L_6$), yüksek ($L_7$), çok yüksek ($L_8$) ve çok çok yüksek ($L_9$)'dır. Sistemin girişi ile çıkışı arasındaki ilişkiyi tanımlayan ve bulanık mantık denetleyicinin davranışlarını tespit eden denetim kuralları oluşturulmuştur. Bulanık mantık yöntemiyle oluşturulan modelden elde edilen sonuçlar ile deneysel çalışmada tespit edilen sonuçlar istatistiksel metotlar kullanılarak karşılaştırılmıştır. Bu çalışma, karbon nanotüp (KNT) ile kaplanan PEM yakıt hücresinin membran performansının belirlenmesinde, bulanık mantık yönteminin başarıyla uygulanabildiğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler**: Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt hücresi, Bulanık mantık, Karbon nanotüp (KNT).

## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışı, sanayileşme ve teknolojik gelişmeler enerji tüketiminin hızla artmasına neden olmaktadır. Enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan fosil yakıtlarda ise birçok sorunla karşılaşılmaktadır. Bu sorunlar, fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması ve yakın gelecekte tükenme olasılığının olması ve bu yakıtların yakılması sonucu ortaya çıkan zehirli gazların neden olduğu olumsuz çevresel etkiler olarak sıralanabilir. Bu nedenle enerji ihtiyacını karşılayacak temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelme zorunlu hale gelmiştir [1]. Yakıt hücreleri bu enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Yakıt hücrelerinin, özellikle doğada en fazla bulunan hidrojen elementi ile çalışıyor olması ve atık olarak çevreye sadece su vermesi, bunun yanında %70'lere varan hiç de küçümsenmeyecek değerlerdeki verime sahip olması onu neredeyse ideal bir alternatif enerji kaynağı haline getirmektedir [2]. Karbondioksit üretmediği için sera etkisi olmayan hidrojenin özellikle son otuz yıl zarfında uygulamaları giderek artmış ve çeşitli yanlarıyla daha fazla araştırılır hale gelmiştir. Hidrojen, klasik enerji kaynaklarından farklı olarak çevre kirliliğine neden olmaması ve adeta sonsuz bir enerji kaynağı olması ile geleceğin enerji kaynağı olarak görülmektedir [3]. Hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi elde edilen ve yüksek verimlere ulaşabilen yakıt hücreleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip dönüşüm teknolojileridir. Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini elektrolit sistemde devamlı olarak elektrik enerjisine çevirirler. Bir buhar kazanı veya türbin kullanılmadan, sadece kimyasal madde kullanılarak elektrik enerjisi üretilir. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonlar yakıt hücrelerini avantajlı kılar [4]. Proton değişim membran yakıt hücrelerinin, en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimerik membrandır. Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan çalışmaların başında polimerik membranların geliştirilmesi ile ilgili olan çalışmalar yer almaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan membranların çeşitliliğinin az ve fiyatlarının yüksek olmasından dolayı alternatif membranların geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar oldukça hızlanmıştır. Proton değişim membran yakıt hücrelerinde kullanılan membranların; proton geçirgen özellikte olması, su, yakıt (hidrojen veya methanol), oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi, mekanik dayanımının yüksek olması, uzun süreli kullanımda ısıl ve kimyasal direnci yüksek, teknolojik olarak yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için emniyetli ve ucuz olması gerekmektedir [5]. Bu nedenle gelişmiş membran performansı çok önemlidir. Membran performansına parametrelerin etkilerini belirlemek için kullanılan yöntemlerden biri de bulanık mantık yöntemidir.

Literatür incelendiğinde yakıt hücreleri hakkında yapılmış farklı çalışmaların olduğu görülür. Bu çalışmalardan membran performansını iyileştirmeye yönelik olan bazı çalışmalar aşağıda sunulmuştur. Ata ve Dincer [6] anot tarafı KNT ile kaplanmış PEM yakıt hücresi membran performansının tespiti için BM modelini oluşturmuşlardır. Deneysel veriler ile model sonuçlarının istatistik metotlar kullanılarak karşılaştırıldığı çalışma sonunda KNT ile kaplanan PEM yakıt hücresinin membran performansının

belirlenmesinde BM yönteminin başarıyla uygulanabildiğini göstermişlerdir. Sarıdemir ve Erşan [7] yaptıkları çalışmada membran yapımı için geleneksel reçinelere göre daha ucuza temin edilebilen Dowex Marathon C tipi iyon değiştiren reçine kullanmış, iki farklı destek malzemesinin hücre voltajına etkilerini araştırmışlardır. Sonuçta ise, membran yapımında kullanılan reçine tanecik çaplarının homojen olmaması ve birim alana düşen reçine yoğunluğunun az olmasının, hücre verimine etki eden diğer bir neden olduğunu görmüşler ve silikon destekli membran-elektrot çifti ile kabul edilebilir düzeyde gerilim değerleri elde etmişlerdir. Devrim vd. [8] farklı oranlarda $TiO_2$ içeren Nafion/$TiO_2$ kompozit membranlar hazırlamışlardır. Kullanılan $TiO_2$ miktarının, PEM yakıt hücresi performansı üzerine etkisini incelemişlerdir. Yapmış oldukları çalışma sonucunda, $TiO_2$ içeren kompozit membranların yakıt hücresi performanslarının nafiondan daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Dincer vd. [9] PEM yakıt hücresinin anot tarafını elektrospin yöntemi ile YSZ+SDC+NaCaNiBO ile kaplayarak PEM yakıt hücresinin performansını deneysel olarak incelemişlerdir. PEM yakıt hücresinin membranının YSZ+SDC+NaCaNiBO ile kaplandığında enerji üretimi deneylerinde, akım yoğunluğu, gerilim yoğunluğu ve güç yoğunluğunun çalışma sürelerinin kaplama öncesine göre arttığı tespit edilmiştir. Ata ve Dincer [10] anot tarafı Yitriya Stabilize Zirkonya (YSZ) ile kaplanan PEM yakıt hücresinin membran performansını deneysel verilerden yararlanarak BM yöntemi ile modellemişlerdir. Sistemin girişi ile çıkışı arasındaki ilişkiyi tanımlayan kuralların oluşturulmasıyla yaptıkları çalışma sonunda YSZ ile kaplanan PEM yakıt hücresinin membran performansının belirlenmesinde BM yönteminin başarıyla uygulanabildiğini göstermişlerdir.

Bu çalışmada, bulanık mantık yöntemi karbon nanotüp kaplamalı PEM yakıt hücresinin performansını değerlendirmek için kullanılmıştır. Performans parametreleri; sıcaklık, zaman, gerilim yoğunluğu, akım yoğunluğu ve güç yoğunluğudur. Çalışma; giriş değişkenlerinin bulanıklaştırılmasını, 9 sözel değişkenlerle bulanık kümenin oluşturulmasını, kural tabanı oluşumunu ve oluşturulan kurallar ile kural tabanlı Mamdani tipi bulanık model tekniğine dayalı hesaplama ile elde edilen çıkış değerleri ile deneysel sonuçların karşılaştırılmasını içermektedir. Bu sonuçlar, çoklu determinasyon katsayısı yöntemi kullanılarak karşılaştırılması yapılmış, ayrıca çalışmada deneysel çalışmada gerçekleştirilmemiş deneyler, bulanık mantık modeli ile tahmin ettirilmiştir. Bu çalışmanın temel amacı, bir bulanık mantık modeli üreterek karbon nanotüp kaplamalı PEM yakıt hücresi performansını değerlendirmenin mümkün olduğunu sunmaktır.

## 2. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada, 2x2 $cm^2$ alana sahip PEM yakıt hücre membranı, KNT ile spin yöntemiyle kaplanmıştır. PEM yakıt hücresi performansı, kaplanmamış PEM yakıt hücresi ve KNT ile kaplanmış PEM yakıt hücresi 20 $^oC$'de deşarj sırasındaki durumları deneysel olarak incelenmiştir. Membran kaplaması 2,5 mg'dır. Ayrıca, PEM yakıt hücresi performansları 20$^oC$, 40$^oC$, 60$^oC$ sıcaklıkta deşarj için deneysel olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerle, sistemin bulanık mantık yöntemiyle modellenmesi gerçekleştirilmiştir.

Bulanık mantığın temelini oluşturan bulanık küme teorisi, klasik küme teorisine seçenek olarak, L.A. Zadeh tarafından sunulmuştur. Bulanık küme teorisinde, üyelikten üye olmamaya geçiş dereceli bir şekilde olmaktadır. Bu durum, belirsizliğin ölçülmesinde güçlü ve anlamlı araçlar sunmasının yanı sıra, doğal dilde ifade edilen belirsiz kavramların anlamlı bir şekilde temsil edilebilmesini sağlamaktadır. Genel olarak mühendislikte incelenen bir olaydaki belirsizlikler için istatistik veya matematik yöntemler kullanılmakta ve çoğunlukla olay ile ilgili kabuller yapılarak model kurulmaktadır; ancak, rasgele olmayan belirsizlik halleri için, istatistik veya matematik yöntemler kullanılması uygun olmamakta ve bu yöntemler yetersiz kalmaktadır. Bu tür rasgele olmayan belirsizlikler bulanık olarak tanımlanmakta ve bulanık olarak modellenmektedir [11].

Bulanık bir süreç, üç ayrı birimden oluşmaktadır. Bu birimler; sırası ile bulanıklaştırıcı birim, kural işleme birimi, durulaştırıcı birim ve çıktı bilgileridir. Bu akış düzeninde, bulanıklaştırıcı birim, bulanık işlem sisteminin ilk birimi olarak devreye girmektedir. Kesin veya geri besleme sonuçları biçiminde bu birime giren bilgiler, burada bir ölçek değişikliğine uğrayarak bulanıklaştırılmaktadır. Başka bir deyişle; bu bilgilerin her birine bir üyelik değeri atanıp, dilsel bir yapıya dönüştürülerek, buradan kural işleme birimine gönderilir. Kural işleme birimine gelen bilgiler, kural işleme biriminde depolanmış bir şekilde bulunan bilgita banına dayalı "if … and … else" gibi kural işleme bilgileri ile birleştirilir. Burada sözü edilen mantıksal önermeler, problemin yapısına göre sayısal değerlerle de kurulabilmektedir. Son adımda; problemin yapısına uygun mantıksal karar önermeleri kullanılarak elde edilen sonuçlar durulaştırıcı birime gönderilir. Durulaştırıcı birime gönderilen bulanık küme ilişkilerinde, bir ölçek değişikliği daha gerçekleştirilerek bulanık haldeki bilgilerin her biri gerçek sayılara dönüştürülür [12].

Bu çalışmanın amacı; deneysel veriler kullanılarak, PEM yakıt hücresi performansını, BM modelleme tekniği ile modellenmesidir. BM modeli; Windows 8, MATLAB bulanık mantık programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu modelde, giriş parametreleri; sıcaklık (T), zaman (t), gerilim yoğunluğu (Volt/$cm^2$), akım yoğunluğu (Amper/$cm^2$) ve çıkış parametresi ise güç yoğunluğu (Watt/$cm^2$) olarak tasarlanmıştır.

Giriş ve çıkış parametrelerinin sayısal değerleri sözel değerlere bulanıklaştırılmıştır: Çok çok düşük ($L_1$), çok düşük ($L_2$), düşük ($L_3$), negatif orta ($L_4$), orta ($L_5$), pozitif orta ($L_6$), yüksek ($L_7$), çok yüksek ($L_8$) ve çok çok yüksek ($L_9$). Bu sistem için kullanılan sözel değişkenler ile 81 kural elde edilmiştir. Güç yoğunluğu ($W/cm^2$) için elde edilen kurallarından bazıları Tablo 1'de sunulmuştur.

**Tablo 1** Geliştirilen bulanık mantık modelinde güç yoğunluğu için oluşturulan kurallar.

| Ruleno.. | | T | | t | | $V/cm^2$ | | $A/cm^2$ | | $W/cm^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | If | T is $T_1$ | and | t is $t_1$ | and | V is $V_2$ | and | A is $A_2$ | then | W is $W_1$ |
| 3 | If | T is $T_1$ | and | t is $t_3$ | and | V is $V_2$ | and | A is $A_2$ | then | W is $W_1$ |
| 5 | If | T is $T_1$ | and | t is $t_5$ | and | V is $V_1$ | and | A is $A_3$ | then | W is $W_2$ |
| 7 | If | T is $T_1$ | and | t is $t_7$ | and | V is $V_2$ | and | A is $A_5$ | then | W is $W_3$ |
| 9 | If | T is $T_1$ | and | t is $t_9$ | and | V is $V_1$ | and | A is $A_5$ | then | W is $W_3$ |
| 11 | If | T is $T_2$ | and | t is $t_2$ | and | V is $V_4$ | and | A is $A_9$ | then | W is $W_9$ |
| 13 | If | T is $T_2$ | and | t is $t_4$ | and | V is $V_3$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_6$ |
| 15 | If | T is $T_2$ | and | t is $t_6$ | and | V is $V_3$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_6$ |
| 17 | If | T is $T_2$ | and | t is $t_8$ | and | V is $V_2$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_5$ |
| 19 | If | T is $T_3$ | and | t is $t_1$ | and | V is $V_3$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_6$ |
| 21 | If | T is $T_3$ | and | t is $t_3$ | and | V is $V_3$ | and | A is $A_9$ | then | W is $W_8$ |
| 23 | If | T is $T_3$ | and | t is $t_5$ | and | V is $V_3$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_6$ |
| 25 | If | T is $T_3$ | and | t is $t_7$ | and | V is $V_3$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_6$ |
| 27 | If | T is $T_3$ | and | t is $t_9$ | and | V is $V_2$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_5$ |
| 29 | If | T is $T_4$ | and | t is $t_2$ | and | V is $V_4$ | and | A is $A_9$ | then | W is $W_9$ |
| 31 | If | T is $T_4$ | and | t is $t_4$ | and | V is $V_3$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_6$ |
| 33 | If | T is $T_4$ | and | t is $t_6$ | and | V is $V_3$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_6$ |
| 35 | If | T is $T_4$ | and | t is $t_8$ | and | V is $V_2$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_5$ |
| 37 | If | T is $T_5$ | and | t is $t_1$ | and | V is $V_5$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 39 | If | T is $T_5$ | and | t is $t_3$ | and | V is $V_6$ | and | A is $A_9$ | then | W is $W_9$ |
| 41 | If | T is $T_5$ | and | t is $t_5$ | and | V is $V_5$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 43 | If | T is $T_5$ | and | t is $t_7$ | and | V is $V_5$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 45 | If | T is $T_5$ | and | t is $t_9$ | and | V is $V_4$ | and | A is $A_9$ | then | W is $W_7$ |
| 47 | If | T is $T_6$ | and | t is $t_2$ | and | V is $V_6$ | and | A is $A_9$ | then | W is $W_9$ |
| 49 | If | T is $T_6$ | and | t is $t_4$ | and | V is $V_6$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 51 | If | T is $T_6$ | and | t is $t_6$ | and | V is $V_5$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 53 | If | T is $T_6$ | and | t is $t_8$ | and | V is $V_5$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 55 | If | T is $T_7$ | and | t is $t_1$ | and | V is $V_5$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 57 | If | T is $T_7$ | and | t is $t_3$ | and | V is $V_6$ | and | A is $A_9$ | then | W is $W_9$ |
| 59 | If | T is $T_7$ | and | t is $t_5$ | and | V is $V_5$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 61 | If | T is $T_7$ | and | t is $t_7$ | and | V is $V_5$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 63 | If | T is $T_7$ | and | t is $t_9$ | and | V is $V_4$ | and | A is $A_9$ | then | W is $W_7$ |
| 65 | If | T is $T_8$ | and | t is $t_2$ | and | V is $V_6$ | and | A is $A_9$ | then | W is $W_9$ |
| 67 | If | T is $T_8$ | and | t is $t_4$ | and | V is $V_6$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 69 | If | T is $T_8$ | and | t is $t_6$ | and | V is $V_5$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 71 | If | T is $T_8$ | and | t is $t_8$ | and | V is $V_5$ | and | A is $A_8$ | then | W is $W_8$ |
| 73 | If | T is $T_9$ | and | t is $t_1$ | and | V is $V_6$ | and | A is $A_5$ | then | W is $W_5$ |
| 75 | If | T is $T_9$ | and | t is $t_3$ | and | V is $V_7$ | and | A is $A_5$ | then | W is $W_5$ |
| 77 | If | T is $T_9$ | and | t is $t_5$ | and | V is $V_7$ | and | A is $A_5$ | then | W is $W_5$ |
| 79 | If | T is $T_9$ | and | t is $t_7$ | and | V is $V_8$ | and | A is $A_2$ | then | W is $W_3$ |
| 81 | If | T is $T_9$ | and | t is $t_9$ | and | V is $V_9$ | and | A is $A_1$ | then | W is $W_1$ |

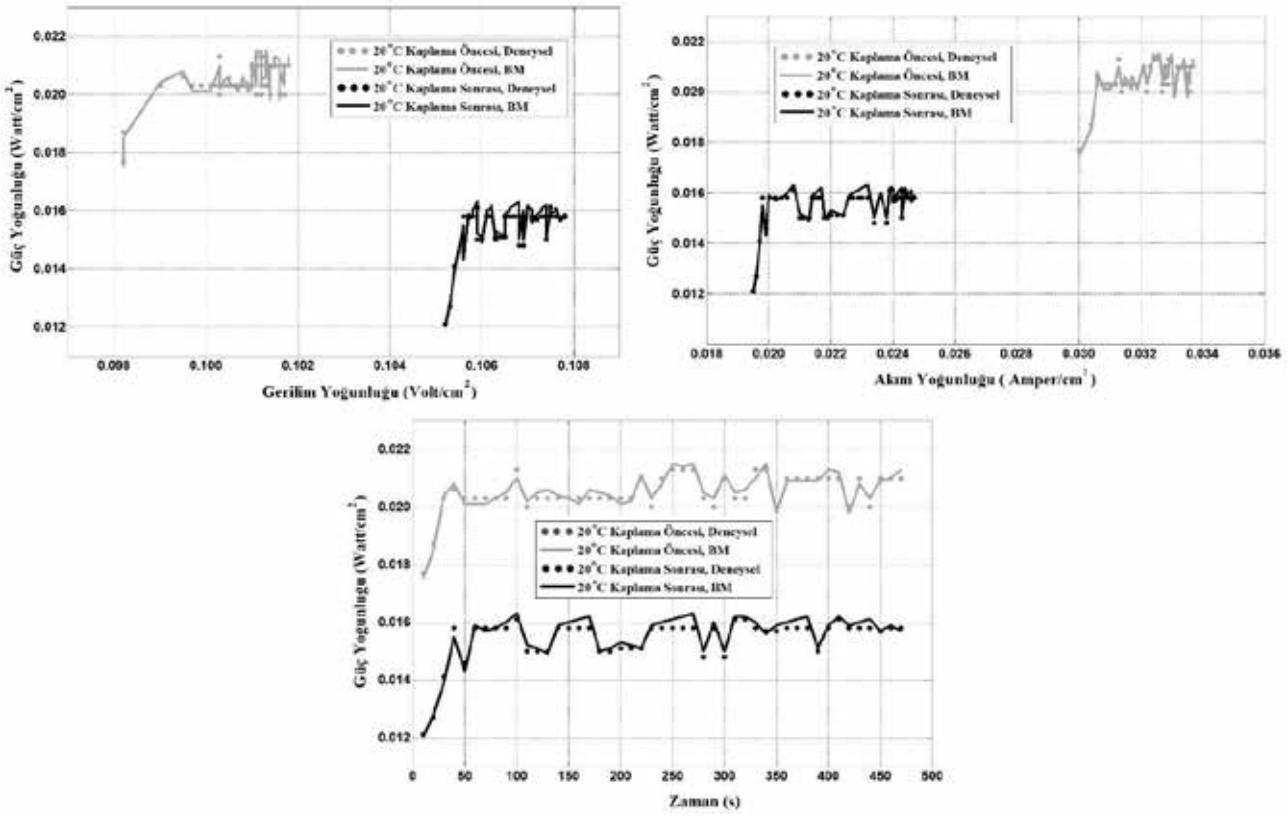
## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

PEM yakıt hücrelerinin temel bileşeni anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot içerir. Bunlar birbirlerinden polimer membran elektrolit ile ayrılmışlardır. Her iki elektrot bir kenarlarından ince platin katalizör tabakası ile kaplanmıştır. Yakıt olarak kullanılan hidrojen yakıt hücresinin anot kenarından beslenir. Anotta platin katalizör varlığında serbest elektronlar ve protonlara ayrışır. Serbest elektronlar dış çevrimde kullanılırlar ve

elektrik akımını oluştururlar. 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. PEM yakıt hücrelerinin en önemli kısmını, proton iletim özelliğine sahip polimer esaslı membranlar oluşturmaktadır. Membranın yakıt hücresindeki görevi, protonu anot bölgesinden katot bölgesine en yüksek hız ve verimle iletmektir. Polimer elektrolit yakıt hücrelerinde kullanılacak olan membranın proton iletimine izin vermesinin yanı sıra kısa devre olmaması için elektron iletkenlik özelliğinin bulunmaması gerekmektedir. Bunun yanı sıra membranın yakıtın geçişine izin vermemesi de gerekmektedir [13].

Bu çalışmanın amacı, deneysel verilerin yardımıyla karbon nanotüp kaplamalı PEM yakıt hücresi performanslarının, BM modelleme tekniği ile modellenmesidir. Sistemin girişi ile çıkışı arasındaki ilişkiyi tanımlayan ve bulanık mantık denetleyicinin davranışlarını tespit eden denetim kuralları oluşturulmuştur. Bu kuralların bir sonucu olarak, deneysel çalışmadan elde edilen her bir değer aynı zamanda da bulanık mantık ile de belirlenmiştir. Bulanık mantık yöntemiyle oluşturulan modelden elde edilen sonuçlar ile deneysel çalışmada tespit edilen sonuçlar, çoklu determinasyon yöntemi kullanılarak mukayese edilmiştir. Ayrıca çalışmada, deneysel çalışmada gerçekleştirilmemiş deneyler, bulanık mantık modeli sayesinde tahmin ettirilmiştir.

Şekil 1, bulanık mantık modeli ile tespit edilen veriler ile deneysel çalışmada elde edilen verilerin 20 °C'deki deşarj durumunda elde edilen, sırasıyla gerilim yoğunluğu, akım yoğunluğu ve zamanın, güç yoğunluğuna göre değişiminin karşılaştırmasını sunulmuştur. Kaplanmamış PEM yakıt hücresi ve KNT Kaplamalı PEM yakıt hücresi için 20 °C sıcaklıkta 80 adet değer bulanık mantık yöntemi ile elde edilmiştir. Şekil 1'den bulanık mantık çalışmasının sonuçları ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında sonuçların oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.



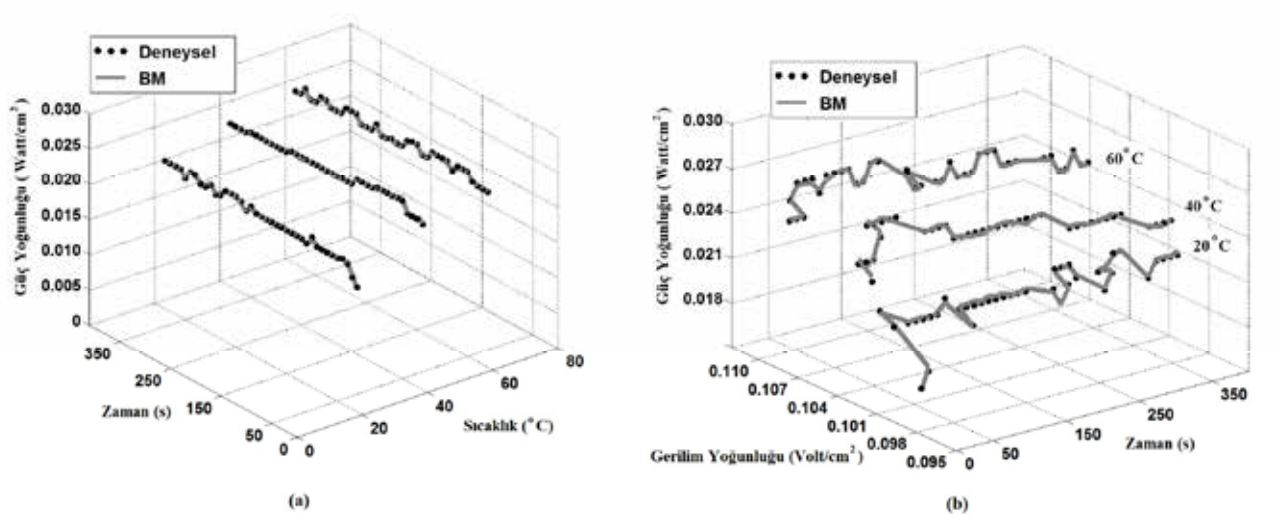

**Şekil 1 (a)** Deneysel veriler ile BM model verilerinin Gerilim yoğunluğu-Güç yoğunluğu değişiminin karşılaştırılması **(b)** Deneysel veriler ile BM model verilerinin Akım yoğunluğu-Güç yoğunluğu değişiminin karşılaştırılması **(c)** Deneysel veriler ile BM model verilerinin Zaman- Güç Yoğunluğu değişiminin karşılaştırılması.

Şekil 1'de gösterilen sonuçların özeti;

- KNT ile kaplamanın gerilim yoğunluğu değeri daha yüksektir. Gerilim yoğunluk değeri kaplanmamış PEM yakıt hücresi için en fazla 0,103 Volt/cm$^2$değerini iken, KNT kaplı PEM yakıt hücresi için bu değer 0,1072 Volt/cm$^2$ değerini almıştır (Şekil 1a).

- KNT ile kaplamanın akım yoğunluğu değeri daha düşük olmaktadır. Akım yoğunluğu değeri kaplanmamış PEM yakıt hücresi için en fazla 0,0336 Amper/cm$^2$ değerini alıyorken, KNT kaplı PEM yakıt hücresi için bu değer 0,0240 Amper/cm$^2$ değerini alabilmektedir (Şekil 1b).
- 20$^o$C'de deşarj sırasında KNT ile kaplamanın güç yoğunluğu değeri, kaplama öncesine göre daha düşüktür. Kaplanmamış PEM yakıt hücresi güç yoğunluğu değeri 0,0213 W/cm$^2$ iken, KNT kaplı PEM yakıt hücresi için bu değer 0,0169 W/cm$^2$ olmaktadır (Şekil 1c).

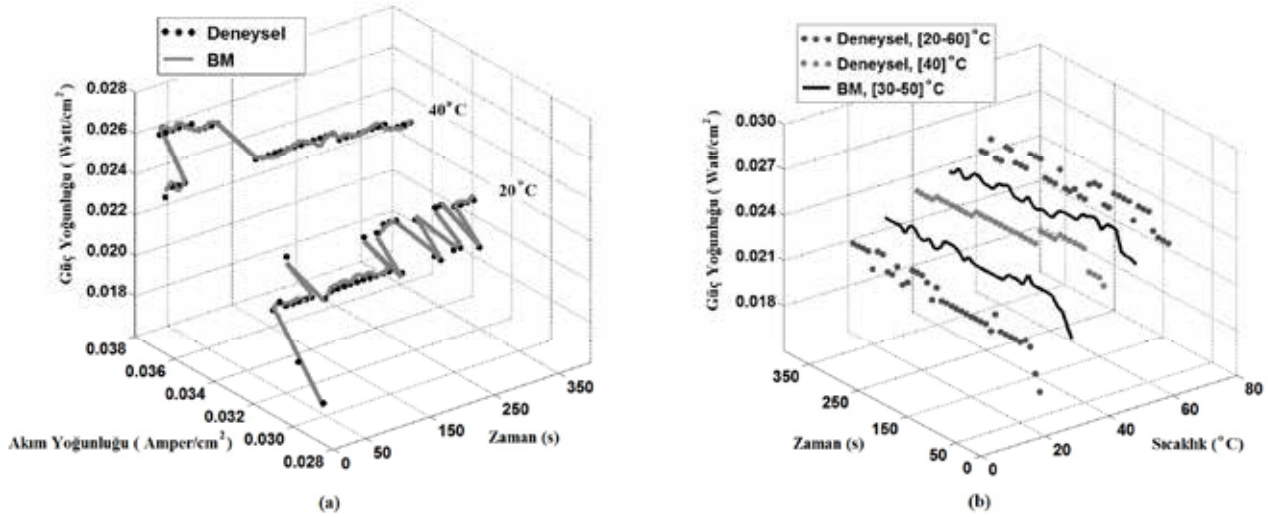
Şekil 2a, güç yoğunluğu değerlerinin sıcaklık ve zamanla değişiminin deneysel çalışma verileri ve BM modeli ile tespit edilen veriler tarafından karşılaştırılmasını göstermektedir (T = 20-60 $^o$C; t = 10-390 s). Deneysel çalışmada tespit edilmiş 117 değer, BM modeli ile de elde edilmiştir. BM model çalışmasının sonuçları ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında oldukça uyumlu oldukları Şekil 2a'da görülmektedir. Deneysel çalışmada, güç yoğunluğunun, sıcaklığın arttırılması ile arttığı tespit edilmiştir. Minimum güç yoğunluğu değeri 0.0177 W/cm$^2$ olarak 20 °C'de iken, maksimum güç yoğunluğu değeri 0.0263 W/cm$^2$ olarak 80 $^o$C'de elde edilmiştir (Şekil 2a). Şekil 2b, güç yoğunluğu değerlerinin gerilim yoğunluğu, sıcaklık ve zamanla değişiminin deneysel çalışma verileri ve BM modeli ile tespit edilen veriler tarafından karşılaştırılmasını göstermektedir (T = 20-60 $^o$C, gerilim yoğunluğu = 0.095-0.11 V/cm$^2$; t = 10-390 s). Deneysel çalışmada tespit edilmiş 117 değer, BM modeli ile de elde edilmiştir. BM model çalışmasının sonuçları ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında oldukça uyumlu oldukları Şekil 2b'de görülmektedir. Bu şekilden, güç yoğunluğu ve sıcaklık değerlerinin artmasıyla gerilim yoğunluğu değerlerinin de artış gösterdiği görülmektedir. 20 $^o$C'de minimum gerilim yoğunluğu değeri, 0.0982 V/cm$^2$ iken güç yoğunluğu değeri 0.0177 W/cm$^2$ olarak elde edilmiş iken, 60 $^o$C'de maksimum gerilim yoğunluğu değeri 0.1098 V/cm$^2$ iken güç yoğunluğu değeri 0.0263 W/cm$^2$ olarak elde edilmiştir (Şekil 2b).




**Şekil 2 (a)** Güç yoğunluğu değerlerinin sıcaklık ve zamanla değişiminin deneysel çalışma verileri ve BM modeli ile tespit edilen veriler tarafından karşılaştırılması **(b)** Güç yoğunluğu değerlerinin gerilim yoğunluğu, sıcaklık ve zamanla değişiminin deneysel çalışma verileri ve BM modeli ile tespit edilen veriler ile karşılaştırılması

Şekil 3a, güç yoğunluğu değerlerinin akım yoğunluğu, sıcaklık ve zamanla değişiminin deneysel çalışma verileri ve BM modeli ile tespit edilen veriler tarafından karşılaştırılmasını göstermektedir (T = 20-40 $^o$C, akım yoğunluğu = 0.027-0.039 A/cm$^2$; t = 10-390 s). Deneysel çalışmada tespit edilmiş 117 değer, BM modeli ile de elde edilmiştir. BM model çalışmasının sonuçları ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında oldukça uyumlu oldukları Şekil 3a'de görülmektedir. Bu şekilden; güç yoğunluğu ve sıcaklık değerlerinin artmasıyla akım yoğunluğu değerlerinin de artış gösterdiği görülmektedir. 20 $^o$C'de minimum akım yoğunluğu değeri 0.0288 A/cm$^2$ iken güç yoğunluğu değeri 0.0177 W/cm$^2$ olarak elde edilmiştir, 40 $^o$C'de maksimum akım yoğunluğu değeri 0.0384 A/cm$^2$ iken güç yoğunluğu değeri 0.0252 W/cm$^2$ olarak elde edilmiştir(Şekil 3a).

Şekil 3b, BM modeli ile tahmin ettirilerek elde edilen değerler ile deneysel verilerin güç yoğunluğu-sıcaklık ve zamana göre değişiminin karşılaştırılmasını göstermektedir. Bu şekile göre; BM modeli tarafından 30 $^o$C sıcaklık ve 50 s zaman değeri için tahmin edilen güç yoğunluğu değeri, 20 $^o$C ve 50 s zaman değeri için deneysel olarak elde edilen güç yoğunluğu değerinden daha yüksektir. Fakat 40 $^o$C ve 50 s zaman değeri için deneysel olarak elde edilen güç yoğunluğu değerinden daha düşüktür (Şekil 3b).

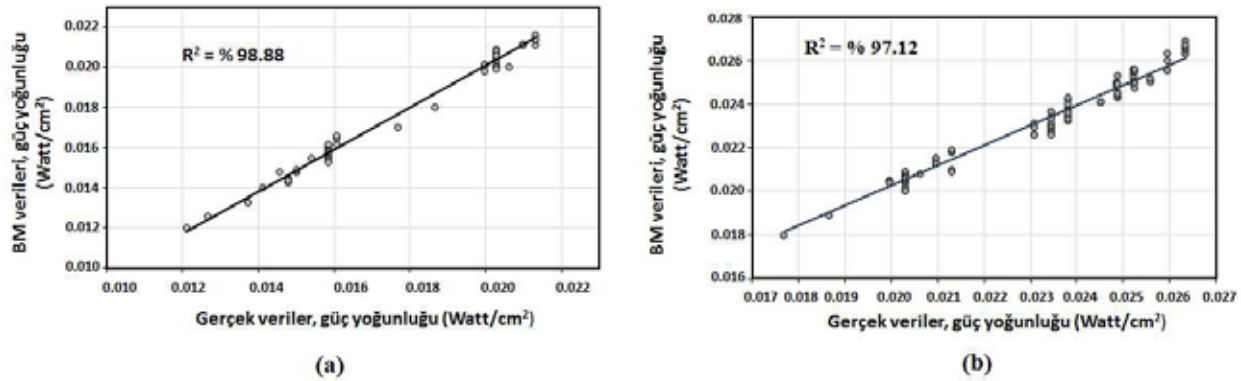



**Şekil 3 (a)** Güç yoğunluğu değerlerinin akım yoğunluğu, sıcaklık ve zamanla değişiminin deneysel çalışma verileri ve BM ile tespit edilen veriler tarafından karşılaştırılması **(b)** BM model ile tahmin ettirilerek elde edilen değerler ile deneysel verilerin güç yoğunluğu-sıcaklık ve zamana göre değişiminin karşılaştırılması

Deneysel veriler ve bulanık mantık modeli ile elde edilen veriler arasındaki karşılaştırma çoklu determinasyon ($R^2$) katsayısı gibi istatistiksel yöntemler kullanılarak yapılmaktadır; aşağıdaki formülde t hedef değer, o ise çıkış değerini ifade etmektedir [14].

$$R^2 = 1 - \left( \frac{\sum_j (t_j - 0_j)^2}{\sum_j (o_j)^2} \right) \quad (1)$$

Şekil 4a ve 4b, güç yoğunluğu için gerçek sonuçlar ile BM model sonuçlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. Kaplanmamış PEM yakıt hücresi ve KNT kaplı PEM yakıt hücresi için güç yoğunluğu $R^2$ değeri % 98.88'dir. 20°C, 40°C, 60°C ve 80°C sıcaklıklarında belirlenen güç yoğunluğu için $R^2$ değeri %97.12 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4a ve 4b incelendiğinde, gerçek değerler ve bulanık mantık modeli ile elde edilen değerlerin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir.




**Şekil 4 (a)** BM modeli ile tespit edilen değerlerin ve gerçek sonuçların kaplanmamış PEM yakıt hücresi ve KNT kaplı PEM yakıt hücresi için güç yoğunluğu değerleri bakımından karşılaştırılması, **(b)** 20°C, 40°C, 60°C ve 80°C sıcaklıkta BM modeli ile tespit edilen değerlerin ve gerçek sonuçların güç yoğunluğu değerleri bakımından karşılaştırılması.

## 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, karbon nanotüp kaplamalı PEM yakıt hücresi membran performansları deneysel olarak incelenmiş ve BM yöntemi ile modellenmiştir. Geliştirilen BM model sisteminde, çıkış parametresi olan güç yoğunluğu; giriş parametreleri T, t, gerilim yoğunluğu ve akım yoğunluğu kullanılarak tespit edilmiştir. Bulanık mantık denetleyici davranışını belirlemek ve sistemin giriş-çıkış arasındaki ilişkisini tespit etmek için

kullanılan kurallar belirlenmiştir. Bu kuralların bir sonucu olarak, deneysel çalışmadan elde edilen her bir değer aynı zamanda da bulanık mantık yöntemi ile de belirlenmiştir. Bulanık mantık ve deneysel veriler arasında karşılaştırma istatistiksel yöntem olan çoklu determinasyon katsayı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gerçek değerler ve BM model sonuçları; BM model tekniğinin başarılı bir şekilde karbon nanotüp kaplamalı PEM yakıt hücresi performanslarını belirlemede kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca, gerçekleştirilmemiş deneyler BM modeli ile tahmin edilmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma, karbon nanotüp ile kaplanan PEM yakıt hücresinin membran performansının belirlenmesinde, bulanık mantık yönteminin başarıyla uygulanabileceği sunulmuştur.

**TEŞEKKÜR**
Selçuk Üniversitesi araştırma fonundan sağlanan Hibe No BAP 13401111 numaralı deneysel çalışmanın mali desteği minnetle kabul edilmiştir. Ayrıca, bu çalışma Sadık Ata'nın devam eden Yüksek Lisans tezinin bir bölümünü oluşturmaktadır.

**SEMBOLLER**

| | |
|---|---|
| T | Sıcaklık, $^oC$ |
| t | Zaman, s |
| $R^2$ | Çoklu determinasyon katsayısı |
| W | Watt |
| A | Amper |
| V | Volt |

**KAYNAKLAR**

[1] Yılmaz, B. "Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri İçin Anot Üretimi" Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.

[2] İçingür, Y., Kireç, L. "Bir Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilinde Kullanılmak Üzere Gaz Akış Plakaları Tasarımı ve Denenmesi" Politeknik Dergisi, 2011, 14(1): 31-37.

[3] Bayrak, S.M. "Proton Değişim Membran Yakıt Hücresinin Sayısal Olarak İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.

[4] Mat, A. "Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin İletken Pasta Geliştirilmesi" Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.

[5] Dincer, K. "PEM Yakıt Hücresinin Katod Tarafı Performansının Geliştirilmesi" Selçuk Üniversitesi Teknik-Online Dergi, 2014, 13(2): 38-49.

[6] Ata, S., Dincer, K., "Rule-based Mamdani-type fuzzy modeling of performance proton exchange membrane fuel cell with carbon nanotube" 15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference (SGEM 2015), Bulgaria, June 18-25, 2015.

[7] Sarıdemir, S., Erşan, K. "Farklı İki Destek Maddesi İle Elde Edilen Membranların PEM Yakıt Pilinde Test Edilmesi" Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi (TATED), 2010, 2(3): 29- 35.

[8] Devrim, Y., Erkan, S., Baç, N., Eroğlu, İ. "Nafion/$TiO_2$NanokompozitMembranların PEM Yakıt Pili Performansları Üzerine $TiO_2$ Miktarının Etkisi", IV. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi ve Sergisi, Kocaeli, 2009.

[9] Dincer, K., Şahin,O., Yayla, S., Avcı,A. "Anot Tarafı Elektrospin Metodu ile YSZ+SDC+NaCaNiBO ile Kaplanmış PEM Yakıt Hücresinin Performansının Deneysel Olarak İncelenmesi" Selçuk Üniversitesi Teknik-Online Dergi, 2014, 13(1): 12-24.

[10] Ata, S., Dincer, K., "Rule-based Mamdani-type fuzzy modeling of performance anode side of proton exchange membrane fuel cell with spin method coated with Yttria-Stabilized Zirconia" 18th International Conference on Energy Systems Engineering and Technology, Paris, February 22-23, 2016 (Kabul Edildi).

[11] Murat, Y.Ş., Uludağ, N. "Bulanık Mantık ve Lojistik Regresyon Yöntemleri ile Ulaşım Ağlarında Geçki Seçim Davranışının Modellenmesi" İMO Teknik Dergi, 2008, 288: 4363-4379.

[12] Kıyak, E., Kahvecioğlu, A. “Bulanık Mantık ve Uçuş Kontrol Probleminin Uygulanması” Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 2003,1(2): 63-72.

[13] Efendioğlu, D. “PEM Yakıt Hücresi Performansının Deney Tasarımı Kullanılarak Optimizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.

[14] Berber, A., Dincer, K., Yılmaz, Y., Ozen, D.N. “Rule-based Mamdani-type fuzzy modeling of heating and cooling performances of counter flow Ranque Hilsch vortex tubes with different geometric construction for steel” Energy 51, 2013, 297-304.

# İPEK BASKI ÇAMURUNUN KATI OKSİT YAKIT PİLLİ PERFORMANSINA ETKİSİ

*Yelda Akdeniz[1,2]*, Bora Timurkutluk[1,2], Çiğdem Timurkutluk[1,2,3], Yüksel Kaplan[1,2]*
[1]Niğde Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi
[2]Niğde Üniversitesi,Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 51100Niğde
[3]Vestel Savunma Sanayi, Universiteler Mah. Ihsan Dogramaci Bul. Titanyum Blok,
17/B Teknokent ODTU, 06800, Ankara, Turkey
*yelda_ciflik@hotmail.com

**ÖZET:** Katı oksit yakıt pilleri (KOYP) en çok gelecek vaad eden; yüksek verimliliğe sahip ve çevreyle dost olan enerji dönüşüm sistemleri olarak son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. KOYP membran elektrot grubu (MEG), yoğun seramik elektrolitin farklı yüzeylerine işlenmiş olan seramik anot ve katot elektrotlarından meydana gelmektedir. Elektrolit destekli MEG imalatında anot ve katot elektrotlar genellikle ipek baskı tekniği ile imal edilmektedir. Bu kapsamda elektrot tozları, bağlayıcı, inceltici ve alkol karışımının bir araya getirilmesiyle bir baskı çamuru hazırlanmaktadır. Bu çalışmada bu çamurlar üzerine yoğunlaşılmış ve farklı türlerdeki bağlayıcıların 16 $cm^2$ aktif alana sahip hücre performansı üzerindeki etkisi incelenerek en yüksek performansı sergileyen bağlayıcı türü belirlenmiştir. Daha sonra bağlayıcıya ilave olarak inceltici miktarının ve çamur karışım süresinin etkisi de incelenerek optimizasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Böylece, bu optimizasyon çalışması ile ~%45'lik bir performans artışı elde edilmiş ve 16 $cm^2$ aktif alanlı KOYP üretimi için uygun ipek baskı çamuru üretimi gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimler**: KOYP, İpek baskı, Performans.

## 1. GİRİŞ

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), elektrokimyasal reaksiyonlarla doğrudan elektrik enerjisi üreten ve yüksek verimlilik ile çalışan aygıtlardır. Yakıt esnekliğine sahip, sessiz ve titreşimsiz çalışan ve düşük zehirli gaz salınımı oranıyla çevreyle dost olan KOYP son zamanlarda dikkat çekmektedirler. KOYP sistemi iki gözenekli elektrot olan anot ve katot arasında iyonik iletkenliği sağlayan seramik elektrolit yapısının oluşturduğu membran elektrot grubundan (MEG) meydana gelmektedir. Anot elektrodu yakıtın oksitlenmesi için, katot elekrodu ise oksijenin indirgenmesi için gerekli olan elektrokimyasal alanı sağlar. Orta kısımda bulunan elektrolit tabakası ise oksijen iyonlarının aktarılmasında rol oynar. Anot ve katot, elektrolit üzerine ipek baskı yöntemi ile kaplanmaktadır. İpek baskı yöntemi aktif alanın ipek baskı çamuru ile boyanması işlemidir. Baskı çamuru içeriğinin hazırlanması boyamanın kalitesini doğrudan etkilemektedir. Bu kapsamda ipek baskı çamurunu oluşturan malzemeler deneysel parametrelerin belirlenmesini sağlamıştır. Bu çalışmada, farklı ticari bağlayıcı türleri, inceltici eklentisi ve çamurun karışım süresi parametreleri performans analizleri yapılarak optimize edilmiştir.

## 2. MATERYAL ve METOT

İpek baskı çamuru parametrelerinin hücre üzerindeki etkisinin incelenmesi için farklı özelliklere sahip 16 $cm^2$ aktif alanlı elektrolit destekli düzlemsel MEG'ler imal ve test edilmiştir. MEG üretimi şerit döküm yöntemi kullanılarak elektrolit üretimiyle başlamıştır. Elektrolit, 8 YSZ (itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit) şeritlerinin üst üste konulup presleme işlemi ile bir araya getirildikten sonra 1425 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle sinterlenmesiyle elde edilmiştir. Anot çamurları nikel oksit tozu ile farklı bağlayıcı türleri, inceltici ve gözenek yapıcının bir araya gelmesi ile bilyeli değirmende zirkonyum toplar eşliğinde karıştırılarak elde edilmiştir. Her parametre için farklı özelliklere sahip anot çamurları hazırlanmıştır. Hazırlanan çamurlar elektrolitin bir yüzeyine ipek baskı yöntemi ile kaplanmış ve sinterlenmiştir. Katot tabakası da elektrolitin diğer yüzeyine yine ipek baskı yöntemi ile kaplanmış ve sinterlenmiştir. Üretilen her hücre için anot ve katot elektrot çamurları aynı özelliklerde hazırlanmıştır. Tablo 1'de imal edilen tüm hücrelerin özellikleri verilmiştir. Farklı özelliklere sahip anot ve katot çamuru ile imal edilen hücreler yakıt pili test istasyonuyla test edilerek en iyi performans elde edilen hücre verileri belirlenmiş ve baskı çamuru optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

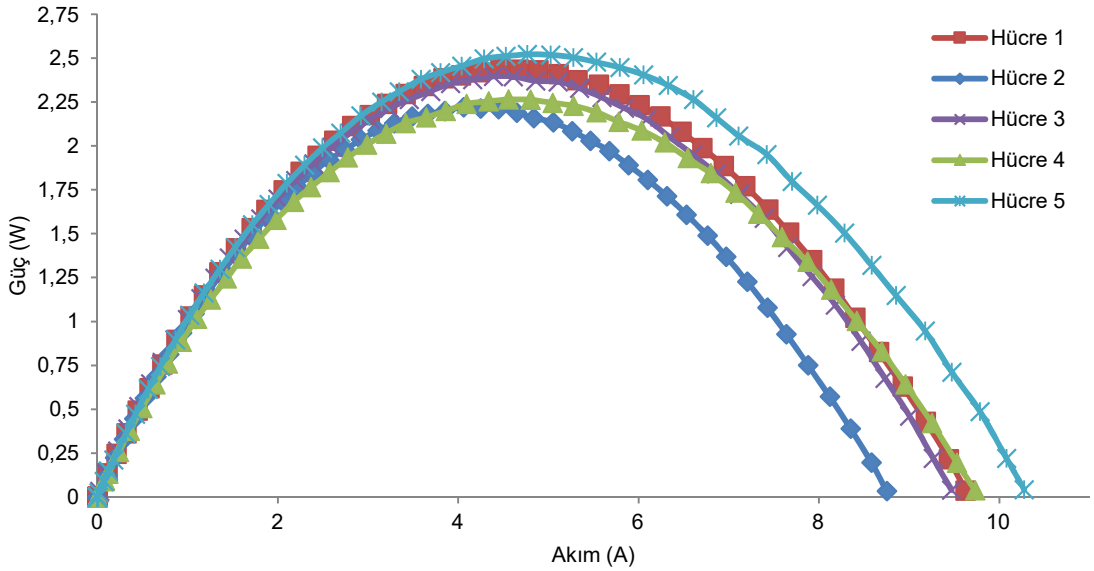
**Tablo 1** İmal edilen hücre özellikleri.

| | Bağlayıcı Türü | İnceltici Miktarı ( ağırlıkça %) | Bilyeli değirmen süresi (saat) |
|---|---|---|---|
| Hücre 1 | 449-A ESL | 5 | 12 |
| Hücre 2 | T-442 ESL | 5 | 12 |
| Hücre 3 | RV-372 Hereaus | 5 | 12 |
| Hücre 4 | 413 ESL | 5 | 12 |
| Hücre 5 | HVS 5001 Hereaus | 5 | 12 |
| Hücre 6 | HVS 5001 Hereaus | 0 | 12 |
| Hücre 7 | HVS 5001 Hereaus | 10 | 12 |
| Hücre 8 | HVS 5001 Hereaus | 15 | 12 |
| Hücre 9 | HVS 5001 Hereaus | 20 | 12 |
| Hücre 10 | HVS 5001 Hereaus | 15 | 6 |
| Hücre 11 | HVS 5001 Hereaus | 15 | 18 |
| Hücre 12 | HVS 5001 Hereaus | 15 | 24 |
| Hücre 13 | HVS 5001 Hereaus | 15 | 30 |

## 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 3.1. Farklı Bağlayıcı Türlerinin Performans Üzerindeki Etkisi

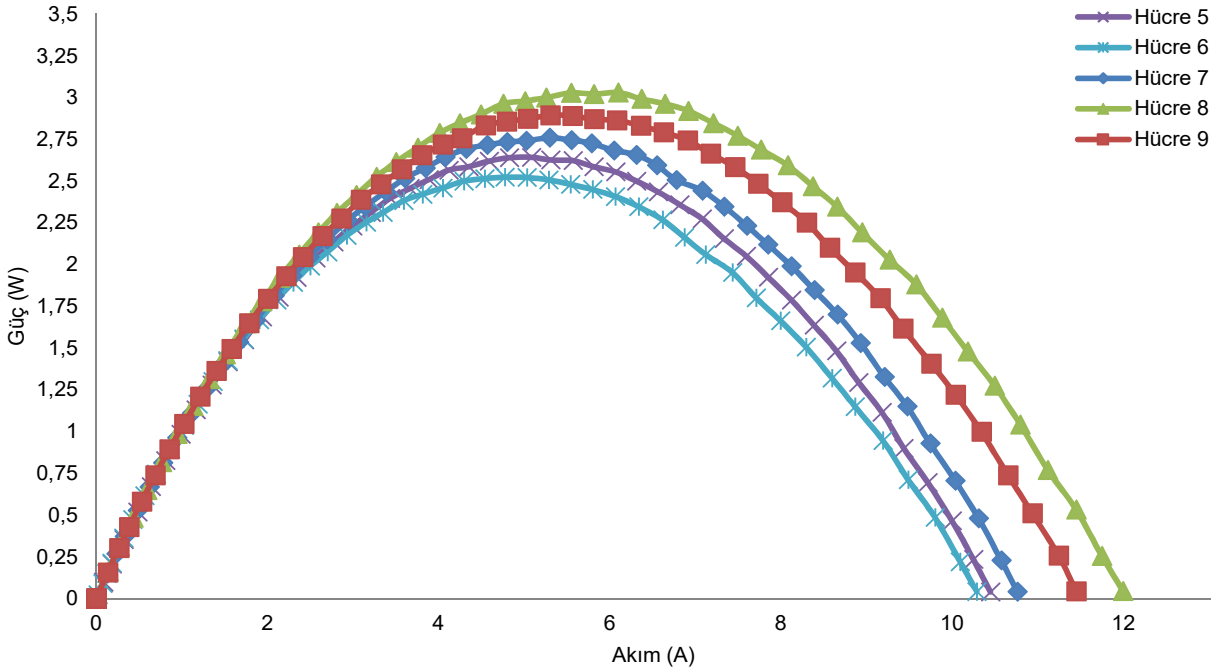
İpek baskı çamurunun optimizasyonun ilk basamağı farklı bağlayıcı türlerinin performans üzerindeki etkisinin incelenmesi olmuştur. Bu amaçla Tablo 1'de özellikleri verilmiş olan hücre 1, hücre 2, hücre 3, hücre 4 ve hücre 5 imal ve test edilmiştir. Şekil 1'de performans grafiği verilmiştir. En yüksek performans 2,52 W güce sahip hücre 5'ten elde edilmiştir. Hücre 5'te kullanılan HVS 5001 Hereaus bağlayıcısının elektrolit yüzeyine daha iyi bir tutunma sağladığı sonucuna varılmıştır.




**Şekil 1** Farklı bağlayıcı türlerinin performansa etkisi

### 3.2. İnceltici Eklentisinin Performans Üzerindeki Etkisi

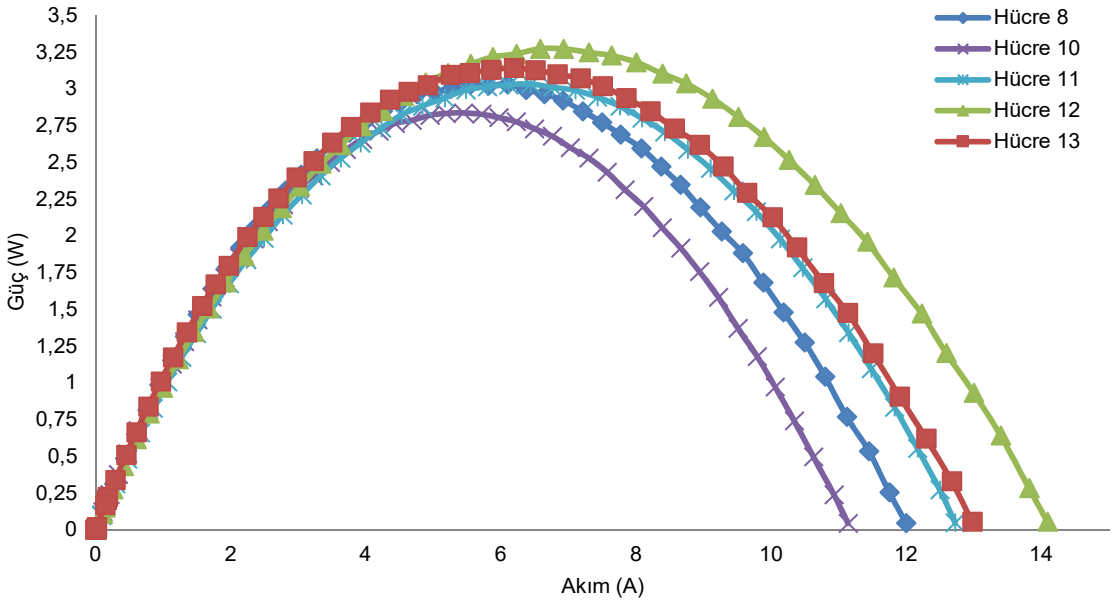
Bağlayıcı türünün belirlenmesinden sonra inceltici miktarının üzerinde çalışılmıştır. Ağırlıkça yüzdeleri 0, 5, 10, 15 ve 20 arasında değişen inceltici miktarlarına sahip hücre 5, hücre 6, hücre 7, hücre 8 ve hücre 9 imal ve test edilmiştir. Şekil 2'de performans grafiği verilmiştir. En iyi hücre performansı hücre 8'den elde edilmiştir. İnceltici eklentisinin %15'e kadar artmasıyla hücre performansının 3,02 W'a yükseldiği gözlemlenmiştir. En düşük performansın elde edildiği hücre 6'da inceltici eklentisi yapılmamıştır. Bu nedenle karışımın homojenizasyonu sağlanamadığı için hücre performansının inceltici eklentisi yapılan hücrelere kıyasla düşük olduğu gözlemlenmiştir. %20'lik eklentiye sahip olan hücre 9'da performans kaybı olduğu görülmüştür. İnceltici eklentisi baskı çamurunun homojenizasyonuna katkıda bulunarak gaz transferinde iyileştirmeyi sağladığı belirlenmiştir. Böylece reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan üçlü faz bölgeleri dağılımı düzenlenmiş ve performans artışı elde edilmiştir. Fakat eklentinin fazla artışının boyama kalitesini düşürerek performans kaybına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum inceltici miktarı %15 olarak belirlenmiştir.




**Şekil 2** İnceltici miktarının performansa etkisi.

### 3.3. Karışım Süresinin Performans Üzerindeki Etkisi

Bağlayıcı türünün ve inceltici eklentisinin optimize edilen parametreleri kullanılarak karışım süresinin performans üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda, hücre 8, hücre 10, hücre 11, hücre 12 ve hücre 13 imal ve test edilmiştir (Şekil 3). Bu optimizasyon basamağından önce imal edilen hücreler 12 saatlik bir karıştırma işlemine tabii tutulmuştur. Bu sürenin 6 saate düşürülmesinin performansta ~%7'lik bir kayba neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu performans düşüşünün yeterli homojenizasyonun sağlanamaması nedeniyle oluştuğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca 24 saatten fazla karıştırma işlemine tabii tutulan hücre 13'teki performans düşüşünün polimer bağların kırılması nedeniyle oluştuğu belirlenmiştir. Böylece en yüksek performansı sağlayan karışım süresi 24 saat olarak optimize edilmiştir.




**Şekil 3** Karışım süresinin performansa etkisi.

### 4. SONUÇ

Bu çalışmada 16 $cm^2$ aktif alanlı KOYP MEG'leri imal edilerek ipek baskı çamuruna etki eden parametreler performans ölçümleri baz alınarak optimize edilmiştir. En kötü hücre performansını sergileyen hücre 2'den

elde edilen 2,2 W güç, optimizasyon çalışmalarından sonra 3,26 W güce yükseltilmiş ve ~%45'lik bir performans artışı elde edilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmalarından sonra ipek baskı çamuru için en uygun bağlayıcının HVS 5001 Hereaus, inceltici eklentisinin ağırlıkça yüzde oranının 15 ve optimum karışım süresinin 24 saat olduğu sonucuna varılmıştır. İncelenen parametrelerin hücre performansı üzerindeki etkilerinin daha detaylı olarak anlaşılması için empedans ve mikroyapısal incelemelerin yapılması planlanmaktadır.

# İPEK BASKI YÖNTEM PARAMETRELERİNİN KATI OKSİT YAKIT PİLİ PERFORMANSINA ETKİSİ

*Çiğdem Timurkutluk[1,2,3]*, Bora Timurkutluk[2,3], Yüksel Kaplan[2,3]*
[1] Vestel Defense Industry, Universiteler Mah. Ihsan Dogramaci Bul. Titanyum Blok, 17/B Teknokent ODTU, 06800, Ankara, Turkey
[2] Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü,
[3] Niğde Üniversitesi Pr.Dr. T.Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi 51100 Niğde
*cigdem.timurkutluk@vestel.com

**ÖZET**: Katı Oksit Yakıt Pillerinde (KOYP) anot ve katot elektrotları, ipek baskı yöntemi ile elektrolit üzerine işlenmektedir. Bu çalışmada, ipek baskı parametrelerinin optimizasyonu üzerine çalışılmıştır. Bu kapsamda ipek gözenek boyutu, baskı solüsyonundaki katı toz miktarı ve baskı ağırlığının performansa olan etkisi gerçekleştirilen hücre performans ölçümleri ile test edilmiştir. Deneysel sonuçlar, ipek baskı parametrelerinin hücre performansı üzerinde ciddi bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. İpek gözeneği 48 T, katı toz oranı %55 ve baskı ağırlığının 1,5 kg olduğu durumda en yüksek performans değerleri elde edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre 7 $cm^2$ aktif alana sahip hücrenin 700°C' de güç optimizasyonlardan sonra 1,59 W 'den 2,1 W 'ye ulaşmıştır.

## 1. GİRİŞ

Katı oksit yakıt pilli (KOYP) yakıtın kimyasal enerjisini direk olarak elektrik ve ısı enerjisine çeviren sistemlerdir. KOYP'nin en önemli avantajlarından biri saf hidrojene ihtiyaç duymamasıdır. Yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle doğal gaz, benzin, dizel, metanol, ve etanol gibi birçok hidrokarbon yakıt çok az bir reformlamayla veya doğrudan yakıt olarak kullanabilmektedir.Yakıt pillerinin genel avantajlarına ek olarak katı oksit yakıt pili (KOYP) yüksek çalışma sıcaklığı sayesinde yüksek reaksiyon kinetiği, yüksek verim, yakıttaki safsızlıklara karşı yüksek tolerans avantajları da sunmaktadır. Yoğun bir elektrolit tabakasının farklı iki yüzeyine işlenmiş olan gözenekli anot ve katot elektrotlarından oluşan yapı KOYP sisteminin kilit elemanı olup membran elektrot grubu (MEG) olarak adlandırılmaktadır. Seramik malzemelerden oluşan bu yapıdan kullanılabilir elektrik enerjisinin elde edilmesi ise anot ve katot elektrotlarıyla kontak halinde olan elektronik iletken interkonnektör uygulamasını gerektirmektedir. KOYP sisteminin kritik elemanlarından olan anot ve katodun membran işlenmesi sırasında kullanılan ipek baskı cihazı yöntem parametrelerinin performans üzerinde çok ciddi etkileri bulunmaktadır.İpek baskı esnasında kullanılan ipeğin gözenek büyüklüğü kaplamanın homojen gerçekleşmesi ve anot/katot kalınlığı bakımından önemli bir parametredir. Kullanılan ipeğin öneminin yanı sıra kullanılan pastanın ticari olup, boyama esnasında topaklanma, ipekten taşma ve içeriğin sabit olması gibi dezavantajlar sonucu çalışmalarda ipek baskı işleminde kullanılan pastanın laboratuar ortamında hazırlanıp,optimizasyonlarının yapılmasına karar verilmiştir. Uygun kıvam ve içerik için yapılan bu optimizasyonlar sonucunda performansta çok ciddi iyileşmeler sağlanmış,anot ve katot içeriğiyle oynayabilmek adına, ticari hazır bir içerikten kurtulup birçok parametre değiştirilerek anot ve katot iyileştirmesinin önü açılmıştır. Anot ve katot gibi katı oksit yakıt pillerinin kilit elamanı olan bu elektrotları doğru ipek ve doğru viskozite seçiminin ardından bir diğer önemli parametre ipek baskı ağırlığıdır. Yapılan bu optimizasyonlar sonucunda pürüzsüz ve istenilen kalınlıklarda boyamalar yapılabilmiş pasta kıvam denemeleriyle bağlantılı olarak denenecek bir çok parametrenin önü açılmıştır.

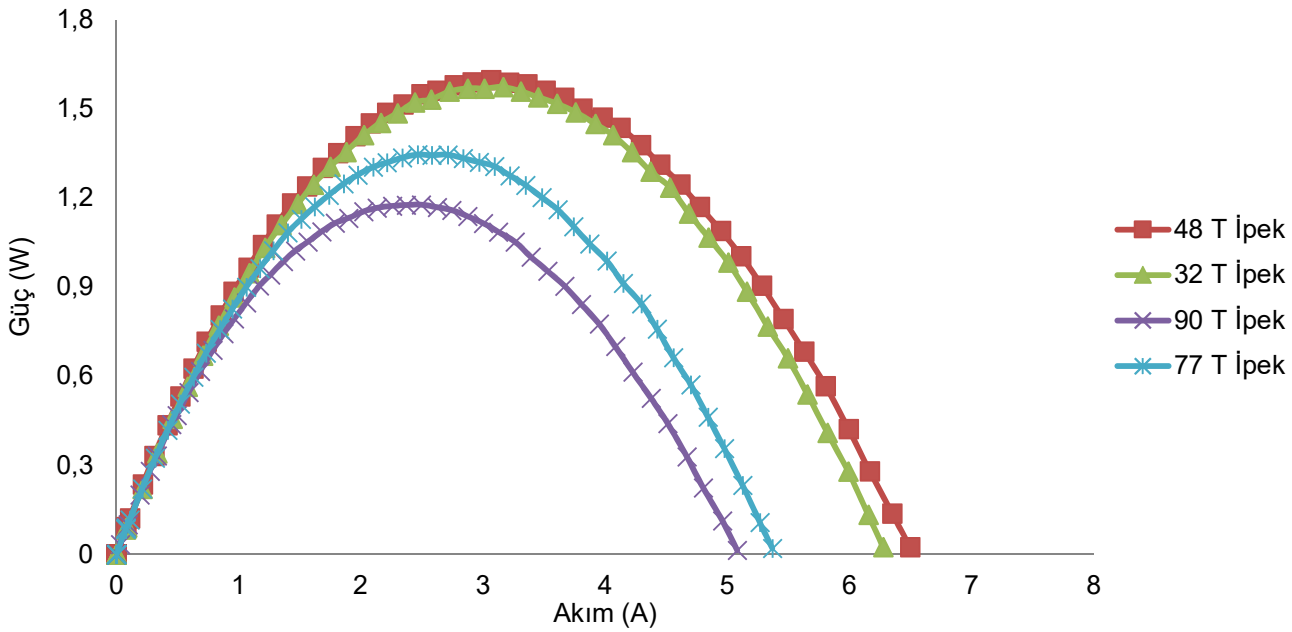
## 2. MATERYAL VE METOT

İpek baskı yöntem parametrelerinin hücre performansı üzerindeki etkisinin incelenmesi için 7 $cm^2$ aktif alanlı elektrolit destekli düzlemsel MEG'ler imal ve test edilmiştir. MEG üretimine öncelikle ScSZ (skandiyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit) elektrolit imalatı ile başlanmıştır. Şerit döküm tekniği ile imal edilen ve 1425 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle sinterlenmesi gerçekleştirilen 200 mμ kalınlıktaki elektrolitlerin yüzeyine ipek baskı tekniği yardımıyla sırası ile 32T, 48T, 77T, 90T ticari anot (NiO) ve katot (LSF) pastaları işlenmiştir. Sırası ile anot 1275°C'de 3 saat, katot 1100°C'de 3 saat sinterleme işlemlerinden sonra MEG grubu teste hazır hale getirilmiştir. Farklı özelliklere sahip ipekler ile yapılan hücrelerin testleri yakıt pili test istasyonu yardımı ile karşılaştırılmıştır. Bu testler sonucunda ipek üretim parametreleri sistematik olarak optimize edilmiştir.

## 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

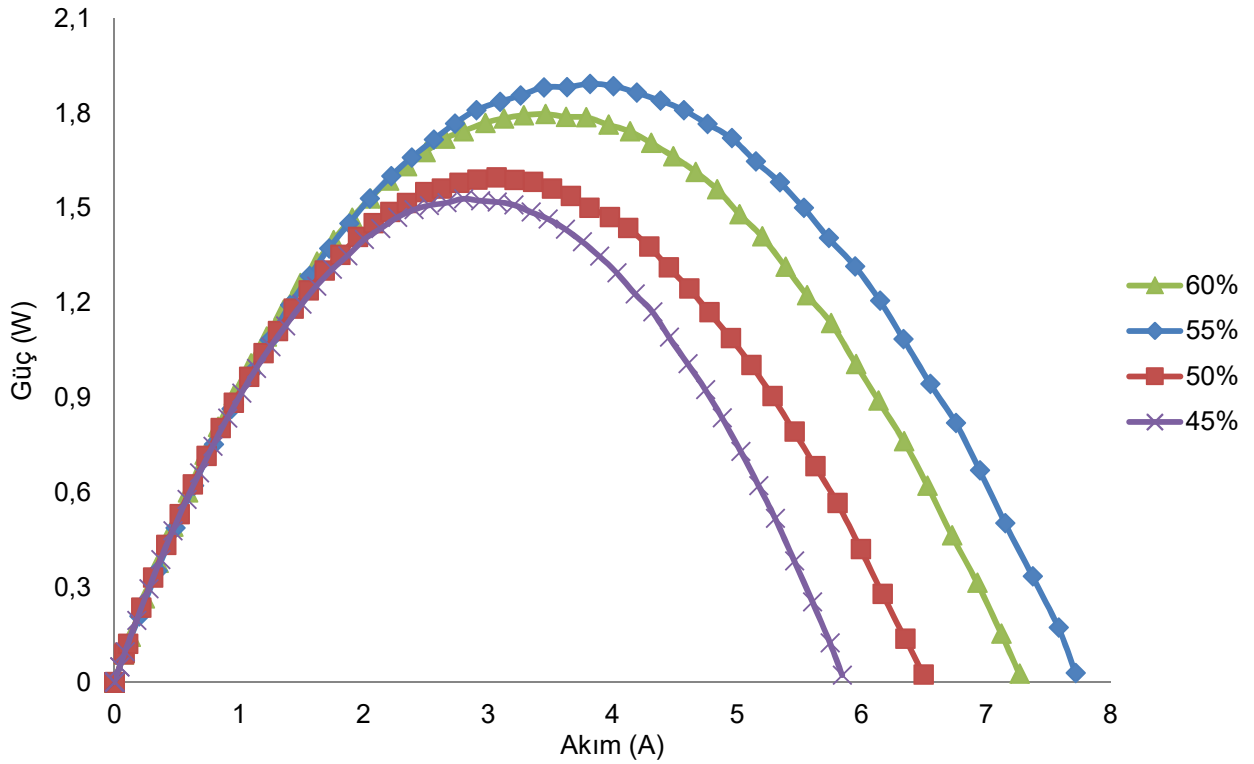
Yapılan testler sonucunda 48 T ipek boyutu en yüksek performansı vermiş olup en homojen boyama bu ipekle sağlanmıştır ve 1,6 W güç elde edilmiştir **(Şekil 1)**. Gözenek küçülmesi pasta geçişini zorlaştırıp

yüzeyde topaklanmalara neden olmuş, gözenek büyümesi ise kalın boyamaya neden olup kurutma sırasında büyük çatlaklara sebep olmuştur.




**Şekil 1** İpek gözenekliliğinin hücre performansı üzerindeki etkisi**.**

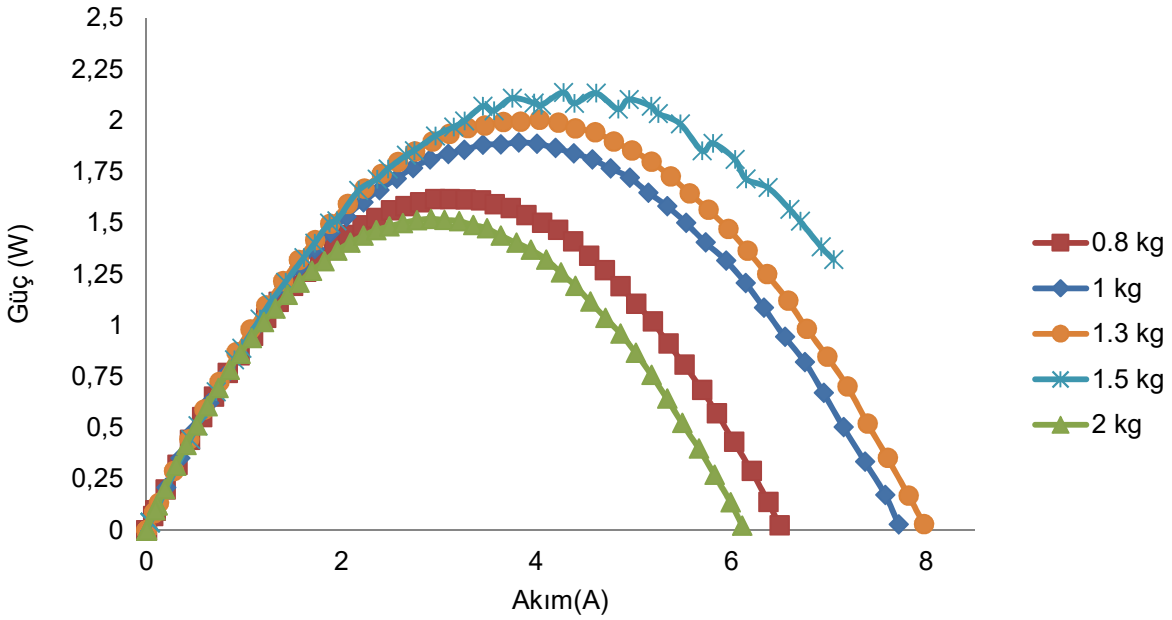
İpek gözeneği optimize edildikten sonra anot ve katot pastası için içerik denemelerine geçilmiştir. Uygun gözenek için uygun katı yüklemesi elde edilmeye çalışılmıştır. İpek baskı solüsyonundaki katı toz oranı %40-%45-%50-%55 oranlarında olan anot ve katot pastalar hazırlanmış, 48T ipek ile elektrolit yüzeyine işlenmiştir.Sinterleme sonrası membranlar test edilmiş ve en uygun oran belirlenmiştir. Test sonuçları Şekil 2'de verilmiştir.




**Şekil 2** İpek baskı solüsyonundaki katı toz oranının hücre performansına etkisi

Yapılan testler sonucunda %55 toz içeren anot ve katot ipek baskı solüsyonu ile kaplanan hücre en iyi sonucu göstermiş ve performans 1,6 W'den 1,86 W'ye yükselmiştir. Bu parametrelerin optimizasyonu ile birçok denemenin önü açılmış ve ticari pastaya bağımlılık ortadan kalkmıştır. Uygun ipek ve uygun içeriğin bulunması ile boyamada ciddi bir iyileşme gözlemlenmiş bu gözlem de sonuçlara yansımıştır.

Yapılan bu çalışmalardan sonra yine cihazda ciddi bir parametre olan ağırlık çalışmalarına geçilmiştir. Bu ağırlık homojen boyama ve boyama kalınlığını etkileyen bir parametre olarak dikkat çekmektedir. Anot ve katodun işlenmesi sırasında uygulanan baskı ağırlığı 0,8-1-1,3-2 kg olarak denenmiştir. Yapılan testler sonrasında performans 1,8 W'den 2,13 W'ye yükselmiştir **(Şekil 3)**. Bu testler sonrasında 0,8 kg ve öncesinin yeterli baskıyı sağlayamadığı, 2 kg ve üzerinin anot ve katotta çizilmelere ve mikro çatlaklara neden olduğu görülmüştür.




**Şekil 3** İpek baskı ağırlığının performans üzerindeki etkisi

**4.SONUÇ**

Bu çalışmada aktif alanı 7cm$^2$ olan KOYP MEG'leri imal edilerek bir dizi ipek baskı üretim parametreleri performans ölçümleri baz alınarak optimize edilmiştir. Optimizasyonlar sonrasında başlangıçta 700 °C'de 1,6 W olan maksimum güç değeri % 33 oranında artarak 2,13 W'ye yükselmiştir. Yapılan optimize çalışmaları sonucunda boyamaların 48T ipek, %55 katı toz oranı ve 1,5 kg ağırlıkta yapılmasının en yüksek performansı sergilediği görülmüştür.

# KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE ANOT AKIM TOPLAMA TABAKA İÇERİĞİNİN TERMAL DÖNGÜ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

*Münir Taner Güler[1,2,*], Selahattin Çelik[1,2], Çiğdem Timurkutluk[1,2,3] , Bora Timurkutluk[1,2] , Abdullah Mat[1,2] , Yüksel Kaplan[1,2]*

[1] Niğde Üniversitesi Pr.Dr. T.Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi 51100 Niğde

[2] Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü,

[3] Vestel Defense Industry, Universiteler Mah. Ihsan Dogramaci Bul. Titanyum Blok, 17/B Teknokent ODTU, 06800, Ankara, Turkey

*mtanerguler@gmail.com

**ÖZET**: Yakıt pilleri elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazlarıdır. Birçok yakıt pili çeşidi bulunmaktadır. Yüksek verim, yakıt çeşitliliği, ucuz katalizör malzeme kullanımı gibi özellikleri ile katı oksit yakıt pillerine (KOYP) olan ilgi ve bu alanda yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. Katı oksit yakıt pillerinin seramik yapıya sahip ucuz katalizörlerden üretimi, membran elektrot grubu maliyetini düşüren en önemli faktör olmasına karşın; seramik malzemelerin düşük kırılma dayanımı göstermesi dezavantaj oluşturmaktadır.

Hücrenin çalışma sıcaklığına (600-1000°C) getirilmesi ya da soğutulması esnasında, hücre bileşenlerinin farklı ısıl genleşmeye sahip olması, mekanik gerilmeler oluşmasına neden olmaktadır. Bu mekanik gerilmeler sonucu membran elektrot grubunda (MEG) mikron seviyesinde deformasyonlar oluşmaktadır. Aynı zamanda metal interkonnektör sistemine sahip hücre/stak uygulamalarında, seramik ve metal malzemelerin farklı ısıl iletkenliğinden dolayı homojen olmayan sıcaklık dağılımları mekanik gerilmelerin oluşmasında bir diğer etkendir. Bunun yanında hızlı ısıtma-soğutma esnasındaki termal şok sonucu hücre/stakta mekanik gerilmeler önemli büyüklüklere ulaşabilmektedir. Tüm bu sayılan sebepler sonucunda kırılma dayanımı düşük olan seramik membran elektrot grubu veya diğer bileşenler zarar görmekte veya kırılarak işlevini göremez hale gelmektedir. Bunun sonucunda hücrede ciddi performans düşüşleri meydana gelmektedir.

Bu çalışmada anot akım toplama tabakasındaki NiO-YSZ oranı değişiminin termal döngü üzerine etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda anot akım toplama tabakasındaki NiO-YSZ oranı %70-30, %80-20 , %90-10 olan membran elektrot grupları hazırlanarak termal döngü deneyleri yapılmıştır. Üç termal döngü deneyi sonucunda üretilen membranların toplam bozunma oranları birbirine çok yakındır. Fakat NİO/YSZ oranı %70-30 olan örnekte elektriksel performans daha yüksek çıkmıştır. Aynı zamanda her bir termal döngü sonucu yüzde bozulma oranı bu örnekte eksponansiyel bir şekilde azaldığı görülmüştür. Bundan dolayı NİO/YSZ oranının %70-30 olduğu içerik yapılan deneyler içerisinde anot akım toplama tabakası için en uygun oran olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler**: Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP), Termal döngü, Anot akım toplama tabakası.

## 1. GİRİŞ

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve önemli miktarda ısı enerjisine dönüştüren çevre dostu elektrokimyasal cihazlardır. Bu dönüşümde herhangi bir ara basamak olmadığı için katı oksit yakıt pilinin elektrik verimi, benzer teknolojiler gibi içten yanmalı motorlar veya jeneratörlere göre daha yüksek olmaktadır. KOYP yüksek sıcaklıklarda (600-1000°C) çalışmaktadır ve çalışma sıcaklığı kullanılan elektrolit malzemesine göre değişmektedir. Yüksek çalışma sıcaklığının bir sonucu olarak artan elektrokimyasal reaksiyon kinetiği, KOYP elektrik verimini arttırmakta ve bu durum Katı Oksit Yakıt Pillerini diğer pillere göre daha verimli hale getirmektedir.

Anot, elektrolit ve katot tabakalarından oluşan membran elektrot grubu (MEG), KOYP sisteminin en önemli elemanıdır. Anot; yakıt oksidasyonu görevini yaparken, katot elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan oksijen iyonlarını elektrolit tabakadan anot tabakasına transfer etmektedir. Nikel oksit (NiO)/itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) en yaygın anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ucuz maliyetinin yanında [1], NiO çok iyi bir akım toplayıcıdır.[2] Ayrıca NiO/YSZ hidrojen yakıtlı KOYP çalışma koşullarında yüksek bir katalitik aktivite [3] ve iyi bir kimyasal kararlılık göstermektedir [4]. KOYP anodu genel olarak Akım Toplayıcı Tabaka (AAT) ve Anot İşlevsel Tabaka (AİT) olmak üzere iki tabaka şeklinde üretilmektedir.

Katı oksit yakıt pilleri membran elektrot grubu, akım toplayıcılar ve sızdırmazlık malzemeleri gaz/yakıt manifoltları ile montajı yapılarak elektrik enerjisi üretilmektedir. Düzlemsel hücrelerde bu montaj sandviç şeklinde olmaktadır. KOYP çalışma sıcaklığına (600-1000°C) getirilmesi esnasında bileşenlerin farklı termal genleşme (CTE) katsayısına sahip olmasından dolayı termal gerilmeler oluşmakta ve bu gerilmeler hücrede mikro çatlaklar oluşmasına ve/veya kırılmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda hücrede deformasyonlar oluşmakta ve hücrede performans düşüşü meydana gelmektedir [5]. Aynı zamanda soğuma esnasında benzer nedenlerden dolayı deformasyonlar oluşmakta ve hücre/stak uzun süreli çalışma periyodu göz önüne alındığında bir termal döngü oluşmakta ve bu döngü sayısı arttıkça hücrede meydana gelen deformasyonlar artmaktadır [6].

Termal döngü sonucu en fazla hasar elektrotlarda meydana gelmektedir ve bir kaç döngü sonucu bu bozulmalar oluşabilmektedir [7]. Hücre/staktaki elektriksel performans düşümünün ana nedeni anot elektrot mikro yapısının bozulmasından kaynaklandığı bildirilmiştir[8]. Termal döngü sonucu meydana gelen deformasyonlar uygun malzeme seçimi, hücre morfolojisi ve ısıtma-soğutma rejimi belirlenerek azaltılabilmektedir. Bu çalışmada anot akım toplama tabakasındaki NiO-YSZ oranı değişiminin termal döngü üzerine etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda anot akım toplama tabakasındaki NiO-YSZ oranı %70-30, %80-20 , %90-10 olan membran elektrot grupları hazırlanarak termal döngü deneyleri yapılmıştır.

**2. MATERYAL ve METOT**

KOYP elektrolit destekli düzlemsel MEG üretiminde şerit döküm ve ipek baskı teknikleri kullanılmıştır. MEG anottan-katoda doğru nikel oksit (NiO)/itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) anot destek, NiO/YSZ anot işlevsel tabaka, YSZ elektrolit, Lantanyum stronsiyum mangan oksit (LSM)/YSZ katot işlevsel tabaka ve LSM katot akım toplayıcı tabakalarından oluşmaktadır. Ticari yüksek saflıkta NiO ve %10 %20 ve %30 oralarında itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) tozları karıştırılmıştır. Toz karışımına belli miktarlarda organik ayırıcı ve yüksek saflıkta etil alkol ve metil etil keton alkol karışımı eklenip, yüksek yoğunluklu polietilen şişelerde zirkonyum bilyeler kullanılarak karıştırma yapılmıştır. Bu karıştırmanın amacı eklenen ayırıcı malzeme sayesinde tozların bir araya toplanarak kümeleşmesini engellenmek ve böylece homojen bir karışım elde etmektir. Karışımlar şerit döküm cihazında myler üzerine dökülmüştür. Myler dan istenilen boyutlarda kesilip spatül yardımı ile çıkarılan karışımlar önce hidrolik pres cihazında daha sonra da izostatik pres cihazında preslenmiştir.

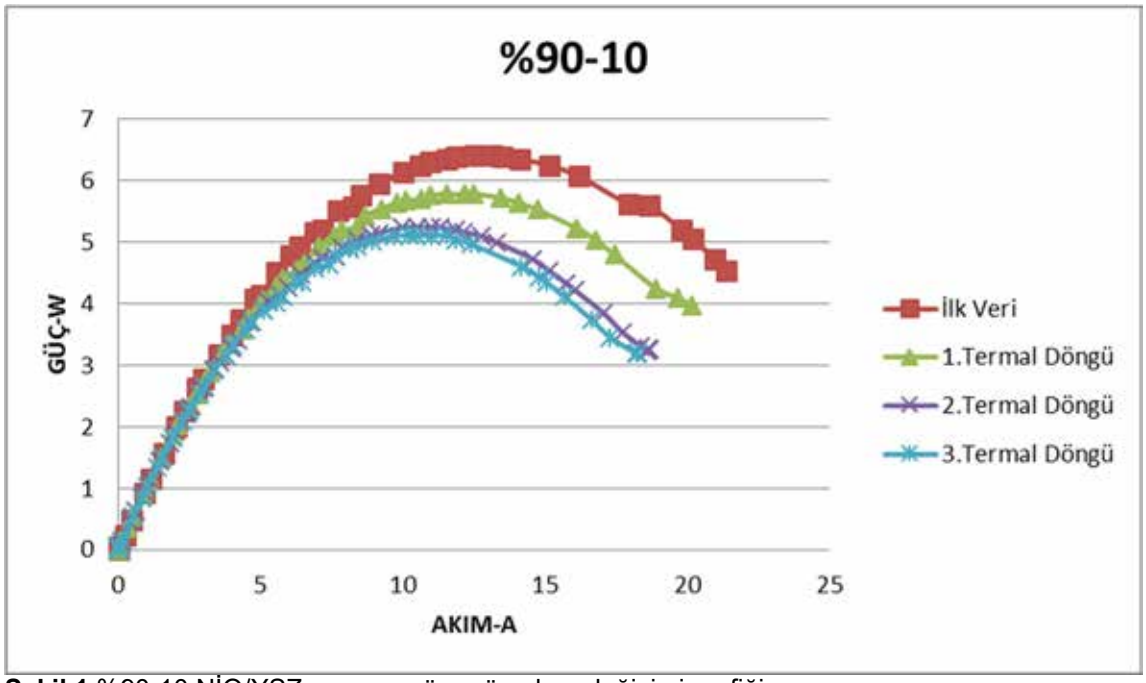
Preslenen materyal lazer kesim cihazında istenilen boyutlarda karesel olarak kesildikten sonra sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterleme işlemi ise iki aşamada yapılmıştır. İlk sinterleme toz karışımı hazırlanırken içerisine eklenen organik maddelerin uçması için, ikinci sinterleme ise elektrolitin yoğun bir yapı kazanması için yapılmıştır.

Termal döngü deneylerinde uygulanan termal döngü prosedürü aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

1. Hücrenin 300 dakikada 300°C den 750°C ye getirilmesi.
2. 750°C de 1 saat çalışmanın ardından performans değerlerinin alınması.
3. Hücrenin 300°C kadar soğutulması.

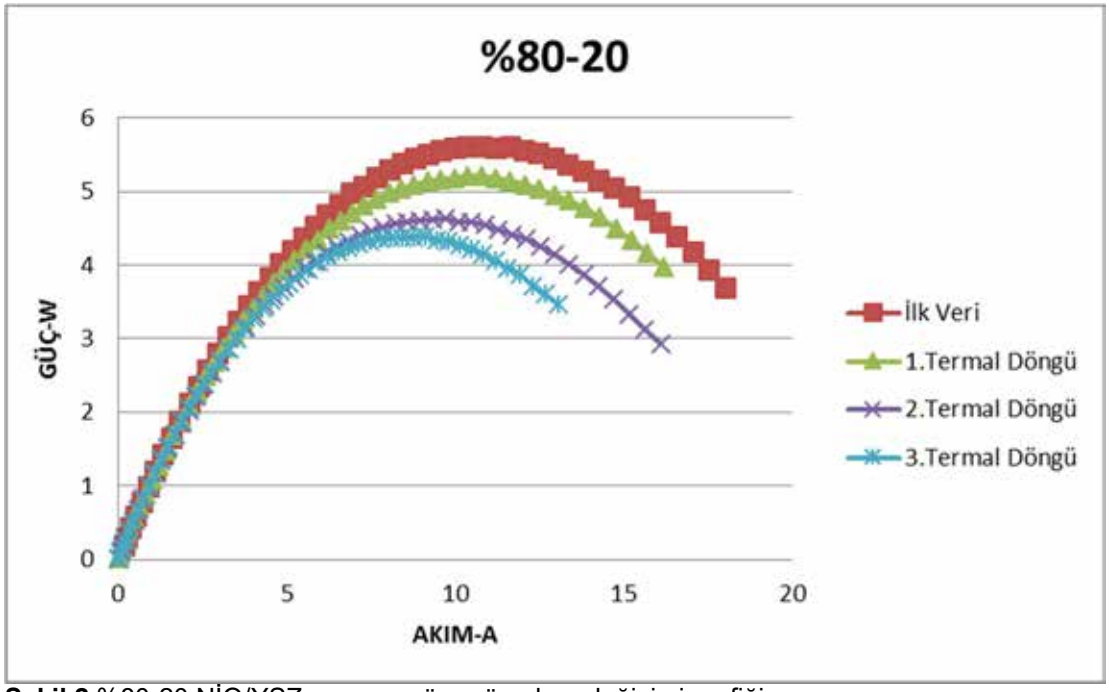
3 Termal döngü bu prosedüre göre tamamlanmıştır. 1. ve 3. adımlarda hücreye 0.1 ml azot gönderilmiştir. 2. adımda ise gaz gönderimi yapılmamıştır.

### 3. BULGULAR ve TARTIŞMALAR



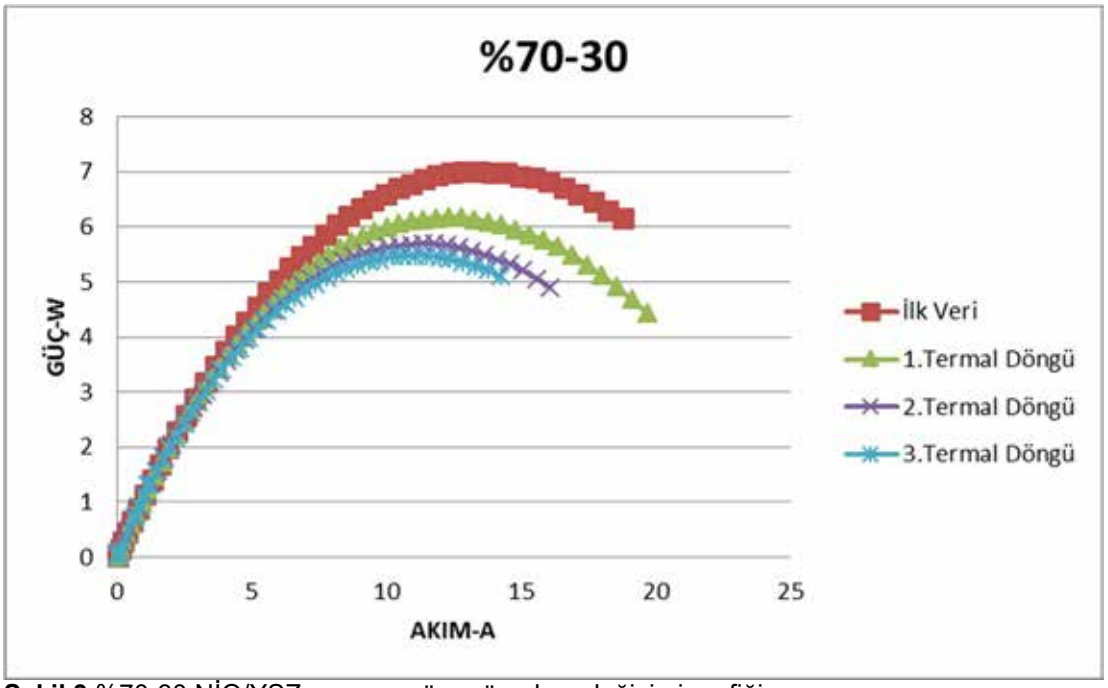

**Şekil 1** %90-10 NİO/YSZ oranına göre güç-akım değişimi grafiği.

Uygulanan termal döngü prosedürü sonucunda anot aktif tabakadaki %90-10 oranındaki NİO/YSZ için güç değişimleri Şekil 1 de verilmiştir. İlk alınan verilerde hücre deformasyonu az olduğundan dolayı hücrenin gücü diğer alınan verilere göre daha yüksek çıkmıştır. Diğer verilerin hücrede oluşan deformasyondan dolayı düşük çıktığı gözlenmiştir.



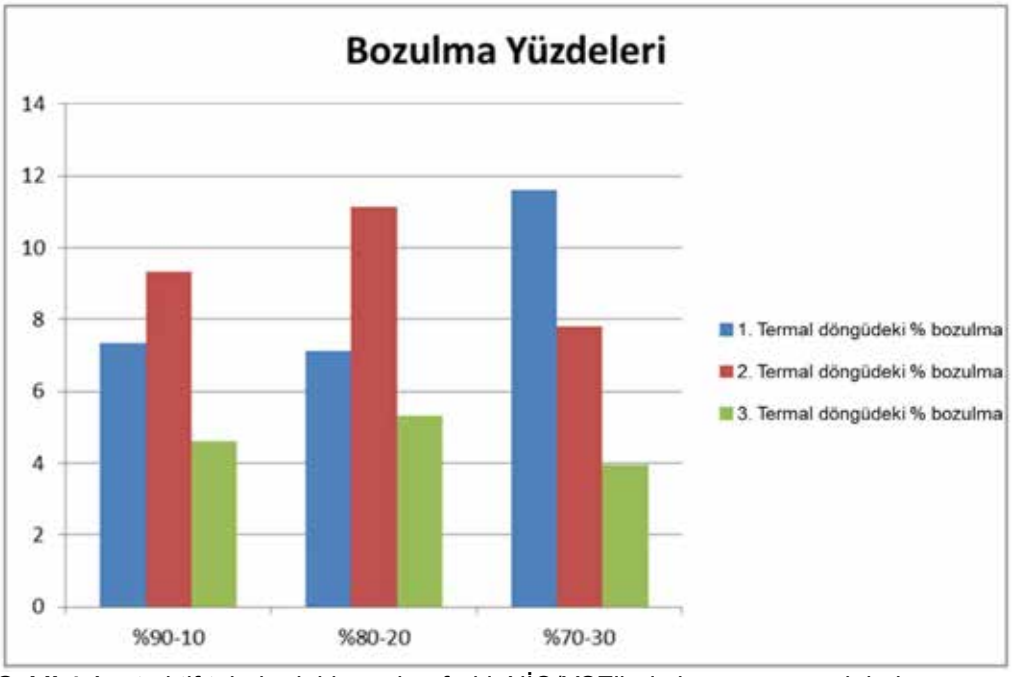

**Şekil 2** %80-20 NİO/YSZ oranına göre güç-akım değişimi grafiği.

Hazırlanan ikinci membranda NİO/YSZ oranı %80 e %20 dir. Bu hücre üzerine uygulanan termal döngü sonucunda oluşan güç değerleri NİO/YSZ oranı %90-10 olan hücreye göre daha düşük çıkmıştır. 1. termal döngü ve 2. Termal döngü sonucu oluşan güç verileri arasında diğer membranlara göre daha çok fark vardır (0,617).




**Şekil 3** %70-30 NİO/YSZ oranına göre güç-akım değişimi grafiği.

Anot aktif tabakasındaki NİO/YSZ oranının %70-30 olduğu hücrede termal döngü deneyleri sonucu oluşan güç değerleri Şekil 3 deki grafikte verilmiştir. En yüksek güç değeri bu hücrede alınmıştır. Buradan çıkarılacak sonuç bu oranlara sahip anot aktif tabakanın termal döngü altındaki gerilme katsayısı üzerinde bulunduğu elektrolit tabakaya çok yakındır ve bu yüzden mikro çatlak dolayısıyla kırılma olasılığı daha düşüktür.[3]




**Şekil 4** Anot aktif tabakadaki oranları farklı NİO/YSZ'lerin bozunma yüzdeleri.

Şekil 4 de görüldüğü gibi en yüksek elektrik performansı NİO/YSZ oranının %70-30 olduğu membranda gözlenmiştir. Fakat NİO/YSZ oranı %70-30 olan membran ilk termal döngü sonucunda diğer membranlara göre daha çok bozulmaya uğramıştır. Termal döngü sırasında oluşan anot-elektrolit termal gerilme katsayıları birbirine daha yakın olan %70-30 luk membran üretilen diğer membranlara göre 2. ve 3. termal döngülerdeki bozulma davranışı eksponansiyel olarak azalmıştır. İlk termal döngüde bozunma oranı en düşük olan membran NİO/YSZ oranının %90 a %10 olduğu membrandır.

Fakat bu membranın diğer termal döngülerde bozunma oranı, membran içerisindeki NİO/YSZ oranı birbirine yakın olmadığı için elektrolit üzerindeki anot aktif tabaka elektrolite termal gerilme uygulayarak hücrede daha çok bozunmaya sebebiyet vermiştir. [3] NİO/YSZ oranının %80-20 olduğu membran ise ikinci termal döngüden sonra ayrışmaya (deleminasyon) uğramış ve güç değerleri son termal döngüde düşük çıkmıştır.

**4. SONUÇLAR**

Bu çalışmada anot akım toplama tabakasındaki NiO-YSZ oranı değişiminin termal döngü üzerine etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda anot akım toplama tabakasındaki NiO-YSZ oranı %70-30, %80-20 , %90-10 olan membran elektrot grupları hazırlanarak termal döngü deneyleri yapılmıştır. Üç termal döngü deneyi sonucunda üretilen membranların toplam bozunma oranları birbirine çok yakındır. Fakat NİO/YSZ oranı %70-30 olan örnekte elektriksel performans daha yüksek çıkmıştır. Aynı zamanda her bir termal döngü sonucu yüzde bozulma oranı bu örnekte eksponansiyel bir şekilde azaldığı görülmüştür. Bundan dolayı NİO/YSZ oranının %70-30 olduğu içerik yapılan deneyler içerisinde anot akım toplama tabakası için en uygun oran olduğu tespit edilmiştir.

**KAYNAKLAR**

[1] Huang, X., Zhe, L., Li, P., Zhiguo, L., Yuqiang, L., Ruibin, Z., Jipeng, M., Zhiguo, Z., Wenhui, S. “A n anode for solid oxide fuel cells: NiO1($Ce_{0.9}$ $Ca_{0.1}$ $O_{1.9}$)$_{0.25}$(YSZ)$_{0.75}$ solid solution” Journal of Alloys and Compounds, 2003, 360: 294–297

[2] Radovic, M., Lara-Curzio, E. “Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen” Acta Materialia, 2004, 52: 5747–5756

[3] Skarmoutsos, D ,, Tsoga,D., Naoumidis, A., Nikolopoulos, P. “5 mol% $TiO_2$ -doped Ni–YSZ anode cermets for solid oxide fuel cells” Solid State Ionics, 2000, 135: 439–444

[4] Jiang, S. P., Chen, X. J., Chan, S. H., Kwok, J. T., Khor, K. A. “(La0.75Sr0.25)(Cr0.5Mn0.5)O3/YSZ composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells” Solid State Ionics, 2006, 177: 149 – 157

[5] Lin, L., Gap-Yong, K., Abhijit, C. “Modeling of thermal stresses and lifetime prediction of planar solid oxide fuel cell under thermal cycling conditions” Journal of Power Sources 2010, 195: 2310–2318.

[6] D.P.E. Tang, M. Pastula, B. Borglum, in: S.C. Singhal, J. Mizusaki (Eds.), SOFC IX, Pennington, NJ, 2005.

[7] D. Herbstritt, A. Krugel, A. Weber, E. Ivers-Tiffee, Thermocyclic Load: Delamination Defects and Electrical Performance of Single Cells, Tsukuba, Japan, 2001.

[8] T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, K. Nogi, Performance and Stability of SOFC Anode Fabricated from NiO/YSZ Composite Particles, Oviedo, Spain, 2002.

# 21'İNCİ YÜZYILDA ÜLKEMİZDE YENİLENEBİLİR HİDROJEN ENERJİSİ VE ENERJİ VERİMLİLİĞİ

*Sudi Apak[1], Erhan Atay[2], Güngör Tuncer[3]*
*[1] Beykent Universitesi, Istanbul, 34396*
*[2]Trakya Universitesi, Edirne, 22800*
*[3] Kavram Universitesi,34589 İstanbul*

**ÖZET:** Yeryüzünde enerji kaynakları eşit bir dağılım göstermemektedir. Yakın gelecekte de her ne kadar yenilenebilir enerjideki gelişmelerle karşılaşılsa da fosil yakıtlar enerji sektörünü domine etmeye devam edecek gibi görünmektedir. Hidrojen enerjisi bu olguya alternatif olarak uygun bir depolama ve transmisyon vektörü olarak yenilenebilir güç sistemi olarak görünmektedir. Bu bildirimizin amacı devlet sektörünün yatırımlarının yenilenebilir enerji ve özel de hidrojen enerjisinin teşvik edilmesi bağlamında hidrojen güç tesislerinin hayata geçirilmesidir. Bu açıdan hidrojen enerjisinin enerji verimliliğine katkısı ise gelecekteki doğal kaynak olarak rekabetçi bir fiyattan, uygun ve sürdürülebilir enerjinin potansiyelini ortaya çıkarabilecek olmasındandır. Diğer önemli bir amacımız da enerji verimliliğine katkı noktasında hidrojen ekonomisi altyapısının etkili gelişiminin hızlandırılması için kamu ve özel sektör yetkililerinin uluslararası stratejik planlama sürecinin temin edilmesine çalışmaktır. Özcümle, bu çalışmamızla 21nci yüzyılda hidrojen ekonomisine doğru hükümetlerin yenilenebilir enerjiyi desteklemelerini teşvik etmelerinin elzem olduğunu vurgulamaktayız.

**Anahtar Kelimeler**: Türkiye, Hidrojen enerjisi, Enerji verimliliği, AB, Yenilenebilir enerji.

## 1. GİRİŞ

21'inci yüzyılda enerji talebi ile söz konusu talebin karşılanması en önemli gündem konusudur. Fosil yakıtların ekolojik dengeyi bozmalarının yanı sıra yakın bir gelecekte tükenecek olmaları, yeni temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarını bulunması ve söz konusu kaynaklara yönelik yeni ve verimli teknolojilerin geliştirilmesi bütün insanlığın ivedi problemlerindendir. Özellikle gelişmiş ülkelerde son yıllarda enerji merkezli Ar-Ge de ciddi artışlar ve yeni projelerin yaşama geçirildiği görülmektedir.

Hidrojen enerjisinin en önemli özelliği, yakıldığında doğayı ve insan yaşamını etkileyecek herhangi bir kalıntı, iz bırakmaması, geriye sadece su bırakmasıdır. Dünya, enerji sistemini değiştirmektedir. Hidrojen temelli sistemler yani hidrojeni elektriğe çeviren yakıt hücreleri araştırılmaktadır. Birçok otomotiv firması ilk hidrojen benzin içten yanmalı motorlu ya da hidrojen yakıt gibi hibrit prototiplerini üretmişler ve pazara açılım için gerekli çalışmalara başlamışlardır.

Yenilenebilir teknolojilerin, fosil yakıtlara dayalı elektrik üretimine kıyasla önemli çevresel faydaları vardır. Enerji açığını karşılamak için fosil enerji kaynaklarına göre yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulduğu günümüzde genel kabul görmektedir.

Uzun vadede, enerji sektöründe —sürdürebilirlik kavramı öne çıkmakta, bu açıdan yeni enerji politikalarının üretilmesi önem kazanmaktadır. Yeni enerji politikalarına ihtiyacımız olduğuna göre enerjide inovasyona gereksinmemiz vardır. Yenilik, enerji politikalarında ihtiyacını hissettiğimiz değişimi ve dönüşümü beraberinde getirecektir. İnovasyon ekonomisi, aynı zamanda enerji kaynakları üzerine de yoğunlaşmıştır.

Bu nedenle, Türkiye'de verimli enerji teknolojilerine önem verilmelidir. Bu olguya koşut olarak, son yıllarda ülkemizde üzerinde en çok durulan konulardan birisi yenilenebilinir enerjidir. Günlük yaşamında insanlar artık kanıksadıkları, lüks olmaktan çıkan teknolojinin nimetlerini bir yana bırakıp _'eski günlerine mi dönecekler ?''. Bunun yanıtı alternatif enerji kaynaklarının öneminde yatmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarındaki gelişme aynı zamanda dünya genelinde istihdamı da uyarmaktadır. Bazı ülkeler yenilenebilir enerji alanındaki toplam istihdamı kayıtlandırmaktadır; örneğin Alman hükümeti günümüzde 300,000 istihdam olduğunu tahmin etmekte ve 2020'de bu sayının 400,000'e yükselmesini beklemektedir. Ancak yenilenebilir enerji sıklıkla geleneksel kaynaklardan daha pahalıdır. Buna ek olarak, yenilenebilir sektördeki gelişmenin finansmanına daha çok dikkat etmek gerekmektedir.

Giriş bölümünden sonra, bildirimizin ikinci bölümünde hidrojen enerjisinin ülkemiz açısından bir değerlendirilmesiyle birlikte izleyen bölümde yeryüzünde yaşanan enerji sorunsalına fevkalade yarar sağlayacak enerji verimliliği irdelenecek olup sonuç ile birtakım öneriler getirilmektedir.

## 2. TÜRKİYE'DE HİDROJEN ENERJİSİ

Hidrojen depolama, teknolojinin kabulü ve pazara girebilmesi açısından son derece kritik olduğu için, teknolojik ve bilimsel Ar-Ge anlamında daha yapacak birçok çalışma bulunmaktadır. Hidrojen depolama alanında malzeme araştırmaları büyük önem arz etmektedir. Türk üniversitelerinde gerçekleştirilen bazı Ar-Ge çalışmaları bulunmaktadır. Bunun yanında teknolojinin toplum tarafından kullanılır ve yaygın hale gelebilmesi için, hidrojen teknolojileri altyapılarının hazırlanması, hidrojen enerji sistemlerinin hayata geçirilmesi de gerekmektedir.

Yenilenebilir enerji, geleneksel enerji kaynaklarına göre çevreye daha az etkisi olan temiz enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji sektörü ülkenin stratejik enerji planlama sürecinde önemli bir rol oynamaktadır.

Pitman [1] çalışmasına göre; kişi başına enerji tüketimi Avrupa standartlarının altında olmasına rağmen Türkiye'de uzun vadede enerji sorunu beklenmektedir. Büyümesini sürdürebilmesi için, ülkenin enerji sorununa geniş kapsamlı çözümler bulması gerekmektedir.

**Tablo 1** 1973-2020 Yılları Arasında Türkiye'de Nüfus, Ekonomi ve Enerji

| Yıllar | Nüfus (Bin) | Kişi Başına GSMH | GSMH Toplamı | Toplam Enerji Talebi(Mtoe) | Kişi Başına Düşen Enerji(Kep) | Enerji Yoğunluğu |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1973 | 38,072 | 1994 | 75,915,568 | 24,6 | 646 | 81 |
| 1990 | 56,098 | 2674 | 150,006,052 | 53,7 | 957 | 50 |
| 1995 | 62,171 | 2861 | 177,871,231 | 64,6 | 1309 | 44 |
| 2000 | 67,618 | 3303 | 223,342,254 | 82,6 | 1218 | 40 |
| 2010 | 78,459 | 5366 | 421,010,994 | 153,9 | 1962 | 35 |
| 2020 | 87,759 | 9261 | 812,736,099 | 282,2 | 3216 | 33 |

**Kaynak**: Koyun [2].

Yukarıda Tablo 1den de görüleceği gibi; yağ, kömür, ve doğal gaz gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarının tüketimi yükselen yaşam standartları ve daha çok nüfus artışından kaynaklanan talep artışı gibi nedenlerden dolayı birkaç on yıldır sabit şekilde artmaktadır.

Hidrojen gazı farklı yöntemlerle elde edilebildiği gibi su, güneş enerjisi veya onun türevleri olarak kabul edilen rüzgar, dalga ve biyokütle ile de üretilebilmektedir. Hidrojen enerjisi yenilenebilir bir enerji türüdür. Bu özellik hidrojenin yer altı zenginliklerinden farklı olarak herkesin üretim ve kullanımına açık bir yakıt olmasını sağlamaktadır. Öte yandan, rüzgar enerjisinin mevcut olduğu bölgelerde elde edilen elektrik doğrudan kullanılabilir. Ayrıca bu elektrik kullanılarak hidrojen üretilebilir ve bu enerjinin depolanması sağlanabilir [3].

Hidrojenin evlerde kullanımı için katalatik yakma düzenleri geliştirilmiştir. Hidrojenle ilgili uluslararası standartlar hazırlanmıştır. Hidrojenin dış maliyeti, petrol ürünleri maliyetlerine yaklaşılmış olup, çevre zararlarını kapsayan efektif maliyet açısından, hidrojen petrolle rekabet eder görünmektedir 4].

Yenilenebilir enerji alanında, Avrupa için can alıcı sorun şudur: **hidrojene** dayalı olan paralel bir nakliye altyapısının gelişim adımı. Hidrojen altyapısının yavaş gelişiminden dolayı, FC araçları şuana kadar %20 lik bir piyasa payına ulaşamadı. Fiyat artışlarının bu çözümü çok riskli hale dönüştürmüş olmasının yanı sıra

araç filosunun tahviline yapılan gerekli yatırımlar ithal edilen gaza olan bağlılığı arttırdığından beri, doğal gazın geçici kullanımı ıskartaya alınmış durumdadır [5].

**3. AB KARŞISINDATÜRKİYE'DE ENERJİ VERİMLİLİĞİ**

Enerji tüketiminin ve bununla koşut olarak sera gazları emisyonunun artması küresel ısınmanın ve onun istenmeyen sonuçlarının doğrudan sebebidir. Bu anlamda iklim değişikliği üzerinde dikkatle durulması gereken bir konudur. Bu konunun çözümü için ileri sürülen enerji verimliliği ve yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaştırılması, aynı zamanda ülkelerin enerji sektörünü etkileyen yüksek dışa bağımlılık, enerji güvenliği, istihdam, teknolojik inovasyon konularında da önemli bir etkiye sahiptir.

Yalnızca ekonomik büyümenin, özellikle yoğun karbon içeriyorsa ve küresel ısınmayı hızlandırıyorsa, hızlı olması veya iklim değişikliğinin tehditlerine karşı yeterince adil olması pek mümkün değildir. Yani iklim politikası, büyüme ve iklim değişikliği arasında bir seçenek olarak düzenlenemez. Aslında, iklim yanlısı politikalar, kalkınma geliştirmek, açığı azaltmak ve düşük karbonlu büyüme yollarına geçişi finanse etmektir [6].

Genellikle, piyasalar şeffaflığı ve yeniliği teşvik eder. Piyasalara olan güven, etkilenenlere esnek ve bağımsız bir şekilde ülke şartlarına uyum sağlamalarını sağlar. Bu ilke, hem iklim değişikliğine ekonomik tepkinin diğer elementlerine ve karbon ekonomisine hem de iklim değişikliğine sigorta sağlar. Hem geleneksel işletme ve mal sahibi politikası kapsamı gibi direkt sigorta enstrümanlarına ve hem de sermaye piyasalarıyla bağlantılı olan mali menkulleştirme enstrümanlarına uygulanır [7].

Türkiye'de, tüm enerjinin yüzde 40'ından fazlası, sanayi sektöründe, yaklaşık yüzde 35'i konut sektöründe kullanılır. Kalanı ulaşım ve ticari hizmetler arasında bölünür. Türkiye'de sanayi, bugüne kadar ki en büyük enerji kullanıcıları demir ve çelik imalatı ve çimento üretim sektörleri ile yoğun enerjidir. Kabaca her biri beşte bir oranında katkıda bulunan konut ve ulaştırma sektörleri ile toplam karbon dioksit salınımının yarısından fazlasını, sanayi karşılar. Türkiye'nin enerji bağlantılı salınımlarda büyümesinin yüksek oranının devam etmesi hatta 2020 yılında yaklaşık 210 milyon ton tahmini salınım seviyesine ulaşarak artması beklenmektedir [8].

Bunun yanı sıra, Türkiye'de sanayileşme, bina sektöründeki etkin politikalar, konutlaşmanın atmosferde salınan sera gazlarının büyük miktarından sorumlu olması gibi büyük önem taşımaktadır.

Ar-Ge sektöründe yatırım, hem **AB hem** de Türkiye'de yerel düzeyde düşük karbon ekonomisinin gelişiminin desteklenmesi için en önemli araçlardan biridir. Vergi sistemi, iş adamları ve vatandaşları düşük karbon ekonomisinin geliştirilmesi amacıyla enerji **verimliliğine** yatırım yapmaya teşvik edecek şekilde yeniden düzenlenmelidir. Enerji ihtiyacı karşılamak ve çevresel kaygıları tanımlamak için, '*küresel düşün*, *bölgesel hareket* et' den daha iyi bir felsefe yoktur.

Aslında, OECD dışı salınımlarının 2030 yılında % 77 oranında OECD salınımlarını geçmesi tahmin edilmektedir. Ancak ülkeler ve bölgeler, daha fazla **enerji verimliliğini** ve gelişmekte olan ülkelerde daha gelişmiş ekonomilerin daha az yoğun karbon enerji karışımını, düşük enerji verimliliği ve dünya GSYİH büyümesine artan katkılarını yansıtan, CO2 çıkış yoğunluğuna göre sıralandığında bu resim dramatik olarak değişir ve son yıllarda dünya düzeyinde gözlenen enerji verimliliği kazanımlarında ılımlılığa katkıda bulunmuştur [9].

AB'nin emisyon ticareti, enerji verimliliği ve geniş çevresel konulardaki yeni kanunların görünmesiyle birlikte, sigortalanamaz yenilenebilir enerji teknolojilerine olan büyük ilgi muhtemelen henüz Avrupa'da olduğu kadar başka hiçbir yerde yoktur. Arzu edilen teknolojilerin kavranmasını artıracak olan kotaların kaldırılması AB'nin bir amacıdır. Yeni teknolojilere olan ilgi, bankacılık camiası tarafından da finans platformu olarak kullanılabilecek yeni ürünlerin sigorta camiası tarafından yaratılmasını teşvik ederek, talebe dönüştürülebilecektir [10].

Üretim, iletim ve dağıtım, nihai kullanım araçları gibi farklı seviyelerde etkinlik ilerlemeleri yapılabildiği için, **enerji verimliliğine** yapılan yatırım harcamalarının tamamını takip etmek zordur. Yatırım harcamaları, enerji

verimliliği projelerine, özellikle akıllı şebeke dağıtımına ve güç depolamaya ve de enerji hizmeti sağlayan firmaların kurulumuna yapılmaktadır. Ticari bankalar aracılığıyla yapılan finansman pek çok durumda zor gerçekleşmektedir çünkü enerji verimliliği yatırım harcamaları teminat koşulları gibi standart yatırım kriterlerini genellikle karşılamamaktadır.

Yine de, enerji verimliliği için artmakta olan bir grup özelleştirilmiş finansal kaynaklar günümüzde özellikle CDM sayesinde var olmaktadır. Farklı kaynaklar sayesinde yatırım için projeler seçmekte kullanılan kendilerine ait öncelik ve kriterler dizisine sahip olmalarının yanı sıra, bütün kaynakların bir tek ortak noktası vardır: yatırımın karşılığını verecek yeterli enerji verimliliği tasarruf akışı yaratacak projelere yatırım yapmak istemeleridir. Daha fazla enerji verimliliği projelerini kendilerini kanıtladıkça, hem fon arayanlar hem de yatırımcılar güven kazanacak ve finansal çevre gelişecektir [11].

Ancak, yüksek potansiyel ve sosyal gereksinimlerine rağmen, enerji verimliliğini geliştirecek destekleyici eylemler -araştırmayı, yüksek yetersiz yatırım riskinden kaçınmak için nihai kullanıcı kabulünü kolaylaştıracak girişimleri ve mali teşvikleri bir araya getirerek- arttırılmalıdır. Hem uzmanlar hem de enerji topluluğu, bütün sosyal vizyonlar altında enerji talebi teknolojilerinin toplam sosyal etkileri açısından en önemli olanlar arasında olduğunu kabul etmektedir. Bununla birlikte, onun değeri, onu gerçekleştirmek için gerekli olan politikaların değerinden yaklaşık %10-15 daha yüksek olduğu için, enerji muhafaza teknolojileri yetersiz yatırım problemleriyle karşı karşıya kalabilir, Keşke talep teknolojileri toplam sosyal etkileri açısından en önemli olanlardan biri olsa [12].

Çevre dostu, yenilenebilir enerji teknolojileri için büyüyen bir alternatif pazar olmasına rağmen, hala birçok engeller vardır. Bu bağlamda, bireysel davranışlarda kısa süreli değişiklikler Türkiye'nin enerji sorunlarına net bir çözüm olabilir. Örneğin: liselerde/ üniversitelerde öğrencilerin enerji tasarruflu ampuller kullanma ya da odadan ayrıldığında ışığı kapatma gibi basit enerji hareketlerine alışmaya teşviki için bir kampanya başlatabiliriz. Bu küçük adımlar, enerjinin daha iyi yönetilmesine ve çevrenin sonradan daha iyi bir korunmasına katkıda bulunabilir.

Enerji verimliliği konusunda ayrıca AB'nin bireysel tüketicilere emisyon azatlımı ile enerji tasarrufu tavsiyeleri evde ve arabada olmak üzere iki alana yayılmıştır. Evde kullanılan enerjinin %70'i evlerin ısıtılması,%14'ü ise su ısıtılması amacıyla kullanılmaktadır. Evlerde ısı kaybını önlemek üzere izolasyon yapılması ve elektrikli aletleri sadece ihtiyaç olduğu zaman kullanmak, kullanılmadığı zaman musluğu kapatmak ve geri dönüşüme önem vermek. Araba kullanımında ise soğuk motorla arabayı çalıştırmak, lastiğin havasını kontrol etmek ve arabanın yüksek hızla sürülmemesi enerjinin daha verimli bir şekilde kullanılmasına katkıda bulunacaktır [13].

**4. SONUÇ**

Eylül 2015'te otomotiv devi Volkswagen'in dizel motorların emisyon oran testlerinin manüpüle edilmesiyle çevreyi standartlardan 40 kat daha fazla kirlettiğinin ilk olarak ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından açıklanmasıyla da görüldüğü üzere temiz ve çevreyi kirletmeyen yenilenebilir enerjiye gereksinim tartışmaya mahal vermeyecek bir şekilde daha da artmaktadır.

Türkiye, güneş, rüzgar, hidrojen ve jeotermik gibi yenilenebilir enerji kaynaklarında bol rezerve sahiptir. Yenilenebilir enerji ithal yakıtlara bel bağlamayı azaltacağı gibi, aynı zamanda Türkiye'nin enerji güvenliğini de yükseltir. Yenilenebilir teknolojilerin yakıt gideri yoktur ve neredeyse tükenmezdir. Kişi başına enerji tüketimi AB standartlarından düşük olmasına rağmen, Türkiye için yenilenebilir enerjide özel sektörün amacı özel sahipli ve yönetilen piyasa odaklı ekonomilerde doğal yenilenebilen kaynaklardan enerji üretiminin artmasına yardım etmektir.

Ülkemizde yenilenebilir enerji çeşitlerinden güneş enerjisinin kullanımına imkan veren birçok bölge mevcuttur. Gündüz elde edilen elektrik hidrojen şeklinde depolanarak çevrimli olarak gece elektrik elde edilmesinde kullanılabilir. Güneş enerjisinden biyokütleden uygun çevrim sistemleriyle fotosentez yoluyla hidrojen elde edilmesi araştırılarak geliştirilebilir.

Hidrojenin bor bileşiklerinin katkısı ile depolanabilir olması, çok uzak olmayan bir gelecekte hidrojen yakıt pilleri ile donanmış ulaşım araçlarının dünyayı kaplayacağının işaretlerini vermektedir. Böyle bir gelişme, dünyada hidrojen üretiminde bir "patlama" yaşanacağını göstermektedir.

Bu olguya somut bir örnek Britain Royal Automobil Clup (RAC) adlı kuruluşun, 2050' li yıllara ait araştırmalarıdır. Geleceğin otomobilleri üzerindeki çalışmalarında ortalama bir Avrupa otomobilinin 2050'de günümüzdekiler ile aynı hacim ve ağırlıkta olacağı ancak yakıt olarak muhakkak sıkıştırılmış hidrojen yakıtı kullanılacağı vurgulanmaktadır [14]

Hidrojen topluma yararlar sağlasa da onun bireysel tüketiminin yararları henüz algılanmadı. Hidrojen enerjisinin finansal ve teknolojik problemlerinin olmadığı kesin olmakla beraber hidrojen enerjisini engelleyen tekniksel değil fakat zihniyet , yönetim ve politika sorunların ana kaynağını oluşturmaktadır.

**KAYNAKLAR**

[1] Pitman, M (1988) Turkey: a country study. WashingtonDC: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data.

[2] Koyun, A. (2007) Energy Efficiency and Renewable Energy Turkey - National study's Summary, Mediterranean and National Strategies for Sustainable Development Priority Field of Action 2: Energy and Climate Change,UNEP Plan Blue Report .

[3] Erdener ,S (2007) 5 -Electricity Market Reform:Lessons for Developing Countries,MPRA Working Paper No:27317,1-103.

[4] Ültanır Özcan.M (1998) Türkiye Kopenhag' ın Belirsizliğinden Fırsat Olarak Yararlanabilmeli, İşveren Dergisi ,C:48, S:4, Ankara.

[5] Velte, D et al (2004)The EurEnDel Scenarios Europe's Energy System by 2030, Working document.

[6] World Bank,(2009) Low carbon economics and climate change-global warming report

[7] Kleindorfer ,P.R .(2009) 'Interdependency of Science and Risk Finance in Catastrophe Insurance and Climate Change', Second International Conference on Asian Catastrophe Insurance, 8-9 December 2009, Beijing,China.

[8] Atamer, SA ve Chandler, W: (2002) . Climate change mitigation in developing countries Brazil, China, India, Mexico, South Africa, and Turkey, Pew Center on Global Climate Change.

[9] OECD (2008) Energy efficiency report.

[10] Barbut , M .(2010), Financial Risk Management Instruments for Renewable Energy Projects, UN Environment Programme,1-52.

[11] Sudhakara, R and et al (2010) Energy Infrastructure For A High Humane and Low Carbon Future ,Indira Gandhi Institute of Development Research, Mumbai.

[12] Wehnert,T et al (2004 ) Technology and Social Visions for Europe's Energy Future a Europe-wide Delphi Study, IZT – Institute.

[13] Eriş,O .(2012) Enerji Politikası,Ed.Belgin Akçay,İlke Göçmen,AB Tarihçe,Teoriler,Kurumlar ve Politikalar,Seçkin Yayınevi,Ankara.

[14] Calestous, Juma & Cheong, Lee Yee, (2005) Innovation: Applying Knowledge in Development, UN Millennium Project, NY.

# ATIK ŞEFTALİ POSASINDAN KARANLIK FERMENTASYON İLE BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ: AŞI İLAVESİNİN ETKİSİ

*Hidayet Argun[1,*], Siaka Dao[1]*
[1] Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
20070 Denizli
*hargun@pau.edu.tr

**ÖZET**: Bu çalışmada atık şeftali posasından karanlık fermentasyon ile hidrojen üretiminde aşı ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Deneyler kesikli işletim modunda, 250 mL'lik serum şişelerinde ve 150 mL çalışma hacminde 37 °C'de inkübatörde yapılmıştır. 54 saat süren çalışmada aşı olarak ısıl işleme tabi tutulmuş anaerobik arıtma çamuru kullanılmıştır. Tüm deneylerde başlangıç şeftali posası (200 g/L) sabit tutulurken, çalışma hacminin %0-10 arasında değişen oranlarında aşı çamuru ilave edilmiştir. Buna göre en yüksek hidrojen üretim verimi (123.27 mL $H_2$/g TOC) ve yüzdesi (%46.21) %5 aşı ilavesinde elde edilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı (35.6 mL $H_2$/saat) ve TOC giderim yüzdesi (%25.17) ise %10 aşı ilavesinde sağlanmıştır. Kümülatif hidrojen üretimi tüm şartlar için ortalama 300 mL seviyelerinde seyrederken, hidrojen verimi aşı ilavesinin 0'dan %5'e yükseltilmesiyle artmış, daha yüksek aşı ilavelerinde ise düşüş göstermiştir. Hiç aşı ilave edilmeyen kontrol şişesinde de önemli miktarda hidrojen üretimi gerçekleşmiştir ancak aşı ilavesi hidrojen üretim hızı ve veriminde ciddi artış sağlamıştır. Sonuç olarak ısıl işleme tabi tutulmuş anaerobik arıtma çamurunun, şeftali posası çalışma hacminin %5'i oranında ilave edilmesi en uygun hidrojen üretimini sağlamıştır. Bu çalışmada hidrojen üretiminin yanında evsel katı atık fraksiyonunda önemli miktarlara ulaşabilen biyoparçalanabilir atıkların bertarafının da hedeflenmiş olması ülkemiz açısından büyük önem taşımaktadır.

**Anahtar Kelimler**: Atık şeftali posası, Karanlık fermentasyon, Anaerobik çamur, Atık bertarafı, Biyohidrojen.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde enerji ihtiyacı her geçen gün artmakta olup, bunun büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı hava kirliliği, küresel ısınma, asit yağmurları, vb. problemlere sebep olduğundan hidrojen gibi temiz alternatif yakıtların kullanımı büyük avantajlar sunmaktadır. Zira hidrojenin yakılması sonucunda sadece su buharı oluşmakta ve sera gazı emisyonları açığa çıkmamaktadır. Bu açıdan bakıldığında Hidrojen gazı temiz bir yakıt olmakla birlikte enerji içeriği de yüksektir (122 kj/kg). Hidrojen üretiminde çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Bunlar suyun elektrolizi, biyokütlenin pirolizi, doğalgazın buharla reformasyonu ve karanlık fermentasyon gibi proseslerdir [1]. Bu teknolojiler arasında karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi, az enerji gereksinimi ve ılımlı şartlarda gerçekleşmesi açısından diğer yöntemlere göre avantajlıdır. Ancak hidrojen üretim hızı ve verimi diğer teknolojiler ile kıyaslandığında henüz düşüktür. Karanlık fermentasyonda karbonhidrat içeren organik bileşiklerden mikroorganizmalar yardımıyla $H_2$, $CO_2$ ve uçucu yağ asitleri (VFA) oluşturulur. Burada en yaygın olarak kullanılan türler *Clostridium* sp. gibi zorunlu anaerob bakterilerdir. Tarımsal ve evsel atık organik fraksiyonunun bol miktarda karbonhidrat içermesi bu atıkların karanlık fermentasyon ile hidrojen üretiminde ham madde olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Örneğin meyve suyu endüstrisinde oluşan atıklar hidrojen üretimi için potansiyel bir kaynak oluşturmaktadır. 1 kg şeftalinin meyve suyu üretimi için işlenmesi sonucunda yaklaşık 100 g posa oluşmakta olup, oluşan atık posa 8.1 g şeker, 1.5 g protein, 0.3 g ham yağ, 1.5 g potasyum, 0.1 g kalsiyum, 0.1 g fosfor, 2.5 g selüloz ve 0,3 g pektin posa içermektedir [2]. Birleşmiş milletler gıda örgütü verilerine göre dünya şeftali üretiminin yaklaşık 21 milyon ton olduğu ve bu üretimin yıllık %3.34 oranında arttığı düşünüldüğünde atık şeftali posasının karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi için değerlendirilebileceği görülmektedir. Şeftali posası atıklarının hidrojen üretimi için değerlendirilmesi, atık bertarafının yanında yakıt eldesine de olanak vermektedir. Bu çalışmada şeftali posasından karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi araştırılmış olup, aşı ilavesinin hidrojen üretim verimi ve hızı üzerine olan etkisi incelenmiştir.

## 2.MATERYAL VE METOTLAR

### 2.1. SUBSTRAT VE DENEY ORTAMI

Bu çalışmada substrat için gerekli olan atık şeftali posası, Denizli'nin Çal ilçesi Akkent beldesinde bulunan Konfrut Gıda Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketinden temin edilmiştir. Tablo 1'de şeftali posasının kompozisyonu verilmiştir. Deneyler 250 mL serum şişelerinde 150 mL çalışma hacminde, kesikli işletim modunda çalkalamalı inkübatörde (150 rpm) 37 °C'de yapılmıştır. Deney ortamında başlangıç substrat konsantrasyonu (200 g posa/L) sabit tutulurken, nütrient olarak 0.259g $(NH_4)_2SO_4$, 0.942g $KH_2PO_4$, 0.012g

$FeSO_4.7H_2O$ ve 0.005g $NiCl_2.6H_2O$ ilave edilmiştir. Şeftali posası deney öncesinde bir saat süreyle kaynatılarak kısmi hidrolize tabi tutulduktan sonra laboratuvar ortamında 12 saat atmosfere açık bir şekilde bekletilmiştir. Deneyler 54 saat süreyle işletilmiştir.

Tablo 1 Atık şeftali posası kompozisyonu.

| Parametre | Değer |
|---|---|
| Toplam Kjeldahl Azotu (%) | 0.15 |
| Fosfor(g/kg) | 0.60 |
| Lignin(%) | 11.40 |
| TOC(%) | 48.30 |
| Toplam katı madde (%) | 25.82 |
| Uçucu katı madde (%) | 95.35 |
| Su içeriği (%) | 74.18 |
| Kül (%) | 0.56 |

**2.2. AŞI**

Karanlık fermentasyon deneylerinde kullanılan anaerobik çamur (Pakmaya A.Ş. Fabrikası anaerobik arıtma tesisi çamuru) bir saatlik kaynatma işleminin ardından yeterli biyokütle konsantrasyonunun eldesi amacıyla bir gün süreyle 36 $^oC$ inkübatörde büyütülmüştür. Besi ortamında karbon kaynağı olarak 20 g/L KOİ içeren melaz kullanılmış olup, 0.95 g $(NH_4)_2SO_4$, 0.22 g $KH_2PO_4$ ve 0.05 g $FeSO_4.7H_2O$ ilavesiyle ayarlanmıştır. Bunların dışında ortama 0,1 g $MgSO_4$ ve 0.05 g L.cysteine.HCl ilave edilmiştir. Büyütme öncesi sıvı üstünde bulunan gaz fazı argon ile süpürülerek ortamdaki oksijen uzaklaştırılmıştır. Aşı ilavesinin etkisini incelemek için çalışma hacminin (150 mL) %0; %1.5; %2.5; %5; %7.5; %8.5; %10 oranlarında 250 mL'lik şişelere aşı ilave edilerek deneyler yapılmıştır.

**2.3. ANALİTİK METOTLAR**

Şeftali posasının Tablo 1'de gösterilen bileşenleri Argun vd. (2015)'te belirtilen yöntemler kullanılarak yapılmıştır [3]. Biyokütle konsantrasyonu standart metotlara göre askıda katı madde (AKM) konsantrasyonunun tayin edilmesiyle belirlenmiştir [4]. Toplam gaz ölçümü, sıvı yer değiştirme metoduna göre yapılmış olup, $H_2$ yüzdesi GC-Agilent 7820A'de belirlenmiştir [5]. Hidrojen üretim verimi kümülatif hidrojen miktarının başlangıç TOC miktarına bölünmesiyle hesaplanmıştır. Toplam uçucu yağ asidi (TVFA) konsantrasyonu MerckCo (Spectroquant,1.01763.0001) kitleri yardımıyla ölçülmüştür. Glikoz konsantrasyonu ise fenol-asit metoduyla belirlenmiştir [6].

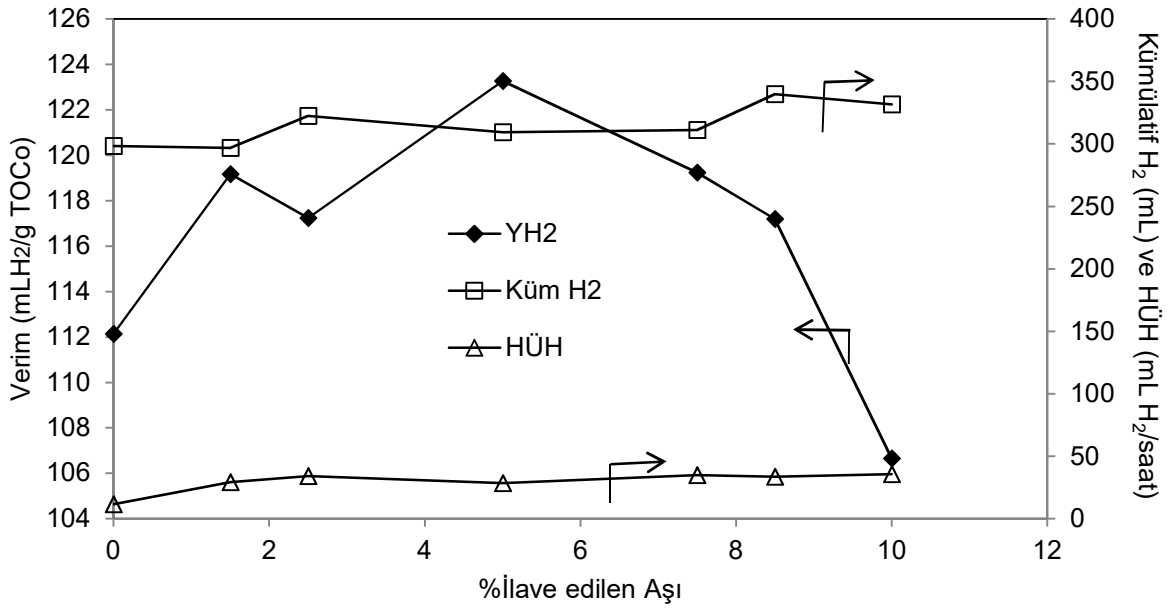
Kümülatif hidrojen ve zaman verileri Gompertz eşitliği ile Statistica yazılımında korele edilerek Gompertz katsayıları hesaplanmıştır. Gompertz eşitliği aşağıdaki denklemde verilmektedir [7].

$$H(t) = P \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m e}{P}(\lambda - t)\right] + 1\ \right\} \qquad (1)$$

Burada; P maksimum hidrojen üretimini (mL), Rm hidrojen üretimi hızını (mL $H_2$ /saat), λ lag fazını (saat) ifade etmektedir.

**3. SONUÇ VE TARTIŞMA**

Şekil 1 kümülatif $H_2$ hacmi, $H_2$ üretim hızı (HÜH) ve $H_2$ üretim veriminin aşı oranlarına göre değişimini göstermektedir. Buna göre kümülatif hidrojen üretimi tüm şartlar için ortalama 300 mL seviyelerinde seyrederken, hidrojen verimi aşı ilavesinin 0'dan %5'e yükseltilmesiyle artmış, daha yüksek aşı ilavelerinde ise düşüş göstermiştir. Hiç aşı ilave edilmeyen kontrol şişesinde de önemli miktarda hidrojen üretimi gerçekleşmiştir, ancak aşı ilavesi yapılan deneylerde hidrojen üretim hızı ve veriminde ciddi artış sağlanmıştır. %5 oranında aşı ilave edilen deneyde en yüksek hidrojen üretim verimi ( 123.27 mL $H_2/TOC_0$) elde edilmiştir.




**Şekil 1** Kümülatif $H_2$, HÜH ve hidrojen üretim veriminin aşı oranlarına göre değişimi.

Tablo 2, farklı aşı oranları için Gompertz eşitliği katsayılarını özetlemektedir. Maksimum kümülatif hidrojen (338 mL) % 8.5 aşı oranında elde edilmiştir. Aşısız kontrol şişesinde de 308 mL kümülatif hidrojen oluşmuştur. Bunun nedeni şeftali posasında doğal olarak hidrojen üreten bakterilerin bulunabilmesidir [8]. Hidrojen üretim hızı %0 aşı oranında 11.61 mL $H_2$/saat olup, aşı ilavesi ile 35.6 mL $H_2$/saat seviyelere kadar yükselmiştir. Adaptasyon süresi ise aşı ilavesiyle ters orantılı bir şekilde düşmüştür. Anaerobik çamurda hidrojen üreten bakterilerin katkısı nedeniyle adaptasyon süresinde düşüş olmuştur.

**Tablo 2** Farklı aşı oranları (%) için Gompertz eşitliği katsayıları.

| Aşı oranı% | P(mL) | R(mL $H_2$saat$^{-1}$) | ʎ (saat) | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 308.82 | 11.61 | 10.91 | 0.99 |
| 1.5 | 296.37 | 29.35 | 8.82 | 0.99 |
| 2.5 | 322.20 | 34.09 | 8.52 | 0.99 |
| 5 | 308.10 | 28.57 | 7.66 | 0.99 |
| 7.5 | 309.10 | 35.02 | 7.57 | 0.99 |
| 8.5 | 338.56 | 33.68 | 7.07 | 0.99 |
| 10 | 331.59 | 35.60 | 7.06 | 0.99 |

Tablo 3, farklı yüzdelerde ilave edilen aşı oranları için deney başlangıç ve sonundaki TVFA ve glikoz konsantrasyonlar özetlenmiştir. Tablo 3 incelendiğinde parametrelerdeki değişimin tipik kesikli fermentasyon ile uyumlu olduğu görülmektedir. Buna göre glikoz substrat olarak tüketilirken, nihai ürün olarak hidrojen gazıyla birlikte TVFA oluşmuştur. Genel olarak glikoz konsantrasyonu ortalama olarak 13.68g/L'den 2.15g/L'ye düşerken TVFA konsantrasyonu 1.22'den 4.84g/L'ye yükselmiştir.

**Tablo 3** Farklı aşı ilave oranları için başlangıç ve sondaki TVFA ve Glikoz konsantrasyonları.

| Aşı oranı (%) | $VFA_0$(g/L) | $VFA_s$(g/L) | $Glikoz_0$(g/L) | $Glikoz_s$(g/L) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.73 | 3.4 | 13.32 | 1.92 |
| 1.5 | 0.70 | 4.64 | 14.86 | 2.18 |
| 2.5 | 1.04 | 5.24 | 12.90 | 2.54 |
| 5 | 1.06 | 5.34 | 14.21 | 2.07 |
| 7.5 | 2.02 | 4.56 | 13.84 | 2.03 |
| 8.5 | 1.54 | 5.32 | 13.25 | 2.09 |
| 10 | 1.48 | 5.36 | 13.40 | 2.26 |

**BULGULAR**

Bu çalışmada atık şeftali posasından karanlık fermentasyon ile hidrojen üretiminde aşı ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Deneyler kesikli işletim modunda, 250 mL'lik serum şişelerinde ve 150 mL çalışma hacminde 37 $^{o}$C'de inkübatörde yapılmıştır. %0, %1,5, %2,5, %5, %7,5, %8,5 ve %10 aşı oranları incelenmiştir. Buna göre aşı ilavesi hidrojen üretim hızı ve veriminde ciddi artış sağlamıştır. En yüksek hidrojen üretimi verimi %5'i oranındaki aşı ilavesinde belirlenmiştir. Posa içerisindeki doğal mikroorganizmaların da ciddi miktarda hidrojen üretebildiği gözlemlenmiştir. Literatürde atık şeftali posasından hidrojen üretimi ile ilgili farklı koşullarda sadece bir adet yüksek lisans tezine [10] rastlandığı için çalışma özgün katkılar sunmuştur. Hidrojen üretim performansının arttırılmasına yönelik çalışmalarımız devam etmektedir.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenen 113M994 No'lu proje kapsamında yapılmıştır.

**KAYNAKLAR**

[1] Azwar, M.Y., Hussain, M.A, Abdul Wahab, A.K, 2014. Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: a review. Renewable Sustainable Energy. Rev 31, 158-173

[2] Aziz Ekşi, Nevzat Artık, 1982. Kayısı ve Şeftali palper posası ile atılan besin ögesi miktarı. Aroma meyve suyu fabrikası raporu.

[3] Argun, H., Onaran, G., 2015. Delignification of vineyard pruning residues by alkaline peroxide treatment. Ind. Crops Prod. 74, 697–702. doi:10.1016/j.indcrop.2015.05.031

[4] Eugene W. Rice, Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, L.S.C., 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Am. Water Work. Assoc. Public Work. Assoc. Environ. Fed. 1469.

[5] Argun, H., Kargi, F., Kapdan, I.K., 2009. Microbial culture selection for bio-hydrogen production from waste ground wheat by dark fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy*. 35, 2195e2200.

[6] M. DuBois, K. a. Gilles, J.K. Hamilton, P. a. Rebers, F. Smith,(1956) Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, Anal. Chem. 28 (1956) 350–356. doi:10.1021/ac60111a017.

[7] Lee KS, Hsu YF, Lo YC, Lin PJ, Lin CY, Chang JS. Exploring optimal environmental factors for fermentative hydrogen production from starch using mixed anaerobic microflora. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:1565-72.

[8] Marone A, Izzo G, Mentuccia L, Massini G, Paganin P, Rosa S, et al. Vegetable waste as substrate and source of suitable microflora for bio-hydrogen production. Renew Energy 2014;68:6–13.

[9] www.fao.org

[10] Jain A. Biohydrogen production from cull peach medium by hydperthermophilic bacterium Thermotoga neapolitana. Clemson University, All theses, Paper 653, 2009.

# YÜKSEK SICAKLIKTA ÇALIŞAN PEM YAKIT PİLLERİNİN MODELLENMESİ

*Berna Sezgin[1,*], Dilara Gülçin Çağlayan[1], Yılser Devrim[2], İnci Eroğlu[1]*
[1] Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06800 Ankara
[2] Atılım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 06830 Ankara
*berna.sezgin@metu.edu.tr

**ÖZET**: Bu çalışmanın amacı yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pillerinin işletme koşullarının yakıt hücresi performansına olan etkisinin incelenmesidir. Seçilen dizayn parametreleri reaktantların anot ve katot giriş hızları ile anot kısmına giren yakıttaki hidrojen yüzdesidir. Bu etkileri gözlemleyebilmek için 3-boyutlu bir model oluşturulmuştur. Model oluşturulurken yakıt hücresi eşsıcaklıklı, yatışkan durumda varsayılarak, tek akış kanalı için, gazların konsantrasyon profilleri, akım yoğunluğu dağılımı ve polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Model, gazların difüzyon kanalları içerisindeki akışını, katalizör tabakalarını, su ve protonların taşınmasını ve katı fazdaki elektrik akımının taşınmasını içermektedir. Bu modelin çözümü için Comsol Multiphysics 5.0 programının Bataryalar&Yakıt Pilleri modülü kullanılmıştır. Seçilen akış kanalı geometrisine en uygun hız aralıkları tesbit edilmiştir.

**Anahtar Kelimler**: PEM yakıt pili, Comsol multiphysics, Yüksek sıcaklık, Modelleme.

## GİRİŞ

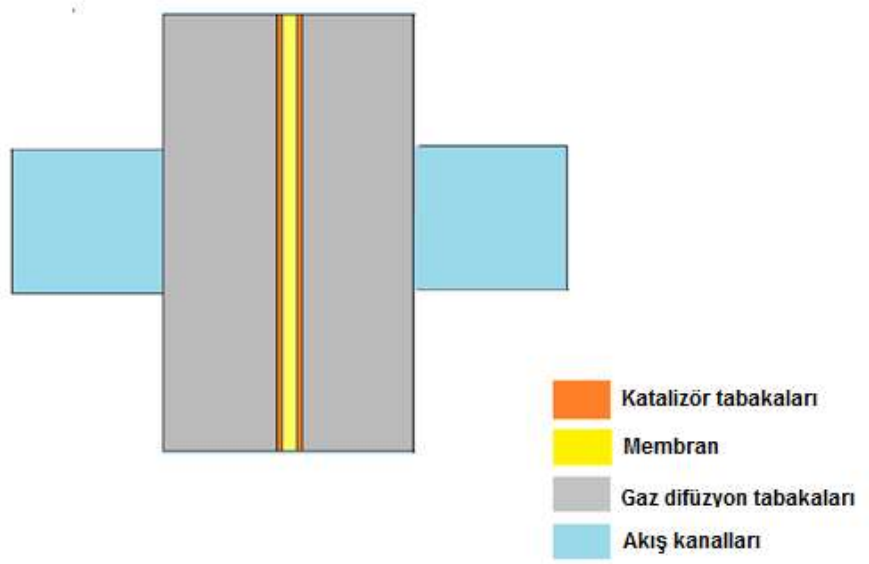
Yakıt pili, yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal reaksiyon sayesinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Yakıt pilleri genellikle içerdikleri elektrolit tipine göre sınıflandırılırlar. Polimer Elektrolit Membranlı (PEM) yakıt pilleri en çok kullanılan yakıt pili tiplerinden biridir ve içerisinde polimer yapıda bir membran bulundurur. PEM yakıt pilleri için, polimer yapıdaki membran elektrolit olarak kullanılır. Bu membran proton geçirgenliğine sahip olmalı ancak elektronlara karşı iletken olmamalıdır. Polimer elektrolit membran iki katalizör tabakası arasında yer alır ve hidrojen molekülleri katalizör tabaka ile temas halinde bulunan membrana anot tarafından beslenir [1]. Bu tabakalar kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği tabakalardır. Hidrojen molekülleri anot katalizörü üzerinde reaksiyona girer ve ara ürün olan proton ve elektronları meydana getirir. Protonlar polimer membran üzerinden transfer olurken elektronlar oksijen molekülleri ile karşılaştıkları dış bir devre üzerinden geçer.
Her bir katalizör tabakasında bir yarı tepkime gerçekleşir, bunlar indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleridir. Anot kısmında hidrojenin yükseltgenmesi aşağıdaki gibi gerçekleşir:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad (1)$$

Protonlar, elektronlar ve oksijen ise katot tarafındaki katalizör üzerinde tepkimeye girer ve suyu oluşturur.
Katot kısmında meydana gelen oksijenin indirgenme reaksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 2H_2O \quad (2)$$

Gaz difüzyon tabakaları, hücre içinde katalizör tabakaları ile temas halinde bulunur. İyi bir gaz difüzyon tabakası, gaz halindeki reaktantları katalizör tabakasında etkili bir şekilde taşıyabilmeli ve düşük elektrik direncine sahip olmalıdır. Tipik bir PEM yakıt pili Şekil 1 de gösterilmiştir.




**Şekil 1** PEM yakıt pili ve bileşenleri.

PEM yakıt pillerinde genellikle Nafyon membran kullanılmaktadır. Ancak bu sistemler 70$^{o}$C civarında çalıştırılablmektedir. Son zamanlarda geliştirilmiş olan yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pilleri ise 160-180$^{o}$C aralığında çalıştırılır ve polimer membran olarak daha çok polibenzimidazol (PBI) kullanılmaktadır. Fosforik asit emdirilerek PBI membranı yüksek proton iletkenliği, düşük gaz geçirgenliği gösterir [2]. Ayrıca, iyi bir oksidatif olup termal kararlılık ve mekanik esneklik gösterir. Yüksek sıcaklık PEMYP'lerinin düşük sıcaklıkta çalışan PEMYP'ye göre önemli bazı avantajları vardır. Örneğin, gazların nemlendirilmesine gerek duyulmaz ve reaksiyon sonucu oluşan su tek fazlıdır. Suyun tek fazda olması ise transport kısıtlamalarını ortadan kaldıracağı için sistemde su yönetimini basitleştirir. Buna ek olarak, katalizörün karbon monoksit (CO) töleransı yüksek sıcaklıktaki operasyonlar için daha yüksektir [3-5]. Böylece izin verilen CO yüzdesi düşük sıcaklık PEMYP'de 10-100ppm iken yüksek sıcaklık PEMYP'de bu oran %3-5 dir. Bu da reformat gazlarının kullanımını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, harici bir nemlendiriciye gerek kalmaması sistemi maliyet açısından, ağırlık açısından ve boyut açısından düşürür. Tüm bu sebeplerden dolayı, yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pillerinin modellenmesi sistemin çalışma sürecini anlamak, değişik dizayn parametrelerinin ve değişik operasyon koşullarının etkilerini görmek açısından oldukça gerekli ve önemlidir. Bu gereklilik endüstriyel uygulamalar için de geçerlidir. Bu çalışma içerisinde yapılan modellemede, Comsol Multiphysics 5.0 yazılım programı kullanılmıştır. Program sonlu element metodunu kullanarak geniş bir aralıkta fizik ve mühendislik problemlerini çözmeye uygundur. Ayrıca program içerisinde Bataryalar&Yakıt Pilleri modülün bulunması bu çalışmanın amacına uygundur.

## MATERYAL VE METOD

### Modelleme Yaklaşımı

### Modelleme bilgileri

Yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pillerinin modellenmesi pilin performansını etkileyen parametreleri optimize edebilmek adına önemli bir role sahiptir. Kütle transfer etkilerini belirlemede yeterli olmadığı için 1 boyutlu bir model tercih edilmemiştir [6]. Buna ek olarak, 2 boyutlu modellemede tüm taşınım olayları hesaba katılmadığı için 3 boyutlu bir model geliştirilmiştir. Model tek akış kanalına uygulanmıştır. Çalışma sıcaklığı 160$^{o}$C ve çalışma voltajı 0.6 V olarak belirlenmiştir. Diğer model parametreleri ise Tablo 1 de listelenmiştir.

**Tablo 1** Yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pili modellemesinde kullanılan parametreler.

| **Parametreler** | **Değer** |
|---|---|
| Hücre uzunluğu (m) | 0.04 |
| Hücre yüksekliği (m) | $7.5x10^{-4}$ |
| Hücre genişliği (m) | $7.5x10^{-4}$ |
| Kiriş genişliği (m) | 0.0015 |
| Gaz difüzyon tab. genişliği (m) | $550\ x10^{-6}$ |
| Gözenekli elektrot kalınlığı (m) | $25\ x10^{-6}$ |
| Membran kalınlığı (m) | $75\ x10^{-6}$ |
| Gaz difüzyon tab. gözenekliliği | 0.5 |
| Gaz difüzyon tab. elektrik iletkenliği(S/m) | 687.5 |
| $H_2$ giriş kütle fraksiyonu | 0.99 |
| $H_2O$ giriş kütle fraksiyonu | 0.002 |
| $O_2$ giriş kütle fraksiyonu | 0.233 |
| Sıcaklık (K) | 433 |
| Basınç (Pa) | $120\ x10^3$ |
| Voltaj (V) | 0.6 |

Model gaz akış kanalları, gaz difüzyon tabakaları, katalizör tabakaları ve polimer membrandan oluşmaktadır. Bu modellemede, değişik hızlarda sisteme giren reaktant gazların etkisinin performans üzerindeki etkisi incelenmiştir. Anot kısmına verilen yakıt gaz saf hidrojen içermektedir; katot kısmına ise kuru hava beslenmektedir. Modellemenin ikinci kısmında ise anot kısmına giren yakıt gazın hidrojen içeriği mol bazında %50 kabul edilmektedir. Geri kalan gaz eylemsiz (inert) kabul edilmektedir. Mol bazında yapılan bu değişiklik kütle bazında yakıtın %6 hidrojen içeriğine karşılık gelmektedir. Bu nedenle yakıt akış hızını arttırmak gerekmiştir. Anot kısmına giren yakıtın hızı 0.7 m/s de ve katot kısmına giren havanın hızı 1.3 m/s olarak kabul edilmiştir.

**Varsayımlar**

Model için yapılan varsayımlar şöyledir [7]:

- Operasyon eşsıcaklıklı gerçekleşmektedir.
- Sistem yatışkan durumdadır.
- Tüm reaktantlar ve ürünler gaz fazındadır.
- Tüm gazlar ve su ideal gaz kanununa uymaktadır.
- Akış rejimi, katmanlı akıştır.
- Tüm parametreler sabittir.
- Gazların ve suyun membrandan geçişi yoktur.

**Genel denklemler**

Gaz akış kanallardaki momentum transferini tanımlamak için Navier-Stokes denklemi kullanılmıştır. Gaz akışı sıkışmaz ve katmanlı kabul edilmiştir [8]. Buna ek olarak, süreklilik denklemi kütle korunumunu göstermek için uygulanmıştır.

$$\rho(u.\nabla)u + \nabla p - \nabla.\eta(\nabla u + (\nabla u)^T) = 0 \quad (3)$$

$$\nabla.(\rho u) = 0 \quad (4)$$

Birden fazla bileşen içeren difüzyonlar için Maxwell-Stefan denklemi kullanılır. Bu denklemde akış kütle fraksiyonu cinsinden çözülür. Denklemin genel hali şöyledir:

$$\nabla.\left(-\rho\omega_i \sum_j (D_{ij}\nabla x_j + (x_j - \omega_j)\frac{\nabla p}{p}) + \rho\omega_i u\right) = 0 \quad (5)$$

Gözenekli ortam için (gaz difüzyon tabakaları ve katalizör tabakaları), hız dağılımını elde edebilmek için Darcy Kanunu kullanılabilir [9]:

$$\rho(u.\nabla)u + \nabla p - \nabla.\eta(\nabla u + (\nabla u)^T) = -\frac{\eta}{k_p}u \quad (6)$$

Akım taşıması için, iletken bir metal içerisindeki akımın devamlılık denklemi aşağıdaki gibi yazılmıştır [10]:

$$\nabla.i = 0 \quad (7)$$

PEM yakıt pillerinde iki tip akım vardır: iyonik akım ve elektriksel akım. İyonik akım protonların membran sayesinde hücre içerisinde dolaşması sonucunda elde edilirken, elektriksel akım ise elektronların katı elektrotlar aracılığı ile transferinden meydana gelir. Böylece devamlılık denklemi aşağıdaki formu alır:

$$\nabla . i = \nabla . i_e + \nabla . i_s = 0 \quad (8)$$

Yük dengesi denklemi elektrolit için yazılmalıdır:

$$\nabla . (\kappa_e \nabla \emptyset_e) = 0 \quad (9)$$

**Sınır koşulları**

Yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pilinin modellenmesi için aşağıdaki sınır koşulları kullanılmıştır:

- Tüm içsel sınırlarda devamlılık vardır
- Kaymama koşulu tüm akış duvarları için geçerlidir.
- Tüm başlangıç değerleri sıfırdır.
- Akış kanalı çıkışında geri basınç yoktur.
- PEM yakıt pili çevreden izoledir.

**Üç boyutlu Comsol Multiphysics modeli**

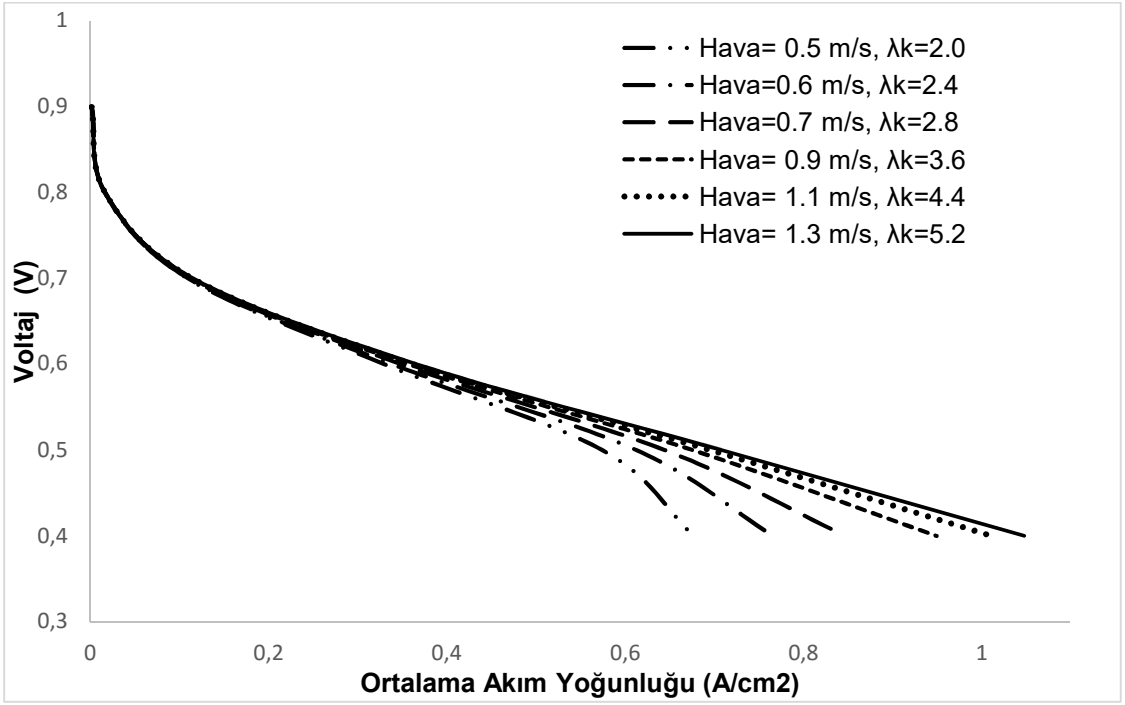
Oluşturulan sistemi modellemek için Comsol Multiphysics 5.0 programı ve içerisinde bulunan Bataryalar&Yakıt Pilleri modülü kullanılmıştır. Bu program kısmi diferansiyel denklemleri sonlu element metodu ile çözmeye yardımcı, güçlü bir programdır.

Yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pilin modellenmesi için "Elektrokimya> İkincil Akım Dağılımı" fiziği eklenmiştir. Bu fizik elektrolitteki potansiyel dağılımını elde edebilmek için kullanılan Ohm Kanunu ile elektrokimyasal akımı modellemek için kullanılır. Ohm Kanunu'un yanı sıra, Butler-Volmer ve Tafel denklemleri de bu fizik içerisinde kullanılmaktadır [11]. Bu fiziğin modele eklenmesi sonucunda polarizasyon eğrisi ve membrandaki iyonik yoğunluğun dağılımı gösteren grafikler elde edilir. Bu fiziğe ek olarak, pilin modellenmesi için "Kimyasal Maddelerin Taşınımı> Gözenekli Ortamda Tepkimeli Akış> Konsantre Maddelerin Taşınımı" fiziği eklenerek hücre içindeki kütle transferi modellemiştir. Bu fizik anot ve katot kısımları için ayrı modellenmek üzere iki kez eklenilmiştir çünkü hidrojen ve su anot kısmında bulunurken oksijen, su ve nitrojen katot kısmında bulunmaktadır. Gaz difüzyon tabakalarındaki ve katalizör tabakalarındaki kütle transferini çözmek için Maxwell-Stefan denklemi kullanılmıştır. Buna ek olarak, gözenekli gaz difüzyon tabakaları ve elektrotlar için Navier-Stokes ve Brinkman denklemleri de bu fizikte kullanılmıştır. Bu fiziğin kullanması ile, anot ve katot kısmındaki kimyasal maddelerin konsantrasyon dağılımları elde edilebilmektedir.

## BULGULAR VE TARTIŞMALAR

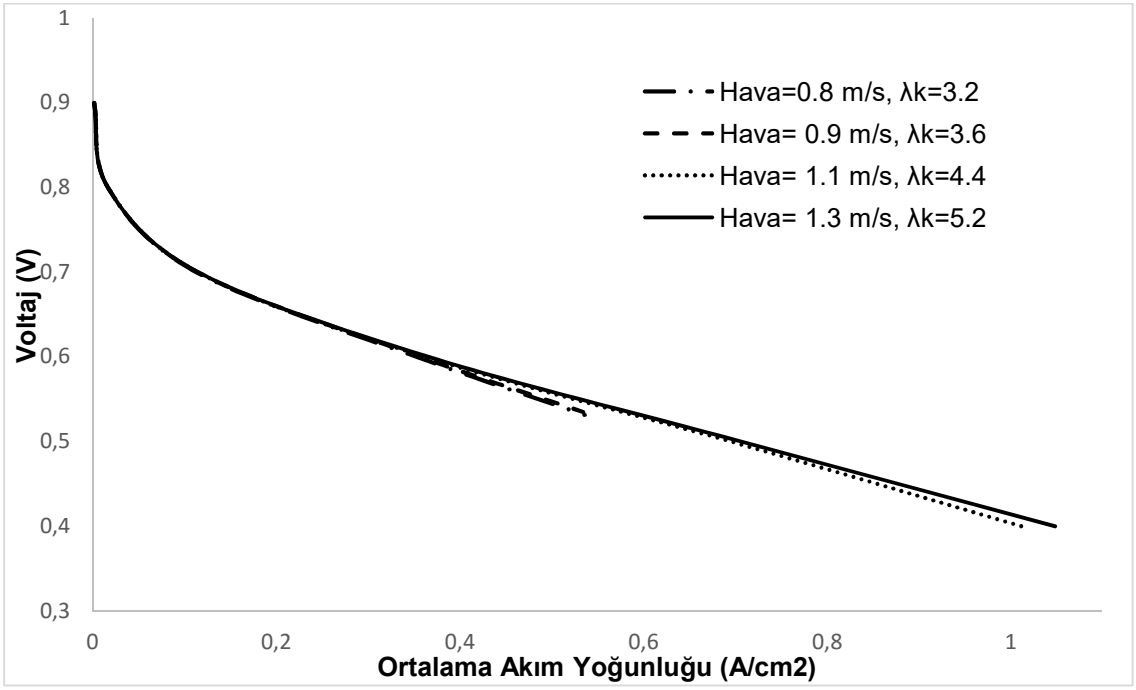
**Reaktantların Giriş Hızlarının Performans Üzerindeki Etkisi**

Çalışma sıcaklığı 160$^o$C olarak kabul edilmiştir. PEM yakıt pilindeki performansı etkileyen en önemli faktörler sisteme anot ve katot kısmından giren reaktant gazların giriş hızlarıdır. Reaktantların giriş hızları ise aktif alanla çarpıldıklarında direkt olarak debileriyle bağlantılıdır. Bu modelleme sırasında, pil performansı ortam basıncı altında incelenmiştir. Ayrıca, anot kısmına giren reaktant gazın hidrojen içeriği kütlece %99 olarak alınırken, geri kalanı ise eylemsiz gazdır. Katot kısmına giren oksijenin kaynağı olarak kuru hava kullanılmıştır. Stokiyometrik fazlalık oranı "λ" ile tanımlanmıştır, bu oran, akım yoğunluğu 0.5 A/cm$^2$ de gerekli olan reaktantların hızlarına göreceli olarak hesaplanmıştır [12]. Model hesaplamaları, akım yoğunlukları 0.5 A/cm$^2$ ye eşit ya da daha büyük olan durumlar için çalıştırılmıştır. Düşük akım yoğunluklarında, gaz akışları 0.5 A/cm$^2$ deki değerlerine sabitlenmiştir. Modellemenin ilk kısmında, hidrojenin anot kısmına giriş hızı 0.1 m/s de sabit tutulurken havanın katot kısmına giriş hızı 0.5, 0.6, 0.7, 0.9 ve 1.1 m/s değerlerinde değiştirilmiştir. Havanın sisteme giriş hızının pil performansı üzerindeki etkisi Şekil 2'de gösterilmiştir. Burada hidrojenin giriş hızının 0.1 m/s olarak kabul edilmiştir.



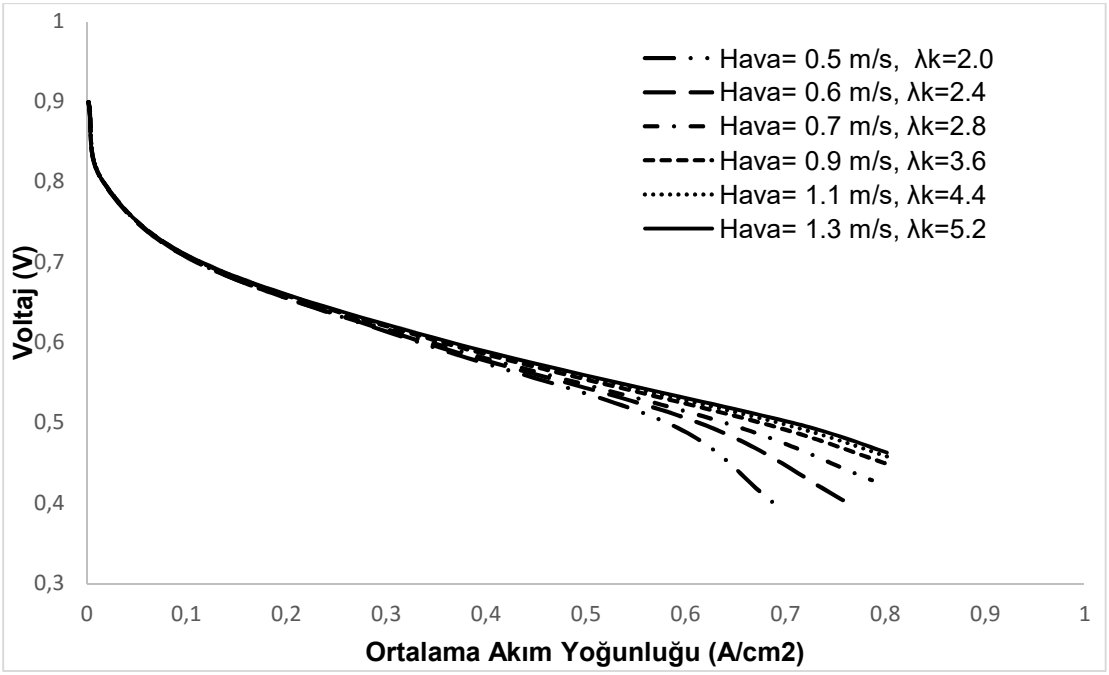

**Şekil 2** Havanın giriş hızının yüksek sıcaklık PEMYP performansı üzerindeki etkisi ($H_2$ giriş hızı=0.1 m/s, $\lambda_A$=1.0).

İkinci kısımda ise, hidrojenin giriş hızı 0.133 m/s de sabit tutulmuştur. Bu sırada havanın katot kısmına giriş hızı 0.8, 0.9, 1.1 ve 1.3 m/s değerlerinde değiştirilmiştir ve pil performansı üzerindeki etkisi Şekil 3'te gösterilmiştir.



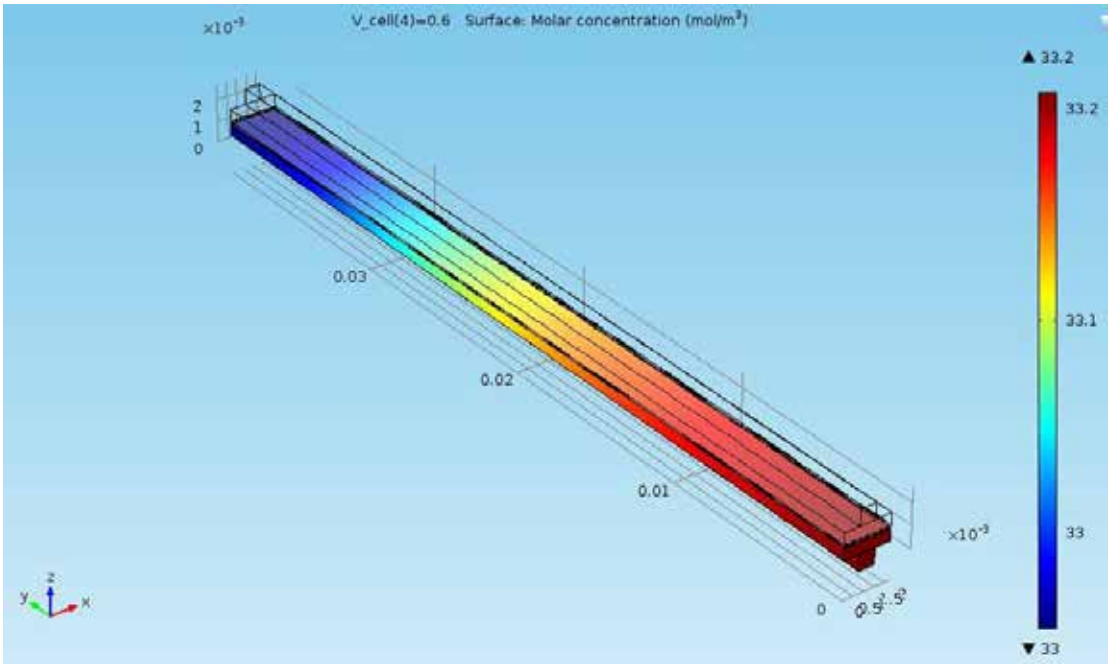

**Şekil 3** Havanın giriş hızının performans üzerindeki etkisi ($H_2$ giriş hızı = 0.133 m/s, $\lambda_A$=1.3).

Bu modelleme sırasında havanın 0.8 ve 0.9 m/s olduğu durumlarda hava reaksiyonun gerçekleşmesi için yeterli oksijen sağlayamadığından aşırı-gerilim bölgeleri gözlenmiştir. Modellemenin son kısmında ise, hidrojenin anot kısmına giriş hızı 0.2 m/s de sabit tutulurken havanın sisteme giriş hızı 0.5, 0.6, 0.7, 0.9, 1.1 ve 1.3 m/s değerlerinde değiştirilmiştir ve pil performansı üzerindeki etkisi Şekil 4'te gösterilmiştir.

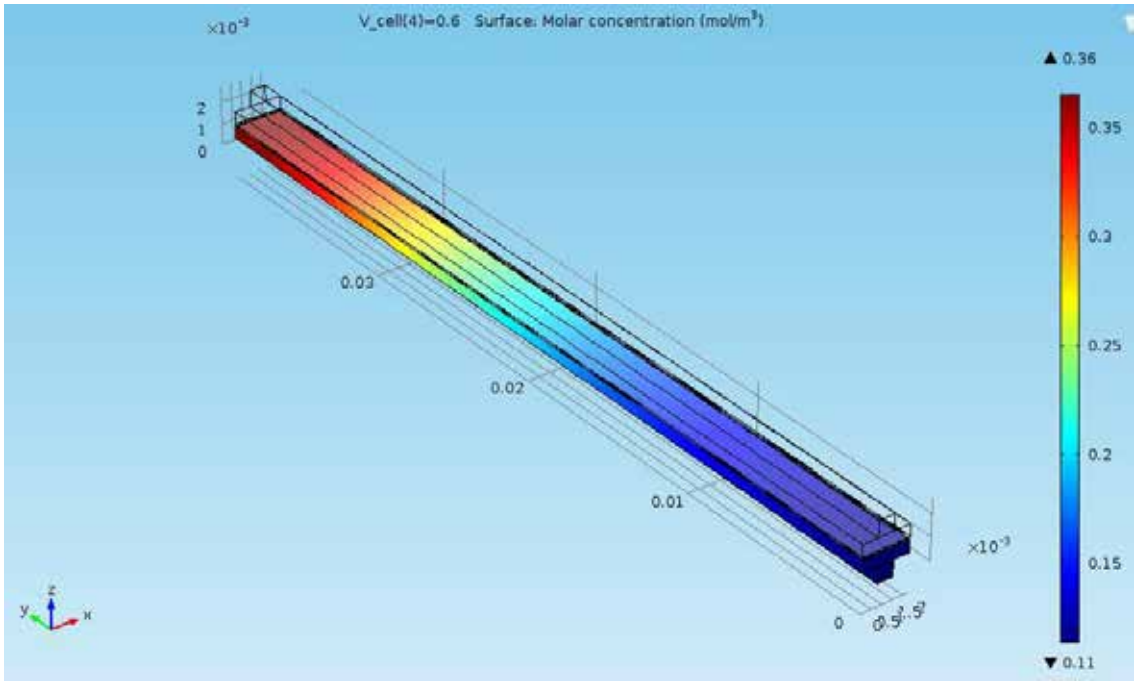



**Şekil 4** Havanın giriş hızının performans üzerindeki etkisi ($H_2$ giriş hızı = 0.2 m/s, $\lambda_A$=2).

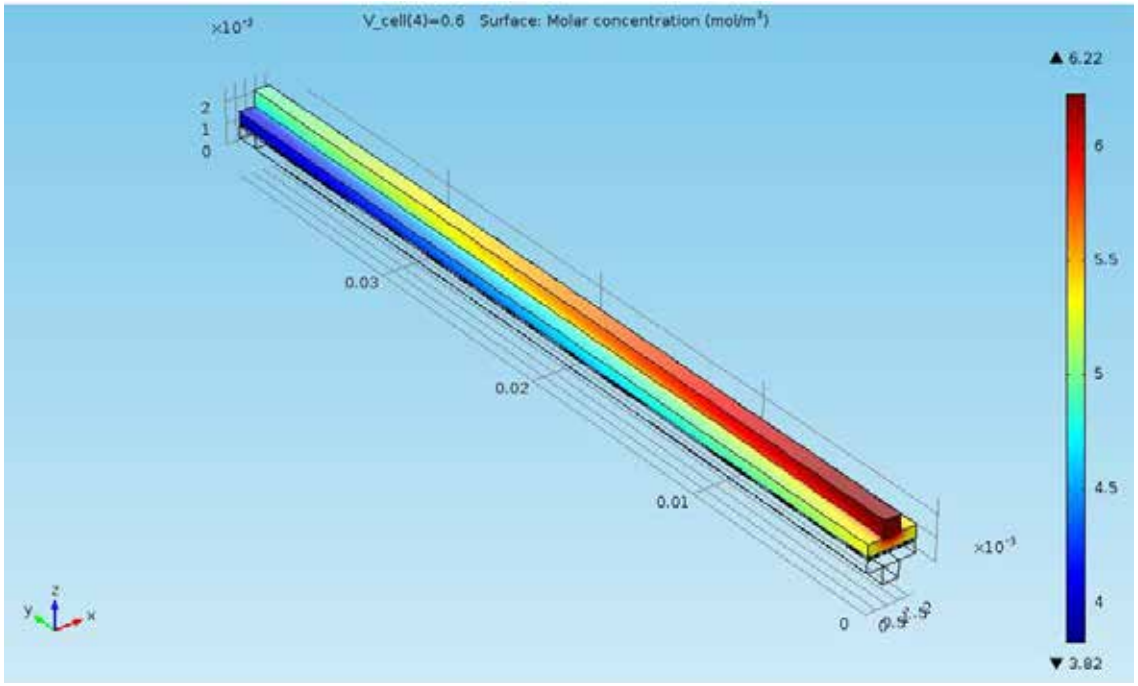
Comsol Multiphysics tarafından elde edilen polarizasyon eğrilerine göre en yüksek performans hidrojenin giriş hızı 0.133 m/s iken havanın giriş hızının 1.3 olduğu durumda gözlemlenmiştir. Bu model sonucu elde edilen konsantrasyon dağılımları Şekil 5-8'da gösterilmiştir.



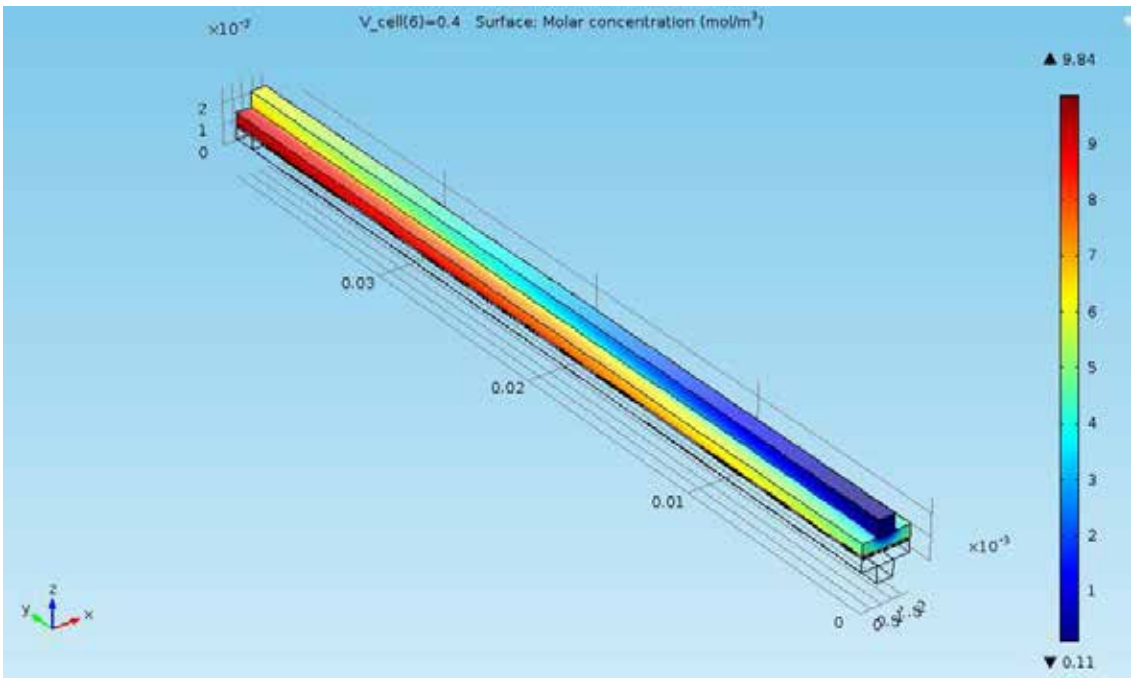

**Şekil 5** Anottaki hidrojen konsantrasyon dağılımı (kütlece %99 hidrojen içeren reactant gaz ile).




**Şekil 6** Anottaki su konsantrasyon dağılımı (kütlece %99 hidrojen içeren reactant gaz ile).



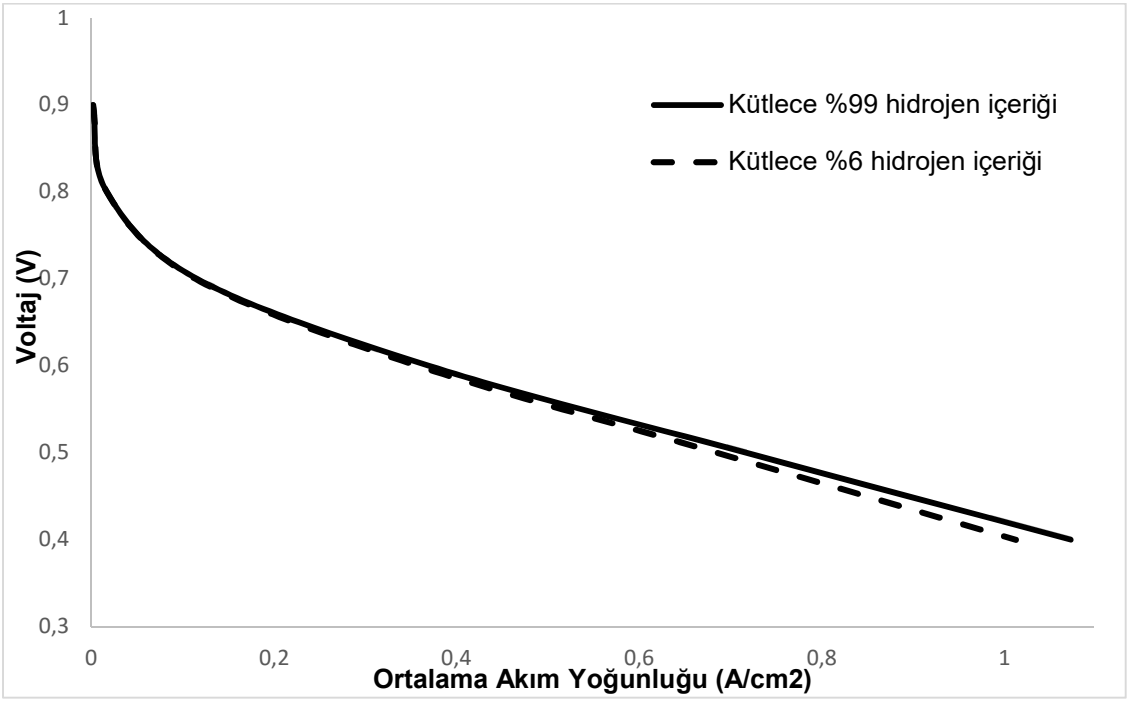

**Şekil 7** Katottaki oksijen konsantrasyon dağılımı (kütlece %99 hidrojen içeren reactant gaz ile).




**Şekil 8** Katottaki su konsantrasyon dağılımı (kütlece %99 hidrojen içeren reactant gaz ile).

**Hidrojen İçeriğinin Performans Üzerindeki Etkisi**

Modellemenin bu kısmında, anot kısmına giren reaktant gazın hidrojen içeriği molce %50ye düşürülmüştür. Molce yapılan bu değişim kütlece %6 olarak hesaplanmıştır. Reaktant gazın geri kalan molce %50lik kısmı ise eylemsiz gaz olarak kabul edilmiştir. Hidrojenin molce %50ye düşürülmesi, basıncı çok azaltacağından dolayı hız değeri 0.133 m/s den 0.7 m/s ye yükseltilirken havanın katot kısmına giriş hızı 1.3 m/s de sabit tutulmuştur. Şekil 9 da gösterildiği üzere her iki durum da ohmik ve aktivasyon bölgelerinde birbirine çok yakın değerler göstermiştir. Farklılık ise kütle transferini gösteren bölgede gözlemlenmiştir. Farkın çok büyük olmaması performansların birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni ise hidrojenin mol değeri %50sine düşürüldüğünce geri kalan reaktant gazın reformat gaz olarak değil eylemsiz gaz olarak yollanmasına bağlanabilir.




**Şekil 9** Hidrojen içeriğinin performans üzerindeki etkisi.

**SONUÇLAR**

Bu çalışmada, yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pillerindeki reaktant gazların (hidrojen ve hava) sisteme giriş hızlarının pilin performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Oluşturulan model 25 $cm^2$ aktif alana sahip olup, çalışma sıcaklığı 160$^oC$ ve çalışma voltajı 0.6 V dur. Modelleme Comsol Multiphysics 5.0 programı ile yapılmıştır. Modellemede sisteme giren reaktant gazların (anot ve katot kısımları için) sisteme giriş hızları çalışılmıştır. En yüksek performans hidrojen giriş hızının 0.133 m/s ve hava akış hızının 1.3 m/s olduğu durumda gözlenmiştir. Modellemenin ikinci kısmında ise anot kısmına giren reaktant gazın hidrojen içeriği mol bazında %50'ye azaltılmıştır. Bu durumda yakıt gaz ( örneğin Reformat gazı) kütlece %6 hidrojen içeriğine sahiptir. Yakıt gazının hızı 0.7 m/s nin üstünde alındığı durumlar için model hesaplamaları yapılabilmiştir. Bu koşullarda performansın önemli ölçüde etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni yakıt gazın mol bazında %50 hidrojen içeririken geri kalan %50 sinin reformat gaz yerine eylemsiz gaz kabul edilmesine bağlanmıştır.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma TÜBİTAK 1001 (Proje no: 214M301) projesi tarafından desteklenmiştir.
Doç. Dr. Serkan KINCAL'a Comsol Multiphysics programı ile yardımlarından dolayı, Hüseyin DEVRİM ve Tek-Sis'e modellemede kullanılan parametrelerin belirlenmesinde yardımcı oldukları için teşekkür ederiz.

**SEMBOLLER**

$D_{i,j}$: İkili difüzyon katsayısı, $m^2/s$
$i$ : Yerel akım yoğunluğu, $A/m^2$
$i_e$ : İyonik akım yoğunluğu, $A/m^2$
$i_s$ : Eletriksel akım yoğunluğu, $A/m^2$
$k_p$: Geçirgenlik katsayısı, $m^2$
p: Basınç, Pa
T: Sıcaklık, K
u: Hız m/s
x: Mol fraksiyonu

**Yunan Harfleri**

$\rho$: Akışkan yoğunluğu, $kg/m^3$
$\eta$ : Akışkan vizkozitesi, kg/m.s
$\omega$: Kütle fraksiyonu
$\kappa$ : İletkenlik, S/m
$\phi$ : faz potansiyeli, V
$\lambda_A$ : Anot kısmındaki stokiymetrik fazlalık
$\lambda_K$ : Katot kısmındaki stokiymetrik fazlalık

**KAYNAKLAR**

[1] Khakpour M, Vafai K. Analysis of transport phenomena within PEM fuel cells- an analytical solution. International Journal of Heat and Mass Transfer 2008; 51: 3712-23.

[2] Ma YL, Wainright JS, Litt MH, Savinell RF. Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells. Journal of the Electrochemical Society 2004; 151: A8-16.

[3] Cheddie D, Munroe N. Mathematical model of a PEMFC using PBI membrane. Energy Conversion and Management 2006; 47: 1490-1504.

[4] Mamlouk M, Scott K. The effect of electrode parameters on performance of a phosphoric acid-doped PBI membrane fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 2010; 35: 784-93.

[5] Zhang J, Xie Z, Zhang J, Tang Y, Song C, Navessin T, Shi Z, Song D, Wang H, Wilkinson DP, Liu Z, Holdcroft S. High temperature PEM fuel cells. Journal of Power Sources 2006; 160: 872-91.

[6] Shamardina O, Chertovich A, Kulikovsky A, Khakhlov A. A simple model of a high temperature PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 2010; 35: 9954-62.

[7] WangY, Kowal J, Sauer DU. Modeling of HTPEM fuel cell start-up process by using Comsol Multiphysics. Proceedings of the 2012 Comsol Conference in Milan.

[8] Lobato J, Canizares P, Rodrigo MA, Pinar FJ. Three dimensional modeling of a 50 $cm^2$ high temperature PEM fuel cell, study of the flow channel geometry influence. International Journal of Hydrogen Energy 2010; 35: 5510-20.

[9] Zamel N, Li X. Non-isothermal multi-phase modeling of PEM fuel cell cathode. International Journal of Energy Research 2010; 34: 568-84.

[10] Shi Z, Wang X. Two-dimensional PEM fuel cells modeling using Comsol Multiphysics. Recent Advances in Modelling and Simulation 2008; 34.

[11] Comsol Multiphysics 4.3. Mass transport analysis of a high temperature PEM fuel cell 2012.

[12] Wang JT, Savinell RF, Wainright JS, Litt M, Yu H. A $H_2/O_2$ fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. Electrochim Acta 1996; 41: 193-7.7

## KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN KOMŞU VE KARŞI AKIŞ TİPLERİNİN SAYISAL ANALİZİ

*Murat Canavar[1,*], Serkan Toros[1], Abdullah Mat[2], Ömer Genç[3], Bora Timurkutluk[1], Yüksel Kaplan[1]*
[1]Niğde Üniversitesi
[2]Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
[3]Gümüşhane Üniversitesi
*murat.canavar@nigde.edu.tr

**ÖZET:** Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), seramik yapılı elektrolit tabakaya sahip membranları sayesinde hidrokarbon yakıtların kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine diğer konvansiyonel güç üretim sistemlerinden daha yüksek verimle çeviren bir teknolojidir. Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için kullanılan yakıt ve havanın, membran elektrot grup (MEG) üzerinde dağıtılması; hücreden elde edilecek performans değerlerini, reaksiyon bölgelerinin hücre üzerinde lokasyonunu ve buna bağlı sıcaklık dağılımından kaynaklanan termal gerilmeler neticesinde sistemin çalışma ömrünü etkileyeceğinden, büyük önem taşımaktadır. KOYP'lerde reaktantların gönderilmesi ve ürünlerin uzaklaştırılması ayrıca üretilen akımın toplanması için farklı akış alanı geometrisine ve akış tipine sahip interkonnektörler kullanılmaktadır. Yaygın olarak seramik ve metalik malzemeden oluşan bu interkonnektörler arasında Tyssen-Krups firması tarafından geliştirilen Crofer22 APU ferritik metal yapılı interkonnektörler mekanik özellikleri ve üretim süreci bakımından seramik interkonnektörlere kıyasla avantajlara sahiptir. Crofer22 APU'dan imal edilen interkonnektörlerde yaygın olarak paralel kanallı akış alanı kullanılırken, çapraz, komşu ve karşı akış tipleri oluşacak şekilde bir araya getirilirler. Bu çalışmada 81 cm2 aktif alana sahip hücreler için komşu ve karşı akış alanları sayısal olarak incelenerek, bu akış tiplerinin hücre performansına, akım dağılımına, hidrojen/oksijen tüketimine, su oluşumuna, hız dağılımına ve basınç kayıplarına olan etkisi incelenmiştir. Her iki akış tipi basınç kayıpları, tüketim ve üretim bakımından yakın değerler verirken, komşu akış tipinde hücre üzerindeki akım yoğunluğu dağılımı daha homojendir.

**Anahtar Kelimeler:** Katı oksit yakıt pilleri, Komşu ve karşı akış, Sayısal analiz

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# HAVAALANI SERVİS ARAÇLARI İÇİN 5KW KAPASİTELİ HT-PEM YAKIT PİLİ İLE ÇALIŞAN HİBRİT GÜÇ SİSTEMİ GELİŞTİRİLMESİ VE ENTEGRASYONU

*Hüseyin Devrim [1*], Kübra Pehlivanoğlu[1], Ömer Erdemir[1], Thomas Steenberg[2], Hans Aage Hjuler[2], Hector Rodrigo Garcia[2], Yılser Devrim[3], İnci Eroğlu[4]*
[1] Teksis İleri Teknolojiler Ltd. Şti., ODTÜ Teknokent, Silikon Blok No:29, 06800 Ankara
[2] Danish Power Systems, Egeskovvej 6, 3490 Kvistgaard, Denmark
[3] Atılım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 06836 Ankara
[4] Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühensiliği Bölümü, Ankara
*huseyin@tek-sis.com

**ÖZET:** Eurostars kapsamında oluşturulan ortaklık ile dizel motorların sebep olduğu gaz ve parçacık emisyonunu azaltmak ve enerji verimliliğini arttırmak amacıyla havaalanı yer hizmet araçlarında kullanılmak üzere doğal gaz ile çalışan ticari nitelikte hibrit güç sistemi geliştirilmektedir. 5kW kapasiteli Yüksek Sıcaklık Yakıt Pili ve Batarya sistemlerinden oluşan Hibrit Güç Sistemi, klasik sistemler ile maliyet açısından rekabet edebilir, teknolojik bir sistem olacak şekilde tasarlanmıştır. Proje kapsamında geliştirilecek sistem Kopenhag Havaalanındaki araçlara entegre edilerek kullanılacak ve kullanım geri beslemeleri alınacaktır. Doğal gaz Yüksek Sıcaklık Yakıt Piline proje kapsamında geliştirilecek buhar reformerdan geçirilerek yakıt olarak beslenmektedir. TEKSİS tarafından Hibrit Güç Sisteminde kullanılacak Yüksek Sıcaklık Yakıt Pili geliştirilmektedir. Bu amaçla şu ana kadar yakıt pili ve bileşenlerinin tasarımı, contalama ve soğutma sistemleri tasarımı, Tek Pil ve Kısa Yığın üretimi ile tek pil testleri gerçekleştirilmiştir. Kısa yığın testlerine devam edilmektedir. Kısa yığın testlerinden sonra Yakıt Pili üretimi tamamlanacak, kontrol sistemi tasarımı ve sistem entegrasyonu gerçekleştirilecektir. HT-PEM yakıt pili sistemlerinde yaygın olarak ortaya çıkan problemlerin başında sızdırmazlık sorunu gelmektedir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı farklı soğutma sıvılarının kullanılması ve bu sıvının sistem içerisinde herhangi bir kaçak olmadan güvenli bir şekilde dolaştırılması için özel soğutma sistemi tasarımlarına ihtiyaç duyulmaktadır. İç manifold sistemine sahip ilk tasarım değiştirilerek yığın içerisinde soğutma kapsülleri kullanılmıştır. Ayrıca üretim, kullanım ve bakım kolaylığı sağlamak üzere yeni tasarımda son yığına modüler özellik kazandırılmıştır. Bipolar tabaka tasarımları yapıldıktan sonra test amaçlı HT-PEM tekli yakıt pili tasarımı gerçekleştirilmiştir. Tekli yakıt pili tasarımı son ürün HT-PEM yakıt pili yığınında da kullanılacak kapatma plakaları, akım toplayıcılar, conta ve PBI membranlı 163.5 cm2 aktif alanlı MEA'ler kullanılarak üretilmiş ve testleri gerçekleştirilmiştir. HT-PEM tekli yakıt pili ısıtılması için yüksek sıcaklıkta ısı transfer yağı bahsedilen soğutma kapsülleri içerisinden geçirilmiştir. Testler sonucunda MEA'in yakıt pili performansı 0.6 V gerilimde 0.4 A/cm$^2$ akım yoğunluğu olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Yüksek sıcaklık PEM yakıt pili, PEM yakıt pili tasarımı, PEM yakıt pili üretimi, Yüksek sıcaklık PEM yakıt pili testleri

## 1. GİRİŞ

Dünyadaki enerji ihtiyacı; nüfus artışı, sanayileşme ve yeni ihtiyaç portföyü ile hızla artmaktadır. Buna karşılık günümüz dünyasının temel enerji kaynağı olan fosil yakıtlarda artış olmamakta, dolayısıyla kaynakların ihtiyacı karşılayamadığı bir noktaya doğru gidilmektedir. Bütün bu nedenler, yeni enerji kaynakları gereksinimini doğurmakta ve alternatif enerji arayışı, kaçınılmaz hale gelmektedir. Dünyamızın her yıl artan % 4-5 oranındaki enerji ihtiyacına karşılık, bu ihtiyacı karşılayan fosil-yakıt rezervleri çok daha hızlı bir şekilde azalmaktadır. En iyimser tahminler bile, en geç 2030-2050 yılları arasında petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceğini ve ihtiyacı karşılayamayacağını göstermektedir. Kömür ve doğal gaz için de benzer bir durum söz konusudur. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı dünya ortalama sıcaklığını son bin yılın en yüksek değerlerine ulaştırmıştır. Bu durum ise, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra milyonlarca dolar zarara yol açan sel, fırtına gibi doğal felaketlerin gözle görülür şekilde artmasına neden olmaktadır.

Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı ve kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine çevrildiği sistemler, "Yakıt Pilleri"dir. Geleceğin temiz ve mobil enerji teknolojisi olan hidrojen ve hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pilleri Türkiye'deki enerji sorununun çözümü için önemli bir alternatiftir. Yakıt pilleri, elektrokimyasal tepkimeler ile kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji uygulamaları nedeniyle dünyadaki artan enerji ihtiyacını karşılayacak önemli cihazlardan biridir. Yakıt pilleri bilinen pillerde olduğu gibi depolanan kimyasal enerjiyi değil, çalışma anında beslenen

yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine çevirerek kullanır. Elektrik enerjisinin sürekliliğinin sağlanması, beslenen yakıtın sürekliliği ile olur. Dolayısıyla, yakıt pilleri bir jeneratör gibi sürekli olarak elektrik üretebilme kabiliyetine sahiptir.

Yakıt pillerinin, özellikle temiz ulaşıma çözüm araştırmaları kapsamında, otomotiv enerji kaynağı olarak kullanımı konusundaki çalışmalar giderek yoğunlaşmaktadır. Bu amaçla tüm dünyada ulaşım sektöründeki büyük firmalar yoğun AR-GE, prototip üretim ve hatta seri üretim amaçlı perspektifler ortaya koymaktadırlar. Yakıt pillerinin taşınabilir uygulamalar (telsiz, bilgisayar v.), sabit (evsel) uygulamalar, ulaşım (otomotiv, otobüs, scooter ve deniz ulaşımı) ve askeri uygulama alanları (telsiz, tank, radar, gece görüş sistemi, GPS vb.) bulunmaktadır. Mevcut lityum-ion ve lityum-polimer pil teknolojileri ile ulaşılabilecek güç yoğunluklarına erişilmiştir. Ancak taşınabilir elektronik cihazların güç yoğunlukları artış göstermektedir. Bu enerji yoğunluklarını yakıt pilleri ile sağlamak mümkün olmaktadır.

Avrupa Birliği 2050 yılına kadar karbon dioksit emisyonunu 1990 yılındaki seviyenin %80 daha aşağısına çekmeyi hedeflemektedir. Bu hedefe ulaşmak için ülkemiz de dahil olmak üzere Avrupa ülkelerinin enerji politikalarında ciddi değişikliğe gitmeleri gerekmektedir. Yenilenebilir ve güvenli kaynaklardan elde edilen hidrojen yakıtından elektrokimyasal yollarla doğrudan elektrik elde edilen yakıt pili teknolojisinin enerjiyle ilgili problemleri aşmaya katkı sağlama potansiyeli yüksektir. Geleceğin temiz enerji teknolojisi olan hidrojen ve hidrojenli yakıt pilleri, Dünyadaki enerji sorununun çözümü için gündemde olan en önemli alternatiflerden birisidir. Endüstriyel ya da ticari uygulamalara yönelik ürünler henüz ülkemizde geliştirilmemiştir.

PEM yakıt pilleri düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, sessiz çalışması ve herhangi bir atık ortaya çıkarmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt pili türüdür. PEM yakıt pillerinin enerji yoğunluğunun yüksek oluşu elektrikli araçlarda kullanımını oldukça elverişli kılmaktadır. Yakıt pilleri doğrudan hidrojendeki kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirerek yan ürün olarak sadece su meydana getiren sitemlerdir. Hidrojen destekli yakıt pilleri sadece temiz bir teknoloji değil aynı zamanda geleneksel yakıt teknolojilerinden 2-3 kat daha verimlidir. Geleneksel yanma tabanlı bir güç istasyonu elektrik üretmeyi genel olarak % 33-35 verim ile sağlarken, yakıt pili sistemleri elektrik üretim etkinliğini %60'ı aşan bir orana çıkarabilir. Elektrik motoru kullanan hidrojen yakıt pilli araçların enerji verimliliği çok daha fazladır ve içten yanmalı motorlara sahip araçlara kıyasla yakıt tüketimi %50 daha düşüktür. Ayrıca yakıt pilleri daha az hareket eden parçaya sahip olup sessiz çalışmaktadır [1].

Yakıt pili teknolojisine yönelik akademik, ARGE, ÜRGE, Uygulama ve pratik çalışmaların ülkemizde yaygınlaşması, teknoloji üretiminde pay sahibi olmak ve gelişmelere seyirci kalmamak için gerekli görülmektedir. Yakıt pilleri, özellikle temiz ulaşıma çözüm araştırmaları kapsamında, otomotiv enerji kaynağı olarak kullanımı konusundaki çalışmalar giderek yoğunlaşmaktadır. Geliştirilecek yeni üretim yöntemleri ve malzemeler ile yakıt pili bileşenlerinin ucuzlatılması, daha az sayıda çevresel ekipman gereksinimi, Yakıt pillerinin ticarileştirilmesi önündeki engelleri kaldıracaktır. Bu amaçla proje kapsamında ülkemizde ilk kez 5 kW kapasiteli HT-PEM Yakıt Pili geliştirilerek üretilecektir. Yüksek sıcaklıklarda çalışma yakıt pilleri için CO toleransını arttırma ve oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiğini hızlandırma açısından yararlıdır. Yakıt pili performansını etkileyen parametreler arasında; sıcaklık basınç, nemlendirme, bileşenlerin özellikleri vs. yer alır. Yakıt pili işletim sıcaklığının artması; yüksek elektrot kinetiği, kolay ısı ve su yönetimi ve CO toleransında artma gibi teknik ve ekonomik avantajlar sağlamaktadır. Saf hidrojen gerektirmeden karışım gazlarıyla çalışabilen Yüksek Sıcaklık Yakıt Pilleri sistem içerisinde farklı yakıtların kullanıldığı dönüştürücüler ile çalışma olanağı sağlar [2].

Avrupa Birliği tarafından 2020 yılında birlik ülkelerinin taşınabilir Elektronik Ekipmanlar için Yakıt Pili İhtiyacının senelik 250 milyon adet üzerinde olacağı ön görülmektedir. Benzer şekilde portatif jeneratörler için 100 bin, sabit/evsel uygulamalar için 200 bin, ulaşım sektörü içinse 1,8 Milyon adet/yıl değerleri öngörülmektedir.

Kopenhag Havaalanı 3 çalışanının akciğer kanseri sonucunda ölmeleri üzerine yapılan araştırmalarda dizel motorlu servis araçlarının sebep olduğu ultra küçük parçacıkların hastalık kaynağı olduğu tespit edilmiştir. Bunun üzerine işletme “Kopenhag Airport Air Quality” olarak isimlendirilen bir program kapsamında yer servis hizmetlerinde yeni, enerji verimi yüksek ve çevre dostu teknolojileri kullanmayı taahhüt etmiştir.

Proje amacı, söz konusu taahhüt kapsamında, zararlı gaz ve parçacık salınımını azaltmak ve enerji verimliliğini arttırmak için havaalanı yer hizmet araçlarında kullanılmak üzere biyoyakıt ile çalışan ticari nitelikte hibrit güç sistemi geliştirmektir. Hibrit Güç Sistemi, klasik sistemler ile maliyet açısından rekabet edebilir, teknolojik bir sistem olacaktır. Geliştirilecek sistem Kopenhag Havaalanındaki araçlara entegre edilerek kullanılacak ve kullanım geri beslemeleri alınacaktır. Biyo-Yakıt olarak proje başlangıcında DiMetilEter (DME) kullanılması planlanmıştır. Ancak yakıtın henüz dünya genelinde üretim ve dağıtım ağının yayınlaşmadığı ve bu nedenle piyasada henüz rekabetçi özelliğinin olmadığı tespit edilmiştir. Bu durumun proje kapsamında geliştirilecek ürünün ticari nitelikte olması hedefi üzerinde olumsuz etki yaratacağı öngörüsü ile DiMetilEter yerine daha yaygın bulunabilen Doğalgaz kullanılması kararı proje ortaklarınca alınmıştır.

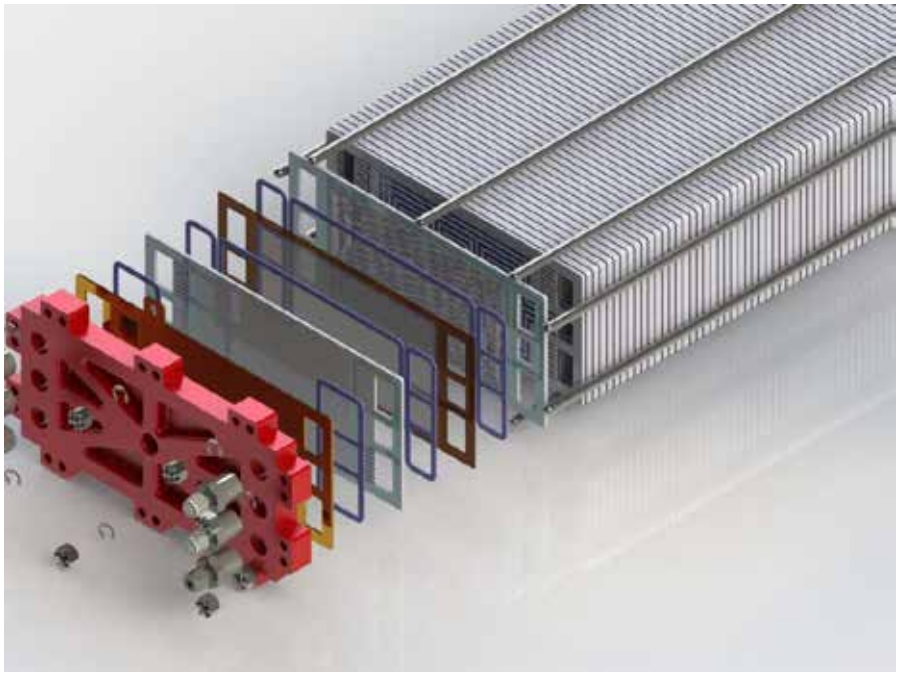
## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Yüksek Sıcaklık Yakıt Pili Tasarımı

TEKSİS tarafından araçta kullanılacak HT-PEM Yakıt Pili geliştirilmektedir. 5 kW gücünde HT-PEM tipi yakıt pili araç üzerine entegre edilebilir ve bu şartlarda çalışabilir nitelikte olacaktır. Bu amaçla araç üzerinde Doğalgazdan reforme edilen reformat gaz ile çalışması amaçlanmıştır. Reformat gaz içerisindeki yüksek orandaki safsızlıklar nedeniyle Yakıt Pili Yığınının yüksek sıcaklıkta çalıştırılarak, katalizör zehirlenmesinin önü alınacaktır. Tasarlanan yığın ve bu yığının alt parçaları olan bipolar plakalar, contalar ve membran elektrot bileşimleri (MEA) gibi tüm bileşenler ve çevre elemanları bu özelliğe uyumlu olacak şekilde geliştirilmektedir. Proje sonucunda elde edilecek yakıt pili sistemini tek başına bir enerji kaynağı olarak birçok uygulamada kullanmak mümkündür.

TUBITAK 1509 kapsamında desteklenen ve 2017 sonunda tamamlanacak 3 yıl süreli proje kapsamında TEKSİS tarafından planlandığı şekilde şu ana kadar kavramsal tasarım ve MEA geliştirilmesi iş paketleri tamamlanmış, kısa yığın üretimi ve testleri iş paketi sürdürülmektedir. İlerleyen aşamalarda 5 kW yığın üretimi, testleri, elektronik kontrol sistemi geliştirilmesi ve yakıt pili sistemi üretimi tamamlanarak araç üzerine entegrasyonu gerçekleştirilecektir.

HT-PEM yakıt pili sistemlerinde yaygın olarak ortaya çıkan problemlerin başında sızdırmazlık sorunu gelmektedir. Özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında farklı soğutma sıvılarının kullanılması sızdırmazlık ve pillerdeki MEA'lerin bozulmaması için özel soğutma sistemi tasarımlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle Şekil 1 de resmi verilen yakıt pili yığını ilk tasarımı; tek blok halinde ve soğutma sıvısı orta manifoldlarda dolaştırılacak şekildedir. Bu tasarındaki en büyük risk soğutma sıvısının MEA lerin bulunduğu bölgeye kaçak nedeniyle sızmasıdır.



**Şekil 1** Yakıt pili yığını ilk tasarımı.

Sızdırmazlık sağlanması uygun yapıştırıcı ve conta seçilmesi ile mümkün olmaktadır. Yapılan piyasa araştırmaları sonucunda HT-PEM yakıt pili yığını için yapıştırıcı bulunmasında oldukça sıkıntı çekilmiştir. Yüksek sıcaklığa dayanımlı iletken yapıştırıcılar oldukça yüksek maliyete sahiptir.

Soğutma sıvısı olarak düşük maliyette ısı transfer yağı kullanılması planlanmıştır. Kullanılacak olan ısı transfer yağının yüksek sıcaklığa dayanıklı, yığın malzemeleri ile reaksiyona girmemesi ve elektriksel olarak yalıtkan olması gerekmektedir. Yapılan ilk tasarımda soğutma sıvısında meydana gelebilecek sızıntıların MEA performasını doğrudan etkilemesinden ve conta ve yapıştırıcı maliyetlerinin çok yüksek olması nedeniyle yeni bir tasarıma gidilmiştir. Yeni tasarım ile dışarıdan soğutma yapılarak enkapsüle sisteme geçilmiştir. Soğutma sisteminin kapsül sistemine değiştirilmesinin yanı sıra ikinci tasarımda mono-blok tasarımdan da vaz geçilmiştir. Tek bir blok yığın yerine 1.25 kW gücene sahip 4 adet modül geliştirilerek 5 kW güce erişilmesi hedeflenmiştir. Bu yeni tasarımın getirdiği üretim ve işletim maliyetlerinde azalma ürünün ticari nitelikte olma hedeflerine paraleldir.



**Şekil 2** İkinci tasarım HT-PEM yakıt pili yığını.

**2.2. Yüksek Sıcaklık Yakıt Pilleri için MEA Hazırlanması**

Proje kapsamında bilgisayar kontrollü ultrasonik kaplama cihazı kullanılarak Membran Elektrot Ataçları (MEA) hazırlanmıştır. Proje kapsamında MEA'lerin hazırlanmasında Şekil 3'de gösterilen ultrasonik kaplama cihazı (Sonotek, USA) kullanılmıştır. Katalizör mürekkebi akış hızı, sprey kafası (ultrasonik nozzle) hızı, Nozzle gücü, püskürtme havası akış hızı, katmanlar arası bekleme süresi, yüzey sıcaklığı değiştirilebilmektedir. Bu yöntem ile hazırlanan elektrotlar üzerindeki katalizör dağılımı oldukça homojen olmakta ve elde edilen yakıt pili performansı, klasik hava sprey kaplama sistemleri ile hazırlanmış elektrotlara göre daha yüksek elde edilmektedir.

Bu yöntemde hazırlanan katalizör çözeltisi ultrasonik kaplama cihazı 125 KHz nozzle ile atomize edilerek gaz difüzyon tabakası (GDL) üzerine kaplanarak gaz difüzyon elektrotlar (GDE) üretilmiş ve daha sonra üretilen bu elektrotlar Fosforik yüklenmiş PBI membran üzerine 150$^{o}$C'de sıcak baskılama yapılmıştır (Şekil 4).



**Şekil 3** Ultrasonik kaplama cihazı.

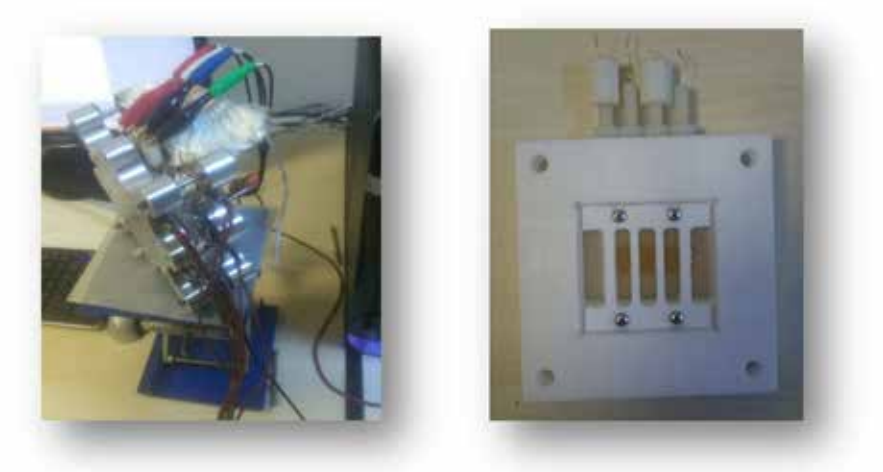



**Şekil 4** MEA hazırlama yöntemi.

Projede katalizör olarak % 50 'lik Platin/karbon katalizör kullanılmaktadır (Johnson Matthey). Kullanılan katalizör mürekkebi bileşimi Pt/C katalizör, % 30 PBI ve DMAc içermektedir. Hazırlanan katalizör mürekkebi kullanılmadan önce en az 60 dakika ultrasonik karıştırmaya tabi tutulmuştur. Hazırlanan katalizör karışımı ultrasonik kaplama cihazına ait enjektöre konularak GDL üzerine ultrasonik kaplama cihazı ile istenilen katalizör yüküne ulaşıncaya kadar uygulanmıştır. GDL tabakasının ultrasonik kaplama cihazında kaymaması için vakum plakası kullanılmaktadır. Hazırlanan elektrotlarda anot ve katot taraflarında katalizör yükü 1.5 mg/cm$^2$'dir. Ulaşılmak istenilen katalizör yükü gravimetrik olarak doğrulanmıştır. Hazırlanan gaz difüzyon elektrotlar 80$^o$C'de 1 saat etüvde tutularak elektrot üzerinde kalan uçucu maddelerin tamamen uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Hazırlanan elektrotlar 40 µm kalınlığında PBI membran üzerine 150oC'de sıcak baskılama yapılmış ve MEA'ler hazırlanmıştır [3].

**2.3. Yüksek Sıcaklık Proton İletkenlik Ölçümleri**

Yakıt pili performansını etkileyen en önemli etkenlerden biri olan proton iletkenliği farklı sıcaklıklar için PBI membran'lar üzerinde testler yapılmıştır. Ölçümlerde Şekil 5 ve Şekil 6'da verilen yüksek sıcaklık iletkenlik ölçümleri için tasarlanan sistem kullanılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda 140°C, 160°C ve 180°C için proton iletkenliği hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda aşağıda ki tablo elde edilmiştir. (Tablo 1)



**Şekil 5** Yüksek sıcaklık proton iletkenlik ölçüm pili.

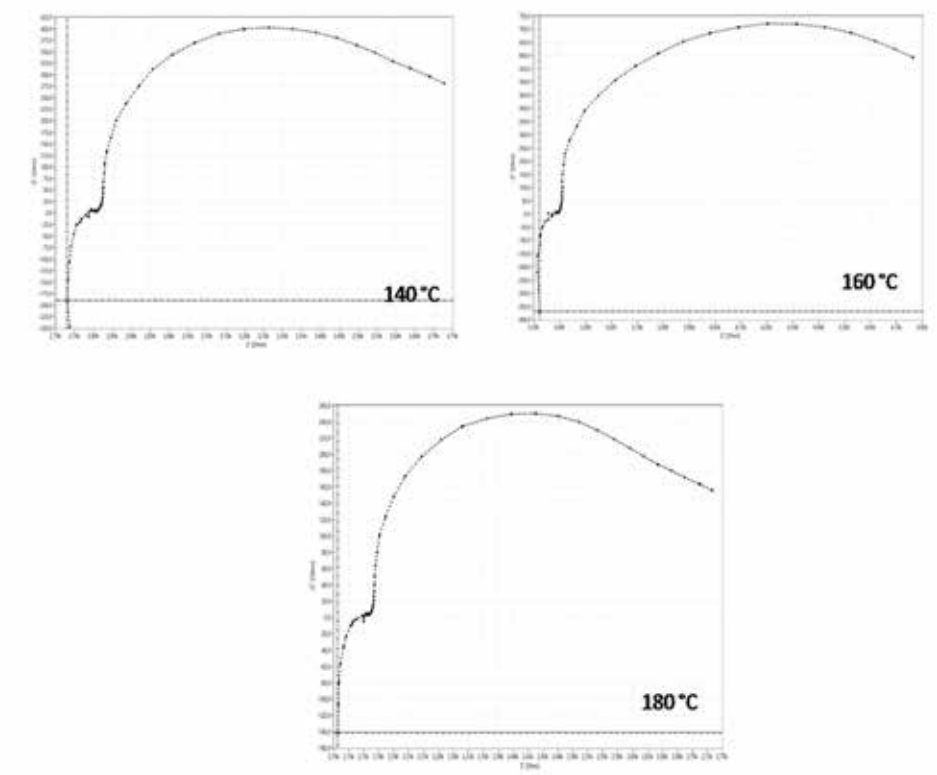


**Şekil 6** Proton iletkenlik ölçümleri sistemi.

**Tablo 1** Farklı sıcaklık derecelerinde ölçümlenen proton iletkenlik değerleri.

| Sıcaklık (°C) | Proton İletkenlik Değeri (S/cm) |
|---|---|
| 140 | 0.0195 |
| 160 | 0.0249 |
| 180 | 0.0307 |

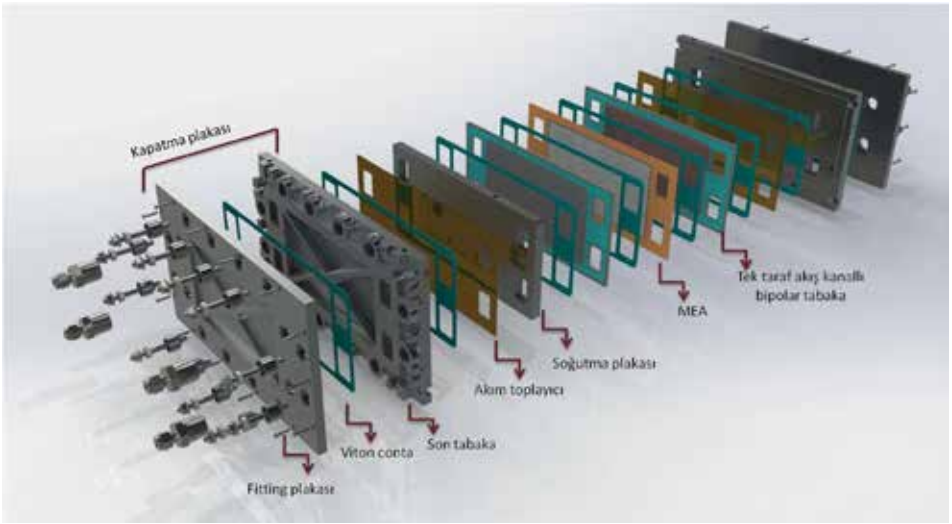
Testler sonucunda sıcaklık arttıkça proton iletkenliğinin değerinde artış gözlenmiştir. Testler sonucunda elde edilen grafikler sıcaklıklar 140°C, 160°C ve 180°C iken Şekil.7'de verilmiştir. Proton iletkenlik değerleri hesaplanırken sistem frekansı 65 mHz ile 65 kHz aralığında ayarlanmıştır ve 3 sıcaklık değeri için de Nyquist grafiği çizilmiştir.



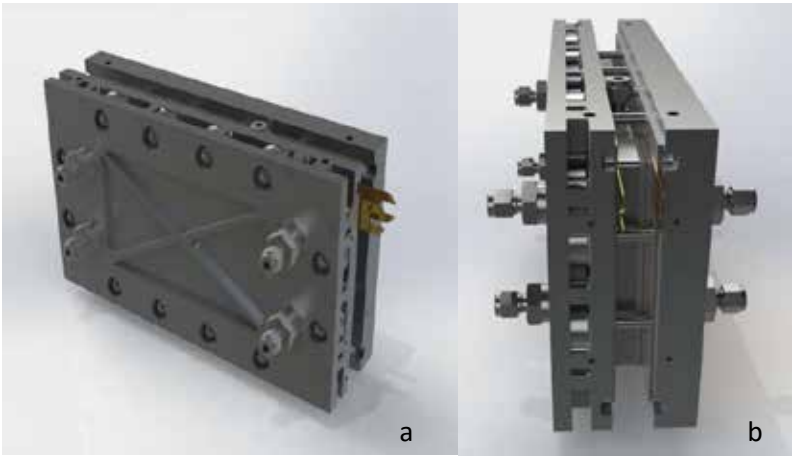

**Şekil 7** Proton ölçümleri Nyquist grafikleri.

## 3. SONUÇLAR

Proje kapsamında bipolar tabaka tasarımları yapıldıktan sonra HT-PEM tekli yakıt pili tasarımı gerçekleştirilmiştir. Tekli yakıt pili tasarımı proje sonunda hazırlanması planlanan HT-PEM yakıt pili yığınında da kullanılacak kapatma plakaları, akım toplayıcılar, conta ve MEA'ler kullanılacak şekilde yapılmıştır. Tasarım yapılan HT-PEM tekli yakıt pili bileşenleri ve HT-PEM yakıt pili yığını sırasıyla Şekil 8 ve Şekil 9'da gösterilmiştir.




**Şekil 8** Tasarlanan HT-PEM tekli yakıt pili CAD çizimi.



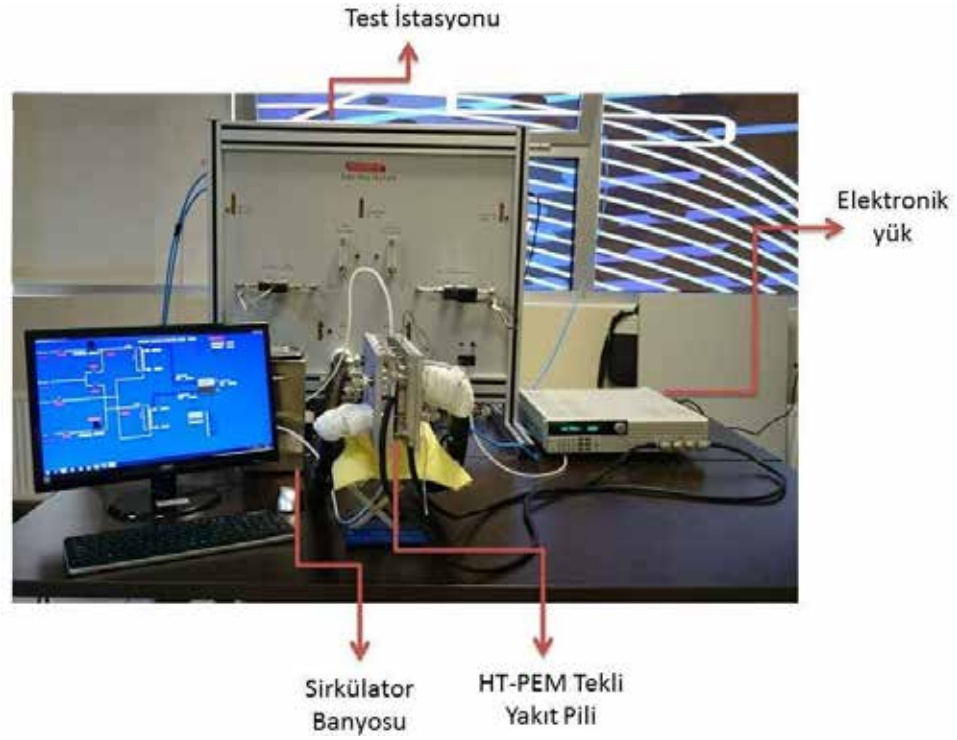

**Şekil 9** Tasarlanan HT-PEM tekli yakıt pili CAD çizimi **a.** önden görünüş **b.** yandan görünüş.

163.5 $cm^2$ aktif alanlı HT-PEM tekli yakıt pili testleri Şekil. 10 ve Şekil. 11'da gösterilen HT-PEM yakıt pili ve test sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yakıt pilinden gerekli gücün çekilmesiyle polarizasyon eğrisinin çizilmesi için elektronik programlanabilir yük kullanılmıştır. HT-PEM tekli yakıt pili ısıtılması için yüksek sıcaklıkta ısı transfer yağı geçirilmiş, pil istenilen sıcaklığa çıkartılmıştır. Isı transfer yağının pile gönderilmesi için sirkülator banyosu kullanılmıştır. 5 kW güce sahip olacak yakıt pili yığınında kullanılacak olan kapatma plakaları ve akım toplayıcıları test edilmiştir. Sisteme uygunluğu kontrol edilerek test sonuçları takip edilmiştir.

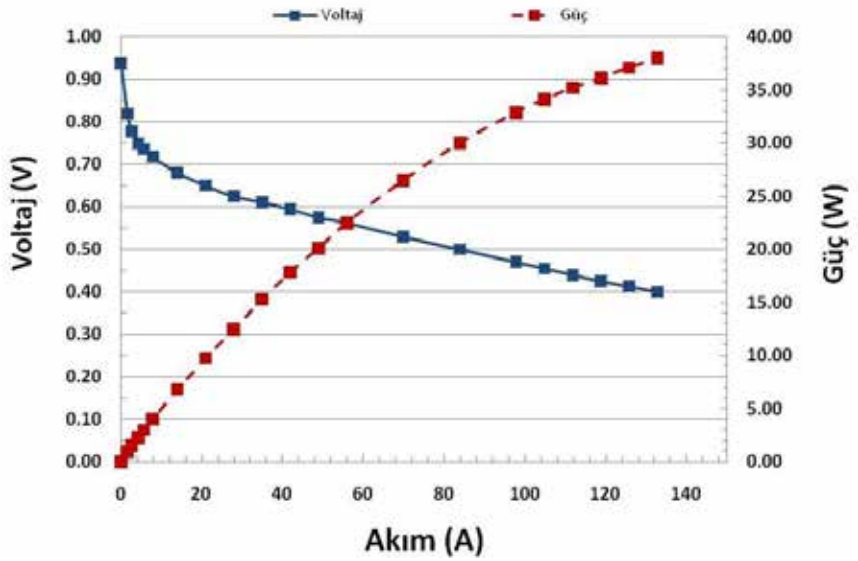
Testler sırasında başlangıç prosedürü olarak; elektriksel kısa devre olup olmadığı kontrol edildikten sonra, kaçak testi yapılmıştır. "DOE PEM yakıt pilleri pil bileşenleri için hızlandırılmış zorlama test protokolü" ne göre pildeki kaçak testi yapılmıştır (USFCC Document Number 04-070). Yakıt pili testlerinde gazlar sisteme verilmeden önce pil 120°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Sonrasında sistemde anot tarafından kuru hidrojen, katot tarafından ise hava geçirilmiştir. Daha sonra minimum 100mA/$cm^2$ olacak şekilde akım çekilmiştir. Testler sırasında starvasyonu önlemek için hidrojen stokiyometrisi 1.5 değerinde tutulmuştur. Başlangıç prosedürü bitiminden sonra şartlandırmaya geçilerek MEA performans testlerine devam edilmiştir. 48 ve 120 saatlik şartlandırmalar yapılarak polarizasyon eğrileri alınmıştır. Ancak polarizasyon eğrileri alma işlemi sırasında cm2 başına düşen akım yoğunluğu 1 A değerini aşmamıştır. Şartlandırma işlemleri sırasında sıcaklık 160°C'ye ayarlanırken hidrojen ve oksijen stokiyometrisi sırasıyla 1.5 ve 2.5 olarak ayarlanmış ve farklı polarizasyon eğrileri alınmıştır.



**Şekil 10** 163.5 $cm^2$ aktif alanlı yüksek sıcaklık test pili.




**Şekil 11** HT -PEM yakıt pili testleri için kullanılan test sistemi.




**Şekil 12** MEA Performans Eğrisi: Anot: 1.5 Stokiometrik $H_2$; Katot:2.5 Stokiometrik Hava; $T_{pil}$: 160°C.

Testler sonucunda 160°C çalışma sıcaklığı için Şekil 12'de verilen performans eğrisineulaşılmıştır. Sistemden 0.94 V Açık devre voltajı (OCV) elde edilmiştir. HT-PEM tekli yakıt pili çalışmasında 0.55 V'da 60 A akım ve 24 W güç elde edilmiştir. Sistemden elde edilen maksimum güç 38 W'dır.

Tekli yakıt pili uzun dönem testlerine devam edilmektedir. Bunun yanı sıra 5 Pilden oluşan kısa yığın tesleri de sürdürülmektedir. Bu testlerden elde edilecek veriler ile tasarım parametleri değerlendirilecek ve yapılacak iyileştirmeler ile 1.25 kW kapasiteli modül üretilerek benzer testlere alınacaktır. Testlerin başarılı olması durumunda diğer 3 modülün üretimi tamamlanarak çevre elemanları ve kontrol donanımı ile entegre edilerek HT-PEM Yakıt Pili Sistem üretimi tamamlanacaktır.

**TEŞEKKÜR**
Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından EUREKA 9130085 projesi kapsamında desteklenmektedir.

**KAYNAKLAR**

[1] Barbir F. “PEM Fuel Cells: Theory and Practice”, London,Elsevier Academic Press, 2005.

[2] Li Q., Hjuler H.A., Bjerrum N.J. “Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: physiochemical characterization and fuel cell applications” J. Appl Electrochem. 2001, 31: 773-79.

[3] Devrim Y. “Preparation and testing of Nafion/titanium dioxide nanocomposite membrane electrode assembly by ultrasonic coating technique” J Appl Polym Sci., 2014, 131: 40541- 550.

# POLİMER ELEKTROT MEMBRANLI ELEKTROLİZÖRÜN MATEMATİKSEL MODELİ VE SİMULİNK MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ

*Tevfik Yiğit [1,2], Ömer Faruk Selamet [1,2]**
[1] Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, 51245 Niğde
[2] Prof. Dr. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Niğde Üniversitesi, 51245 Niğde
*omerfarukselamet@nigde.edu.tr

**ÖZET:** Polimer Elektrolit Membranlı (PEM) elektrolizörler hidrojen üretiminde diğer tekniklere avantajından dolayı bilim ve sanayi çevrelerince son yıllarda oldukça rağbet görmektedir. Ancak yapılan bütün çalışmalara rağmen PEM elektrolizörlerin davranışları benzer elektrokimyasal sistemler olan yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında oldukça az bilinmektedir. Bu durum deneysel ve modelleme çalışmalarının nispeten daha az olmasının bir sonucu olmaktadır. Niğde Üniversitesinde PEM elektrolizörler üzerine yıllardır çalışılsa da, PEM elektrolizörlerin modellemesi üzerine sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Ayrıca, PEM elektrolizör gibi çok parçalı sistemlerin davranışını anlamak ancak bütün bileşenlerin bir arada bütün halde çalışmasının analizi ile mümkün olacaktır. Bu nedenle matematiksel modelleme çalışmaları önem arz etmektedir. Literatürde PEM elektrolizörlerin modellenmesi üzerine yapılmış çalışma sayısı oldukça azdır. Simulink veya benzer benzetim ortamlarında tanımlanabilecek modeller çok kısa sürelerde çözüm imkânı sağlarken tasarım ve yeni tasarımları deneme konusunda süreci hızlandıracak bir araç olarak kullanılabilmektedir. Literatürde Simulink üzerinde basınçlı elektrolizör modelleme çalışmalarının bulunmaması nedeniyle de bu çalışma konusu çalışılmasına ihtiyaç duyulan bir problem olarak görülmüştür.

Simulink ortamında oluşturulan PEM elektrolizör modelinin bütün parçaları kendi içlerinde ayrı ayrı ve diğer parçalarla ile bütünleşik çalışabilecek şekilde modellenmiştir. Beş parça halinde modellenen elektrolizörün anot, katot, membran, depolama ve voltaj hesapları olmak üzere oluşturulan her parçası kendi içinde gerçekleşen bütün akış, elektrokimyasal tepkimeler ile üretilen ürün ve tüketilen reaktantların miktarlarını ayrı ayrı hesaplayabilir düzeydedir. 15 Bar basınç altında çalışan 100 $cm^2$lik aktif alana sahip tek hücreli bir PEM elektrolizör modellenmiştir. Modelden çıktı olarak basınçlı bir elektrolizörün ne kadar sürede istenilen basınca ulaşabileceği ve sürekli zamanda çalışması boyunca ne kadar hidrojen elde edilebileceği, basınç altında çalışmanın voltaj değerlerine etkisi gibi veriler elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** PEM elektrolizör, Simulink modeli, Matematiksel model, Basınçlı PEM elektrolizör.

## GİRİŞ

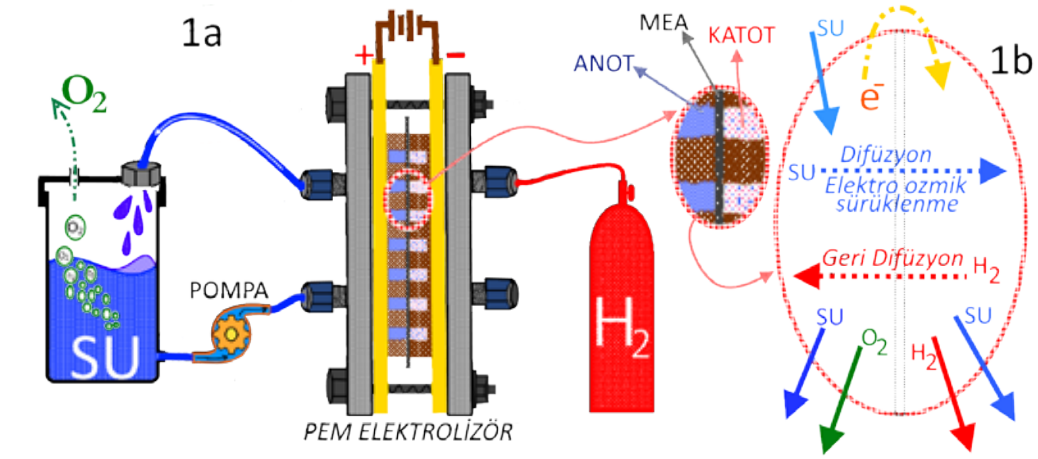
Geleceğin enerji taşıyıcısı olarak adlandırılan hidrojen, günümüzde gerek farklı büyüklüklerdeki pilot tesisler ile gerekse konut uygulamaları ile hayatın bir parçası durumuna gelmiştir. Hidrojenden enerji üreten elektrokimyasal sistemler olan yakıt pilleri hakkında birçok çalışma yapılmış ve birçok probleme çözüm bulunmuştur. Ancak hala temiz, çevre dostu, verimli bir hidrojen üretim metodu üzerine çalışmalar artan bir ilgi ile devam etmektedir. Hidrojen, enerji sektöründeki muhtemel yakıtlar arasında enerjinin depolanması ve taşınması yönünden avantajlarından dolayı diğer alternatif enerji türlerine göre ön plana çıkmaktadır.

Hidrojen üretim yöntemlerinden en çevre dostu olanlarından bir tanesi sudan elde edilmesi işlemdir. Polimer elektrolit membranlı (PEM) elektrolizörler çevre dostu olmaları, yüksek performans ile çalışmaları ve diğer birçok avantajları nedeniyle ön plana çıkmaktadır. PEM elektrolizörler yüksek basınçta ve yüksek saflıkta hidrojen üretebilmeleri, yüksek verimleri ve yüksek akım yoğunluklarında çalışabilmeleri ve kolaylıkla taşınabilir olması gibi önemli özelliklere sahiptir [1-4]. Bunun yanında herkes tarafından uygulanabilecek kolay ve az bakım gerektirmeleri ve uzun ömürlü olmaları ile gelecek vaat eden PEM elektrolizörler hidrokarbonlara ihtiyaç duymamaları ve sera gazları salmamaları nedeniyle oldukça çevrecidir.

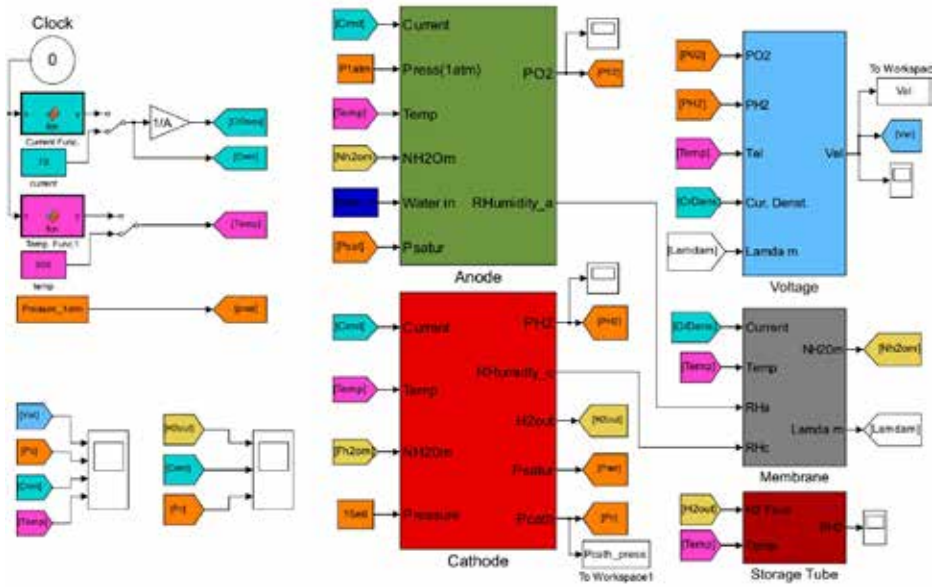
## BASINÇLI PEM ELEKTROLİZÖRÜN MATEMATİKSEL MODELİ

PEM elektrolizörün matematiksel modelinin Simulink ortamına uyarlanması için bir akış diyagramı oluşturulmuştur. Tepkimelerin gerçekleşme sıraları ve sistemdeki kısımların kendi içlerinde çalışmaları ve diğer kısımlarla olan ilişkileri tanımlanarak modellenmiştir. Modelde molar debiye dayalı olarak suyun anoda giriş çıkışı ve membran üzerinden elektro-osmotik sürüklenme ile katoda geçişi hesaplanmıştır. Katalizör tabakalarında gerçekleşen tepkimelerin ardından hidrojen ($H^+$) iyonlarının katoda geçişi, $H_2$ ve $O_2$'nin yarı hücrelerde üretilmesi ve debilerin verilen akım ile orantılı değişimi modele yerleştirilmiştir.

Elektrolizör literatürdeki örneklere benzer şekilde anot, katot, membran, depolama ve voltaj olmak üzere beş kısımda modellenmiştir [7, 9, 12]. Elektrolizör katot kısmında üretilen hidrojenin etkisi ile 15 Bar'a kadar basınçlandırılarak basınç altında çalışması model üzerinde incelenmiştir. **Şekil 1.a**'da modellenen tek hücreli PEM elektrolizörün genel şeması, **Şekil 1.b**'de ise tipik bir PEM elektrolizör hücresindeki madde taşınımları şematize edilmiştir. **Şekil 2** de ise üzerinde çalışılan PEM elektrolizörün beş parçadan oluşan Simulink modeli verilmiştir.




**Şekil 1** Tek hücreli basınçlı bir PEM elektrolizörün genel görünüşü.




**Şekil 2** PEM elektrolizör Simulink modeli.

### 1. Anot 'un matematiksel ve Simulink modeli

Anottaki kimyasal türlerin molar debi cinsinden eşitlikleri aşağıdaki gibi verilebilir;

$$\dot{N}_{O_2} = N_{O_{2ai}} - N_{O_{2ao}} + N_{O_{2g}} \quad (\mathrm{mol/s}) \tag{1}$$

$$\dot{N}_{H2O_a} = N_{H_2O_{ai}} - N_{H_2O_{ao}} - N_{H_2O_{eod}} - N_{H_2O_d} \quad (\mathrm{mol/s}) \tag{2}$$

Kısmi basınçlar;

$$P_{O_2} = (N_{O_2} \,.\, R \,.\, T_{el}) \,/\, V_a \tag{3}$$

$$P_{H_2O_a} = \left(N_{H_2O_a} \,.\, R \,.\, T_{el}\right) / V_a \tag{4}$$

3 ve 4 denklemlerinden toplam anot basınç hesaplanabilir, anotta bulunan oksijenin molar oranı da 3 ve 5 denklemlerinden hesaplanabilir;

$$P_a = P_{O_2} + P_{H_2O_a} \tag{5}$$

$$y_{O_2} = P_{O_2} \,/\, P_a \tag{6}$$

Akış hesapları;

$$N_{ao} = N_{O_{2ao}} + N_{H_2O_{ao}} \tag{7}$$

Anot çıkış debisi anottan çıkan su ve oksijen debileri toplamına eşittir.

$$N_{O_{2ao}} = y_{O_2} . N_{ao} \tag{8}$$

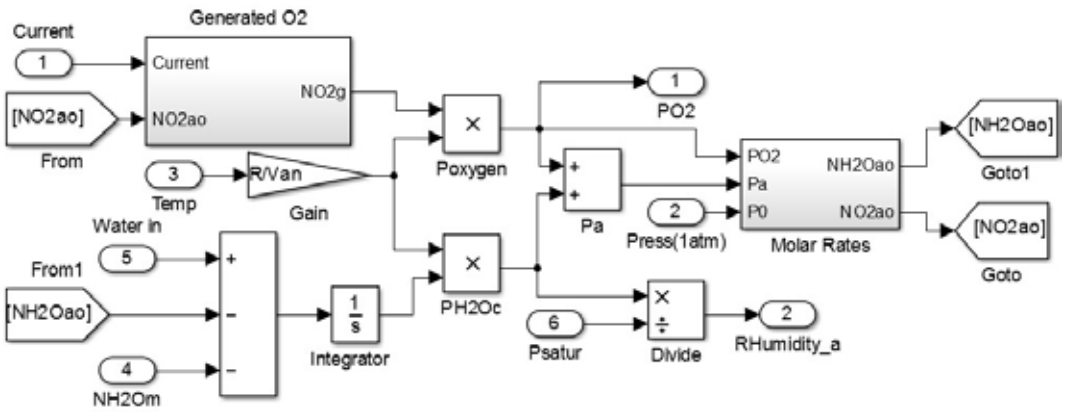
$$N_{H_2O_{ao}} = (1 - y_{O_2}) N_{ao} \tag{9}$$

Aynı zamanda toplam anot çıkış debisi aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir.

$$N_{ao} = k_{ao} . (N_a - N_{ao}) \tag{10}$$

Burada $k_{ao}$ anottaki akış sabitidir. Üretilen $O_2$ miktarı için. $O_{2g} = (n \cdot I/4 \cdot F) \cdot \eta_F$ (11)

Bu denklemlerden yola çıkarak Simulink ortamında anot kısmında meydana gelen olaylar modellenebilmektedir. **Şekil 3** te PEM elektrolizörün anot kısmının Simulink modeli verilmiştir.




**Şekil 3** PEM elektrolizörün anot Simulink modeli.

**2. Katot 'un matematiksel ve Simulink modeli**

Modelin bu kısmındaki dinamik girenler ve çıkanlar cinsinden yazılabilir, katotta üretilenin haricinde bir hidrojen girişi olmadığından $N_{H_{2ci}}$ sıfırdır.

$$\dot{N}_{H_2} = N_{H_{2ci}} - N_{H_{2co}} + N_{H_{2g}} \quad (\mathrm{mol/s}) \tag{12}$$

$$\dot{N}_{H_2O_C} = N_{H_2O_{ci}} - N_{H_2O_{co}} - N_{H_2O_{eod}} + N_{H_2O_{dif}} \quad \text{(mol/s)} \tag{13}$$

$$H_{2g} = (n \cdot I/2 \cdot F) \cdot \eta_F \tag{14}$$

12 ve 13 denklemleri ile elde edilenlere göre kısmi basınçlar hesaplanabilir ve buradan toplam katot basıncı elde edilir.

$$P_{H_2O_c} = (N_{H_2O_c}.R.T_{el}) / V_c \tag{15}$$

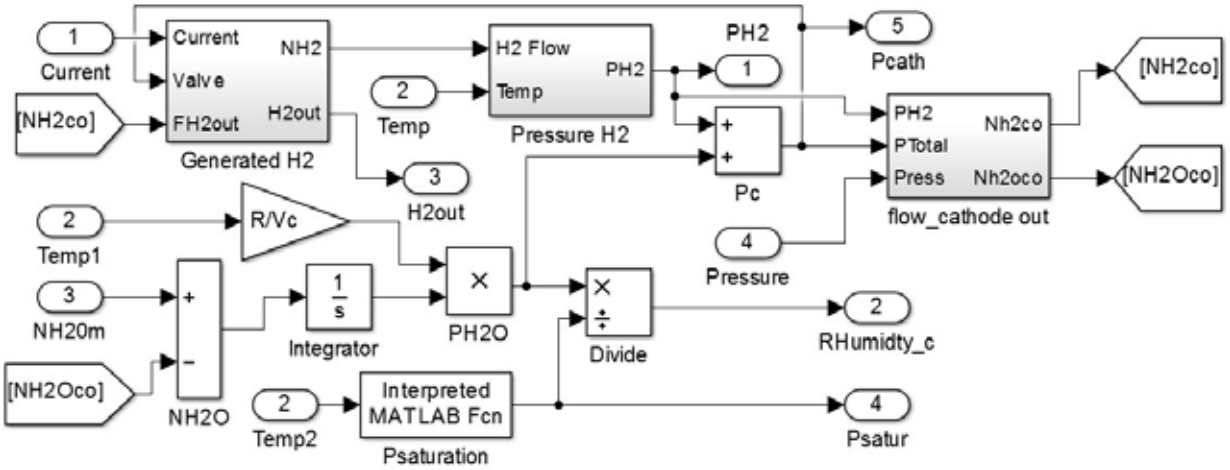
$$P_{H_2} = (N_{H_2}.R.T_{el}) / V_c \tag{16}$$

$$P_c = P_{H_2O_C} + P_{H_2} \tag{17}$$

Katottaki $H_2$ molar oranı;

$$y_{H_2} = P_{H_2}/P_c \tag{18}$$

Bu formülasyonlardan yola çıkarak Simulink ortamında katot bölümü modellenebilir. **Şekil 4** de PEM elektrolizörün katot kısmının Simulink modeli verilmiştir.




**Şekil 4** PEM elektrolizörün katot Simulink modeli.

**3. Membran matematiksel modeli**

$H^+$ iyonları membran üzerinden taşınırken bir miktar su da membran üzerinden katoda geçer, bu olaya elektro-osmotik sürüklenme denir. Anottan katoda geçen su miktarı aşağıdaki gibi hesaplanabilmektedir [7].

$$N_{H_2O_{eod}} = n_d \,.\, (i/F).\ M_{H_2O}\,.\ A \tag{19}$$

$$n_d = 0.0029\lambda_m^2 + 0.05\lambda_m - 3.4x10^{-19} \tag{20}$$

Burada i akım yoğunluğu, $n_d$ elektro-osmotik geçiş katsayısı, $M_{H_2O}$ suyun moleküler ağırlığı ve A hücrenin yüzey alanıdır, $\lambda_m$ ise membranın su içeriği olan λ'nın anot ve katot için olan değerlerinin ortalamasıdır. Membranın su içeriği (λ) nemliliğin değerine bağlı olarak hesaplanabilmektedir;

$$\lambda = 0.43 + 17.81a_a - 39.85a_a^2 + 36a_a^3\ , \qquad 0 < a_a \leq 1 \tag{21}$$

$$\lambda = 14 + 1.4(a_a - 1)\ , \qquad 0 < a_a \leq 3$$

Suyun katoda geçişindeki yollardan elektro-osmotik sürüklenme haricindeki ikinci durum ise suyun difüzyonudur, difüzyon sabiti aşağıdaki şekilde hesaplanabilmektedir;

$$D_w = D_\lambda \exp(2416(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{fc}})) \quad (22)$$

Burada $D_\lambda$ ise;

$$D_\lambda = 10^{-1}\ , \qquad \lambda_m < 2;$$

$$D_\lambda = 10^{-10}\big(1 + 2(\lambda_m - 2)\big), \qquad 2 \le \lambda_m \le 3; \quad (23)$$

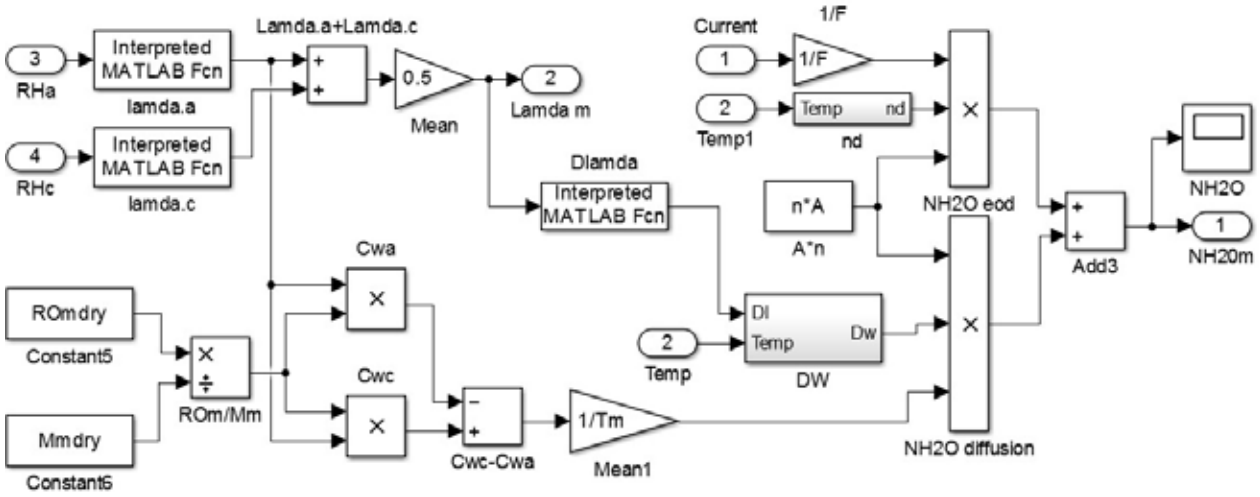
$$D_\lambda = 10^{-10}\big(3 + 1.67(\lambda_m - 3)\big), \qquad 3 \le \lambda_m \le 4.5;$$

$$D_\lambda = 1.25x10^{-10}, \qquad \lambda_m \ge 4.5;$$

Membran üzerindeki su difüzyonunu açıklayan Fick'in ilk kanunu;

$$C_{wa} = \frac{\rho_{m\,dry}}{M_{m\,dry}}.\lambda_a \quad , \quad C_{wc} = \frac{\rho_{m\,dry}}{M_{m\,dry}}.\lambda_c \quad (24)$$

Bu formülasyonlardan yola çıkarak Simulink ortamında membran bölümü modellenebilmektedir. **Şekil 3**'te PEM elektrolizörün membran kısmının Simulink modeli verilmiştir.




**Şekil 5** PEM elektrolizör membran Simulink modeli.

**4. Hücrenin voltaj hesaplarının matematiksel ve Simulink modeli**

Elektrolizör hücresinin işletme voltajı şu şekilde hesaplanabilmektedir;

$$V_{el} = E + V_{act} + V_{ohm} \quad (25)$$

Burada E açık devre voltajı, $V_{act}$ aktivasyon potansiyeli, $V_{ohm}$ omik potansiyelini ifade etmektedir. Açık devre voltajı olan E, Nernst Denklemi yardımı ile bulunabilmektedir. Nernst denkleminde ise $E_0$ standart potansiyel, R evrensel gaz sabiti, $T_{el}$ elektrolizör hücresi sıcaklığı ve $a_{H2O}$ ise suyun aktivitesi olarak tanımlanmaktadır.

$$E = E_0 + \frac{R.T_{el}}{2F}.\left[\ln\left(\frac{P_{H_2}.P_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}}\right)\right] \quad (26)$$

$$E_0 = \Delta G_f / 2 * F \quad (27)$$

Burada $\Delta G_f$ Gibbs serbest enerjisidir. Aktivasyon potansiyeli aşağıdaki hesaplanmaktadır;

$$V_{act} = V_{act,ca} + V_{act,an}$$

$$V_{act,an} = \frac{R.T_{an}}{\propto_{an} F}.arcsinh\left(\frac{i}{2i_{0,an}}\right) \quad (28)$$

$$V_{act,ka} = \frac{R.T_{ka}}{\propto_{ka} F}.arcsinh\left(\frac{i}{2i_{0,ka}}\right)$$

Burada $\propto$ şarj transfer katsayısı olup, bu çalışmada $\propto_c = 0.5$ , $\propto_a = 2$ olarak seçilmiştir [8]. i akım yoğunluğu ve $i_0$ değişim akım yoğunluğudur. Omik polarizasyon şu şekilde hesaplanabilir;

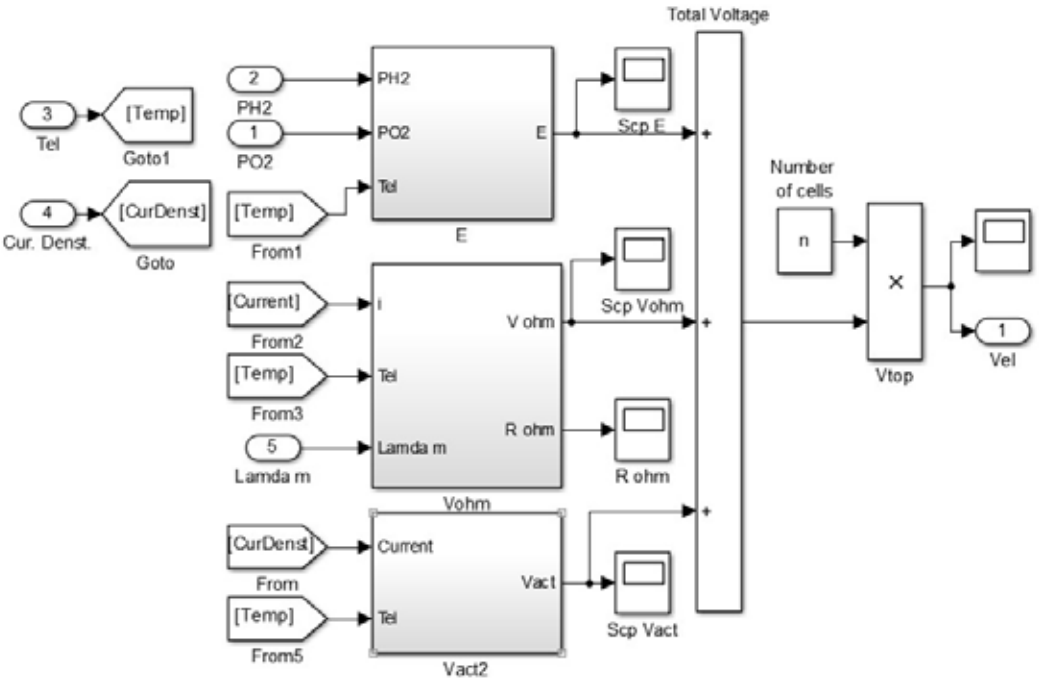
$$V_{ohm} = iR_{ohm} \tag{29}$$

$$R_{ohm} = \frac{t_m}{\sigma_m} \qquad (t_m = 0.0183\ cm) \tag{30}$$

$\sigma_m$ membranın iletkenliği olup membranın su içeriğine ve elektrolizörün sıcaklığına bağlıdır.

$$\sigma_m = (0.00514\ .\lambda_m - 0.00326)\ .\exp\left(1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{el}}\right)\right) \tag{31}$$

Bu formülasyonlardan yola çıkarak Simulink ortamında voltaj bölümü modellenebilmektedir. **Şekil 6** da PEM elektrolizörün voltaj hesaplamaları kısmının Simulink modeli görülebilir.



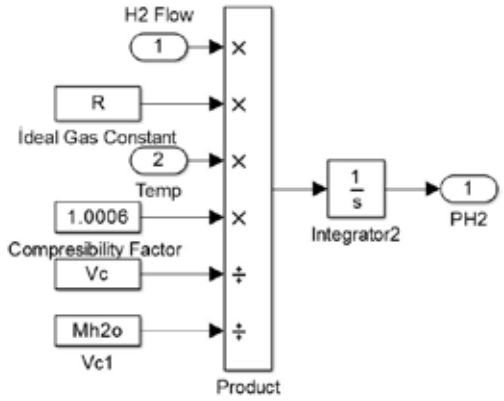

**Şekil 6** PEM Elektrolizörün voltaj hesapları Simulink modeli.

**5. Hücrenin depolama kısmı matematiksel ve Simulink modeli**

Üretilen hidrojen basınçlı tüpte depolandığı varsayılarak hesaplamalar yapılmıştır. Tüpte zamana bağlı olarak üretilen hidrojenin biriktirilmesi ile tüp basınçlanmaktadır.

$$P_{storage} = z\ .\frac{N_{H_2} R.T_{str}}{M_{H_2} V_{str}} + P_{initial} \tag{32}$$

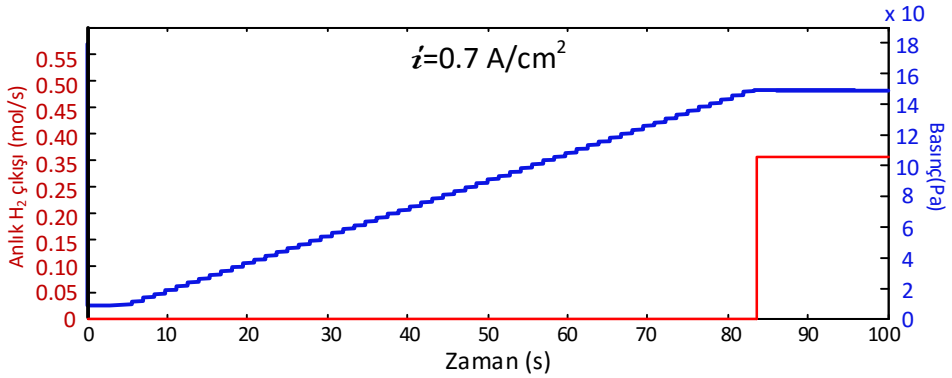
Burada $P_{bi}$ başlangıç basıncı, z hidrojenini sıkıştırılabilirlik sabitidir. **Şekil 7**'de PEM elektrolizörün depolama kısmının Simulink modeli verilmiştir.



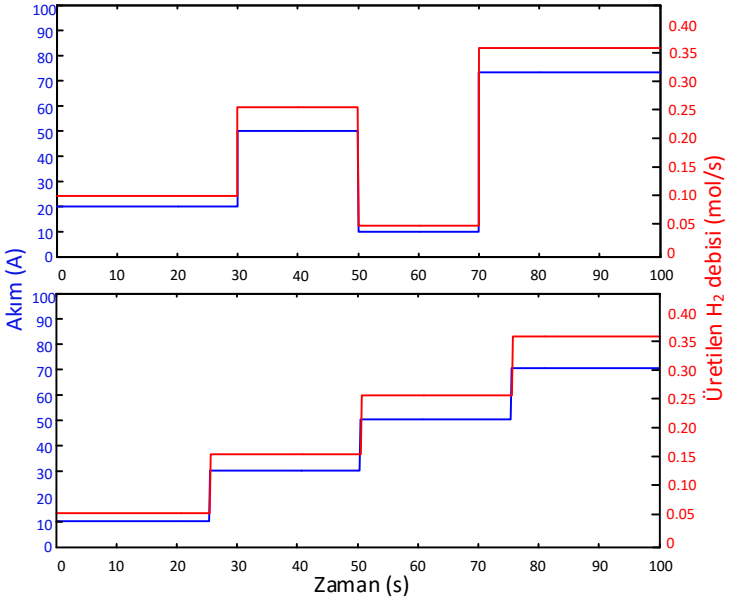

**Şekil 7** Hidrojen depolama Simulink modeli.

**SONUÇLAR**

Gerçeklenen model 100cm$^2$ aktif alana sahip tek hücreli bir PEM elektrolizördür, membran kalınlığı 0,0183 cm (Nafion 117) olup $P_{katot}$=15 Bar olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 300 K sabit sıcaklık seçilmiş ancak sıcaklığın etkisinin görülebilmesi için farklı sıcaklık değerleri için akım yoğunluğu – elektrolizör voltajı grafiği elde edilmiştir. 15 bar sabit çalışma durumu için akım değeri 70 A seçilmiştir, 15 bar a kadar basınçlanan katot bu ana kadar dışarı hidrojen vermemekte yani hidrojen çıkış debisi sıfıra eşit olmaktadır. Bu andan sonra elektrolizör katot basıncı 15 bar'da sabit kalacak şekilde üretilen hidrojen basınçlı olarak depolama tüpüne verilmektedir bu durum **Şekil 8** de incelenebilir. **Şekil 9** da bulunan grafikte ise katotta üretilen hidrojenin değişen akım değerlerine bağlı değişimi görülebilir. Akıma göre üretilen hidrojen debisi için ise 10 ile 70 A aralığında akım seçilmiştir.




**Şekil 8** 0.7 A/cm$^2$ sabit akım yoğunluğunda 15 Bar'a kadar basınçlandırılan elektrolizörün $H_2$ çıkışı.



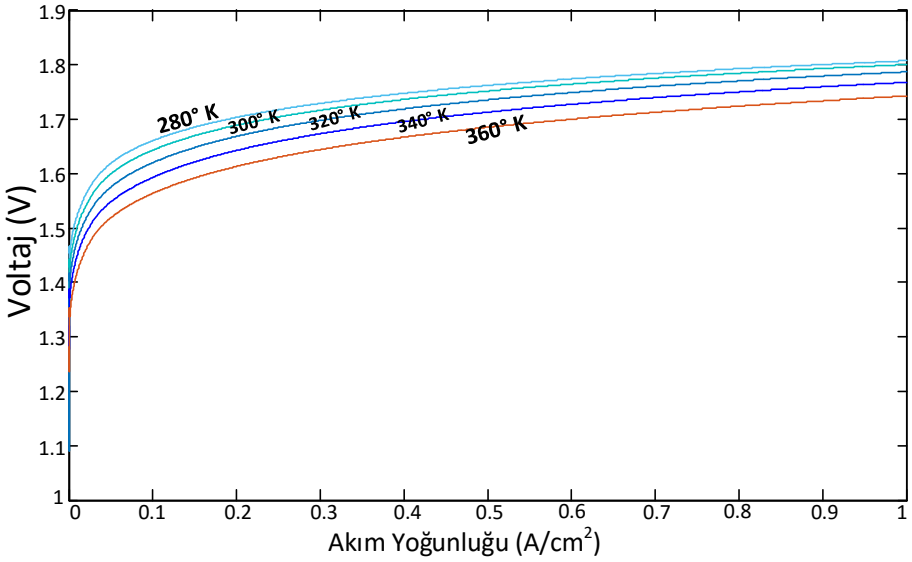

**Şekil 9** PEM elektrolizörün akım değişimine karşılık dinamik üretilen hidrojen debisi.

Hücre performansının belirlenmesinde akım yoğunluğu – hücre voltajı grafiği kullanılmaktadır. **Şekil 10** da hücrenin 1 atmosfer basınçta farklı sıcaklıklar için çalıştırılması ile elde edilen akım yoğunluğu – hücre voltajı grafiği görülebilir. Grafikte sıcaklığın artması ile birlikte açık devre voltajının düşmesi, değişim akım yoğunluğunun yükselmesi ve bu sebeple de aktivasyon voltajının da düşmesi ile toplam hücre potansiyelinde düşme gözlemlenmiştir. Değişim akım yoğunluğu literatürde katot için $10^{-3}$ seviyelerindeyken anot için $10^{-7}$ ile $10^{-12}$ seviyelerinde olduğu belirtilmektedir [8]. Sıcaklık arttıkça sıfıra yaklaşan ancak belirtilen değerler civarında kalan seçilirse aktivasyon potansiyeli için gerçek değerlere benzer sonuçlar elde edilebilmektedir.

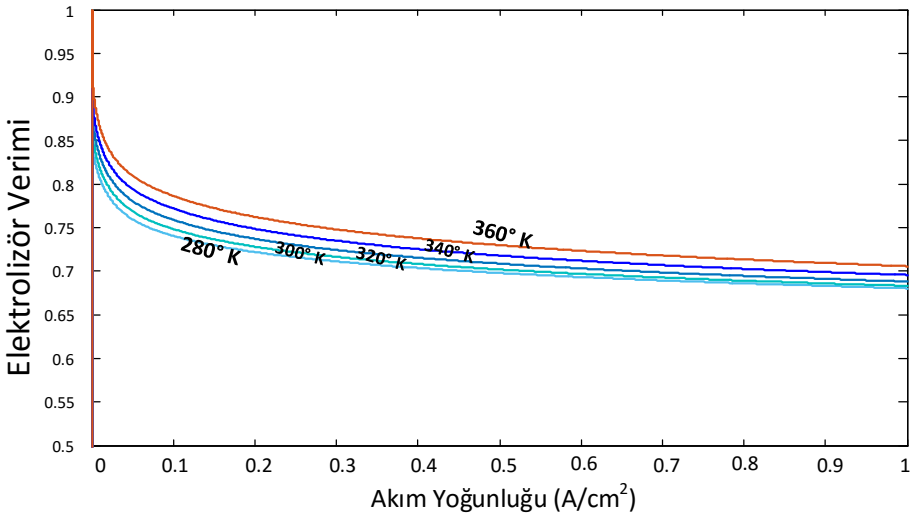
Sıcaklığın verimi nasıl etkilediği literatürde mevcut olup artan sıcaklıkla verimin artması beklenmektedir [11]. Model üzerinden gerekli hesaplamalar yaptırıldığında farklı sıcaklık değerleri için verim değerleri **Şekil 11** de verilmiştir.

Basınçlı bir elektrolizörün çıkışındaki hidrojenin katot basıncına eşit olduğundan çıkışta depolama tüpüne sıkıştırılmak üzere bir kompresör kullanma ihtiyacı ortadan kalkar. Böylece donanım sayısı ve dolayısı ile ilk kurulum maliyeti azaltılmış olur. **Şekil 12** de 15 Bar basınç altında ve 1 atmosfer basınçta 0.7A/cm$^2$ akım yoğunluğunda çalışan özdeş elektrolizörler arasındaki voltaj grafiği farkı görülebilir. Grafikte basınç altında çalışmanın verimi düşürdüğü görülmektedir. Ancak sadece elektrolizörü düşünmek yerine sistem halinde ele alınacak olursa artık gerek duyulmayan kompresörün yaşanan bu kayıptan çok daha fazla enerji ihtiyacının olduğu görülebilir. Yani toplama bakılacak olursa kayıp değil verim artışı söz konusudur.

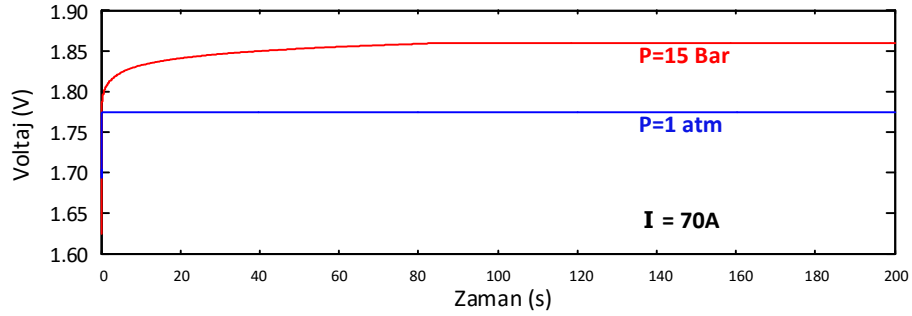
Geliştirilen modelin tüm parametreleri değiştirilerek elde mevcut olan herhangi bir test hücresinin sonuçları elde edilebilmektedir. Bu haliyle ileride yapılacak olan yeni tasarım ve geliştirmelere temel oluşturması düşünülebilir. Modelden yola çıkılarak elektrolizörün voltaj kısmının kontrol sistemi tasarlanabilir. Parametrelerin performansa olan etkileri analiz edilip maliyetler değerlendirilerek model üzerinden optimizasyon yapılabilir.




**Şekil 10** Hücrenin farklı sıcaklıklardaki Akım yoğunluğu – Voltaj grafiği




**Şekil 11** Elektrolizörün verimi ve sıcaklığın verime etkisi.




**Şekil 12** Basınç altında çalışmanın voltaja etkisi.

**KAYNAKLAR**

[1] Selamet, Ömer Faruk, Fatih Becerikli, Mahmut D. Mat, and Yüksel Kaplan. "Development and Testing of a Highly Efficient Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer Stack." *International Journal of Hydrogen Energy* 36, no. 17 (August 2011): 11480–87. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.129.

[2] Selamet, O.F., U. Pasaogullari, D. Spernjak, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, and M.D. Mat. "Two-Phase Flow in a Proton Exchange Membrane Electrolyzer Visualized in Situ by Simultaneous Neutron Radiography and Optical Imaging." *International Journal of Hydrogen Energy* 38, no. 14 (May 2013): 5823–35. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.02.087.

[3] Selamet, Omer Faruk, Phengxay Deevanhxay, Shohji Tsushima, and Shuichiro Hirai. "Investigation of Gas Generation in Regenerative Fuel Cells by Low-Energy X-Rays." *Journal of Power Sources* 296 (November 2015): 133–41. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.07.043.

[4] Selamet, Omer F., and M. Said Ergoktas. "Effects of Bolt Torque and Contact Resistance on the Performance of the Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers." *Journal of Power Sources* 281 (May 2015): 103–13. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.162.

[5] Selamet, Omer F., Ugur Pasaogullari, Dusan Spernjak, Daniel S. Hussey, David L. Jacobson, and Mahmut Mat. "In Situ Two-Phase Flow Investigation of Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer by Simultaneous Optical and Neutron Imaging," 349–62, 2011. doi:10.1149/1.3635568.

[6] Grigoriev, S. A., A. A. Kalinnikov, P. Millet, V. I. Porembsky, and V. N. Fateev. "Mathematical Modeling of High-Pressure PEM Water Electrolysis." *Journal of Applied Electrochemistry* 40, no. 5 (May 2010): 921–32. doi:10.1007/s10800-009-0031-z.

[7] Gorgun,H. "Dynamic Modelling of a Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer." *International Journal of Hydrogen Energy* 31, no. 1 (January 2006): 29–38. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.001.

[8] Marangio, F, M Santarelli, and M Cali. "Theoretical Model and Experimental Analysis of a High Pressure PEM Water Electrolyser for Hydrogen Production." *International Journal of Hydrogen Energy* 34, no. 3 (February 2009): 1143–58. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.083.

[9] Lee, Bonghwan, Kiwon Park, and Hyung-Man Kim. "Dynamic Simulation of PEM Water Electrolysis and Comparison with Experiments" 2013.

[10] Katayama, Noboru, Kenta Hazeki, Yusuke Kudo, and Sumio Kogoshi. "The MATLAB/Simlink Model of an Electrolyzer System for High-Pressure Hydrogen Production," 409–14, 2010. doi:10.1149/1.3414034.

[11] Grigoriev, S. A., A. A. Kalinnikov, P. Millet, V. I. Porembsky, and V. N. Fateev. "Mathematical Modeling of High-Pressure PEM Water Electrolysis." *Journal of Applied Electrochemistry* 40, no. 5 (May 2010): 921–32. doi:10.1007/s10800-009-0031-z.

[12] Awasthi, A., Keith Scott, and S. Basu. "Dynamic Modeling and Simulation of a Proton Exchange Membrane Electrolyzer for Hydrogen Production." *International Journal of Hydrogen Energy* 36, no. 22 (November 2011): 14779–86. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.045.

[13] Oi, Tsutomu, and Yoshinori Sakaki. "Optimum Hydrogen Generation Capacity and Current Density of the PEM-Type Water Electrolyzer Operated Only during the off-Peak Period of Electricity Demand." *Journal of Power Sources* 129, no. 2 (April 2004): 229–37. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.11.050.

# GÜNEŞ ENERJİSİ İLE BİRLEŞTİRİLMİŞ ELEKTROLİZÖR/YAKIT HÜCRESİ HİBRİD SİSTEM TASARIMI

*Kübra Pehlivanoğlu[1,*], Yılser Devrim[1]*
[1] Teksis İleri Teknolojiler Ltd. Şti., ODTÜ Teknokent, Silikon Blok No:29, 06800 Ankara
[2] Atılım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 06836 Ankara
* kubra@tek-sis.com

**ÖZET**: Dünyadaki artan enerji ihtiyacına karşılık, bu ihtiyacı karşılayan konvansiyonel yakıt rezervleri çok daha hızlı bir şekilde azalmakta ve fosil yakıtların çevreye verdiği zarar gün geçtikçe artmaktadır. Fosil yakıtların doğurduğu olumsuz sonuçları azaltabilmek için geleceğin temiz enerjisi olan hidrojen ve güneş enerjileri gibi alternatif enerji kaynakları kullanılmaya başlanmıştır. Hidrojenli yakıt hücresi teknolojisi farklı alternatif enerji kaynaklarına entegre edilebilirliğinden dolayı teknolojik olarak önemli pozisyonlara sahiptir. Günümüzde güneş enerji sistemlerin de depolama sorunuyla karşılaşıldığı için güneş enerjisi, hidrojenli yakıt hücleri ile birlikte kullanılarak bu sorun önemli ölçüde azaltılmıştır. Bu tür hibrid sistemlerde güneş panelleri (PV), elektrolizör ve yakıt hücresi kullanılmaktadır. Birleştirilmiş çift yönlü elektroliz-yakıt hücre (EYH) sistemleri ile tek bir modülde hem hidrojen üretiminin yapılması, hem de ters yönlü çalıştırıldıklarında da yakıt hücresi olarak ısı ve elektrik üretilmesi sağlanır. Bu çalışma kapsamında EYH sistemi güneş panelleri ile entegre edilerek, şebekeden bağımsız enerji ihtiyacının karşılanabileceği PV-EHY sistem tasarımı yapılmıştır. EYH sisteminde, elektroliz modunda su hidrojen ve oksijene ayrışmakta, yakıt hücresi modunda ise hidrojen ve oksijen gazları kullanılarak güç üretilmektedir. Yapılan çalışmayla birlikte performans testleri yapılarak elektrolizörde ölçülen polarizasyon eğrileri ve EYH'nin yakıt hücresi ve elektrolizör modu ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elektroliz modunda sistemin ihtiyacı olan enerji güneşlenme saatlerinde güneş panellerinden desteklenerek, gerekli olan hidrojen ve oksijen gazları üretilmektedir. Güneş ışınımın yetersiz olduğu saatlerde ise üretilen hidrojen ve oksijen gazları ile EYH yakıt hücresi modunda çalıştırılmakta ve üretilen enerji bataryalarda depolanmaktadır. Bu analizler sonucunda aylara bağlı olarak değişen güneşlenme süreleriyle Ankara'da bulunan bir evin enerji ihtiyacının karşılanmasına yönelik panel alanı belirlenerek sistem tasarımı gerçekleştirilmiştir.

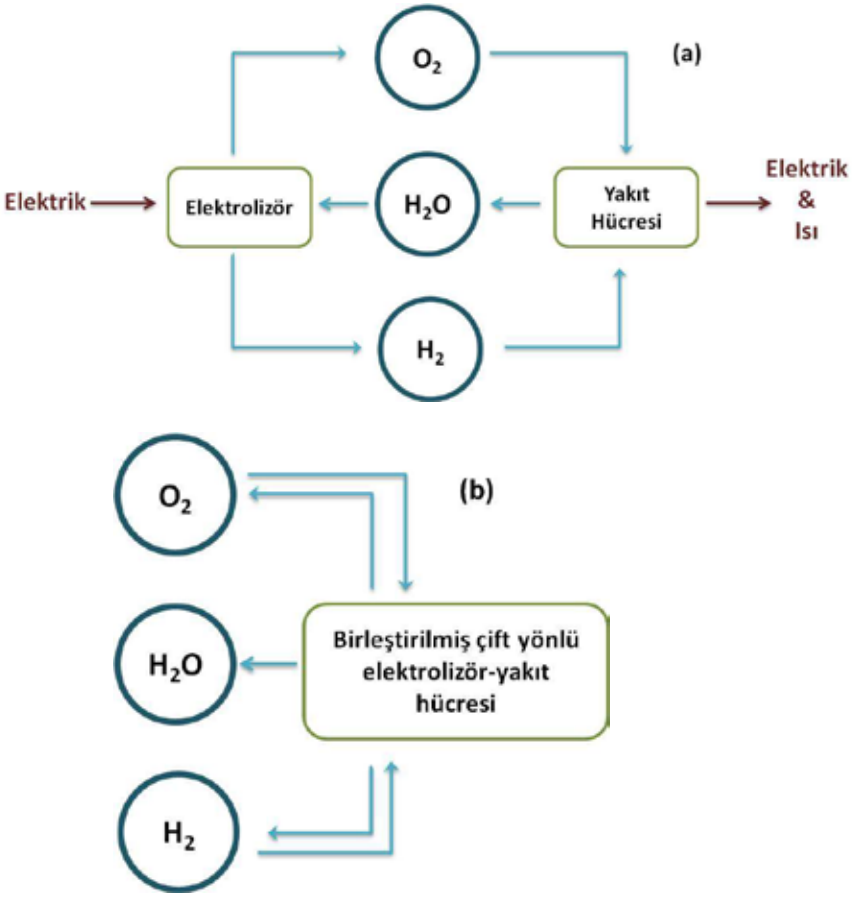
**Anahtar Kelimler**: Güneş enerjisi, Hibrid sistemler, Hidrojen enerjisi birleştirilmiş çift yönlü elektroliz-yakıt hücre sistemleri, Yakıt hücresi tasarımı

## GİRİŞ

Endüstri devriminden günümüze kadar hızla artan enerji talebi, fosil yakıtlar ile karşılanmaya çalışılmıştır. Ancak, fosil yakıt kullanımı küresel ısınmaya, iklim değişikliğine, ozon tabakasının delinmesine, asit yağmurlarına ve kirliliğe yol açmıştır. Fosil yakıtların çevreye verdiği zararın insanlık üzerindeki etkilerinin dışında, petrol ve doğalgazın sınırlı miktarda rezerve sahip olması, bilim adamlarını yeni yakıtlar ve enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir [1]. Bu nedenle, küresel ölçekte çevre kirliliğine ve iklim değişikliğine sebep olan klasik fosil yakıt kaynaklı enerji üretim sistemleri ve geleneksel üretim teknolojileri yerine, çevresel etkileri daha az olan, sürdürülebilirlik ve yenilenebilirlik sağlayan enerji kaynaklarını bulmak ve yeni teknolojiler geliştirmek zorunlu hale gelmiştir [2]. Başlıca kullanılan alternatif enerji kaynaklarının arasında rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji ve hidrojen enerjisi gelmektedir. Güneş enerjisi, dünya üzerindeki yaşamın sürdürülmesini sağlayan, fotovoltaik tekstilleri de kapsayan çeşitli uygulama alanları bulunan, tükenmeyen, temiz ve kolay erişilebilen bir enerjidir. Güneş ışığını kullanarak elektrik enerjisi üreten güneş pillerine ise talep, hem sanayide hem günlük yaşamda, gün geçtikçe artmaktadır [3].Güneş pilleri olarak bilinen fotovoltaik (PV) paneller ise yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürerek düşük güç ihtiyaçlarında oldukça tercih edilen sistemlerdir. Güneş ışınımında meydana gelen değişimler doğrudan üretilen güç miktarını etkileyeceği için PV jeneratörleri genellikle yenilenebilir enerji üretim kaynaklarından olan Proton Değişim Membran (PEM) yakıt hücreleri gibi destekleyici enerji kaynakları ile hibrid olarak kullanılır. Bu sistemlerde yakıt hücresi, PV paneller yardımıyla depolanan hidrojen ve oksijeni kullanarak gerekli elektrik üretimi gerçekleştirir.

Rejeneratif yakıt hücreleri (RFC) olarak bilinen sistemler enerji depolama yöntemleri içerisinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [4-8]. RFC sistemleri ayrı ayrı yakıt hücresi ve elektrolizör modülleri ile uzun dönem enerji depolayabilme özelliğine sahiptir. Ancak Birleştirilmiş çift yönlü elektroliz-yakıt hücre sistemleri (EYH), Şekil 1'de gösterildiği gibi RFC sistemlerinin aksine tek modülde bir elektrokimyasal hücre içerisinde yakıt hücresi ve elektrolizör içermektedir [9]. Dolayısıyla RFC sistemlerine bakarak daha basit ve daha kompakt bir yapıya sahiptir [10]. EYH ile birlikte bir modül içerisinde hidrojen ve oksijen üretimi elektrolizör ile

gerçekleştirilirken, üretilen bu gazlar ile yakıt hücresi modunda EYH sistemi çalıştırılarak elektrik üretimi gerçekleştirilmektedir.

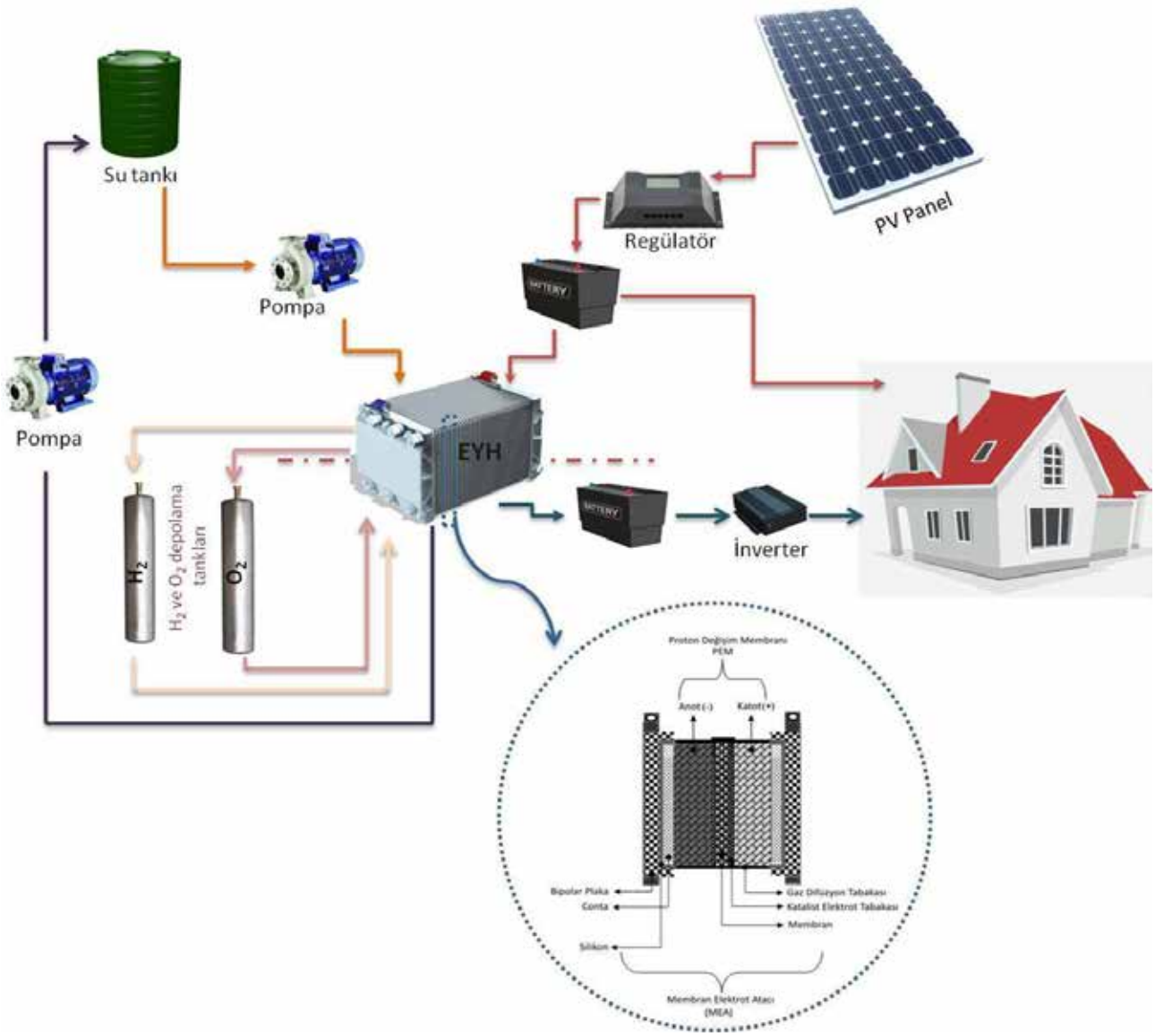



**Şekil 1** RFC sistem (a), EYH sistem (b) [11].

Bu çalışma ile birlikte Ankara (Türkiye) ili için EYH sistemi kullanılarak bir evin gerekli enerji ihtiyacını karşılamak için hibrid tasarım yapılmıştır. Bu tasarımda, elektrolizör kısmı enerji kaynağı olan PV panelden gerekli gücü elde edebilmek için, güneş ışınım miktarı ve güneşlenme süresi esas alınarak seçilen referans PV panel boyutları ile ilişki olarak gerekli panel alan hesabı yapılmıştır.

**MATERYAL VE METOD**

Şekil 2'de akış diyagramı verilen hibrid sistem bir evin enerji ihtiyacına göre tasarlanmıştır. Bu tasarım ile birlikte şebekeden bağımsız bir şekilde, gerekli olan elektrik enerjisi üretimi gerçekleştirilebilecektir. EYH ile birlikte güneş ışınımının yeterli olduğu zamanlardan PV panellerden çekilen elektrik gücü regülatör yardımıyla bataryalarda depolanarak elektrolizör modunda yeterli miktarda hidrojen ve oksijen üreterek tanklarda depolamaktadır. Ev için gerekli olan güç ihtiyacına bağlı olarak, yakıt hücresi modunda EYH tarafından üretilmektedir. Güç fazlası ise bataryalarda depolanmaktadır. Yakıt hücresi ürettiği elektriğin yanısıra suda açığa çıkartmaktadır. Bu açığa çıkan su ise pompalar yardımıyla tekrar su tankına pompalanmaktadır. Böylelikle kaybı en aza indirgeyerek hibrid bir tasarım gerçekleştirilmiştir.




**Şekil 2** PV-EYH hibrid sistemi.

**Birleştirilmiş Çift Yönlü Elektroliz-Yakıt Hücre Sistemleri**

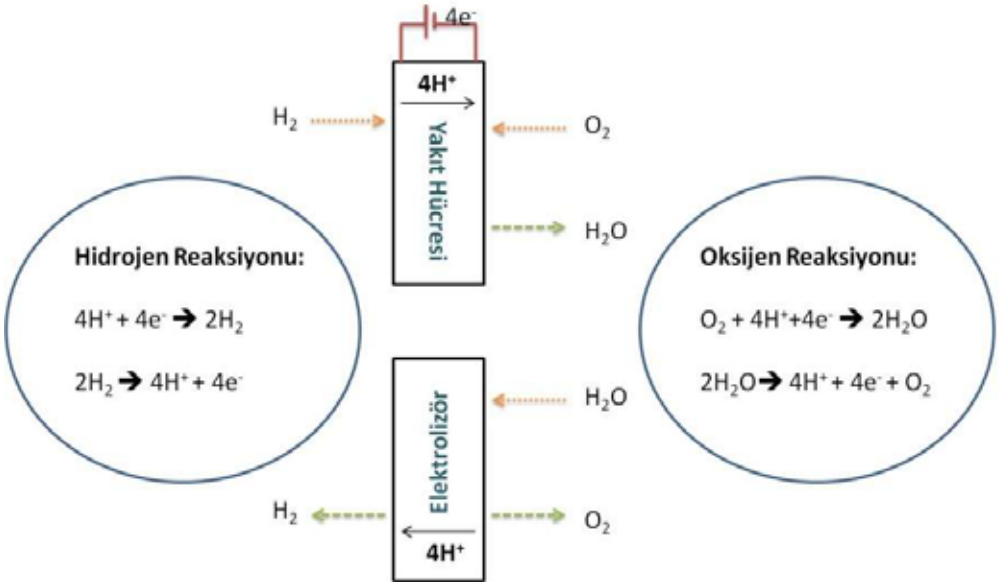
Hidrojen gazı çok yönlü kullanılabilirliği, yakıtın taşınması, enerji yoğunluğu, çevreye etkileri, efektif maliyet gibi alternatif enerji kaynaklarının genel özelliklerine tümü ile uyan tek enerji kaynağıdır [12]. Hidrojen üretim yöntemlerinden biri olarak kullanılan elektrolizör sistemlerinde pompa yardımıyla verilen su, bileşenleri olan hidrojen ve oksijenine ayrışmaktadır. Yaygın olarak kullanılan PEM elektrolizörleri, suyu bileşenlerine ayırmak için elektrik enerjisi ve ısıya ihtiyaç duyarlar [13]:

$$H_2O + elektrik + ısı \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

PEM yakıt hücresinde ise elektrolizörün ters reaksiyonu gerçekleşmektedir, dışarıdan sağlanan yakıt (anot tarafı) ve oksitleyici (katot tarafı) ile elektrik üretmektedir. PEM yakıt hücrelerinde, yakıt olarak hidrojen ve oksitleyici olarak oksijen birleşerek reaksiyonu gerçekleştirirler. Reaksiyon sonucunda ise su, elektrik ve ısı oluşmaktadır.

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + elektrik + ısı$$

EYH sistemleri, PEM yakıt hücresi ve elektrolizör aynı modül üzerine entegre edilerek, sudan hidrojen ve oksijen gazları üretebilirken, gerekli zamanlarda tersinir reaksiyon gerçekleştirerek yakıt hücresi modu ile elektrolizör modunda üretilen ve depolanan gazları reaktant olarak kullanarak elektrik enerjisi ve ısı açığa çıkartmaktadır.




**Şekil 3** EYH'de gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar [14].

EYH sistemlerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar Şekil 3'de verilmiştir. Sistem yakıt hücresi modundayken $H_2$ ve $O_2$ kullanarak ısı, elektrik ve su üretmektedir. Yeterli miktarda ki elektriği üretebilmek için gerekli olan hidrojen ve oksijen miktarı sırasıyla aşağıda verilen Eş. (1) ve Eş. (2) ile hesaplanmaktadır.

$$N_{H_2,giriş} = S_{H_2,giriş} \frac{I}{2F} N_{hücre} \quad (1)$$

$$N_{O_2,giriş} = S_{O_2,giriş} \frac{I}{4F} N_{hücre} \quad (2)$$

Burada, S; stokiyometrik oran, F; Faraday sabiti, I; akım miktarı ve $N_{hücre}$; hücre sayısını belirtmektedir. Yakıt hücresinden üretilen su miktarı ise;

$$N_{su} = \frac{I}{2F} N_{hücre} \quad (3)$$

Denklemi ile hesaplanmaktadır.

Eş. (4)'de verilen enerji denkliği ile birlikte gerekli olan elektrik gücünü üretebilmek için üretilen ısı miktarı hesaplanmaktadır.

$$\sum \dot{E}_{giriş} = \sum \dot{E}_{çikiş} + \dot{Q}_{ısı} + \dot{W}_{net} \quad (4)$$

$\dot{W}_{net}$, parazitik kayıpların çıkarılmasıyla elde edilen net gücü vermektedir. Açığa çıkan ısı ise giriş ve çıkış entalpileri hesaplanarak enerji denkliğiyle elde edilmektedir [15].

EYH sisteminin elektrolizör modunda çalışmasıyla üretilen hidrojen ve oksijen miktarı ise;

$$M_{elect} = \frac{i_{elect} N_{elect}}{2F} \eta_{elect} \quad (5)$$

Bu denklemde geçen $\eta_{elect}$ , elektrolizörün elektriksel verimidir ve Eş. (6) yardımıyla hesaplanır [16].

$$\eta_{elect} = \eta_i \eta_{voltaj} \tag{6}$$

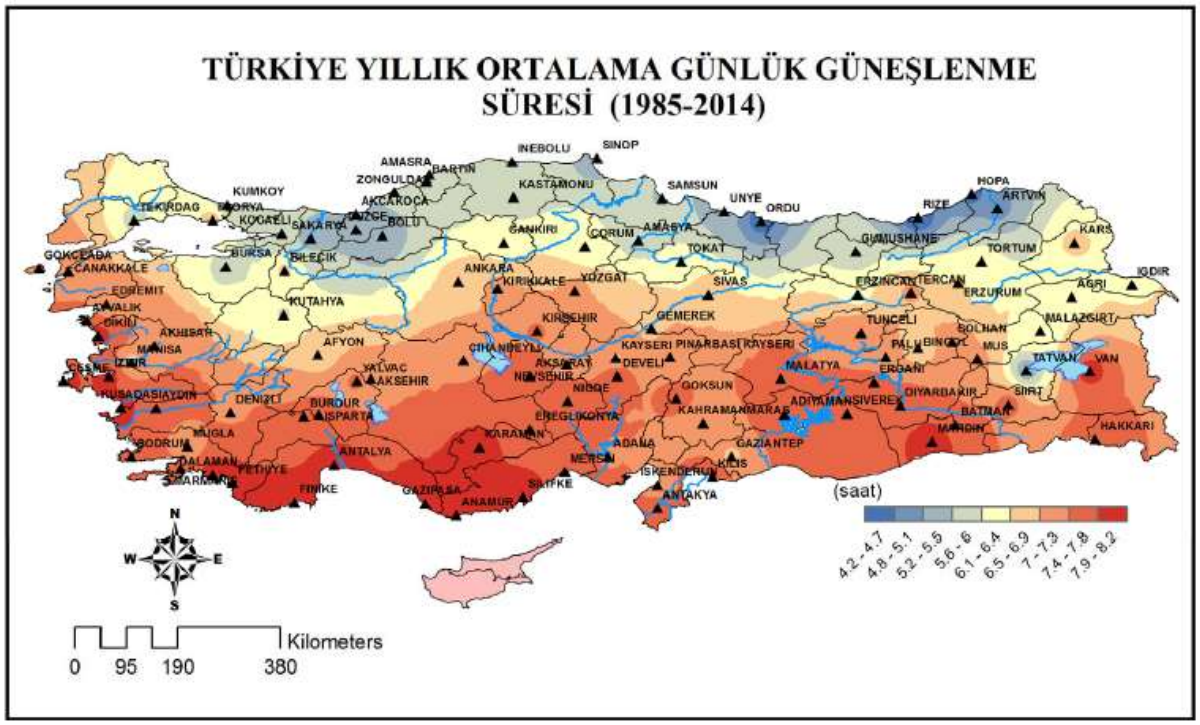
$\eta_i$ , akım verimliğiyken; $\eta_{voltaj}$ ise voltaj verimliliğidir [17]. Bu çalışmada elektrolizör voltaj verimliliği %88 olarak alınmıştır. Akım verimliliği ise,

$$\eta_i = 96.5 \exp\left(\frac{0.09}{i_{elect}} - \frac{75.5}{i^2_{elect}}\right) \tag{7}$$

ile hesaplanır. Eş. (7)'de verilen $i_{elect}$ elektrolizör üzerinden geçen akımdır [17].

**Fotovoltaik Panel**

Güneş pilleri güneş ışığını doğru akıma dönüştürerek elektrik enerjisi üretme imkanı sağlarlar. Üzerine düşen güneş ışıması değeri yeterli olduğu sürece elektrik üretimine devam ederler. Güneş enerjisi, güneş pilinin yapısına bağlı olarak % 5 ile % 20 arasında bir verimle elektrik enerjisine çevrilebilir. Güç çıkışını artırmak amacıyla çok sayıda güneş pili birbirine paralel ya da seri bağlanarak bir yüzey üzerine monte edilir ve bu yapıya güneş pilleri (fotovoltaik) modülü adı verilir. Güç talebine bağlı olarak modüller birbirlerine seri ya da paralel bağlanarak birkaç watt'tan megawatt'lara kadar sistem oluşturulur [18].




**Şekil 4** Türkiye yıllık ortalama güneşlenme süresi [19].

Güneş-hidrojen hibrid tasarımı içerisinde; Güneş ışınımın yüksek olduğu zamanlarda PV panellerden elde edilen elektrik enerjisi, elektrolizörü besleyerek, dönüşüm işlemleri sonucunda hidrojen ve oksijen elde edilecektir. Güneşlenme süresinin fazla olduğu yerlerde PV panelden daha uzun süreli güç elde edilmektedir. Şekil 4'de verilen Türkiye'nin yıllık ortalama güneşlenme süresine bakıldığı zaman Ankara ili ortalama güneşlenme sürelerine sahiptir.

PV panel ve bataryalar için referans olarak sırasıyla Plurawatt marka 250W poli kristal güneş paneli ve İnci Akü marka 12V 150 Ah aküler seçilmiştir [20,21]. Tasarımda kullanılan her bir panel alanı 1.58 $m^2$'dir. Gerekli olan güç hesaplanarak toplamda kaç $m^2$ panel alanına ihtiyaç olduğu hesaplanmıştır.

**BULGULAR VE TARTIŞMALAR**

Geleceğin enerji kaynağı olarak gösterilen hidrojen; kokusuz, renksiz, tatsız ve saydam bir yapıya sahiptir. Dünyadaki en küçük ve en hafif element olup yeryüzünde serbest halde bulunmazlar. Doğal bir yakıt olmayıp su, hava, kömür ve doğal gaz gibi değişik hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıttır. Tanklarda kolayca depolanabilmesi, ağır ve pahalı bataryalara gerek duyulmaması, istenildiğinde yüksek verimle tekrar elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi hidrojenin önemini artırmıştır [22].

Performans testleri tek hücreli bir 5 $cm^2$ aktif alana sahip EYH kullanılarak yapılmıştır. Elektrolizörde ölçülen polarizasyon eğrileri ve EYH'nin yakıt hücresi ve elektrolizör modu ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elektrolizör modunda 0.8 A/$cm^2$'de % 90'a yakın EYH verimliliği yakalanmıştır. $H_2/O_2$ için yakıt hücresi modunda, EYH prototip üzerinde 1.1 A/$cm^2$'lik bir akım yoğunluğu elde edilmiştir.

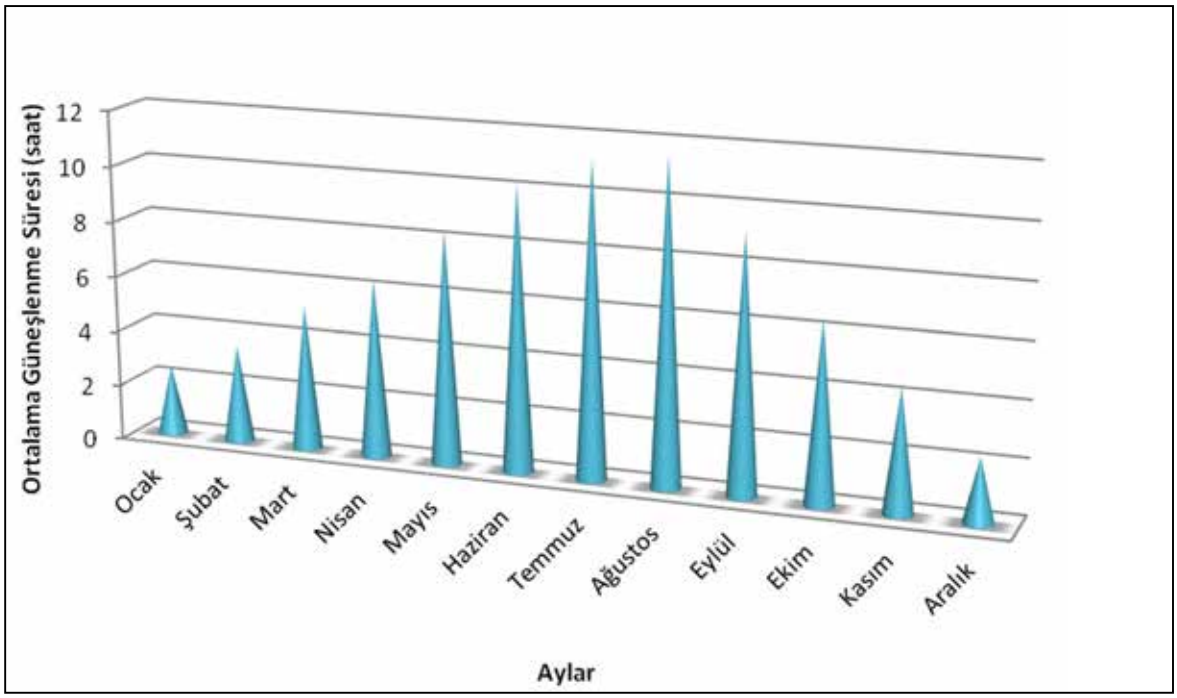
Evin enerji tüketiminin en yüksek olduğu puant saatler 20:00 ile 22:00; en düşük olduğu saatlerde 14:00 ile 18:00 arasındadır. Evin günlük toplam enerji ihtiyacı 6.39kWh olarak belirlenmiştir [23]. Bu ihtiyacı karşılayabilecek yakıt hücresi gücünün 1.5kW olması gerekmektedir. Bu gücü üretebilecek uygun yakıt hücresi tasarımı yapılması sonucunda aşağıda ki tablo elde edilmiştir.

**Tablo 1** Dizayn parametreleri.

| | **EYH** |
|---|---|
| Güç[a] | 1500 W |
| Güç[b] | 5000 W |
| Hücre Voltajı | 0.6 V |
| Akım Yoğunluğu[a] @ 0.6V | 1 A/$cm^2$ |
| Akım Yoğunluğu[b] @ 1.65V | 0.8 A/$cm^2$ |
| Dizayn Potansiyeli | 15 V |
| Çalışma Sıcaklığı | 65°C |
| $P_{anot}=P_{katot}$ | 1.2 atm |
| $T_{anot,giriş}= T_{katot,giriş}$ | 25°C |
| $T_{anot,çıkış}= T_{katot,çıkış}$ | 65°C |
| Hidrojen Stokiyometrik Oranı | 1.2 |
| Oksijen Stokiyometrik Oranı | 1.2 |
| Aktif Alan | 100 $cm^2$ |
| Hücre Sayısı[a] | 25 |
| Hidrojen Akış Hızı | 19.02 slpm |
| Oksijen Akış Hızı | 9.51 slpm |
| Üretilen Isı | 2100 W |

[a]Yakıt Hücresi Modu; [b]Elektrolizör Modu

Yapılan tasarım sonucunda EYH'ın yakıt hücresi modundan 1.5 kW güç elde edilebilmesi için elektrolizör modunda EYH'ye 5kW'lık güç beslenmesi gerekmektedir. Güneş ışınım miktarının en az olduğu ay baz alınarak gerekli gücü elektrolizöre sağlayacak panel alanı hesaplanmıştır. Şekil 5'de verilen grafik doğrultusunda güneşlenme süresinin en az olduğu ay 2.3 saat ile Aralık ayı olarak tespit edilmiştir [19]. Bu ayda elektrolizöre beslenecek olan gerekli gücü sağlayan olan panel alanı ise 55$m^2$ olarak hesaplanmıştır. Diğer aylarda artan güneşlenme süresine bağlı olarak PV panelden çekilen güç fazlalığı şebekeye satılmaktadır.




**Şekil 5** Ankara ili için aylık ortalama güneşlenme süresi [19].

**SONUÇLAR**

Güç sistemi enerji yönetimi için modelleme, önemli bir bileşendir. Doğru bir model; birim bağlantı kararına, işletme maliyetine ve emisyon seviyelerini uygun hale getirmek için elektrik hizmetlerine yardımcı olur. Bunun yanında yük talebini karşılamada önemli bir rol oynar. Asıl gerekli olan hibrid sistemin güvenirliğidir. Şebekeden bağımsız hibrid sistemler, aynı zamanda enerji üretimindeki devamlılık süresini arttırmak için bataryalardaki enerji depolamayla birleştirilebilir. Bundan dolayı mikro şebekeyi oluşturan yenilenebilir enerji kaynaklı sistemin bileşenleri olan; PV panel enerji üretim sistemi, depolama birimi, elektrolizör ve yakıt hücresi birimleri hesaplarıyla birlikte açıklanmıştır [22].

Bu çalışmanın sonucu olarak hibrid sistemde birleştirilmiş çift yönlü elektroliz-yakıt hücre tasarımı gerçekleştirilmiştir. Bu tasarımda Ankara ili için güneşlenme sürelerine bağlı olarak PV panelden çekilen gücün değişmesinden dolayı Meteorolojiden alınan değerler sonucunda en düşük güneşlenme süresinin 2.3 saat olarak Aralık ayı değerlendirilmiştir. Bu ayda 55m$^2$ panel alanı ile EYH'den bir evin ihtiyacı olan enerji sağlanabilmektedir. Diğer aylarda ise güneşlenme süresi ve güneş ışınımına bağlı olarak PV panelden alınan gücün artmasından dolayı oluşan fazla güç şebekeye satılmaktadır. Böylelikle güneş ışınımının fazla olduğu zamanlarda EYH elektrolizör modunda çalışarak gerekli hidrojen ve oksijeni tanklara depolarken, güneş ışınımının yetersiz olduğu zamanlarda yakıt hücresi modunda çalışan EYH ile evin enerji ihtiyacı karşılanmaktadır.

**SEMBOLLER**

| | |
|---|---|
| $E_{giriş}$ | giriş entalpisi, W |
| $E_{çıkış}$ | çıkış entalpisi, W |
| $F$ | Faraday sabiti |
| $i_{elect}$ | elektrolizör akım değeri, A |
| $I$ | yakıt hücresi akım değeri, A |
| $N_{madde}$ | madde miktarı, mol/s |
| $N_{hücre}$ | hücre sayısı |
| $S$ | stokiyometrik oran |
| $Q_{ısı}$ | açığa çıkan ısı, W |
| $W_{net}$ | parazitik kayıpların çıkarılmasıyla elde edilen net güç, W |

| | |
|---|---|
| $M_{madde}$ | madde miktarı, gr/s |
| $\eta_{elect}$ | elektrolizör verimi |
| $\eta_i$ | akım verimliği |
| $\eta_{voltaj}$ | voltaj verimliliği |

**KAYNAKLAR**

[1] Tabakoğlu, F. Ö., Kurtuluş, G., Türe, İ. E. "Hidrojen enerjisi ve Türkiye için sodyum borhidrürün önemi", Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi (Türkiye 10. Enerji Kongresi), Kasım, 27-30 2006

[2] Dünya'da ve Türkiye'de güneş enerjisi, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Haziran 2009.

[3] Bedeloğlu, A., Demir, A., Bozkurt Y."Fotovoltaik teknolojisi: Türkiye ve Dünyadaki durumu, genel uygulama alanları ve fotovoltaik tekstiller" Electronic Journal of Textile Technologies, 2010, 2: 43-58

[4] Watkins, D.S., "Fuel Cell Systems", in: L.J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa (Eds.), Plenum Press, 1993.

[5] Baldwin, R., Pham, M., Leonida, A., Mcelroy, J., Nalette, T. "Hydrogen oxygen proton-exchange membrane fuel cells and electrolyzers", J. Power Sources 1990, 29: 399-412.

[6] Voecks, G.E., Rohatigi, N.K., Jan, D.L., Ferraro, N.W., Moore, S.H., Warshay, M., Prokopius, P.R., Edwards, H.S., Smith, G.D. "Operation of the 25 kW NASA Lewis research center solar regenerative fuel cell testbed facility" 32nd Intersociety of Energy Conversion Engineering Conference, Honolulu, Hawaii, 27 July–1 August, 1997.

[7] Swette, L., Kackley, N. "Oxygen electrodes for rechargeable alkaline fuel cells-II", J. Power Sources 1990, 29: 423-436.

[8] Mitlitsky, F., Myers, B., Weisberg, A.H. "Regenerative fuel cell systems", Energy Fuels 1998, 12: 56-71.

[9] Dhar, H.P. "A unitized approach to regenerative solid polymer electrolyte fuel cells", J. Appl. Electrochem. 1993, 23: 32-37.

[10] Ioroi, T., Yasuda, K., Siroma, Z., Fujiwara, N., Miyazaki, Y. " Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells" Journal of Power Sources 2002, 112: 583–587

[11] Sone, Y. "A 100-W class regenerative fuel cell system for lunar and planetary missions", Journal of Power Sources, 2011, 196: 9076– 9080.

[12] Veziroğlu, T. N., Barbir, F. "Hydrogen: the wonder fuel", Int. J., Hydrogen Energy, 1992, 17: 391–404.

[13] Doddathimmaiah, A.K., Andrews, J."The use of PEM regenerative fuel cellsin solar-hydrogen systems for remote area power supply" World Hydrogen Energy Conference, France, June, 1-12, 2006

[14] Gabbasa, M., Sopian K., Fudholi A., Asim, N. "A review of unitized regenerative fuel cell stack material, design and research achivements" International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 17765-17778

[15] Mench, M. "Fuel cell engines", John Wiley & Sons Inc, 2008.

[16] Ganguly, A., Misra, D., Ghosh, S."Modeling and analysis of solar photovoltaic-electrolyzer-fuel cell hybrid power system integrated with a floriculture greenhouse" Energy and Buildings, 2010, 42: 2036-2043

[17] Li, C., Zhu, X., Cao, G., Sui, S., Hu, M. "Dynamic modeling & sizing optimization of stand-alone photovoltaic power systems using hybrid energy storage technology", Renewable Energy 2009, 34: 815–826

[18] Baran, B. "Çevre-dostu enerji üretimi: Güneş ve rüzgar", Malatya ÇBS E-Akademi, E-Çevre, 2012, 1: 1-13

[19] Meteoroloji Genel Müdürlüğü, 2015, http://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx

[20] Plurawatt Energy Systems, Ankara, 2015, http://www.plurawatt.com/files/Modeller/dc_foy_11eyl.pdf

[21] İnci Akü, Türkiye, 2015, http://www.inciaku.com/tr/urunler/vrla-agm

[22] Kocaman, B. "Mikro Şebekeler için örnek bir enerji yönetimi uygulaması", BEU Journal of science, 2014, 3: 35-52.

[23] Gökçöl, C., Sunan, E., Dursun, B. " Rüzgar Enerjisi Kullanılarak Gebze'de Bir Evin Elektrik İhtiyacının Karşılanması ", 2013

# ÜÇ BOYUTLU POLİMER ELEKTOLİT MEMBRAN YAKIT PİLİ MODELLENMESİ

*Dilara Gülçin Çağlayan[1,*], Berna Sezgin[1], Yılser Devrim[2], İnci Eroğlu[1]*
[1] Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06800 Ankara
[2] Atılım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 06830 Ankara
*cdilara@metu.edu.tr

**ÖZET**: Bu çalışmada yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pillerinin üç boyutlu bir modeli geliştirilmiştir. Yakıt pilinin modelinde 25 $cm^2$ aktif alana sahip fosforik asit katkılanmış polibenzimidazol membran ve üçlü serpantin akış kanalı kullanılmıştır. Model eşsıcaklıklı ve yatışkan durumda kabul edilerek Comsol Multiphysics 5.0 programının "Bataryalar & Yakıt Pilleri" modülü kullanılarak çözdürülmüştür. Modelde gazların difüzyon kanallarındaki akışı, katalizör tabakasındaki reaksiyonları ve katı fazdaki elektrik akımının taşınması göz önünde bulundurulmuştur. Çalışma sıcaklığı 180 $^oC$ alınmış, akış kanallarına saf hidrojen ve hava beslenmiştir. Oluşturulan model sonucunda gazların akış kanallarındaki konsantrasyon profilleri, akım yoğunluğu dağılımı ve polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bunlara ek olarak model hesapları sonuçlarına göre, anot ve katot akış kanallarındaki basınç ve hız dağılımı irdelenmektedir.

**Anahtar Kelimler**: Yüksek sıcaklık PEM yakıt pili, Basınç dağılımı, Modelleme, Comsol multiphysics.

## 1. GİRİŞ

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal reaktörlerdir. Bu sistem redoks tepkimelerinin gerçekleştiği anot ve katot bölümlerinden oluşmaktadır. Genellikle yükseltgenme reaksiyonu anot, indirgenme reaksiyonu katot, tarafında gerçekleşen bu reaksiyonlarla elektrik enerjisi elde edilir. Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine doğrudan çevrilmesi daha yüksek verimlere ulaşmaya imkan sağlamaktadır. Sisteme hidrojen ve oksijen beslendiği için ürün olarak sadece su açığa çıkar. Yakıt pilleri yüksek güç yoğunluğuna, düşük ya da sıfır emisyona, uzun hücre yaşamına ve düşük korozyona sahiptirler. Hidrojen enerjisi sürdürülebilir olması ve yakıt pilleriyle yüksek verimle elektriğe dönüştürülebilmesi nedeniyle, gelecek için ümit vadeden, alternatif bir enerji kaynağıdır. Yakıt pilleri sistemin içindeki elektrolitlere göre sınıflandırılabilir. Polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilleri elektronlar için yalıtkan, protonlar için iletken davranış sergileyen polimer membran elektrolit olarak kullanılmaktadır. Membranın iki yanında anot ve katot katalizör tabakaları bulunur ve bunları reaktant gazların aktif alana homojen olarak dağılmasını sağlayan gaz difüzyon tabakası takip eder. Bu beş tabaka birlikte membran elektrot düzeneğini oluşturmaktadır. Son olarak da bipolar plakalar akımı toplayarak devreyi tamamlamaktadırlar [1,2].

PEM yakıt pilleri çalışma sıcaklığına göre ikiye ayrılmaktadır. Çalışma sıcaklığı 50-100 $^oC$ arasında olan PEM yakıt pillerinde yüksek proton iletkenliği, kimyasal kararlılığı, mekanik mukavemeti ve esnekliği sayesinde DuPont tarafından üretilen Nafion membran endüstriyel bir standart haline gelmiştir. Ancak Nafion membranın bu özellikleri sadece yüksek nemli koşullarda ve 80 $^oC$ sıcaklığa kadar geçerlidir [3]. Bu yüzden su ve sıcaklık yönetimi yakıt pillerinde önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca düşük çalışma sıcaklıklarında karbonmonoksit toleransı da düşüktür, akışkanların içindeki çok düşük miktarda bulunan karbonmonoksit bile yakıt pilinin performansını ciddi bir şekilde etkilemektedir [4]. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için 100 $^oC$ üzerinde çalışabilen alternatif membran arayışları başlamıştır [5,6]. Çalışma sıcaklığı 100 $^oC$ üzerinde olan yakıt pilleri için yüksek sıcaklıklarda iyi mekanik mukavemet, kimyasal ve ısıl kararlılık gibi özelliklere sahip olan polibenzimidazole (PBI) membranlar geliştirilmiştir [7,8]. Buna ek olarak, fosforik ve sülfürik asit gibi kuvvetli asitlerle katkılandığında yüksek iyonik iletkenliğe sahiplerdir [9–11]. Yüksek sıcaklıkta çalıştırılan yakıt pilleri, tek fazlı ve hızlı reaksiyon kinetiğine de katkıda bulunurken daha yüksek CO toleransına da sahiptir [12].

Yakıt pillerinin modellenmesi, sistemin içerisinde gerçekleşen taşınım olaylarına açıklık getirdiği için son yıllarda önem kazanmıştır [13]. Ayrıca modelleme sistemdeki deneylerle belirlenemeyen süreçlerin temelini ortaya çıkarmaktadır [14]. Bu çalışmada, 180 $^oC$ çalışma sıcaklığına sahip bir yüksek sıcaklık yakıt pilinin tek hücresi modellenmiştir. Model hesaplamaları sonucunda, akış kanallarındaki reaktant ve ürünün konsantrasyon profilleri, akım yoğunluğu dağılımı, anot ve katot akış kanallarındaki basınç ve hız dağılımları elde edilmektedir.

## 2. MODELLEME YAKLAŞIMI

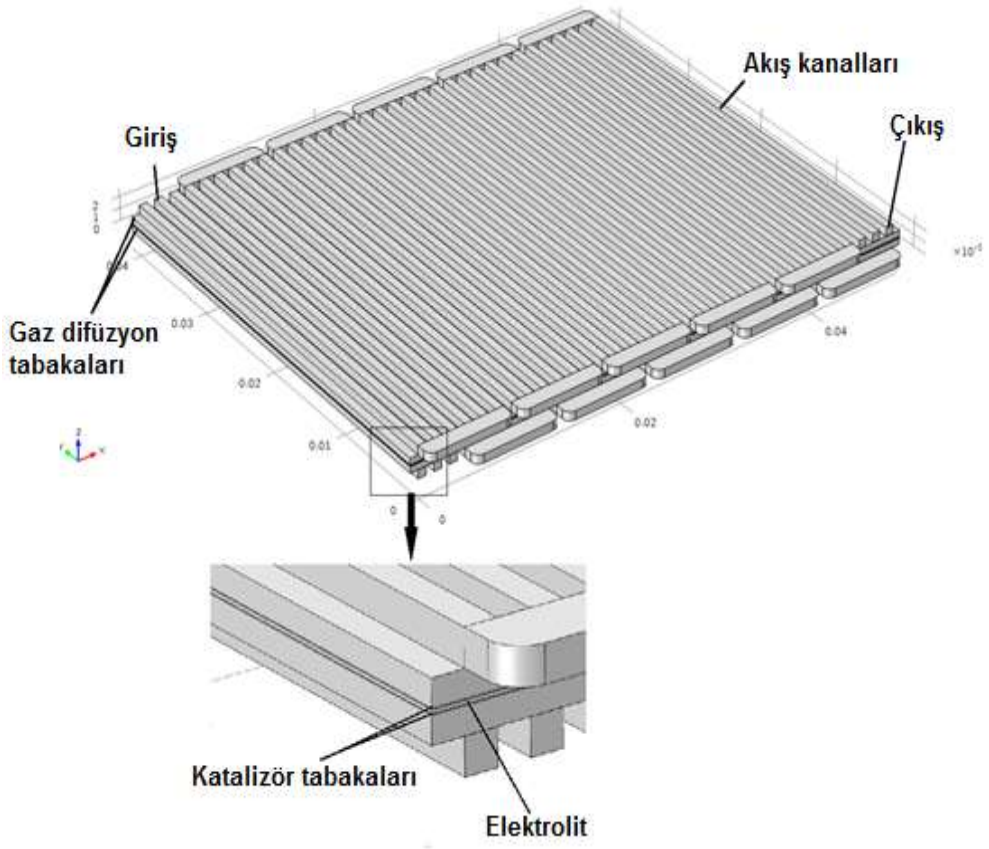
### 2.1. Varsayımlar

Modelde kullanılan varsayımlar;

- Sistem yatışkan durumdadır.
- Operasyon eşsıcaklıklı gerçekleşmektedir.
- Tüm reaktantlar ve ürünler gaz fazındadır.
- Tüm gazlar ideal gaz kanununa uymaktadır.
- Akış tipi katmanlıdır.
- Bileşenlerin fiziksel parametreleri sabittir.
- Gazların membrandan geçişi ihmal edilmiştir.
- Gaz difüzyon katmanı izotropik ve türdeş gözenekli yapıdadır.

### 2.2. Modelleme Bilgileri

Tek yakıt pili hücresinin üç boyutlu modellemesi için üçlü serpantin akış kanal geometrisi kullanılmıştır. Programda kullanılan yüksek sıcaklık PEM yakıt pilinin gösterimi ve bileşenleri Şekil 1'de verilmiştir. Bu çalışmada, 25 $cm^2$ aktif alana sahip fosforik asit katkılanmış PBI membran içeren hücre modeli oluşturulmuş ve bu model, ticari bir yazılım paketi olan Comsol Multiphysics 5.0 "Bataryalar ve Yakıt Pilleri" modülü kullanılarak, çözdürülmüştür. Programda çözüm için sonlu eleman metodundan yararlanılmıştır.




**Şekil 1** Tipik PEM yakıt pili gösterimi ve bileşenleri.

Anot ve katot beslemeleri için saf hidrojen ve hava kullanılmıştır. Modelde hidrojen stokiyometrik fazlalığı 1.5 ve havanın stokiyometrik fazlalığı ise 2.5 olarak seçilmiştir. Bu hesaplamalarda 0.5A/$cm^2$ baz alınmıştır. Polarizasyon eğrisi, 0.9 ile 0.5 V arasında parametrik tarama yapılarak elde edilen ortama akım yoğunluklarıyla çizdirilmiştir. Modelde kullanılan bileşenlerin geometrik özellikleri ve genel model parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1** Yüksek sıcaklık PEM yakıt pilinin simülasyonunda kullanılan parametreler

| **Parametre** | **Değer** |
|---|---|
| Aktif alan ($cm^2$) | 25 |
| Hücre uzunluğu (m) | $4 \times 10^{-2}$ |
| Kanal yüksekliği (m) | $7.5 \times 10^{-4}$ |
| Kanal genişliği (m) | $7.5 \times 10^{-4}$ |
| Kiriş genişliği (m) | $1.5 \times 10^{-3}$ |
| Gaz difüzyon tabakası genişliği (m) | $5.5 \times 10^{-4}$ |
| Elektrot kalınlığı (m) | $2.5 \times 10^{-5}$ |
| Membran kalınlığı (m) | $7.5 \times 10^{-5}$ |
| Gaz difüzyon tabakası gözenekliliği | 0.5 |
| Gaz difüzyon tabakası geçirgenliği ($m^2$) | $3 \times 10^{-12}$ |
| Anot girişteki molar akış hızı (mol/s) | $7.71 \times 10^{-5}$ |
| Katot girişteki molar akış hızı (mol/s) | $3.05 \times 10^{-4}$ |
| Anot Viskozitesi* ($N.s/m^2$) | $1.169 \times 10^{-2}$ |
| Katot Viskozitesi * ($N.s/m^2$) | $2.545 \times 10^{-2}$ |
| Hücre sıcaklığı (K) | 453 |
| Basınç (Pa) | $1.2 \times 10^5$ |
| Hücre gerilimi (V) | 0.6 |
| Oksijen referans konsantrasyonu** ($mol/m^3$) | 40.88 |
| Hidrojen referans konsantrasyonu ** ($mol/m^3$) | 40.88 |
| Membran iletkenliği (S/m) | 24.8 |

- * Akışkanların viskozitesi Sutherland'ın formülü kullanılarak hesaplanmıştır [15].
- ** Referans konsantrasyonlar Ubong vd.'den alınmıştır [16].

### 2.3. Genel Denklemler

#### 2.3.1. Gaz akış kanalları

Gaz akış kanallarındaki sıkıştırılamaz kütle transferi için Navier-Stokes ve süreklilik denklemleri kullanılmıştır.

$$\rho(u.\nabla)u + \nabla p - \nabla.\eta(\nabla u + (\nabla u)^T) = 0 \quad (1)$$

$$\nabla.(\rho u) = 0 \quad (2)$$

Sistemdeki birden fazla bileşen içeren kütle transferi Maxwell-Stefan denkleminin genel hali kullanılarak açıklanabilir.

$$\nabla.\left(-\rho\omega_i \sum_j (D_{ij}\nabla x_j + (x_j - \omega_j)\frac{\nabla p}{p}) + \rho\omega_i u\right) = 0 \quad (3)$$

#### 2.3.2. Gaz difüzyon tabakası

Gaz difüzyon tabakasında gerçekleşen taşınım olaylarını açıklamak için Darcy Kanunu kullanılabilir. Oluşum terimi de Navier-Stokes denklemine eklenmelidir.

$$\rho(u.\nabla)u + \nabla p - \nabla.\eta(\nabla u + (\nabla u)^T) = -\frac{\eta}{k_p}u \quad (4)$$

Kütle ve momentum taşınımına ek olarak, gaz difüzyon tabakası için yük denkliği de hesaba katılmalıdır.

$$\nabla.\left(\kappa_s^{eff}\nabla\emptyset_s\right) = 0 \quad (5)$$

#### 2.3.3. Katalizör tabakası

Bölgesel akım yoğunluğunu hesaplayabilmek için anot ve katotta yalınlaştırılmış Butler-Volmer denklemi kullanılmalıdır.

$$i_a = i_a^{ex}\left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}}\right)^{0.5}\left[\frac{\alpha_a+\alpha_c}{RT}F\eta_a\right] = 0 \quad (6)$$

$$i_c = i_c^{ex}\left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}}\right)\left[exp\quad \frac{\alpha_c F\eta_c}{RT}\right)\Big] = 0 \quad (7)$$

### 2.3.4. Elektrolit

Elektrolitten gaz ve suyun geçişi olmaması varsayıldığı için burada sadece yük denkliği yazılabilir.

$$\nabla.(\kappa_e \nabla \emptyset_e) = 0 \quad (8)$$

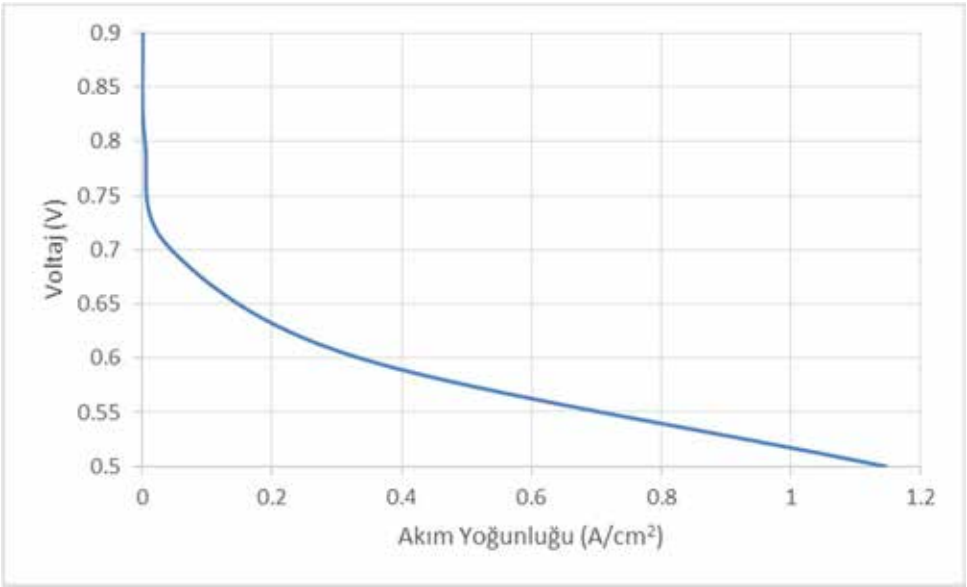
### 2.4. Sınır Koşulları

Yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pilinin modellenmesi için aşağıdaki sınır koşulları kullanılmıştır:

- Tüm içsel sınırlarda devamlılık vardır
- Kaymama koşulu tüm akış duvarları için geçerlidir.
- Tüm başlangıç değerleri sıfırdır.
- Akış kanalı çıkışındaki basınç 1.2 bar olarak ayarlanmıştır.
- PEM yakıt pili çevreden izoledir.

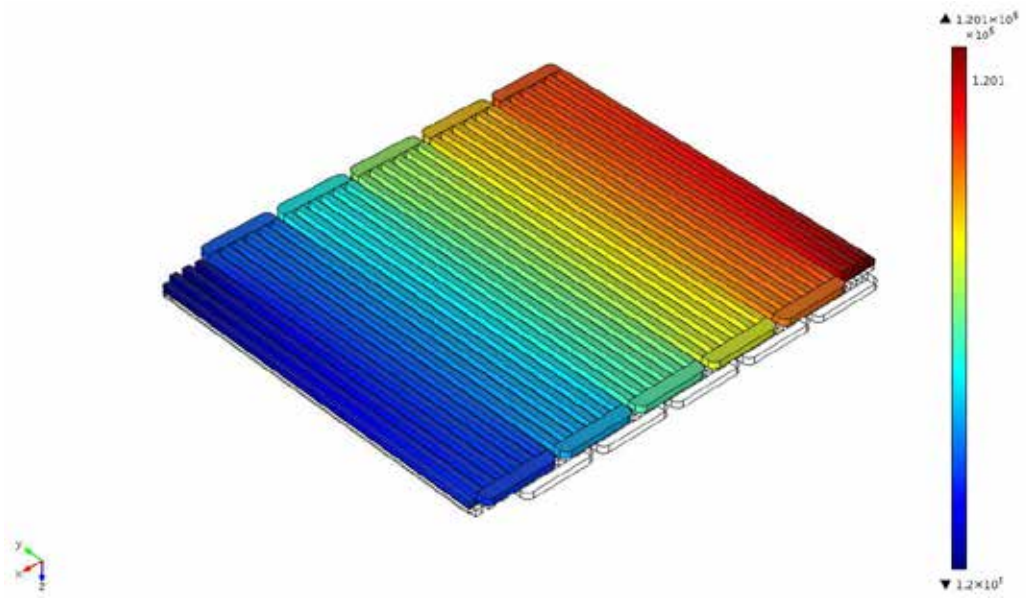
## 3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Şekil 1'de 180 °C çalışma sıcaklığında elde edilen polarizasyon eğrisi verilmektedir. Operasyon voltajı olarak alınan 0.6 V değerinde, ortalama akım yoğunluğu 0.33 A/cm$^2$ olarak hesaplanmıştır. Modelin çözüm süresini kısaltmak amacıyla polarizasyon eğrisi 0.9 V ile 0.5 V arasında elde edilmiştir. Beklendiği gibi, düşük akım yoğunluklarında aktivasyon kaybı gözlemlenmektedir. Aktivasyon kaybındaki bu düşüş, modeldeki kinetik parametrelerin incelenmesi ve iyileştirilmesiyle azaltılabilir.

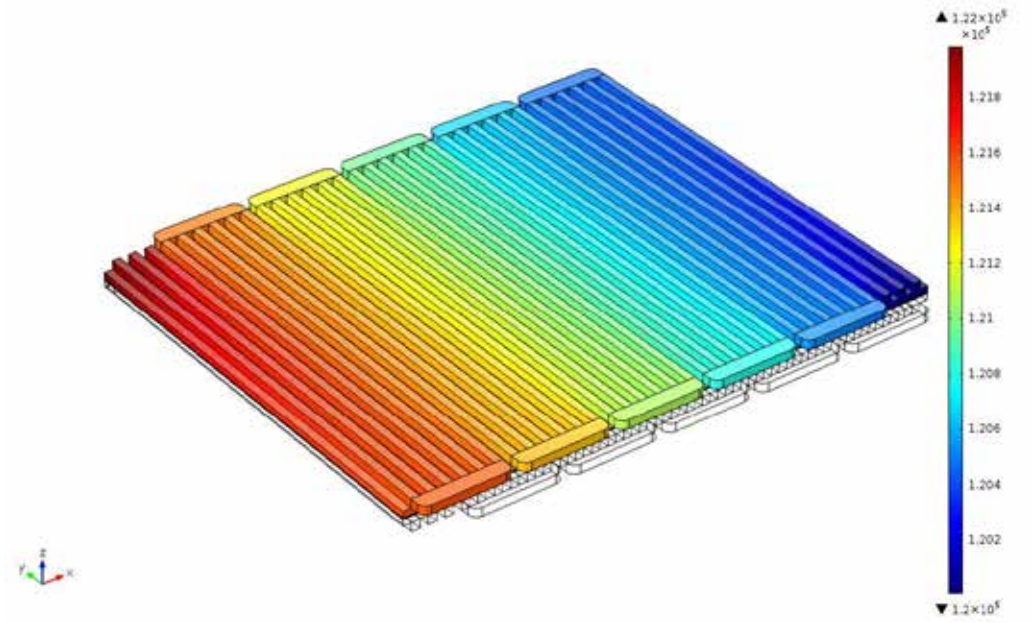



**Şekil 1** 180 °C çalışma sıcaklığında elde edilen polarizasyon eğrisi.

Modelde kullanılan Navier-Stokes denklemi ile akış kanalları içindeki gazların basınçlarının değişimi de elde edilebilmektedir. Şekil 2 anot ve katot akış kanalları boyunca basıncın dağılımını vermektedir. Anottaki basınç düşmesi 109 Pa iken katot akış kanalında basınç 1970 Pa düşmektedir. Katot tarafında girişte kullanılan havanın içerisinde % 0.2 nem ve % 20.8 oksijen gazı ve geri kalan miktar eylemsiz gaz olan azot bulunmaktadır. Yeterli miktarda oksijen sağlayabilmek için verilen havanın hızı, anot girişindeki saf hidrojen gazının hızının 4 katı olarak seçilmiştir. Hava giriş hızının arttırılması daha fazla basınç düşmesine neden olmaktadır. Katot akış kanallarındaki basınç düşmesi, Lobato vd.'nin çalışmasıyla tutarlıdır [17]. Serpantin akış kanallarında diğer kanal geometrilerine göre, gazların daha uzun yol aldıkları ve daha çok basınç düşmesinin gözlemlendiğini belirtmişlerdir.



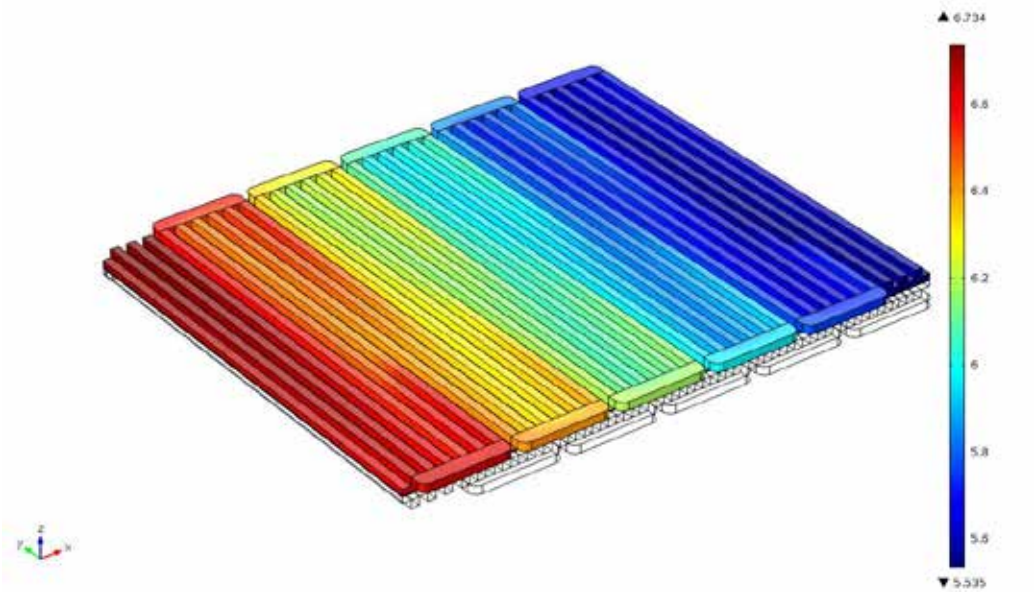

**(a)**




**(b)**

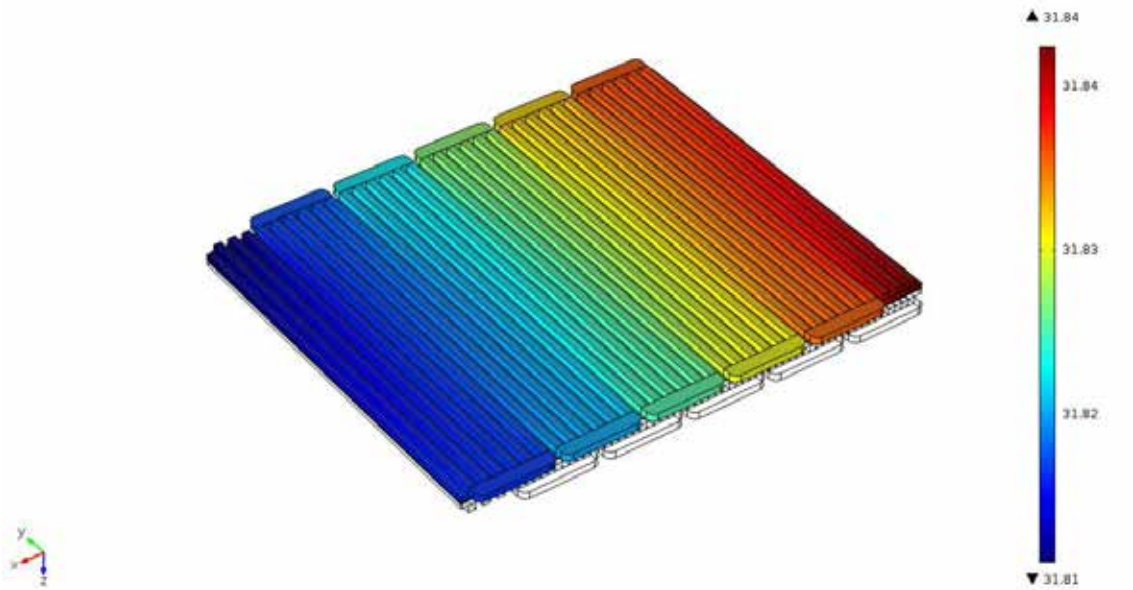
**Şekil 2** Çalışma voltajı 0.6 V için akış kanallarındaki gazların basınç dağılımları (Pa), (a) Anot (b) Katot.

Polarizasyon eğrisi ve basınç dağılımına ek olarak model anot ve katot akış kanallarındaki gazların herbiri için konsantrasyon profillerini vermektedir. Şekil 3 katot kanalı boyunca oksijen konsantrasyonunun değişimini göstermektedir. Konsantrasyonunu en yüksek olduğu ve kırmızı renkte görülen bölge katot akış kanallarının girişidir. Ancak, yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyondan ötürü kanal boyunca konsantrasyonda düzgün bir şekilde azalma gözlemlenebilir. Katot akış kanallarındaki basıncın ve oksijenin mol kesrinin düşmesi ile oksijen konsantrasyonu 6.7 mol/m$^{3}$'ten 5.5 mol/m$^{3}$'e kadar düşmektedir.



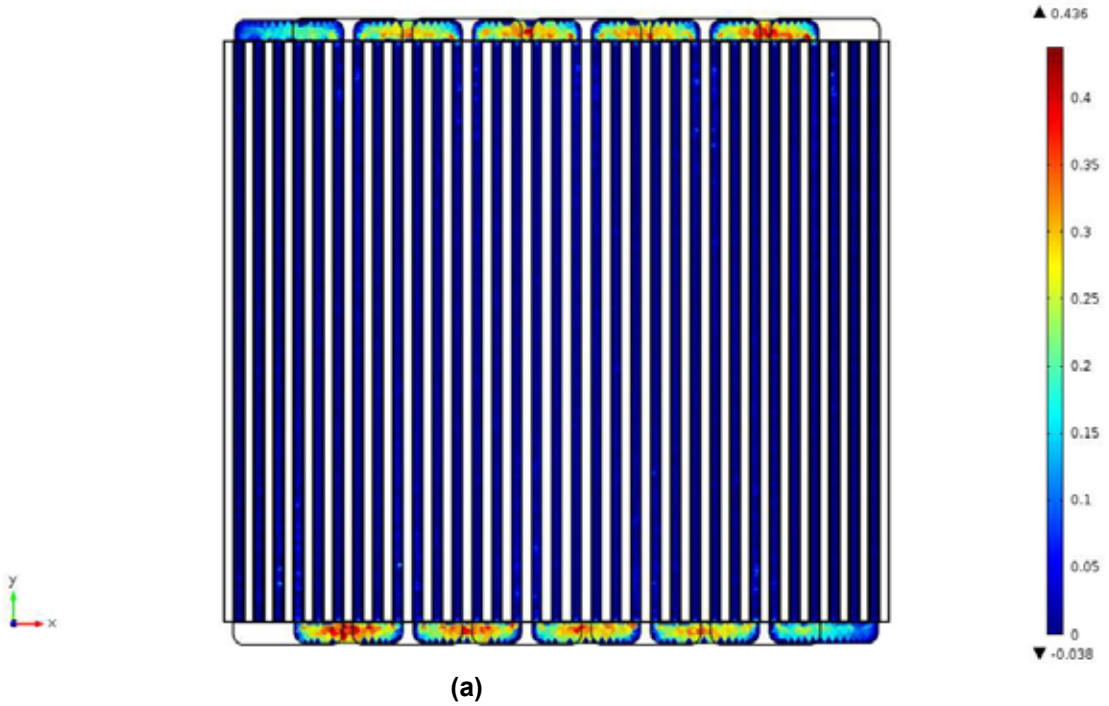

**Şekil 3** Katot akış kanallarındaki oksijen konsantrasyon dağılımı (mol/m$^3$). Çalışma voltajı 0.6 olarak kabul edilmiştir.

Şekil 4, anot akış kanallarındaki hidrojen gazının konsantrasyonundaki değişimi göstermektedir. Saf hidrojen gazı kullanıldığı için ve katot akış kanalındaki basınç düşmesi 109 Pa olduğu için gazın konsantrasyonunda fazla bir düşüş görülmemektedir. Başka bir ifadeyle, hem basınç hem de hidrojenin mol kesri az miktarda değiştiği için hidrojenin konsantrasyonu 31.842 mol/m$^3$'ten 31.811 mol/m$^3$'e düşmektedir.

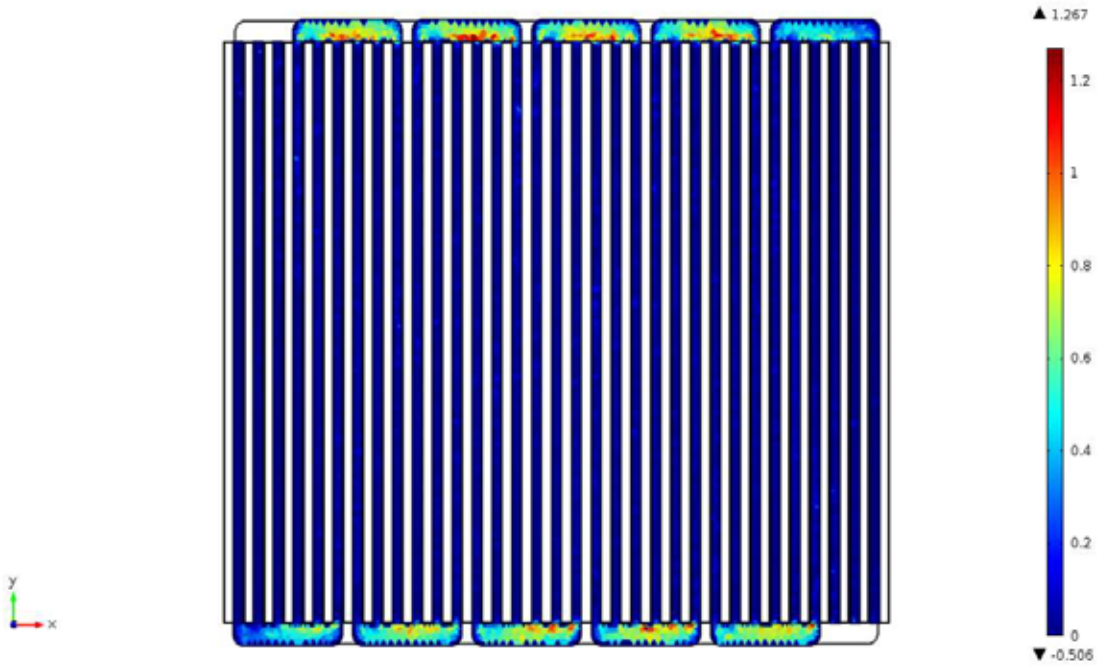



**Şekil 4** Anot akış kanallarındaki hidrojen konsantrasyon dağılımı (mol/m$^3$). Çalışma voltajı 0.6 V olarak kabul edilmiştir.

Şekil 5 anot ve katot akış kanallarındaki hız değişiminin en çok gözlemlendiği xy düzlemindeki hız profillerini vermektedir. Hem anot hem de katot akış kanallarının ana borularında hızın arttığı görülmektedir. Paralel üç akış kanalının birleştiği bu bölgede gözlemlenen artış kütlesel akış hızının korunumuyla açıklabilir. Kanallardan gelen gazların akışı ana boruda birleştiğinde 2-3 katına çıkarak o bölgedeki kütlenin korunumunu sağlamaktadır.




**(a)**




**(b)**

**Şekil 5** Akış kanallarındaki gazların hız dağılımları (m/s) (a) Anot (b) Katot. Çalışma voltajı 0.6 V olarak kabul edilmiştir.

## 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pilinin üç boyutlu bir modeli geliştirilmiştir. Fosforik asit katkılanmış PBI membranın kullanıldığı modelde aktif alan 25 cm²'dir. Model eşsıcaklıklı ve yatışkan durumda kabul edilerek Comsol Multiphysics 5.0 programının "Bataryalar & Yakıt Pilleri" modülü kullanılarak çözdürülmüştür. Çalışma sıcaklığı 180 $^{o}$C alınmış, akış kanallarına saf hidrojen ve hava beslenmiştir. Hidrojenin stokiyometrik fazlalığı 1.5, havanınki ise 2.5 alınmıştır. Modelin sonucunda polarizasyon eğrisi, reaktant ve ürünlerin konsantrasyon profilleri, basınç ve hızların dağılımları elde edilmiştir. 0.6 V çalışma voltajında hesaplanan ortalama akım yoğunluğu 0.33 A/cm$^2$ olarak hesaplanmıştır. Anot akış kanalındaki basınç düşmesi 109 Pa, katottaki ise 1970 Pa olarak bulunmuştur. Katottaki eylemsiz gazlar dolayısıyla artırılan giriş hızının bu düşüşe sebep olduğu gözlenmektedir. Anotta saf hidrojen kullanıldığı ve basınç az

miktarda değiştiği için hidrojen konsantrasyonu neredeyse hiç değişmemiş, 33.84 mol/m$^3$'ten 33.81 mol/m$^3$'e düşmüştür.

## 5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 1001 (Proje no: 214M301) projesi tarafından desteklenmiştir. Doç. Dr. Serkan KINCAL'a Comsol Multiphysics programı kullanımı konusundaki yardımlarından dolayı, Hüseyin DEVRİM ve Tek-Sis'e modellemede kullanılan parametrelerin belirlenmesinde yardımcı oldukları için teşekkür ederiz.

## SEMBOLLER

C : Konsantrasyon, mol/m$^3$
$D_{i,j}$: İkili difüzyon katsayısı, m$^2$/s
$i$ : Yerel akım yoğunluğu, A/m$^2$
$i_e$ : İyonik akım yoğunluğu, A/m$^2$
$i_s$ : Eletriksel akım yoğunluğu, A/m$^2$
$k_p$: Geçirgenlik katsayısı, m$^2$
p: Basınç, Pa
T: Sıcaklık, K
u: Hız m/s
x: Mol kesri

### Yunan Harfleri

$\alpha$ : Transfer katsayısı (Butler Volmer)
$\rho$: Akışkan yoğunluğu, kg/m$^3$
$\eta$ : Akışkan vizkozitesi, kg/m.s
$\omega$: Kütle kesri
$\kappa$ : İletkenlik, S/m
$\phi$ : faz potansiyeli, V
$\lambda_A$ : Anot kısmındaki stokiyometrik fazlalık
$\lambda_K$ : Katot kısmındaki stokiyometrik fazlalık

### Altindis ve Üstindisler

a: Anot
c: Katot
e: Elektrolit fazı
eff: Etkin
i, j: i,j maddeleri
ref: Referans durumları
s: Katı fazı

## KAYNAKLAR

[1] Li Q, Jensen JO, Savinell RF, Bjerrum NJ. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. Prog Polym Sci 2009;34:449–77. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.12.003.

[2] Hwang JJ, Chao CH, Wu W. Thermal-fluid transports in a five-layer membrane-electrode assembly of a PEM fuel cell. J Power Sources 2006;163:450–9. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.032.

[3] Bouchet R, Siebert E. Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. Solid State Ionics 1999;118:287–99. doi:10.1016/S0167-2738(98)00466-4.

[4] Qi Z. Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode. J Power Sources 2002;111:239–47. doi:10.1016/S0378-7753(02)00300-2.

5] Cheddie D, Munroe N. Parametric model of an intermediate temperature PEMFC. J Power Sources 2006;156:414–23. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.06.010.

[6] Steele BC, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies. Nature 2001;414:345–52. doi:10.1038/35104620.

[7] Kongstein OE, Berning T, Børresen B, Seland F, Tunold R. Polymer electrolyte fuel cells based on

phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes. Energy 2007;32:418–22. doi:10.1016/j.energy.2006.07.009.

[8] Parrondo J, Venkateswara Rao C, Ghatty SL, Rambabu B. Electrochemical Performance Measurements of PBI-Based High-Temperature PEMFCs. Int J Electrochem 2011;2011:1–8. doi:10.4061/2011/261065.

[9] Ergun D, Devrim Y, Bac N, Eroglu I. Phosphoric acid doped polybenzimidazole membrane for high temperature PEM fuel cell. J Appl Polym Sci 2012;124:E267–77. doi:10.1002/app.36507.

[10] Ma Y-L, Wainright JS, Litt MH, Savinell RF. Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. J Electrochem Soc 2004;151:A8. doi:10.1149/1.1630037.

[11] Xing B, Savadogo O. The effect of acid doping on the conductivity of polybenzimidazole (PBI). J New Mater Electrochem Syst 1999;2:95–101.

[12] Zhang J, Xie Z, Zhang J, Tang Y, Song C, Navessin T, et al. High temperature PEM fuel cells. J Power Sources 2006;160:872–91. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.05.034.

[13] Cheddie D, Munroe N. Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling. J Power Sources 2005;147:72–84. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.003.

[14] Cheddie DF, Munroe NDH. A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell. Int J Hydrogen Energy 2007;32:832–41. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.10.061.

[15] Yang X, Li W. A novel theoretical approach to the temperature–viscosity relation for fluidic fuels. Fuel 2015;153:85–9. doi:10.1016/j.fuel.2015.02.115.

[16] Ubong EU, Shi Z, Wang X. Three-Dimensional Modeling and Experimental Study of a High Temperature PBI-Based PEM Fuel Cell. J Electrochem Soc 2009;156:B1276. doi:10.1149/1.3203309.

[17] Lobato J, Cañizares P, Rodrigo MA, Pinar FJ, Mena E, Úbeda D. Three-dimensional model of a 50 cm2 high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence. Int J Hydrogen Energy 2010;35:5510–20. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.089.

# AŞAĞI AKIŞLI BİR PLAZMA GAZLAŞTIRMA REAKTÖRÜNÜN SAYISAL MODELLEMESİ

*Beycan İbrahimoğlu[1,2], Ahmet Cücen[3], M. Zeki Yılmazoğlu[4]*
[1]Abdullah Gül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü
[2]Giresun Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Enerji sistemleri Müh.
[3]Anadolu Plazma Teknoloji Enerji Merkezi, Gazi Üniversitesi Teknoparkı
[4]Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü
beycan.ibrahimoglu@agu.edu.tr acucen@anadoluplazma.com zekiyilmazoglu@gazi.edu.tr

**ÖZET:** Hidrojen elde etme yöntemlerinden birisi olan gazlaştırma, kömür ya da biyokütleyi kaynak olarak kullanarak temiz, sürdürülebilir ve yerli enerji için bir alternatif oluşturmaktadır. Gazlaştırma birçok yöntemle ya da reaktör tasarımı ile yapılabilir. Plazma gazlaştırma bu yöntemlerden birisidir. Plazma gazlaştırma sistemleri, geleneksel gazlaştırma sistemlerine kıyasla sentez gaz temizliği ve gazlaştırma oranları ile ön plana çıkmaktadır. Plazma nedeni ile özellikle sabit yataklı gazlaştırıcılarda büyük bir sorun olan tar oluşumu azaltılabilmektedir ve yüksek karbon dönüşüm oranları elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada 10 kW gücünde mikrodalga ile oluşturulan plazma ile aşağı akışlı bir kömür gazlaştırma reaktörü ANSYS FLUENT programı ile modellenmiş ve elde edilen sonuçlar irdelenmiştir. Çalışmada MHD (Magnetohydrodiynamic) modülü etkinleştirilmeden, deneysel çalışmalar sonucunda belirlenmiş olan koşullar, plazma giriş koşulları olarak verilmiştir. Modelleme esnasında basınç-hız bileşimi için SIMPLE algoritması kullanılmıştır. Modellemede enerji, momentum ve süreklilik denklemleri basınç-tabanlı olarak çözdürülmüştür. Türbülans modeli olarak k–ε standard türbülans modeli kullanılmıştır. Parçacıklar Eulerian-Lagrangian olarak modellenmiştir ve partikül püskürtme aralığı 10 iterasyon olarak seçilerek reaksiyonların devamlılığı sağlanmıştır. Reaksiyonlar için Eddy Dissipation/Finite Rate Chemistry yanma modelleri ve gazlaştırma reaksiyonlarının temsil edilmesi amacıyla gazlaştırma reaksiyonları tanımlanmıştır. Radyasyon modeli olarak DO (Discrete Ordinates) radyasyon modeli seçilmiştir. Elde edilen sonuçlarda farklı eksen ve uzaklıklarda oluşturulan yüzeyler üzerinde sıcaklık, tür (CO, $H_2$, $CO_2$, $H_2O$) ve hız grafikleri alınmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Plazma, Plazma gazlaştırma, Aşağı akışlı gazlaştırma, CFD

## GİRİŞ

Kömür, yüzyıllardan beri enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Her ne kadar gelişen teknolojiler sayesinde alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi artmış olsa da ucuz bir enerji kaynağı olarak dünya çapındaki değerini ve önemini hiçbir zaman kaybetmemiştir. Kömürün bu kadar aktif bir şekilde kullanılması beraberinde teknolojik araştırmaları da yanında getirmiştir. Gazlaştırmanın temelleri 1800'lü yıllara dayanmakla birlikte 1900'lerin son çeyreğinden itibaren bu konuya olan ilgi tekrar artmıştır. Gazlaştırma sistemi, kömürün oksijence fakir ortamda reaksiyonu sonucu $H_2$ ve CO eldesi olarak tanımlanabilir. Gazlaştırma için birçok metot bulunmakla birlikte plazma ile kömür gazlaştırma üzerinde Ar-Ge faaliyetleri devam eden konulardandır.

Büyük çoğunluğunda hava veya su buharı plazmasının kullanıldığı bu tarz sistemlerde yüksek sıcaklıklar ve yüksek hızlardaki atom ve iyon ortamları gazlaştırma sürecini pozitif etkilemekte ve gazlaştırma verimlerini oldukça yükseltmektedir [1,2]. Kalıncı vd. [3] yaptıkları çalışmalarda kanalizasyon atıklarının plazma ile gazlaştırılması sonucunda elde edilen hidrojen üzerinde ekonomik ekserji analizi yapmışlardır. Bu analiz için 3 farklı yöntem kullanmışlardır. Analiz için atığın kimyasal yapısı araştırılmış ve kimyasal yapısından bozunmasına kadar ve bütün türlerin oluşumuna kadar geçen bütün süreçler göz önünde bulundurulmuştur. Elde edilen sonuçlarda kanalizasyon atığının bir biyokütle gibi değerlendirilebileceği anlaşılmıştır. Ayrıca, plazma ile gazlaştırma sisteminin yüksek saflıkta hidrojen üretme kabiliyetinden dolayı bu tarz kullanımlar için uygun olduğu belirlenmiştir. Byun vd. [4] çalışmalarında katı atıkların gazlaştırılması ve %99 saflıkta hidrojen eldesi üzerine çalışmışlardır. Elde ettikleri bu hidrojeni özellikle PEM yakıt pilleri için kullanmayı amaçlamışlardır. Gazlaştırma işlemi için yüksek sıcaklıkta plazma kullanmışlardır. Plazma gazlaştırma kullanılmasının nedenlerini üç ana başlıkta ele almışlardır. İlki plazma kullanımında yüksek sıcaklıkta bir ortamın elde edilmesidir. İkincisi ise plazma ile çok farklı atıkların gazlaştırılabilmesidir. Üçüncü özellik ise plazma kullanımı esnasında yüksek reaksiyon hızları dolayısıyla sürecin

hızlı bir şekilde stabil hale gelmesidir. Elde ettikleri sonuçlarda yüksek saflıkta hidrojen eldesinde büyük oranda başarı sağlamışlardır. Yoon vd. [5] ise gliserolün mikrodalga plazması ile gazlaştırılmasını çalışmışlardır. Çalışmalarında azotu plazma oluşturucu gaz olarak seçmişlerdir ve gliserolü enjektör ile püskürterek beslemişlerdir. Özellikle püskürtme esnasında oluşan atomizasyonun gazlaştırmaya olan etkisinin önemini araştırmışlar ve püskürtme debisinin etkisinin bir noktaya kadar arttığı ve sürekli artış durumunda soğuk gaz verimi ve karbon çevrim oranı gibi değişkenlerin negatif etkilendiğini belirlemişlerdir. Kömür ve atık gazlaştırma metotlarında en çok kullanılan iki yöntem ark ve mikrodalga ile plazma oluşum yöntemleridir. Ark yöntemi için daha az ekipman gerekse de oluşan fiziksel deformasyonlar, yüksek sarf oranları ve süreksiz çalışma eğilimleri süreci negatif etkilemektedir [6].

Bu sebeple mikrodalga plazması ile gazlaştırma büyük sanayi ölçekli uygulamalarda hem kömür hem de atık gazlaştırılmasında yoğunlukla kullanılmaktadır. [7-10] Yoon vd.[11] üç farklı kömür çeşidi ile mikrodalga plazma ile gazlaştırma deneyleri yapmışlardır. Plazma gazı olarak hem hava hem de su buharını kullanmışlar ve en iyi soğuk gaz verimine sahip olan hava/su buharı oranlarını elde etmişlerdir. Shin vd. [12] su buharıyla çalışan mikrodalga bir plazma ile kömür gazlaştırma yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar neticesinde su buharı ile çalışan mikrodalga plazmanın oluşturduğu yüksek sıcaklık sebebiyle gazlaştırmada çok yararlı olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca bu neticeler mikrodalga plazmanın atık gazlaştırma sürecinde de yararlı olabileceğini kanıtlamaktadır. Hong vd. [13] su buharı ile çalışan mikrodalga ile kömür gazlaştırma yapmışlardır. Elde ettikleri deneyler neticesinde mikrodalga plazması ile yapılan deneylerin sonuçlarının güzel olduğunu ayrıca geleneksel gazlaştırmanın aksine plazma ile gazlaştırmada parça ağırlıklarının daha az olduğunu belirtmişlerdir.

Gazlaştırma sürecinin sayısal olarak modellenmesinde başta bir boyutlu modelleme programları olmak üzere pek çok modelleme programı kullanılmıştır. Galeno vd. [14] yaptıkları araştırmada Aspen programı ile plazma gazlaştırma ve SOFC yakıt pilinin bütünleşik olarak çalışmasını 1D (bir boyutlu) olarak hesaplamışlardır. Oluşturdukları modeli literatür değerleri ile karşılaştırmışlar ve bir boyutlu modelleme yapmalarına rağmen yakın sonuçlar elde etmişlerdir. Preciado [15] yaptığı incelemelerde Aspen programı ile kömür gazlaştırma analizi yapmışlardır. Hcoalgen ve dcoalgit programını kullanarak entalpi ve yoğunluk araştırması yaparak Aspen programına sınır değer olarak atamışlardır. Ayrıca, sistemin bir boyutlu olması sebebiyle ortamın sürekli rejimde olması, tar oluşumunun ihmali gibi basitleştirmelere gitmişlerdir. Ulaşılan sonuçlarda hidrojen üretim oranının beslenen oksijen ile kömürde bulunan C'un birbiriyle olan oranına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Fakat beslenen oksijen arttıkça hidrojen miktarı artmamaktadır. 0.64 oranından sonra elde edilen hidrojen miktarında düşüşler görülmektedir. İsmail vd. [16] yaptıkları modelleme çalışmasında üstten akışlı bir biyokütle gazlaştırma reaktörünü incelemişlerdir. Reaktörde yüksek sıcaklıktaki su buharı beslemesi ile beş farklı debi ve sıcaklık ile analiz yapmışlardır. Modelleme sürecini iki bölüme ayırmışlardır. İlk bölümde yatak hareketlerini daha iyi tespit edebilmek için kinetik teorinin modellenmiştir. Bu tespit için COMMENT- Code adıyla bir kod hazırlamışlardır. İkinci bölüm ise bu elde edilen bilgiler ışığında iki boyutlu modellemenin hazırlanmasıdır. İki boyutlu modellemenin hazırlanması için yine kod yazılmış ve özgün bir program oluşturulmuştur. Son işlem olarak ise elde ettikleri değerleri deney sonuçları ile karşılaştırmışlardır. Karşılaştırılmalar sonucunda yazdıkları program deney sonuçlarına yakın değerler vermiştir. Mandl vd. [17] odun parçacıklarının üstten akışlı sabit yataklı bir reaktörde gazlaştırılması ile ilgili yaptıkları modelleme çalışmasında ise Eulerian–Eulerian modelleme yöntemini kullanmışlardır. 1 boyutlu olarak modelleme yönteminin kullanıldığı yöntemlerinde sistemin başlangıç ve sınır değerlerini belirleyerek çeşitli optimizasyonlar yapmışlardır. Modellemelerinde reaktörü oluşan reaksiyonların durumuna göre 4 parçaya ayırmışlardır; kuruma, piroliz, gazlaştırma ve yakma. Her bir parçaya farklı reaksiyonlar atanmıştır ve analiz sonuçları deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldığında büyük oranda eşleşme görülmüş ve optimizasyon süreci yapılmıştır. Optimizasyon sürecinde en fazla yakıt-hava oranının genel verim etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri değerlere göre yakıt-hava oranı arttıkça oluşan karbondioksit miktarı artmaktadır. Ayrıca, yakıt-hava oranındaki artış yakılan çar miktarında da artışa sebep olmuştur. Che vd. [18] yaptıkları modellemede biyokütlenin gazlaştırılmasını hem Aspen Plus hem de ANSYS Fluent kullanarak çözdürmüşlerdir. Aynı anda iki programın kullanılmasının nedeni biyokütle gazlaştırma esnasında oluşan pirolizin fiziğidir. Piroliz gazlaştırma sürecinde oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir ve bu sebeple üç boyutlu modelleme programlarında tam olarak modellenmesi zordur. Bu sebeple bir boyutlu modelleme programı olan Aspen ile piroliz modellenmiş ve çıkan sonuçlar Fluent'e aktarılarak gazlaştırma modellenmiştir. Metanın su buharı plazması ile reformu Fluent 6.3

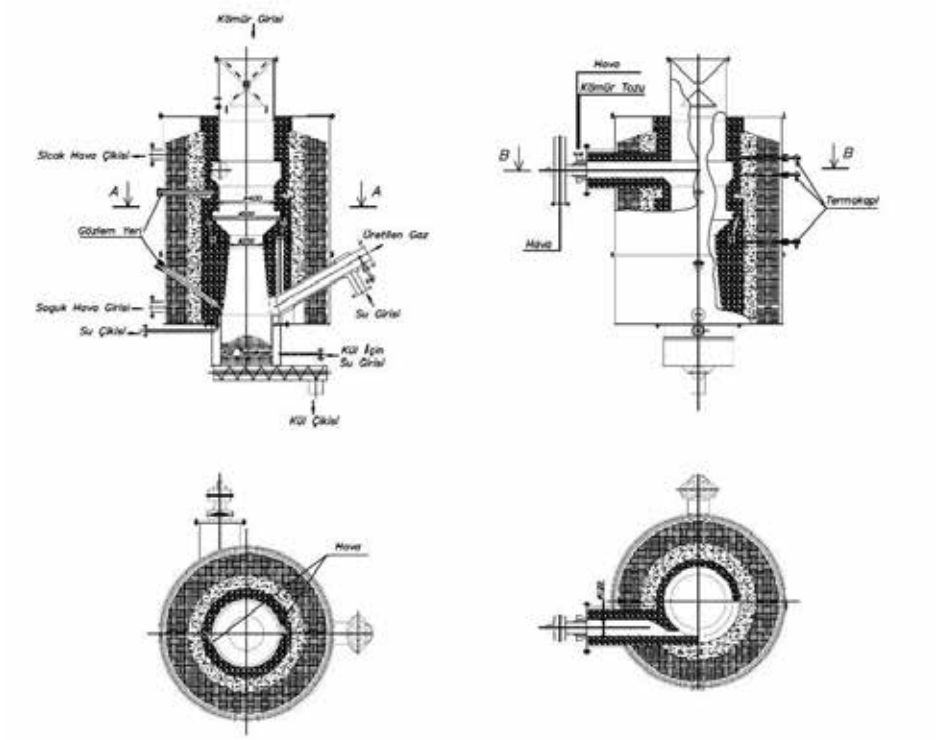
programına UDF kodu eklenerek 2 boyutlu olarak modellenmiştir. Plazma durumu, enerji denklemine ek bir kaynak terimi olarak temsil edilmiştir. Sayısal analizden elde edilen CO ve hidrojen çıkış yüzdeleri karşılaştırılmış ve %7 oranında sayısal fark elde edilmiştir [19]. Sayısal modellemede iki boyutlu ve üç boyutlu modelleme programlarının kullanılması ise gelişen gazlaştırma modelleri ve bilgisayar teknolojileri sayesinde son yıllarda gittikçe artan bir şekilde devam etmektedir. Kabarcıklı akışkan yatakta kömürün gazlaşmasını Fluent 6.3 ile modellemişlerdir. Konu akışkan yatak olduğu için modellemelerinde Eulerian-Eulerian modelleme yöntemini kullanmışlardır. Parçacık yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar ayrıca yazılan bir kod aracılığı ile modellenmiş ve Fluent programına eklenmiştir. Türbülans modeli olarak k-ε RNG modelini kullanmışlardır. Yanma modeli olarak ise Finite rate chemistry/ Eddy dissipation modelini birlikte kullanmışlardır. Analiz sonuçlarını deney sonuçları ile karşılaştırdıklarında ise oluşan hata miktarı literatürde elde edilen oranlarda gerçekleşmiştir [20]. Zhang vd. [21] tarafından yapılan araştırmada bir pilot reaktörde katı atıkların plazma gazlaştırma ve ergitme ortamını Eulerian-Eulerian olarak 2 boyutlu modellemişlerdir. Araştırmalarında farklı yakıt denklik oranlarında analizler yaparak çıkan sonuçları karşılaştırmışlardır. Yakıt denklik oranları arttırıldıkça verim artmaktadır. Elde ettikleri en önemli netice ise; plazma gazlaştırma ve ergitme uygulaması sonucunda elde edilen kalorifik yanma değeri yüksek çıkmıştır. Fakat bu durumun yanında çar dönüşüm oranı düşmektedir. Vicente vd. [22] sabit akışlı kömür gazlaştırıcı sistemin sayısal analizini 2 boyutlu olarak yapmışlardır. Araştırmalarında fiziksel ortamı Eulerian-Eulerian olarak modellemişlerdir. Oluşturdukları geometriyi 3 parçaya ayırmışlardır; indirgeyici, difüzer ve yakıcı. Her bir parça farklı reaksiyonlar tarafından tanımlanmış ve farklı fiziksel olayların oluşması sağlanmıştır. Çıkış yüzeyinde ortalama tür değerleri deneysel veriler ile karşılaştırıldığında büyük oranda değerlerin birbiri ile benzeştiği görülmüştür. Gerber vd. [23] laboratuvar ölçeğinde kabarcıklı akışkan yatakta odunun gazlaştırılmasının 2 boyutlu modellemesini yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlardaki en önemli nokta ise iki farklı piroliz modelinin araştırılması ve sonuçlarının birbiriyle karşılaştırılmasıdır. Her iki sonuç da deneysel veriler ile karşılaştırıldığında sıcaklıkların oluştuğu bölgelerde farklılıklar görülmektedir. Ayrıca, normalde zamandan bağımsız yapılan analizlerden farklı olarak zamana bağımlı analizler hazırlamışlar fakat çok uzun sürelerde analiz yapmalarına rağmen stabil hali yakalayamamışlardır. üst akışlı bir kömür gazlaştırma reaktörünü modelleyen Murgia vd. [24] zamana bağlı bir analiz ile Wellman–Galusha üstten akışlı kömür gazlaştırma reaktörünün performans ve verim sonuçlarını çıkarmışlardır. Modellemelerini 2 boyutlu ve zamana bağlı ve Eulerian-Eulerian parçacık-faz etkileşim yaklaşımında çözdürmüşlerdir. Messerle [25] kömürün plazma ile gazlaştırılmasını CINAR-ICE ile modellemiştir. Bu kod iki faza sahip olan ortamlar için tasarlanmıştır. Zhang [26] ise plazma ile kömür gazlaştırma analizlerine yoğunlaşarak bu konuda kendi kod sistemlerini geliştirmişler ve daha stabil modelleme yaklaşımları geliştirmişlerdir.

Bu çalışmada 10 kW gücünde mikrodalga ile oluşturulan plazma ile aşağı akışlı bir kömür gazlaştırma reaktörü ANSYS FLUENT programı ile modellenmiş ve elde edilen sonuçlar irdelenmiştir. Çalışmada MHD (Magnetohydrodiynamic) modülü etkinleştirilmeden, deneysel çalışmalar sonucunda belirlenmiş olan koşullar, plazma giriş koşulları olarak verilmiştir. Plazmanın iyonlaşma etkisi, MHD modülü ile yanma modellerinin çakışması nedeni ile gözardı edilmiştir. Modelleme esnasında basınç-hız bileşimi için SIMPLE algoritması kullanılmıştır. Modellemede enerji, momentum ve süreklilik denklemleri basınç-tabanlı olarak çözdürülmüştür. Türbülans modeli olarak k–ε standard türbülans modeli kullanılmıştır. Parçacıklar Eulerian-Lagrangian olarak modellenmiştir ve partikül püskürtme aralığı 10 iterasyon olarak seçilerek reaksiyonların devamlılığı sağlanmıştır. Reaksiyonlar için Eddy Dissipation/Finite Rate Chemistry yanma modelleri ve gazlaştırma reaksiyonlarının temsil edilmesi amacıyla gazlaştırma reaksiyonları tanımlanmıştır. Radyasyon modeli olarak DO (Discrete Ordinates) radyasyon modeli seçilmiştir. Elde edilen sonuçlarda farklı eksen ve uzaklıklarda oluşturulan yüzeyler üzerinde sıcaklık, tür ($CO$, $H_2$, $CO_2$, $H_2O$) ve hız grafikleri alınmıştır.

**Plazma kömür gazlaştırma reaktörü çalışma prensipleri ve sayısal modellemesi**

Üzerinde çalışmalar yapılan plazma gazlaştırma sistemi halen tasarım ve araştırmaları devam etmekte olan SOMA plazma gazlaştırma reaktörüdür. Şu ana kadar tasarımı yapılan sistem teknik resmi Şekil 1' de gösterilmektedir. Reaktör aşağı akışlı olup üstten düşen kömür partikülleri reaktörün orta bölgesinden beslenen hava plazması ile gazlaştırılmakta ve sentez gaz oluşumu sağlanmaktadır.

Analizler esnasında SIMPLE algoritması kullanılmıştır. Enerji, momentum ve süreklilik denklemleri basınç tabanlı çözülmüştür. Türbülansa bağlı değişkenler k-ε türbülans modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Radyasyon modeli olarak DO (Discrete Ordinates) modeli kullanılmıştır, ayrıca gazın ışıma özellikleri WSGGM(domain-based weighted-sum-of-gray-gases) olarak belirlenmiştir. Parçacık ve akışkan faz arasındaki etkileşim Eulerian-Lagrangian olarak çözülmüştür ve yerçekimi kuvveti dikkate alınmıştır. Bu yaklaşıma göre akışkan faz hareketlerinin hesaplanmasından sonra bu hareketlerin oluşturduğu türbülans değerleri partiküllere ulaştırılır ve partiküller üzerinde etkisi hesaplanır. Bu sebeple belirli iterasyon aralıkları ile parçacık hareket hesaplamaları yapılmaktadır. Hesaplamalarda reaksiyonların devamlılığı için 10'ar iterasyon aralıkla parçacık hesaplaması yapılmıştır.




**Şekil 1** Gazlaştırma reaktörü teknik resmi.

Yanma modeli olarak Finite Rate Chemistry/Eddy Dissipation modeli birlikte kullanılmıştır. Model hem Finite Rate Chemistry hem de Magnussen Eddy Dissipation modellerini birlikte kullanmaktadır. Aynı anda türler arasında oluşan entalpi değişikliklerini kontrol ederken hem de ortamda bulunan türbülans kinetik enerjisini hesaplamakta ve karşılaştırarak en küçük olanı değeri baz almaktadır. Entalpi hesaplamaları için Eş. 1'de gösterilmekte olan denklem kullanılmıştır.

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT} \quad (1)$$

Burada sırasıyla $A_r$ üstel fonksiyon, $E_r$ aktivasyon enerjisi(J/kmol), $\beta_r$ sıcaklık sabiti, T gaz sıcaklığı (K), R gaz sabiti (J/kmolK) dir. Gazlaştırma prosesinin daha doğru temsil edilebilmesi için 11 reaksiyon kullanılmıştır. Kullanılan reaksiyonlar ve kinetik parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. Uçucuların bozunmasının daha hızlı olması için Eddy Dissipation katsayıları olan A ve B katsayıları sırasıyla 4000 ve 0,5 alınmıştır. Uçucuların bozunmasının (devolatilization) temsili için tek kademeli (single rate) model kullanılmıştır. Bozunma kinetik denklemi Eş. 2'de gösterilmiştir. $A_1$ ve E sırasıyla üstel fonksiyonu ve aktivasyon enerjisidir ve çalışmalarda ANSYS Fluent değerleri değiştirilmemiştir.

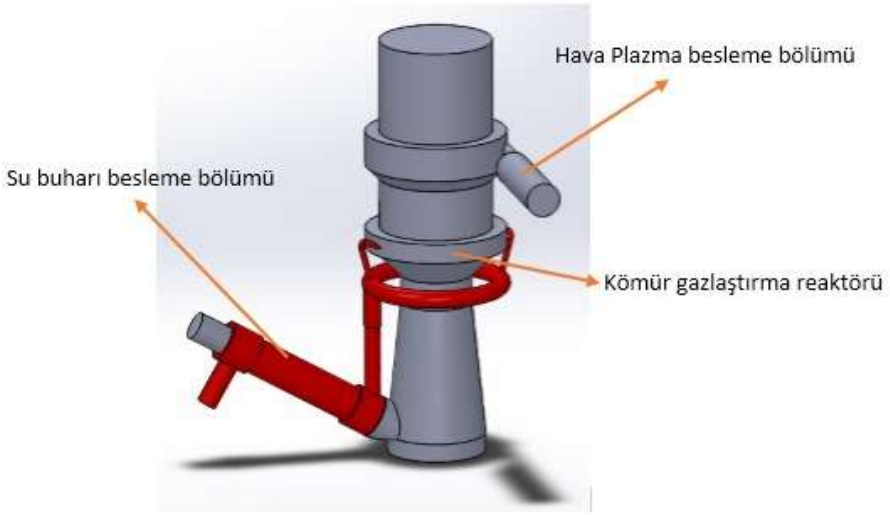
$$k = A_1 e^{-E/RT} \quad (2)$$

**Tablo 1** Reaksiyonların kinetik parametreleri.

| Reaksiyonlar | $A_r$ | $E_r$ | $\beta_r$ |
|---|---|---|---|
| $\boldsymbol{Uçucu = 1.127CO + 0.021H2S + 0.236CH4 + 0.125H2O + 0.576H2 + 0.018N}$ | $1x10^{30}$ | 100 | 0 |
| $\boldsymbol{C < S > + 0.5O_2 = CO}$ | $1.13x10^{2}$ | $1.2x10^{8}$ | 0 |
| $\boldsymbol{C < S > + CO_2 = 2CO}$ | $6.27x10^{5}$ | $2.83x10^{8}$ | 0 |
| $\boldsymbol{C < S > + H_2O = CO + H_2}$ | $4.18x10^{4}$ | $2.52x10^{8}$ | 0 |
| $\boldsymbol{CO + 0.5O_2 = CO_2}$ | $2.239x10^{12}$ | $1.674x10^{8}$ | 0 |
| $\boldsymbol{H_2 + 0.5O_2 = H_2O}$ | $6.8x10^{15}$ | $1.67x10^{8}$ | -1 |
| $\boldsymbol{CO + H_2O = CO_2 + H_2}$ | $2.34x10^{10}$ | $2.883x10^{8}$ | 0 |
| $\boldsymbol{CO_2 + H_2 = CO + H_2O}$ | $2.2x10^{7}$ | $1.9x10^{8}$ | 0 |
| $\boldsymbol{CH_4 + O_2 = CO_2 + 2H_20}$ | $4.4x10^{11}$ | $1.25x10^{8}$ | 0 |
| $\boldsymbol{CH_4 + H_20 = CO + 3H_2}$ | $8x10^{7}$ | $2.51x10^{8}$ | 0 |
| $\boldsymbol{CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O}$ | $5.12X10^{-14}$ | $2.73X10^{4}$ | 0 |

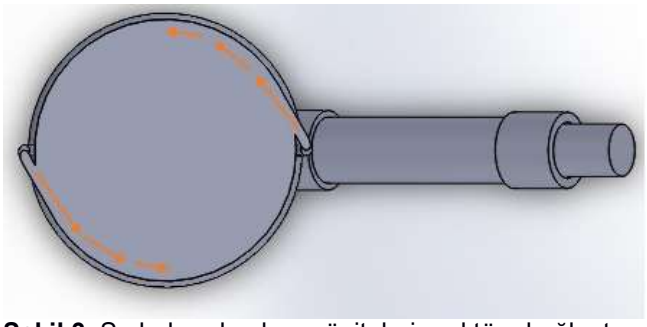
**Geometri ve özellikleri**

Şekil 2'de gösterilmekte olan plazma ile kömür gazlaştırıcının üç boyutlu katı model geometrisi üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm kömür gazlaştırma reaktörüdür ve gazlaştırma için gereken bütün reaksiyonlar ve tür değişimleri bu bölümde oluşmaktadır. İkinci bölüm plazmatron bölümü olup hava plazmasının beslendiği bölümdür. Üçüncü bölüm su buharının beslendiği bölümdür ve Şekil 2'de kırmızı bölge olarak gösterilmiştir. Gazlaştırma reaksiyonları (oksidasyon, Boudouard, water-gas, metanlaşma, water-gas shift ve steam reforming) reaktör içinde olacak biçimde tanımlanmıştır.



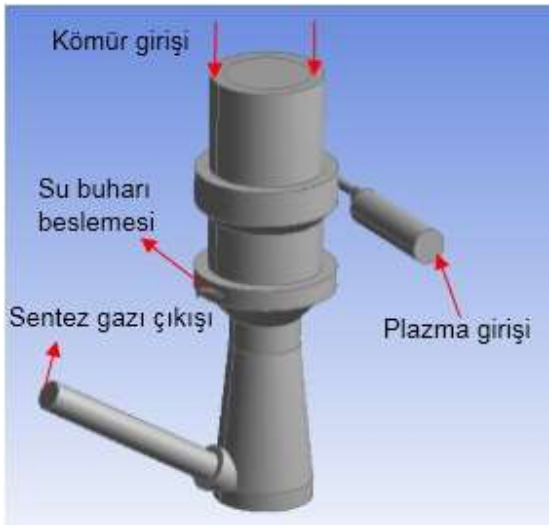

**Şekil 2.** 3 boyutlu katı model geometrisi.

Şekil 3'de su buharı besleme bölgesinden kesilmiş olan geometrinin görünüşü sergilenmektedir. Görüldüğü gibi 180° açıyla besleme bölgeleri oluşturulmuş ve eksenel bir şekilde su buharı beslemesi yapılmaktadır.



**Şekil 3.** Su buharı besleme üniteleri reaktöre bağlantı noktaları (üst görünüş)

Şekil 4'de simülasyonlar için oluşturulan akışkan hacmi gösterilmektedir. Görüldüğü üzere plazma girişinden reaktöre yüksek sıcaklıkta hava plazması beslenmekte ve gazlaştırma için reaktörü gerekli sıcaklıklara çıkarmaktadır. Kömür reaktörün en üst bölgesinden dökülmektedir. Kömür, daha verimli bir şekilde gazlaştırılmak amacıyla besleme bölgesinin dış kenarlarından beslenmektedir. Kömüre yön vermesi amacıyla oluşturulan tamburlar Şekil 1'de daha detaylı görülmektedir. İkinci besleme bölgesi olan su buharı beslemesi plazma besleme bölümünün hemen altında olup 180° açılık aralıklar ile iki besleme noktası şekilde oluşturulmuştur. Basitleştirme amacıyla Şekil 2'de kırmızı ile gösterilmekte olan su buharı besleme bölümünün tamamında analiz yapılmamış, sadece reaktöre besleme bölgesinden itibaren akışkan hacim oluşturulmuştur. Gazlaştırma sonucu oluşan sentez gaz çıkışı ise en alt bölgede bulunmaktadır.




**Şekil 4** Akışkan hacmi

Tablo 2'de analizlerde besleme bölgeleri fiziksel değerleri belirtilmiştir. Literatürde yapılan araştırmalarda kömür, su buharı ve hava arasında belirlenen oranlar; kömür/ su buharı için 0.1, kömür/ hava için 0.3 olduğu görülmüştür. Bu sebeple analizler esnasında bu değerler aynı şekilde alınmıştır. Ayrıca, dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ise su buharı beslemesinin iki girişi olması ve belirlenen debinin bu durum göz önüne alınarak hesaplanması gerektiğidir.

**Tablo 2** Besleme bölgeleri fiziksel değerler.

| Besleme bölgesi | Kütlesel debi (kg/s) | Sıcaklık (K) |
|---|---|---|
| Kömür besleme | 0.029 | 550 |
| Hava plazması besleme | 0.0087 | 1173 |
| Su buharı besleme | 0.0029 | 673 |

**Çözüm ağı çalışması**

HAD (hesaplamalı akışkanlar dinamiği) analizleri üç farklı sayısal çözüm yöntemi temel alınarak hesaplanmaktadır; sonlu eleman, sonlu hacim ve sonlu fark. ANSYS Fluent programı sonlu hacim yöntemini kullanmaktadır. Dolayısıyla sonucu etkileyen en önemli konulardan bir tanesi de çözüm ağlarının yeterli sıklıkta olmasıdır. Bu sebeple her çalışma öncesinde çözüm ağı çalışması yapılarak en uygun olan çözüm ağı seçilmektedir. Çalışma sürecinde üç farklı çözüm ağı kullanılarak çözüm ağı çalışması yapılmış ve sonuçlar birbiriyle karşılaştırılarak en uygun olan çözüm ağı belirlenmiştir.

**Tablo 3** Analizlerde kullanılan çözüm ağı sayıları.

| Case numarası | Çözüm ağı sayısı |
|---|---|
| Case 1 | 1300000 |
| Case 2 | 2000000 |
| Case 3 | 3200000 |

**SONUÇLAR**

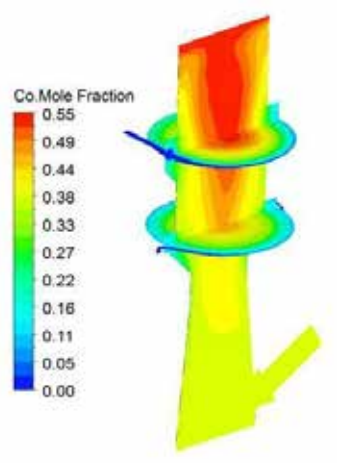
Çözüm ağı çalışması için üç farklı çözüm ağı sayısına göre analizler yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda reaktör çıkış kesitinden elde edilen sıcaklık ve türlerin alan ortalamalı değerleri Tablo 4' de gösterilmektedir.

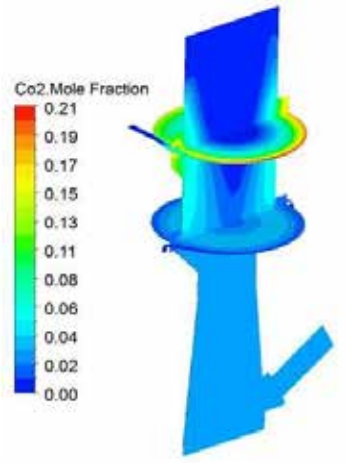
**Tablo 4** Üç farklı çözüm ağı durumuna göre türlerin çıkış yüzdeleri

| | CO (%) | H2(%) | CO2(%) | H2O(%) | CH4(%) | Sıcaklık (K) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Case 1 | 37.2 | 18.4 | 2.6 | 15.4 | 5.46 | 1381 |
| Case 2 | 37.2 | 18.38 | 2.5 | 15.2 | 5.36 | 1347 |
| Case 3 | 37.5 | 18.48 | 2.6 | 15 | 5.49 | 1386 |

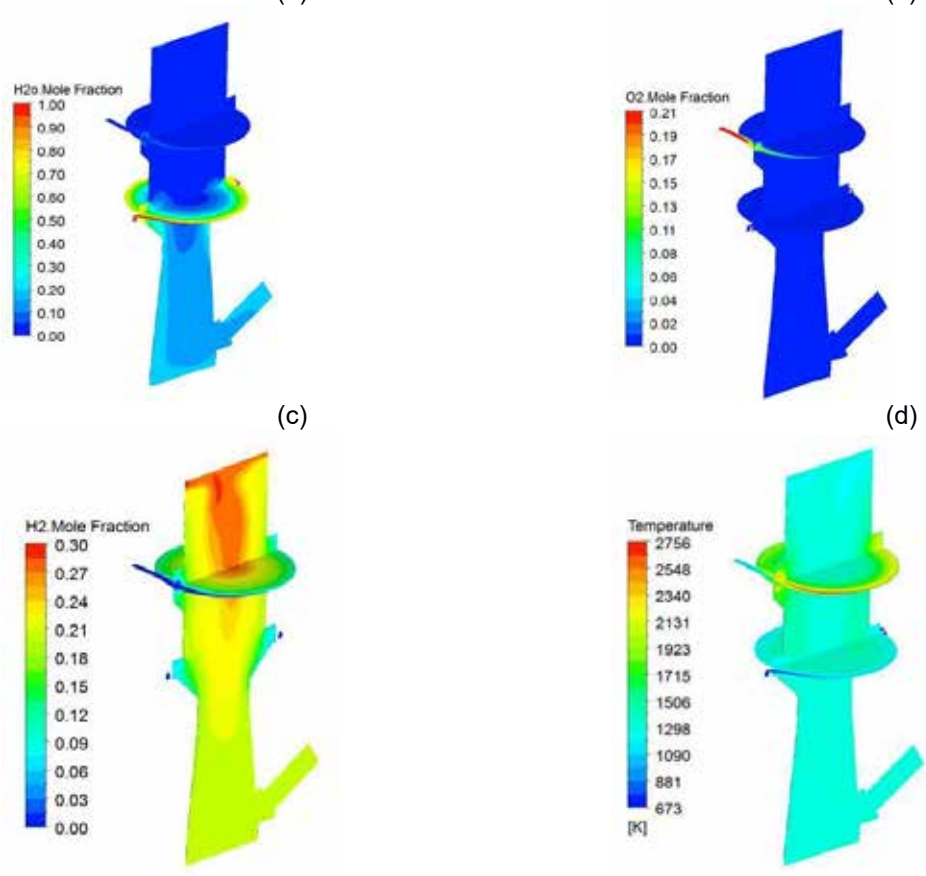
Tablo 4'ten de görüleceği gibi türler arasındaki farklar çok küçüktür. Çözüm ağı ile etkilenen ve yüzdesel değişimin en fazla olduğu değişken ise sıcaklıktır. Ancak sıcaklık için bu fark ihmal edilecek düzeydedir. Bu sonuçlar neticesinde daha az çözüm ağı sayısına sahip olması sebebiyle Case 1 (1300000 çözüm ağı) ile elde edilen sonuçların belirli yüzeylerde sıcaklık ve tür dağılım sonuçları bulunmuş ve bu sonuçlar Şekil 5'de gösterilmiştir.

Şekil 5 (a)'da CO ve 5 (b)'de $CO_2$ mol dağılımı sonuçları verilmiştir. En yüksek CO oluşum bölgesi kömürün beslendiği bölgededir. Şekil 4'te gösterildiği gibi kömür eksenel olarak reaktör duvarının kenarlarından üstten beslenmiştir. $CO_2$ mol dağılımı reaktörün duvar kenarında yanmanın olduğunu, iç bölgede ise yanma olmadan gazlaşmanın olduğunu göstermektedir. Şekil 5 (a)'da su buharının beslendiği bölgenin altında mol dağılımı olarak çok büyük bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Buna karşın, $H_2$ oluşumunun en yüksek olduğu bölge reaktörün üst bölgesidir. Reaktöre beslenen oksijenin hemen hemen tamamı Şekil 5 (d)'de gösterildiği üzere beslendiği bölgede kömürle yanma reaksiyonuna girmiştir. Şekil 5 (f) reaktörün sıcaklık profilini göstermektedir ve genel olarak reaktör boyunca sıcaklık yaklaşık 1300 K dolaylarındadır.



(a) (b)

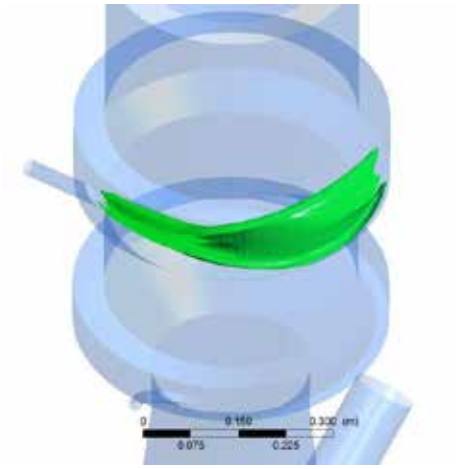



(c) (d)

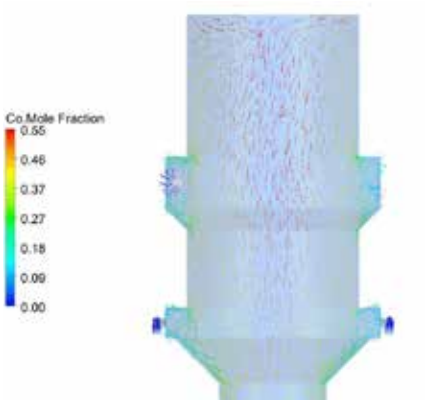
(e) (f)

**Şekil 5** Üç farklı yüzey üzerinde; (a) % CO dağılımı, (b) % $CO_2$ dağılımı, (c) % $H_2O$ dağılımı, (d) % $O_2$ dağılımı, (e) % $H_2$ dağılımı, (f) % Sıcaklık dağılımı.

Gazlaştırma reaktöründe $CO_2$ oluşum bölgesi Şekil 6'da ayrıntılı bir şekilde gösterilmektedir. Şekilde yeşil renk ile gösterilen kısımlar yoğunlukla $CO_2$ oluşumunun bulunduğu bölgelerdir. Bu durumun iki sebebi mevcuttur. İlki ortama beslenen havanın tam yanma koşullarını sağlamaması nedeniyle sadece plazmatron çevresinde $CO_2$ oluşmakta ve oksijence daha fakir diğer bölgelerde ise CO oluşmaktadır.

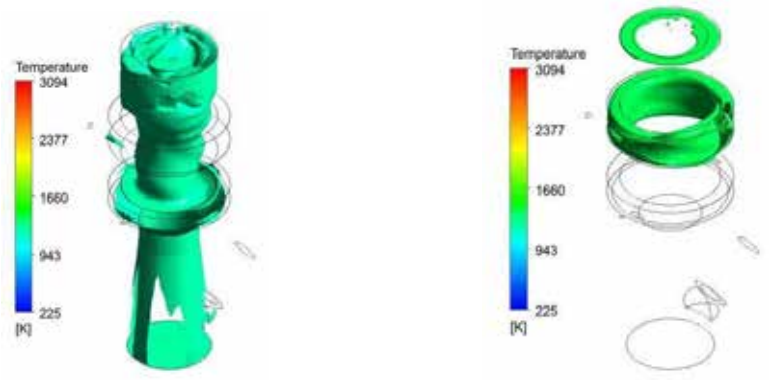


**Şekil 6** $CO_2$ tür dağılımı (isosurface).




**Şekil 7.** CO dağılımı.

İkinci neden ise oluşan sıcaklığın en yüksek olduğu bölgenin plazmatron çevresi olmasıdır. Şekil 7'de CO mol dağılımı vektörel olarak gösterilmiştir. Buradaki vektörlerden de görüleceği gibi üst bölgedeki plazma girişi ile içeri beslenen hava önce reaktörün üst bölgesine doğru hareket etmektedir. Bu bölgede havadaki oksijen ile kömür, reaktörün yan yüzeyine yakın bir bölgede reaksiyona girmektedir. Plazma formundaki hava bu noktadan sonra yeterli oksijen bulamayarak CO oluşumu başlamıştır. Su buharının beslendiği bölgedeki vektörler incelendiğinde bu bölgeden yukarı yönlü bir akış olduğu ortadadır. Bu akış ile su buharı reaksiyonları gerçekleşerek üst bölgede $H_2$ oluşumu desteklenmektedir. Şekil 8'de reaktör içindeki sıcaklık dağılımları izo-yüzey(isosurface) olarak gösterilmiştir. Sonuçlar irdelendiğinde plazma giriş bölgesi ve yanma bölgesinde sıcaklıkların yüksek olduğu Şekil 8 (b)'de gösterilmiştir. Ayrıca, orta bölgelerden beslenmekte olan su buharı da analizlerde tanımlanmakta olan gazlaştırma reaksiyonları vasıtasıyla hem gazlaşmamış karbon ile hem de yanma sonucu oluşan $CO_2$ ile reaksiyona girerek CO ve $H_2$ çıktısı sağlamaktadır.




(a) **(b)**

**Şekil 8.** Sıcaklık dağılım bölgeleri; a)1250 K ve b)1400 K

**TARTIŞMALAR**

Bu çalışmada aşağı akışlı bir plazma gazlaştırma reaktöründe farklı çözüm ağlarında HAD analizleri yapılmıştır. Aşağı akışlı reaktör içinde oluşan akış karakteristiği, parçacık davranışları da göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. Sonuçlar üç farklı eksende sıcaklık ve tür dağılımı şeklinde gösterilmiştir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda izo-yüzey değerleri elde edilerek reaktör içinde bulunan sıcaklık dağılımı belirlenmiştir. Farklı çözüm ağı için yapılan karşılaştırma çalışmasında ise çıkış yüzeyi üzerinde alan ortalamalı tür ve sıcaklık değerleri karşılaştırılmıştır. Farklı çözüm ağı sayıları karşılaştırıldığında çözüm ağlarında yapılan sıklaştırma ve seyrekleştirme işlemlerinin sonuçlar üzerinde etkisinin fazla olmadığı görülmüştür. Bu duruma çözüm ağı için kullanılan üçgen(tetra) şeklin sebep olduğu sonucu çıkarılmıştır. Üçgen çözüm ağının her geometriye adapte

olabilme yeteneği ise bu durumu oluşturan en büyük etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Analizlerde plazma koşulu olarak deneysel çalışmalardan elde ettiğimiz veriler girilmiştir. Tasarlanan bu reaktör tipi belirtilen $O_2$ yüzdesinde ve su buharı girişinde sentez gaz oluşturabilmiştir.

Orta bölgeden plazmatron beslemesi ile reaktör boyunca sabit bir gazlaştırma sıcaklığı sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, bu tip bir reaktörle kömürün gazlaştırılması sonucunda mol dağılımı %18.4 $H_2$ ve %37.2 CO olan sentez gaz elde edilmiştir.

**GELECEK ÇALIŞMALAR**

Yapılan modelleme çalışması, plazma ile kömür gazlaştırma işleminin gazlaştırma üzerindeki faydalarını göstermektedir. Planlanan çalışmalarda sisteme beslenmekte olan oksijen ve hava debileri değiştirilerek sistemin genel verimi incelenecektir. Ayrıca farklı yanma ve reaksiyon modellerinin plazma ile gazlaştırma modellemesine olan etkileri de ayrıca bir araştırma konusu olarak ele alınacaktır.

**SEMBOLLER**

| | |
|---|---|
| $A_r$ | Üstel fonksiyon |
| $E_r$ | Aktivasyon enerjisi(J/kmol) |
| T | Gaz sıcaklığı (K) |
| R | Gaz sabiti (J/kmolK) |
| $A_1$ | Üstel fonksiyon |

**Yunan Harfleri**

| | |
|---|---|
| $\beta_r$ | Sıcaklık sabiti |

**Alt İndis**

| | |
|---|---|
| r | Reaktant türü |
| 1 | Katı partikül indisi |

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma, 113M104 proje kodlu “Plazma Kömür Gazlaştırma ve Plazma Filitrasyon Sisteminin Geliştirilmesi” isimli TÜBİTAK projesi kapsamında yapılmıştır. “Plazma Kömür Gazlaştırma ve Plazma Teknolojileri Geliştirme Projesi” projesi kapsamında yardımlarından dolayı Türkiye Kömür İşletmesi’ne teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR**

[1] Qui J., He X., Sun T., Zhao Z., Zhou Y., Guo S., Zhang J., Ma T., “Coal Gasification In Steam And Air Medium Under Plasma Conditions: A Preliminary Study”, Fuel Processing Technology 85, 2004, 969– 982

[2] Rutberg P., Kuznetsov V., Serba E., Popov S., Surov ., Nakonechnyu G., Nikonov A., “Novel Three-Phase Steam–Air Plasma Torch For Gasification Of High-Caloric Waste”, Applied Energy 108, 2013, 505–514

[3] Kalinci Y., Hepbasli A., Dincer E., “Exergoeconomic Analysis and Performance Assessment of Hydrogen and Power Production Using Different Gasification Systems”, Fuel 102, 2012, 187-198

[4] Y. Byun, M. Cho, J. Chung , W. Namkung, H. Lee ,S. Jang, Y. Kim, J. Lee, C. Lee, S. Hwang, “Hydrogen recovery from the thermal plasma gasification of solid waste”, Journal of Hazardous Materials 190, 2011, 317–323

[5] S.Yoon, Y. Yun , M. Seo , Y. Kim,H. Ra, J. Lee,” Hydrogen and syngas production from glycerol through microwave plasma gasification”, International journal of hydrogen energy 38, 2013, 14559 – 14567

[6] Han J., Kim H., “The Reduction and Control Technology of Tar During Biomass Gasification/Pyrolysis”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 12, 2006, 397–416

[7] Tang L., Huang H., “Biomass Gasification Using Capacitively Coupled RF Plasma Technology”, Fuel 84, 2005, 2055–2063

[8] Sekiguchi H., Orimo T., "Gasification Of Polyethylene Using Steam Plasma Generated By Microwave Discharge", Thin Solid Films 457, 2004, 44–47

[9] Ksawery K., John G., Gorm P., Emielda Y. "The Composition And Dissolution İn Citric Extractants Of Ash From The Thermal Gasification Of Pig Manure", Chemical Engineering Journal 163, 2010, 1–9

[10] Lemmens B., Elslander H., Vanderreydt I., Peys K., Diels L., Oosterlinck M., Joos M., "Assessment Of Plasma Gasification Of High Caloric Waste Streams", Waste Management 27, 2007, 1562–1569

[11] Yoon S., Lee J. "Hydrogen-Rich Syngas Production Through Coal And Charcoal Gasification Using Microwave Steam And Air Plasma Torch", International Journal of Hydrogen Energy 37, 2012, 17093-17100

[12] Shin D., Hong Y., Lee S., Kim Y., Cho C., Ma S., Lee B., Uhm H., " A Pure Steam Microwave Plasma Torch: Gasification Of Powdered Coal İn The Plasma", Surface & Coatings Technology 228 , 2013, 520–523

[13] Hong Y., Lee S., Shin D., Kim Y., Lee B., Cho S., Chang H., "Syngas Production From Gasification Of Brown Coal İn A Microwave Torch Plasma", Energy 47, 2012, 36-40

[14] G. Galeno, M. Minutillo, A. Perna,, "From waste to electricity through integrated plasma gasification/fuel cell (IPGFC) system", International journal of hydrogen energy 36, 2011, 1692 - 1701

[15] Jorge E. Preciado, John J. Ortiz-Martinez, Juan C. Gonzalez-Rivera, "Simulation of Synthesis Gas Production from Steam Oxygen Gasification of Colombian Coal Using Aspen Plus", Energies, 5, 2012, , 4924-4940

[16] T. M. Ismail, M. Abd El-Salam, "A Numerical Model Simulation for an Updraft Gasifier Using High Temperature Steam", World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Mechanical, Aerospace, Manufacturing, Industrial Science and Engineering, 2014, Vol:8 No:5

[17] C. Mandl, I. Obernberger, F. Biedermann, "Modelling of an updraft fixed-bed gasifier operated with softwood pellets", Fuel 89, 2010, 3795–3806

[18] Che D., Li S., Yang W., Jia J., Zheng N. "Application of Numerical Simulation on Biomass Gasification", International Conference on Future Electrical Power and Energy Systems, 2012, 49-54

[19] Lorcet H., Guenadou D., Latge C., Brothie M., Mariaux G., Vardelle A., "Kinetics Modeling Of Biomass Gasification Under Thermal Plasma Conditions. Application To A Refractory Species: The Methane

[20] Cornejo P., Farias O. "Mathematical Modeling of Coal Gasification in a Fluidized Bed Reactor Using a Eulerian Granular Description", International Journal of Chemical Rwactor Engineering, 2011, 1-30

[21] Zhang Q., Dor L., Yang W., Blasiak W. "Eulerian Model for Municipal Solid Waste Gasification in a Fixed-Bed Plasma Gasification Melting Reactor", Energy Fuels, 2011, 4129-4137

[22] Vicente W., Ochoa S., Aguillon J., Barrios E., "An Eulerian Model For The Simulation Of An Entrained Flow Coal Gasifier", Applied Thermal Engineering 23, 2003, 1993–2008

[23] Gerber S., Behrendt F., Oevermann M. "An Eulerian Modeling Approach Of Wood Gasification İn A Bubbling Fluidized Bed Reactor Using Char As Bed Material", Fuel 89, 2010, 2903–2917

[24] Murgia S., Vascellari M., Cau G. "Comprehensive CFD Model Of An Air-Blown Coal-Fired Updraft Gasifier", Fuel, 101, 2012, 129–138

[25] Messerle V., Karpenko E., Ustimenko A., Lavrichshev O. "Plasma Preparation Of Coal To Combustion İn Power Boilers", Fuel Processing Technology, 107, 2013, 93–98

[26] Zhang Q., Dor L., Biswas A., Yang W., Blasiak W. "Modeling Of Steam Plasma Gasification For Municipal Solid Waste", Fuel Processing Technology 106, 2013, 546–554

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# METANIN OKSİ-$CO_2$ REAKSİYONU İÇİN $CeO_2$, $Al_2O_3$, $ZrO_2$, $MgAl_2O_4$ DESTEKLİ Ni KATALİZÖRLERİNİN YÜZEYDE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI

*Meral Hacıoğlu, Tuba Gürkaynak Altınçekiç*, Tugay Pehlivan, M. Faruk Öksüzömer, Hasan Özdemir*
İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
34320 Avcılar/İstanbul
tubag@istanbul.edu.tr

**ÖZET:** Metandan sentez gazı eldesi için kısmi oksidasyon ve $CO_2$ reformlama reaksiyonlarının kombinasyonu, nikel nitrate ve üre kulanılarak yüzeyde çöktürme yöntemi ile çeşitli oranlarda Ni yüklemesiyle hazırlanmış, $Ni/Al_2O_3$, $Ni/ZrO_2$, $Ni/CeO_2$ ve $Ni/MgAl_2O_4$ destekleri üzerinde test edilmiştir. Katalizörler X ışını kırınımı (XRD), sıcaklık programlamalı indirgeme ($H_2$-TPR) ve Brunauer Emmett Teller analizi (BET) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Reformlama reaksiyonu 700–800 ºC' de belirli oranlardaki ($CH_4/CO_2/O_2/N_2$=3/1/1/4) gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörün aktivitesi ve kararlılığı, karbon depozisyonu ve sentez gazı oranı ($H_2$/CO) belirlenmiştir. Kombine reformlama reaksiyonları doğrultusunda en yüksek katalitik aktivitenin ağırlıkça %15 Nikel içeren $Ni/Al_2O_3$ katalizörü olduğu belirlenmiştir. Ayrıca %15 nikel yüklemesi yapılan katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyonlar uzun zaman boyunca test edilmiş, 10 saat boyunca metan dönüşümünde herhangi bir azalma olmaksızın katalitik performansının sabit kaldığı görülmüştür. Katalizör deaktivasyonu genellikle kok oluşumuna bağlı olarak gerçekleşmektedir. Karbon depozisyonu enerji dağılım spektroskopisi (EDS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve sıcaklık programlı oksidasyon (TPO) tenikleri ile test edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Katalizör, Oksi-$CO_2$ reformlama, Nikel, Üzerine çöktürme, Metan

## GİRİŞ

Hidrojen enerjisi son derece verimli, sınırsız ve boldur. Hammaddesi sadece, dünyada sınırsız bir şekilde bulunan sudur. Hidrojen enerjisi otomotiv sektöründen, hava taşımacılığına kadar tüm sanayi sektörünün enerji ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahiptir. Yakılmasıyla direk yakıt olarak kullanılacağı gibi ayrıca fuelcell kullanan araçlarda enerji kaynağı olarak da kullanabilmektedir.

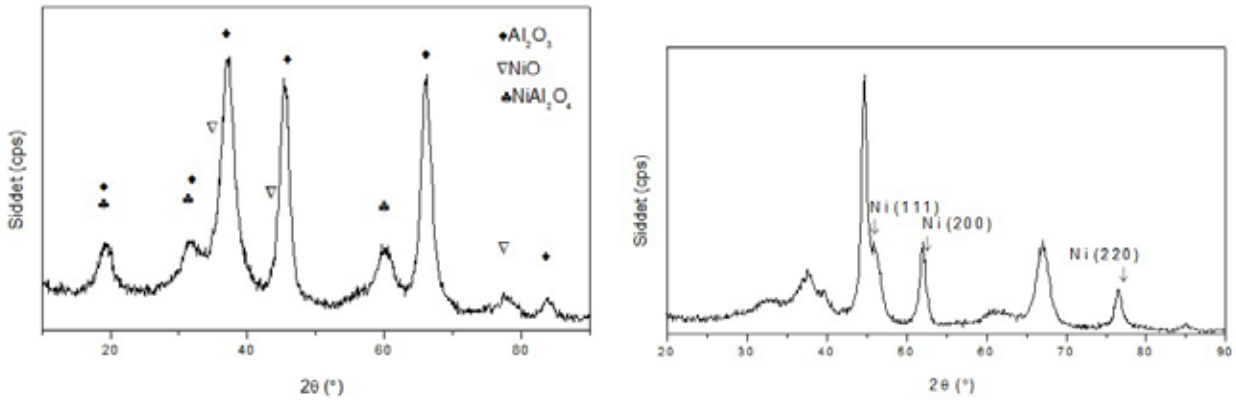
Günümüzde dünyanın enerji talebinin %88'i fosil yakıtlardan (kömür, petrol ve doğalgaz) sağlanmaktadır. Bunun %38'i petrol, %30'u kömür, %20'si de doğalgazdır. Bunlar içersinde en kullanışlısı ve en çok kullanılanı petroldür. Petrol üreten ülkeler zaman zaman politik veya ekonomik nedenlerle, petrol üretimini kısıtlamakta veya tamamen durdurmaktadır. Bu durum petrol fiyatlarının artmasına ve enerji krizine neden olmaktadır. Fosil yakıtların rezervleri incelendiğinde bunlar er geç tükeneceklerdir. Petrol ve doğalgaz üretiminin 2010 - 2020 yıllarından sonra düşüşe geçmesi beklenmektedir. Diğer taraftan fosil yakıtların canlıların sağlıklarına ve çevreye zararları gittikçe artmaktadır. Hava kirliliği, asit yağmurları, ozon tabakasının incelmesi, dünyanın ısınması, buzulların erimesi, denizlerin yükselmesi, sellerin ve kuraklıklarının artması, fırtınaların şiddetlenmesi ve iklim değişiklikleri, fosil yakıtların kullanılmasından meydana gelen zararlı yan etkilerdir [1]. Dünyanın en önemli çevre sorunu, fosil yakıt kullanımından kaynaklanan $CO_2$ emisyonu nedeni ile, sera etkisinin artması ve bunun dünya ortalama sıcaklığını artış eğilimine sokmuş bulunmasıdır. Buna göre $CO_2$ emisyonunun engellenmesi ayrıca fosil yakıtların neden olduğu çeşitli çevre sorunlarının çözümlenebilmesi için enerji sektöründe yapılması gereken değişikliklere gidilmesi ve yeni arayışlara geçilmesi gerekmektedir [2].

## MATERYAL VE METOD

Katalizörler yüzeyde çöktürme yöntemiyle ve toplam metal oranı %15 olacak şekilde hazırlanmıştır. 2.966 gram $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ tartılıp 150 ml'lik reaktöre alınmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda 0.2 M çözelti için gerekli olan 51 ml su da behere eklendikten sonra üzerine 3.4 gram destek eklenmiştir. Karıştırma işlemi BERGHOF marka kapalı reaktörde gerçekleştirilmiştir. 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 90°C' de ortama 1.225 gram üre eklenmiştir. Reaktörün ağzı kapatıldıktan sonra 20 saat boyunca reaksiyonun gerçekleşmesi için sistem aynı sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Elde edilen ürün süzgeç kağıdında süzüldükten sonra, örnek bir fırın içerisinde bir gece boyunca 125 °C'de kurutulmuştur. Bu örnek, 5 °C/dk hızla 800°C' ye çıkarılacak şekilde 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Son olarak toz halindeki katalizör preslenerek 0,25-0,355 mm boyutlarında pellet haline getirilmiştir.

Ayrıca $Ni/Al_2O_3$ katalizörü için %5 ve %10 yükleme miktarına sahip katalizörlerin sentezi yine yüzeyde çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMALAR




**Şekil 1** %15 $Ni/Al_2O_3$ katalizörünün XRD sonucu (Kalsinasyon öncesi ve sonrası).

Şekil 1'de %15 $Ni/Al_2O_3$ katalizörü için XRD sonucu görülmektedir. 19,5, 31,8, 37,2, 45,5 ve 66,3°'de γ-$Al_2O_3$ (PDF 04-0880: 19,1, 32, 37, 39,7, 45,8, 67,3) ile 19,5, 37,2, 45,5, 60,4 ve 66,3°'de $NiAl_2O_4$'a ait (PDF 10-0339: 19,1, 31,4, 37, 45, 59,7, 65,5) NiO (PDF 47-1049) fazların varlığı görülmektedir.

**Tablo 1** Katalizörlerin Ni kristalit boyutları.

| KATALİZÖR | Ni KRİSTALİT BOYUTU (nm) (İNDİRGEME SONRASI) |
|---|---|
| %15 - $Ni/CeO_2$ | 36,75 |
| %15 - $Ni/ZrO_2$ | 10,7 |
| %15 - $Ni/MgAl_2O_4$ | 14,3 |
| %15 - $Ni/Al_2O_3$ | 8,8 |
| %10 - $Ni/Al_2O_3$ | 7,7 |
| %5 - $Ni/Al_2O_3$ | 7 |

**Tablo 2** Katalizörlerin BET yüzey alanları.

| DESTEK | YÜZEY ALANI ($m^2$/ g) | KATALİZÖR | YÜZEY ALANI ($m^2$/ g) |
|---|---|---|---|
| $CeO_2$ | 3,5 | % 15 $Ni/CeO_2$ | 6.9 |
| $Al_2O_3$ | 240,3 | % 15 $Ni/Al_2O_3$ | 172.2 |
| $Al_2O_3$ | 240,3 | % 10 $Ni/Al_2O_3$ | 183.01 |
| $Al_2O_3$ | 240,3 | % 5 $Ni/Al_2O_3$ | 194.7 |
| $MgAl_2O_4$ | 105,3 | % 15 $Ni/MgAl_2O_4$ | 37.93 |
| $ZrO_2$ | 103,7 | % 15 $Ni/ZrO_2$ | 26.8 |

Tablo 1'de katalizörlere ait Ni kristalit büyüklükleri verilmiştir. Tablo 2'de BET yüzey alanları gösterilmiştir. Bazı desteklerde çöktürme sonrası yüzey alanlarında yüksek kalsinasyon sıcaklığı, gözenek tıkanması vb. nedenlerden dolayı azalma gözlenirken, bazılarında artış gözlenmiştir. Fakat yüzey alanı ve aktivite arasında doğrudan bir ilişki olduğunu söylemek zordur.

**Tablo 3** Aktivite ve seçimlilik sonuçları.

| Katalizör | Sıcaklık (°C) | % $CH_4$ Dönüşümü | % $CO_2$ Dönüşümü | % $H_2$ Seçimliği | % CO Seçimliği | $H_2$/CO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| % 15 $Ni/Al_2O_3$ | 700 | 80,1 | 66,2 | 94,8 | 92,6 | 1,57 |
| | 800 | 97,5 | 95 | 99,4 | 92,4 | 1,59 |
| % 10 $Ni/Al_2O_3$ | 700 | 82,6 | 70,1 | 96,4 | 93,4 | 1,57 |
| | 800 | 97,3 | 94,6 | 99,9 | 93,4 | 1,58 |
| % 5 $Ni/Al_2O_3$ | 700 | 69,1 | 43,6 | 91,3 | 92,8 | 1,60 |
| | 800 | 94,6 | 90,9 | 98,8 | 93,0 | 1,58 |
| % 15 $Ni/ZrO_2$ | 700 | 65,8 | 39,8 | 96,5 | 97,1 | 1,62 |
| | 800 | 88,9 | 87,8 | 99,3 | 96,4 | 1,50 |
| % 15 $Ni/CeO_2$ | 700 | 40,3 | 18,3 | 64 | 72,2 | 1,54 |
| | 800 | 65 | 41 | 79,8 | 90,3 | 1,46 |
| % 15 $Ni/MgAl_2O_4$ | 700 | 63,9 | 32,7 | 87,7 | 91,8 | 1,61 |
| | 800 | 95,8 | 92,9 | 98,5 | 92,0 | 1,58 |

60000 l/ kg s besleme hızında, $CH_4/O_2/CO_2/N_2$=3/1/1/4 oranında, 1 atm, 700 ve 800 °C' de yapılan aktivite testleri değerlendirildiğinde tüm katalizörler için 800°C'de daha yüksek dönüşüm ve seçimlilik gözlenmiştir. En düşük performansı %15 $Ni/CeO_2$ katalizörü göstermiştir. Bunun nedeni yüzeyinde bulunan az miktardaki aktif Ni'in olduğu düşünülmektedir. En iyi performansı gösteren katalizörün $Ni/Al_2O_3$ olduğuna karar verilmiştir. Bu yüzden farklı nikel yükleme oranlarının katalizör aktivitesine etkisini belirlemek amacıyla bu desteğe sahip katalizöre yeniden sentez yapılarak %10 ve %5 nikel yüklemesi de yapılmıştır.

Aktivitede iyi sonuç gösteren %15, %10 $Ni/Al_2O_3$ katalizörlere stabilite testleri aynı koşullar altında 10 saat boyunca uygulanmış ardından bu örnekler üzerine çeşitli karakterizasyon testleri uygulanmıştır.

**Tablo 4** Kararlılık testlerinden sonra katalizörlerdeki karbon birikimi miktarları

| Katalizör | Karbon birikimi miktarı (g karbon / g katalizör) | Kararlılık testi sonrası Nikel kristalit boyutu (nm) |
|---|---|---|
| %10 $Ni/Al_2O_3$ | 0,20 | 8,4 |
| %15 $Ni/Al_2O_3$ | 0,12 | 9,9 |

**SONUÇLAR**

Yapılan çalışmada hazırlanan katalizörlerde toplam metal miktarı ağırlıkça %15 olarak hesaplanmıştır. Farklı desteklerin metanın oksi-$CO_2$ reformlama reaksiyonunda performansları test edilmiştir. Katatlizörlerin fazlarının ve Ni partikül boyutlarının belirlenmesi için XRD, indirgenme davranışlarının belirlenmesi için TPR, yüzey alanları için BET, stabilite sonrası karbon birikimi için TPO, yüzey görüntüleri için SEM yöntemleri kullanılmıştır. İndirgeme sonrası XRD sonuçları, tüm katalizörlerin başarı ile indirgenebildiğini göstermiştir. Scherrer Denklemi ile yapılan kristalit boyutu hesaplamaları sonucu kristalit boyutunun %5 $NiAl_2O_3$ < %10 $NiAl_2O_3$ < %15 $NiAl_2O_3$ < %15 $NiZrO_2$ < %15 $NiMgAl_2O_4$ < %15 $NiCeO_2$ sıralaması ile arttığı bulunmuştur. Ancak reaksiyon sonuçları ile katalizörlerin kristalit boyutları arasında net bir ilişki kurulamamıştır. Zira

parçacık boyutu ile kristalit boyutu farklılık gösterebilmektedir [3]. Artan sıcaklık ile $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümünün, $H_2$ ve CO seçimliliğinin arttığı bulunmuştur. Proseste gerçekleşecek başlıca reaksiyonlar ele alındığında;

$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + CO_2$ $\Delta H^0_{298} = -192$ kcal/mol (1)

$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2\,H_2 + 2\,CO$ $\Delta H^0_{298} = 61$ kcal/mol (2)

$CH_4 + H_2O \longrightarrow 3\,H_2 + CO$ $\Delta H^0_{298} = 54$ kcal/mol (3)

$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta H^0_{298} = -8$ kcal/mol (4)

$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$ $\Delta H^0_{298} = 8$ kcal/mol (5)

Reaksiyon 1 oldukça ekzotermik 2. ve 3. reaksiyonların ise oldukça endotermik olduğu görülmektedir. Reaksiyon 1'in sıcaklığa bağımlılığı oldukça düşükken 2 ve 3'ün sıcaklığa bağımlılığı yüksektir ve artan sıcaklıklar ile $CH_4$ dönüşümü ve ürün seçimliliği de artacaktır. Yani elde edilen sonuçlar termodinamik olarak beklendiği gibi gerçekleşmiştir.

Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında $Al_2O_3$'ün yüksek yüzey alanına sahip olması ve destek yüzeyinde sinterleşmeyi engelleyici ve dağılımın artmasını sağlayan $NiAl_2O_4$ oluşumu nedeniyle yüksek Ni dağılımına sahip olabileceği düşünülürse en yüksek aktiviteye sahip olması beklenen bir sonuç olmuştur.

**KAYNAKLAR**

[1] Ataman, A, R, 2007, Türkiye'de Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Kamu Yönetimi ve Siyaset Bilimi Anabilim dalı, Ankara.

[2] Muradov, N.Z. ve Veziroğlu, T.N., 2005, "From hydrocarbon to hydrogen–carbon to hydrogen economy", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 225-237.

[3] Özdemir, H., Öksüzömer, M.A.F., Gürkaynak M.A., 2013, Effect of the calcination temperature on Ni/$MgAl_2O_4$ catalyst structure and catalytic properties for partial oxidation of methane, *Fuel*, 116, 63-70.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# JEOTERMAL KAYNAKLI ÇOK FONKSİYONLU HİDROJEN ÜRETİM SİSTEMİNİN TERMODİNAMİK ANALİZİ

*Yunus Emre Yüksel[1,*], Murat Öztürk[2]*
[1] Afyon Kocatepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği,
03200 Afyonkarahisar
[2] Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği,
32260 Isparta
*muratozturk@sdu.edu.tr

**ÖZET:** Sunulan çalışmada; elektrik, hidrojen, evsel sıcak su, ısıtma ve soğutma üreten jeotermal temelli çok fonksiyonlu enerji üretim sisteminin termodinamik analizi incelenmiştir. Tekli ya da kojenerasyon sistemlerine göre trijenerasyon sistemlerinin ve hatta çok fonksiyonlu enerji üretim sistemlerinin verimliliklerinin önemli ölçüde fazla olması bu sistemleri cazip hale getirmektedir. İncelemesi yapılan çok fonksiyonlu sistem jeotermal güç tesisi, ORC, absorbsiyonlu soğutma, PEM elektrolizörü ve evsel sıcak su üretim alt sistemlerinden oluşmaktadır. Jeotermal güç tesisinden elde edilen ısı ile ORC çevriminde elektrik üretilmekte ve bu elektrik doğrudan kullanılabildiği gibi PEM elektrolizöründe hidrojen enerjisi üretmek içinde kullanılabilir. PEM elektrolizörü için gerekli olan suyun ısıtılması ön ısıtıcısı yardımı ile jeotermal kaynaktaki atık ısıdan karşılanmaktadır. Bu çalışmada tüm sistemin ve alt sistemlerin enerji ve ekserji analizleri, ekserji yıkım oranları ile ekserji verimlilikleri yapılmıştır. Aynı zamanda çevre sıcaklığının sistem ve alt sistemlerin performanslarını nasıl etkilediğini gösteren parametrik çalışmalar da yapılmıştır. Uygulanan analizler sonucunda sistemin enerji verimliliğinin %47,04, ekserji verimliliğinin %32,15 olduğu görülmüştür. Parametrik çalışmalar da jeotermal suyun sıcaklığı ve kütle akış oranının arttıkça üretilen hidrojen ve elektrik enerjisinin arttığını göstermektedir. Aynı zamanda; kondenser sıcaklığının, türbin giriş basıncının, buharlaştırıcı sıkışma noktası sıcaklığının ve ORC türbini giriş sıcaklığının artmasının elektrik ve hidrojen üretimine negatif etkisi olduğunu göstermektedir. Çalışmada en yüksek ekserji yıkım oranı jeotermal güç tesisinde olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimler**: Termodinamik analiz, Çok fonksiyonlu sistem, Jeotermal enerji, Hidrojen.

## 1. GİRİŞ

Jeotermal enerji fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltabilecek temiz bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada enerji kaynağı olarak jeotermal enerji kullanılan çok fonksiyonlu enerji üretim sistemi tasarlanmıştır. Sistem jeotermal güç santrali, organik Rankine çevrimi, absorbsiyonlu soğutma, PEM elektrolizörü ve evsel sıcak su alt sistemlerinden oluşmakta ve ürün olarak elektrik, hidrojen, soğutma, ısıtma ve evsel sıcak su elde edilmektedir. Jeotermal enerji kullanımının hidrojen üretimi konusunda artı yanlarından birisi de hem jeotermal kaynaktan elektrik üretilebilmesi hem de ısı enerjisinin kullanılabilmesidir. Çünkü hidrojen üretiminde PEM elektrolizör kullanıldığında su ayrıştırmak için elektrik enerjisine suyun ön ısıtması için de ısı enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojen kendisi çok temiz bir enerji taşıyıcısı olmasına rağmen, üretildiği kaynak ve hidrojen üretim opsiyonları göz önüne alınarak incelenmeli ve değerlendirilmelidir. Gelecekte jeotermal enerji kaynağı kullanılarak elektroliz yoluyla hidrojen üretimi hidrojen üretim seçenekleri arasında önemli bir yer tutacaktır. Ganjehsarabi vd. [1] Aydın yakınlarındaki Dora II jeotermal güç tesisi için bir ekserji analizi uygulayıp ekserji kayıplarının ve yıkımlarının yerlerini belirtmişlerdir. Tesisin toplam enerji ve ekserji verimliliklerini sırasıyla %10,7 ve %29,6 olarak bulmuşlardır. Çalışmada sundukları sonuçlara göre jeotermal enerji kullanımının yaygınlaşması sera gazları emisyonlarını azaltmada etkili olacaktır. Çoşkun vd. [2] yedi farklı kombinasyona sahip yeni bir jeotermal enerji temelli çok fonksiyonlu enerji üretim sistemi için enerji ve ekserji analizi yapmışlardır. Sistemler ısıtma ve soğutma olmak üzere iki farklı çalışma şartı altında incelenmiştir. Tek fonksiyonlu üretim sistemi ile kıyaslandığında, sonuçlar bu sistemin soğutmada enerji verimliliğinde %3,40 ekserji verimliliğinde %1,12, ısıtma için de enerji ve ekserji verimliliğinde sırasıyla %4.25 ve %1,25'lik bir artış olduğunu ortaya koymuştur. Yılmaz ve Kanoğlu [3] jeotermal kaynaktan beslenen bir PEM elektrolizörü için enerji ve ekserji analizi uygulamışlardır. Jeotermal su ve elektroliz sıcaklığının üretilen hidrojen miktarına etkisi incelenmiştir. Sonuçlarına göre, çift akışkanlı jeotermal güç tesisinde gerçekçi çalışma şartları altında 3810 kW değerinde güç üretilebileceğini göstermiştir. Çift akışkanlı jeotermal güç tesisinin enerji ve ekserji verimlilikleri sırasıyla %11,4 ve %45,1, elektroliz sisteminin %64 ve %61,6 ve toplam sistemin %6,7 ve %23,8 olarak bulunmuştur. Yılmaz vd. [4] çift akışkanlı jeotermal güç tesisi kaynaklı hidrojen üretiminin termodinamik maliyet değerlendirmesini uygulamışlardır. Ekserjetik maliyet oluşturma aşamasında spesifik ekserji maliye yöntemi kullanılmıştır. 160 °C jeotermal kaynak ve 100 kg/s değerinde jeotermal akış için, hidrojen 0,0253 kg/s oranında üretilmektedir.

Termodinamik maliyet analiz sonuçları elektrik ve hidrojenin birim ekserjetik maliyetinin sırasıyla 0,0234 $/kWh ve 2,366 $/kg $H_2$ olduğunu göstermektedir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1.Sistem Tanıtımı

Jeotermal temelli çok fonksiyonlu sistem Şekil 1'de gösterilmiştir. Çok fonksiyonlu sistemin 5 alt sistemi bulunmaktadır: jeotermal güç tesisi, ORC, PEM elektrolizörü, absorbsiyonlu soğutma, ısıtma ve evsel sıcak su sistemi. Çok fonksiyonlu enerji üretim sisteminin çıktıları ise elektrik, hidrojen, soğutma ve sıcak sudur. Sistemin temel enerji kaynağı 1 ve 4 numaralı akışla gelen jeotermal sıcak sudur. Genleşme valflerinde basıncı azalan akışkan doymuş karışıma döner, 2 ve 5 numaralı yollardan ayrıştırıcıya girer. Ayrıştırma işleminden sonra doymuş buhar 3 ve 6 numaralı yollardan ayrıştırıcıyı terk ederken, doymuş sıvı ise 8 ve 10 numaralı yollardan pompa üzerinden çıkış yapar. 3, 6, 9 ve 11 numaralı doymuş akışkanlar 7 ve 12 numaralı akışta birleşerek buharlaştırıcıya girerler. ORC'nin buharlaştırıcısından çıkan akışkan türbine gelerek güç üretilmesini sağlar. Üretilen güç doğrudan kullanılabildiği gibi PEM elektrolizörüne gönderilerek hidrojen üretiminde de kullanılabilir. Türbinde genleşen akışkan 19 numaralı yoldan ısı değiştiricisine geçer ve buradan 20 numaralı akışla yoğunlaştırıcıya girer. Yoğunlaştırıcıdan sonra 21 numaralı akış ile pompaya gelir ve buradan daha yüksek basınca sahip 22 numaralı akış olarak ısı değiştiricisine girer. 23 numaralı akış ile ısı değiştiricisini geçerek 24 numaralı akış ile tekrar buharlaştırıcıya döner ve ORC çevrimini tamamlar. 23 numaralı akış ile buharlaştırıcıdan çıkan 13 numaralı akış ısı değiştiricisi I'de birleşerek 14 numaralı akış ile absorbsiyonlu soğutma sistemine girerler. Absorbsiyonlu soğutma sistemi başlıca jeneratör, yoğunlaştırıcı, genleşme valfi, buharlaştırıcı, absorber ve bir ısı değiştiricisinden oluşmaktadır. Soğutma işleminden sonra ısı değiştirici III'den çıkan atık ısı jeneratöre girmektedir çünkü hala faydalı ısı barındırmaktadır. Jeneratörü 15 numaralı akış terk ettikten sonra hidrojen üretiminde ön ısıtma işleminde kullanılmaktadır. Bu atık ısıdan elde edilen faydalı enerji ön ısıtmada suyu $80^0$ C'ye kadar ısıtmaktadır. PEM elektrolizörü ön ısıtmada ısıtılan su ve ORC'de üretilen elektriği kullanarak hidrojen ve oksijen üretmektedir. Son olarak ön ısıtmadan sonra 16 numaralı akış ısı değiştirici IV'e gelir ve burada evsel sıcak su elde etmede kullanıldıktan sonra 17 numaralı akış ile jeotermal kaynağa geri gönderilir. Bu çalışmada kütle, enerji ve ekserji denge denklemleri EES mühendislik yazılım programı ile çözülmüştür. Bu değerlendirmelerde yapılan bazı ön kabuller şunlardır:

- Akışlar boyunca basınç kaybının olmadığı kabul edilmiştir.
- Çevre sıcaklığı ve basıncının sabit olduğu kabul edilmiştir.
- Her bir bileşenin kararlı hal şartlarında olduğu kabul edilmiştir.
- Pompaların, kompresörlerin, ısı değiştiricilerin ve ORC türbininin adyabatik olduğu kabul edilmiştir.

### 2.2. Termodinamik Değerlendirme

#### 2.2.1. Enerji ve ekserji analizleri

Sistem bileşenlerinde meydana gelen ısı ve iş girdi çıktıları, ekserji yıkım oranları, enerji ve ekserji verimliliklerini incelemek için kütle, enerji ve ekserji denge denklemleri verilmiştir. Kararlı hal şartlarında herhangi bir kontrol hacmi için kütle denge denklemi aşağıda verildiği gibi yazılmaktadır [5]:

$$\sum \dot{m}_g = \sum \dot{m}_ç \tag{1}$$

Genel enerji denge denklemleri aşağıdaki şekildedir:

$$\dot{E}_i = \dot{m}_i(h_i - h_o) \tag{2}$$

$$\dot{Q} + \sum \dot{m}_g h_g = \dot{W} + \sum \dot{m}_ç h_ç \tag{3}$$

Genel ekserji balans denklemi şu şekildedir:

$$\sum \dot{E}x^Q + \sum \dot{m}_g\, ex_g = \dot{E}x^W + \sum \dot{m}_ç\, ex_ç + \dot{E}x_Y \tag{4}$$

Isı ve iş tarafından transfer edilen net ekserji ve spesifik akış ekserjisi ise şu şekildedir:

$$\dot{E}x^Q = \left(1 - \frac{T_o}{T}\right)\dot{Q} \tag{5}$$

$$\dot{E}x^W = \dot{W} \tag{6}$$

$$ex = (h - h_o) - T_o(s - s_o) \tag{7}$$

Toplam ekserji oranı şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\dot{E}x = \dot{m}(ex) \quad (8)$$

**2.2.2. Enerji verimliliği**

Herhangi bir prosesin verimliliği toplam faydalı ürünlerin toplam girdiye oranıyla bulunmaktadır. Bu tanıma göre, her bir alt sistemin enerji verimlilik denklemleri aşağıda verildiği gibi yazılabilir.

$$\eta_{JGT} = \frac{\dot{W}_T}{\dot{E}n_{JGT-g}} \quad (9)$$

$$\eta_{\mathrm{ORC}} = \frac{\dot{\mathrm{W}}_T}{\dot{\mathrm{E}}n_{\mathrm{ORC-g}}} \quad (10)$$

$$\eta_{\mathrm{AS}} = \frac{\dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{soğutma}}+\dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{ısıtma}}}{\dot{\mathrm{E}}n_{\mathrm{AS-g}}} \quad (11)$$

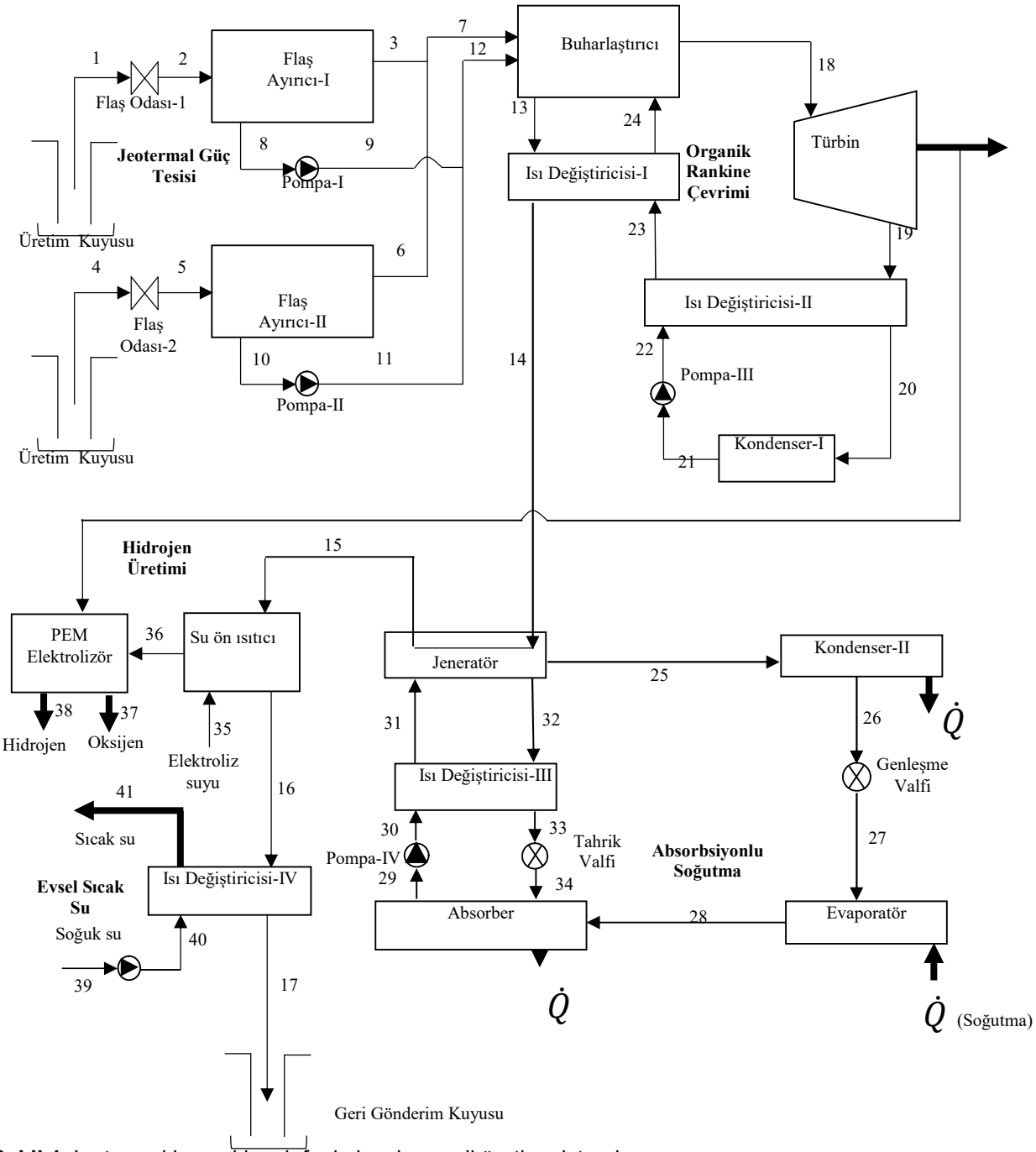
$$\eta_{PEM-Elek} = \frac{\dot{m}_{H_2} HHV_{H_2}}{\dot{W}_{PEM-elek}+\dot{Q}_{saf-}+\dot{Q}_{PEM-elek}} \quad (12)$$

$$\eta_{\mathrm{ESS}} = \frac{\dot{\mathrm{E}}n_{\mathrm{ç}}}{\dot{\mathrm{E}}n_{\mathrm{g}}} \quad (13)$$

$$\eta_{\mathrm{sistem}} = \frac{\dot{\mathrm{W}}_{\mathrm{T}}+\dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{soğutma}}+\dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{ısıtma}}+\dot{m}_{40}(h_{w,41}-h_{w,40})}{\dot{\mathrm{E}}n_{JGT-g}} \quad (14)$$

Enerjetik performans katsayısı ($COP_{en}$) tek etkili absorbsiyonlu soğutma sisteminin performans ölçütüdür [6].

$$COP_{en} = \frac{\dot{Q}_{Ev}}{\dot{Q}_{Jen}+\dot{W}_{P-IV}} \quad (15)$$




**Şekil 1** Jeotermal kaynaklı çok fonksiyonlu enerji üretim sistemi şeması.

### 2.2.3. Ekserji verimliliği

Ekserji verimliliği sistemin verimli kullanılması ve sistemdeki performans kayıplarını düzeltmek için kullanılan çok önemli bir analizdir. Çalışmada tasarımı verilen jeotermal temelli çok fonksiyonlu enerji üretim sisteminin ve alt sistemlerin ekserji verimlilikleri şu şekildedir:

$$\psi_{JGT} = \frac{\dot{W}_T}{\dot{E}x_{JGT-g}} \tag{16}$$

$$\psi_{\mathrm{ORC}} = \frac{\dot{W}_T}{\dot{E}x_{\mathrm{ORC-g}}} \tag{17}$$

$$\psi_{\mathrm{AS}} = \frac{\dot{E}x_{\mathrm{soğutma}} + \dot{E}x_{\mathrm{ısıtma}}}{\dot{E}x_{\mathrm{AS-g}}} \tag{18}$$

$$\psi_{PEM-Elek} = \frac{\dot{m}_{H_2} ex_{H_2}}{\dot{W}_{PEM-elek} + \dot{E}x^{Q}_{saf-su} + \dot{E}x^{Q}_{PEM-elek}} \quad (19)$$

$$\psi_{\mathrm{ESS}} = \frac{\dot{E}x_{\mathrm{ç}}}{\dot{E}x_{\mathrm{g}}} \quad (20)$$

$$\psi_{\mathrm{sistem}} = \frac{\dot{W}_{\mathrm{T}} + \dot{E}x_{\mathrm{soğutma}} + \dot{E}x_{\mathrm{ısıtma}} + \dot{m}_{40}(ex_{w,41} - e_{\ w,40})}{\dot{E}n_{JGT-g}} \quad (21)$$

Tek etkili absorbsiyonlu soğutma sisteminin ekserjetik performans katsayısı aşağıdaki gibi yazılır [7].

$$COP_{ex} = \frac{\dot{E}x^{\mathrm{Q}}_{\mathrm{Ab}}}{\dot{E}x^{\mathrm{Q}}_{\mathrm{Jen}} + W_{P-IV}} \quad (22)$$

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada jeotermal enerjiyi kaynak olarak kullanan çok fonksiyonlu enerji üretim sisteminin termodinamik analizi incelenmiştir. Tüm alt sistemlerin ve ana sistemin enerji verimlilikleri, ekserji verimlilikleri ve ekserji yıkım oranları hesaplanmıştır. Ayrıca çok fonksiyonlu enerji üretim sisteminin farklı şartlar ve değişkenler altında nasıl çalıştığını görmek için performans değerlendirmeleri yapılmış ve sonuçları tablo ve şekillerle sunulmuştur. Bu performans değerleri ve değişkenler herhangi bir sistem tasarımında çok önemli bir rol oynamaktadır. Çok fonksiyonlu enerji üretim sisteminin iki önemli çıktısı elektrik ve hidrojen olduğu için, elektrik güç üretimi ve hidrojen üretimini etkileyen referans sıcaklık, jeotermal su giriş basıncı, jeotermal su kütle akış oranı, jeotermal su sıcaklığı, elektrolizör sıcaklığı, ORC türbin giriş basıncı, buharlaştırıcı sıkışma noktası sıcaklığı, kondenser sıcaklığı ve türbinin giriş ve çıkış sıcaklığı gibi değişkenler incelenmiştir. Basınç, sıcaklık, kütle akış oranı, spesifik entalpi, spesifik entropi gibi termodinamik özellikler ve veriler Tablo 1'de verilmiştir. Bu veriler ve özellikler EES (Engineering Equaton Solver) adlı yazılım programı ile analiz edilmiştir [8]. Çok fonksiyonlu sistemin tersinmezliklerinin tespit edilmesi için, sistemdeki tüm cihazlar için ekserji yıkım miktarları (kW) hesaplanmıştır. Ekserji yıkım miktarları, ekserji yıkım oranları (%), ekserji verimliliği (%) ve ısı veya güç transfer oranları (kW) ile birlikte Tablo 2'de verilmiştir. En yüksek ekserji yıkımı buharlaştırıcıda (1590 kW), daha sonra flaş odası I ve II'de (218,9 kW ve 216,04 kW) gerçekleşmiştir. Alt sistemlerin ve ana sistemin enerji ve ekserji verimlilikleri Tablo 3'de verilmiştir.

Enerji analizi kayıpların yerini ve büyüklüğünü tespit etmede yetersiz olduğundan, sistemde meydana gelen kayıpların yerini ve büyüklüğünü tespit etmek için ekserji analizi uygulanmıştır. Tablo 3'den görüldüğü üzere en düşük ekserji verimliliği jeotermal güç tesisinde (% 14,61), en yüksek ekserji verimliliği ise hidrojen üretim biriminde (% 58,19) gerçekleşmiştir. Enerji verimlilikleri kıyaslandığında ise en düşük enerji verimliliği ORC sisteminde (% 36,8), en yüksek enerji verimliliği hidrojen üretiminde (% 62,87) gerçekleşmiştir. Referans sıcaklıktaki, jeotermal su giriş basıncındaki, jeotermal kütle akış hızındaki, jeotermal su sıcaklığındaki, elektrolizör sıcaklığındaki, ORC türbin giriş basıncındaki, buharlaştırıcı sıkışma noktası sıcaklığındaki, ORC türbin giriş ve çıkış sıcaklığı ve yoğuşturucu sıcaklığındaki değişimin elektrik ve hidrojen üretimine, ekserji yıkım oranına ayrıca ekserji verimliliğine etkisini görmek için parametrik çalışmalar da yapılmıştır. Referans çevre değişkenleri ekserji verimliliğini etkileyen önemli parametrelerdir. Çünkü referans çevre çok fonksiyonlu sistemin tersinmezliklerin belirlenmesi için gereklidir. Şekil 2'de ana sistemin ve alt sistemlerin ekserji verimliliğinin sıcaklıkla nasıl değiştiği verilmiştir. Sıcaklık 0 °C'den 35 °C'ye çıktıkça absorbsiyonlu soğutma sistemi dışındaki tüm sistemlerin ekserji verimliliği artmaktadır. Absorbsiyonlu soğutma sisteminin ekserji verimliliği artan sıcaklıkla birlikte %21.12'den %12.18'e azalmaktadır. Çünkü sistemin soğutma yükü artmaktadır. Diğer tüm sistemlerin ekserji verimlilliklerinin artmasının nedeni çevre sıcaklığının jeotermal su sıcaklığına yaklaşmasıdır. Bir sistemin verimliliğinin ne kadar iyi olduğunu görmek ve sistemin verimliliğini artırmak için ekserji yıkım miktarları bilinmelidir. Ana sistemin ve alt sistemlerin ekserji yıkım miktarları Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3'den görüldüğü üzere alt sistemler arasında en yüksek ekserji yıkım miktarı jeotermal güç tesisinde (5167 kW), en düşük ekserji yıkım miktarı ise absorpsiyonlu soğutma sisteminde (496,5 kW) gözlenmektedir. Absorbsiyonlu soğutma sistemlerinin daha detaylı analizi için performans katsayısı (COP) çok faydalı bir ölçümdür. Şekil 4'den görüldüğü üzere absorbsiyonlu soğutma sisteminin enerjetik performans katsayısı referans sıcaklık artmasına rağmen değişmemektedir. Bunun nedeni enerji verimliliğinin referans sıcaklıktan bağımsız olmasıdır. Şekil 4'de absorbsiyonlu soğutma sisteminin ekserjetik performans katsayısının sıcaklıkla birlikte arttığı da görülmektedir. Bunun nedeni de referans sıcaklığın artmasıyla birlikte evaporatör ve çevre arasındaki sıcaklık farkı artmakta bu da soğutma amacıyla kullanılacak faydalı enerji miktarını artırmaktadır.

**Tablo 1** Jeotermal güç temelli entegre sistemin termodinamik özellikleri.

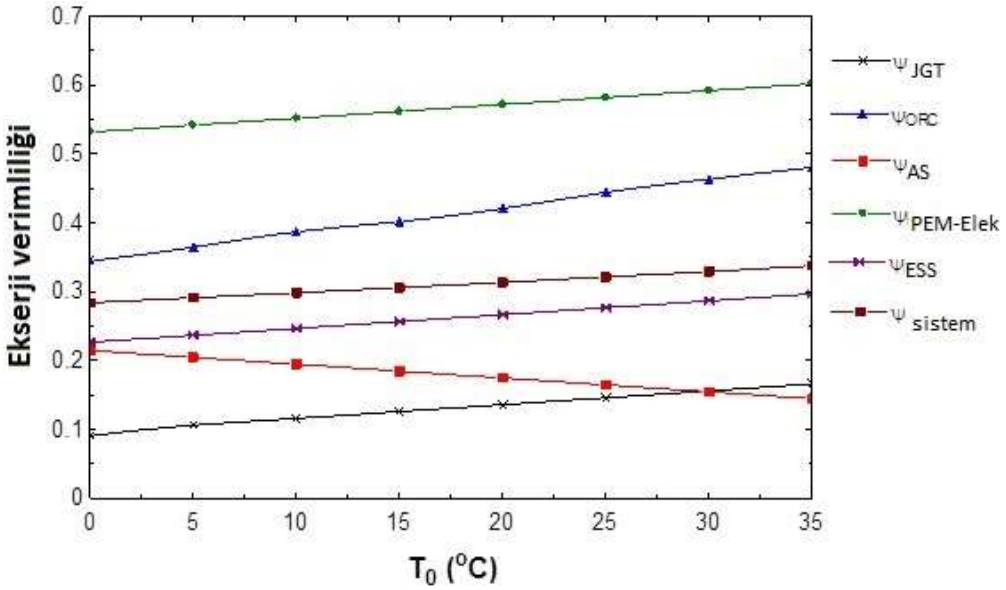
| Akış No | Akışkan | Basınç $P\ (kPa)$ | Sıcaklık $T\ (°C)$ | Kütle akış oranı $\dot{m}\ (kg/s)$ | Entalpi $h\ (kJ/kg)$ | Entropi $s\ (kJ/kg°C)$ | $x$ LiBr% | Enerji oranı $\dot{E}\ (kW)$ | Ekserji oranı $\dot{E}x\ (kW)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | G.W. | 570 | 156,8 | 79,11 | 682,5 | 1,959 | - | 45696 | 8144 |
| 2 | G.W.+S. | 391 | 142,8 | 79,11 | 682,2 | 1,963 | - | 45678 | 8033 |
| 3 | S. | 391 | 142,8 | 3,36 | 2737 | 6,904 | - | 8846 | 2297 |
| 4 | G.W. | 687 | 164,2 | 23,42 | 793 | 2,211 | - | 16117 | 3238 |
| 5 | G.W.+S. | 391 | 142,8 | 23,42 | 792,7 | 2,228 | - | 16109 | 3111 |
| 6 | S. | 391 | 142,8 | 2,11 | 2737 | 6,904 | - | 5555 | 1442 |
| 7 | S. | 377 | 141,5 | 5,47 | 2736 | 6,916 | - | 14391 | 3710 |
| 8 | G.W. | 391 | 142,8 | 75,75 | 601,3 | 1,768 | - | 37605 | 5955 |
| 9 | G.W. | 772 | 142,9 | 75,75 | 602 | 1,769 | - | 37656 | 5992 |
| 10 | G.W. | 391 | 142,8 | 21,31 | 601,3 | 1,768 | - | 10579 | 1675 |
| 11 | G.W. | 728 | 142,9 | 21,31 | 601,9 | 1,769 | - | 10593 | 1685 |
| 12 | G.W. | 550 | 142,6 | 97,06 | 600,5 | 1,766 | - | 48111 | 7621 |
| 13 | G.W. | 300 | 102 | 102,5 | 427,6 | 1,329 | - | 33097 | 3679 |
| 14 | G.W. | 280 | 81,39 | 102,5 | 340,9 | 1,092 | - | 24207 | 2054 |
| 15 | G.W. | 260 | 79,07 | 102,5 | 331,2 | 1,064 | - | 23207 | 1896 |
| 16 | G.W. | 250 | 78,81 | 102,5 | 330,1 | 1,061 | - | 23095 | 1878 |
| 17 | G.W. | 240 | 52,3 | 102,5 | 219,2 | 0,7333 | - | 11720 | 519,6 |
| 18 | İzobütan | 1400 | 121,4 | 88,09 | 753,7 | 2,616 | - | 14549 | 11852 |
| 19 | Izobütan | 300 | 75,2 | 88,09 | 684,3 | 2,628 | - | 8432 | 5426 |
| 20 | Izobütan | 295 | 53,4 | 88,09 | 642,8 | 2,507 | - | 4777 | 4941 |
| 21 | Izobütan | 295 | 29,6 | 88,09 | 272,4 | 1,25 | - | 4885 | 5341 |
| 22 | Izobütan | 1400 | 30,1 | 88,09 | 273,7 | 1,254 | - | 4051 | 5344 |
| 23 | Izobütan | 1400 | 47,9 | 88,09 | 319 | 1,397 | - | 4915 | 5569 |
| 24 | Izobütan | 1400 | 84,4 | 88,09 | 419,9 | 1,689 | - | 5026 | 6789 |
| 25 | W. | 5,616 | 85 | 0,321 | 2659 | 8,637 | - | 819,9 | 28,43 |
| 26 | W. | 5,616 | 35 | 0,321 | 146,6 | 0,5051 | - | 13,42 | 1,877 |
| 27 | W. | 1,069 | 6 | 0,321 | 139,6 | 0,5011 | - | 11,16 | 1,682 |
| 28 | W. | 1,069 | 6 | 0,321 | 2512 | 8,999 | - | 772,7 | 53,52 |
| 29 | W./LiBr | 1,069 | 35 | 2,89 | 88,74 | 0,2067 | 0.5615 | 109,7 | 84,29 |
| 30 | W./LiBr | 5,616 | 38 | 2,89 | 94,7 | 0,2261 | 0.5615 | 126,9 | 84,89 |
| 31 | W./LiBr | 5,616 | 63 | 2,89 | 145,1 | 0,382 | 0.5615 | 272,5 | 96,07 |
| 32 | W./LiBr | 5,616 | 85 | 2,568 | 220,4 | 0,4597 | 0.631 | 435,4 | 219,2 |
| 33 | W./LiBr | 5,616 | 50 | 2,568 | 156,4 | 0,2714 | 0.631 | 271,1 | 199 |
| 34 | W./LiBr | 1,069 | 45 | 2,568 | 147,4 | 0,2432 | 0.631 | 248 | 197,5 |
| 35 | W. | 101,3 | 25 | 0,4883 | 104,8 | 0,3669 | - | 0 | 0 |
| 36 | W. | 101,3 | 80 | 0,4883 | 335 | 1,075 | - | 112,4 | 9,246 |
| 37 | $O_2$ | 101,3 | 80 | 0,4337 | 50,5 | 0,1556 | - | 22,03 | 107,1 |
| 38 | $H_2$ | 101,3 | 80 | 0,05461 | 4723 | 55,81 | - | 43,19 | 6373 |
| 39 | W. | 101,3 | 35 | 91 | 146,7 | 0,5049 | - | 3807 | 62,44 |
| 40 | W. | 500 | 35,1 | 91 | 147,5 | 0,5061 | - | 3877 | 100,1 |
| 41 | W. | 470 | 65 | 91 | 272,4 | 0,8933 | - | 15252 | 971,6 |

**Tablo 2** Jeotermal güç temelli entegre sistemin termodinamik değerlendirmeleri.

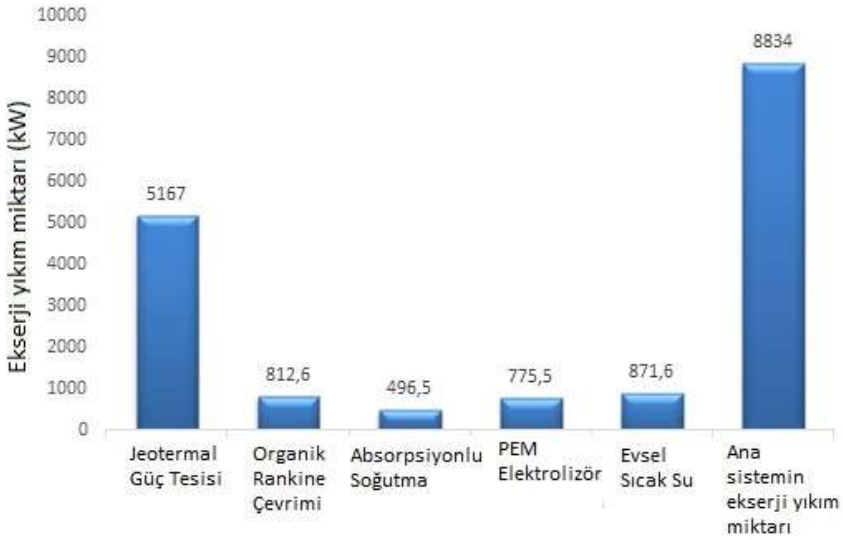
| Sistem cihazı | Ekserji yıkım miktarı (kW) | Ekserji yıkım oranı (%) | Ekserji verimliliği (%) | Güç veya ısı transfer miktarı (kW) |
|---|---|---|---|---|
| Flaş odası-I | 710,8 | 11,7 | 98,64 | 2018,18 |
| Flaş odası-II | 727,7 | 11,9 | 96,06 | 2308,06 |
| Flaş ayırıcı-I | 218,9 | 3,59 | 97,35 | 727,7 |
| Flaş ayırıcı-II | 216,04 | 3,54 | 99,78 | 724,71 |
| Buharlaştırıcı | 1590 | 26,1 | 66,16 | 14405 |
| Türbin | 673 | 11 | 80,62 | 3695 |
| HEX-I | 405,4 | 6,65 | 75,06 | 8890 |
| HEX-II | 260,1 | 4,27 | 46,38 | 3991 |
| Kondenser-I | 150,7 | 2,47 | 62,61 | 1622 |
| Jeneratör | 151,5 | 2,49 | 95,86 | 1900 |
| Soğurucu | 131 | 2,15 | 21,42 | 1928,3 |
| PEM elektrolizör | 239,39 | 3,93 | 41,65 | 1016,3 |
| Evsel su ısıtıcısı | 486,4 | 7,98 | 35,41 | 11375 |

**Tablo 3** Alt sistemler ve ana sistemin enerji ve ekserji verimliliği.

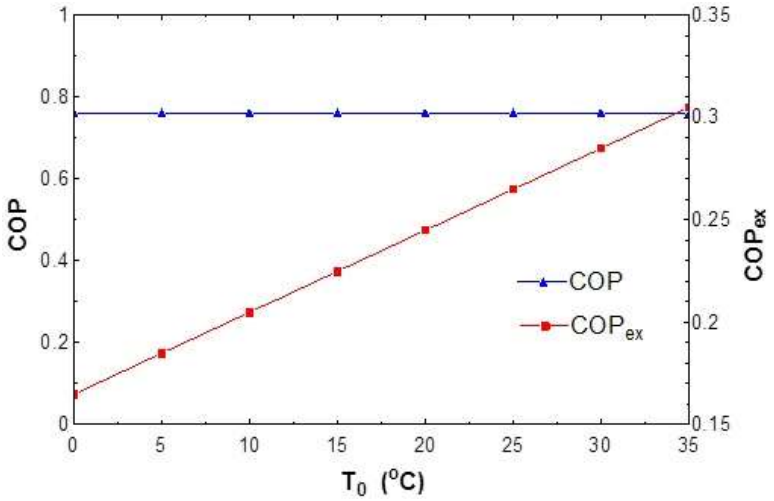
| Alt-sistem | Enerji verimliliği | Ekserji verimliliği |
|---|---|---|
| Jeotermal güç tesisi | 0,474 | 0,1461 |
| Organik Rankine çevrimi | 0,368 | 0,4442 |
| Absorbsiyonlu soğutma | 0,533 | 0,1648 |
| Hidrojen üretimi | 0,6287 | 0,5819 |
| Evsel sıcak su | 0,5075 | 0,2768 |
| Ana sistem | 0,4704 | 0,3215 |



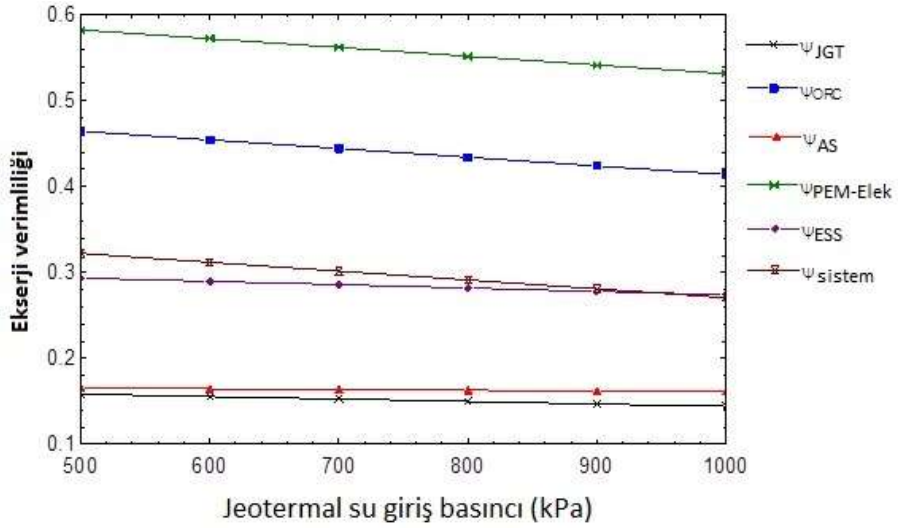

**Şekil 2** Referans çevre sıcaklığına göre ana ve alt sistemlerin ekserji verimliliğindeki değişim.



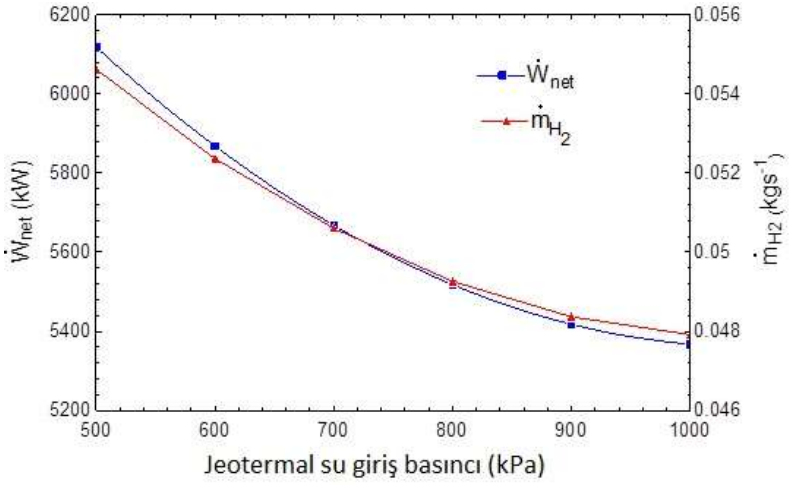

**Şekil 3** Alt sistemler ve ana sistemin ekserji yıkım miktarları.




**Şekil 4** Referans çevre sıcaklığına göre absorbsiyonlu soğutma sisteminin COP ve $COP_{ex}$ değerlerindeki değişim.



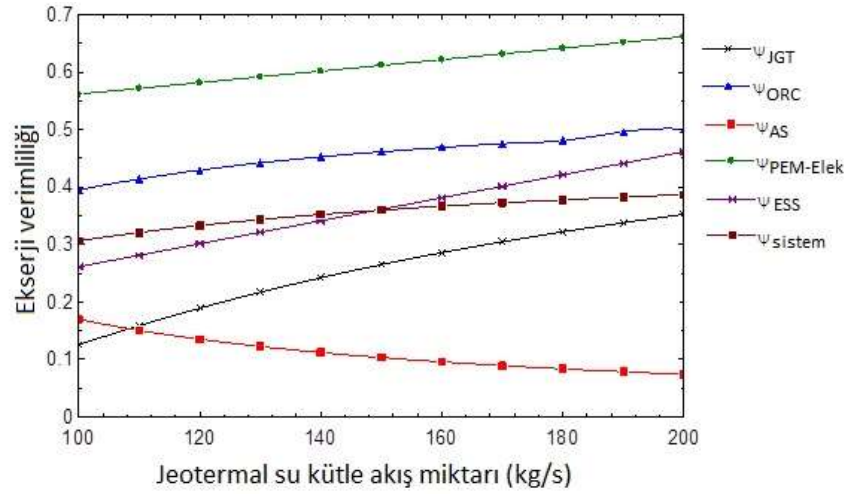

**Şekil 5** Jeotermal su giriş basıncına göre sistemlerin ekserji verimliliği.



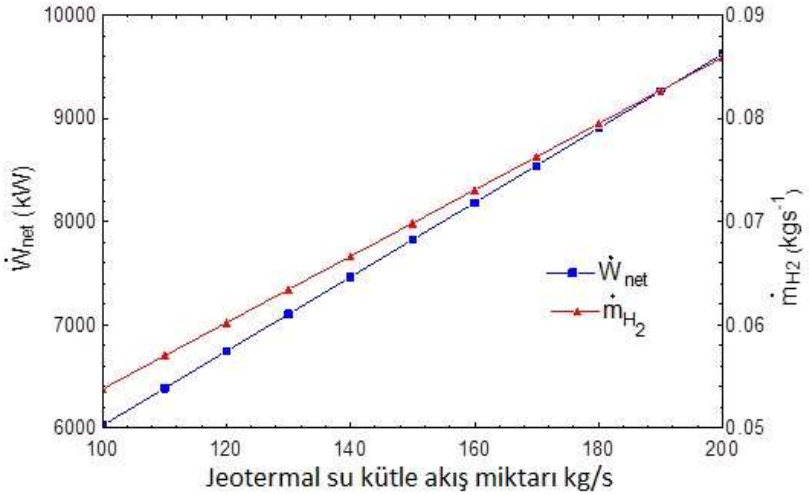

**Şekil 6** Jeotermal su giriş basıncına göre üretilen elektrik ve hidrojen miktarındaki değişim.

Jeotermal su giriş basıncı flaş ayırıcı kullanılan jeotermal tesislerde önemli bir etkendir. Çünkü flaş yöntemi ile üretilen toplam buhar miktarı flaş odalarından çıkan jeotermal su basıncına doğrudan bağlıdır. Ana sistemin ve alt sistemlerin ekserji verimliliğinin jeotermal su giriş basıncına göre değişimi Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5'den görüldüğü üzere, jeotermal su giriş basıncı 500 kPa'dan 1000 kPa'a kadar arttıkça, tüm alt sistemlerin ve ana sistemin ekserji verimliliği azalmaktadır. ORC türbininden üretilen elektriğin bir kısmı hidrojen üretilmesi için PEM elektrolizörüne gönderilmektedir bu yüzden üretilen elektrik ve hidrojen arasında doğru bir orantı bulunmaktadır. Şekil 6'dan görüldüğü üzere, artan jeotermal su giriş basıncına bağlı olarak, üretilen hidrojen ve elektrik miktarı azalmaktadır. Üretilen elektriğin azalması ile PEM elektrolizörüne gönderilen elektrik miktarı da azalmakta bu da hidrojen üretimini azaltmaktadır.

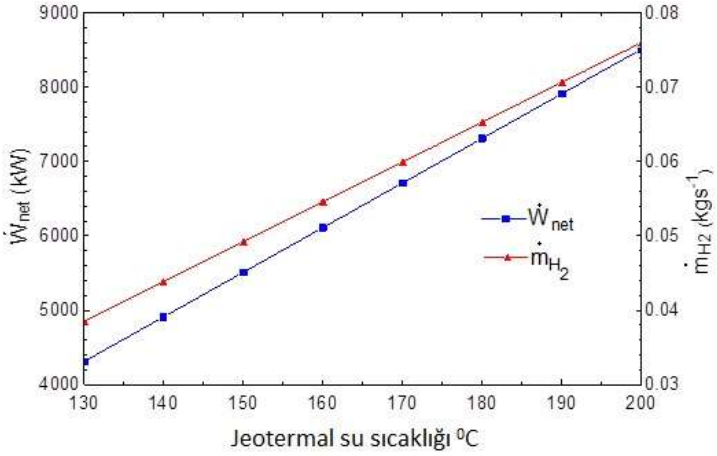
Bir diğer parametrik çalışma ana ve alt sistemlerin ekserji verimliliğinin jeotermal su kütle akış miktarına bağlı olarak nasıl değiştiğini görmek için yapılmıştır. Şekil 7 jeotermal su kütle akış miktarının 100 kg/s'den 200 kg/s'e artınca, absorbsiyonlu soğutma sistemi hariç tüm diğer sistemlerin ekserji verimliliğini arttığını göstermektedir. Organik Rankine çevrimi, PEM elektrolizör sistemi, evsel sıcak su ve tüm sistemin ekserji verimliliğinin artmasının nedeni daha fazla kütle akış miktarı jeotermal güç tesisinin verimliliğini artırmakta bu da absorbsiyonlu soğutma dışında diğer sistemlerin verimliliğini artırmaktadır. Şekil 8'den görüldüğü üzere, artan jeotermal su kütle akış miktarı elektrik ve hidrojen üretimini artırmaktadır. Bu sonucun sebebi jeotermal suyun sıcaklık ve basıncı sabit iken kütle akış miktarının artması ORC türbininden geçen buhar miktarını da artırmaktadır. Böylece ORC türbininde üretilen elektrik artmakta bundan dolayı da hidrojen üretim miktarı artmaktadır. Jeotermal su kütle akış miktarı 100 kg/s'den 200 kg/s'e çıkarıldıkça, elektrik üretim miktarı 6 MW'dan 10 MW'a, hidrojen üretim miktarı da 0,054 kg/s'den 0,086 kg/s'e artmaktadır.



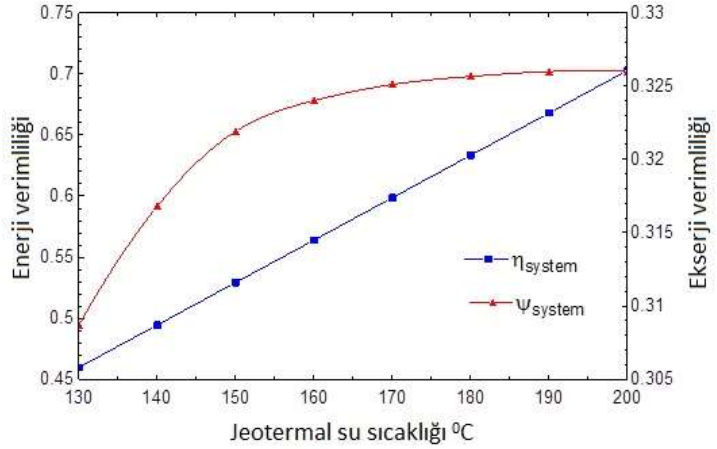

**Şekil 7** Jeotermal su kütle akış miktarına göre sistemlerin ekserji verimliliği.



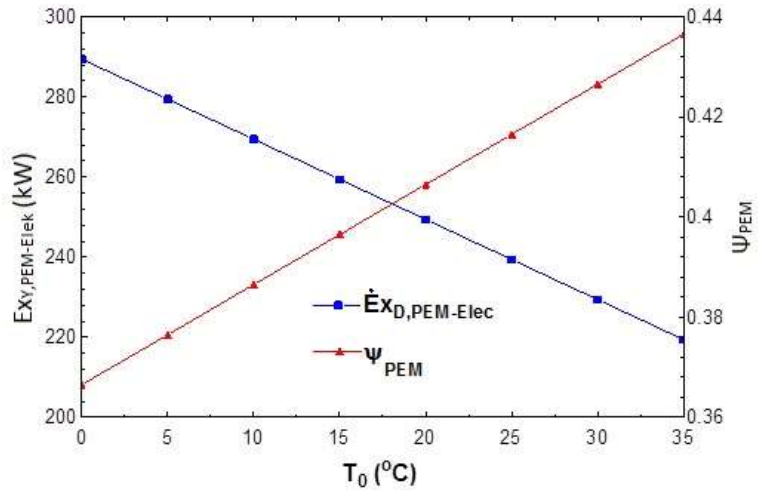

**Şekil 8** Jeotermal su kütle akış miktarına bağlı olarak üretilen elektrik ve hidrojen miktarındaki değişim.




**Şekil 9** Jeotermal su sıcaklığına bağlı olarak üretilen elektrik ve hidrojen miktarındaki değişim.




**Şekil 10** Jeotermal su sıcaklığına bağlı olarak sistemlerin enerji ve ekserji verimlilikleri.




**Şekil 11** Referans çevre sıcaklığına bağlı olarak PEM elektrolizöründe meydana gelen ekserji yıkım miktarları ve elektrolizörün ekserji verimliliği.

Jeotermal kaynaklı çok fonksiyonlu enerji üretim sisteminin verimliliğini etkileyen bir diğer parametre de jeotermal suyun sıcaklığıdır. Şekil 9'da belirtildiği gibi, jeotermal su sıcaklığı 130 °C'den 200 °C'ye çıktıkça, elektrik üretimi 4124 kW'dan 8191 kW'a, buna bağlı olarak hidrojen üretimi de 0,0384 kg/s'den 0,0712 kg/s'e artmaktadır. Bu artışların sebebi jeotermal suyun sıcaklığın artışıyla birlikte 1 ve 4 noktalarında daha fazla

faydalı enerji elde edilmesidir. Buradan yola çıkarak jeotermal su sıcaklığının artması tüm sistemin enerji ve ekserji verimliliğini olumlu yönde etkilemektedir. Şekil 10 jeotermal su sıcaklığının artışına bağlı olarak enerji ve ekserji verimliliğinde meydana gelen değişimleri göstermektedir. Jeotermal su sıcaklığı 130 °C'den 200 °C'ye çıktıkça, enerji ve ekserji verimlilikleri sırasıyla %46,12'den %65,81'e ve %30,52'den %32,53'e yükselmiştir. Bu sonuçlar bize sadece enerji verimliliğine bakmanın yanıltıcı olacağını göstermiştir. Çünkü ekserji verimliliği daha gerçekçi resimler sunmaktadır. Bu çalışmada ele alınan çok fonksiyonlu enerji üretim sisteminin önemli çıktılarından biri hidrojen olduğu için, PEM elektrolizörünün referans çevre sıcaklığına göre verimliliği incelenmiştir. Şekil 11'de belirtildiği üzere referans çevre sıcaklığı 0 °C'den 35 °C'ye arttıkça, PEM elektrolizörün ekserji yıkım oranı azalmakta ekserji verimliliği artmaktadır.

## 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada önerilen sistemin konvansiyonel tek amaçlı sistemlere göre daha verimli olması ile birlikte, oldukça temiz olan elektrik ve hidrojen gibi enerji taşıyıcıları üretmek amaçlanmış ve kalan faydalı enerji ile evsel sıcak su, ısıtma ve soğutma sağlanmıştır. Jeotermal kaynaklı çok fonksiyonlu enerji üretim sisteminin detaylı termodinamik analizi yapılmış ve sistem çalışmasını etkileyen parametreler de irdelenmiştir. Termodinamik değerlendirme verileri EES adlı yazılım ile analiz edilmiştir. Ekserji analiz sonucu en yüksek ekserji yıkımının jeotermal güç tesisinde gerçekleştiğini, yani bu alt sistemde yapılacak iyileştirmenin sistemin verimliliğini artıracağını göstermektedir. Aynı zamanda yapılan parametrik çalışmalar sistemin referans çevre sıcaklığından ve jeotermal suyun fiziksel özelliklerinden gibi etmenlerden etkilendiğini göstermektedir.

## SEMBOLLER

| | |
|---|---|
| AS | absorbsiyonlu soğutma |
| $COP_{en}$ | enerjetik performans katsayısı |
| ESS | evsel sıcak su sistemi |
| $ex$ | spesifik ekserji akışı (kW) |
| $\dot{E}x^{Q}$ | ısı ile transfer edilen ekserji (kW) |
| $\dot{E}x^{W}$ | iş ile transfer edilen ekserji (kW) |
| $\dot{E}x_{Y}$ | ekserji yıkımı (kW) |
| h | entalpi (kJ/kg) |
| JGT | jeotermal güç tesisi |
| $\dot{m}$ | kütle akış hızı (kg/s) |
| ORC | Organik Rankine çevrimi |
| PEM | Proton değişimli membran |
| s | entropi (kJ/kgK) |
| T | sıcaklık (°C veya K) |
| $\dot{W}_{T}$ | türbin tarafından yapılan iş (kW) |

**Yunan Harfleri**

| | |
|---|---|
| $\eta$ | enerji verimliliği |
| $\psi$ | ekserji verimliliği |

**Alt indis**

| | |
|---|---|
| g | giren akış |
| ç | çıkan akış |

## 5. KAYNAKLAR

[1] Ganjehsarabi, H., Gungor, A., Dincer, I. Exergetic performance analysis of Dora II geothermal power plant in Turkey, Energy 46 (2012) 101-108

[2] Coskun, A., Bolatturk, A., Kanoglu, M. Thermodynamic and economic analysis and optimization of power cycles for a medium temperature geothermal resource. Energy Conversion and Management 78 (2014) 39–49

[3] Yılmaz, C., Kanoglu, M. Thermodynamic evaluation of geothermal energy powered hydrogen production by PEM water electrolysis. Energy 69 (2014) 592-602

[4] Yılmaz, C., Kanoglu, M., Abusoglu, A. Thermoeconomic cost evaluation of hydrogen production driven by binary geothermal power plant. Geothermics 57 (2015) 18–25.

[5] Dincer, İ., Rosen, M. A. "Exergy; Energy, Environment and Sustainable Development", Elsevier, 2013.

[6] Ozturk, M., Dincer, İ. “Thermodynamic Analysis of a Solar-Based Multi-generation System with Hydrogen Production”, Applied Thermal Engineering, 51 (2013) 1235-1244.

[7] Ozturk, M., Dincer, İ. "Thermodynamic Assessment of an Integrated Solar Power Tower and Coal Gasification System for Multi-generation Purposes", Energy Conversion and Management, 76 (2013) 1061-1072.

[8] Klein, S.A., Engineering equation solver. Academic Professional, www.fchart.com/ees/ees.shtml.

# KÖMÜR GAZLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ

*Yunus Emre Yüksel[1,*], Murat Öztürk[2]*
[1]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği
03200 Afyonkarahisar
[2]Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği
muratozturk@sdu.edu.tr

**ÖZET:** Sunulan bu çalışmada, kömürün gazlaştırılarak hidrojen üretiminin iki yönteminin; i-) karbon ayrıştırmasız; ve ii-) karbon ayrıştırmalı, yaşam döngüsü analizi (YDA) sunulmuştur. Çevresel bilinçlenme arttığı için farklı ürünlerin ve proseslerin çevreyi nasıl etkilediklerinin incelenmesi önem taşımaktadır. YDA ürünün veya prosesin yaşam döngüsü boyunca kullanımını içeren tüm sistem ile ilişkili olan emisyonların çevresel etkilerini değerlendirir. Kömür gazlaştırma teknolojisi ile hidrojen üretim yöntemlerinin yerel/bölge hava etkileri, küresel ısınma/küresel iklim değişikliği etkileri, su kaynaklarına etkileri, katı atıklar, saha kullanımı, su kullanımı, enerji kullanımı ve malzeme kullanımına olan etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

**Anahtar Kelimler**: Yaşam döngüsü analizi (YDA), Çevresel etkiler, Kömür gazlaştırma, Hidrojen.

## 1. GİRİŞ

Hidrojen geleceğin enerji taşıyıcısı olarak gördüğü için, hidrojen enerjisinin ekonomisi ile ilgili gerçek maliyet ve kazanımların olumlu çevresel etkilerinde farkında olunmalıdır. Yaşam döngüsü analizi ile etki ve dışsal maliyeti derinlemesine ele almak, enerji ile uğraşan karar vericilerin karşılaştığı bazı çok önemli soruları cevaplamada yardım edebilir. Hidrojen hem fosil, hem de yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedir. Fosil kaynak seçenekleri buhar metan reformasyonu, termal parçalama, kısmi oksidasyon, kömürün gazlaştırılması ve mevcut şebeke elektrik kullanımı ile elektrolizdir. Yenilenebilir hidrojen üretim alternatifleri biyokütlenin gazlaştırılması, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen elektrik (rüzgar, güneş fotovoltaik (PV), güneş termal, jeotermal, hidroelektrik, okyanus sistemleri) ile elektroliz, fotokimyasal, fotoelektrokimyasal, termokimyasal (güneş termalden ve nükleer kaynaklardan), biyolojik ve termal ayrıştırmadır [1].

Yukarıda belirtildiği gibi, hidrojen farklı kaynaklar kullanılarak çeşitli metotlar sayesinde üretilebilmektedir [2]. Üretim süreci, farklı sonuçlar içerebilmekte ve farklı etkilerle sonuçlanabilmektedir. Problemin doğası bir karar vericinin üzerinde yoğun araştırmalar yaparak çözmesi gerekeceği karmaşık bir durum yaratmaktadır. Çeşitli etkenlerden kaynaklanan ana problemler aşağıda ki gibi verilebilir;

· Düşünülmesi gereken çeşitli üretim yöntemlerinin karmaşıklığı,
· Hidrojenin enerji ve/veya yakıt olarak kullanılmasının yaygınlaşmaması gerçeği (ve bu yüzden kaynaklanan tecrübesizlik),
· Farklı arka planlara ve ilgi alanlarına sahip karar vericilerin birbiri ile çelişen bakış açıları,
· İnsanların enerji çevrim teknolojilerinin değişmesine karşı gösterdikleri direnç.

Yukarıda bahsedilen etkenlerin sonucunda, bir karar verici için hidrojen üretiminin farklı seçeneklerini değerlendirecek etkili ve nesnel bir yol sunulmamıştır. Teknoloji ilerledikçe ve hidrojen ekonomisine geçiş başladıkça, karar vericiler bu zor konuda kendilerine yardımcı olacak bir uygulamaya ihtiyaç duyacaklardır. Eğer hiçbir uygulama olmazsa, kararlarını klasik enerji sektöründeki bilgi ve deneyimlerine, ayrıca sezgilerine dayanarak yapmak zorunda kalacaklardır. Olaya bu şekilde bakmak kesinlikle en iyi yaklaşım olmayacaktır. Çünkü klasik enerji sistemleri ile hidrojen üretim ve kullanım sistemleri farklılık göstermektedir. Buna ek olarak, eğer karar vermeyi sağlayacak iyi tanımlanmış bir yapı olmazsa, geleneklerin kırılması zorluklarla doludur ve kararı yanlış yönde etkileyebilir. Bunlara ek olarak, karar vericilerin zıt duruşları, çakışan ilgi ve bakış açıları bir uzlaşmanın sağlanmasını daha zor kılmaktadır.

Özet olarak eğer karar vericilere onları daha fazla bilgilendirecek nesnel kararlar vermesini sağlayacak araçlar sağlanmazsa, hidrojen üretim proseslerine özgü karmaşıklıklar, hidrojen enerjisine farklı bakış açıları en iyi kararları almayı zorlaştıracaktır. Sunulan bu çalışmada yaygın olarak kullanılan kömür gazlaştırma yöntemleri ile hidrojen üretiminin yaşam döngüsü analizi ve sonuçları birlikte sunulmuştur.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ

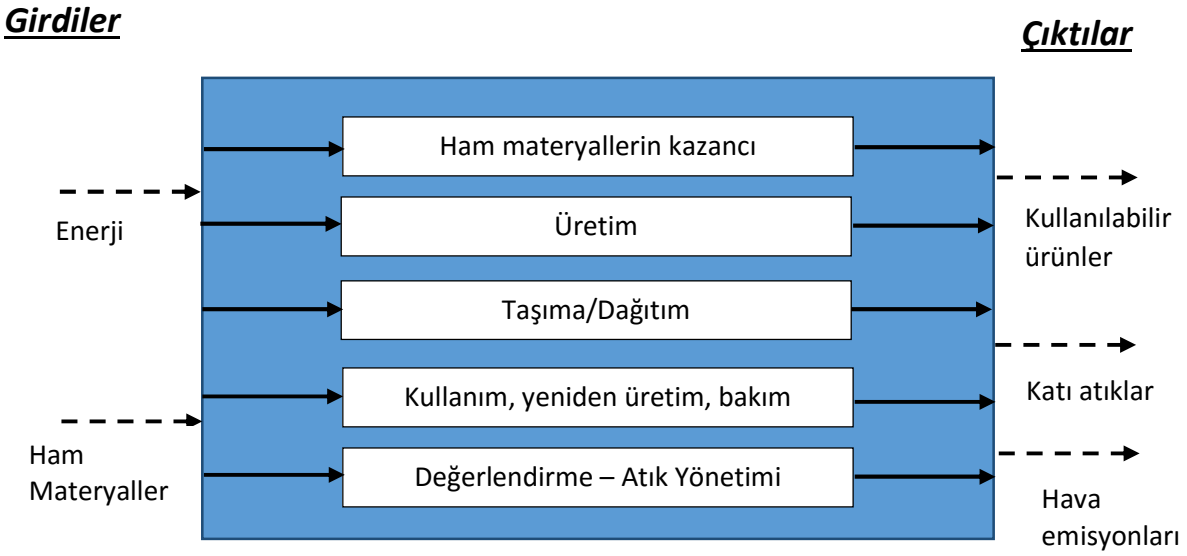
Çevresel bilinç arttığı için bilim adamları farklı ürünlerin ve proseslerin çevreyi nasıl etkilediğini incelemeye başlamışlardır. Bir ürünün ya da prosesin etkisini doğru olarak ele almak için, tam olarak ömür döngüsünü

incelemelidir. Yaşam döngüsü analizi (YDA), ürünün veya prosesin yaşam döngüsü boyunca kullanımını içeren, tüm sistem boyunca ilişkili olan emisyonların çevresel etkisini değerlendirir [3-4]. Ürün-temelli YDA inceleme altındaki ürünün (mesela ham maddenin çıkarılması ve işlenmesi, prosesten geçirilmesi, kullanımı, ürünlerin yeniden kullanımı ve yeniden üretimi, atık düzenlenmesi) değer zincirini içeren tüm prosesleri içerir. Proses-temelli YDA, çalışma altındaki prosesin planlaması, yapımı, işletimi ve hizmetten çıkarılmasını kapsar [5]. Ürün temelli YDA'lar, proses temelli YDA'dan daha yaygın olarak kullanılmaktadır [3-4;6-7]. Çeşitli enerji üretim seçeneklerinin karaya, suya ve havaya olan atıksal etkisinin doğru kıyaslanması için YDA gereklidir. Bu ayrıntılı analiz, yakıtın üretim ve taşınma etkilerini, gücün kullanımını ve atıkların atılmasını inceler. Genel olarak, YDA çalışmaları bu yan etkileri maliyete çevirmeye çalışmaz. Çünkü insan sağlığının ve çevresel etkilerin parasal olarak karşılığı yoktur. Bunun yerine, YDA tam ömür döngüsü zemininde enerji seçimlerinin çevresel etkilerini araştırmayı ele alır.

### 2.1.1. Yaşam döngüsü değerlendirme analizinin tanımı

Yaşam döngüsü terimi verilen bir ürünün ya da prosesin ömrü boyunca olan en önemli etkinlikleri tanımlar. Şekil 1'de YDA'da kullanılan beş yaşam döngüsü, genellikle hesaplanan girdiler ve çıktılar ile birlikte gösterilmiştir [8]. YDA ürünü, sistemi ve prosesi değerlendirmek için kullanılan "beşikten mezara" yaklaşımıdır. Bu çalışmada, YDA farklı hidrojen üretim proseslerini tüm kullanım ömrü boyunca değerlendirmek için kullanılmıştır.

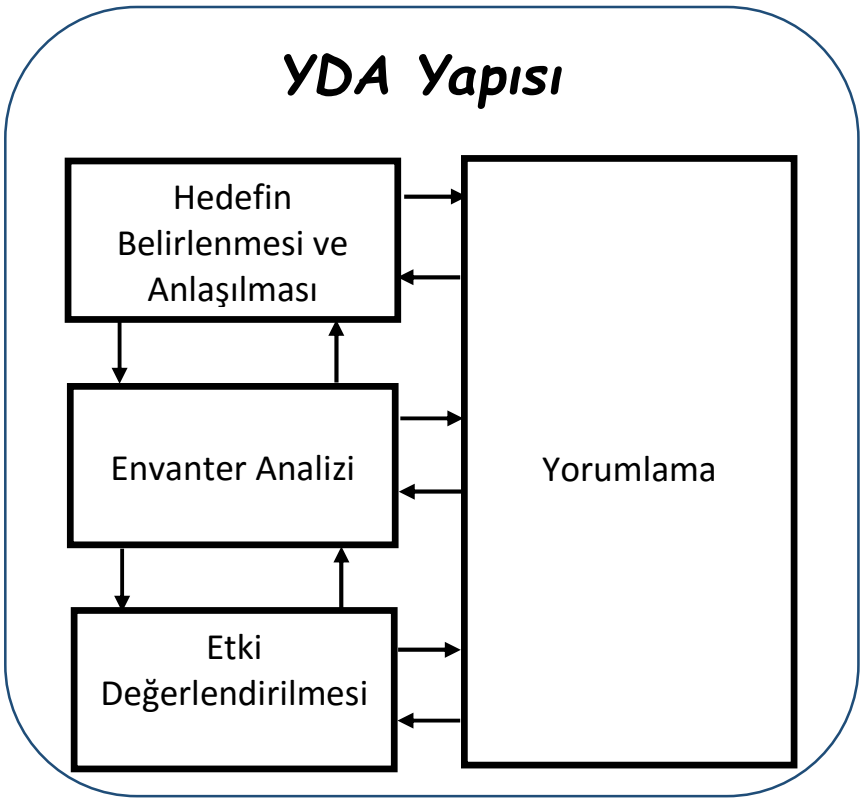
Bu yaklaşımın sınırları doğadan hammadde elde edilmesi ile başlar ve doğaya geri döndüğü noktada sonlanır. YDA, genellikle daha geleneksel analizlerde ele alınmayan işlemlerle birlikte tüm aşamalarıyla toplam çevresel etkileri tahmin etmeyi sağlar (mesela hammadde üretimi, malzeme taşımacılığı, ürün atımı gibi etkiler geleneksel analizlerde ele alınmaz) [9]. Bu ayrıntılı metot gerçek çevresel etkilerin daha doğru resminin ortaya çıkmasını sağlar [10].




**Şekil 1** YDA'daki girdiler ve çıktılar

### 2.1.2. Metodolojiksel Yapı

Geleneksel YDA Şekil 2'de gösterildiği gibi dört aşamadan oluşmaktadır. Bunlar; amacın belirlenmesi ve anlaşılması, envanter analizi, etki değerlendirmesi ve yorumlamadır [11]. Tablo 1'de gösterildiği gibi; amacın belirlenmesi ve anlaşılması prosesi analizin amacının belirlenmesi, sistem sınırının kurulması ve verilerin değerlendirilmesinden oluşur. Envanter analizi prosesi kayıtlama ve ayırma adımlarını kapsar [8]. Kayıtlama, bilgilerin ve verilerin toplanması, sistem sınırlarının incelenmesi ve verilerin onaylanmasından oluşur. Ayırma; bazı kurallara bağlı olarak girdilerin ve yan-ürünlerin (ana ürün ve sözde ürün olmak üzere) kesrinin tahsis edilmesini kapsar. Etki değerlendirmesi prosesi sınıflandırma, karakterizasyon ve değerlendirme adımlarına sahiptir. Sınıflandırma çevresel etki potansiyeli olan giriş ve çıkış envanter verisinin çıkışının ve girişinin ayrışmasından oluşur. Karakterizasyon bilinen yapı içindeki farklı gerginliklerin etki ilişkisinin birleşmesini kapsar. Değerlendirme farklı etki kategorilerindeki ek ücret faktörlerinin tahsisinden oluşur. Yorumlama prosesi düşünülen prosesin ömür boyu değerlendirme sonuçlarını yorumlama ve iletişim kurmasıdır. Bu sonuçları çıkarmada kullanılan tahmin ve belirsizlikleri anlama ve tanımlama gereklidir.




**Şekil 2** Yaşam döngüsü analizinin sistematik fazları [9].

**Tablo 1** Yaşam döngüsü değerlendirmenin genel metodolojisi.

| Faz | Adım | Tanımlama |
|---|---|---|
| Hedefin belirlenmesi ve anlaşılması | Hedefin belirlenmesi | Analiz hedeflerinin belirlenmesi |
| | Anlaşılması | Sistemin sınırlarının ve fonksiyonel birimlerinin kurulması |
| Envanter analizi | Kayıtlama | Bilgilerin ve verilerin toplanması, sistem sınırlarının incelenmesi, verilerin analizi onaylanması |
| | Ayırma | Girdilerin ve yan ürünlerin, ana ürüne ve ortak ürüne ayrılması |
| Etki Değerlendirilmesi | Sınıflandırma | Envanter girdi ve çıktı verilerini, potansiyel çevre etkilerine ayırma |
| | Karakterize etme | Farklı gerilme etkilerini bilinen yapı içene adapte etme |
| | Değerlendirme | Ağırlıklı faktörleri farklı etki kategorilerine ayrıştırma |
| Yorumlama | İnceleme | Ekolojiksel zayıflıkları ve potansiyel gelişmeleri tanıtmak |
| | İletişim kurma | İlerleme durumlarını analiz etme |

**2.1.2.1. Hedefin belirlenmesi ve anlaşılması**

Hedefin belirlenmesi ve anlaşılması, YDA işleminin amacını tanımlayan ve karar verme proseslerinde ömür boyu kullanımın çevresel etkilerini içine alan metottur [9]. Bu aşamada, çalışmaya değer katacak bilginin türüne, sonuçların ne kadar kesinlikte olacağına, sonuçların anlamlı ve kullanılabilir olması için nasıl görüntüleneceğine karar verilmelidir. YDA prosesinin hedefinin belirlenmesi ve anlaşılması bölümü tüm proseste en anlamlı sonuçların elde edildiğinden emin olmak için yardımcı olurken, aynı zamanda gerekli

olan zamana ve kaynağa karar verir. Bu aşamanın birincil amacı, YDA çalışmasının başında alınmış olması gereken kararları ve bu kararların YDA üzerindeki etkilerini tanımlamaktır. Aşağıdaki yedi temel karar YDA prosesinin başında zaman ve kaynak kullanımını etkili yapmak için alınmalıdır.
1. Projenin hedeflerini belirleme: YDA'nın birincil ve ikincil hedefleri tanımlanır.
2. Projenin kavramını tanımlama: Temel durumlar ve düşünülen alternatif seçenekler tanımlanır.
3. Karar verme organlarını bilgilendirmek için gerekli olan bilgiye karar verme: YDA sonuçlarının nasıl kullanılacağına karar verilir ve bu kullanımlardan sonuç almak için ne tür bilgilerin gerekli olduğu tanımlanır.
4. Verilerin nasıl organize edileceğini ve sonuçların nasıl görüntüleneceğine karar verme: Kıyaslamanın yapılabilmesi için mutlaka fonksiyonel bir birim tanımlanır.
5. YDA'nın içinde neler olacağının sınırlarını belirleme: 5 yaşam döngüsü basamağından hangisinin katılacağına karar verilir.
6. Gerekli verilerin doğruluğuna karar verme: Doğruluk seviyesi içinde verileri kabul ya da ret etmek için rehber olacak bir sınır belirlenir.
7. Çalışmayı hayata geçirmek için temel kurallar koyma: YDA'yı yönetmek için biçimsel prosedürler belirlenir.

**2.1.2.2. Envanter analizi**

Yaşam döngüsü envanter (YDE), enerji ve hammadde ihtiyacını, atmosfer emisyonlarını, su emisyonlarını, katı atıkları ve diğer bir ürünün, prosesin ya da faaliyetin tüm ömrü boyunca çevreye bıraktığı atıkları tanımlar [9]. YDA'nın bu aşaması bütün alakalı olan verilerin toplandığı ve düzenlendiği aşama olup temel çevresel etkileri veya potansiyel gelişmeleri kıyaslamalı bir şekilde değerlendirmeye yarar [8]. YDA'nın doğruluğuna karar verme aşamasında, doğruluk seviyesi ve toplanan verilerin detayları büyük bir rol oynar. Kullanışlı bir araç olarak, YDA aşağıdaki karakteristikleri göstermelidir [10].

- Nicellik: Toplanan bütün veriler uygun bir kalite kontrolü ile ölçülmeli ve belgelendirilmelidir. Verilerdeki ve metotlardaki herhangi bir tahmin belirtilmelidir.
- Aslına benzeyebilirdik: Bilginin ve metodun kaynakları yeterli bir biçimde tanımlanmalıdır. Öyle ki aynı sonuçlar diğer yetkili kişiler tarafından elde edilebilsin veya kanıtlar/bulgular ortaya çıkan sapmaları yargılamak için erişilebilir olsun.
- Bilimsellik: Verileri elde etmek ve islemek için bilimsel tabanlı analiz kullanılmalıdır.
- Kapsamlılık: Bütün önemli enerji ve malzeme kullanımı ve atıklar dahil edilir. Veri erişilmezliği ya da diğer bir nedenle hesaba dahil edilmeyen elemanlar açık bir şekilde ortaya konur.
- Detay Seviyesi: YDE doğruluk seviyesi ile uygulanır ve detaylar YDA'nın amaçları ile uyumlu olmalıdır.
- Karşılıklı gözden geçirme: Eğer çalışma sonuçları halk tarzında kullanılırsa, sonuçlar kabul edilebilir protokollerle gözden geçirebilir.
- Kullanışlık: Bu çalışmanın kullanıcıları YDE'nın ilgilendirdiği alanlarda uygun kararlar verebilirler. Çalışmanın yararı hususundaki herhangi kısıtlamalar açık bir şekilde not edilmeli ve açıklanmalıdır.

YDE analizleri genellikle ürünleri ve işlemleri, çevresel faktörler açısından kıyaslamada kullanılır. YDE'nin ürünü enerji, malzeme kullanım miktarını ve çevreye bırakılan atıkların miktarını içeren bir listedir. Sonuçlar daha sonra çeşitli yollarla düzenlenebilir ve yayımlanabilir. Yaşam döngüsü envanter analizi aşağıdaki basamakları kapsar.

- Değerlendirilen işlemlerin taslağını geliştirme.
- Veri toplama planı geliştirme.
- Veri toplama.*
- Sonuçları belgelendirme ve değerlendirme.

**2.1.2.3. Etki değerlendirmesi**

Yaşam Döngüsü Etki Değerlendirme (YDED) basamağı insan sağlığı, çevresel kaynakların ve YDE esnasında tanımlanan atıkların çevresel etkilerini değerlendirir [9]. Yaşam döngüsü etki değerlendirmesi, proses ve onun potansiyel etkileri arasında bağ kurmaya çalışır. YDA'nın bu aşaması esnasında, baskınlık kavramı çok etkilidir. Baskınlık küresel ısınmaya sebep olan potansiyele sahip olan sera gazlarının artısına sebep olabilecek bir etkiyi başlatan şartların bütünüdür. YDED bu tür çevresel etkileri karakterize etmek ve sınıflandırmak için sistematik bir prosedür sunar [8]. Bu YDED esnasında kıyaslama için temel oluşturur. YDE atık emisyonların miktarını ve türlerini nitelendirirken, YDED hangisinin daha büyük potansiyel etkisi olduğuna karar verebilir. Bilime dayalı tipik faktörleri kullanarak, YDED çevresel atıkların neden olduğu havanın kirlenmesi ve küresel ısınma gibi problemlerin etkilerini hesaplayabilir ve ayrıca değer yargılamasıyla işbirliği yapabilir. YDED'nin sonuçları her bir seçenek için potansiyel çevresel etkilerindeki göreceli farklılıkların kıyaslamasını sağlayabilir. Mesela, YDED ile hangi hidrojen üretim seçeneğinin tarladaki ürünlere daha çok zarar verebilecek ya da küresel ısınmaya sebep olabilecek potansiyele sahip olduğuna karar verebiliriz. Aşağıdaki basamaklar, yaşam döngüsü etki değerlendirmesi analizini oluşturur.

1. Etki kategorilerini seçme ve tanımlama: Çevresel etki kategorilerini tanımlama (küresel ısınma, asit yağmurları, vb.). Bu adım projenin amacını ve kavramını tanımlarken kullanılır.
2. Sınıflandırma: YDE sonuçlarını etki kategorilerine göre düzenleme (küresel ısınmaya $CO_2$ salınımının atanması).
3. Karakterize etme: YDE modellemesi bilimsel temelli dönüşüm faktörlerini kullanan etki kategorilerini belirtir ($CO_2$ ve metanın küresel ısınmaya potansiyel etkisini modelleme).
4. Normalleştirme: Kıyaslama yapılabilecek yolları kullanarak potansiyel etkileri tanımlama (iki alternatif seçenek olarak $CO_2$'in ve metanın küresel ısınmaya etkisini kıyaslamak).
5. Gruplandırma: Göstergeleri sıralamak ve listelemek (göstergeleri yere göre sıralamak; yöresel, bölgesel ve global).
6. Ölçüm: Farklı etki kategorilerinde algılanan önemi ve uygunluğu ölçüler atayarak en önemli potansiyel etkiyi vurgulama.
7. YDED sonuçlarını değerlendirme ve raporlama: YDED sonuçlarının güvenilebilirliğini daha iyi anlama.

**2.1.2.4. YDA sonuçlarını yorumlama**

Ömür döngüsü yorumlaması YDA proseslerinin son basamağı olarak sonuçlardan elde edilen bilgileri tanımlamak, nitelendirmek, kontrol etmek ve değerlendirmek için sistematik bir teknik kullanır. Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO) yaşam döngüsü yorumlamasının iki amacını aşağıdaki gibi tanımlamıştır [9].
1. YDA'nın önceki aşamalarında bulunan verilere dayanarak ve yaşam döngüsü yorumlarının sonuçlarını şeffaf bir şekilde rapor ederek sonuçları analiz etme, çözüme ulaştırma, kısıtlamaları tanımlama ve tavsiyelerde bulunma.
2. Çalışmanın amacına ve kavramına uygun olarak YDA çalışmalarının sonuçlarını anlaşılabilir, bütün ve tutarlı bir sunum olarak hazırlama.

Bu bölümde sunulan yorumlama basamakları ISO'nun standartlarında "Çevresel Yönetim-Yaşam Döngüsü Değerlendirme-Yaşam Döngüsü Yorumlama" ISO/DIS 14043 (ISO, 1998b) adıyla verilen yorumların özetidir. ISO'nun standartları dahilinde, yaşam döngüsü değerlendirmeyi etkileyen aşağıdaki basamaklar tanımlanır ve tartışılır.

- Önemli konuları tanımlama
- Bütünsellik, hassasiyet ve verilerin tutarlılığı
- Sonuç ve tavsiye çıkarma
- Sonuçları raporlandırma.

**2.1.3. Yaşam döngüsü değerlendirmenin faydaları**

Yaşam döngüsü değerlendirme çevresel yönden çok önemlidir. Çünkü ham maddelerin üretiminden, en son atıkların salınımına kadar bütün işlemleri ve çevresel sonuçları inceler [8]. İki seçenek arasında karar verileceği zaman, YDA büyük çevresel etkilerin kıyaslaması ile karar verme organlarının incelenmesinde ayrıntılı bir araç sağlar. YDA çevresel etkilerdeki değişimleri sınıflandırma ve belgelendirme yeteneği sağlayarak karar verme organlarına alternatif işlemlerle ilgili çevresel atıkları sınıflandırmada yardımcı olur. Araştırmalar YDA'yı kullanarak aşağıdakileri yapabilirler.
· Ürünle ilgili çevresel sonuçların sistematik değerlendirmelerini geliştirebilir.
· Her bir yaşam döngüsü ve/veya büyük katılım işlemleri ile ilgili havaya, suya ve karaya atılan çevresel atıkları hesaplayabilir.
· Yaşam döngüsü basamakları ve çevresel ortam arasında bulunan etkileşimlerdeki önemli değişimleri tanımlamaya yardımcı olabilir.
· İki yada daha fazla ürün/proses arasındaki sağlık ve çevresel etkileri kıyaslayabilir veya özel bir ürün ve prosesin etkilerini tanımlayabilir.
· Bir ya da daha fazla alana olan çevresel etkileri tanımlayabilir.

**2.1.4. Yaşam döngüsü değerlendirmenin sınırlamaları**

YDA'nın kusurları birçok tartışmalara ve yayınlara konu olmuştur. Burgess ve Brennan [12] bu problemleri özlü ve tamamlayıcı olarak yeniden ele almıştır. Bu kusurların birçoğu YDA ile alakalı olmayıp, dolaylı etkileri dahil eden çalışmalar altındaki sistemin sınırlarını genişleten yaklaşımlar ile ilgilidir. Sistemin sınırlarını tam olarak belirlemek problem olabilir [8]. İdeal olarak, üretim zincirindeki direk veya dolaylı olarak bulunan tüm birimler dahil edilmelidir. Aynı zamanda, sistemde daha fazla birimin ilave edilmesi daha çok verinin toplanmasını, daha fazla para harcanmasını ve sistemin karmaşıklığının artmasını içerir. Bunun yanında, bazen bazı birimler diğerlerinden daha az rol oynadıkları için sonuçları etkilememek şartı ile bunlar dışarıda bırakılabilir. Duyarlılık analizi hangi birimin dahil edileceğini veya dahil edilemeyeceğini belirlemeye yardımcı olabilir. Ayırma prosesi YDA'da en çok tartışılan zorluklardan birisidir. Ayırma yaşam döngüsü analizin

proseslerinde girdi kullanımlarının (mesela, kaynak tüketimi) ve istenmeyen çıkışların (mesela emisyonlar ve atık akımları) sorumluluğunun orantısal dağılımın hedefi olarak tanımlanabilir [13]. Ayırma alt sistemlerdeki parçalama ağının sonucudur. Güçlü etkileşimli iki sistem çalışıldığı zaman kararlılık ayırması kritiksel olmaya başlar. Bu durumda, bir alt sistemin YDA'sı için seçilen ayırma kuralları diğerinin sonuçlarını güçlü bir şekilde etkiler. Stromberg [13] ve Huppes [14]'e göre, ürünlerin ekonomik değeri ayırma için temel olarak kullanılabilir. Çünkü bunlar endüstriyel aktivitenin varlığını haklı çıkarmaktadırlar. Lee vd. (1995), çevresel maliyetleri ayıran parasal değerlerdeki çoğunluk zorlukların çevresel etkiler üzerinde yer alan nedenselliğin konumunu zorlaştırdığını bildirmişlerdir. Guinee [3] durum çalışmalarındaki tüm önemli ayırma metotlarının duyarlılık analizine uyarlanmasını önermiştir. Nicel verilerin elde edilmesi kullanılabilirliğinden dolayı genellikle sınırlıdır. YDA'nın performansı güçlü bir şekilde verilerin kalitesine bağlıdır. Veriler gerçeği yansıtmayacak kadar çok eski, çok seyrek ve çok yuvarlanmış olabilir. Toplanan verilerin maliyeti YDA işletiminin yapılmasına uygun olmadığı konumundaki sınırında artabilir. Bu maliyet genel kullanılabilir verilerin kullanımıyla azaltılabilir. Bazı iyi kaliteli verilerin elde edilmesi tedarikçiler ve distribütörler ile işbirliği yapan çalışmaları gerektirebilir. Bazı durumlarda kritiksel kirleticiler ile ilişkili olan fiziksel veriler yanlışsa YDA yararlı olmayabilir [15].

### 2.2. Kömür Gazlaştırma Yöntemi ile Hidrojen Üretimi

#### 2.2.1. Karbon ayrıştırmasız kömür gazlaştırma ile hidrojen üretimi (Metot 1)

**Yerel/Bölgesel Hava Etkileri:** Ratafia-Brown vd. [16] kömür gazlaştırma tesisi entegreli gazlaştırma birleşik çevrimi'nin çevresel değerlendirmesini yapmışlardır. Bu sistemler katı karbon tabanlı besleme yataklarını, çeşitli ürünlere (elektrik, hidrojen ve kimyasallar) dönüştürmek için tasarlanmıştır. Ratafia-Brown vd. [16] elektrik üreten kömür gazlaştırma tesislerinin entegreli gazlaştırma birleşik çevrim sistemlerinin (hidrojen yerine elektrik üretmek için sentez-gazı yakarak) çevresel performansını incelemişlerdir. Fakat buradaki değerlerin hidrojen üreten tesis içinde kullanılabileceği öngörülmüştür. Tesisin yaşam döngüsü değerlendirilmesinde yerel/bölgesel hava emisyonları 19891,3 g/kg$H_2$ olarak bulunmuştur.

**Küresel Isınma/Küresel İklim Değişikliği:** Uluslararası Enerji Ajansı (International Energy Agency, IEA) Sera Gazı Programı ve Yakıt komisyonu, $CO_2$ ayrıştırmalı ve $CO_2$ ayrıştırmasız doğalgaz ve kömürden hidrojen üretimi üzerine bir çalışma yapmıştır [17]. Kömür tabanlı hidrojen çalışmasında kullanılan parametreler aşağıda verilmiştir.

- 278 000 $Nm^3$/h hidrojen üretim kapasitesine sahiptir.
- Tesisin Hollanda'da olacağı öngörülmüştür.
- Kömür gazlaştırma (Texaco gazlaştırıcısı kullanılarak) ile hidrojene dönüştürülmektedir.

Kömür gazlaştırılarak hidrojen üreten sistemden 21583 g$CO_2$/kg$H_2$'lik emisyon oluşmaktadır. Diğer bir çalışma Ratafia-Brown vd. [16] tarafından kömür gazlaştırma tesislerinin Entegre Gazlaştırma Birleşik Çevriminin (EGBÇ) çevresel değerlendirmesi üzerine yürüttüğü çalışmadır. Bu çalışma EGBÇ tesisinden elektrik üretimini incelemektedir. Fakat tesis hidrojen üretmeye göre düzenlenirse 18141 g$CO_2$/kg$H_2$'lik emisyon değeri elde edilmektedir. Emisyonun değeri bu iki çalışmanın ortalama değeri olarak 19862 g$CO_2$/kg$H_2$ alınmıştır.

**Su Etkileri:** Spath vd. [18], kömür tabanlı enerji üretimi üzerine yaşam döngüsü değerlendirme yapmışlardır. Araştırmalarında sistemlerin üç farklı çeşidini incelemişlerdir: 1-) Bugünün teknolojisine yakın emisyon ve verimlilikte bir tesis; 2-) Yeni kaynak performans standartlarını karşılayan yeni bir sistem; ve 3-) Daha düşük emisyon boyler sistemini kullanılandan daha ileri tesis. YDA proseslerin kömür çıkarma, taşıma, elektrik üretimi ve alakalı prosesleri dahil olmak üzere tüm evrelerini hesaba katmaktadır. Toplam 6 g/kg$H_2$'lik su tipik bir sistemden atılmaktadır.

**Katı Atıklar:** Ratafia-Brown vd. [16] yapmış olduğu EGBÇ tesisinin çevresel değerlendirmesinde, elektrik üreten EGBÇ sistemlerini (hidrojen yerine elektrik üretmek için sentez-gazı yakarak) incelemiştir. Fakat değerlerin hidrojen üreten tesis için kullanılabileceği öngörülmüştür. Tesisin yaşam döngüsü değerlendirmesine göre, sistemden atılan katı atıklar 2646 g/kg$H_2$ olarak bulunmuştur.

**Saha Kullanımı:** Kömürü gazlaştırılarak hidrojen üretimi yapan bir tesis tarafından kullanılan saha hakkında bilgi bulunmamıştır. Fakat Yenilenebilir Enerji Politikası Projesi kapsamında çeşitli elektrik üretim teknolojilerinin çevresel etkilerini inceleyen özel bir Yeryüzü Günü Raporu hazırlanmıştır [19]. Bu raporda kömür yakmalı tesis göz önüne alınarak, 278000 $Nm^3H_2$/h'lik hidrojen üretim tesisi için gerekli alan ortalama 68882,6 $m^2$ veya yaklaşık 0,688 ha olduğu verilmiştir.

**Su Kullanımı:** Ratafia-Brown vd. [16] yapmış oldukları çalışmada elektrik üreten EGBÇ için elde edilen değerlerin hidrojen üreten tesis için de kullanılabileceği öngörülmüştür. Tesisin yaşam döngüsü değerlendirmesine göre sistemde toplam su kullanımı 117 L/kg$H_2$'dir.

**Enerji Kullanımı:** Spath vd. [18] tarafından incelenen EGBÇ sistemine bağlı olarak enerji kullanımının 420 MJ/kg$H_2$ olduğu ortaya konmuştur.

**Malzeme Kullanımı:** Spath vd. [18] tarafından incelenen EGBÇ sistemine bağlı olarak malzeme kullanımının 19713 g/kg$H_2$ olduğu ortaya konmuştur.

**2.2.2. Karbon ayrıştırmalı kömür gazlastırma ile hidrojen üretimi (Metot 2)**

**Yerel/Bölgesel Hava Etkileri:** Bu seçenek için ana fark sistemden atılan karbondioksitin yakalanması ve depolanmasıdır (karbon ayrıştırma). Bu yüzden yerel/bölgesel hava etkilerinin değeri karbon ayrıştırmaksızın hidrojen üretim yönteminden daha düşük olacağı öngörülmüş ve tesisin ömür boyu değerlendirilmesinde bu etkinin 260,8 g/kg$H_2$ olduğu kabul edilmiştir.

**Küresel Isınma/Küresel İklim Değişikliği:** Uluslararası Enerji Ajansı Sera Gazı Programı ve Yakıt komisyonu, $CO_2$ ayrıştırma ve $CO_2$ ayrıştırmasız doğalgaz ve kömürden hidrojen üretimi üzerine bir çalışma yapmıştır [20]. Kömür tabanlı hidrojen üretim çalışmasında kullanılan parametreler aşağıda verilmiştir.

- 278000 $Nm^3$/h hidrojen üretim kapasitesine sahiptir.
- Tesisin Hollanda'da olacağı öngörülmüştür.
- Kömür gazlaştırma (Texaco gazlastırıcısı kullanılarak) ile hidrojene dönüştürülmektedir.
- Minimum $CO_2$ yakalama seviyesi %80'dir.
- $CO_2$ yakalanır, sıkıştırılır ve tükenmiş gaz alanında veya su havzasında tesisten 70 km uzakta depolanır.
- Karbondioksitin yakalanmasından sonra sistemden salınan gaz miktarı 240 g$CO_2$/kg$H_2$ olmaktadır.

**Su Etkileri:** Su atımının değeri karbon ayrıştırmaksızın hidrojen üretimininki ile aynı olduğu öngörülerek 6 g/kg$H_2$ olduğu kabul edilmiştir.

**Katı Atıklar:** Katı atık etkilerinin değerlerinin karbon ayrıştırmaksızın hidrojen üretimininki ile aynı olduğu öngörülerek 2646 g/kg$H_2$ alınmıştır.

**Saha Kullanımı:** Saha kullanımının değeri karbon ayrıştırmaksızın hidrojen üretimininki ile aynı olduğu öngörülerek 68882,6 $m^2$ veya yaklaşık olarak 0,688 ha alınmıştır.

**Su Kullanımı:** Saha kullanımının değeri karbon ayrıştırmaksızın hidrojen üretimininki ile aynı olduğu öngörülerek 117 L/kg$H_2$ alınmıştır.

**Enerji Kullanımı:** Muradov [21]'a göre kömür hidrojen sisteminden karbondioksitin yakalanması, basınçlanması ve taşınması (100-500 km boru hattı) ve yeraltına enjekte edilmesi için yaklaşık 5,3 MJ enerji kullanılmaktadır. Tipik bir hidrojen tesisinde, bir milyon $m^3$'lük hidrojen üretim kapasitesi için günde yaklaşık 0,25 milyon metre küp $CO_2$ salınmaktadır. Bu 1:4 oranı (5x3/4)=1.3 MJ/kg$H_2$'lik enerjinin karbon ayrıştırma sürecinde kullanıldığı anlamına gelmektedir. Bu sonuç Spath vd. (1999) tarafından kömür beslemeli enerji üretimi üzerine yapılan yaşam döngüsü değerlendirmede tasarlanmış 420 MJ/kg$H_2$'lik enerji kullanımı eklenmiş ve 421,3 MJ/kg$H_2$ değeri bulunmuştur.

**Malzeme Kullanımı:** Malzeme kullanımının değeri karbon ayrıştırmaksızın hidrojen üretiminden biraz daha fazla olduğu öngörülerek 21785 g/kg$H_2$ alınmıştır.

**3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR**

Kriterlerin hepsini kullanarak iki alternatif kömür gazlaştırma yöntemi ile hidrojen üretim opsiyonunun performansı üzerinden elde edilen bilgiler belirlenmiş ve daha sonra en iyi ve en kötü durumlar not edilmiştir (kriterin maksimizasyonu ve minimizasyonuna bağlı olarak). Bir sonraki adım olarak en iyi ve en kötü durum arasındaki fark belirlenmiştir. Daha sonra bu veriler değişime bağlı olarak ölçeklendirilmiştir. Ölçeklendirme işlemi sıfırdan bire kadar değer alacak şekilde yapılmıştır. Hesaplama prosedürü aşağıdaki ifade kullanarak yapılmıştır.

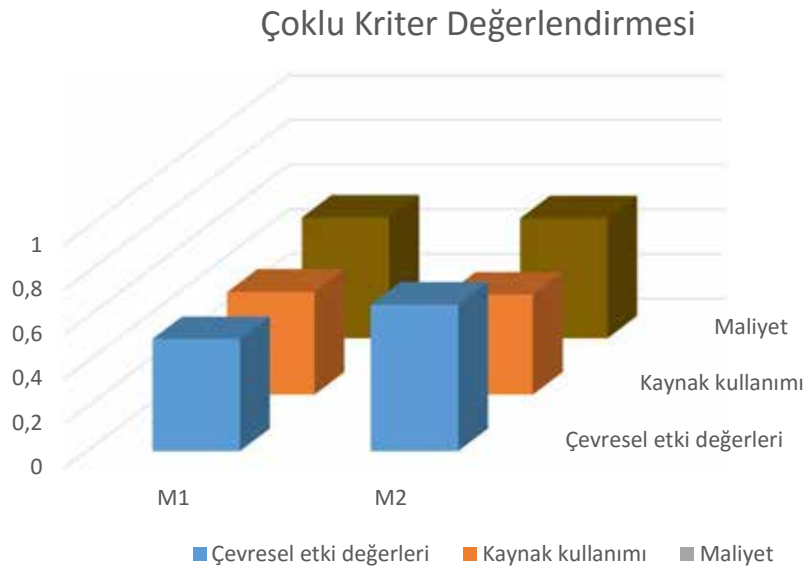
$$Değer = (X - X_{Ek})/(X_{Ei} - X_{Ek}) \quad (1)$$

Burada; X ele alınan değer, $X_{Ek}$ veriler için kabul edilen en kötü değer (kriterin maksimizasyon/minimizasyon durumuna göre), $X_{Ei}$ veriler için kabul edilen en iyi değer (kriterin maksimizasyon/minimizasyon durumuna göre), $X_{Ei}$-$X_{Ek}$ en iyi ve en kötü arasındaki fark verilerin değerleridir. Kriterlerin ham verileri maksimizasyon/minimizasyon durumuna göre en iyi/en kötü durumları, dizilerin ve yukarıda açıklamaları gösterilen seçilmiş verilerin değerleri Tablo 2'de gösterilmiştir. Aynı çizelgede kriterlerin ölçeklendirilmesi alt başlığı altında 0 ile 1 arasında değişen değerleri ile seçilen verilerin, Denklem (1) yardımı ile ölçeklendirilmiş değerleri verilmiştir. Ölçek değeri 1'e yaklaştıkça en iyi değere ulaşmakta, 0'a yaklaştıkça mükemmelden uzaklaşmaktadır.

**Tablo 2** Kriter ve değer skalasının alternatiflerinin performans üzerine etkisi.

| | **Kriterlerin ham verileri** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Metotlar | HE ($g/kgH_2$) | GTGİD ($gCO_2$-eşdeğer/$kgH_2$) | SE ($g/kgH_2$) | KA ($g/kgH_2$) | A ($m^2/MW$) | S ($L/kgH_2$) | E ($MJ/kgH_2$) | M ($g/kgH_2$) | C ($/kgH_2$) |
| M1 | 891,3 | 841 | 6 | 2646 | 68.882,6 | 117 | 420 | 19713 | 2,30 |
| M2 | 260,8 | 240 | 6 | 2646 | 68.882,6 | 117 | 421,3 | 21785 | 2.32 |
| | | | | | | | | | |
| | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi |
| | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü |
| | 2.000 | 2.000 | 10 | 5.000 | 100.000 | 208 | 947 | 42.500 | 5 |
| | | | | | | | | | |
| | **Kriterlerin ölçeklendirilmesi** | | | | | | | | |
| Metotlar | HE | GTGİD | SE | KA | A | S | E | M | C |
| M1 | 0.5544 | 0.5795 | 0.4 | 0.4748 | 0.3111 | 0.4375 | 0.5564 | 0.5362 | 0.54 |
| M2 | 0.8696 | 0.88 | 0.4 | 0.4748 | 0.3111 | 0.4375 | 0.5565 | 0.4874 | 0.536 |

Tablo 2'de verilen sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi için sırasıyla kömür gazlaştırma yöntemi ile hidrojen üretim alternatifleri (M1 ve M2) için çevresel etki değerlerini oluşturan hava etkileri (HE), global tehlike/global iklim değişimi (GTGİD), su etkileri (SE) ve katı atıkların (KA) ortalama değerleri, kaynak kullanım değerlerini oluşturan arazi (A), su (S), enerji (E) ve materyal (M) kullanımının ortalama değerleri ve maliyet (C) verilerinin ortalama değerleri Şekil 3.'de gösterilmiştir.




**Şekil 3** Seçilmiş hidrojen üretim opsiyonlarının çoklu kriter değerlendirilmesi.

Şekil 3 dikkatlice incelendiğinde çevresel etki değeri en az olan M2 nolu hidrojen üretim opsiyonu (karbon ayrıştırmalı kömür gazlastırma ile hidrojen üretimi), kaynak kullanımı ve maliyet açısından en az olan M1 nolu hidrojen üretim opsiyonu (karbon ayrıştırmasız kömür gazlaştırma ile hidrojen üretimi) ön plana çıkmaktadır. Yalnız bu üç değer birlikte değerlendirilirse yani çoklu kriter değerlendirilmesi yapılırsa M1 ve M2 nolu hidrojen üretim opsiyonlarının kriter ölçek değerleri sırasıyla 0,5008 ve 0,5467 ile karşımıza çıkmaktadır. M2 prosesi çoklu kriter değerlendirmesi analizinde 1 değerine daha yakın olduğu için çevresel, kaynak kullanımı ve maliyet açısından daha verimli olduğunu ortaya koymaktadır.

**4. SONUÇLAR**

Genel olarak, sunulan bu çalışmada karar verme prosesindeki bütünleşik ekonomik, kaynak kullanımı ve ekolojiksel değerlendirme için sistematik yaklaşım sunulmuştur. Çevresel performansın değerlendirilmesi ve çevresel olarak bilinçli karar vermenin fırsatları sunulmuştur. Bu fırsatlar ekosistem, tesis büyüklüğü çerçevesinde analiz sınırlarının genişlemesi, farklı kalitedeki verilerin kombinasyonu, ekonomik başarı ve çevresel koruma arasındaki doğruluk dengesi hakkındaki perspektiflerin farklılığı değerlendirerek yapılmıştır.

Uluslararası hazırlanan raporlar göstermektedir ki, ekonomik ve ekolojiksel objektifler arasında yaygın olarak karşılaşılan uyuşmazlık vardır. Mesela parasal kazanç ve çevresel etki arasında karar verme için kesin bir çözüm bulunmamaktadır. Sunulan bu çalışmada;

- Ekolojiksel ve ekonomik görüş, çoklu uzaysal skalada analiz edildikleri zaman üretim proseslerinin ekolojiksel ve ekonomik görüşleri arasındaki karar vermenin tek bir kavrama dönüşmesi sağlanmıştır.
- Önerilen hiyerarşiksel yaklaşımın iki objektif fonksiyonu çoklu skaladaki proses için yaşam döngüsü çevrimin ekonomik maliyetini ve çevresel etkilerini değerlendirmektedir. Bu yaklaşımın uygulamaları kömür gazlaştırma çevrim proseslerini kullanarak hidrojen üretim opsiyonları için yapılmıştır.

**5. KAYNAKLAR**

[1] Dincer, I. “Green methods for hydrogen production” International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2), 1954-1971.

[2] Öztürk, M. “Hidrojen Üretim Metotlarının İncelenmesi” Doktora Tezi, Fizik Bölümü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2009.

[3] Guinée, J.B., Udo de Haes, H.A., Huppes, G. “Quantitative Life Cycle Assessment of Products 1: Goal Definition and Inventory” Journal of Cleaner Production, 1993. 1(1), 3-13.

[4] Guinée, J.B., Heijungs, R., Udo de Haes, H.A, Huppes, G. “Quantitative Life Cycle Assessment of Products 2: Classification, valuation and improvement analysis” Journal of Cleaner Production, 1993, 1(2), 81-91.

[5] Lombardi, L. “Life cycle assessment (LCA) and exergetic life cycle assessment (ELCA) of a semi-closed gas turbine cycle with $CO_2$ chemical absorption” Energy Conversion and Management, 2001, 42, 101-114.

[6] Jensen, A.A., Hoffman, L., Møller, B.T., Schmidt, A., Christiansen, K., Berendsen, S., Elkington, J., Van Dijk, F. “Life cycle assessment (LCA): a guide to approaches, experiences and information sources” Copenhagen, Denmark: European Environment Agency; Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1997.

[7] Graedel, T.E. “Streamlined life-cycle assessment” Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1998.

[8] Tupper, K. “A Life Cycle Analysis of Hydrogen Production for Buildings and Vehicles” Master of Science, Dartmunth Collage, 2002.

[9] LCAccess - LCA 101, “U.S. Environmental Protection Agency and Science Applications” International Corporation, 2001.

[10] Ciambrone, D.F. “Environmental Life Cycle Analysis”, New York: CRC Press LLC, 1997.

[11] Schaltegger, S. “Life cycle assessment (LCA) – Quo Vadis?” Birkhäuser Verlag, Boston, 1996.

[12] Burgess, A.A., Brennan, D.J. “Application of Life Cycle Assessment to Chemical Processes” Chemical Engineering Science, 2001, 56(8), 2589-2604.

[13] Stromberg, L. “Guidelines on life cycle inventory analysis of pulp and paper” Nordpap DP 2/30, 1997.

[14] Huppes, G. “A general method for allocation. Proceedings of the European workshop on allocation in LCA” Leiden, SETAC-Europe, Brussels, 1994.

[15] Ayres, R.U. “Life Cycle Analyses–A Critique. Ressources” Conservation and Recycling, 1995, 14(3-4), 199-223.

[16] Ratafia-Brown, J.A., Manfredo, L.M., Hoffman, J.W., Ramezan, M., Stiegel, G.J. “An environmental assessment of IGCC power systems” 19th Annual Pittsburgh Coal Conference, September 23-27, Pittsburgh, 2002.

[17] Audus, H., Kaarstad, O., Kowal, M. “Decarbonisation of fossil fuels: Hydrogen as an energy carrier. In Hydrogen Energy Progress” 11th World Hydrogen Energy Conference, Germany, 1996.

[18] Spath, P.L., Mann, M.K., Kerr, D.R. “Life cycle assessment of coal-fired power production” National Renewable Energy Laboratory Technical Report. NREL/TP-570-25119. Golden, CO: National Renewable Laboratory, 1999.

[19] REPP (Renewable Energy Policy Project). “The environmental imperative for renewable energy: An update”, Special Earth Day Report. Washington, D.C., Renewable Energy Policy Project, 2000.

[20] International Energy Agency Greenhouse Gas Program (IEA-GHGP), 2005. http://www.ieagreen.org.uk.

[21] Muradov, N. “Hydrogen from fossil fuels without $CO_2$ emissions. In Advance in hydrogen energy” New York; Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN ÇOKLU KRİTER DEĞERLENDİRMESİ

*Abbas Alpaslan Koçer[1,*], Murat Öztürk[2]*
[1] Süleyman Demirel Üniversitesi, Uluborlu Selahattin Karasoy Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü
32650 Isparta
[2] Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği
32260 Isparta
muratozturk@sdu.edu.tr

**ÖZET:** Sunulan bu çalışmada, yedi farklı hidrojen üretim opsiyonu için özellikle çevre ve ekonomi gibi birbirleri ile çakışmakta olan bir çok faktör altında değerlendiren çoklu kriter değerlendirme analizi yapılmıştır. Hidrojen enerji sistemini kurmak için devam eden araştırmalar hidrojenin nasıl üretileceği sorusunu beraberinde getirmiştir. Hidrojen enerjisinin en önemli bir avantajı da çeşitli kaynaklardan (fosil ve alternatif) üretilebilmesidir. Karar verme aşamasında bu avantaj aynı zamanda rekabetçi bir rol alarak karşımıza çıkmaktadır. Bütün ihtiyaçları en düşük maliyette karşılayacak, mümkün olduğunca insan sağlığına ve çevreye en az oranda zarar verecek hidrojen üretim yöntemini seçmek zor bir konudur. Bu manada çoklu kriter değerlendirme analizi yol gösterme adına önemli bir yere sahiptir.

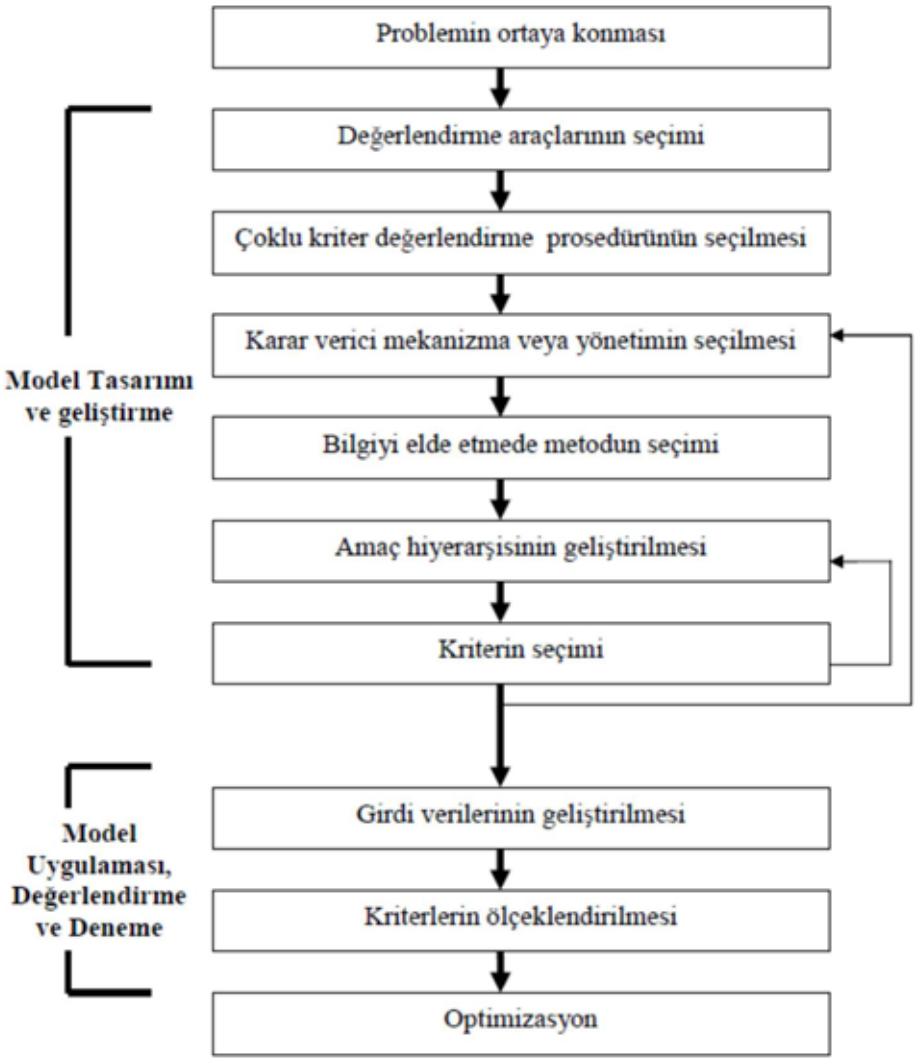
**Anahtar Kelimler**: Çoklu kriter değerlendirmesi, Hidrojen üretimi, Çevresel kaygılar.

## 1. GİRİŞ

Karar verici mekanizma veya yönetim yeterli enerjiyi sağlayacak teknolojiyi planladığı zaman, çeşitli faydaların yanında sakıncalara da sahip olan birçok seçenekle karşılaşacaktır. Enerji üretim opsiyonlarına ilişkin karar verme sürecinde basit tek bir adet çözüm yolu karşımıza çıkmaz. Her bir alternatif, özellikle çevre ve ekonomi gibi birbirleri ile çakışmakta olan birçok faktör altında incelenir [1]. Hidrojen enerji sistemini kurmak için devam eden incelemeler ve araştırmalar hidrojenin nasıl üretileceği sorusunu beraberinde getirmiştir. Hidrojen enerjisinin en önemli bir avantajı da çeşitli kaynaklardan (fosil ve yenilenebilir) üretilebilmesidir. Karar verme aşamasında bu avantaj aynı zamanda rekabetçi bir rol alarak karşımıza çıkmaktadır. Bütün ihtiyaçları en düşük maliyette karşılayacak, mümkün olduğunca insan sağlığına ve çevreye en az oranda zarar verecek hidrojen üretim yöntemini seçmek zor bir konudur. Hidrojen enerjisi ile ilişkili mevcut yapı gelişim bariyerlerini aşma, kabul görme ve günümüz yaşam tarzında kendisine kalıcı bir yer edinme şansına sahiptir. Her yeni teknoloji kurulmuş yapısı ve varlıkları ile kullanıcıya sunulduğundan, hidrojen enerji sistemlerine geçiş aşamasında diğer sistemlerden farklı bir yapı ortaya çıkmış olacaktır. Fosil temelli sistemler günümüze kadar birçok gelişim geçirdiğinden ve olgunlaştığından dolayı, bu sistemlerin maliyetlerinin kabul edilecek kadar düşük olduğu bir pazar mevcuttur. Diğer yandan, alternatif teknolojiler günümüzde gelişim aşamasında olduğu için maliyetleri doğal olarak yüksektir. Bu yüksek maliyet teknolojinin erken gelişim aşamasında olması nedeniyle, sarf edilen Ar-Ge harcamaları için yapılan yatırımlardan kaynaklanmaktadır. Teknoloji olgunlaşıp seri üretime geçildikten sonra kesinlikle alternatif enerji teknolojisi sistemlerinin üretim maliyeti düşecektir. Bu rekabetlerden dolayı hidrojen temelli sistemlere geçiş için düşünceler, günümüzdeki yakıt yapısını sürdürmek ve ideal ihtiyaç olarak yenilenebilir hidrojen seçeneklerini görmek eğilimindedir. Fakat yenilenebilir hidrojen sistemlerinin uygulanmasını ve gerçekleştirilmesini hızlandıracak farklı bir bakış açısı kullanılabilir. Bakış açısının bu türü genelde dışarıda bırakılan çevresel ilgiyi ekonomik kaygıyla bir arada ele alınmasını sağlamaktır. Bakış açısına göre kaynak/teknoloji ilgi çekici ya da ilgi çekici değil olarak düşünülebilir [2]. Örneğin çevresel bakış açısına göre, enerji sistemlerinin yenilenebilir kaynaklara bağlı olması ve hidrojen teknolojisine geçişini gerektirirken, fosil yakıtları kademeli bir şekilde enerji kaynağı olarak kullanılmamasını destekler [3]. Ekonomik bakış açısı ele alındığında bunun tersi geçerlidir. Bu bölümde hidrojen ekonomisine geçişte karşımıza çıkan karmaşık karar verme mekanizmasında yer alan faktörlerin daha iyi yapılandırılmasına, nesnel düşüncelerin geliştirmesine, yakınsama potansiyeli ve farklı bakış açılarının etkisi altında karar vermeyi sağlamada çoklu kriter değerlendirme analizinin sonuçları tartışılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOD

Literatür taramasından elde edilen bilgilerin incelenmesi sonucunda, problem formüle edilmiş ve çözüm yaklaşımları değerlendirme analizleri yardımıyla türetilmiştir. Bunları takiben yapılması gerekenler ana evrenin tasarımı, geliştirme, uygulama, değerlendirme ve karar modelini test etmedir. Bu evrelerin her birinde yer alan basamaklar ve ayrıca yer alan geri besleme döngüsünü ortaya koymak için, Şekil 1. yardımı ile izlenen araştırma yaklaşımı gösterilmiştir [1].




**Şekil 1** Araştırma yaklaşımı.

### 2.1. Problemin Ortaya Konulması

Bu çalışma için, altyapı çalışması ilk olarak hidrojen enerji sistemleri ile alakalı literatür incelenerek yapılmıştır. Teknolojinin temelleri (karakteristikleri, üretimi, depolanması, taşınması, dağıtımı ve kullanımı), hidrojen enerji sistemlerinin sınırlamaları ve sürümleri ile alakalı sorunlar ilgili konuların anlaşılması amacıyla gözden geçirilmiştir [4-7]. Literatürde vurgulanan önemli bir nokta, hidrojen üretim sistemlerinin kurulma zorluğu ve farklı üretim yollarının farklı ürünler ürettiğidir. Çeşitli yöntemleri kullanarak hidrojen üretim teknolojilerinin ekonomik maliyetleri, hidrojenin depolanması, taşınması ve kullanımına ilişkin farklı yaklaşımları içiren analizler literatürde mevcuttur [8-]. Literatürden elde edilen bakış şöyledir; hidrojen üretim süreçleri önerilen hidrojen enerji sistemlerinin önemli bir kısmını oluştururlar ve konuyla ilgili zorluklar çeşitli faktörlerin dikkatli incelenmesini gerektirir. Analiz; maliyet ve çevre etkileri gibi çeşitli özellikleri değerlendirmek için uygulansa bile, karar verme durumu ile alakalı tüm etkenleri ele alan ve en yararlı yollar üzerinden karar verici mekanizma veya yönetimlerin amaçlarını karşılayacak olan seçenekleri seçmeye yardımcı olmak üzere yapılanmış bir yaklaşım kurulmamıştır. Bu araştırma hidrojen üretim seçenekleri üzerinden seçim yapmaya yardım etmek, fikirlerin yakınsamasının uygulanmasında böyle bir yöntemin verimliliğini test etmek ve farklı bakış açısına sahip hissedarlar karar vermeye katıldığı zaman yönteme yardımcı olmak üzere kullanılan çeşitli değerlendirme araçlarının geliştirmesini hedeflemiştir.

### 2.2. Değerlendirme Araçlarının Seçimi

Hidrojen enerji sistemlerinin değerlendirilmesi için birden çok metot bulunmaktadır. Bu değerlendirmelerin en az ikisinin birlikte kullanılması ile ortaya çıkan değerlendirme sürecine de çoklu kriter değerlendirilmesi yöntemi denilmektedir. Fakat bu kriterlerin seçilmesi tamamen karar verici mekanizmaya veya yönetime ait olup kriterlerin seçilmesi hususunda kesin bir yargı bulunmamaktadır.

Çevresel değerlendirme yöntemleri enerji üretim faaliyetlerde oluşan çevresel etkilere karşı insanların tercihlerini ortaya çıkarmada kullanılır. Bu suretle bireylerin çevre üzerinde ki duyarlılıklarını açıklamaya yardımcı olmaktadırlar. Çevresel değerlendirme analizlerinin bazı önemli avantajları vardır. İnsan sağlığı, çevre ve bitki-hayvan türlerinin korunumu gibi konulara fiyat biçmek bazı araştırmacı ve enerji politikacıları tarafından itirazlarla karşılaşmasına ve tartışmaya yol açan bir konu olarak görülmesine rağmen kesinlikle faydalı olabilecek bir yaklaşım tarzıdır. İhtiyat ve önemli etkenlerin değerlendirilmesi bu faktörleri inkar etmekten ve ters sonuçları üretmekten daha değerli olarak görülmektedir. Fakat tek başına çevresel değerlendirme bu araştırma için en uygun yöntem olarak görülmemiştir. Bu araştırmada incelenen karar verme analizleri ile problemi karar vermede rol oynayan teknikten, sosyale veya siyasiye geniş aralıkta etkenleri düşünmeyi hedeflemiştir. Enerji üretim sistemlerine parasal değerleri atamak ve bu parasal değerler üzerinden kıyaslama yapmak bu araştırmada incelenen çoklu kriter probleminde ele alınan geniş ve farklı etkenler için olası ve uygun olmayabilir. Ek olarak, çevresel değerlendirme toplumun tercihi ve yararları terimindeki konuları incelemektedir. Fakat bu çalışmada incelenen karar problemine ulaşmada çeşitli alternatif çevresel değerlendirme sistemlerini karar verici mekanizma veya yönetim grubunun birlikte çalışma ve hidrojen üretim alternatifleri üzerinden seçimi ile alakalı bir karara ulaşma ihtiyacının olduğu bir durumda yer almaktadır. Böylece çoklu kriter karar değerlendirme süreci hedef ile alakalı faktörleri ve karar vericilerin tercihlerini hesaba katan daha uygun bir yaklaşım olarak görülmüştür. Çoklu kriter değerlendirilmesi ile karar verme yaklaşımında ele alınan her bir alternatifle alakalı çeşitli niteliklerin performansı da değerlendirilir. Alternatifler üzerindeki niteliklerin performansının yanında, bu niteliklere atanan önemliliğin hesaba katılması ile hangi alternatifin amaçları daha iyi karşıladığına karar vererek seçim yapılmaktadır.

**2.3. Karar Modelinin Tasarımı ve Geliştirilmesi**

Karar modelinin tasarımı ve geliştirilmesi aşağıdaki beş basamaktan oluşmaktadır.

1. Çoklu kriter değerlendirilmesi prosedürünün seçilmesi,
2. Karar verici mekanizma veya yönetim tanımlanması,
3. Bilgiyi elde edecek yöntemin tanımlanması,
4. Amaç hiyerarşisinin geliştirilmesi,
5. Kriterin seçimi.

**2.3.1. Çoklu kriter değerlendirme prosedürünün seçilmesi**

Çoklu kriter değerlendirilmesi yöntemi eğer basit bir değerlendirme yöntemi olarak tek başına seçilirse yeteri kadar doğru ve geçerli değildir veya tüm bakış açılarını kapsamayabilir. Daha karmaşık birkaç yöntemin daha fazla özelliği kapsayarak daha fazla avantajlara sahip olmakta, kesinlikle daha doğru ve geçerli bir yaklaşım sunmaktadır. Fakat değerlendirme durumları karar verici mekanizma veya yönetimler için daha karmaşıksa ve onların yargılarını etkiliyorsa, kesin olmayan sonuçlar türetebilir. Böylece güvenilir sonuçların ve uygunluğun optimum seviyesinde sonuçlanan bir yöntemi seçmek daha ideal olacaktır. Uygun çoklu kriter değerlendirmesi yöntemleri aşağıdaki etkenler düşünülerek karar verme anında göz önünde bulundurulmalıdır.

- *Kullanım Kolaylığı:* Yöntemler karar verici mekanizmanın veya yönetimin kullanması ve kavraması için kolay olmalı, fakat güvenilir ve iyi seviyede doğruluğa sahip olmalıdır.
- *Geçerlilik:* Yöntemler arasında iyi bir destekleyici teori ortaya konulmalı ve geniş bir şekilde kullanılmasına özen gösterilmelidir.
- *Sınırlamalar:* Yöntem mümkün olduğunca az sayıda sınırlayıcı öngörülere sahip olmalı ve yöntemin parçaları olan sınırlamalar sonuçlarda önemli etkilere yol açmamalıdır.
- *Uygunluk:* Modeller uygulanabilir olmalı, ele alınacak alternatiflerin ve niteliklerin sayısı verilmelidir. Problemin zorluğu ve karar modeli dengeli olmalıdır.

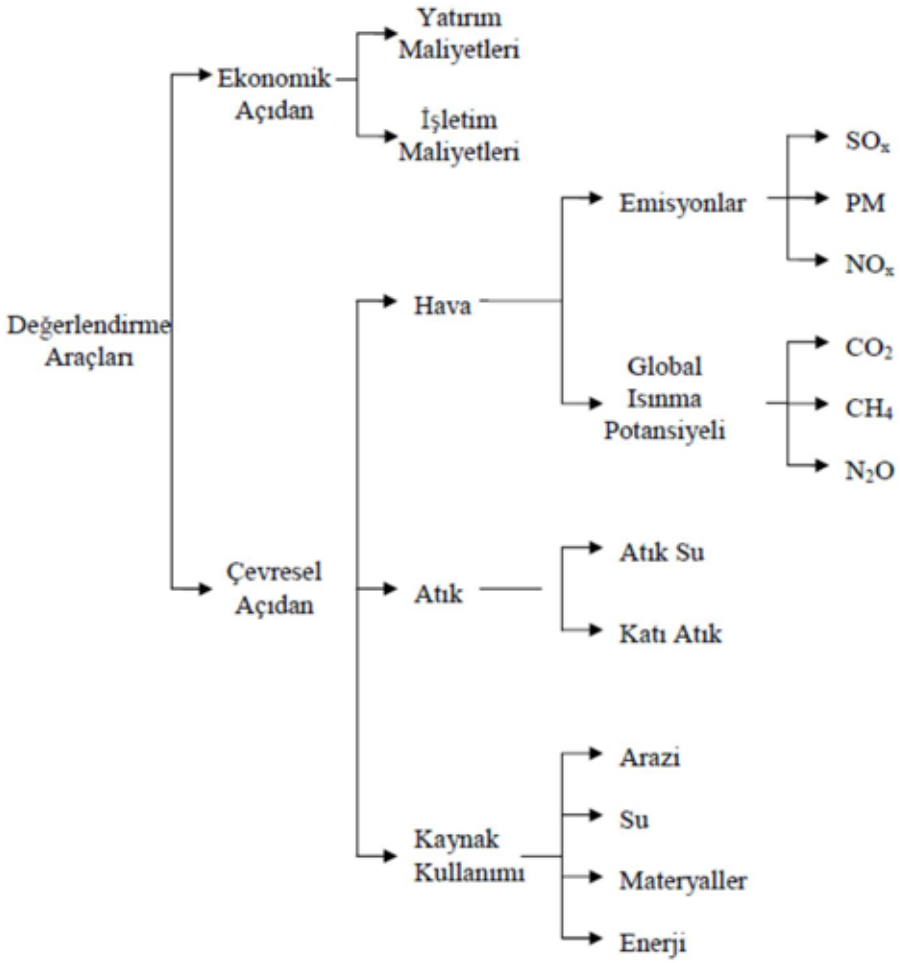
**2.3.2. Karar verici mekanizmanın veya yönetimin tanımlanması**

Hidrojen enerjisi ile ilgili konular kaçınılmaz olarak bakış açıları, öncelikleri ve ilgileri çakışan birçok karar verici mekanizma veya yönetimi içerecektir. Bu araştırmanın maksadı bu farklı bakış açılarını bir araya getirmek ve böyle bir durumda karar verme modelinin sağlamlığını test etmektir. Fikirlerin bu farklılığı, aşağıdaki nedenlerden kaynaklanabilir:

- *Coğrafik:* Bir şehir ya da bölge gibi bir yerleşim yeri ile alakalı nüfus, bölge insanlarının yeni teknolojiyi kullanma istekliliği yerel/bölgesel hava kirliliği, enerji kaynakları, hidrojen talebi vs.
- *Politik:* Yerel, bölgesel ya da ulusal seviyede yeni teknolojiler için yasa, standartlar, teşvikler vs.
- *Endüstriyel:* Özel endüstri/sektör (örneğin petrol, doğalgaz, yenilenebilir enerji, sistem üreticileri) ile alakalı finansal bilgiler, düzenleyici sınırlamalar, kaynaklar vs.
- *Çevresel:* İlgili grupların ve kar amacı gütmeyen organizasyonların çevresel kaygıları ve bu kaygıları gündemde tutma başarıları.

**2.3.3. Girdi bilgilerinin elde edilmesi**
Girdi bilgilerini oluşturmak için literatürden faydalanılabilir. Yalnız bu bilgileri ilgili çevresel değerlendirme analizlerinde kullanmak için çeşitli eklemeler veya çıkarmalar gerekebilir. Mesela rüzgar veya fotovoltaik sistem tarlaları kurmak için gerekli olan çevresel analizleri yaparken bu sistemlerin kurulacak bölgeye hangi araçlarla ve ne kadarlık bir mesafeden taşınacağı yapılan araştırmada kesinlikle ortaya konması gerekmektedir.

**2.3.4. Amaç hiyerarşisinin geliştirilmesi**
Bir karar verme aşamasında değerlendirme metodolojisini geliştirmede, amaçların ve kriterlerin belirlenmesi önemli bir basamaktır. Hidrojen üretim teknolojileri üzerine literatürün ilk gözden geçirilmesi ile hidrojen üretim yöntemlerinin doğrudan ekonomik maliyeti, ömür boyu analizle ilgili olarak çeşitli çevresel etki analizleri üzerine az miktarda çalışma bulunduğu ortaya konmuştur. Bu çalışmalara dayanarak, ana hedefin, kriterlerin ve niteliklerin görsel bir hiyerarşik diyagramı genişletilerek Şekil 2.'de sunulmuştur.



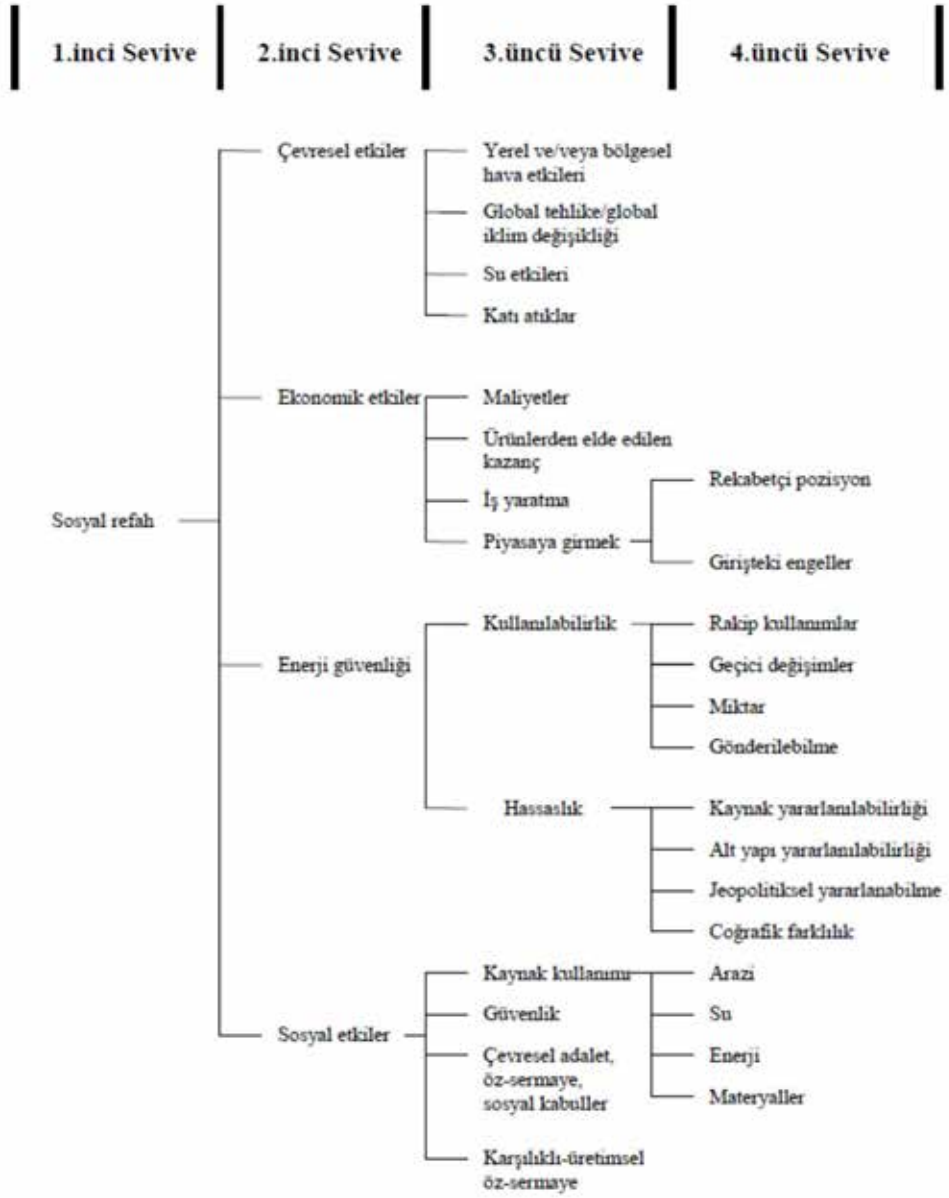

**Şekil 2.** Görsel hiyerarşik amaç diyagramı

**2.3.5. Kriterlerin Seçilmesi**
Herhangi bir karar problemindeki gibi, branşlaşmanın ve detayların optimum seviyesi bulunmalıdır. Bu karar verici mekanizmanın veya yönetimin dikkatini ana yargılamadan çekecek çok fazla detaya sahip olurken geniş amaçların yargılaması için gerekli bilginin sağlandığı önemli bir dengeleme sürecidir. Final amaç hiyerarşisi Şekil 3'de gösterilmiştir. Toplam hedef sosyal refahı yükseltecek kararı seçmektir. Bunu sağlamak için ana unsurlar çevresel etkileri, ekonomik etkileri, sosyal etkileri azaltmak ve enerji güvenliğini artırmaktır. Üçüncü ve dördüncü seviyeler dört ana kriteri daha detaylı açıklayan alt kriterleri sunmaktadır.

**2.4. Karar Modellerinin Uygulanması ve Değerlendirilmesi**
Karar modellerinin uygulaması ve değerlendirilmesi aşağıdaki işlem basamaklarını içermektedir.

- Kriter kıyaslamaları ve ağırlıkların kurulması,

- Kriterin temel önemlilik kıyaslaması,
- Alternatiflerin değerlendirilmesi için girdi verilerinin geliştirilmesi,
- Optimizasyon.




**Şekil 3.** Final amaç hiyerarşisi

**2.5. Hidrojen Üretim Yöntemlerinin Seçilmesi**

Hidrojen üretim yöntemleri karar vericiler tarafından tasarlanması gerekir. Bu araştırmada yedi adet hidrojen üretim alternatifi ele alınmıştır.

- *Alternatif 1 (A1):* Merkezi üretim tesisinde hidrojen buhar-metan reformasyonu (SMR) ile doğalgazdan üretilir. Gaz halinde ki hidrojen araç pompalama istasyonuna boru hattı ile taşınır.
- *Alternatif 2 (A2):* Merkezi üretim tesisinde hidrojen buhar-metan reformasyonu (SMR) ile doğalgazdan üretilir. Sıvı halde bulunan hidrojen sıvı olarak depolanır ve araç pompalama istasyonuna tankerlerle taşınır.
- *Alternatif 3 (A3):* Hidrojen merkezi üretim tesisinde reformasyon ile kömürün gazlaştırılmasından üretilir. Gaz halinde bulunan hidrojen araç pompalama istasyonuna boru hattı ile taşınır. Prosesin sonucu olarak üretilen karbondioksit havaya atılır.
- *Alternatif 4 (A4):* Hidrojen merkezi üretim tesisinde reformasyon ile kömürün gazlaştırılmasından üretilir. Gaz halindeki hidrojen araç pompalama istasyonuna boru hattı ile taşınır. Prosesin sonucunda üretilen karbondioksit yakalanır ve önceden seçilen güvenli bölgeye depolanır.

- *Alternatif 5 (A5):* Rüzgar tarlasında üretilen elektrik hidrojeni üretmede elektroliz ünitesini besler. Gaz halindeki hidrojen araç depolama istasyonuna boru ile taşınır.
- *Alternatif 6 (A6):* Fotovoltaik (PV) gözeler yardımı ile güneş ışığı elektriğe dönüştürülür ve şebeke hattına verilir. Elektriğin yeterli miktarı, hidrojeni üretmede küçük skala elektrolizini beslemek üzere araç depolama istasyonunda hattan kullanılır.
- *Alternatif 7 (A7):* Hidrojen merkezi üretim tesisinde reformasyon ile biyokütlenin gazlaştırılması prosesi yardımı ile üretilir. Gaz halindeki hidrojen araç dolum istasyonlarına boru hattı ile taşınır. Prosesin sonucunda üretilen karbondioksit havaya atılır.

Bu yedi alternatif planlayıcıların modellerini yapması ve kararlarında çeşitli değişimleri test etmesi amacı ile Türkiye için mümkün olan senaryolar olarak seçilmiştir. Alternatifler opsiyonlardaki farklılıkları sunmak ve kriterler üzerinde bu alternatiflerin performans verilerinin kullanılabilirliğine göre seçilmiştir.

**2.5.1. Yakın dönem değerlendirme**

a-) Merkezi üretim tesisinde doğalgazın buhar-metan reformasyonu. Hidrojen sıvı olarak üretilir, sıvı formda depo edilir ve araç dolum istasyonuna tankerlerle taşınır. Araç depolama istasyonunda, sıvı hidrojen özel depolarda saklanır ve basınçlı gaz formunda araca vermeden önce buhar formuna geçirilir. Bu opsiyon kararlılık modelinde Alternatif 2 olarak sunulmuştur.

b-) Elektrik hattından alınan elektrik, hidrojen üretmek amacı ile araç dolum istasyonunun yanına yerleştirilen küçük ölçekli elektrolizörde kullanılır. Gaz halindeki hidrojen daha sonra sıkıştırılır, basınçlı tanklarda depolanır ve araçlara verilir. Bu opsiyon formu kararlılık modelindeki Alternatif 6 için temel oluşturmuştur.

**2.5.2. Uzun dönem değerlendirme**

a-) Merkezi üretim tesisinde biyokütlenin veya kömürün gazlaştırılması. Hidrojen gaz formunda üretilir ve araç dolum istasyonuna boru hattı ile gönderilir. Araç dolum istasyonunda gaz hidrojen sıkıştırılır, basınçlı silindirlerde depolanır ve araçlara verilir. Bu opsiyon kararlılık modelinde Alternatif 3 (kömür) ve 7 (biyokütle) ile verilmiştir.

b-) Merkezi üretim tesisinde kömür, hidrojen üretmede kullanılır. Prosesin sonucunda salınan karbondioksit gazı tutulur ve daha önce tespit edilen yer altı depolamasına gönderilir. Gaz olarak üretilen hidrojen araç dolum istasyonuna boru hattı ile gönderilir. Araç depolama istasyonunda, hidrojen sıkıştırılır, basınçlı silindirlerde depolanır ve araçlara verilir. Bu opsiyon kararlılık modelinde Alternatif
4 olarak sunulmuştur.

c-) Rüzgar tarlalarında türbinler rüzgar gücü üretir. Buradan üretilen elektrik hidrojen üretme çiftliğe kurulan elektroliz ünitesini besler. Gaz olarak üretilen hidrojen araç dolum istasyonuna boru hattı ile iletilmektedir. Araç dolum istasyonunda, gaz halindeki hidrojen sıkıştırılır, basınçlı silindirlerde depolanır ve araçlara verilir. Bu opsiyon kararlılık modelinde Alternatif 5 ile sunulmuştur.

d-) Fotovoltaik gözeler güneşten elektrik üretmek üzere araç dolum istasyonlarının yanına küçük ölçekli elektroliz ünitesini beslemesi için yerleştirilmiştir. Daha sonra gaz halindeki hidrojen sıkıştırılır, basınçlı kapta depolanır ve araçlara verilir. Bu opsiyon kararlılık modelinde Alternatif 6 için temel oluşturmuştur.

Dağıtılmış üretim yolları kullanım noktasında, mesela araç dolum istasyonunda, küçük ölçekli reformerin veya elektrolizörlerin kullanımını içermektedir. Hidrojenin gereksinim duyulan başlangıçtaki hacmi küçük ve detaylandırılmış dağıtım alt yapı sistemi kompleks olacağı, dağıtılmış üretim opsiyonu daha az sermaye yatırımı ve hiçbir dağıtım alt yapı sistemi gerektirmediği için, yakın dönem için onaylanmaktadır. Yine de, bu alternatif yüksek maliyet dezavantajına ve karbondioksit tutumu ile ilişkili zorluklara sahiptir. Uzun dönem için hidrojenin merkezi üretimi gittikçe artan daha fazla maliyet etkileri ile karşılaşacaktır. Dağıtılmış üretim, merkezîleştirilmiş üretim ile paralel olarak geleceğin enerji sisteminde ele alınan çözüm olarak tasarlanmaktadır. Hidrojenin merkezi üretimi geri beslemelerin, hem fosil hem de yenilenebilir değişiminde kazançlı olabilir. Günümüzde, doğalgaz ve kömür üretim maliyeti uygun olan fosil kaynak beslemeleridir. Fakat bu kaynaklardan oluşan karbon emisyonunun tutulması gerekli olduğu için sistemin toplam maliyeti artar.

**3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR**

Kriterlerin hepsini kullanarak iki alternatif kömür gazlaştırma yöntemi ile hidrojen üretim opsiyonunun performansı üzerinden elde edilen bilgiler belirlenmiş ve daha sonra en iyi ve en kötü durumlar not edilmiştir (kriterin maksimizasyonu ve minimizasyonuna bağlı olarak). Bir sonraki adım olarak en iyi ve en kötü durum arasındaki fark belirlenmiştir. Daha sonra bu veriler değişime bağlı olarak ölçeklendirilmiştir. Ölçeklendirme işlemi sıfırdan bire kadar değer alacak şekilde yapılmıştır. Hesaplama prosedürü aşağıdaki ifade kullanarak yapılmıştır.

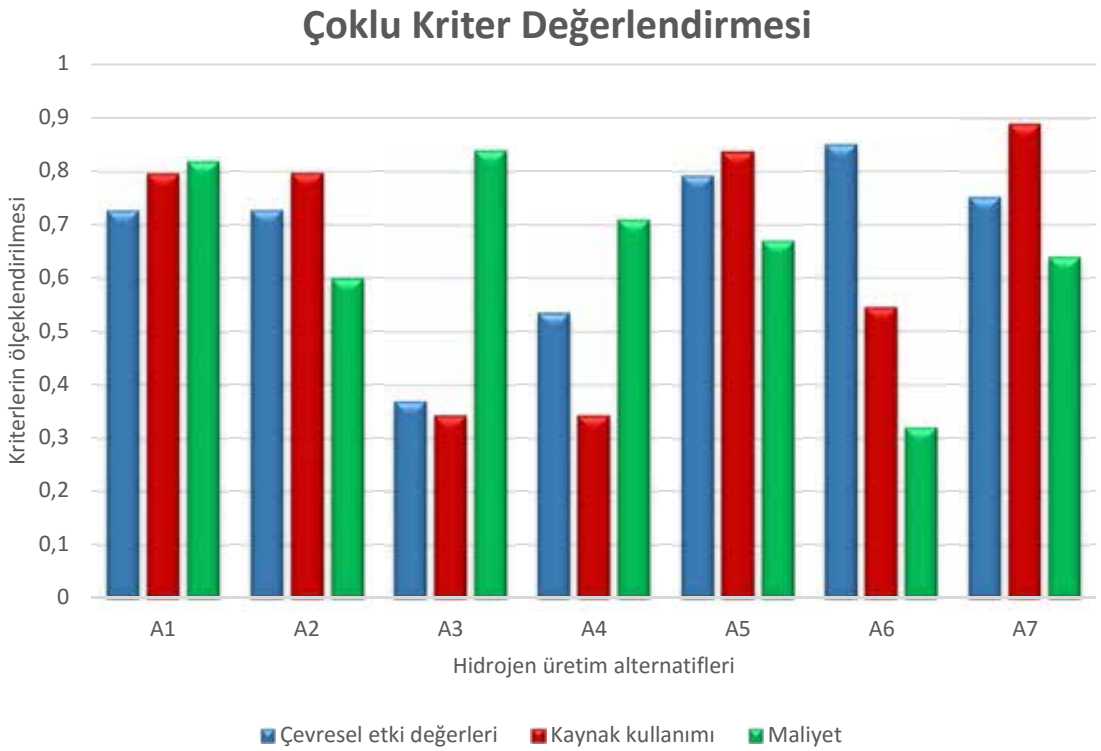
$$Değer = (X - X_{Ek})/(X_{Ei} - X_{Ek}) \quad (1)$$

Burada; X ele alınan değer, $X_{Ek}$ veriler için kabul edilen en kötü değer (kriterin maksimizasyon/minimizasyon durumuna göre), $X_{Ei}$ veriler için kabul edilen en iyi değer (kriterin maksimizasyon/minimizasyon durumuna göre), $X_{Ei}$-$X_{Ek}$ en iyi ve en kötü arasındaki fark verilerin değerleridir. Kriterlerin ham verileri maksimizasyon/minimizasyon durumuna göre en iyi/en kötü durumları, dizilerin ve yukarıda açıklamaları gösterilen seçilmiş verilerin değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Aynı çizelgede kriterlerin ölçeklendirilmesi alt başlığı altında 0 ile 1 arasında değişen değerleri ile seçilen verilerin, Denklem (1) yardımı ile ölçeklendirilmiş değerleri verilmiştir. Ölçek değeri 1'e yaklaştıkça en iyi değere ulaşmakta, 0'a yaklaştıkça mükemmelden uzaklaşmaktadır.

**Tablo 1** Kriter ve değer skalası alternatiflerinin performans verileri.

| | **Kriterlerin ham verileri** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Metotlar | HE ($g/kgH_2$) | GTGİD ($gCO_2$-eşdeğer/$kgH_2$) | SE ($g/kgH_2$) | KA ($g/kgH_2$) | A ($m^2/MW$) | S ($L/kgH_2$) | E ($MJ/kgH_2$) | M ($g/kgH_2$) | C ($/kgH_2$) |
| A1 | 47,7 | 11888 | 0,20 | 202 | 4453 | 19,8 | 183,2 | 3855 | 1,38 |
| A2 | 47,7 | 11888 | 0,20 | 202 | 4453 | 19,8 | 183,2 | 3855 | 3,18 |
| A3 | 29,3 | 19862 | 6 | 2646 | 6882 | 117 | 420 | 19713 | 1,27 |
| A4 | 29,3 | 240 | 6 | 2646 | 6882 | 117 | 421,3 | 19713 | 2,3 |
| A5 | 44,8 | 1223 | 1,6 | 223 | 11336 | 26,7 | 9,1 | 1032 | 2,61 |
| A6 | 4,3 | 2039 | 3,03 | 504 | 25101 | 3,7 | 93,7 | 22600 | 5,38 |
| A7 | 58,1 | 1531 | 2 | 21 | 5263 | 29,7 | 7,7 | 204 | 2,81 |
| | | | | | | | | | |
| | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi | En iyi |
| | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü | En kötü |
| | 80 | 30000 | 10 | 3000 | 30000 | 130 | 500 | 30000 | 8 |
| | | | | | | | | | |
| | **Kriterlerin ölçeklendirilmesi** | | | | | | | | |
| Metotlar | HE | GTGİD | SE | KA | A | S | E | M | C |
| A1 | 0,4 | 0,6 | 0,98 | 0,93 | 0,85 | 0,84 | 0,63 | 0,87 | 0,82 |
| A2 | 0,4 | 0,6 | 0,98 | 0,93 | 0,85 | 0,84 | 0,63 | 0,87 | 0,6 |
| A3 | 0,63 | 0,33 | 0,4 | 0,12 | 0,77 | 0,1 | 0,16 | 0,34 | 0,84 |
| A4 | 0,63 | 0,99 | 0,4 | 0,12 | 0,77 | 0,1 | 0,16 | 0,34 | 0,71 |
| A5 | 0,44 | 0,96 | 0,84 | 0,93 | 0,62 | 0,79 | 0,98 | 0,96 | 0,67 |
| A6 | 0,95 | 0,93 | 0,69 | 0,83 | 0,16 | 0,97 | 0,81 | 0,24 | 0,32 |
| A7 | 0,27 | 0,95 | 0,8 | 0,99 | 0,82 | 0,77 | 0,98 | 0,99 | 0,64 |

Bu çalışmada yaklaşım sonuçlarını göstermek için dünyada yaygın olarak kullanımı bulunan ve ülkemiz için seçilebilecek opsiyonları kapsayan yedi adet alternatif hidrojen üretim opsiyonu seçilmiştir. Çoklu kriter değerlendirilmesinin oluşturulması için incelmesi yapılan hidrojen enerjisi üretim sistemlerinin değerlendirme araçlarından olan yaşam döngüsü değerlendirme analizi ve yaşam döngüsü maliyet analizini birlikte değerlendirilmiş ve bu analizin sonuçları Tablo 1'de sunulmuştur. Bu sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi için hidrojen üretim alternatiflerinin (A1-A7) çevresel etki değerlerini oluşturan hava etkileri (HE), global tehlike/global iklim değişimi (GTGİD), su etkileri (SE) ve katı atıkların (KA) ortalama değerleri, kaynak kullanım değerlerini oluşturan arazi (A), su (S), enerji (E) ve materyal (M) kullanımının ortalama değerleri ve maliyet (C) verilerinin ortalama değerleri Şekil 4'de gösterilmiştir.




**Şekil 4** Seçilmiş hidrojen üretim opsiyonlarının çoklu kriter değerlendirilmesi.

Şekil 4 dikkatlice incelendiğinde çevresel etki değeri en az olan A6 nolu hidrojen üretim opsiyonu, kaynak kullanımı en az olan A7 nolu hidrojen üretim opsiyonu ve maliyet açısından en düşük olan A3 nolu hidrojen üretim opsiyonu ön plana çıkmaktadır. Yalnız bu üç değer birlikte değerlendirilirse yani çoklu kriter değerlendirilmesi yapılırsa A5 ve A7 nolu hidrojen üretim opsiyonları aynı kriter ölçek değerleri ile karsımıza çıkarken bunları A1 nolu hidrojen üretim opsiyonu takip etmektedir.

## 4. SONUÇLAR

Çevresel performansın değerlendirilmesi anlamlı, pratiksel ve bilimsel açıdan kusursuz ölçüm sistemlerini gerektirir. Var olan birçok ölçüm, sistemin girdi materyalleri ve enerjisi, yaşam döngüsü çevrimlerin proseslerinde bulunan emisyonları hakkındaki bilgiye oldukça önemlidir. Ölçüm sistemleri çoklu-çelişkili değişkenlerden oluşmakta ve kararlılık yapımında kullanımını zora sokmaktadır. Daha da fazlası, çevresel performans ölçüm sistemlerinin bilimsel olarak özenli olmasına, seçilen proseslerin ve ürünlerin daha geniş ekonomi ve ekosistem skala etkilerini değerlendirmede daha faydalı olabilir. Sunulan çalışmanın ana çıktıları aşağıda verilmiştir.

*Sürdürülebilirlik bakış açısına göre, hidrojen üretimi için bildirilen kaynakların sürdürülebilirlik dışı kullanımı, zamanla kaynak kullanımı değişiminden daha büyük bir problem oluşturmaktadır. Bu konuda çevresel etki değerleri, kaynak kullanımı ve maliyet değerleri kullanılarak çoklu kriter değerlendirilmesi geniş bir zaman çizelgesi altında yapılabilir.

· Çoklu kriter değerlendirilmesinde kullanımı mevcut olan hidrojen üretim yöntemleri kullanılmıştır. Bu üretim opsiyonları henüz gelişme aşamasındaki diğer hidrojen üretim prosesleri dahil edilerek daha kapsamlı bir çalışma yapılabilir.

· Yaşam döngüsü maliyet analizi için geliştirilen yöntemin örnek uygulaması için sadece fotovoltaik elektroliz sistemi seçilmiştir. Yapılan bu çalışma diğer yenilenebilir enerji kaynağı elektrik-elektroliz sistemleri kullanılarak genişletilebilir.

· Türkiye'de yaygın kömür yatakları bulunmaktadır. Fakat bu yatakların çoğunun ısıl değeri oldukça düşük ve çevresel açıdan zararlı emisyonları oldukça yüksektir. Fakat dünyada uygulamaları bulunan teknolojileri veya direkt güneş enerjisi kullanılarak kömür gazlaştırma prosesi ile hidrojen üretilebilir. Bu hidrojen üretim prosesi ile ilgili Türkiye'de ki kömür yataklarını kapsayan çoklu kriter değerlendirme çalışması yapılabilir.

· Çoklu kriter değerlendirilmesi için yedi adet hidrojen üretim alternatifi seçilmiş bu alternatifler için yaşam döngüsü değerlendirme analizi ve yaşam döngüsü maliyet analizinin sonuçları birlikte değerlendirilerek

yapılmıştır. İleriki çalışmalarda mevcut olan diğer çevresel-maliyet analizleri eklenerek ortaya çıkan sonuçlar genişletilebilir.

**5. KAYNAKLAR**

[1] Öztürk, M. "Hidrojen Üretim Metotlarının İncelenmesi" Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2009.

[2] Dincer, İ, Acar, C. "Review and Evaluation of Hydrogen Production Methods for Better Sustainability" International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40, 11094 -11111.

[3] Dincer, I. "Green methods for hydrogen production" International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2), 1954-1971.

[4] Acar, C., Dincer, İ. "Impact assessment and efficiency evaluation of hydrogen production methods" International Journal of Energy Research, 2015, 39(13), 1757-1768.

[5] National Renewable Energy Laboratory (NREL), "New Horizons for Hydrogen, Producing Hydrogen from Renewable Resources", New York, 2004.

[6] Rifkin, Jeremy, 2002. The Hydrogen Economy. Putnam, New York, 2002.

[7] Steinfeld, A. "Solar Thermochemical Production of Hydrogen – A Review", Solar Energy, 2004, 78, 603-615.

[8] Azapagic, A. "Life Cycle Assessment and Its Application to Process Selection", Design and Optimization. Chemical Engineering Journal, 1999, 73, 1, 1-21.

[9] Collette, Y., Siarry, P. "Multi-objective Optimization, Principles and Case Studies", Berlin: Springer-Verlag, 2003.

[10] Pehnt, M. "Dynamic Life Cycle Assessment (LCA) of Renewable Energy Technologies", Renewable Energy, 2006, 31, 1, 55-71.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# TEMİZ ÇEVRE VE SÜRDÜRÜLEBİLİR KALKINMA İÇİN HİDROJEN ÜRETİM, DEPOLAMA VE DAĞITIM TEKNOLOJİLERİNİN İNÇELENMESİ

*Abbas Alpaslan Koçer[1,*], Murat Öztürk[2]*
[1] Süleyman Demirel Üniversitesi, Uluborlu Selahattin Karasoy Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü
32650 Isparta
[2] Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği
32260 Isparta
muratozturk@sdu.edu.tr

**ÖZET:** Sürdürülebilir kalkınma çalışmaları çevresel problemlerin çözülmesini gerektirir. Bu problemler her geçen gün artan hava kirliliği, su kirliliği, katı atıklar, kirleticiler, ekosistemin bozulması ve diğer daha farklı alanlara genişlemesini kapsar. Hidrojen yüksek ısıl değeri ve çevreyi kirletmemesi nedenleri ile fosil yakıtların yerini alacak en önemli alternatiftir. Bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin üretilmesi için diğer enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Hidrojen üretim proseslerinin artması, inceleme yapmayı ve etkilerin sonuçlarındaki değişim aralığını belirlemeyi gerektirdiği için bu durum çeşitli sorunları beraberinde getirir. Bu çalışmada, hidrojen üretiminde yenilenebilir ve yenilenebilir olmayan enerji kaynaklarının kullanımlarının rolü, dağıtımı ve depolanması teknolojileri çevresel, kaynak kullanımı ve ekonomi görüşleri açısından değerlendirilmiştir. Sürdürülebilir gelişmeye ulaşmaya çalışan toplumlar hidrojen enerjisi teknolojilerini geliştirmek zorundadırlar. Hidrojen üretiminde yenilenebilir enerji teknolojilerinin kullanımı mevcut olan çevresel problemlere çözüm bulmayı sağlayabilir.

**Anahtar Kelimler**: Sürdürülebilir kalkınma, Temiz çevre, Hidrojen teknolojileri.

## 1. GİRİŞ

Dünyanın sahip olduğu petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtların özellikle 20. yüzyılda yoğun bir şekilde kullanılması ile ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları, küresel ısınma gibi etkiler, dünyayı belki de geriye dönüsü zor bir çevre kirliliği ile karsı karsıya bırakmıştır. Burada göz önünde tutulması gereken bir başka önemli konuda, fosil yakıtların belli bir rezerve sahip olması ve günümüzdeki sorumsuzca kullanımı devam ederse, gelecek yüzyılın ikinci yarısında bu yakıtlardan eser kalmayacağı gerçeğidir [1]. Başka bir deyişle, doğaya acımasızca davranan insanoğluna doğanın tepkisi de, sel baskınları, küresel ısınma sonucu denizlerin yükselmesi, asit yağmurları, ozon tabakasının koruyucu etkisinin ortadan kalkması vb. olaylarla çok şiddetli olacak ve bu olaylarda birçok insan hayatını kaybedecektir. Bu şartlar altında, dünyanın giderek artan enerji ihtiyacını çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri ve tek enerji kaynağının hidrojen sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir [2]. Bilindiği üzere hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili sistemlerinde atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Yalnız yakıt pillerinde kullanıldığı zaman çevre dostu olarak karsımıza çıkan hidrojen gazının yine çevreyi kirletmeden üretilmesi önem taşımaktadır [3]. Son zamanlarda, hidrojen “temiz yakıt’’ olarak adlandırılmıştır. Bu tabirde karmasa yaratan kritik bir detay bulunmaktadır. Hidrojen bir “enerji kaynağı” değil temiz, çevre ile dost olan bir “enerji taşıyıcısıdır”. Bu tabir hidrojenin diğer bir kaynaktan üretilmesi gerektiği anlamına gelmekte olup tartışmaların ortaya çıktığı noktadır. Hidrojen üretilen kaynağa bağlı olarak temiz olarak da adlandırılabilir veya çevreye fosil yakıtlar gibi zarar da verebilir. Yenilebilir hidrojen enerji sistemi birçok yararı beraberinde getirmektedir. Böyle bir sistem kurulduğu takdirde iyileştirilmiş çevresel şartlar (daha sağlıklı popülasyonlar), enerji bağımsızlığı ve ekonomik iyileşme (düşük maliyet, daha iyi çevresel, sağlık durumları ve yerel iş imkânlarının artması) sağlanabilecektir.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Hidrojenin Karakteristikleri

Hidrojen bol miktarda olmasına rağmen, doğada serbest halde bulunmamaktadır. Suda veya diğer organik materyallerde diğer atomlara bağlı olarak bulunmakta ve hidrojeni ayırmak için başka bir enerji kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Sıvı ya da gaz formda üretilen hidrojen, bugün bizim güvenerek kullandığımız enerji sistemlerinin her türlüsünde kullanılabilir (ulaşım ve elektrik güç sektöründen, termal enerji ve hatta taşınabilir aletler sektöründe). Hidrojen kokusuz ve renksiz bir gaz olup doğadaki en basit atom yapısına sahiptir. En hafif elementtir (molekül ağırlığı 2,016 kg/mol) ve yoğunluğu (standart sıcaklık ve basınçta 0,08376 kg/m$^3$) havanın yoğunluğundan yaklaşık 14 kat daha hafiftir. Diğer yakıtlar içinde, hidrojen kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir, üst ısıl değer tabanında 141 MJ/kg’dür. Bu değere göre 1 kg hidrojen 2,1 kg doğalgaz ve 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir [4]. Yakıt olarak kullanıldığında atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharıdır.

### 2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri ve Kaynakları

Yeryüzünde hidrojen genellikle fosil yakıtlar ve su gibi diğer elementlerle birlikte bulunur. Bundan dolayı kullanımda, hidrojeni bu elementlerden ayrıştırmak gerekir. Günümüzde hidrojen genellikle fosil kaynaklardan üretilir, enerji ve ulaşım dışındaki diğer sektörlerde de kullanılır. Ham petrol elde etmek için rafineride, gübre üretmek için kimya endüstrisinde ve bunlardan başka metalürjide de kullanılmaktadır. İyi geliştirilmiş ve ekonomikten, gelişme altında ve maliyetli olmak üzere fosil veya yenilenebilir kaynaklardan hidrojeni üretmede çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Hidrojen üretim opsiyonları detaylı bir şekilde Tablo 1'de verilmiştir [1].

**Tablo 1.** Hidrojen üretim opsiyonlarının sınıflandırılması

| Ham Geri besleme | Prosesli Geri besleme | Üretim Prosesleri | Proses Enerji Kaynakları | Üretim Stratejileri | Dağıtım Opsiyonları |
|---|---|---|---|---|---|
| Fosil Yakıtlar:<br>-Kömür<br>-Doğalgaz<br>-Petrol | -Sentez gazı<br>-Gazolin<br>-Dizel yakıtı<br>-Metanol<br>-Amonyak<br>- Ham materyalin direkt kullanımı | Termal:<br>-Refarmasyon<br>- Buhar Reformasyonu<br>- Kısmi oksidasyon<br>- Gazlastırma<br>- Proliz<br><br>Elektrokimyasal:<br>- Elektroliz<br>- Foto-elektrokimyasal<br><br>Biyolojiksel:<br>- Fotobiyolojiksel<br>- Aerobik fermantasyon<br>-Anerobik fermantasyon | Termal:<br>- Fosil<br>- Yenilenebilir<br>- Nükleer<br><br>Elektrik:<br>- Fosil<br>-Yenilenebilir<br>- Nükleer<br><br>Fotolitik:<br>- Güneş | Dağıtılmış:<br>-Yakıt istasyonları<br>-Kişisel binalar<br>-Araç Üzerinde<br><br>Yarı dağıtılmış:<br>-Market odaklı<br><br>Merkezi:<br>-Kaynak merkezli | Hidrojen:<br>- Gaz:<br>- Boru hattı<br>- Demiryolu<br>- Tanker<br><br>- Sıvı:<br>- Tanker<br>- Demiryolu<br><br>- Hidritler:<br><br>-Diğer (mesela Karbon nanotübler)<br><br>-Gaz taşıyıcıları:<br>- Doğalgaz<br>- Amonyak<br><br>-Sıvı Taşıyıcıları:<br>- Etanol<br>- Metanol<br>-Diğer organik sıvılar |
| Biyokütle | -Etanol<br>-Metanol<br>-Biyo-dizel<br>-Biyo-gaz<br>-Sekerler<br>- Ham materyalin direkt kullanımı | | | | |
| Atık Materyal | - Ham materyalin direkt kullanımı | | | | |
| Su | - Ham materyalin direkt kullanımı | | | | |

#### 2.2.1. Elektroliz ile hidrojen üretimi

Elektrolizde, iki elektrot (bir tanesi pozitif yüklü ve diğeri negatif yüklü) elektrolitli su çözeltisine yerleştirilmiştir. Elektroliz hücresine doğru akım voltajı uygulandığı için, hidrojen gazı katotta (negatif yüklü elektrot) ve oksijen gazı anotta (pozitif yüklü elektrot) birikir. Çözeltideki elektrolit asit (pozitif hidrojen iyonlarına sahip) veya alkalin (negatif hidroksil iyonlarına sahip) olabilir [5]. Avantajları hareketli parçasının olmaması, genellikle yenilenebilir enerji ile birleşik, geniş aralıktaki kapasitede çalışma yeteneği ve doğru akım elektriği ile kullanılabilmesidir. Fakat mevcut elektroliz sistemlerinin maliyeti, düşük maliyetli materyaller üreterek ve bakım-onarım maliyetlerini azaltıp sistemi optimize ederek aşağıya çekilmelidir [6]. Yaşam döngüsü analizi (YDA) perspektifinden bakıldığında, eğer mevcut şebeke elektriği elektroliz için kullanılırsa ve elektrolizde kullanılan elektrik birincil enerji kaynaklarından üretiliyorsa önemli miktarda sera gazı emisyonu üretilir.

#### 2.2.2. Doğalgazın buhar-metan reformu

Günümüzde dünyada üretilen hidrojenin hemen hemen yarısı doğalgazın buhar reformasyonundan sağlanmaktadır. Hem test edilmiş olmasından ve hem de doğalgazın düşük maliyetinden, bulunabilirliğinden dolayı teknoloji düşük maliyette olup en uygun yakın dönem seçeneği olarak görülmektedir [7]. Fakat bu teknolojiye ana engel doğalgazın sonsuz bir kaynak olmaması ve dönüşüm prosesinin azda olsa çevreye verdiği zararlar gelmektedir. Doğalgaz ilk olarak desülfürize edilir (katalizör ile iletişimi engellemek için) ve daha sonra reformatöre gönderilir. Burada, doğalgaz katalitik konvertörde buhar ile reaksiyona girer ortaya çıkan hidrojen ortamdan alınır ve yan ürün olarak karbonmonoksit oluşur. Doğalgazın buhar reformasyonu ile hidrojen üretiminde ısı dolaylı kaynak olarak kullanılır. Reformasyon reaksiyonları endotermiktik ve yakıtın bir kısmı reaktör tüpünün dışında hava ile yakılmalıdır. İşleme tabii tutulmamış doğalgazın kimyasal bileşimi uygulanacak işlemlerin tasarımında önem taşır. Doğalgaz reformerlerinde hidrojen yaklaşık olarak %72-85

arasındaki verim ile üretilir. Geriye kalan %15-28'lik kesim yakıt kaynağı olarak kullanılır. Aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar metanın buhar reformasyon prosesinde kullanılır.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (1)$$

Su-gaz değişim reaksiyonu:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (2)$$

Denklem (1)'de gösterildiği gibi, reaktörden çıkan ürünler CO ve $H_2$'dir. Bu prosesi $CO_2$ ve %95-99 saflıkta üretilen $H_2$'nin ortaya çıktığı su-gaz değişim reaksiyonu takip eder. Teoriksel olarak, üretilen hidrojenin %50'si metandan ve geriye kalan kısımda sudan gelmektedir. Reaksiyonda üretilen CO daha sonra su ile reaksiyona girerek $CO_2$ ve $H_2$'ni oluşturur. Reaksiyondan çıkan gaz birçok dönüşüm reaksiyonuna gereksinime ihtiyaç kalmaksızın oldukça yüksek miktarda $H_2$ ihtiva eder. Sonuç olarak, buhar reformasyonunda yüksek saflıkta hidrojen üretmenin önemli bir adımı $CO_2$'nin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Ticari prosesler bu gazı su, amonyak çözeltileri, etonolamin çözeltileri, potasyum karbonat çözeltileri ve metanol gibi sıvıları kullanarak karşı-akım absorbsiyonundan yararlanarak ayırmaktadırlar [8].

**2.3. Gazlaştırma**

Hidrojen, doğalgazdan başka fosil yakıtlarla da (kömür veya petrol) veya gazlaştırma denilen prosesle biyokütleden üretilmektedir. Hammadde yaklaşık 1400 °C'ye kadar hava ve oksijenle ısıtılmalıdır.

**2.3.1. Kömürün gazlaştırılması**

Kömür gazlaştırma veya kömürün kısmi oksidasyonu hidrojen üretimi için diğer bir mümkün olan teknolojidir. Günümüzde dünya hidrojen üretiminin %18'i kömürden sağlanmaktadır. Doğalgazdan elde edilen hidrojene göre daha fazla maliyetli olmasına rağmen, kömürü çıkartma-taşıma maliyetleri daha düşüktür (ve kömür uçucu değildir) ve kaynak miktarı daha fazladır. Kömür gazlaştırmada, kömür ilk olarak öğütülerek toz haline getirilir ve su ile karıştırılarak karışım oluşturulur. Karışım daha sonra saf oksijenle gazlaştırmaya gönderilir. Elde edilen bu gaz doğalgaza benzer ve kimya sanayisinde, gübre yapımında veya enerji üretiminde kullanılabilir. Kömürü direk olarak yakmak yerine, gazlaştırma ile kömür (veya karbon esaslı yapıya sahip maddeler) temel kimyasal bileşenlerine dönüştürülebilir. Gazlaştırma ile kömürden; oksijen aynı zamanda buhardan oluşan sülfür ve civa gibi kirleticiler temizlenerek sentez gaz elde edilir. Hidrojeni üretmede sentez gaz üretilen hidrojenin miktarını arttırmak için Denklem (2) ile verilen su-gaz dönüşüm reaktör teknolojisini kullanarak daha ileri işleme tabi tutulur.

**2.3.2. Biyokütlenin gazlaştırılması**

Biyokütle, fotosentezin ürünü olarak, petrole bağlı olmayan çok yönlü yenilenebilir enerji kaynağı olduğu için sürdürülebilir hidrojen üretiminde kullanılabilir. Hidrojen üretimi için biyokütlenin kullanım potansiyeli iki önemli faktörle sınırlandırılmıştır. Bunlar hektar başına ürün verimi ve değerlendirmeye tabi tutulan ürünün enerji içeriğidir. Bu çok geniş bir yelpaze sunabilir. Gazlaştırma boyunca, biyokütle oksijen ile reaksiyona girerek buhar ve hidrojen üretir.

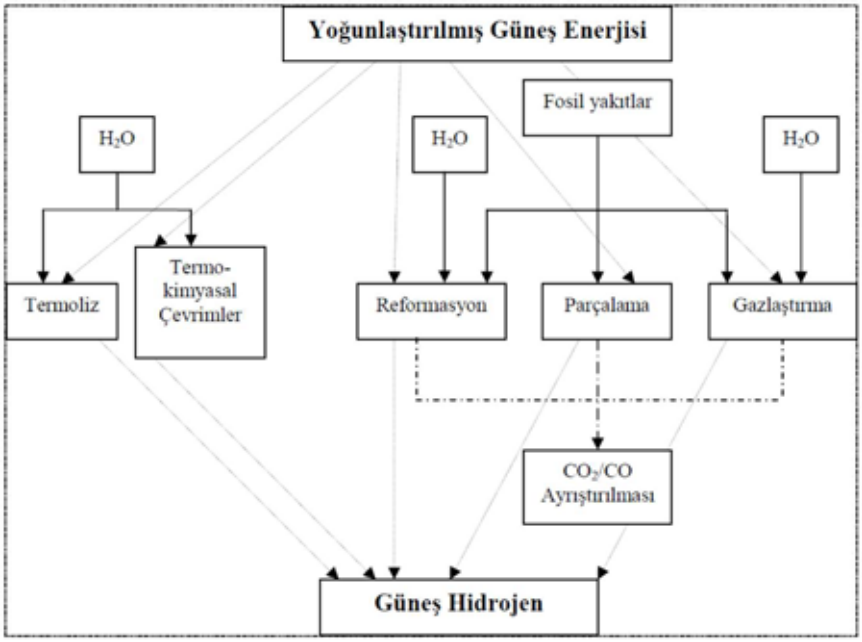
$$Biyokütle + O_2 \rightarrow CO + H_2 + CO_2 + Enerji \quad (3)$$

Bu gaz karışımının hidrojence zengin gaza dönüşümü ya gazlaştırma (katılar) ya da reformasyon (gazlar) gibi geri beslemeye bağlı olarak sınıflandırılır. Buharla hidrokarbonların endotermik reaksiyonları yüksek hidrojen içeren sentetik gazların ortaya çıkarılması, yani su-gaz değişim reaksiyonu molar $CO/H_2$ oranını değiştirmede kullanılabilir. Gazın hidrojen içeriği basınç ve sıcaklık gibi proses parametreleri ile belirlenir. Su-gaz değişimi ile ilişkili gazlaştırma, biyokütleden hidrojen üretimi için oldukça geniş pratik prosese sahiptir. Biyokütlenin hidrojene dönüşümünün ortalama verimi %63'dür. Biyokütle gazlaştırıcıları kömürü gazlaştırmak için geliştirilen sisteme benzerler ve gazlaştırma prosesi için ısıya, gazlastırma için beslemeye ihtiyaç vardır. Eğer biyokütle ve yenilenebilir atık bu ısıyı karşılamada kullanılırsa, bu teknoloji tamamen yenilenebilir enerji kaynağına bağlıdır. Biyokütlenin gazlaştırılması, doğalgazın konvansiyonel buhar reformasyonundan daha fazla maliyete sahip olmasına rağmen yenilenebilir enerji kaynaklarından direkt hidrojen üretimi için önerilen metotlardan bir tanesidir [9].

**2.4. Termokimyasal Üretim**

Termokimyasal hidrojen üretiminde su, ısı ile işletilen kimyasal reaksiyonların kombinasyonuyla hidrojen ve oksijene ayrıştırılır. Güneş termokimyasal hidrojen üretiminde, yoğunlaştırılmış güneş radyasyonu endotermik kimyasal reaksiyon için gerekli olan yüksek sıcaklık prosesin enerji kaynağıdır. Beş farklı

termokimyasal hidrojen üretim metodu Şekil 1'de sunulmuştur. Hidrojenin kimyasal kaynağı su ve fosil kaynaklar ya da her ikisinin birleşimi olabilir. Bu proseslerin hepsi yüksek sıcaklılarda yoğunlaştırılmış güneş enerjisi ile işletilen endotermik reaksiyonları içermektedir.




**Şekil 1** Güneş hidrojen üretimi için beş farklı termokimyasal çevrim [10].

**2.4.1. Güneş termoliz**

Güneş termolizinde, hidrojen direkt olarak tek bir adımda sudan üretilir.

$$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\, O_2 \quad (4)$$

Bu basit reaksiyonun yaygın bir şekilde kullanıma ulaşması zordur. Çünkü kararlı bir ayrışma için yüksek sıcaklık ısı kaynağına (2500 K'nın üstünde) ve yan ürünlerin patlamasından sakınmak için hidrojen ve oksijeni ayırmada etkili bir tekniğe ihtiyaç vardır. Yoğunlaştırılmış güneş enerjisi ve nükleer enerji gibi yüksek sıcaklık ısı kaynaklarının birçoğu bu proseste kullanılabilir. Araştırmalar, ayrışma için gerekli olan ısının, katalistleri kullanarak aşağıya çekilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu teknoloji hala daha geliştirilme fazındadır.

**2.4.2. Güneş termokimyasal çevrimler**

Su-parçalama termokimyasal çevrimler $H_2/O_2$ ayrıştırma probleminden kaçınır ve daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 1200 K) işletilir [10]. Aslında, bu çevrimler birçok adımı içerir, ısı transferi ile ilgili verimsizliklerden ve ürün ayrışımından etkilenmez. Son zamanlarda yoğunlaştırılmış güneş kollektörleri için geliştirilen optiksel sistemler iki adımlı termokimyasal çevrimi daha verimli yapmıştır. Bu daha verimli çevrim metal oksit redoks reaksiyonlarını kullanmaktadır.

$$1.\, inci\ adım\ (güneş):\ \ M_xO_y \rightarrow xM \quad \frac{y}{2}O_2 \quad (5)$$

$$2.\, inci\ adım\ (güneş\ olmayan): xM + y\ \ {}_2O \rightarrow M_xO_y + yH_2 \quad (6)$$

$$Net\ reaksiyon: H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\, O_2 \quad (7)$$

Yukarıdaki denklemlerde M metali ve $M_xO_y$ ise ilişkili olduğu metal oksidi bildirmektedir. İlk adımda, metal oksit endotermik reaksiyon ile metalden güneş termal prosesiyle ayrılır. Daha sonra, ekzotermik reaksiyon olan metalin hidrolizi ile hidrojen ve metal oksit oluşmasında rol oynar. Net reaksiyon güneş termolize benzerken, yüksek sıcaklık ayrışmanın gereksinimi ihmal edilebilir. Çünkü $H_2$ ve $O_2$ farklı adımlarda oluşur.

**2.4.3. Güneş reformasyonu ve gazlaştırma**

Doğalgazın, petrolün ve diğer hidrokarbonların buhar reformasyonu, kömür ve diğer katı karbon yapılı materyallerin buhar gazlaştırılması aşağıdaki basitleştirilmiş net reaksiyon ile verilebilir [10].

$$C_xH_y + xH_2O \rightarrow \left(\frac{y}{2} + x\right) H_2xCO \quad (8)$$

Bu proseslerde, reaksiyon kinetiklerine ve tiplerine, saf materyal içindeki kirliliklerin miktarına bağlı olarak bazı bileşiklerde üretilebilir. Karbonsuzlaştırma ve karbonu yakalama tekniklerinin fosil yakıt kullanan teknikler ile kullanılarak çevresel etkiler azaltılabilir.

**2.4.4. Güneş parçalama (Kraking)**
Güneş parçalama prosesi doğalgazın, petrolün ve diğer hidrokarbonların termal parçalanmasını ifade eder. Bu metot basitçe aşağıdaki net reaksiyon ile sunulabilir [10].

$$C_xH_y \rightarrow xC(gr) + \frac{y}{2}H_2 \quad (9)$$

**2.5. Fotoelektrokimyasal Hidrojen Üretimi**
Fotoelektrokimyasal (FEK) proses ile hidrojen su içine daldırılan yarı-iletkenin güneş enerjisi ile aydınlatılarak suyun parçalanması ile üretir. Güneş ışığı fotosentetif yarı-iletken ve katalizör ile doldurulmuş elektrolitik çözeltiye çarpar. Güneş enerjisi katalist tarafından absorbe edilir. Oluşturulan yerel elektriksel alanlar suyun, hidrojen ve oksijene elektrolitik parçalanmasını tetikler. Çoklu eklem hücre teknolojisi FEK ışık dönüştürücüsü olarak kullanılması, suyun parçalanması için gerekli voltajın üretilmesi ve su/elektrolit ortamında kullanılması için uygundur. İkili eklem sisteminin teoriksel verimi %42'dir. Yalnız pratiksel verimi %7-12 arasındadır. Direkt dönüşümlü hidrojen üretim sistemi elektrolizörün maliyetini ortadan kaldırır ve aynı zamanda prosesin toplam veriminin arttırılması yeteneğine sahiptir. FEK su-parçalama sisteminin geliştirilmesi üzerine yapılan araştırmaların sonucuna göre güneş ışığını kullanarak güneşten-hidrojen üretim verimi alt ısıl değerine göre %12,4 olmaktadır.

**2.6. Biyokütlenin Prolizi**
Biyoyakıtın karbonhidrat kesimlerinin reformasyonunun hızlı prolizi sayesinde endotermik reaksiyon ile biyoyakıt olarak adlandırılan sıvı üretilir. Proliz, yakıt kimyasallarının ve materyallerinin geliştirilmesi için kullanılan çeşitli proseslerin temelini oluşturur. Prolizdeki ilk adımda ısı kompleks moleküllerin daha basit birimlere ayrıştırılmasında kullanılır.

$$Biyokütle + Enerji \rightarrow Biyoyakıt + Kömürleşmiş\ atık + Gaz \quad (10)$$

Daha sonra birinci adım boyunca üretilen reaktif buhar hidrojene dönüştürülür. Nikel esaslı katalizör kullanılarak 750-850 °C'de biyo-yakıtın katalitik buhar reformasyonu dönüşüm reaksiyonunu da içeren iki adımdan oluşur. Toplam stokiyometriye bağlı olarak maksimum verim 0,172 gr$H_2$/grBiyo-yakıt (%11,2 bitkiye bağlı olarak) olmaktadır.

$$Biyoyakıt + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (11)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (12)$$

$$CH_{1.9}O_{0.7} + 1.26H_2O \rightarrow CO_2 + 2.21H_2 \quad (13)$$

**2.7. Fotobiyolojiksel Üretim**
Genel olarak fotobiyolojiksel sistemler hidrojen üretmede bakterilerin doğal fotosentetik aktivitesini ve yeşil algleri kullanırlar. Fotosentetik sistemler normalde $CO_2$'di karbon hidratlara indirgerken, hidrogenaz veya nitrognaz gibi hidrojen içeren enzimleri birleştiren fotosentetik prosesin sonunda indirgeme gibi değiştirme şartlarını barındırmaktadır. Hidrojen üretimi için biyolojiksel proseslerinin kullanımı teknik sistemlerin geliştirilmesi aşamasında olup ve cevapları yanıtlanmamış birçok temel sorun bulunmaktadır. Hidrojen üretimi için en etkili fotobiyolojiksel sistemler yeşil alg ve siyano bakteri gibi mikro alglere bağlıdır. Hidrogenaz sentezlenip aktif hale getirme süresi boyunca, anorobik şartlar altında kuluçkadan sonra yeşil algler hidrojen üretmeye başlar. Karanlığa adapte edilmiş algler ışığa maruz bırakıldığında, başlangıç olarak %12'ye ulaşan verimliliklerle $H_2$ ve $O_2$ üretirler. Azot-bağı bulunan siyano bakteriler nitrogenaz enziminin varlığında hidrojen üretebilirler. Bu proseste ideal verimlilikler %10'na ulaşır. Karşımıza çıkan en büyük zorluk alg sistemini 0,03 güneş sabitinin üzerinde tutmak için gerekli olan genetik mühendislik ile antenna krolofillerinin daha yüksek güneşlenmeyi sağlamak için boyutlarının küçültülmesidir. Teknik açıdan öne çıkan engel ise hidrojen üretimi boyunca oksijenin de üretilmesidir. Bu da hidrojen enzim sistemlerine zarar verir. Araştırmacılar oksijenin varlığını daha da fazla katlanan doğal yolla oluşturulan organizmalar üzerine

çalışmakta ve genetik açıdan organizmanın yeni formunu oluşturarak oksijenin varlığında kararlı hidrojen üretimi üzerine çalışmaktadırlar.

**2.8. Nükleer Termokimyasal**

Suyun hidrojen ve oksijene ayrışmasını sağlayan ısı ile birlikte termokimyasal prosesleri kullanarak hidrojen direkt olarak üretilebilir. Yüksek verimliliğinden ve düşük işletim giderlerinden dolayı, bu termokimyasal prosesler nükleer enerjiyi kullanarak hidrojen üretimi için uzun dönem opsiyonları olarak bilinir. Yine de, düşük üretim maliyetlerinin yanında, yüksek sıcaklıklar (750 °C), hızlı kimyasal kinetikler ve yüksek dönüşüm verimliliklerini sağlamak gereklidir [11]. Hidrojen üretimi için termokimyasal proseslerin birçok tipi bulunmaktadır. Bunların en yaygın olanları sülfürik asit prosesleri (hidrojen-sülfat, iyot-sülfat, sülfürik asitmetanol) ve Br-Ca-Fe çevrimleridir. Sülfürik asit proseslerinde, endotermik reaksiyon yüksek sıcaklık ve düşük basınçta oluşur.

$$H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \ (y\ddot{u}ksek\ sıcaklık) \quad (14)$$

Genel olarak, 800 °C civarındaki sıcaklık değişimleri verimli hidrojen üretimi için gereklidir (bu reaksiyonlar düşük basınçlarda oluşur). Başlangıç oksijen ayrışımından sonra ek kimyasal reaksiyonlar hidrojen üretimi için gereklidir. Mesela iyot sülfür prosesini iki ek kimyasal reaksiyon belirleyicidir.

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4 \quad (D\ddot{u}\ddot{s}\ddot{u}k\ sıcaklık) \quad (15)$$

$$Hidrojen\ \ddot{u}retim\ adımı:\ \ 2HI \rightarrow H_2 + I_2 \quad (orta\ sıcaklık) \quad (16)$$

Hidrojen üretimi için nükleer gücü kullanan termokimyasal çevrim en yüksek potansiyele sahiptir. Bu maliyet avantajı termokimyasal proseslerin yüksek toplam verimliliklerinden kaynaklanmaktadır. Üretim verimi proses sonucunda üretilen hidrojenin enerji içeriği ile hidrojeni üretmede gerekli olan enerjinin oranı şeklinde tanımlanabilir. Kullanılan elektriğin elektriksel dönüşüm verimine bağlı olarak, elektrolizden üretilen hidrojenin toplam verimi yalnızca %10 ile 30 arasında değişmektedir. Termokimyasal prosesler henüz gelişme fazındadır ve bu konuda önemli çalışmalara gereksinim olmasına rağmen bu teknoloji hem nükleer hem de güneş-güç ısı kaynaklarına uygulanabilir.

**2.9 Karbonsuzlaştırma**

Hidrojen üretmek için eğer fosil tabanlı kaynaklar kullanılıyorsa, karbondioksitin üretilmesi kaçınılmazdır. Fakat karbon ayrıştırma teknolojisi bu problemi hafifletmek için kullanılabilir. Karbonun ayrılması yakalama ve depolama basamaklarından oluşmaktadır. Bütün $CO_2$ ayrıştırma süreci yoğun bir enerji kullanımını gerektirir. Ana basamakların enerji kullanımı; yakalama, basınçlama (80 bar) ve taşıma (100–500 km boru hattı) için sırasıyla 3000 kJ, 281 kJ ve 2000 kJ'dür [1]. Karbondioksiti ayrıştırmak için birkaç alternatif bulunmaktadır. Bunlar jeolojik formasyonlarda yer altı depolama, okyanuslarda depolama, katı mineral haline getirme veya fotosentez esnasında kendi besin ihtiyaçları için $CO_2$'i kullanma kapasitesine sahip tarım alanları veya ormanlar sağlamaktır. Jeolojik formasyonlar, okyanuslar ve ormanların sırasıyla 300–3200, 1400–20 milyon ve >100 gigaton depolama kapasitesine sahip olduğu düşünülmektedir. $CO_2$'in yakalanması ve ayrıştırılması, hem karbondioksitin taşınması hem de toplanması ve depo ortamını yönetmek için yeni sektörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) Sera Gazı Ar-Ge Programı [12] farklı ayrıştırma seçeneklerini aşağıdaki gibi detaylandırmıştır.

- *Derin Tuz Rezervleri:* Derin tuz rezervleri 800 m derinliğe ulaşan, $CO_2$'in yoğun süper-kritik formda depolanmasını sağlayan tuzlu yer altı su havzalarıdır. Bu su havzaları geniş bir şekilde yayılmıştır ve genellikle sınırlı miktarda $CO_2$'i kabul edebilecek boşluklarla bağlanmıştır. Fakat bu havzaların bazıları bağlanmamış yapıya sahiptirler ve $CO_2$ suda yavaşça çözündüğü için daha fazla depolamaya izin vermektedir.
- *Artırılmış Petrol Geri Kazanımı:* Konvansiyonel iyileştirmede, daha fazla rezerv bulunsa bile petrol alanındaki basınç onu yüzeye iter ve bu basınç bitene kadar zamanla azalır. Basıncın devamını sağlamak ve petrol çıkarımını artırmak için su yada gaz enjekte edilir. Hidrojen üretim prosesinden ayrıştırılan $CO_2$ burada petrol çıkarımı artırmak için kullanılabilir.
- *Kömür Yatağı Metan Çıkarımı:* Kömür rezervleri genelde yüksek içerikte metana sahiptir. Eğer yakalanan $CO_2$ kömür madenine pompalanırsa, kömürün metana göre $CO_2$ ile olan bağ yapma kapasitesi daha yüksek olduğundan, metan salınacaktır. Bu metan daha sonra elektrik üretmek için kullanılabilir.
- *Derin Okyanus Enjektesi:* Okyanus atmosferdeki $CO_2$'in eşsiz durağı olarak düşünülmektedir, fakat $CO_2$ enjektesi uzun zaman almaktadır. Bu yüzden okyanus enjekte yöntemi doğal sürecin

ivmelendiricisi olarak görülmektedir. Okyanusun depolama için fazla potansiyeli olmasına rağmen, çevresel, yasal ve halkın kabulü gibi konuların aşılması gerekmektedir.

Hidrojen prosesinden elde edilen $CO_2$ sıkıştırılmış gaz, sıvı, katı veya yüksek basınçta süper-kritik formda olarak atılacak hedeflere transfer edilebilir. Eğer boru hattı sağlanabilirse, $CO_2$'i süper-kritik formda transfer etmek genelde daha elverişlidir. Bu yöntem yeni teknoloji olarak gösterilmesine rağmen, taşınması gereken $CO_2$'in gelecekteki miktarının iklimsel değişiklik hakkındaki kaygılardan dolayı daha fazla olacağı öngörülmektedir. Boru hattını inşa etmek zor olabilir ve özellikle nüfusun fazla olduğu alanlarda güvenlik problemleri ortaya çıkabilir. Ek olarak, bilgilendirmeyen kazılardan dolayı boru hattının zarar görme tehlikesi sıkıntılara, sigorta ile ilgili karmaşıklıklara ve güvenilirlik konularında problemlere yol açabilir. Bir diğer konu da $CO_2$'in atımı için uygun yer bulma sorunudur. Depolama bölgelerinin yüksek hacimdeki atılması gereken $CO_2$'i karşılayamadığı durumlarda, $CO_2$'in gemiler vasıtasıyla uluslararası taşınması ekonomik ve güvenli bir şekilde gerekli olabilir ki bu daha geniş ve karmaşık yasaları gerektirmektedir [13]. Okyanuslar antropojenik karbondioksit emisyonlarının %85'ini depolayacak alanlardır. Fakat bu depolama prosesi çok yavaştır (çekisin mevcut oranı %40). Eğer karbondioksit okyanusun yüzeye yakın seviyelerine enjekte edilirse, gaz tekrar atmosfere kaçabilir. Dolayısıyla daha derin tabakalara enjekte edilmelidir. Bu da maliyeti artırmaktadır. Bir diğer problem de büyük miktarda enjeksiyon gerçekleştiğinde pH dengesinin değişmesidir. Farklı bölgelere küçük miktarda enjekte edilmesi bu problemi aşabilir. Fakat yine maliyeti artacaktır [14].

**2.10. Hidrojenin Dağıtımı**

Seçilen hidrojen üretim teknolojisi sisteminin, ulaştırma maliyetine ve yöntemine doğrudan etkisi vardır. Merkezi hidrojen üretim tesisi daha düşük üretim maliyetine fakat mesafelerden dolayı daha yüksek taşıma ve dağıtım maliyetine sahiptir. Dağılmış üretim, taşıma maliyetini ortadan kaldırır. Çünkü hidrojen ihtiyaç olan yerde üretilir, fakat üretilen hidrojen miktarının hacminin düşük olmasından dolayı daha yüksek üretim maliyetine sahip olması dezavantajıdır. Gaz hidrojen için sıkıştırma ve sıvılaştırma düşünülmesi gereken önemli parametrelerdir. Çünkü sıkıştırma ve sıvılaştırma için büyük miktarda enerji ihtiyacına ve maliyete gereksinim vardır. Üretilen hidrojenin miktarı oldukça fazla ise, boru hatları ulaştırma için en düşük maliyeti sunmaktadır. Fakat mevcut boru hatlarının yapısının geliştirilmesi veya talebi karşılamak için yeni yapılar oluşturmak (eğer hidrojen ana enerji taşıyıcısı ise) önemli miktarda maliyetli olacaktır [15]. Hidrojenin dağıtımı için dört ana opsiyon mevcuttur.

1. Üretildiği yerde kullanım (dağıtım gerekli değildir)
2. Boru hattı ile (gaz formunda) dağıtım
3. Dağıtım hattı ile (elektriğe çevrildikten sonra) dağıtım
4. Tanker, demiryolu ile (katı, sıvı veya gaz) dağıtım mümkündür.

Üretildiği yerde hidrojenin kullanımı büyük endüstriyel tesisler için geçerli olup, elektroliz veya buhar reformu yolu ile elektrik sağlamada veya taşımada kullanılabilir. Günümüzde elektrik şebekesi ya da doğalgaz boru hattı sistemi gibi hidrojeni son kullanıcıya ulaştırmak için geniş bir ağ bulunmamaktadır. Çok küçük ölçekli, bireysel hidrojen yapısında, endüstriyel müşterilere hizmet veren teknolojiler gelişmektedir. Bu mevcut endüstriyel üretimin yaklaşık %5'ini oluşturmaktadır (geri kalan hidrojen tesiste kullanılmaktadır) ve sıvı veya sıkıştırılmış gaz olarak tanker veya gaz boru hatları ile ulaştırılmaktadır. Depolama ve ulaştırma maliyeti hem hidrojenin üretim oranına (kg/h) ve hem de son noktaya olan mesafeye (km) bağlıdır. Genel olarak, yüksek üretim oranı maliyeti düşürür ve 10 kg/h'in altındaki üretim oranı için, ulaştırma mesafesinin maliyet üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Fakat eğer üretim oranı 10 kg/h'in üzerinde ise, maliyet ulaştırma mesafesine göre değişmeye başlamaktadır. Uzun mesafeler için sıvı veya gaz hidrojenin demiryolu ile taşınması daha uygundur. Boru hattı seçeneği geniş aralıktaki dağıtım için uygulanabilir. Daha kısa mesafeler için, sıkıştırılmış gaz, metal hidrit veya sıvı formdaki hidrojenin kamyonlarla taşınması tercih edilir. Kamyonlar veya demiryolu ile sıkıştırılmış gaz taşınması daha küçük miktarlar için daha pratiktir.

**2.10.1. Boru hattı ile (gaz formunda) dağıtım**

Bu senaryoda hidrojen yakıt olarak baskın bir enerji kaynağı olmaya başladığında, boru hattı ile hidrojen merkezi üretim tesisinden araç pompa istasyonlarına, yakıt hücrelerinde ve içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılmak üzere, direk olarak evlere ve iş yerlerine gerekli olan ısıtma ve elektrik ihtiyacını karşılamak üzere gönderilebilir.

**2.10.2. Şebeke hatları ile (elektriğe çevrildikten sonra) dağıtım**

Geniş ölçekte merkezileştirilmiş yakıt hücresi tesislerinin bulunması durumunda, hidrojen üretim tesisinde üretilebilir, yakıt hücreleri ile elektriğe çevrilebilir ve daha sonra var olan güç dağıtım hatları ile çeşitli elektrik tüketicilerine dağıtılabilir.

**2.10.3. Kamyonlarla veya demiryolu ile dağıtım**
Bazı durumlarda üretilen hidrojenin küçük miktarlarını kısa mesafelerde taşımak gerekebilir. Bu durumda kamyonlar ve demiryolu uygun bir opsiyon olarak karşımıza çıkmaktadır.

**2.11. Hidrojenin Depolanması**
Dağıtımın birinci ve üçüncü opsiyonları (yerinde üretim ve kamyon veya demiryolu ile dağıtım) bazı hidrojen depolama metotlarını gerektirmektedir. Ayrıca hidrojenin depolamadaki gelişimi, taşıma uygulamalarında yakıt hücreli sistemlerin gelişimi ve başarısı için anahtar bir rol oynamaktadır. Düşük maliyet, güvenlikli ve verimli depolama tüm hidrojen uygulamaları ve buna ek olarak da hidrojen alt yapı sistemlerinin inşası için gerekli olacaktır. Mesela depolama, hidrojenin üretildiği yerde, hidrojen yakıt istasyonlarında ve sabit güç sistemlerinde gerekli olabilir. Geçici depolama terminallerde ve/veya ara depolama bölgelerinde de aynı zamanda gerekli olabilir. Hidrojen bilinen en hafif elementtir ve düşük hacimsel enerji yoğunluğu hidrojenin depolanmasını zorlaştırmaktadır. Hidrojen katı, sıvı veya basınçlı gaz olarak depolanabilir. Bu parametrelerle birlikte, dokuz adet mümkün depola opsiyonları bulunmaktadır; i-) Basınçlı gaz tankları, ii-) Kriyojenik sıvı konteynırlar, iii-) Metal hibritler, iv-) Kimyasal hibritler, v-) Karbon materyaller (nano-tüpler veya fiberler), vi-) İleri teknoloji bataryalar, vii-) Süper kondansatörler, viii-) Volanlar, ix-) Kinetik depolama.

Hidrojeni çeşitli şekillerde depolama yapabilirken aynı zamanda depolama ile ilgili rekabete dayanan problemlerde çözülmelidir. Araç üzerinde hidrojen depolama, hareketsiz depolamadan daha zor olduğu için, aşağıda verilen yedi faktör herhangi bir hidrojen depolama sistemi tartışılırken göz önünde bulundurulmalıdır.
*1. Maliyet:* Petrol ile karşılaştırıldığında hidrojenin araç üzerinde depolanma maliyeti çok yüksektir. Hidrojen depolama sistemleri için düşük maliyetli materyaller ve araçlar gereklidir.
*2. Ağırlık ve hacim:* Hidrojen depolama sistemlerinin ağırlık ve hacmi günümüz araçları ile karşılaştırıldığında çok yüksektir. Materyallerin ve bileşenlerin üretiminde kompakt (yoğunlaştırma) olmasına ve hafif olmasına ihtiyaç vardır.
*3. Verimlilik:* Tüm hidrojen depolama yaklaşımları için enerji verimliliği sıkıntı yaratmaktadır. Hidrojeni depolama tankının içerisine katmak ve dışarı çıkarmak için gerekli olan enerji tersinir katı-durum materyalleri için baskı oluştururken ömür boyu enerji verimliliği kimyasal hibrit depolama için sorundur.
*4. Dayanıklılık:* Hidrojen depolama sistemlerinin dayanıklılığı yetersizdir ve hidrojen depolama sistemlerinin en az 1500 kullanıma sahip olması gerekmektedir.
*5. Yeniden Doldurma Süresi:* Yeniden doldurma süresi çok uzundur. Gelişmiş hidrojen depolama sistemleri ile bu süre üç dakikanın altına indirilmelidir.
*6. Kurallar ve Standartlar:* Hidrojen depolama sistemleri ve ara birim teknolojileri için uygulanabilir kurallara ve standartlara ihtiyaç bulunmaktadır.
*7. Ömür Boyu Verimlilik Analizleri:* Tüm ömür boyu maliyet ve verimlilik analizinin olmayışı hidrojen depolama sistemlerini karşılaştırılmasında sıkıntı yaratmaktadır.

Hidrojen depolamanın en yaygın üç metodu: 1. Basınçlı gaz tankları; 2. Kriyojenik sıvı silindirler; 3. Materyallerde depolamadır.

**2.11.1. Basınçlı gaz tankları**
Gaz halindeki hidrojenin enerji yoğunluğu, hidrojeni yüksek basınçlarda basınçlı gaz olarak depolayarak sağlanabilir. Bu işlemi uygun duruma getirmek için depolamanın verimi arttırılmalıdır. Sistemin maliyetini düşürmek için materyaller ve bu tankların tasarımı gibi sıkıştırma teknolojilerinde ki gelişmelere ihtiyaç vardır. Aynı zamanda verimlilikleri artırmada ve hidrojende yüksek basınç üretme maliyetini düşürmek içinde gereklidir. 70 MPa tanklar Avrupa Hidrojen Proje özellikleri tarafından gerekli olan 2,35 güvenlik faktörüne sahiptir. Ek olarak, ileri düşük ağırlıklı basınçlı kaplar 70 MPa'da depolamada minimum sızıntı kaybı ile birlikte ağırlıkça %12 hidrojen depolayacak şekilde tasarlanmış ve üretilmiştir. Bu kaplarda hafif ağırlıkta iç lastik kaplamalar kullanılmıştır. Bunun amacı ise kompoziti üst üste giydirilmiş mil gibi kullanmak ve gaz sızmaları için bariyer oluşturmaktır. Basınçlı gaz tankları tüm hidrojen depolama opsiyonları içinde en iyi bilinen ve ticari uygulaması olan depolamadır.

**2.11.2. Krojenik sıvı silindirler**
Hidrojenin enerji yoğunluğu sıvı fazda depolandığında istenilen seviyeye ulaştığı için hidrojen üzerindeki kaygılar ortadan kalkacaktır. Sıvı hidrojenin depolanması için geliştirilmiş tank izolasyonu hidrojen kayıplarını minimize etmek için gereklidir. Daha da fazla olarak, verimli depolama metodu olabilmesi için, sıvılaştırma verimindeki iyileştirmeler gereklidir. Daha verimli sıvılaştırma metotları ile soğutma ve hidrojen gazının sıvılaştırılması için gerekli olan enerjiyi azaltılmalıdır. Sıvı hidrojen tankları günümüzde hidrojen ile çalışan araçlarda demonstrasyon olarak kullanılmaya başlanmıştır. Çalışmalar hem yüksek basınç gazlı ve krojenik sıvı depolama kombinelerini içeren hibrit tank konsepti üzerinedir. Bu hibrit yalıtılmış basınçlı kaplar

hidritlerden daha hafiftir, sıvılaştırma için daha az enerji gerektirir, sıvı hidrojen tankları daha az buharlaşma kayıplarına sahiptir.

**2.11.3. Materyallerde depolama**

Materyallerde hidrojenin depolanması için günümüzde üç adet metot bulunmaktadır. Bunlar absorbsiyon, adsorbsiyon ve kimyasal reaksiyondur. Absorbtif hidrojen depolamada, hidrojen direk olarak materyalin boşluklarına absorbe edilir. Basit kristal metal hibritlerde, bu absorbsiyon, atomik hidrojen kristalografik latis yapısındaki dokular arasındaki boşluklara birleşir. Adsorbsiyon mekanizmasının enerjetiklerine bağlı olarak adsorbsiyon fizisorbsiyon ve kemisorbsiyon olmak üzere iki alt başlığa ayrılabilir. Fizisorblanmış hidrojen, kemisorblanmış hidrojen daha zayıf olarak enerjetiksel sınırdadır. Hidrojen absorbsiyonu için emici proses tipiksel olarak, yüzey alanını maksimize etmek için yüksek oranda gözenekli materyal gerektirir, materyalden hidrojenin kolayca çekilmesine ve serbest bırakılmasına izin verir. Hidrojen depolama için kimyasal reaksiyon yolu, hem hidrojenin üretimi ve hem de hidrojenin depolanmasında rol oynayan kimyasal reaksiyonları içerir. Tersinir hidrojen depolama kimyasal reaksiyonları için, sıcaklık ve basınçtaki makul değişiklikler hidrojen üretimi için (mesela sodyum anataza bağlı kompleks metal hidritler) gerekli olan kimyasal reaksiyonların basit tersinimine (depolama-üretim) neden olur. Tersinmez hidrojen depolama kimyasal reaksiyonları için, depolama geniş sıcaklık/basınç değişimlerine veya alternatif kimyasal reaksiyonlara (mesela sodyum bor-hidrit) ihtiyaç duyar. Günümüzde, materyallerin üç sınıfı olan metal hidritler, kimyasal hidritler ve karbon esaslı materyaller hidrojen depolama için araştırma altındadırlar. Çeşitli saf veya alaşımlı metaller, hidrojen enerjisinin depolanmasına uygun kararlı metal hidritleri üretmede hidrojenle birleştirilebilir. Isıtıldığı zaman hidritler ayrışır ve depolanmış hidrojeni serbest bırakır. Bu formda, hidrojen basit sıkıştırma ile daha yüksek yoğunluklarda depolanabilir. Bu depolama mekanizması hem güvenli ve hem de verimlidir. Fakat uygun sıcaklık değişimleri altında çalıştırılan yeterli adsorbsiyon kapasitesi ile metalin tanımlanması gerekir. Konvansiyonel yüksek kapasiteli metal hidritlerde hidrojeni serbest bırakmak için yüksek sıcaklıklar (300-350 °C) gereklidir. Fakat yeterli ısı, yakıt hücreli ulaşım uygulamalarında genellikle elverişli değildir. Düşük sıcaklık hidritler var olmasına rağmen düşük enerji yoğunluklarından dolayı sıkıntılar mevcut olup büyük alanlara ihtiyaç duyarlar ve önemli ağırlık eklerler. Bu nedenlerden dolayı düşük sıcaklık hidritler, araç üzeri uygulamalar için uygun değildir. Bir kimyasal hidrit çözeltisi de hidrojen taşıyıcısı veya depolama ortamı olarak kullanılabilir. Kimyasal hidrit su ile tersinmez olarak tepkimeye girer ve hidrojen serbest bırakılır. Bu sistemlerin hidrojen bileşenini tekrar yüklemek için taşıyıcının rejenerasyona ve termal yönetime ihtiyacı vardır. Kullanım noktasında, çözelti su ile karıştırılır ve aşağıdaki reaksiyon ile yüksek saflıkta hidrojen üretilir.

$$2LiH + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + 2H_2 \quad (17)$$

Toplam bir prosesin önemli bir özelliği de merkez proses tesisinde harcanan hidritlerin tekrar kullanımı ve geri kazanımıdır. Burada karşılaşılan zorluklar güvenliğin tanımı, istikrar, pompalanabilir çözeltiler ve harcanan çözeltinin rejenerasyonu için reaktörün tasarımıdır. İkinci ve en gelişmiş olan örnek, bu depolama sürecinin sodyum-borhidrit içermesidir. Sodyumborhidrit katalizöre gönderildiğinde hidrojen üreten zehirsiz, yanmayan çözeltiyi üretmek için su ile birleşmektedir.

$$NaBH_4 + 2H_2O + katalizör \rightarrow 4H_2 + NaBO_2 \quad (18)$$

Sodyum-borhidrit çözeltisi ve katalizör ayrıldığında, çözelti hidrojen üretmeyi durdurur ve harcanan yakıt atık tankına gider. Böylece yeni bir yakıta dönüştürülebilir. Aktif karbon üzerinde hidrojen moleküllerinin adsorpsiyonu sıvı hidrojen depolama yoğunluğuna ulaşabilir fakat sistemin düşük sıcaklıklara ihtiyacı vardır (örneğin sıvı azot). Yapılan çalışmalar hidrojen gazının standart mezo gözenekli aktif karbon içinde adsorpsiyonu gerektirmeyen şartlarda karbon yapılarında yoğunlaşabildiğini ispatlamıştır. Karbon malzemeleri hidrojen depolama için uzun dönemli potansiyel sunmaktadır ve birkaç karbon nanoyapılı tek duvar nanotüpler üzerindeki araştırmalara yoğunlaşılmıştır. Fakat depolama miktarı ve bu materyaller de depolanan hidrojen mekanizması tam olarak tanımlanmamıştır.

**3. SONUÇLAR**

Birçok ilerlemeler kaydedilmesine rağmen, hidrojen enerji sistemi kavramı ve bu sistemle ilişkili teknolojiler mevcut fosil tabanlı enerji sistemlerine göre hala yeni teknolojiler olarak değerlendirilebilir. Bu yüzden, günümüzde dahi düşünülmesi ve geliştirilmesi gereken temel konular vardır. Bu konular üretimi (besleme stokları ve enerji kaynağı ihtiyaçlarını, sistemin konumunu ve çevresel etkileri), depolamayı (gaz, sıvı veya katı halde), taşıma ve dağıtımı (boru hatları, demiryolları ve akaryakıt tankerleri) ve güvenliği (uygun standartları geliştirme ve üretim, depolama ve dağıtım için prosedürleri kontrol etme) içermektedir. Yenilenebilir hidrojen üretim yöntemlerinin arasında, rüzgar elektrolizinin en ekonomik tasarım olduğu

görülmektedir. Çünkü rüzgar elektrolizi diğer yenilenebilir elektrik üretim sistemlerine göre en ucuz olanıdır (elektroliz fiyatlarında en önemli katılımcı faktör elektrik fiyatıdır). Hidrojen gazının birim miktarda enerji olarak depolamak için petrolden veya doğalgazdan daha fazla hacme ihtiyaç vardır. Ayrıca, hidrojen aşağıda verilen nedenlerden dolayı diğer yakıtlardan daha güvenlidir; düşük yoğunluk (yakıtı daha uçucu yapmaktadır, bu sayede sızıntı durumunda daha hızlı yayılır), yüksek difüzyon katsayısı (daha hızlı yayılır) ve yüksek spesifik ısı (verilen ısı girdisi için, sıcaklık artışı yavaşlamaktadır). Diğer yandan, geniş tutuşma limitleri ve düşük tutuşma enerjileri hidrojeni daha güvensiz yapmaktadır. Çünkü yangın olma durumunda tutuşma limitlerini artırmakta ve bundan dolayı üzerinde daha fazla düşünülmesi gerekmektedir. Ulaşım için yakıt uygunluğunu yargılamada, motive faktörü (kütle, hacim ve yakıt enerjisi tabanlı boyutsuz bir sayı) kullanılabilir. Sıvı ve gaz hidrojen için motive faktörü diğer sıvı ve gaz yakıtlardan daha büyüktür. Bu da hidrojenin ulaşım için daha uygun olduğunu göstermektedir. Ulaşım yakıtı olarak hidrojenin bir diğer avantajı da onun çok yönlülüğüdür. Yani birden fazla yöntem sayesinde enerjinin çeşitli formlarına dönüştürülebilir. Diğer yakıtlar sadece dönüşüm için bir yöntem olan yanmaya sahiptir. Hidrojenin bir diğer avantajı kullanım noktasında kullanıcı tarafından istenen enerji formuna diğer yakıtlardan daha verimli olarak dönüştürülmesidir.

**4. KAYNAKLAR**

[1] Öztürk, M. “Hidrojen Üretim Metotlarının İncelenmesi” Doktora Tezi, Fizik Bölümü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2009.

[2] Dincer, I. “Green methods for hydrogen production” International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2), 1954-1971.

[3] Barbir, F. “PEM fuel cells; theory and practice” Academic Press, 2nd Edition, New York, 2012.

[4] Veziroğlu, T. N., Barbir, F. “Hydrogen energy technologies. Emerging Technology Series” Vienna, Austria: United Nations Industrial Development Organization, 1998.

[5] Cassedy, E.S. “Prospects for sustainable energy: A critical assessment” Cambridge, NY: Cambridge University Press. 2000.

[6] Bessarabov, D., Wang, H., Li, H., Zhao, N. “PEM electrolysis for hydrogen production; principles and applications, CRC Press, 2015.

[7] Roh, H.S., Koo, K.Y., Jung, U.H., Yoon, W.L. “Hydrogen production from natural gas steam reforming over Ni catalysts supported on metal substrates” Current Applied Physics, 2010, 10, 37–39.

[8] Shiozawa, S. “Present Status of Jeri’s R&D on Hydrogen Production Systems in HTGR” Proceedings of the First Information Exchange Meeting, Paris, 2-3 October 2000. Nuclear Energy Agency, 2000.

[9] Cannon, J. “Clean Hydrogen Transportation: A Market Opportunity for Renewable Energy” REPP Issue Brief, No. 7, 1997.

[10] Steinfeld, A. “Solar thermochemical production of hydrogen – a review” Solar Energy, 2004, 78, 603-615.

[11] Forsberg, C. “Hydrogen, nuclear energy, and the advanced high-temperature reactor” International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28, 1073-1081.

[12] International Energy Agency Greenhouse Gas Program (IEA-GHGP), http://www.ieagreen.org.uk.

[13] Doctor, R.D., Molburg, J.C., Brockmeier, Stiegel, G. “Designing for hydrogen, electricity, and $CO_2$ recovery from a Shell gasification based system” Presented at the 18th Annual International Pittsburgh Coal Conference, December 4-7, Elsevier Academic Press, 2001.

[14] Pacala, S.W. “Could carbon sequestration solve the problem of global warming?” In The hydrogen economy: Opportunities, cost, barriers, and R&D needs. Washington, D.C. 2003.

[15] U.S. Department of Energy-Hydrogen, “Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program” Draft multi-year research, development and demonstration plan: Planned program activities for 2003- 2010. Washington, 2003.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# MİKRO-TÜP KATI OKSİT YAKIT PİLİNDE KARBON BİRİKİMİNİN SAYISAL ANALİZ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

*Abdullah Mat[1,*], Serkan Toros[2], Murat Canavar[2], Yüksel Kaplan[2]*
[1]Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Rize
[2]Niğde Üniversitesi, Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Niğde
*amat@nigde.edu.tr

**ÖZET:** Yakıt pilleri yüksek verime sahip enerji dönüşüm cihazlarıdır. Kullanılan yakıtın enerjisi herhangi bir ara işleme ihtiyaç duymadan direk elektrik enerjisine çevrilmektedir. Katı oksit yakıt pilleri (KOYP) hidrojenin yanı sıra hidrokarbon yakıtları da direk elektrik enerjisine dönüştürebilmektedir. Bu sayede hidrojenin depolanması, taşınması ve yüksek maliyeti gibi problemler elimine edilmektedir.

Mikro-tüp KOYP yüksek mekanik dayanım, termal döngü dayanımı, termal şok dayanımı gibi avantajları ile tüp ve düzlemsel KOYP hücrelerine üstünlük sağlamaktadır. Mikro-tüp tasarımı ile katı oksit yakıt pilleri cep telefonu, dizüstü bilgisayar, insansız hava araçları gibi taşınabilir sistemlerde kolaylıkla kullanılabilir hale gelmiştir.

Hidrokarbon yakıtlar katı oksit yakıt pillerinde herhangi bir reformlama yapılmadan direk olarak kullanılabilmektedir. Bu sayede sistem boyutları küçültülerek taşınabilir uygulamalar için daha elverişli hale gelmektedir. Fakat hidrokarbonların KOYP'ler de kullanımında en büyük problem anot tabakasında meydana gelen karbon birikimidir. Oluşan karbon, anot katalizör yüzeyi ve gözenekleri kapatarak kimyasal reaksiyonların azalmasına neden olmaktadır.

Bu çalışmada mikro-tüp KOYP de sıcaklık, voltaj, basınç ve boyut değişimine göre hücrede meydana gelen karbon birikimini incelemek için 2 boyutlu model oluşturulmuş, COMSOL ticari programı ile sayısal çözüm yapılmıştır. Yapılan analiz sonunda sıcaklık, voltaj ve basınç arttıkça karbon birikiminin de arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca hücre yakıt girişi kısmında daha fazla karbon birikimi meydana gelirken çıkışa yaklaştıkça daha az karbon birikimi oluştuğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Karbon birikimi, Katı oksit yakıt pili, Modelleme

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# YAKIT HÜCRELİ BİR YÜKSEK İRTİFA YÜKSEK TAKAT İNSANSIZ HAVA ARACININ FARKLI İRTİFALARDA AZAMİ UÇUŞ SÜRELERİNİN HESAPLANMASI

*Nevzat Kaya[1,*], Önder Turan[1], T. Hikmet Karakoç[1], Adnan Midilli[2]*
[1] Anadolu Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, 26470 Eskişehir
[2] Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 53100 Rize
*nevzetkaya@gmail.com

**ÖZET:** Bu çalışmada yakıt olarak hidrojen, güç dönüştürücü olarak yakıt hücreleri ve itki sağlayıcı olarak iki adet fanın kullanıldığı bir yüksek irtifa yüksek takat insansız hava aracının (İHA), 5000 kg hidrojen yakıt ve kütlece %100 depolanma oranıyla 12km, 13km, 13.5km, 14 km, 14.5km, 15km, 16km, 18 km ve 20 km irtifalara tırmanma ve düz uçuş profilleri çıkarılmış, toplam ve düz uçuş süreleri ile uçuşun belli bir anına kadar yakıt tüketim oranı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, ağırlıkça %0 – 100 hidrojen depolanma oran aralığının tümünü kapsamaktadır. Yapılan hesaplamalara göre, İHA'nın en fazla 18,664 metre irtifaya ulaşabileceği görülmüştür. Ağırlıkça %100 hidrojen depolanma oranıyla en uzun toplam uçuş süresinin 318.25 sa ile 18,664 metreye tırmanma, en uzun düz uçuş süresinin ise 216.86 saat ile 14,500 metrede elde edilebileceği görülmüştür. Günümüz hidrojen depolama teknolojilerinin %10'un altında yer alan ağırlıkça depolama kapasiteleriyle en uzun uçuş süresi ~24.6 saat ve ulaşılabilir azami irtifa ~16 km olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimler:** İnansız hava aracı, Yüksek irtifa, Yakıt hücreleri, Fan.

## 1. GİRİŞ

Başta bir insan taşımanın getirdiği yükümlülük ve kısıtlamalardan muaf olmanın sağladığı tasarım esnekliği sayesinde, insansız hava araçlarına olan ilgi son yıllarda ivmelenerek artmıştır. Teknolojik gelişimelerin de sayesinde, insanlı hava araçlarıyla gerçekleştirilmesi çeşitli zorluklar, risk, düşük performans veya yüksek maliyet arz eden görevlerde giderek daha fazla insansız hava aracı kullanılmaya başlanmıştır. Bu görevlerin yerine getirilebilmesi için gerekli en önemli girdilerden birinin enerji olduğu açıktır.

Artan dünya nüfusu ve yükselen yaşam standartlarıyla birlikte enerji tüketimi ve talebi her geçen gün artmaktadır. İnsanlığın varlığını ve gelişimini sürdürebilmesi için, bu talebin sürdürülebilir kaynaklardan karşılanma zorunluluğu artık yadsınamaz bir gerçekliktir.

Hidrojen, doğada bol miktarda bulunması, yaygın, yenilenebilir ve çevre dostu olması sayesinde, fosil veya karbondioksit salınımı yapan diğer yakıtların yerini almak için en güçlü adaylardan biridir. Son birkaç on yılda yaşanan petrol krizleri ve küresel ısınmanın geldiği boyutlar, hidrojenin yakıt olarak kullanılması çalışmalarına hız katmıştır. Şimdilik ağırlıklı olarak sabit uygulamalar veya kara ve deniz taşıtları üzerine yoğunlaşan bu çalışmaların, hava araçları boyutunun da son zamanlarda dikkate değer bir ivme ile geliştiği söylenebilir.

Yakıt hücreleri, hidrojen kimyasal enerjisinden, ısı makinalarına göre çok daha verimli şekilde iş elde edilmesini sağlayan sistemlerdir. Güç ve boyutlarının ihtiyaca göre ayarlanmasında neredeyse hiç bir sınırlama getirmeyen yakıt hücreleri, müsatkil konutlardan toplu konutlara ve büyük endüstrilere, cep telefonlarından uzay araçlarına varan çok geniş bir yelpazede uygulama potansiyeline ve mevcut uygulama örneklerine sahiptir. 2003 yılında bir mini insansız hava aracının ilk kez tümüyle yakıt hücresinden elde edilen güce dayanarak uçurulmasından bu yana, araştırmacı ve ticari pek çok kuruluş tarafından giderek artan boyut, ağırlık, irtifa ve uçuş süreleriyle, insanlı ve insansız, pek çok benzer uçuş denemeleri başarıyla sonuçlanmıştır. Tüm irtifalarda sabit güç üretebilmeleri ile özellikle yüksek irtifalarda içten yanmalı motorlara göre büyük avantaj sağlayan yakıt hücrelerinin, yakın bir gelecekte, başta yüksek irtifa yüksek takat insansız hava araçları olmak üzere, hava araçlarında temel güç kaynağı olarak yaygın kullanılmaları, uzak tahminler olmanın ötesinde gerçekçi beklentiler halini almıştır.

## 2. MATERYAL ve METOT

### 2.1. Genel Kabuller

Hesaplamlarda yapılan bazı kabuller ve yararlanılan kaynaklar Tablo 1'de görülmektedir. Kanat yüzey alanı, maksimum ve minimum taşıma katsayıları, parazit sürükleme, v.b. İHA aerodinamik özellikleri kaynak [1]'den

alınmış, ağırlıklar ise yakıt hücreleri ve elektrik motorlarının ağırlıkları hesaba katılarak, bu kaynaktan uyarlanmış ve bazı rakamlar yuvarlanmıştır. Yakıt hücresi takımı performansları ABD Enerji Bakanlığı ve ortaklarının 2020 yılı ve ötesi hedeflerinden, elektrik motoru performansları ticari bir markanın ürün kataloğundan alınmıştır. İHA maksimum kalkış ağırlığının kaynak [1]'de verilen değeri fazla aşmaması için taşınabilir toplam yakıt ağırlığı 5000 kg alınmıştır. Yakıtın (hidrojenin) depolanma yöntem ve kapasiteleriyle ilgili herhangi bir sınırlama getirilmemiştir. Ağırlıkça %100 hidrojen depolama kapasitesine göre yapılan hesaplamalardan alınan sonuçlar % 0–100 arasında tüm depolama kapasitelerini içermektedir.

**Tablo 1** Hesaplamalarda yapılan bazı kabuller.

| İlgi | Kabul | İlgi | Kabul |
|---|---|---|---|
| İHA | • Boş Ağırlık (güç grubu hariç) =4000kg [1]<br>• Max. Kalkış Ağırlığu =14,800 kg<br>• Stall Hızı= 50 m/s [1]<br>• Max. Taşıma Katsayısı =1.4157 [1]<br>• Max. Güç Tüketimi =7.485 MW | Yakıt | • Hidrojen<br>• Max. Yakıt Ağırlığı =5000 kg |
| | | Görev Yükü | • Ağırlık =500 kg<br>• Güç Tüketimi =25 kW |
| Güç Grubu | • Yakıt Hücresi Takımı<br>○ özgül güç =2 kW/kg [2]<br>○ toplam ağırlık =3800 kg<br>○ güç yoğunluğu =3 kW/L [2]<br>○ verim =% 65 [2]<br>• Elektrik Motoru<br>○ özgül güç =5 kW/kg [3]<br>○ güç yoğnuluğu =5 kW/L<br>○ verim =% 93 [3]<br>○ toplam ağırlık =1500 kg<br>• Şaft Verimi =% 99 [4] | Uçuş | • Mach sayısı ≤ 0.8<br>• Tırmanma<br>○ elde edilebilir maksimum itki ve tırmanma açısı ile<br>○ mevcut irtifada güvenli uçuş kontrolü için yeterli minimum uçuş hızıyla<br>• Düz Uçuş<br>○ sabit irtifa ve hızda<br>○ İHA ağırlığındaki azalmaya paralel olarak önce taşıma katsayısı ($C_L$), bunun yeterli olmaması halinde itki azaltılarak<br>• Tüm dönüş yarıçapları yeterince büyük (dönüşlerde ilave taşıma kuvveti ihtiyacı ihmal edildi)<br>• İniş safhası ihmal edildi. |
| İtki Grubu | • İkiz Fan<br>○ max. uç Mach sayısı =1 [4]<br>○ max. basınç oranı =1.378<br>○ politropik verim = 0.93 [4]<br>○ net kesit alanı =2 x 1.1256 $m^2$<br>○ deniz seviyesinde max. hava debisi =2 x 118.86 kg/s<br>○ hacimsel debi oranı =0.29<br>○ güç oranı =0.255 | Atmosfer | • U.S. Standard Atmosphere 1976 [5]<br>• Kuru hava (BNO =% 0)<br>• Durgun (rüzgarsız) |

Fan'ın sabit bir geometriye sahip olduğu, dolayısıyla hacimsel debisi ve hava üzerinde yaptığı işin yalnız dönüş hızına bağlı olduğu kabul edilmiştir. Ayrıca havanın fandan çıkış hızları daima fana giriş hızlarından büyük olduğundan fan girişinde herhangi bir sıkışma olmadığı kabul edilmiştir (fan göbeğinde meydana gelen sıkışma ihmal edilmiştir). Yakıt hücre takımı soğutma havası debisi ve soğutma havasının itkiye katkısı ihmal edilmiştir.

### 2.2. Hesaplamalar

Havanın ideal gaz ve incelenen çalışma sıcaklığı aralığında özgül ısısının sabit olduğu kabulüyle yapılan hesaplamalar şu şekildedir:

*Fan hacimsel debisi*

$$FHD = HDO.w.r_F \quad (1)$$

*Fan kütlesel debisi*

$$\dot{m}_{a,F} = \rho_0.FHD \quad (2)$$

*Hava üzerinde yapılan fan işi*

$$\dot{W}_{F\to a} = \dot{m}_{a,F}.FGO.(w.r_F)^2 \quad (3)$$

*Fan girişi toplam basıncı*

$$P_{F,g} = \frac{1}{2}.\rho_0.V_0^2 \quad (4)$$

*Fan girişi toplam sıcaklığı*

$$T_{F,g} = \frac{1}{2}.\frac{V_0^2}{c_{p,a}} \quad (5)$$

*Fan çıkışı toplam sıcaklığı*

$$T_{F,ç} = T_{F,g} + \frac{FGO.(w.r_F)^2}{c_{p,a}} \quad (6)$$

*Fan çıkışı toplam basıncı*

$$P_{F,ç} = P_{F,g}.\left(\frac{T_{F,ç}}{T_{F,g}}\right)^{\eta_{p,F}.k_a/(k_a-1)} \quad (7)$$

*İtki*

$$F = 2.\left(A_{F,ç}.P_{F,ç} - A_{F,g}.P_{F,g}\right) \quad (8)$$

*Yakıt hücre takımı tarafından sağlanan güç*

$$\dot{W}_{YHT} = \frac{\dot{W}_{F\to a}}{\eta_{mot}.\eta_{şaft}} \quad (9)$$

*Yakıt debisi*

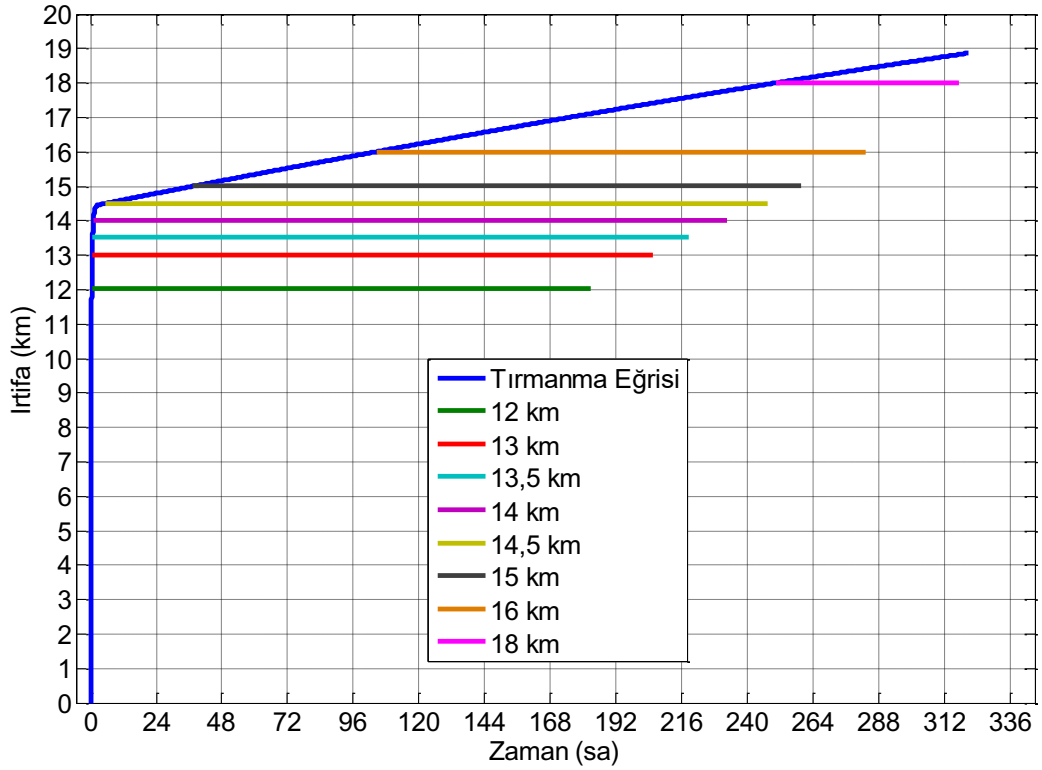
$$\dot{m}_f = \frac{\dot{W}_{YHT}}{\eta_{YHT}} \quad (10)$$

## 3. SONUÇLAR

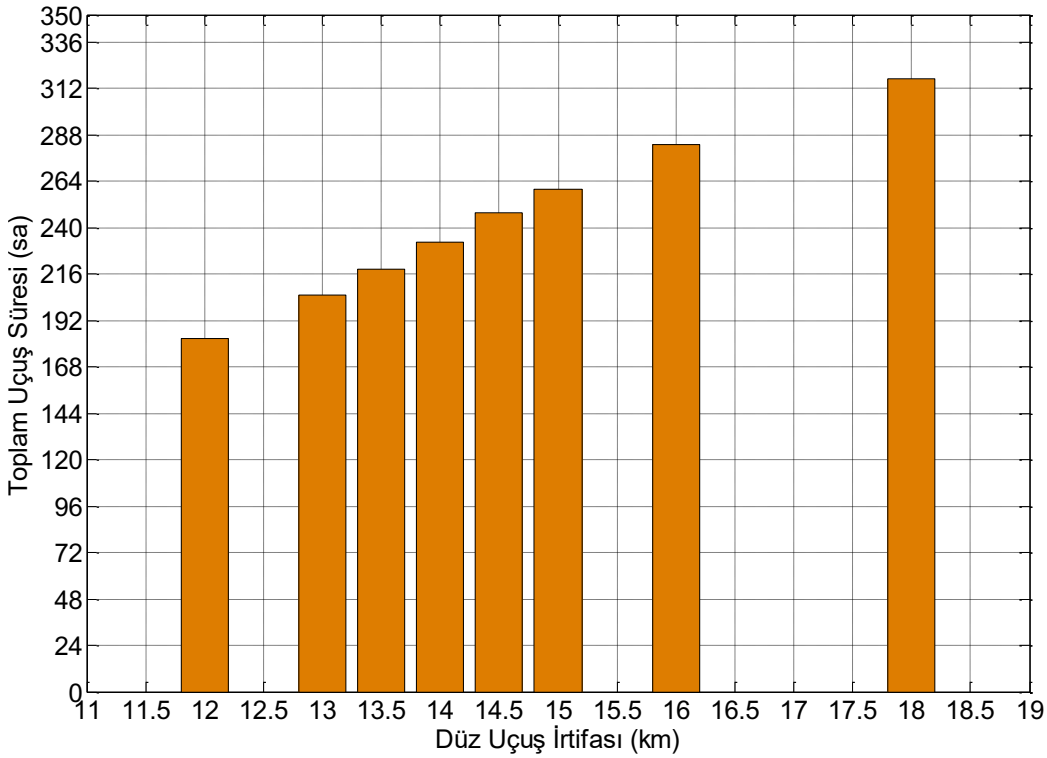
Bazı ön denemeler sonucunda en uzun düz uçuş süresinin 14 km civarında elde edildiği bulunduktan sonra, 13 – 15 km irtifa aralığının daha ayrıntılı olarak (her 500 metrede) incelendiği, İHA'nın farklı irtifalara tırmanma ve düz uçuş profilleri Şekil 1'de, toplam uçuş süreleri Şekil 2'de, maksimum düz uçuş süreleri Şekil 3'te ve uçuş profilleri boyunca yakıt tüketim oranları Şekil 4'te gösterilmiştir.

İHA'nın 5000 kg hidrojen yakıt ve ağırlıkça %100 depolanma oranı ile tırmanabileceği azami irtifa 18,664 metre olarak hesap edilmiştir. En uzun toplam uçuş süresi, sürekli tırmanma sonucunda 318.25 saat, en uzun düz uçuş süresi, 14.5 km irtifaya tırmanma ve burada düz uçuş sonucunda 216.86 saat olarak hesaplanmıştır.

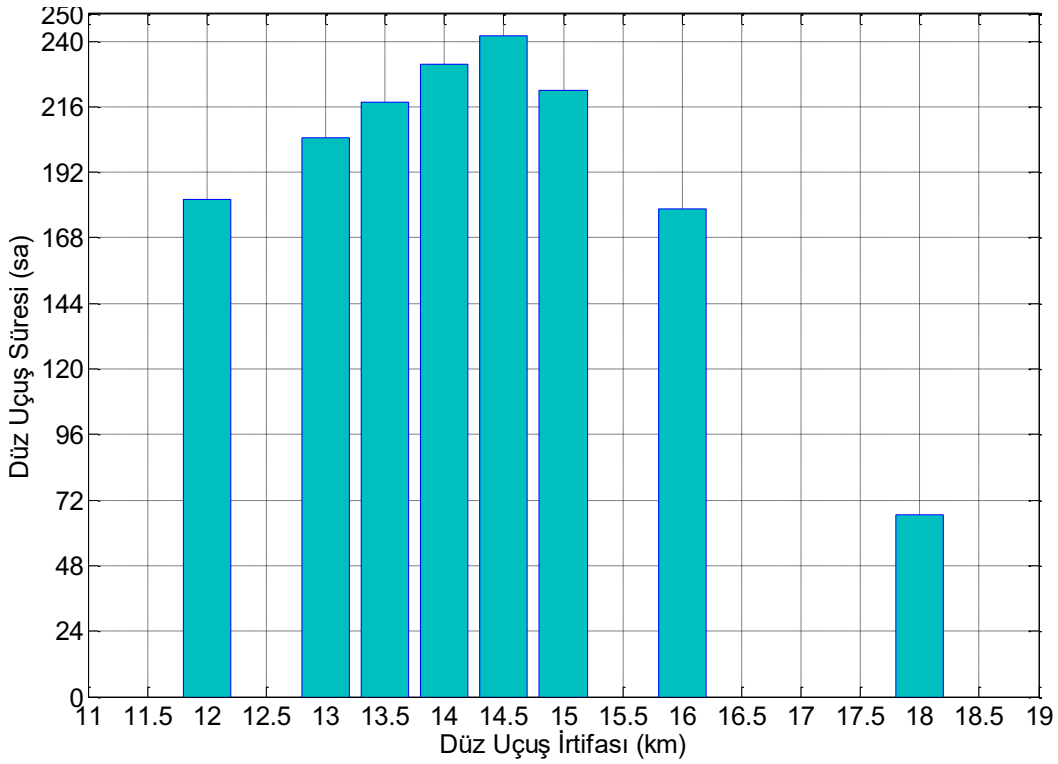
Günümüz teknolojileriyle, ağırlıkça hidrojen depolama kapasitelerinin %10 ve aşağısında yer aldığı hesaba katılırsa, en uzun uçuş süresi ~24.6 saat ve ulaşılabilir azami irtifa ~16 km civarındadır.



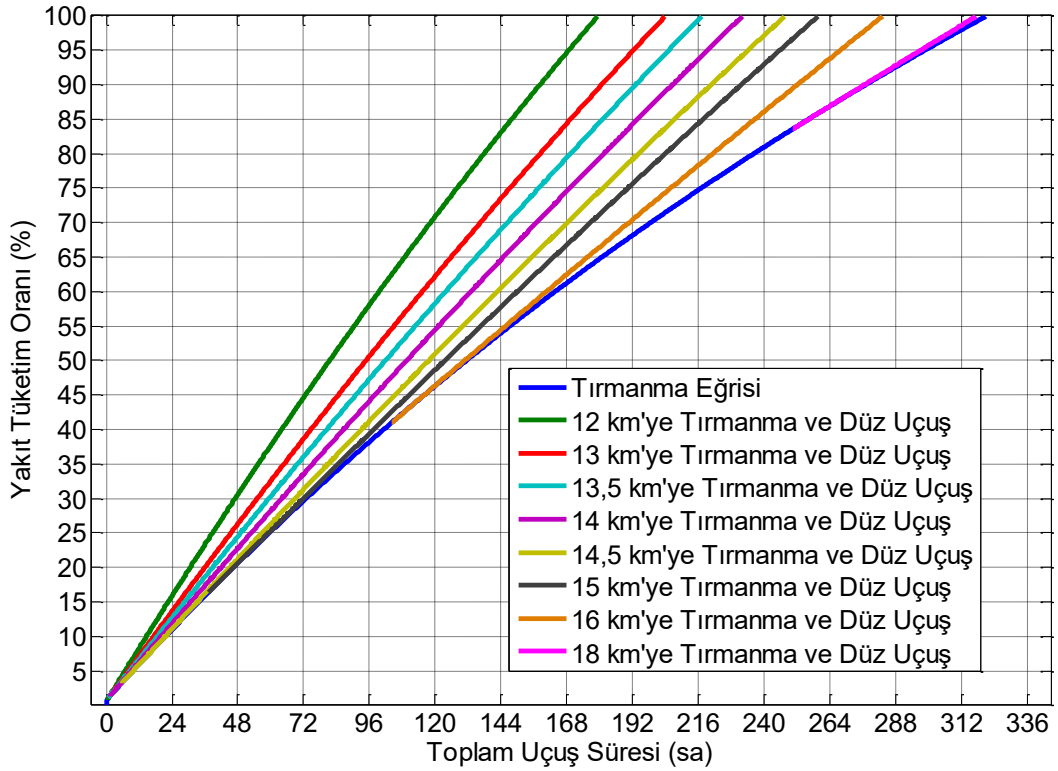

**Şekil 1** İHA uçuş profilleri.




**Şekil 2** Toplam uçuş süreleri.




**Şekil 3** Düz uçuş süreleri.




**Şekil 4** Yakıt tüketim oranları.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

Bu çalışmada, gücünü bir yakıt hücresi takımından, itkisini ise bir çift fandan elde eden bir insansız hava aracının, 5000 kg hidrojen yakıtla standart atmosfer şartlarında deniz seviyesinden havalanıp, farklı irtifalarda düz uçuş gerçekleştirdiği uçuş profilleri çıkarılmıştır.

Elde edilen sonuçlar, düşük irtifalarda gerçekleştirilen düz uçuşun toplam uçuş sürelerini kısalttığını göstermektedir. Bunun nedeni, düşük irtifalarda hava yoğunluğunun ve dolayısıyla fan tarafından içeri alınan hava miktarının ve üzerinde yapılması gereken iş miktarının yüksek irtifalara göre daha yüksek oluşudur. 14.5 km'den sonra düz uçuş sürelerindeki azalmanın nedeni, bu irtifalara tırmanmak için harcanan yakıt miktarının artmasıdır. Hava yoğunluğundaki düşüş, yaklaşık 12 km'den itibaren fan itkisi ve kanat taşıma kuvvetinin, dolayısıyla elde edilebilir tırmanma açılarının, önemli ölçüde düşmesine yol açmakta, bunun sonucunda tırmanma süreleri ~14.5 km civarındaan itibaren hızlı bir şekilde artmaktadır.

Tırmanma açıları 12 km irtifadan itibaren 1.3$^o$ ve 14 km irtifadan itibaren 0.5$^o$'nin altına düştmektedir. Bu açılar, İHA'nın, gözlem, haberleşme ve veri aktarımı gibi, pek çok görevi etkin olarak yapabileceği açılardır. Yüksek irtifaların, yüksek toplam uçuş süreleriyle birlikte, diğer hava trafiği risklerinden uzak olma ve daha geniş görev alanlarını kapsayabilme gibi, sunduğu bir takım avantajlar nedeniyle İHA görevleri için daha uygundurlar.

**SEMBOLLER**

*Kısaltmalar*

| | |
|---|---|
| A | : Kesit alanı |
| BNO | : Bağıl nem oranı |
| CL | : Taşıma katsayısı |
| $c_p$ | : Sabit basınç özgül ısısı |
| F | : İtki, kuvvet |
| FGO | : Fan güç oranı |
| FHD | : Fan hacimsel debisi |
| HDO | : Hacimsel debi oranı |
| İHA | : İnsansız hava aracı |
| k | : Özgül ısılar oranı |
| $\dot{m}$ | : Kütlesel debi |
| max | : Azami (maksimum) |
| P | : Basınç |
| r | : Yarıçap |
| T | : Sıcaklık |
| V | : Hız |
| $\dot{W}$ | : Birim zamanda yapılan iş |
| w | : Açısal hız |

*Alt indisler*

| | |
|---|---|
| 0 | : Çevre özellikleri veya çevreye göre özellik |
| a | : Hava |
| ç | : Çıkış |
| F | : Fan |
| f | : Yakıt |
| g | : Giriş |
| mot | : Motor |
| p | : Politropik |
| YHT | : Yakıt hücresi takımı |

*Yunan harfleri*

| | |
|---|---|
| $\rho$ | : Yoğunluk |
| $\eta$ | : Verim |

**KAYNAKLAR**

[1] DAR, Aircraft Performance Program Training Manual, Using Global Hawk (UAV) as an Example, İtalya, 2014, http://www.lista.it/dar/APP_Tutorial.pdf

[2] USDRIVE, Fuel Cell Technical Roadmap, ABD, 2013, http://energy.gov/sites/prod/files/2014/02/f8/fctt_roadmap_june2013.pdf

[3] Remy, HVH250 Series Electric Motors, ABD, 2015, https://www.remyinc.com/docs/HVH250R4.pdf

[4] Halliwell I., AIAA, An Improved Engine for a High Altitude Long Endurance Unmanned Air Vehicle.

https://www.aiaa.org/uploadedFiles/Events/Other/Student_Competitions/2012_2013_Ugrad_Team_Engine.pdf

[5] NASA, US Standard Atmosphere 1976, ABD, 1976, http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19770009539.pdf

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# BOZCAADA HİBRİDLİ HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİNİN ENERJİ VE EKSERJİ ANALİZİ

*Yildiz Kalinci[1,*], Ibrahim Dinçer[2], Arif Hepbaşlı[3]*
[1] Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir Meslek Yüksekokulu, Teknik Programlar Bölümü, Eğitim Kampüsü Buca, İzmir, Türkiye
[2] Ontario Üniversitesi Teknoloji Entitüsü, Mühendislik ve Uygulamalı Bilimler Fakültesi, 2000 Simcoe Street North, Oshawa, Ont., Canada L1H 7K4
[3] Yaşar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistem Mühendisliği Bölümü 35100 Bornova, İzmir, Türkiye
*yildiz.kalinci@deu.edu.tr

**ÖZET:** Bu çalışmada, hidrojen ve elektrik üretimi için Bozcaada'da kavramsal olarak belirlenen bir hibrid enerji sisteminin performansının, enerji ve ekserji analiz yöntemleri kullanılarak değerlendirilmesi amaçlanmaktadır. Burada düşünülen kavramsal sistem, ekonomik kriterler ve enerji analizleri esas alınarak ve yenilenebilir elektrik üretimi için hibrid optimizasyon modeli (HOMER) kullanılarak yazarların önceki çalışmalarında detaylı olarak açıklanmıştır. Bu çalışmada ise, daha önce incelenen farklı enerji senaryolarından, enerji bağımsız ada modeli seçilmiştir. Bu model, fotovoltaik (FV), rüzgâr türbini, elektroliz ünitesi, polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP), hidrojen tank ve dönüştürücülerden oluşmaktadır. Bu modelin verimsizliklerinin büyüklük ve yerlerinin belirlenmesi için enerji ve ekserji analizi uygulanmıştır. Bu çalışmada, ana ekipmanların enerji analizleri saatlik veriyle dinamik olarak incelendiği için, ekserji analizleri de, tek bir referans çevre için değil, her ekipman için dinamik olarak hesaplanmaktadır. Bozcaada'nın yıllık ortalama güneş radyasyonu 4.36 kWh/m$^2$/gün dür. Burada kullanılan FV panellerin hesaplanan günlük ortalama enerji ve ekserji verimleri, sırasıyla, %13.31 ve %14.26 olarak bulunmuştur. Ayrıca yapılan analizlerde rüzgâr türbini ve elektroliz üniteleri için enerji ve ekserji verimleri sırasıyla, % 44.06, % 52.95 ve % 59.68, % 60.26 olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Ekserji, Hidrojen, Yenilenebilir enerji, Enerji bağımsız ada

## GİRİŞ

Günümüzde enerji, insanların yaşam kalitesi, ülkelerin ekonomik bağımsızlığı ve yıllardır yaşanan büyük savaşların ve insanlık dramlarının ana sebebi olarak tanımlanabilir. Bu nedenlerden dolayı hayatın vazgeçilmezidir. Enerjiye sahip olunmalı ve en yüksek verimle kullanılmalıdır. Dünya enerji talebinin fosil yakıtlardan karşıladığı günümüzde, fosil yakıt kullanmanın meydana getirdiği çevresel kirlilikler, dünyayı her geçen gün daha zor yaşanılır bir yer haline getirmektedir. Geçte olsa bunun farkına varan ülkeler alternatif enerji üretmek için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönlenmişlerdir (Rüzgâr, güneş, biokütle, hidrolik, jeotermal gibi). Bu kaynakların coğrafik ve meteorolojik şartlara göre değişmesi, sistem kapasitesini sınırlayan faktörlerdir. Tamamen fosil yakıtların yerine geçemese de, kullanılan fosil yakıt miktarını azaltmak için var olan yenilenebilir potansiyeller en iyi şekilde kullanılmalıdır.

Ayrıca bu yenilenebilir kaynaklar, merkezden uzak ve tek başına olan bölgeler için umut vadetmektedir. Literatürde büyük ve küçük ölçekli değişik çalışmalar iletilmiştir. Bu çalışmalar bulundukları yere göre ana olarak: güneş, rüzgâr ve hidrolik enerjiyi temel almaktadır. Direk şebekeye bağlı olmayan yerlerde, fazla enerjinin depolanması ile ilgili sorunlar yaşanmaktadır. Bunun için çoğunlukla bataryalar kullanılmasına rağmen, fazla enerjinin hidrojene dönüştürülerek depolanması yeni bir alternatif olarak çalışılmaktadır. Bu incelenen sistemler ana olarak enerji ve ekonomik bakış açısından incelenmiştir [1-7].

Bir sistem belirli bir başlangıç halinden, çevresinin haline yani ölü hale geçtiği bir tersinir hal geçirdiğinde, o sistemden en fazla iş elde edileceği sonucuna varılır. Bu belirli bir haldeki sistemin yararlı iş potansiyelini temsil etmektedir ve ekserji olarak adlandırılır [8]. Ekserji aynı zamanda enerji ve kütle korunumu prensipleri ile birlikte termodinamiğin ikinci kanununu kullanan bir teknik olarak ta tanımlanmaktadır [9]. Bunlara ek olarak, ekserji referans çevreyle tam olarak dengede olmayan bir sistemin veya akımın değişiklik meydana getirebilme potansiyelinin bir ölçüsü olarak düşünülebilir. Enerjiden farklı olarak, gerçek proseslerde tersinmezliklerden dolayı yok olabilir [10]. Ayrıca, Dincer ve Rosen [11] ve Dincer vd. [12]' e göre enerji kaynaklarının verimli kullanılabilmesi için enerjinin miktarı ve enerjinin kalitesinin birlikte incelenmesi gerekir. Bununla ilgili olarak termodinamiğin ikinci kanunu, enerjinin kalitesini inceler ve bir proses sırasında enerjideki azalmayı, entropi üretimini ve iş yapmak için kaybolan fırsatları analiz eder. Ekserji analizi, enerji kaynaklarının verimli

kullanılması, sistemlerin verimlerinin iyileştirilebilmesi için kullanışlı bir araçtır, çünkü ekserji yok oluşlarının sistem içindeki yerlerini ve büyüklüklerini bulmayı sağlamaktadır. Ekserji analizleri çevre şartlarına göre belirlendiği için sistem potansiyellerinin iyileştirebilmesi için sistem ve çevresel şartlar birlikte iyileştirilmeye çalışılmalıdır. Bu konuda yapılan çalışmalar enerji analizlerine göre oldukça azdır. Literatürdeki bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Joshi vd. [13] bir FV sistemin termodinamik incelemesini iletmiştir. Bu çalışmada Yeni Delhi, Hindistan'da bir FV panelin çalışması, iki farklı yöntemle incelenmiştir: birincisi termodinamik kanunlarına göre ve ikincisi güneş radyasyonunun kimyasal potansiyeline (fotonik enerji) göre. Sistem enerji ve ısı üretimleri temel alınarak enerji ve ekserji verimlerinin belirlenen zaman içindeki değişimi incelenmiştir. Çalışkan vd. [14, 15] küçük ölçekli bir hibrid yenilenebilir enerji sisteminin hidrojen ve elektrik üretimini enerji, ekserji ve ekonomik açıdan incelemişlerdir. Ekserji analizinde çevre sıcaklıkları 0 °C, 10 °C, 20 °C ve 30 °C için incelenmiştir. Analiz sonucunda maksimum verimler rüzgâr türbini, FV, elektroliz ve PEMYP için sırasıyla % 26.15, % 9.06, % 53.55 ve % 33.06 olarak bulunmuştur. Ekserjetik verimler aynı ekipmanlar için sırasıyla, % 71.70, % 9.74, % 53.6 ve % 33.02 hesaplanmıştır. Calderón vd. [10] rüzgâr, güneş ve hidrojen üretimini kapsayan bir hibrid test sistemini ekserjetik olarak incelemiştir. Her bir ekipmanın performansı ayrı ayrı incelenmiştir. Bu analizler 20 Mayıs 2010 için saatlik ve sonra Mayıs ayı için aylık olarak incelenmiştir. Yapılan çalışma sonunda ana ekipmanların ekserji verimleri elektroliz, FV ve yakıt pili için sırasıyla % 68.75, % 8.39 ve % 35. 9 olarak bulunmuştur. Ahmadi vd. [16] düzlemsel güneş kolektörü ile bir okyanus termal enerji dönüşümü ve PEM elektroliz ünitesini kullanarak hidrojen üreten bir sistemin enerji ve ekserji analizlerini incelemişlerdir. Sistemin hidrojen üretimi 1.2 kg/h dir. Hosseini vd. [17] Kanada'da günlük enerji ihtiyacı 22.3 kWh/gün ve 12.3 kWh/gün (yaz ve kış mevsimi için) olan bir evin ısı ve elektrik ihtiyacını dinamik olarak analiz etmiştir. FV, elektroliz ve katı oksit yakıt pili (KOYP) den oluşan sistemin maksimum enerji verimi % 55.7 iken, ekserji verimi % 49 olarak belirlenmiştir. Ayrıca yaz ve kış mevsimi için 0.792 ve 0.538 kg/gün hidrojen üretimi hesaplanmıştır. Mortazavi vd. [18] yatay eksenli bir türbin kanadındaki hava akışınnı ekserji incelemesini yapay sinir ağları yöntemi ile incelemişlerdir. Ludwing vd. [19] bir hidrojen tabanlı enerji depolama sisteminin ekserji ve ekonomi analizlerini iletmiştir. Bu çalışmada karşılaştırmalı ekserji verimleri ve maliyet analizleri, hidrojen üretimi (PEM, alkali ve katı oksit elektroliz), depolama (sıkıştırma, sıvılaştırma ve metan), taşıma (yük vagonu veya boru hattı) ve kullanım ( PEMYP, Katı oksit YP veya gaz türbin kombine çevrim) için incelenmiştir. Sonuçlar ekserji verimlerinin %17 ile %38 arasında değiştiğini ve en büyük kayıpların üretim ve kullanım aşamasında gerçekleştiğini göstermektedir.

Bu çalışmadaki ana amaç öncelikle hibrid yenilenebilir enerji sistemleri ile hidrojen ve enerji üretiminin önemini vurgulamaktır. Yukarıda belirtilen çalışmalar incelendiğinde enerji analizlerinin yaygın olarak kullanıldığı, ekserji analizlerinin, ise daha az kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca yapılan ekserji analizlerinin çoğunda çevresel şartlar sabit referans değerlere göre alınmaktadır. Bu çalışma da ise düşünülen bu kavramsal sistemin ana ekipmanlarına enerji ve ekserji analizlerini uygulayarak her bir ekipmanın ekserji yok oluş akımları ve bunların zamana ve çevre şartlarına göre değişimi dinamik olarak incelemektedir.

**METOD**

Bu çalışmada, hibrid yenilenebilir bir enerji sisteminin elektrik ve hidrojen üretimi enerji ve ekserji analizleri ile incelenmektedir. Bu analizler ana ekipmanlara uygulanarak, her bir ekipmanın enerji, ekserji verimleri ve ekserji yok oluş miktarları belirlenmektedir. Analizlerde kullanılan ekipmanlarla ilgili teknik bilgiler, yazarların önceki çalışmalarında detaylı olarak verilmektedir [20, 21]. Bu analizlerde kullanılacak eşitlikler ise ekipman bazında Tablo 1' de özet olarak verilmiş ve açıklanmıştır. Ayrıca bu analizde kullanılan güneş radyasyonu ve rüzgâr hızı verileri 1 er saatlik periyotlar içindir.

**Tablo 1** Ana ekipmanların enerji ve ekserji eşitlikleri.

| Enerji eşitlikleri | Ekserji eşitlikleri |
|---|---|
| FV paneller | |
| $\dot{E}_g = \dot{E}_ç + \dot{E}_k$ (1) | $\dot{E}x_g = \dot{E}x_ç + \dot{E}x_k + \dot{E}x_y$ (4) |
| $G_T A = IV + \dot{E}_k$ (2) | $G_T A\left[1 - \frac{4}{3}\left(\frac{T_0}{T_{güneş}}\right) + \frac{1}{3}\left(\frac{T_0}{T_{güneş}}\right)^4\right] = IV + \dot{Q}_k\left(1 - \frac{T_0}{T_p}\right) + \dot{E}x_y$ (5) |

$$\eta = \frac{\dot{E}_ç}{\dot{E}_g} = \frac{IV}{G_T A} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\dot{E}x_ç}{\dot{E}x_g} \quad (6)$$

$T_{güneş} = 5777\ K$

Bu denklemlerde $\dot{E}$, $\dot{E}x$ ve alt indis olarak $g$, $ç$, $k$, $y$ sırasıyla enerji ve ekserji akımlarını, alt indisler de giren, çıkan, kayıp ve yok oluşları ifade etmektedir. Ayrıca $G_T$, $A$, $I$ ve $V$ ise panele gelen güneş radyasyonunu, panel alanını ve FV panelin ürettiği akım ve gerilimi diğer bir değişle üretilen gücü göstermektedir. $T_0$ ve $T_p$ ise referans çevre sıcaklığı ve panel sıcaklığını belirtmektedir. Son olarak $\eta$ ve $\varepsilon$ ise enerji ve ekserji verimlerini belirtmektedir [10, 13, 15].

Rüzgâr Türbini

$$\dot{E}_g = \dot{E}_ç + \dot{E}_k \quad (7)$$

$$\frac{1}{2}\rho A v_g^{\,3} = IV + \dot{E}_k \quad (8)$$

$$C_p = \frac{\dot{E}_ç}{\dot{E}_g} = \frac{IV}{\frac{1}{2}\rho A v_g^{\,3}} \quad (9)$$

$$\dot{E}x_g = \dot{E}x_ç + \dot{E}x_k + \dot{E}x_y \quad (10)$$

$$\dot{E}x_ç = IV \quad (11)$$

$$\dot{E}x_{gk} = \dot{E}x_{akış} = \dot{E}x_f + IV \quad (12)$$

$$\dot{E}x_f = \dot{m}\left[(h_ç - h_g) - T_0(s_ç - s_g)\right] \quad (13)$$

$$\dot{E}x_f = \dot{m}\left[c_p(T_k - T_g) - T_0\left(cp\ln\left(\frac{T_k}{T_g}\right) - R\ln\left(\frac{P_k}{P_g}\right) - \frac{q}{T_0}\right)\right] \quad (14)$$

$$P_{g,k} = P_0 + \rho\frac{V_{g,k}^2}{2} \quad (15)$$

$$T_{g,k} = 35.74 + 0.6215T_0 - 35.75\,(v_{g,k}^{0.16}) + 0.4274T_0\,(v_{g,k}^{0.16}) \quad (16)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\dot{E}x_ç}{\dot{E}x_{gk}} = \frac{IV}{\dot{E}x_{akış}} \quad (17)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{Yıllık\ net\ enerji\ üretimi}{8760\,C} \quad (18)$$

Burada $\rho$, $A$ ve $v$ sırasıyla, türbine giren havanın yoğunluğunu, türbin süpürme alanını ve rüzgâr hızını ifade etmektedir. Türbinlerde verim, türbinden elde edilen enerjinin, türbine giren havanın kinetik enerjisine oranı olarak hesaplanmaktadır. Burada türbin içindeki mekanik ve elektrik ekipmanların verimleri sırasıyla 0.95 ve 0.90 olarak dikkate alınmıştır [22, 23]. Ayrıca enerji verimi için türbinlerde yaygın olarak güç katsayısı ifadesi $C_p$ kullanılmaktadır. Bu katsayı, $v_k / v_g$ oranına bağlı olarak üst limiti 0.5926 olarak bilinen Betz limiti ile sınırlıdır. Ekserji, enerji gibi korunmaz ve sistem tersinmezliklerinden dolayı yok olur ve bu ifade ise Eş. (10)' da, $y$ yok oluş ile belirtilmiştir. Hava akışının hem kinetik hem fiziksel ekserjisi söz konusudur. Fiziksel ekserji hesabındaki sıcaklıklar, rüzgârın soğutma etkisi ve dinamik basınçlar dikkate alınarak hesaplanmaktadır. $cp$, $R$ ve $P$ ifadeleri, havanın özgül ısısı, gaz sabiti ve basıncı ifade etmektedir. Son olarak, ekserji verimi $\varepsilon$ ile gösterilmekte olup iki farklı ifade ile hesaplanmıştır. Birincisinde, türbinden elde edilen gücün hava akımının giriş ile çıkış ekserji farkına, yani akış ekserjisine oranıdır [24, 25, 26]. İkinci ifade ise Xydis vd. [27] tarafından daha çok rüzgâr tarlalarının gerçek potansiyelini ortaya çıkarmak için kullanılan, yıl boyunca toplam üretilen enerjinin

sistemin kurulu gücüne, $C$, göre yıl boyunca toplam üretmesi gereken enerjiye oranını vermektedir. Burada aynı ifade saatlik veriler için incelenmiştir.

Elektroliz

$$\dot{E}_g = \dot{E}_ç + \dot{E}_k \quad (19)$$

$$IV = \dot{m}_{H_2}(LHV)_{H_2} + \dot{E}_k \quad (20)$$

$$\eta = \frac{\dot{E}_ç}{\dot{E}_g} = \frac{\dot{m}_{H_2}(LHV)_{H_2}}{IV} \quad (21)$$

$$LHV_{H_2} = 120000\ (kJ\ /\ kg)$$

$$\dot{E}x_g = \dot{E}x_ç + \dot{E}x_k \quad (22)$$

$$\dot{E}x_g = IV \quad (23)$$

$$\dot{E}x_ç = \dot{m}_{H_2}(\mathrm{ex}_f + \mathrm{ex}_{km}) \quad (24)$$

$$\dot{E}x_f = \dot{m}_{H_2}\left[c_p(T_{H_2} - T_0) - T_0\left(cp\ln\left(\frac{T_{H_2}}{T_0}\right) - R\ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_0}\right)\right)\right] \quad (25)$$

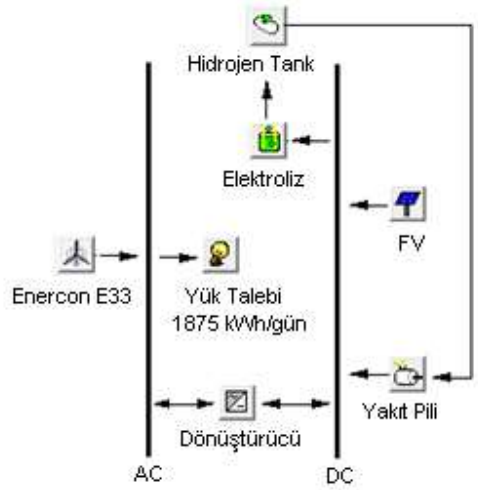
$$\mathrm{ex}_{km} = \sum x_{H_2} ex_{0,H_2} + R_{H_2}T_0\sum x_{H_2}\ln x_{H_2} \quad (26)$$

$$\varepsilon = \frac{\dot{E}x_ç}{\dot{E}x_g} = \frac{\dot{m}_{H_2}(\mathrm{ex}_f + \mathrm{ex}_{km})}{IV} \quad (27)$$

Burada, $LHV$ hidrojenin alt ısıl değerleridir. $ex$, $f$ ve $km$ ise, birim kütle için ekserjinin fiziksel ve kimyasal bölümlerini ifade etmektedir. $c_p$, $T_{H_2}$, $P_{H_2}$ ve $P_0$ ise hidrojenin spesifik ısı kapasitesi 14.309 kj/kgK, üretilen hidrojenin sıcaklık, basıncı ve referans çevre basıncıdır. $R$ ve $ex_{0,H_2}$ ise hidrojenin gas sabiti, 4.124 kJ/kgK ve standart kimyasal ekserjisi olup 117113.095 kJ/kg' dır [10, 16].

**SİSTEMİN AÇIKLANMASI**

Bozcaada, Türkiye'nin en rüzgârlı bölgelerinden biridir. Bu bölgenin elektrik talebini yenilenebilir kaynaklardan karşılamak için farklı enerji senaryoları ve maliyet analizleri yazarların önceki çalışmalarında detaylı olarak incelenmiştir [20, 21]. Bu çalışmada adanın elektrik talebinin %100 yenilebilir kaynaklardan karşılanması durumu enerji ve ekserji bakış açısından incelenmiş ve sistemin akış diyagramı Şekil 1 de verilmiştir.




**Şekil 1** Sistemin akış diyagramı.

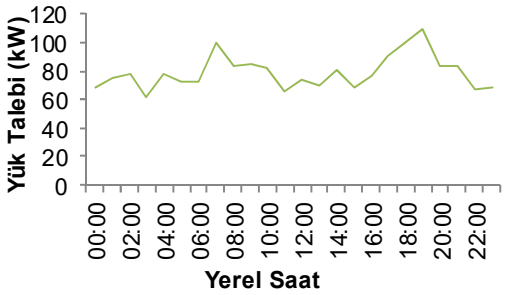
Kış aylarında baskın olan rüzgâr enerjisinin etkisi yaz aylarında azalmaktadır. Bu nedenle rüzgâr ve güneş enerjisi birbirini tamamlayan sistemler olarak düşünülebilir. Ancak ekonomik boyutlar ve gereken kurulum alanı gibi faktörler FV panel kullanımlarını sınırlamaktadır. Ayrıca bu iki yenilenebilir kaynağın ürettiği fazla enerjinin depolanması ve ihtiyaç olduğunda tekrar kullanılabilmesi için, fazla enerjinin elektroliz ile hidrojene çevrilerek

depolanması ve enerji ihtiyacında PEMYP kullanarak tekrar enerji üretilmesi yöntemi gelecek vaat eden yöntemlerden biridir. Sistemin ana ekipmanları, 300 kW FV panel, 2 adet E33 rüzgâr türbini, 100 kW PEMYP, 150 kW dönüştürücü, 200 kW elektroliz ve 500 kg hidrojen tankından oluşmaktadır.

**BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA**

Bu çalışmada, Bozcaada'nın (39° 48' N Enlem, 26° 02' E Boylam) elektrik enerji talebini %100 yenilenebilir kaynaklardan karşılandığı kavramsal bir sistemin enerji ve ekserji analizleri incelenmektedir. Bölgenin meteorolojik verileri, sistem tasarımı, optimum ekipman boyutu, maliyet analizleri ve farklı enerji senaryolarına ait detaylı bilgiler yazarların önceki çalışmalarından temin edilebilir [20, 21]. Bu analizlerde Bozcaada'nın 2012 yılı için Türkiye Meteoroloji genel müdürlüğünden, TUMAS [28] alınan orijinal verileri kullanılmıştır. Bu çalışmada ise hem güneş enerjisi hem de rüzgâr enerjisinin aktif olduğu yani aylık ortalama enerji üretiminin en yüksek olduğu Nisan ayı temel alınıp, 1 Nisan günü için enerji ve ekserji akımlarındaki değişimler 24 saat için dinamik olarak incelenmektedir.

Adanın enerji ihtiyacı 1875 kWh/gün olarak belirlenmiştir. Ancak enerji ihtiyacı gün içinde değişiklik göstermektedir. Şekil 2' den de görüldüğü gibi sabah 7:00-10:00 ve aksam 18:00-21:00 saatleri arasında yük talebi artmaktadır. Bu yük talebini karşılamak için yine zamana göre değişkenlik gösteren güneş ve rüzgâr enerjisinden faydalanılacaktır. Ekipmanların çalışma ve performansları aşağıda ayrı ayrı incelenmektedir.




**Şekil 2** Saatlik yük talebi.

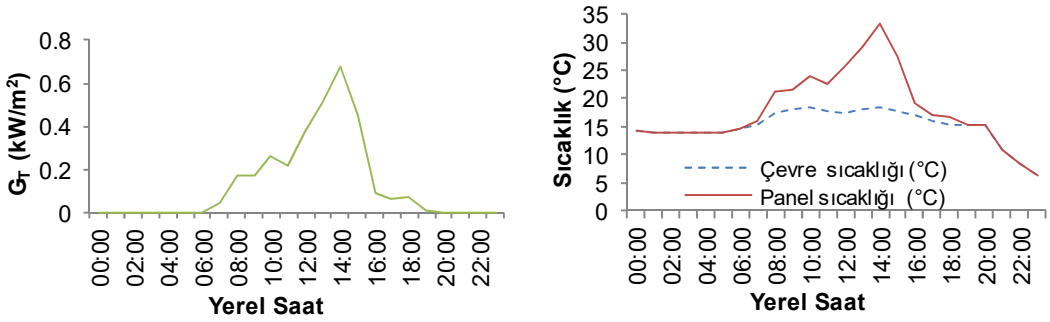
**Fotovoltaik güneş paneli**

FV güneş panelleri, güneş enerjisini direk elektrik enerjisine çeviren cihazlar olarak tanımlanabilirler. Kapasiteleri, üzerlerine düşen güneş radyasyonu ile doğru orantılıdır. Bozcaada'nın yıllık ortalama güneş radyasyonu 4.36 kWh/m$^2$/gün dür. Bu çalışmada 300 kW kapasite için, Powersolar 250 Wp [29]' den 1200 adet panel ön görülmektedir.

FV panellere gelen güneş radyasyonu Şekil 3a da gösterildiği gibi 7:00-19:00 arasında enerji üretmektedir ve gelen radyasyon değerleri 0.01 ile 0.68 kW/m$^2$ arasında değişmektedir. Gelen güneş radyasyonun bir kısmı elektrik enerjisine çevrilirken, kalan kısmı panel yüzeyinden çevreye ısı transferi ile kaybolmaktadır. Bu kayıp enerji, bazı çalışmalarda ısı transferi ve diğerleri şeklinde ayrılmakta ve panelin çevreye olan ısı transfer katsayısı, panel yüzeyindeki rüzgârın fonksiyonu olarak ta incelenmektedir [13]. Bu çalışmada ise, FV panel çıkışı, panelin ürettiği elektrik enerjisi ve panelden çevreye yayılan ısı kaybı olarak ele alınmaktadır. FV paneller, elektrik üretmezken çevre ile aynı sıcaklıktadırlar ancak elektrik üretimi başladığında panel sıcaklığı çevre sıcaklığının oldukça üzerine çıkmaktadır. Şekil 3b den görüldüğü gibi, çevre sıcaklığı gün içinde 6.1 ile 18.3 °C arasında değişirken, FV panel sıcaklığı 6.1 ile 33.2 °C arasında değişmektedir. Panel sıcaklığının artması ise üretilen gücü negatif olarak etkilemektedir, bununla ilgili bağıntılar yazarların bir önceki çalışmasından temin edilebilir [20].

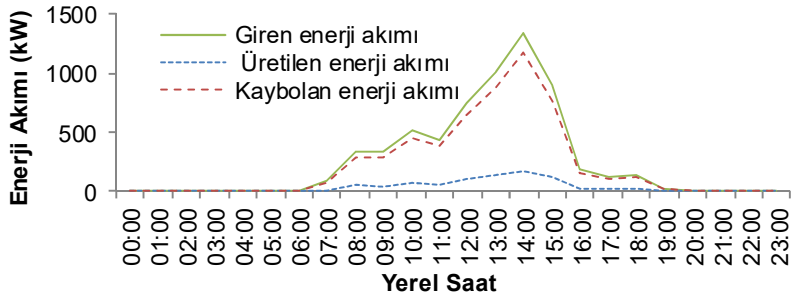
Şekil 4 ise, FV panellerin enerji akış akımları Eş. (1-2) kullanılarak verilmektedir. Bu şekle göre üretilen enerji akımının önemli bir bölümünü kaybolan enerji akımı oluşturmaktadır. Üretilen enerji 2 ila 176 kW arasında değişirken, kaybolan enerji akımı ise 17.8 ile 1170.4 kW arasında değişmektedir. FV panelleri ekserjetik olarak incelersek, Eş. (4, 5) kullanılarak, giren enerji akımının iş yapabilme potansiyelinin kendi değerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Enerji üretimi elektrik enerjisi olduğundan, ekserji değeri kendi enerji değerine eşittir. Yani enerji ve ekserji üretim akımı aynı değerdedir. Bu yüzden FV panellerde ekserji verimi daha büyük çıkmaktadır.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

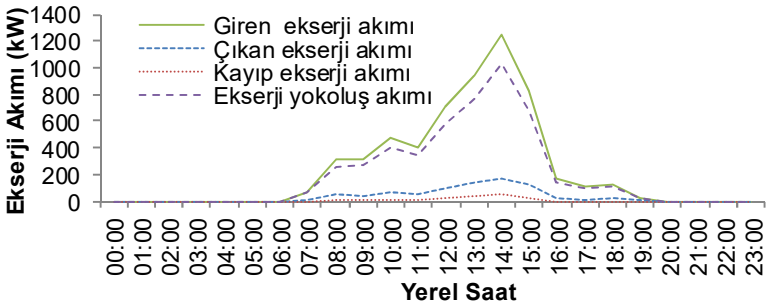



(a) (b)

**Şekil 3** a) FV panellere gelen güneş radyasyonu, b) Panel ve çevre sıcaklık değişimi

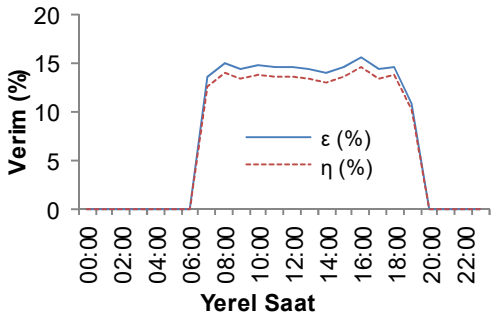



**Şekil 4** FV panele gelen, üretilen ve kaybolan enerji akımları.




**Şekil 5** FV panel ekserji akımları.

Enerji analizinde belirtilen en büyük kayıp akımı, ısı kayıp akımı olarak verilirken, bu ısı kayıp akımının ekserji değeri ise düşük bir değerde seyretmektedir. Ayrıca, FV panellerde güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü sırasında meydana gelen tersinmezliklerden dolayı, bu sistemlerin ekserji yok oluş akımları, giren ekserji akımlarının % 81.45-% 89.11 ni oluşturmaktadır. Bu ekserji akış oranları Şekil 5' de verilmektedir. Bu değerler doğrultusunda Eş. (3, 6) kullanılarak hesaplanan enerji ve ekserji verimleri Şekil 6' da görüldüğü gibidir. Buna göre enerji verimleri, % 10.10 ile % 14.59 arasında iken ekserji verimleri % 10.82 ile % 15.64 değerleri arasında değişmektedir.

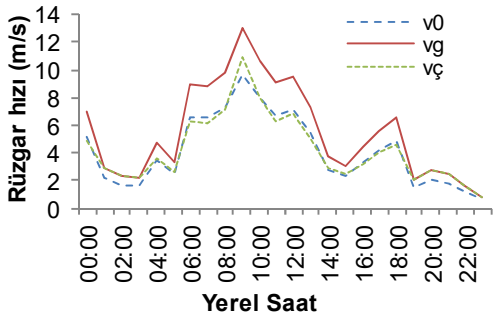



**Şekil 6** FV panel enerji ve ekserji verimleri.

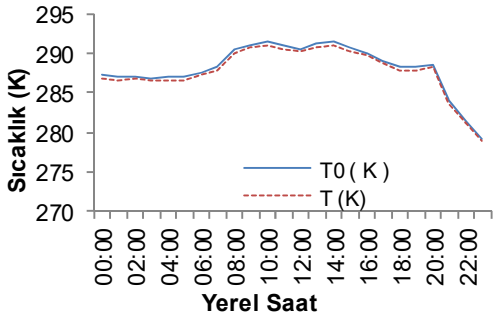
**Rüzgâr Türbini**

Rüzgâr türbinleri genel bir ifade ile rüzgârın kinetik enerjisini önce mekanik enerjiye, daha sonra elektrik enerjisine çeviren cihazlar olarak tanımlanabilir. Bu sistemlerin enerji verimleri daha çok güç faktörleri ile tanımlanmaktadır. Bu faktör, üretilen gücün türbine giren havanın kinetik enerjisine oranı ile hesaplanmaktadır [10, 24]. Bu ifadenin maksimum değeri 0.5926 olup Betz limiti olarak bilinir ve bu değer türbin çıkış hızı, türbin giriş hızının 1/3 ü iken elde edilmektedir.

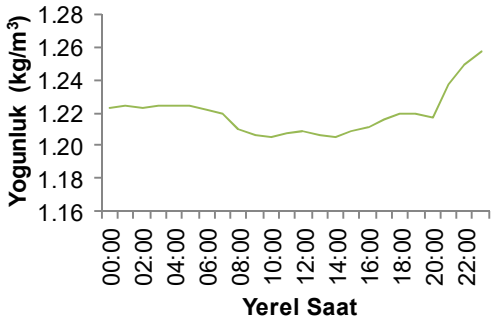
Bozcaada Türkiye'nin en yüksek rüzgâr potansiyeline sahip bölgelerinden biridir. Kış aylarında etkili olan rüzgâr, yaz aylarında etkisini kaybetmektedir. İncelenen sistemde Enercon E33 [30] tipi türbinden iki adet kullanılmaktadır. Türbinin göbek yüksekliği 50 m olduğu için, referans atmosfer verileri ve anemometre yüksekliğinde ölçülen rüzgâr verileri, 50 m için revize edilmiş ve zamanla değişimleri Şekil 7' de verilmiştir. Şekil 7a' dan da görüldüğü gibi rüzgâr hızının sabah saatlerinde daha baskın, akşam saatlerinde ise düştüğü gözlenmektedir. 10 m yükseklikteki saatlik ortalama rüzgar hızı 4.1 m/s iken, bu hızın türbin göbek yüksekliğinde ortalama 5.53 m/s değerine yükseldiği görülmektedir. En yüksek hızlar ise sabah 9:00 ve 10:00 saatlerinde meydana gelmektedir. Türbin analizlerinde, türbin çıkışındaki hava hızının bulunması için ise, deneysel çalışmalarda ölçerek, teorik çalışmalarda termodinamik analizler veya bazı kabuller yapılarak belirlenmeye çalışılmıştır [26, 31]. Bu çalışmada ise termodinamiğin birinci kanunu, enerji korunumu dikkate alınarak Eş. (7, 8) kullanılarak hesaplanmıştır. Sistemdeki elektrik ve mekanik ekipmanlardan dolayı meydana gelen enerji kayıpları sırasıyla % 90 ve % 95 alınmıştır [22]. Sonuç olarak ortalama türbin çıkışındaki rüzgâr hızı 4.24 m/s olarak bulunmuştur. Türbin gücünü, türbinin çalıştığı yükseklikteki hava yoğunluğu direk etkilediği için, bu konumdaki sıcaklık ve basınç değerlerinin bulunması ve bu değerlerin zamanla değişimin incelenmesi oldukça önemlidir. Şekil 7b' den sıcaklık değişimi, 50 m yükseklik için referans değerlerin 0.325 (°C) azalması olarak bulunurken, basınçtaki azalma ortalama 0.6 kPa olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre, bu konumdaki hava yoğunluğunun değişimi Şekil 7c' de verilmektedir. Ortama hava yoğunluğu 1.219 kg/m$^3$ olarak bulunmuştur. Gece saatlerinde hava sıcaklığının düşmesinden dolayı yoğunluk artmakta en yüksek değer 23:00 için 1.258 kg/m$^3$ belirlenmiştir.




(a)



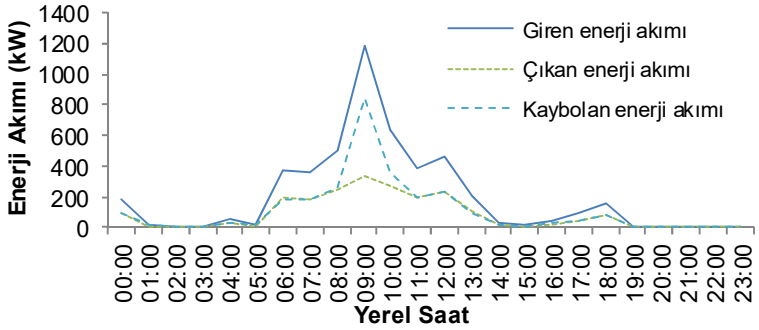

(b)




(c)

**Şekil 7** Türbin göbek yüksekliğindeki parametrelerin zamanla değişimi.

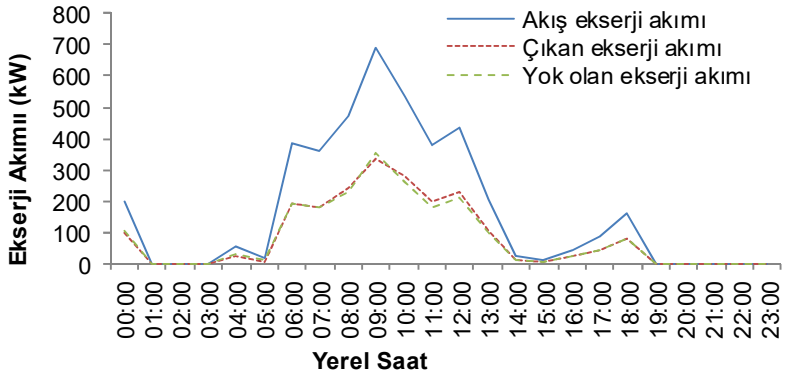
Yukarıdaki veriler doğrultusunda, bir adet türbinin toplam enerji giriş ve çıkış akımları Eş. (8) kullanılarak belirlenmiş ve Şekil 8' de verilmiştir. Enercon E33 türbini devreye 3 m/s hızda girip, 13 m/s hızda kurulu kapasiteyi üretirken, 25 m/s ve üstü hızlarda sistem devreden çıkmaktadır. Gün içindeki rüzgar hızlarına bakıldığında sabah 1:00-3:00 ve gece 19:00-23:00 saatleri arasında rüzgar hızının devreye girme hızından düşük olması nedeniyle bir üretim söz konusu değildir. Sabah 9:00 da ise rüzgar hızı 13.09 m/s ile 335 kW kurulu gücü üretmektedir. Türbinden alınabilecek enerji akımı 0-335 kW arasında değişirken, giren enerji akımı ise 0.29-1183.94 kW arasında değişmektedir. Buna göre türbinin güç katsayısı 0.28-0.52 arasında değişmektedir.




**Şekil 8** Enerji akım değerleri.

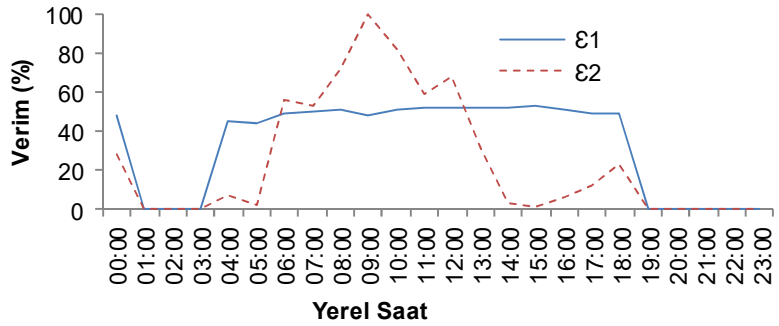
Sistem ekserjetik olarak incelendiğinde ise, türbine giren ve çıkan havanın hem fiziksel hem kinetik ekserjileri söz konusudur. Bilindiği gibi elektrik enerjisi ve mekanik enerjilerin, enerji ve ekserji değerleri aynıdır. Fiziksel ekserji ise havanın ideal gaz kabulü ile Eş. (13-14) kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu analizde türbin ısı kaybı dikkate alınmamıştır.

İnsanlar havayı soğuk veya sıcak olarak sadece hava sıcaklığına bağlı olarak hissetmezler. Aynı zamanda havanın nem miktarı ve hızı da bunu etkiler. Soğuk havalarda, şiddetli rüzgâr varken, hava normal sıcaklıktan daha soğuk hissedilir, çünkü vücudumuzdan daha hızlı bir ısı transferi gerçekleşir. Bu etkiye rüzgârın soğutma etkisi denir. Türbin giriş ve çıkışındaki sıcaklıklar rüzgâr hızına ve hava sıcaklığına bağlı olarak ve Eş. (16) kullanılarak bulunmuştur. Bu denklemde hava sıcaklığı ˚F ve hız mil/saat tir. Türbin giriş ve çıkışındaki basınçlar ise Eş. (15) kullanılarak bulunmuştur. Bu veriler ve Eş. (10-12) kullanılarak hesaplanan ekserji akımları, Şekil 9' da verilmektedir. Buradan da görüldüğü gibi, akış ekserji akımı 11.33-687.44 kW arasında değişirken, türbinden üretilen ekserji akımı 6-335 kW arasında değişmektedir. Sabah 9:00 daki rüzgar hızı 13.09 m/s ile en yüksek değerde olup, üretebileceği maksimum gücü üretmektedir.




**Şekil 9** Türbin ekserji akımları.

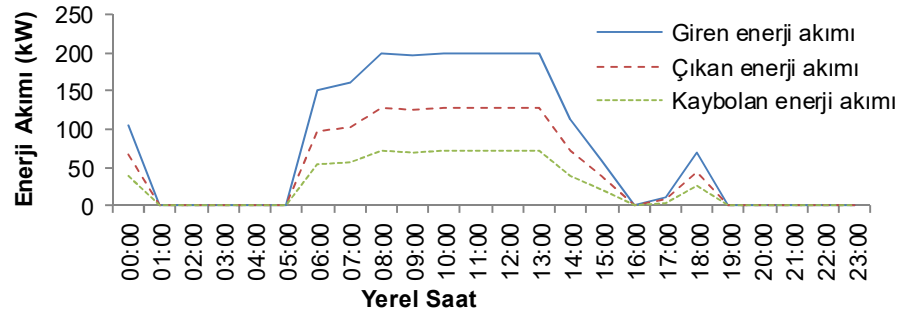
Ekserji verimi 1, türbinden elde edilen gücün, türbin giriş akış ekserjisine oranı olarak hesaplanmış ve bu değerin % 44.06-52.95 arasında değiştiği görülmektedir. Diğer bir ekserji verim hesabı, Xydis vd. [27] tarafından daha çok rüzgâr tarlalarının gerçek potansiyelini ortaya çıkarmak için kullanılan, yıl boyunca toplan üretilen enerjinin sistemin kurulu gücüne göre yıl boyunca toplam üretmesi gereken enerjiye oranını vermektedir. E33 türbinin kurulu kapasitesi 335 kW' tır. Buna göre saatlik ürettiği veriler maksimum üretebileceği miktarla kıyaslanmaktadır. Doğal olarak verimler yüksek hızlarda örneğin saat 9:00 ve hız 13.09 m/s için yüksektir çünkü tam kapasite üretim söz konusu olmaktadır.



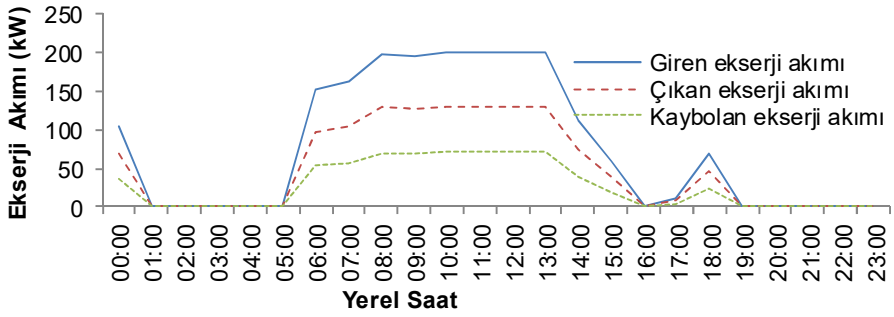

**Şekil 10** Turbin ekserji verimleri.

**Elektroliz**

Elektroliz, hidrojen üretmek için iyi bilinen elektrokimyasal bir yöntemdir. Genel olarak üç tip elektroliz vardır: Katıoksit, alkalin ve PEM. Katıoksit elektrolizler henüz araştırma aşamasındadır. Alkalin elektrolizler, düşük basınç, düşük çalışma akım yoğunluğu, düşük verim ve elektrot korozyonu gibi dezavantajlara sahiptir. PEM elektrolizler yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek çalışma basıncı ve çalışma akımı, yüksek verim ve kolay çalışma gibi avantajlara sahiptir.



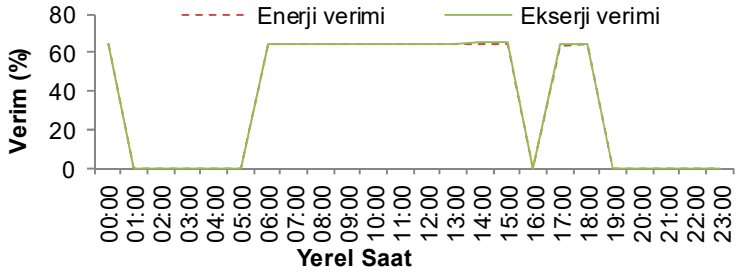

**Şekil 11** Elektroliz enerji akımı.




**Şekil 12** Elektroliz ekserji akımı.

Burada bir PEM tipi elektroliz ünitesi ile rüzgâr ve güneşten üretilen talep fazlası elektrik enerjisini kullanarak, suyu moleküllerine ayırıp, enerji hidrojen olarak depolanmaktadır. Eş. (19, 20) kullanılarak, hesaplanan enerji akımları Şekil 11' de verilmektedir. Buradan da görüldüğü gibi saat 1:00-5:00, 16:00 ve 19:00-23:00 aralıklarında elektroliz ünitesi çalışmamaktadır. Çünkü bu saatler güneş enerjisinin olmadığı ve rüzgâr enerjisinin de verimsiz olduğu saatlerdir. Bu saatlerde yakıt pili devreye girip eksik enerjiyi daha önce depolanmış olan hidrojeni kullanarak tamamlamaktadır. Gün içinde elektroliz ünitesine verilen enerji akımı 12-200 kW arasında değişirken, çıkan enerji üretilen hidrojen miktarı ile orantılıdır. Bu değer 0.23 ve 3.85 kg/saat arasında değişmektedir.

Elektroliz ünitesinin ekserji analizine bakıldığında, sisteme verilen enerj,i elektrik enerjisi olduğundan enerji ve ekserji değerleri aynıdır. Üretilen hidrojenin (30 bar, 301.15 K) fiziksel ve kimyasal ekserjisi mevcuttur. Eş. (22-26) kullanılarak hesaplanmış olan ekserji değerleri Şekil 12' de verilmektedir. Çıkan ekserji akımı 7.74-129.6 kW arasında değişmektedir. Gün içindeki verim değişimlerine bakıldığında enerji ve ekserji verimlerinin oldukça yakın olduğu görülmektedir. Günlük enerji ve ekserji ortalama verimleri Eş. (21, 27) kullanılarak sırasıyla % 59.68 ve % 60.26 olarak hesaplanmaktadır.




**Şekil 13** Elektroliz enerji ve ekserji verimleri.

**SONUÇLAR**

Bu çalışmada, Bozcaada'nın elektrik enerji ihtiyacının tamamını yenilenebilir kaynaklardan karşılanması için düşünülen kavramsal model enerji ve ekserji bakış açısından incelenmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan üretilen tüketim fazlası enerji ise suyun elektroliz yöntemi ile hidrojen enerjisine çevrilmektedir. Gerek enerji tüketiminin, gerekse yenilenebilir kaynakların zamanla sürekli değişmesinden dolayı, bu incelemeler dinamik olarak yapılmıştır. Yapılan bu çalışmadan elde edilen önemli çıkarımlar aşağıdaki gibidir:

- FV paneller, yıllık güneş radyasyonu ülkemizden çok daha az olan pek çok Avrupa ülkesinde, konutsal kullanım bazında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bozcaada'nın ortalama güneş radyasyonu 4.36 kWh/m$^2$/gün olmasına rağmen, maliyetlerden dolayı konutsal kullanım yaygın değildir. Bir diğer önemli faktör verimlerinin düşük olmasıdır. Burada hesaplanan günlük ortalama enerji ve ekserji verimleri sırasıyla, % 13.31 ve % 14.26 olarak bulunmuştur.
- Rüzgâr türbinlerinde enerji ve ekserji analizleri yapılırken ana olarak kinetik enerji değişimi dikkate alınmaktadır. Bu çalışmada havanın fiziksel ekserjisi de dikkate alınarak, akış ekserjisi hesaplanmıştır. Buna göre bulunan ekserji verim değerleri % 44.06 ile % 52.95 arasında değişmektedir.

- Yenilenebilir kaynaklardan üretilen, tüketim fazlası enerjinin suyun elektroliz ile hidrojen enerjisine çevrilmesi öngörülmüştür. Elekroliz yöntemi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir ve bu çalışmada kesintili çalışan bir ekipmandır. Gün içinde çalıştığı saatler için ortalama hidrojen üretimi 2.76 kg/h tır. Ekipman olarak ortalama enerji ve ekserji verimleri ise sırasıyla, % 59.68 ve % 60.26 olarak bulunmuştur.
- Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, şebeke bağlantılı yerlerde yardımcı birim gibi düşünülürken, şebeke bağımsız yerlerde bu enerjinin üretimi, tüketimle paralelliği veya üretim fazlasının depolanma yöntemi son derece hayati önem taşımaktadır. Ülkemizin enerji bağımsız olabilmesi için ise, bu kaynakların kullanım verimlerinin artırılması ve maliyetlerinin düşürülmesi için bu alanda daha detaylı araştırmalara ihtiyaç vardır.
- Bu çalışma, ekserji analiz yönteminin, salt gerçek koşullarda işletilen ya da deneysel olarak test edilen sistemlerin performansının değerlendirilmesinde kullanılmayıp, tasarım aşamasında da bir sistemin performansının değerlendirilmesinde kullanılabileceğine iyi bir örnek oluşturmaktadır.

Bu sonuçların, yenilenebilir enerji ve hidrojen üretimi konularında çalışan araştırmacı ve mühendislere faydalı olması umulmaktadır.

**TEŞEKKÜR**
Yazarlar, çalıştıkları üniversitelere ve Ontario Üniversitesi Teknoloji Enstitüsü'ne destek ve katkılarından dolayı içtenlikle teşekkür ederler.

**SEMBOLLER**

| | |
|---|---|
| $A$ | alan, $m^2$ |
| $C$ | kurulu kapasite, kW |
| $c_p$ | özgül ısı, kJ/kg K |
| $C_p$ | güç katsayısı, - |
| $\dot{E}$ | enerji akımı (birim zamanda geçen enerji miktarı), kW |
| $ex$ | özgül ekserji, kJ/kg |
| $\dot{E}x$ | ekserji akımı (birim zamanda geçen ekserji miktarı, kW |
| $G_T$ | gelen güneş radyasyonu, $kW/m^2$ |
| $h$ | spesifik entalpi, kJ/kg |
| $I$ | akım, Amper |
| $LHV$ | alt ısıl değer, kJ/kg |
| $\dot{m}$ | kütlesel debi, kg/s |
| $P$ | basınç, kPa |
| $R$ | gaz sabiti, kJ/kgK |
| $q$ | özgül ısı miktarı, kJ/kg |
| $\dot{Q}$ | ısı akımı, kW |
| $s$ | özgül entropi, kJ/kgK |
| $T$ | sıcaklık, ˚C veya K |
| $v$ | hız, m/s |
| $V$ | gerilim, Volt |

**Alt indisler**

| | |
|---|---|
| *ç* | çıkan |
| *f* | fiziksel |
| *g* | giren |
| *gk* | giren-kaybolan |
| *k* | kaybolan |
| *km* | kimyasal |
| *p* | panel |
| *T* | toplam |
| *y* | yok olan |
| 0 | referans çevre |

**Üst indisler**

$\dot{}$ birim zamandaki miktar

**Yunan Harfleri**

$\varepsilon$ ekserji verimi, %
$\eta$ enerji verimi, %
$\rho$ yoğunluk, kg/m$^3$

**Kısaltmalar**

FV fotovoltaik
HOMER yenilenebilir elektrik üretimi için hibrid optimizasyon modeli
KOYP katı oksit yakıt pili
PEM polimer elektrolit membran
PEMYP polimer elektrolit membran yakıt pili

**KAYNAKLAR**

[1] Zoulias, E. I., Lymberopoulos, N. "Techno-economic analysis of the integration of hydrogen energy technologies in renewable energy-based stand-alone power systems" Renewable Energy, 2007, 32(4): 680–696.

[2] Diaf, S., Belhamel, M., Haddadi, M., Louche, A. "Technical and economic assessment of hybrid photovoltaic/wind system with battery storage in Corsica island" Energy Policy, 2008, 36(2): 743–754.

[3] Dalton, G. J., Lockington, D. A., Baldock, T. E. "Feasibility analysis of stand-alone renewable energy supply options for a large hotel" Renewable Energy, 2008, 33(7): 1475–1490.

[4] Corsini, A., Rispoli, F., Gamberale, M., Tortora, E. "Assessment of $H_2$- and $H_2O$-based renewable energy-buffering systems in minor islands" Renewable Energy, 2009, 34(1): 279–288.

[5] Spyrou, I. D., Anagnostopoulos, J. S. "Design study of a stand-alone desalination system powered by renewable energy sources and a pumped storage unit" Desalination, 2010, 257(1-3):137–149.

[6] Dursun, E., Kilic, O. "Comparative evaluation of different power management strategies of a stand-alone PV/Wind/PEMFC hybrid power system" Electrical Power and Energy Systems, 2012, 34(1): 81–89.

[7] Bezmalinović, D., Barbir, F., Tolj, I. "Techno-economic analysis of PEM fuel cells role in photovoltaic-based systems for the remote base stations" International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(1): 417-425.

[8] Çengel, Y. A. ve Boles, M. A. "Termodinamik Mühendislik Yaklaşımıyla", 5 inci baskı, İzmir: İzmir Guven Kitabevi, 2008.

[9] Diçer, I., Rosen, M. A. "Thermodynamics aspects of renewables and sustainable development" Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005, 9(2): 169-89.

[10] Calderón, M., Calderón, A. J., Ramiro, A., González, J.F., González, I. "Evaluation of a hybrid photovoltaic-wind system with hydrogen storage performance using exergy analysis" International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(10): 5751-5762.

[11] Dincer, I. and Rossen, M. A. "Exergy, Energy, Environment and Sustainable Development", 2nd ed., Burlington, Massachusetts: Elsevier Science, 2012.

[12] Dincer, I., Midili, A., Kucuk, H. "Progress in Exergy, Energy,and the Environment", 1nd ed., ,Cham – Heidelberg – NewYork – Dordrecht – London: Springer, 2014.

[13] Joshi, A. S., Dincer, I., Reddy, B. V. "Thermodynamic assessment of photovoltaic systems" Solar Energy, 2009, 83(8): 1139-1149.

[14] Calıskan, H., Dincer, I., Hepbasli, A..” Energy, exergy and sustainability analyses of hybrid renewable energy based hydrogen and electricity production and storage system: Modeling and case study” Applied Thermal Engineering, 2013, 61(2): 784-798.

[15] Calıskan, H., Dincer, I., Hepbasli, A.. “Exergoeconomic and environmental impact analyses of a renewable energy based hydrogen production system” International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(14): 6104-6111.

[16] Ahmedi, P., Dincer, I., Rosen, M. A. “Energy and exergy analyses of hydrogen production via solar-boosted ocean thermal energy conversion and PEM electrolysis” International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(4): 1795-1805..

[17] Hosseini, M., Dincer, I. Rosen, M. A. “Hybrid solar-fuel cell combined heat and power systems for residential applications: Energy and exergy analyses” Journal of Power Sources, 2013, 221: 372-380.

[18] Mortazavi, S. M., Soltani, M. R., Motieyan, H. “A Pareto optimal multi-objective optimization for a horizontal axis wind turbine blade airfoil sections utilizing exergy analysis and neural networks” Journal of Wind Engineering&Industrial Aerodynamics, 2015, 136: 62-72.

[19] Ludwig, M., Haberstroh, C., Hesse, U. “Exergy and cost analyses of hydrogen-based energy storage pathways for residual load management” International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(35): 11348-11355.

[20] Kalinci, Y. “Alternative energy scenarios for Bozcaada island, Turkey” Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 45: 468-480.

[21] Kalinci, Y., Hepbasli, A., Dincer, I. “Techno-economic analysis of a stand-alone hybrid renewable energy system with hydrogen production and storage options” International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(24): 7652-7664.

[22] Hepbasli, A., Alsuhaibani, Z. “Exergetic and exergoeconomic aspects of wind energy systems in achieving sustainable development” Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(6): 2810-2825.

[23] Baskut, O., Ozgener, O., Ozgener, L. “Second law analysis of wind turbine power plants: Cesme, Izmir example. Energy, 2011, 36(5): 2535-2542.

[24] Rahimi, S., Meratizaman, M., Monadizadeh, S., Amidpour, M. “Techno-economic analysis of wind türbine-PEM (polymer electrolyte membrane) fuel cell hybrid system in standalone area” Energy, 2014, 67:381-396.

[25] Redha, A. M., Dincer, I., Gadalla, M. “Thermodynamic performance assessment of wind energy systems: An application” Energy, 2011, 36(7): 4002-4010.

[26] Pope, K., Dincer, I., Naterer, G. F. “Energy and exergy efficiency comparison of horizontal and vertical axis wind turbines” Renewable Energy, 2010, 35(9): 2102-2113.

[27] Xydis, G., Koroneos, C., Loizidou, M. “Exergy analysis in wind speed prognostic model as a wind farm sitting selection tool: a case study in Southern Greece” Applied Energy, 2009, 86(11): 2411-2420.

[28] Türkiye Meteoroloji Genel Müdürlüğü, TUMAS, 2013, http://tumas.mgm.gov.tr/wps/portal/

[29] Power solar, Mono-christal 250 Wp Solar Panel, 2014, www.solarpower.com

[30] Enercon,” Wind Turbines, E33”, 2014, www.enercon.de

[31] Sahin, A. D., Dincer, I., Rosen, M. A. “Thermodynamic analysis of wind energy” International Journal of Energy Research, 2006, 30(8): 553-566.

# ELEKTROKİMYASAL OLARAK Pd ÇÖKTÜRÜLMÜŞ Ni-MODİFİYE KARBON KEÇE ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNE KATALİTİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ

*Ramazan Solmaz*
Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 12000 Bingöl
rsolmaz01@gmail.com, rsolmaz@bingol.edu.tr

**ÖZET**: Hidrojen üretimi için çok sayıda yöntem olmakla birlikte yüksek miktarlarda ve oldukça saf hidrojen elektroliz yöntemi ile üretilebilmektedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajlarından bir tanesi elektroliz sisteminde kullanılan elektrotların düşük performansıdır. Hidrojen üretim reaksiyonunu en iyi katalizleyen metaller Pt ve diğer Pt-grubu metallerdir. Ancak bu metallerin pahalı olması maliyeti arttırmakta ve pratikte kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu dezavantajların giderilmesi için uygun elektrot geliştirilmesi çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Bu çalışmada, oldukça geniş yüzey alanına ve boşluklara sahip karbon keçenin (C) yüzeyi 1 g Ni/1 g C olacak şekilde elektrokimyasal olarak Ni ile kaplanarak hidrojen üretimine uygun substrat hazırlanmıştır. Hazırlanan yüzeye daha sonra çok az miktarda Pd metali (1 mg Pd/1 g C) elektrokimyasal olarak çöktürülmüş ve modifiye C/Ni-Pd elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlar elektrokimyasal, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile karakterize edilmiştir. C/Ni-Pd elektrotlar elektroliz sisteminde katot olarak kullanılmış ve elektrokimyasal olarak hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, C yüzeyinin ince bir Ni filmi ile modifiye edilmesinin elektrotun katalitik etkisini arttırdığını göstermiştir. Modifiye C/Ni yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülmesi elektrotun performansını son derece arttırmaktadır. Bu yöntemle fazla miktarlarda ve pahalı Pd metalinin elektrot yapımında doğrudan kullanılması yerine etkinliği arttırılmış ve geniş yüzey alanına sahip substrat yüzeyine çok az miktarda çöktürülerek kullanılması ile elektrotun maliyeti azaltılmış ve aynı zamanda katalitik etkinliği arttırılmıştır.

**Anahtar Kelimler**: Elektrokimyasal metal çöktürme, Elektroliz, Hidrojen üretimi, C/Ni-Pd elektrot

## GİRİŞ

Günümüzde dünya genelinde kulanılan enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Ancak, insanoğlunun enerji talebi her geçen gün daha da artmakta ve artan enerji talebine bağlı olarak fosil yakıtların rezervleri hızla tükenmekte, fiyatları sürekli artmaktadır. Ayrıca, fosil yakıtların veya yanma ürünlerinin insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri her geçen gün daha da önemli hale gelmektedir. Bu nedenle, enerji alanında çalışmalar bütün bu dezavantajları tamamen veya kısmen giderebilecek alternatif kaynaklar üzerine yoğunlaşmıştır. Bunların içerisinde alternatif enerji kaynaklarının genel özelliklerine tümü ile uyan hidrojen ön plana çıkmaktadır [1-5]. Geleceğin enerji taşıyıcısı olarak gösterilen hidrojen birçok yöntem ile elde edilebilmektedir. Güneş enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklar kullanılarak suyun elektrolizi ile yüksek saflıkta ve fazla miktarda hidrojen gazı elde edilmesi öne çıkan uygulamalardan bir tanesidir. Özellikle katot olmak üzere düşük elektrot etkinliği ve üretim maliyetinin yüksek olması yöntemin önemli dezavantajlarıdır. Elektrotlarda oluşan aşırı gerilimler elektrot verimini daha da düşürmekte ve aynı miktarda hidrojen üretimi için daha fazla elektrik harcanması gerektirdiğinden maliyet de artmaktadır [6-7]. Sözkonusu dezavantajların giderilebilmesi için uygun elektrot malzemesinin seçilmesi gerekmektedir. Elektrotların etkinlikleri, elektrotun gerçek yüzey alanının arttırılması ve/veya hidrojen oluşum reaksiyonunu iyi katalizleyen metallerin bir arada çöktürülmesi ile arttırılabilir. Elektrolit olarak asidik çözeltilere göre daha az korozif olduğundan ve daha farklı metallerin kullanılabilmesine imkan verdiğinden iletkenliği yüksek KOH çözeltisi tercih edilmektedir. Elektoliz ile hidrojen gazı üretimi yönteminin maliyetinin düşürülmesi için seçilecek malzemelerin ucuz olması gerekmektedir. Seçilecek metallerin doğru bir şekilde belirlenebilmesi için bazik ortamda elektrokimyasal hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun mekanizmasının incelenmesinde yarar vardır.

Bazik ortamda hidrojen oluşum reaksiyonu aşağıda verilen üç basamakta gerçekleşmektedir [8, 9]. Hidrojen oluşumunda birinci basamak Volmer reaksiyonu (1) olarak adlandırılan suyun indirgenmesi ve H atomlarının metal yüzeyine adsorpsiyonudur.

$$H_2O + M + e^- \leftrightarrow MH_{(ads)} + HO^- \quad (1)$$

Bundan sonra Hyrovsky basamağı (2) olarak adlandırılan ikinci bir su molekülünün indirgenmesi ve hidrojen molekülünün oluşumu veya Tafel reaksiyonu (3) olarak adlandırılan metal yüzeyindeki komşu iki hidrojen atomunun birleşerek hidrojen molekülü oluşumu gerçekleşir.

$$MH_{(ads)} + H_2O + e^- \leftrightarrow M + HO^- + H_2 \quad (2)$$

$$2MH_{(ads)} \leftrightarrow 2\,M + H_2 \quad (3)$$

Bu reaksiyonlarda M-$H_2O$ ve M-Hads etkileşimleri reaksiyon hızı ve mekanizmasında anahtar rol almaktadır. Hem Volmer-Hyrovsky hem de Volmer-Tafel reaksiyonlarında M-$H_{ads}$ bağı oluşumu ve sonrasında tekrar H'in serbest bırakılması gerekmektedir. Su molekülünün ayrışması için M-$H_2O$ bağının yeteri kadar güçlü olması gerekmektedir. Ancak bu bağın güçlü olması bir sonraki hidrojen desorpsiyon reaksiyonunu yavaşlatmaktadır. Bu nedenle hidrojen desorpsiyonunun kolay olabilmesi için M-H bağının güçlü olamaması gerekmektedir. Dolayısı ile katot malzemesi olarak seçilecek malzeme Eş. (1) ve Eş. (2)/(Eş.(3) rekasiyonlarını dengelemelidir [10-12].

Yüksek elektrokatalitik aktiviteleri, düşük aşırı gerilimleri ve yüksek kararlılıklarından dolayı Pt, Pd, Ru, Ir gibi soy metaller hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunu en iyi katalizleyen elektrotlardır [13-22]. Ancak doğadaki miktarlarının az olması ve pahalı olmaları bu metallerin pratikte yaygın kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu nedenle bu metalleri içeren elektrotların hazırlanmasında verimin arttırılması ve maliyetin düşürülmesi için miktarlarının düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla Pt grubu metaller diğer geçiş grubu metalleri ile belirli oranlarda birlikte çöktürülmekte veya yüzey alanı arttırılmış yüzeylere çok az miktarlarda çöktürülmektedir. Oldukça hafif, ucuz ve geniş yüzey alanına sahip karbon keçenin (C) katot yapımında kullanılabileceği grubumuz tarafından daha önce önerilmiştir [14, 23]. Pt grubu metallerin elektrot hazırlanmasında doğrudan kullanılması yerine geniş yüzey alanına sahip yüzeylere hidrojen için oldukça yüksek katalitik etkiye sahip metallerden çok az miktarda çöktürülerek katot malzemesinin hazırlanması elektrotun, dolayısı ile yöntemin maliyetini azaltacaktır.

## MATERYAL VE METOD

### Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotu 5 mm kalınlığında karbon keçeden 10mmx10mm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır (Ortalama ağırlıkları 0,05 g). Kesilen karbon keçe örnekler saf su ile iyice yıkanıp 2 saat saf suda bekletildikten sonra 105°C'de etüvde 12 saat kurutulmuş ve vakumlu desikatörde bekletilmiştir. Kurutulan C elektrotlar Pt (veya Ni kaplanmış Pt) tellere geçirilerek çalışma elektrotları hazırlanmıştır.

Nikelin hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkisinin C'dan daha iyi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle çalışmada öncelikli olarak C yüzeyi 1 g Ni/1 g C olacak şekilde Ni çöktürülerek (C/Ni) modifiye edilmiş ve daha sonra bu yüzeye 20 mg Pd/1 g C olacak şekilde Pd çöktürülmüştür. Karşılaştırma amacı ile 20 mg Pd/1 g C (C/Pd) olacak şekilde C yüzeyine Pd doğrudan çöktürülmüş ve elde edilen elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri incelenmiştir. Kaplama banyoları aşağıda verilmiştir.

*a) Nikel banyosu*: 30 % $NiSO_4.7H_2O$, 1,0 % $NiCl_2.6H_2O$, 1,25 % $H_3BO_3$.
*b) Stok A çözeltisi*: 7,46 g KCl + 6,1832 g $H_3BO_3$ + 2,7810 g $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$.
*c) Pd stok çözeltisi:* 0,0167 g $PdCl_2$ stok A ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Bu Şekilde hazırlanan çözelti 10 mg Pd içermektedir.

Pd kaplama banyosunda Pd derişimi düşük olduğundan çözelti ve difüzyon dirençlerinin düşürülmesi amacı ile derişimi 0,1 M olacak şekilde yüksek iyonik iletkenliğe sahip KCl ilave edilmiştir. Pd iyonları hava oksijeni ile indirgenerek derişimi zamanla azalabilmektedir. Bu dezavantajın giderilmesi amacı ile banyo içerisine kompleksleştirici olarak 0,1 M sodyum sitrat ilave edilmiştir. Ortama kompleksleştiricilerin ilave edilmesi metallerin daha kararlı olmasını ve daha kontrollü indirgenmesini sağlayarak daha kararlı çökeltiler elde edilmektedir [24].

C elektrot katot ve Ni levha anot olacak şekilde Ni çöktürme banyosuna daldırılarak oluşturulan elektroliz sistemine doğru akım kaynağından sabit 50 mA akım 3288 s geçirilerek C/Ni elektrotlar hazırlanmıştır. Çöktürülen metal miktarları akım veriminin %100 olduğu varsayılarak Faraday yasalarından teorik olarak hesaplanmıştır. Bu şekilde C yüzeyine teorik olarak 1 g Ni/1 g C çöktürülmüştür.
Stok A çözeltisinden 50 mL bir behere alınmış ve içerisine C/Ni ve Pt elektrotlar katot ve anot olarak yerleştirilmiştir. Pd stok çözeltisinden 10 mL bir bürete koyulmuştur. Elektroliz sistemine sabit 5 mA akım uygulanarak elektroliz başlatılmış ve büretten yaklaşık 5 s'de bir damla düşecek şekilde Pd çözeltisi damlatılmıştır. Büretteki Pd çözeltisi bittikten sonra, kaplama banyosundaki Pd'nin tamamının metalik Pd'ye

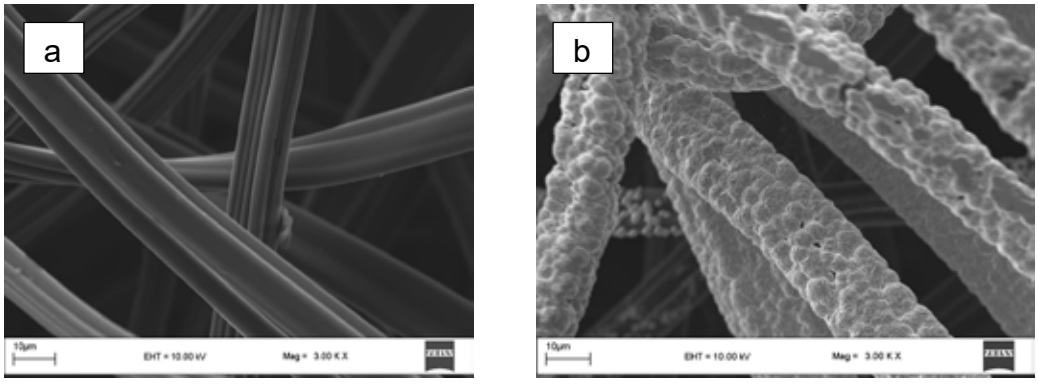
indirgendiğinden emin oluncaya kadar elektrolize 1 saat boyunca devam edilmiştir. Bu şekilde C/Ni yüzeyine teorik olarak 20 mg Pd-1 g Ni/1 g C çöktürülmüştür. Kıyaslamak amacı ile aynı yöntem ile ve aynı koşullarda Ni-modifiye edilmemiş C yüzeyine de aynı miktarda Pd çöktürülmüştür.

Hazırlanan elektrotlar saf suda iyice yıkandıktan sonra 1 M KOH çözeltisine daldırılarak ve kaplı elektrotun yüzeyi iki elektrot tekniği ile doğru akım kaynağından 100 mA sabit katodik akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Bu şekilde yüzeyde oluşmuş oksitler indirgenmiş ve elektrokimyasal ölçümler için kararlı ve tekrarlanabilirliği yüksek kaplama yüzeyleri oluşturulmuştur. Bu yolla ayrıca katalizör gözeneklerinde birikmiş korozyon ürünleri uzaklaştırılmıştır. Elektrotun yüzeyi temizlendikten sonra iyice kurutulmuş 1 M KOH çözeltisi içeren hücreye daldırılarak elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

**Elektrotların Karakterizasyonu**
Hazırlanan elektrotların yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Katalizörün metal oranları ve belirli metallerin elektrot yüzeyindeki dağılımları (EDX-haritalama) EDX ile belirlenmiştir.

**Elektrotların Hidrojen Gazı Üretimine Katalitik Etkilerinin Belirlenmesi**
Elektrotların katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile 25°C'de incelenmiştir. Katodik akım-potansiyel eğrileri 1 M KOH içerisinde atmosfere açık, açık devre potansiyeli ile -1,80 V potansiyel aralığında 0,005 V $s^{-1}$ tarama hızında elde edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak Ag/AgCl,$Cl^-$ (3 M KCl) kullanılmıştır. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen ve hidrojen gazının oluştuğu değişik katodik aşırı gerilimlerde 100000 Hz'den başlayarak 5 mV genlikle elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır.

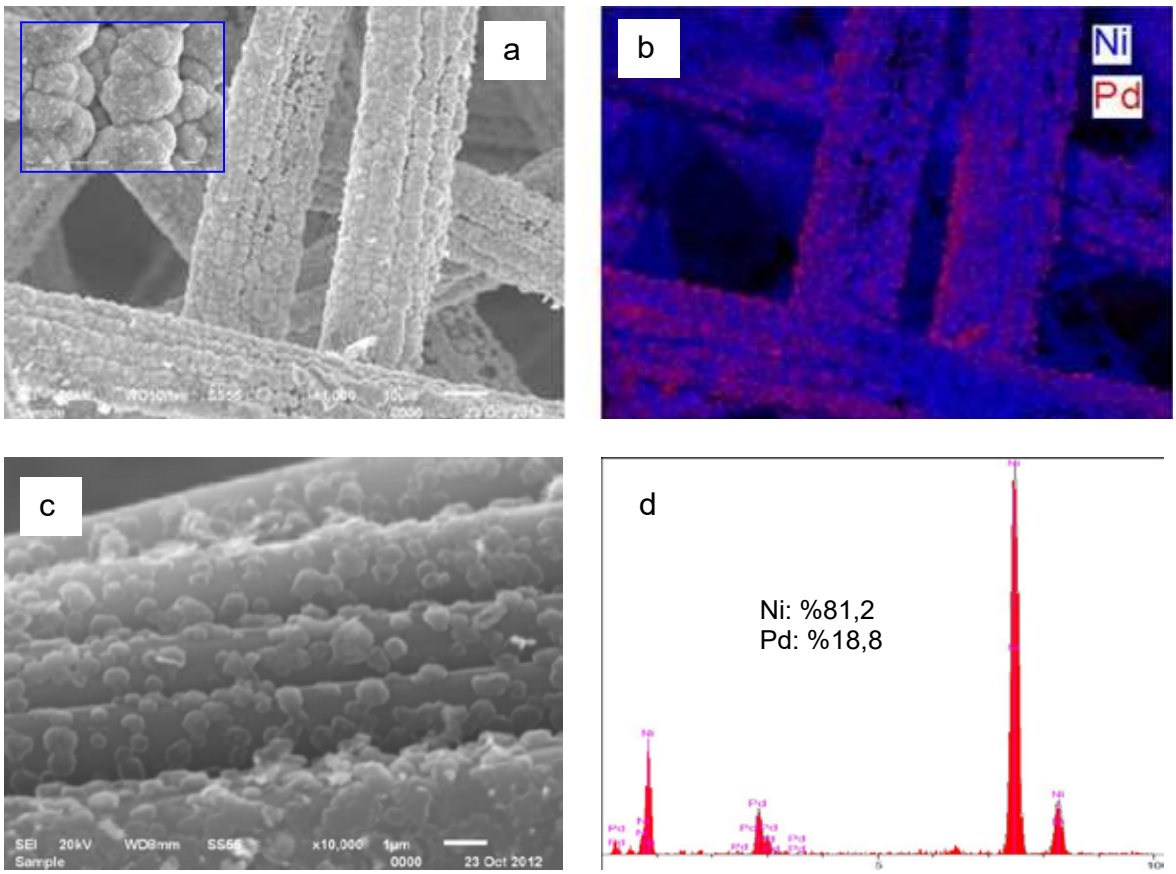
**BULGULAR VE TARTIŞMA**
Kaplanmamış ve Ni-modifiye edilmiş (1 g Ni/1 g C Ni) elektrotların SEM görüntüleri Şekil 1 verilmektedir. Şekil 1a'dan görüldüğü gibi C lifli, yaklaşık 9 μm çapında uzun çubuklar şeklinde bir yapıya sahip olup oldukça geniş boşluklara sahiptir. Elektrotun geniş boşluklara sahip olması iyonların katalitik bölgelere göçünü ve aynı zamanda yüzeyde oluşacak hidrojen gazı moleküllerinin uzaklaşması için bir avantaj sağlamaktadır. Bu şekilde difüzyon direnci de azaltılmış olacaktır. Bu yapı, geniş yüzeyli elektrot yapımı için oldukça uygundur.



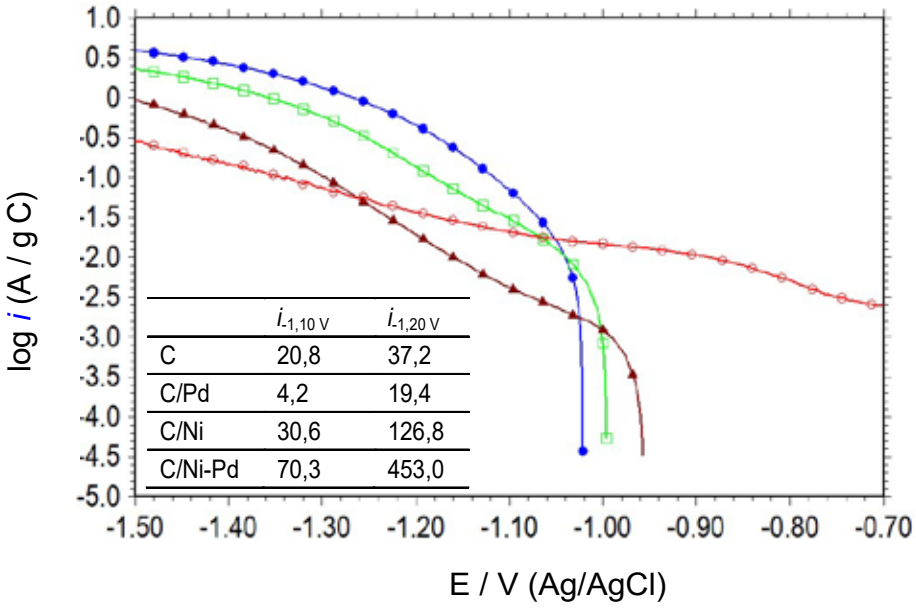

**Şekil 1** Kaplanmamış C (a) ve C/Ni (b) elektrotların SEM görüntüleri.

C/Ni elektrotun yüzey görüntülerine bakıldığında (Şekil 1b), C liflerinin üzerinin çok ince ve gözenekli yapıda Ni filmi ile kaplandığı görülmektedir. Buna karşın elektrot hacminde önemli bir değişim olmamıştır.

Şekil 2c incelendiğinde Pd metalinin birkaç nm boyutunda, partiküller şeklinde ve homojen olarak C yüzeyine dağıldığı görülmektedir. Buna karşın aynı koşullarda ve aynı miktarda Ni-modifiye edilmiş C yüzeyinde ise Pd metali daha küçük boyutlarda ve daha homojen dağılmaktadır (Şekil 2a). Elde edilen yüzey Ni-modifiye edilmiş elektrota göre (Şekil 1b) daha kaliteli ve geniş yüzeye sahiptir. Yüzeydeki Pd miktarı Ni'in yaklaşık 4 katı daha azdır (%wt.). Düşük Pd miktarı wkonomik açıdan önemlidir.




**Şekil 2** C/Ni-Pd (x1000 ve x10 000 büyütülmüş) (a) ve C/Pd (x1000 büyütülmüş) (c) elektrotların SEM görüntüleri, Pd ve Ni metallerinin katalizör yüzeyindeki dağılımları (EDX-haritalama) (b), C/Ni-Pd elektrotun EDX spektrumu (d).




| | $i_{-1,10\ V}$ | $i_{-1,20\ V}$ |
|---|---|---|
| C | 20,8 | 37,2 |
| C/Pd | 4,2 | 19,4 |
| C/Ni | 30,6 | 126,8 |
| C/Ni-Pd | 70,3 | 453,0 |

**Şekil 3** C (○), C/Pd (▲), C/Ni (□) ve C/Ni-Pd (●) elektrotların katodik akım-potansiyel eğrileri (Tablo değişik potansiyellerde elektrotlarda elde edilen akım yoğunluklarını göstermektedir) (IR düşüşü hesaplanmamıştır).

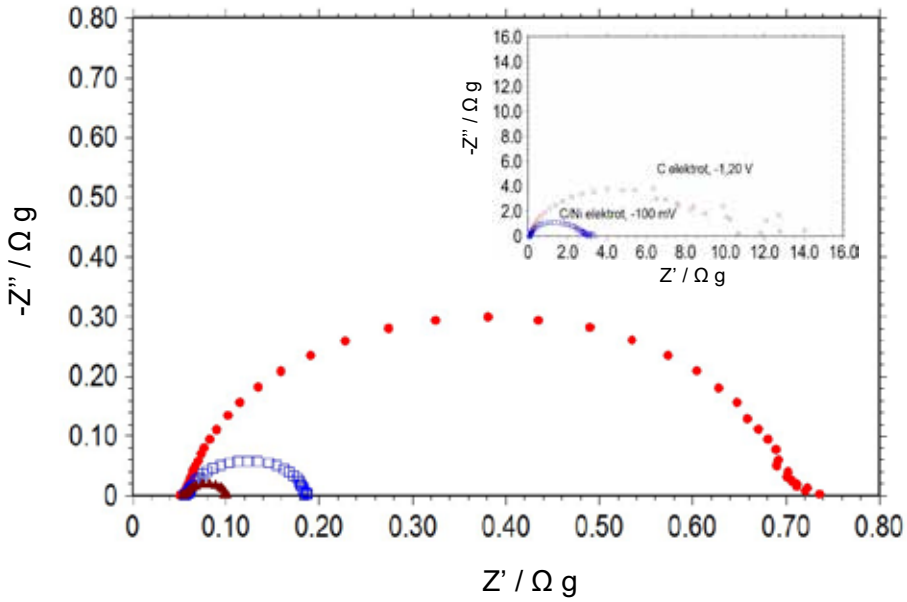
Çalışma elektrotlarının 1 M KOH çözeltisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 3'te verilmiştir. Elde edilen eğrilerden hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen iki farklı potansiyelde belirlenen akım yoğunlukları Tablo haline getirilmiş ve aynı Şekil üzerinde gösterilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, C yüzeyinin Ni ile modifiye edilmesi substratın hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkisini

arttırmaktadır. Bu sonuç C ile kıyaslandığında Ni metalinin daha yüksek katalitik etkisi ile açıklanmıştır [14, 23]. Ni-modifiye C/Ni yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürüldüğünde hidrojen oluşum hızı C/Ni elektrota göre yaklaşık 3,6 kat ve doğrudan Pd çöktürülmüş C/Pd elektrota göre yaklaşık 23,4 kat artmaktadır. Buna göre elektrotun gerçek yüzey alanı artmakta ve/veya katalitik aktif merkezlerin sayısı artmaktadır [18]. Elde edilen sonuçlar Ni-modifiye elektrotun Pd çöktürmek için daha iyi bir substrat olduğunu göstermektedir. Dolayısı ile Ni-modifiye yüzeyin Pd (veya diğer Pt grubu soy metalleri) içeren elektrotların yapımında kullanılması ile maliyet düşürülebileceği gibi verim de arttırılabilir. Bununla birlikte C/Ni-Pd elektrotun katalitik etkisindeki artışın gerçek yüzey alanının veya Pd'nin yüksek katalitik etkisinden (veya her iki durum) hangisine bağlı olduğunu anlamak için daha detaylı analizlerin yapılması gerekmektedir.

Katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen değişik aşırı gerilimlerde C/Ni-Pd elektrotun EIS ölçümleri yapılmış ve elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4'te verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile C/Pd elektrotun -100 mV ve C elektrotrotun -1,2 V'ta ölçümleri yapılarak aynı grafikte verilmiştir. C elektrotta düşük aşırı gerilimlerde oksijen indirgenmesi daha baskın olduğundan ölçümler hidrojen gazının oluştuğu belirli bir potansiyelde yapılmıştır.

Nyquist eğrilerinin yarıçapı direnci vermektedir. Dolayısı ile direncin düşük olması hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun daha hızlı gerçekleşeceği anlamına gelmektedir. Buna göre Şekil 4 incelendiğinde EIS ölçümleirnin akım-potansiyel ölçümleri ile uyumlu olduğu ve Pd metalinin Ni-modifiye C yüzeyine çok az miktarda çöktürülmesi ile hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen direncin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. C/Ni-Pd elektrotta aşırı gerilimin artması ile Ohm yasası uyarınca direnç düşmekte, reaksiyon hızı artmaktadır.

C/N-Pd elektrotun değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri yüksek frekans bölgesinde doğrusal bir eğri, orta ve düşük frekans bölgelerinde ise kapasitif bir lup vermektedir. Aşırı gerilimin artması ile yüksek frekans bölgesindeki birinci eğrinin yarıçapının hemen hemen değişmemesi, bu direncin hidrojen oluşumu ile ilgili olmadığını, elektrot gözenekliliği ile ilgili olduğunu göstemektedir. Potansiyele bağlı olarak değişen ikinci lup ise hidrojen oluşumu kinetiğini gösteren yük transfer direncine karşılık gelmektedir [25-27].




**Şekil 4** C/Ni-Pd elektrotun -100 mV (●), -200 mV (□) ve -300 mV (▲) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri (C elektrotun 1,20 V ve C/Ni elketrotun -100 mV aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri kıyaslamak amaçlı verilmiştir).

**SONUÇLAR**

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1) C yüzeyine elektrokimyasal olarak oldukça kaliteli ve gözenekli ince Ni filmler oluşturulabilemektedir. Bu şekilde hazırlanan substrat geniş boşluklar içermesi, büyük yüzey alanına sahip olması ve Ni metalinin yüksek katalitik etkisi nedeni ile elektroliz sisteminde kullanılmak amacı ile elektrot yapımında kullanılabilir.
2) C yüzeyine ince bir Ni filmi oluşturulduğunda hidrojen gazı oluşumu için elektrotun katalitik etkisi artmaktadır.

3) Modifiye C/Ni yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülmesi elektrotun performansını son derece arttırmaktadır. Bu şekilde hazırlanan elektrot, elektroliz sisteminde doğrudan Pd çöktürülmüş C/Pd elektrota göre 20 kattan daha fazla etkin olmaktadır. Dolayısı ile katalizörlerin C yüzeyine doğrudan çöktürülmesi yerine Ni gibi daha aktif ve ucuz bir metalle modifiye edildikten sonra elde edilen geniş yüzey üzerine çöktürülmesi önerilmektedir.
4) Bu yöntemle pahalı Pd metalinin elektrot yapımında doğrudan kullanılması yerine etkinliği arttırılmış ve geniş yüzey alanına sahip substrat yüzeyine çok az miktarda çöktürülerek kullanılması ile elektrotun maliyeti azaltılmış ve aynı zamanda katalitik etkinliği arttırılmıştır.

**TEŞEKKÜR**
SEM ve EDX analizleri için Bingöl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'na teşekkür ederiz. Çalışma kapsamında kullanılan kimyasalları tedarik eden Bingöl Üniversitesi Bilimsel Aratırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (BÜBAP) teşekkür ederiz.

**SEMBOLLER**
***E*** Potansiyel, V
***i*** akım yoğunluğu A $g^{-1}$ C
***-Z'*** Hayali direnç, Ω g
***Z''*** Gerçek direnç, Ω g

**KAYNAKLAR**
[1] Veziroğlu, T.N., Barbir, F. "Hydrogen: the wonder fuel" International Journal of Hydrogen Energy, 1992, 17:391–404.

[2] Barbir, F., Veziroğlu, T.N., Jr. Plass, H.J. "Environmental dmage due to fossil fuels use" International Journal of Hydrogen Energy, 1990, 15: 739-749.

[3] Contreras, A., Yigit, S., Özay, K., Veziroğlu, T.N. "Hydrogen as aviation fuel:A comparison with hydrocarbon fuels " International Journal of Hydrogen Energy,1997, 22: 1053-1060.

[4] Momirlana, M, Veziroğlu, TN. "The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet" International Journal of Hydrogen Energy, 2005,30:795-802.

[5] Bokris, J.O'M., Veziroğlu, T.N. "A solar-hydrogen economy for U.S.A." International Journal of Hydrogen Energy, 1983, 8: 323-340.

[6] Yazıcı, B., Kardaş, G., Galip G., Erbil, M. "Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis" International Journal of Hydrogen Energy, 1995, 20: 957–965.

[7] Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M. "Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chloride solution" International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28: 1213–1218.

[8] Solmaz R, et al., Enhancement of electrochemical activity of Raney-type NiZn coatings by modifying with PtRu binary deposits: Application for alkaline water electrolysis, International Journal of Hydrogen Energy (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.027

[9] Rosalbino, F., Maccio, D., Angelini, E., Saccone, A., Delfino, S. "Electrocatalytic properties of Fe-R (R= rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis" Journal of Alloys Compounds 2005, 403: 275-282.

[10] Navvaro-Flores, E., Chong, Z., Omanovic, S. "Charactaerization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium" Journal of Molecular Catalysis: A-Chememical, 2005, 226: 179-197.

[11] Angelo, A.C.D. "Electrocatalysis of hydrogen evolution reaction on Pt electrode surface-modified by $S^{-2}$ chemisorption" International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 542–547.

[12] Bian, X., Zhu, J., Liao, L., Scanlon, M.D., Ge, P., Ji, C., Girault, H.H., Liu, B. "Nanocomposite of $MoS_2$ on ordered mesoporous carbon nanospheres: A highly active catalyst for electrochemical hydrogen evolution" Electrochemistry Communications, 2012, 22: 128–132.

[13] Bianchi, I., Guerrini, E., Trasetti, S. "Electrocatalytic activation of Ni for $H_2$ evolution by spontaneous deposition of Ru" Chemical Physics, 2005, 319: 192-199.

[14] Solmaz, R., Kardaş, G. "Electrochemical preparation and characterization of C/Ni–NiIr composite electrodes as novel cathode materials for alkaline water electrolysis" International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 2251-2256.

[15] Solmaz, R., Kardaş, G. "Fabrication and characterization of NiCoZn–M (M Ag, Pd and Pt) electrocatalysts as cathode materials for electrochemical hydrogen production" International Journal of Hydrogen Energy,2011, 36: 12079-12087.

[16] Raoof, J.B., Ojani, R., Esfeden, S.A., Nadimi, S.R. "Fabrication of bimetallic CuPt nanoparticles modified glassy carbon electrode and its catalytic activity toward hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 3937–3944.

[17] Kiani, A., Hatami, S. "Fabrication of platinum coated nanoporous gold film electrode A nanostructured ultra low-platinum loading electrocatalyst for hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 5202-5209.

[18] Yadav, J.B., Park, J.-W., Jung, K.-D., Joo, O.-S. "Low Pt loading, wide area electrospray deposition technique for highly efficient hydrogen evolving electrode in photoelectrochemical cell" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 6541-6548.

[19] Yadav, J.B., Park, J.-W., Cho, Y.-J., Joo, O.-S. "Intermediate hydroxide enforced electrodeposited platinum film for hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 10067-10072.

[20] Pletcher, D., Li, X., Wang, S. "A comparison of cathodes for zero gap alkaline water electrolysers for hydrogen production" International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 7429-7435.

[21] Abbaspour, A., Norouz-Sarvestani, F. "High electrocatalytic effect of Au–Pd alloy nanoparticles electrodeposited on microwave assisted sol–gel-derived carbon ceramic electrode for hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 1883-1891.

[22] Paunovic, P., Radev, I., Dimitrov, A.T., Popovski, O., Lefterova, E., Slavcheva, E., Jordanov, S.H. "New nano-structured and interactive supported composite electrocatalysts for hydrogen evolution with partially replaced platinum loading" International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 2866–2873.

[23] Solmaz, R., Gündoğdu, A., Döner, A., Kardaş, G. "The Ni-deposited carbon felt as substrate for preparation of Pt-modified electrocatalysts Application for alkaline water electrolysis" International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 8917-8922.

[24] Kardaş, G. ve Solmaz, R., Yüze, A.O., 2008. Hidrojen Gazı Eldesi İçin Katalitik Yüzeyli Elektrot Geliştirilmesi, 106T542 No'lu TÜBİTAK Projesi.

[25] Herraiz-Cardona, I., Ortega, E., Va´zquez-Go´mez, L., Pe´rez-Herranz, V. "Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation" International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 11578-87.

[26] Losiewicz, B., Budniok, A., Rowinski, E., Lagiewka, E., Lasia, A. "The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes" International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29: 145-57.

[27] Jafarian, M., Azizi, O., Gobal, F., Mahjani, MG. "Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy,2007, 32: 1686-93.

# KÜKÜRT ESASLI FOTOKATALİZÖRLERİN SÜLFÜRİZASYON YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ

*Burag Agopcan[2], Mehmet Aydemir[1], Duygu Akyüz[1], Cevat Sarıoğlu[2], M.Kasım Şener[3], Fatma Karaca Albayrak[1], Atıf Koca[1,*]*

[1]Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Marmara Üniversitesi, 34722 Göztepe, İstanbul-Türkiye

[2] Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Marmara Üniversitesi, 34722 Göztepe, İstanbul-Türkiye

[3] Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, TR34210 Davutpaşa, İstanbul-Türkiye

*akoca@marmara.edu.tr

**ÖZET:** Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir bölümü fosil yakıtlardan karşılanmaktadır fakat bu yeteri kadar temiz, sürdürülebilir ve çevre dostu değildir. Bu yüzden doğa dostu, yenilenebilir, sürdürülebilir enerji kaynağı olan güneş enerjisinden faydalanmak üzere yapılan çalışmalar hız kesmeden devam etmektedir. Bu çalışmamızda kükürt esaslı fotokatalizörlerin sülfürizasyon yöntemi ile üretilmesi hedeflendi. Bunun için kadmiyum ve çinko tuzları kullanıldı. İlk aşamada yüksek sıcaklıkta farklı oranlarda çinko ve kadmiyum içeren oksitleri elde edildi. İkinci olarak da metal oksitler yüksek sıcaklıkta kükürt tozundan elde edilen kükürt gazı ile reaksiyona tabi tutuldu. Elde edilen tozların XRD ile karakterizasyonu yapıldı ve değişik oranlarda kadmiyum ve çinko içeren $Cd_xZn_{(1-x)}S$ tozları elde edildiği görüldü. Son olarak elde edilen fotokatalizör hidrojen gazı üretimindeki verimi incelendi. Sülfürizasyon yöntemiyle üretilen $CdZnS_2$ fotokatalizörün verimi geleneksel çöktürme yöntemiyle üretilene göre 6 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. İki aşamalı sülfürizasyon yöntemi ilk olarak denenmiş ve bu yöntemle çok daha üstün hidrojen gazı üretim verimi elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Yenilenebilir enerji, Fotokatalizör, Hidrojen üretimi, Sülfürizasyon.

## GİRİŞ

Fosil yakıtların enerji üretimi için kullanılması ve bunun sonucunda $CO_2$ salınımı ile çevre kirliliği yaratması, enerji üretimi konusundaki çalışmaların yeni, sürdürülebilir, temiz, verimli yöntemler üzerine odaklanmasına neden olmuştur. Bu problemler göz önüne alındığında hidrojen enerjisinin bu sorunların çözümünde önemli bir yere sahip olduğu bilinmektedir. Hidrojenin su ve güneşten elde edilebilmesi temiz sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji açısından dikkat çekicidir.

Hidrojen üretimindeki verimin artması için yapılan çalışmalar hız kesmeden devam etmektedir. Bu amaç doğrultusunda verimin artırılması için çeşitli fotokatalizörler kullanılmaktadır. $Cd_xZn_{(1-x)}S$ gibi kükürt esaslı bileşikler sahip olduğu bant aralığı sayesinde hidrojen üretimi için önemli fotokatalizörler arasında yer almaktadır.

Kükürt esaslı fotokatalizörün üretilmesi için geleneksel çöktürme yöntemi gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır [1]. Geleneksel çöktürme yönteminden farklı olarak sülfürizasyon yöntemi de dikkat çekicidir [2]. Bu çalışmada farklı olarak ilk defa $Cd_xZn_{(1-x)}S$ fotokatalizörü, metal asetatların önce yüksek sıcaklıkta oksitlenmesi daha sonra ise bu oksitlerin yine yüksek sıcaklıkta sülfürizasyonu ile elde edilmiştir.

## MATERYAL VE METOD

### Metal Oksitlerin Eldesi

Değişik oranlarda toz halindeki kadmiyum asetat (Merck) ve çinko asetat (Merck) alümina küvetlere eklendi ve tüp fırında 500$^oC$ argon gazı altında 3 saat süre ile reaksiyonda tutuldu(Şekil 1). Toz halindeki kahverengi metal oksitler elde edildi(Şekil 2).



**Şekil 1** Tüp fırın,tüp fırın içine yerleştirilen quartz tüp ve alümina küvet.



**Şekil 2** Farklı oranlarda kadmiyum ve çinko içeren kahverengi metal oksitler ve sülfürizasyon sonrası oluşan sarı renkteki $Cd_xZn_{(1-x)}S$ fotokatalizörleri

**Kükürt Esaslı Fotokatalizörlerin Eldesi**

Elde edilen metal oksitler alümina küvet yardımı ile tüp fırının merkezine(650 $^oC$) yerleştirildi, kükürt tozu ise tüp fırının daha uç noktasına (200 $^oC$) yerleştirilerek kükürt 'ün ve metal oksitin reaksiyon süresince farklı sıcaklıklarda reaksiyonda tutulması sağlandı (Şekil1). Sonuç olarak metal oksitler sülfürizasyon yöntemi ile $Cd_xZn_{(1-x)}S$'e dönüşümü sağlandı(Şekil 2).

**Kükürt Esaslı Fotokatalizörlerin XRD Cihazı İle Karakterizasyonu**

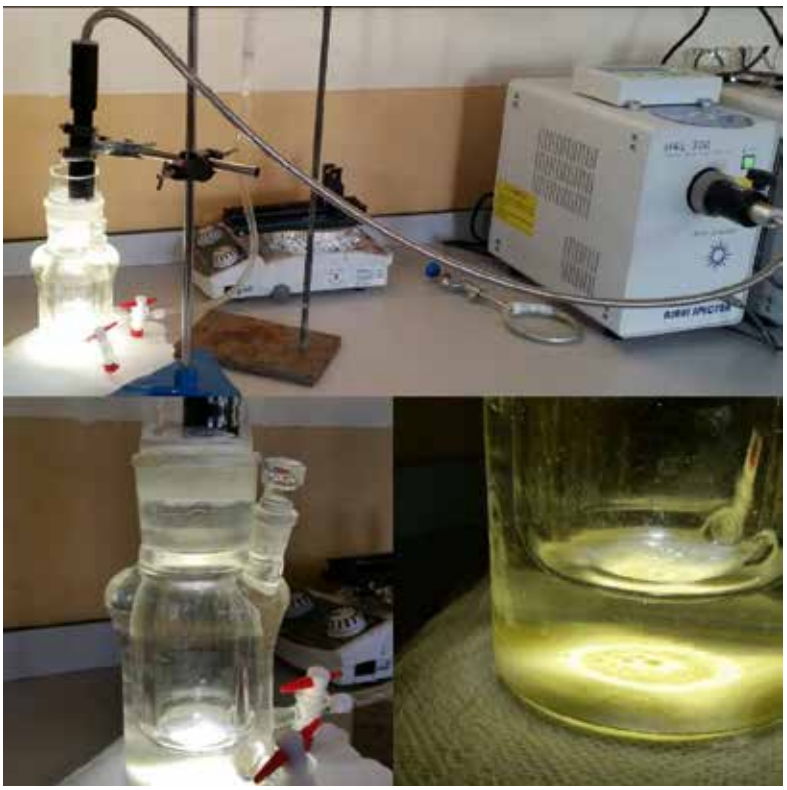
Elde edilen $Cd_xZn_{(1-x)}S$ tozlarının karakterizasyonu Bruker D2 PHASER 2nd Gen XRD cihazı ile yapıldı (Şekil 3). Karakterizasyon sırasında 1,5406 Å dalga boyuna sahip Cu Kα ve Ni filitre kullanıldı. Tarama $20^o$ ile $80^o$ aralığında gerçekleştirildi.




**Şekil 3** Bruker D2 PHASER 2nd Gen XRD cihazı.

**Kükürt Esaslı Fotoktalizörün Hidrojen Gazı Çıkışındakı Veriminin İncelenmesi**

Şekil 4 de görüldüğü üzere sentezlenen fotokatalizörler $S^{-2}$ ve $SO_3^{-2}$ iyonlarını içeren çözeltiye konularak hidrojen gazı üretimindeki verimleri incelenmiştir. $Cd_xZn_{(1-x)}S$ sahip olduğu bant aralığı sayesinde iletkenlik bandında suyun indirgenme reaksiyonu gerçekleşirken, değerlik bandında da (suyun fotokatalitik yükseltgenmesi reaksiyonunun yerine) $S^{-2}$ kurban elektrolitinin, $SO_3^{-2}$ yardımıyla $S_2O_3^{-2}$ iyonuna yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştirildi. Fotokatalitik hücrede $S^{-2}$ kurban elektrolitinden $SO_3^{-2}$ yardımıyla $S_2O_3^{-2}$ üretilecek olması elde edilen hidrojen gazının tamamen saf (su buharı hariç) ve oksijensiz olarak elde edilmesini sağladı.

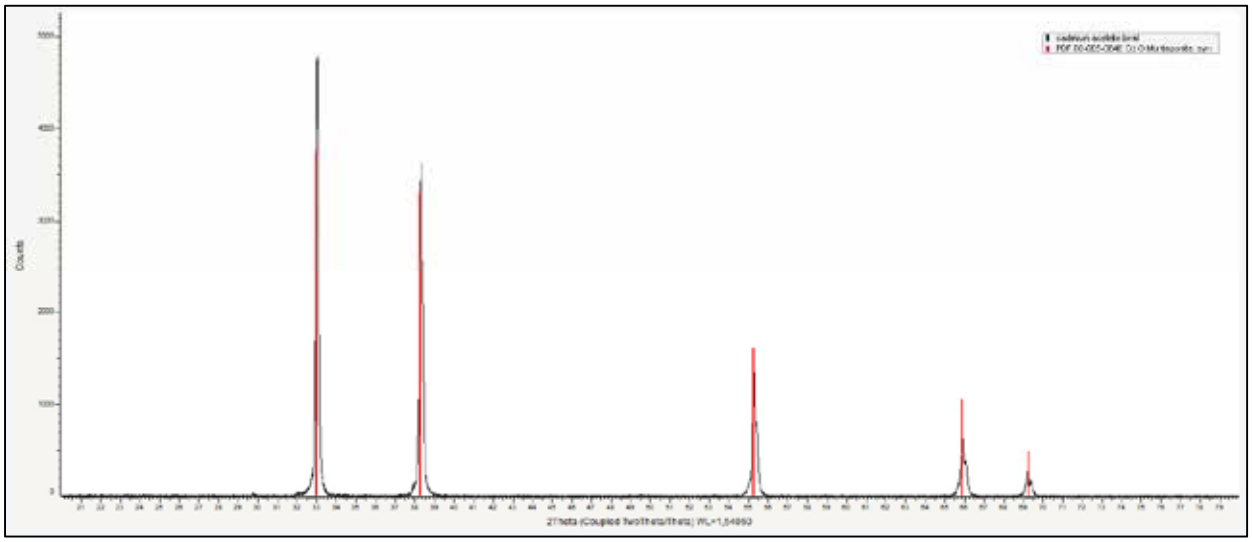


**Şekil 4** Hidrojen gazı üretimi için kullanılan reaktör ve solar simülatör düzeneği.

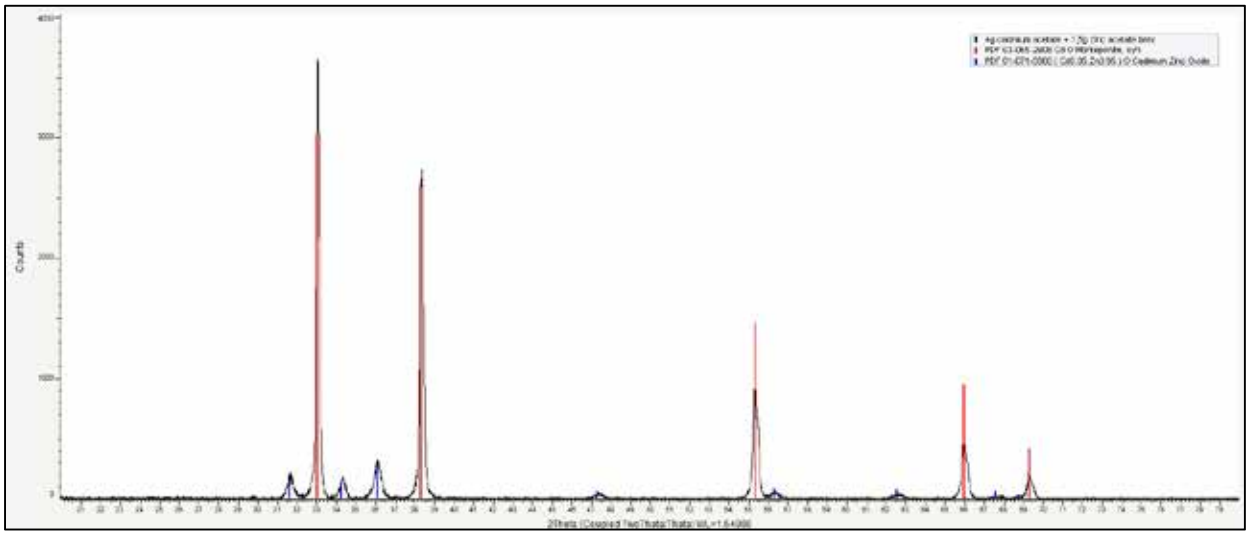
## BULGULAR VE TARTIŞMALAR

**Farklı Oranlarda Kadmiyum Asetat Ve Çinko Asetat Kullanılarak Elde Edilen CdO Ve $Cd_xZn_{(1-x)}O$ İçin XRD Sonuçları**

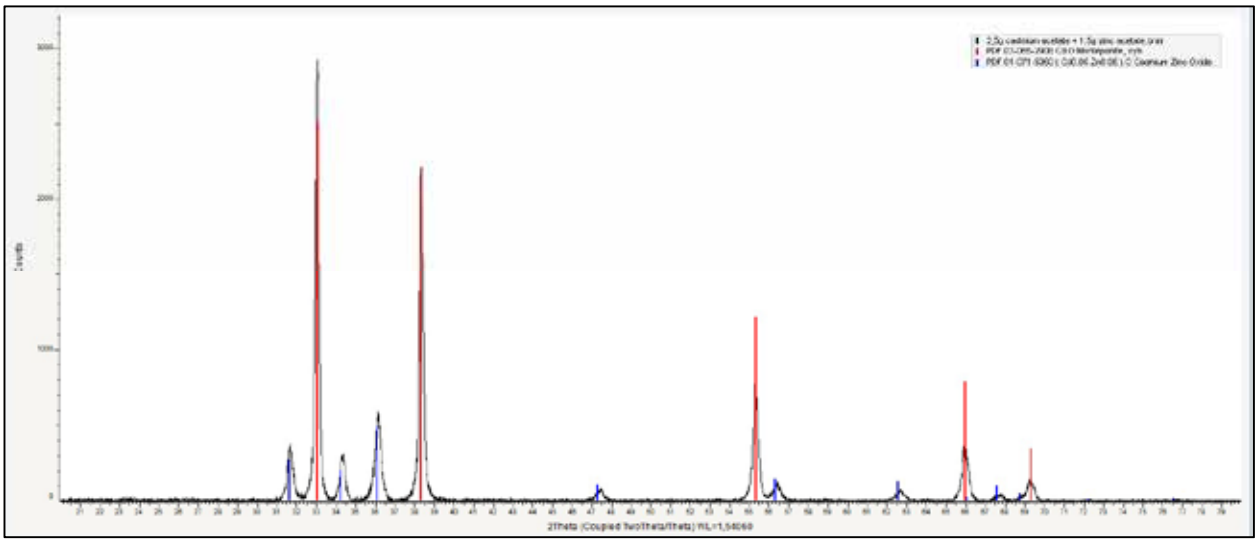
Yalnız kadmiyum asetat kullanılarak hazırlanan kadmiyum oksitin XRD sonuçlarına bakıldığında numunenenin kübik yapıdaki CdO'e ait olduğu görülmektedir(Şekil 5). Farklı oranlarda kadmiyum asetat ve çinko asetat kullanılarak yapılan metal oksitlerin XRD sonuçlarına bakıldığında ana piklerin kübik yapıdaki CdO'e geri kalan piklerin ise hekzagonal yapıdaki $Cd_{0,05}Zn_{0,95}O$'e ait olduğu görülmektedir(Şekil 6 ve Şekil 7).



**Şekil 5** CdO ait XRD sonucu.



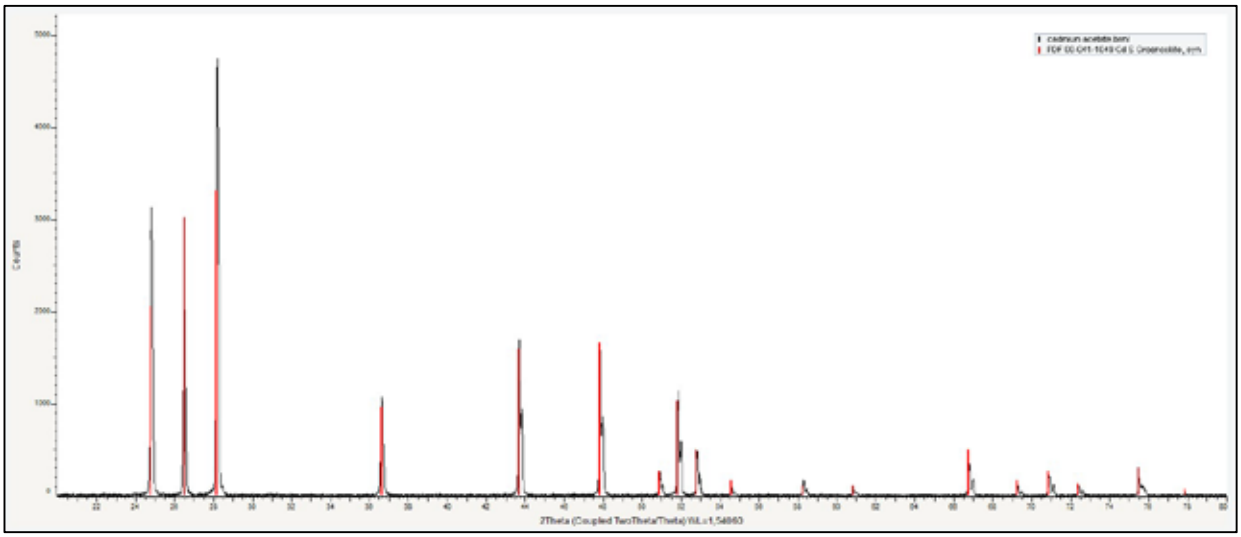
**Şekil 6** CdO ve $Cd_{0,05}Zn_{0,95}O$ ait XRD sonucu.



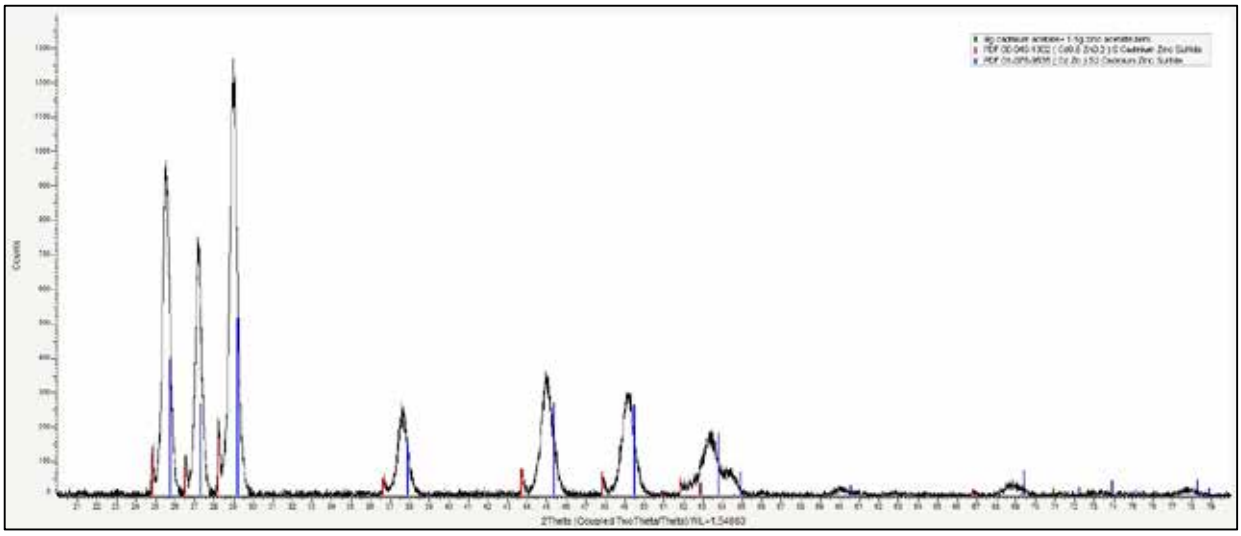
**Şekil 7** CdO ve $Cd_{0,05}Zn_{0,95}O$ ait XRD sonucu.

**Farklı Oranlarda Kadmiyum Ve Çinko İçeren $Cd_xZn_{(1-x)}S$ İçin XRD Sonuçları**

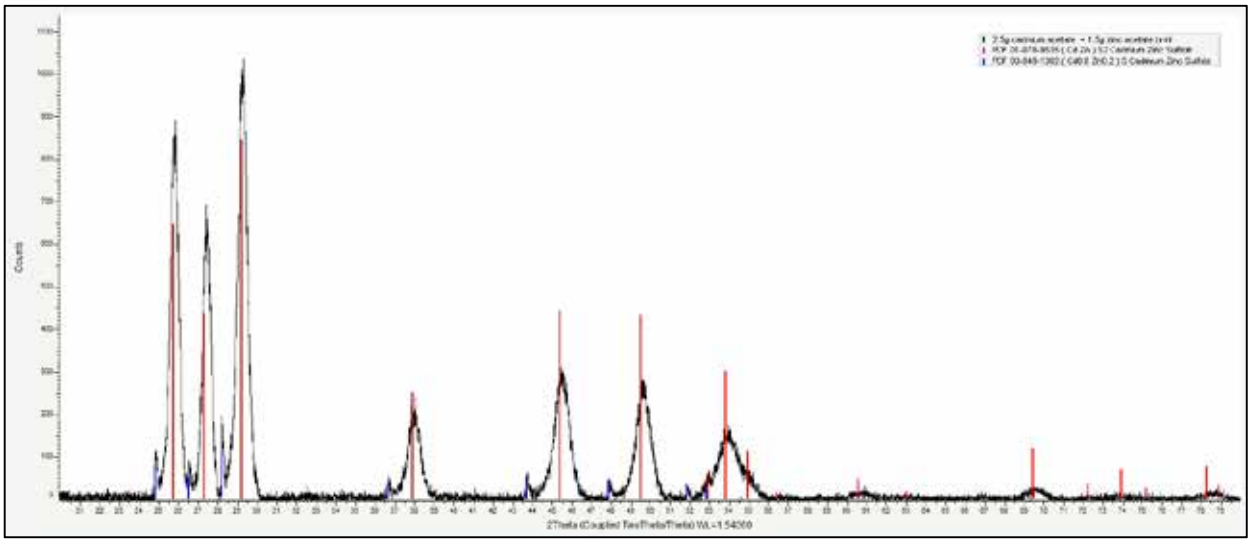
Yalnız kadmiyum asetat kullanılarak yapılan fotokatalizörde saf CdS elde edildi. Elde edilen XRD sonuçlarından da anlaşıldığı gibi bu saf CdS fotokatalizörü hekzagonal yapıya sahiptir (Şekil 8). Farklı oranlarda kadmiyum asetat ve çinko asetat kullanılan numunelerin XRD sonuçlarına bakıldığında ana piklerin hekzagonal yapıya sahip $(CdZn)S_2$ ait olduğu görülmektedir. Geri kalan piklerin ise hekzagonal yapıya sahip $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$ a ait olduğu görülmektedir(Şekil 9 ve Şekil 10). Kadmiyum oranı azaldıkça pikler sağa doğru kaymakta ve 2.5 g kadmiyum asetat ve 1.5 g çinko asetat ile hazırlanan numunede $(CdZn)S_2$ bileşiğine en yakın kompozisyon elde edilmiştir (Şekil 10).



**Şekil 8** CdS ait XRD sonucu.



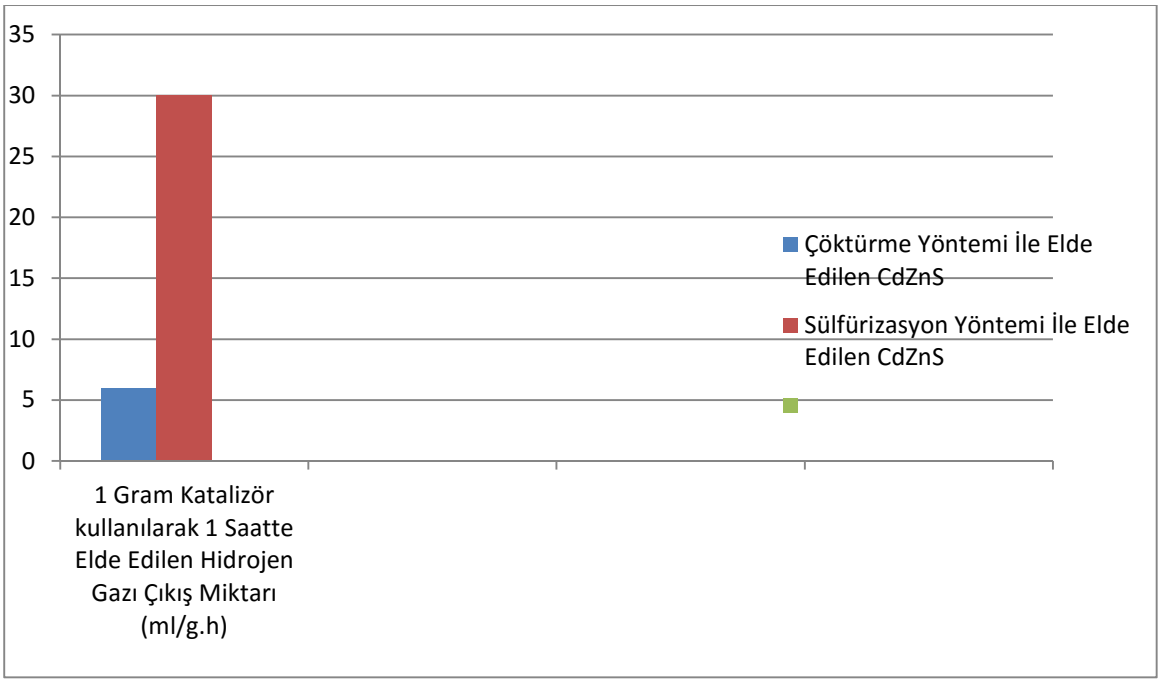
**Şekil 9** (CdZn)$S_2$ ve $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$ ait XRD sonucu.



**Şekil 10** (CdZn)$S_2$ ve $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$ ait XRD sonucu.

**Hidrojen Gazı Çıkışı Verimine Ait Sonuçlar**

Çöktürme yöntemiyle daha önce elde edilen $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$[(1)] ile sülfürizasyon yöntemi ile elde edilen $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$ karşılaştırıldığında sülfürizasyon yöntemi ile elde edilen fotokatalzör veriminin 6 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir(Şekil 11).




**Şekil 11** Hidrojen gazı çıkış miktarları.

**SONUÇLAR**

1. Cd ve Zn tuzlarının yüksek sıcaklıklarda ayrışması ve oksidasyonuyla ve daha sonra sulfürizasyon yöntemiyle, değişik oranlarda Cd ve Zn içeren fotokatalizörler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.
2. Çöktürme yöntemiyle daha önce elde edilen $Cd_{0,5}$ $Zn_{0,5}S$[(1)] ile sülfürizasyon yöntemi ile elde edilen $Cd_{0,5}$ $Zn_{0,5}S$ karşılaştırıldığında sülfürizasyon yöntemi ile elde edilen fotokatalzör veriminin 6 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

**TEŞEKKÜR**
Bu çalışma TÜBİTAK (Proje no: 113M991) tarafından desteklenmiştir.

**REFERANSLAR**

[1] Atif Koca, Musa Sahin, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 363–367

[2] Qun Wang∗, Gang Chen∗, Chao Zhou, Rencheng Jin, Lin Wang, Journal of Alloys and Compounds 503 (2010) 485–489

SÖZLÜ BİLDİRİLER

## CdZnS VE $TiO_2$'in SENTEZLENMESİ VE FOTO-ELEKTROT OLARAK KULLANILMASI

*Burag Agopcan[1], Mehmet Aydemir[1], Duygu Akyüz[1], Cevat Sarıoğlu[2], M. Kasım Şener[3], Fatma Karaca Albayrak[1], Atıf Koca[1,*]*
[1]Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Marmara Üniversitesi, 34722 Göztepe, İstanbul-Türkiye
[2]Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Marmara Üniversitesi, 34722 Göztepe, İstanbul-Türkiye
[3]Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, TR34210 Davutpaşa, İstanbul-Türkiye *
akoca@marmara.edu.tr

**ÖZET:** Günümüzde hidrojen çoğunlukla fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Fosil yakıtlardan üretimle birlikte çevreye karbondioksit salınımı olmaktadır. Gelecekte yenilenebilir kaynaklardan ucuz, verimli ve kolay bir yöntemle temiz hidrojen üretimine olan ihtiyaç kaçınılmaz olarak ortaya çıkmıştır. Fotoelektrokimyasal yöntemler, güneş gibi insanlığın en büyük enerji kaynağı elektromanyetik enerjiyi, suyun ayrıştırılması yoluyla depolanabilen kimyasal enerjiye dönüştürme imkânını bize sunmaktadır. Foto elektrokimyasal yolla hidrojen üretimi foto-katalizörler ve foto elektrotlar kullanılarak mümkün olmaktadır. Bu çalışmada foto-katalizör olarak sentezlenmiş CdZnS tozları foto elektrot olarak spin kaplama ile ITO üzerinde oluşturulduktan ve daha sonra $TiO_2$ ile yüklendikten sonra foto aktiviteleri ölçülmüştür. Aynı şekilde ITO üzerine sentezlenmiş $TiO_2$ kaplanarak foto-elektrot hazırlanmış ve daha sonra çöktürme ile CdZnS ile yükleme yapılarak foto-elektrotların foto-aktivitesindeki değişimler incelenmiştir. Güneş kaynağı altında yapılan I-V ölçümlerinde yükleme ile fotoakım artmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** CdZnS ve $TiO_2$'in sentezlenmesi ve foto-elektrot alarak kullanılması

# ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN POLİ(VİNİL ALKOL) KOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

*Gülşen Albayrak Arı*, Zehra Özcan, Hüseyin Deligöz*
İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
34320, İstanbul
*gulsen@istanbul.edu.tr

**ÖZET**: Bu projede, Anyon Değişim Membran Yakıt Hücresi (ADMYH) uygulamalarında sürdürülebilir iyonik iletkenlik ve hücre performansı sağlayabilmek için, tabakalı kaplama yöntemi uygulanarak polielektrolit kompleks ile kaplı, KOH katkılı Polivinil alkol (PVA) esaslı kompozit yapıda anyon değişim membranlar (ADM) sentezlenmiştir. Yüksüz olan PVA'ün tabakalı kaplama yöntemi ile kaplanabilmesi için, PVA-PDDA(poli-dialil,dimetil-amonyum klorür-polikatyon) kompozit membranları hazırlanmıştır. Yüzeyi pozitif yüklü hale gelen membranın yüzeyinde ilk tabakanın oluşması için, membran polianyon (polistiren sulfonat sodyum tuzu-PSS) çözeltisine daldırılmıştır. İlk tabaka oluşumu sonrası ardışık olarak PDDA ve PSS çözeltilerine daldırma işlemi yapılarak tabakalı kaplama gerçekleştirilmiştir. Tabakalı kaplama ile hem KOH'in membrandan desorpsiyonunun engellenmesi hem de kaplamada kullanılan polikatyonun anyon iletimine katkıda bulunması amaçlanmıştır. Membranların yapısı FTIR ve XRF analizleri, ısıl özellikleri TGA analizi ile, su tutma kapasitesi, şişme oranı, iyonik iletkenlik, uzun süreli kararlılık (long term stability) testleri gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimler**: Anyon değişim membran, Yakıt hücresi, Polivinil alkol.

## GİRİŞ

Yakıt Hücresi (YH) teknolojisinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar; sürdürülebilir hücre performansının sağlanması ve maliyetlerin düşürülmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yakıt hücresi için başarılı bir ticari gelişme sağlayabilmek, elektrolitin (polimer elektrolit membran yakıt hücresi için membran) çalışma ortamındaki performansına doğrudan bağlıdır. Polimer elektrolit membranın asli görevi iyonları elektrotlar arasında taşımak ve yakıt ve elektron için bariyer olmaktır. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH), elektrolit üzerinden taşınan iyonun türüne göre anyon (hidroksil iyonu) veya proton (hidrojen iyonu) değişim membran yakıt hücreleri (ADMYH/PDMYH) olarak sınıflandırılabilirler. PDMYH yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek kimyasal, mekanik, ısıl dayanım göstermelerine rağmen yüksek maliyet ve hücre verimliliği sürekliliğinin olmaması PDMYH'lerinin ticarileşme sürecini yavaşlatmaktadır. PDMYH'leri genellikle 80˚C sıcaklıkta çalıştırılmakta olup, bu sıcaklıkta hücrede gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların hızının düşük olması değerli metal katalizörlerin (Pt, Pd, Ru vb.) kullanımını gerektirmektedir. Ayrıca 150˚C'nin altındaki sıcaklıklarda, yakıt ile sisteme giren CO katalizörü zehirleyerek hücre performansının düşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenlerle, PDMYH'leri saf yakıt kullanımını zorunlu kılmaktadır. Ticarileşmesinde büyük engel oluşturan bu iki problemin çözülmesi üzerine yapılan çalışmalar hızla devam etmektedir [1]. PDMYH'lerinin varolan dezavantajları bu çalışmalara paralel olarak yeni fikirlerin-kavramların ortaya konmasına zemin hazırlamıştır. Son 5 yıl içerisinde, Anyon Değişim Membran (ADM) kullanılan yakıt hücreleri ile ilgili çalışmaların sayısında büyük artış görülmüştür. Anyon Değişim Membran Yakıt Hücreleri'nde (ADMYH), polimer elektrolit yani polielektrolit membran hidroksil iyonlarının ($OH^-$) katoddan anoda taşınmasını sağlamaktadır. Bu yakıt hücresi türü, hücre içi ortamının yüksek pH (alkali) değerinde olması nedeniyle oksijen indirgeme reaksiyonu için pahalı olmayan metal katalizör kullanımına olanak sağlaması, elektrotlar arasında taşınan yakıt miktarının az olması ve su yönetiminin kolay sağlanması nedeniyle son yıllarda en ilgi çeken YH türü olmuştur [2]. Yüksek iyonik iletkenliğine, yeterli mekanik ve kimyasal dayanıma sahip anyon değişim membranların (ADM) geliştirilmesi ADMYH teknolojisinin ticari gelişimi için büyük önem taşımaktadır.

ADM'lar yapı ve hazırlanışlarına göre üç sınıfa ayrılırlar; heterojen membranlar, homojen membranlar ve geçişen polimer ağlar (interpenetrating polymer network). *Heterojen membranlar*, bir polimerik matrise inert bileşenlerin katkılandığı yapılardır. İnert bileşenin tuz olması durumunda *iyon çözünen/saran polimer* (ion-solvating polymer) olarak, inorganik bileşen olması durumunda *hibrid membran* olarak adlandırılırlar. İyon çözünen polimer membranlar, suda çözünen bir polimer ve hidroksit tuzu (genellikle KOH) bileşiminden oluşurlar. Bu kombinasyon hem polimerin mekanik özelliklerine hem de alkali tuzun elektrokimyasal ve iletim özelliklerine aynı anda sahiptir. Elektronegatif heteroatom (O,N,S gibi) içeren polimerin heteroatomları ile tuz bileşeninin katyonu arasında elektron alışverişi üzerinden etkileşim söz konusu olacaktır. Bu heterojen yapının iyon iletimi heteroatom-katyon etkileşimi ve amorf polimer zincirinin hareketliliğine dayanmaktadır [3].

Poli(vinil alkol) (PVA) yüksek kimyasal kararlılık ve hidrofiliteye sahip, biyolojik bozulabilir ve düşük maliyetli olması nedeniyle Anyon Değişim Membran (ADM) hazırlanması için en çok tercih edilen ana polimer matrisleri arasındadır [4-7]. KOH katkılı PVA esaslı ADM'lar ile ilgili çalışmalarda karşılaşılan en büyük problem suda çözünürlüğü yüksek olan KOH'in membran içerisinden hücre ortamına difüzyonu sonucu iyonik iletkenlik ve hücre performansı değerlerinin sürekliliğinin olmamasıdır. Sunulan bu projede KOH katkılı PVA membranların yüzeylerinin tabakalı kaplama yöntemi (Layer-by-Layer, LbL) ile kaplanarak, KOH difüzyonuna karşı bir bariyer tabakanın oluşturulması, böylece membranın iyonik iletkenlik ve performans değerinin sürdürülebilirliğinin araştırılması, aynı zamanda kullanılan kaplama malzemesinin özelliğine bağlı olarak iyonik iletkenlik değerlerinin arttırılması hedeflenmiştir. Tabakalı kaplama tekniğinde; yüzeyi yüklü bir desteğin, ardışık olarak karşıt yüklü iki polielektrolitin sulu çözeltilerine daldırılarak elektrostatik kuvvetler aracılığıyla kaplanması gerçekleştirilmektedir. Yüklü desteğin herbir daldırma adımından sonra yüzey yükü, bir sonraki tabakanın kaplanmasına olanak sağlayacak şekilde karşıt yükle kaplanmakta ve böylece güçlü elektrostatik kuvvetlerle stabilize edilmiş çok tabakalı bir filmin destek yüzeyinde oluşumu gerçekleştirilmektedir [8].

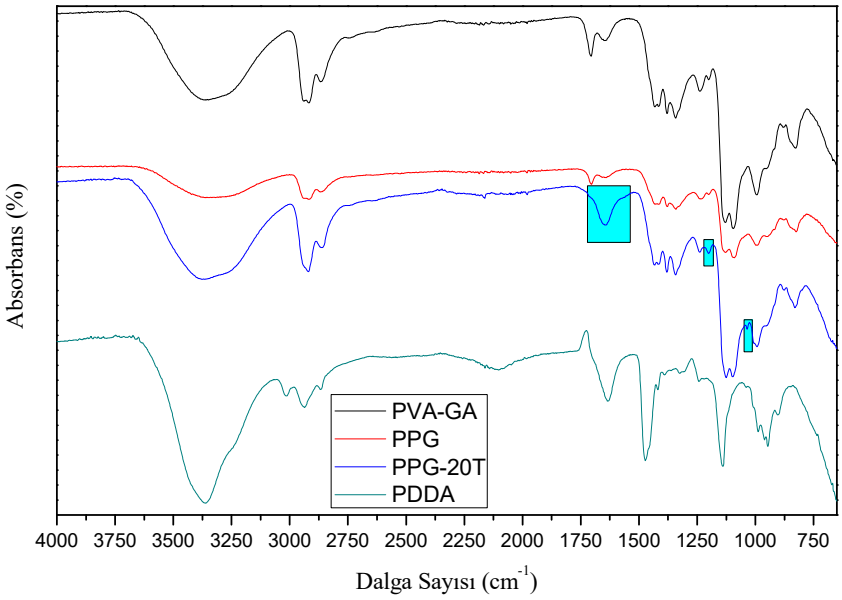
**MATERYAL ve METOD**

Hazırlanan % 5 (ağ) PVA çözeltisi, çözelti-döküm metodu kullanılarak 40ºC de kurutulmuş ve elde edilen membranlar glutaraldehit (% 10 ağ) içeren aseton içerisinde 30ºC'de 1 saat çapraz bağlanma reaksiyonuna tabi tutulmuştur (PVA-GA). Hazırlanan membranların yüzeyleri tabakalı kaplama (layer-by-layer) (LbL) tekniği kullanılarak polielektrolitler ile kaplanacağı için yüksüz olan PVA saf membranın yüklendirilerek yüzeyinin kaplanmasını sağlamak amacıyla polikatyon olan Poli(dialildimetilamonyum klorür) ile PVA-PDDDA çözelti karışımları hazırlanarak membranlar hazırlanmış (PVA-PDDA) ve çapraz bağlama reaksiyonu hepsinde aynı şekilde gerçekleştirilmiştir (PPG). Her membran 4 M KOH çözeltisinde 24 saat bekletilerek KOH katkılaması gerçekleştirilmiştir.

Tabakalı kaplama için, PDDA içeriği ile pozitif yüklenen membran öncelikle $10^{-2}$ monomol Poli(stiren sülfonat sodyum tuzu) (PSS) çözeltisine daldırılarak ilk tabaka oluşumu sağlanmıştır. Ardından polianyon ve polikatyona ardışık daldırıma işlemleri gerçekleştirilerek istenen tabaka sayısında kaplı membranlar hazırlanmıştır (PPG-5T; PPG-10T; PPG-20T)..

Hazırlanan membranların yapısı FTIR ve XPS analizleri, ısıl özellikleri TGA analizi ile incelenmiş, su tutma kapasitesi, iyonik iletkenlik ve uzun süreli kararlılık (long term stability) testleri gerçekleştirilmiştir. Membranlar 70-110µm kalınlığında elde edilmiştir.

**BULGULAR**

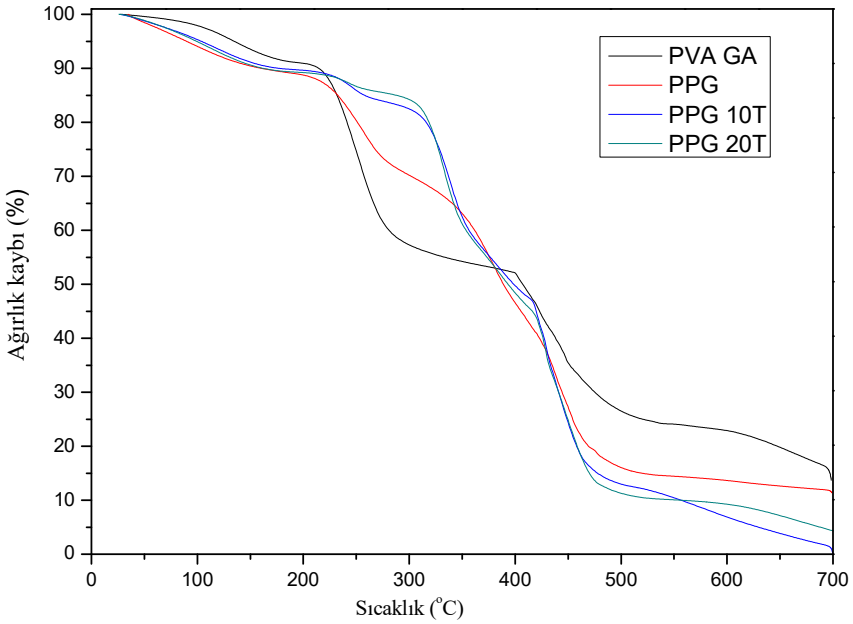



**Şekil 1** Hazırlanan membranların ve saf PPDA'nın FTIR spektrumları.

Çapraz bağlı PVA membranlar, 3300 $cm^{-1}$'de –OH piki ve 1100 $cm^{-1}$'de aldehit ve hidroksil grubu reaksiyonu oluşan C-O-C bağına ait karakteristik piklere sahiptir [9]. PVA'e ait 1705 $cm^{-1}$'deki pik çapraz bağ reaksiyonuna girmemiş glutaraldehitin C=O bağına aittir. PDDA'a ait C-N gerilim piki 1640 $cm^{-1}$'de

görülmektedir [10]. PVA-GA'in 1640 cm-1'deki pik şiddetinin membran yapısına PDDA'in ilavesi ile artması ve tabakalı kaplama ile bu artışın belirginleşmesi tabakalı kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. PPG-20T'ya ait spektrumda ortaya çıkan 1030 $cm^{-1}$'deki düşük şiddetli pik ve şiddeti artmış olan 1195 $cm^{-1}$'deki pik PSS'e ait sülfonat grubuna ait piklerdir [11].

Bütün membranlarda, 150ºC'ye kadar devam eden ağırlık kaybı, membran yapısındaki serbest suyun uzaklaşmasıyla oluşmaktadır. PDDA'nın yapıya katılması ile % 5 olan ağırlık kaybı % 10'a kadar yükselmiş olup, bu durum PDDA'nın hidrofilik yapısı nedeniyle daha fazla serbest su absorpsiyonuna neden olmasından kaynaklanmaktadır. PVA-GA'ya ait TG profilinde iki adımda gerçekleşen ısıl bozunma görülmektedir. 200ºC'de başlayarak 300 ºC'ye kadar devam eden %35 ağırlık kaybı çapraz bağlı membran yapısının bozunması sonucu, 395-530 ºC arasında meydana gelen % 30 ağırlık kaybı PVA ana zincirinin bozunması sonucu oluşmaktadır. Membran yapısına PDDA'nın katılması ile 200-300 ºC aralığında meydana gelen ağırlık kaybı % 35'den 20'ye düşmüştür. PPG 10T ve PPG 20T'ye ait TG profillerinde serbest suyun uzaklaşmasında sonra üç adımda ısıl bozunma gerçekleştiği gözlenmiştir. Bunlar, 200-270 ºC, 270-370 ºC ve 410-505 ºC sıcaklık aralıklarında gerçekleşen ağırlık kayıpları; sırayla membran yapısının, polielektrolit kompleks tabakasının ve PVA ana zincirinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Tabakalı kaplamanın etkisi ile membranın sıcaklık dayanımının arttığı, meydana gelen bu artışın PDDA-PSS polielektrolit kompleksin sıcaklık dayanımını arttırması sonucu gerçekleştiği öngörülmektedir.

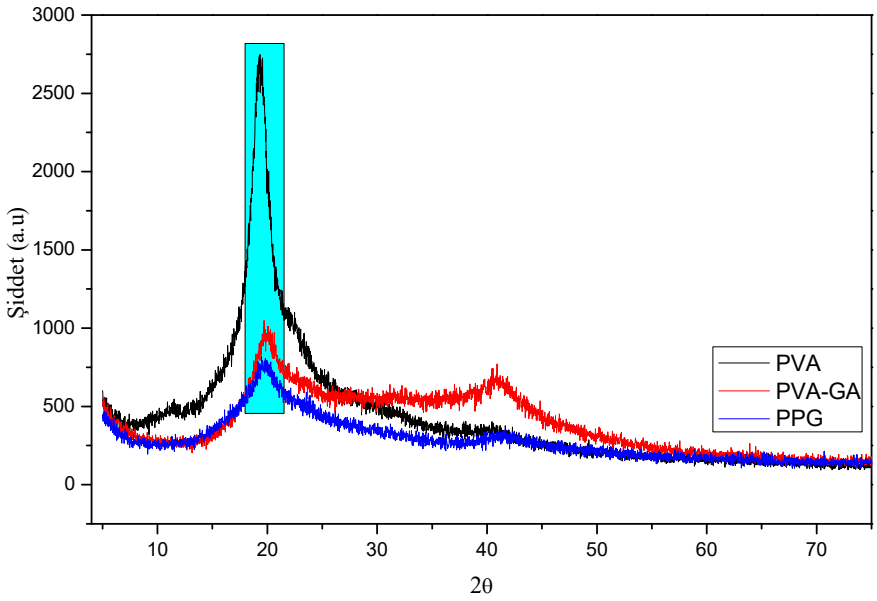



**Şekil 2** Hazırlanan membranların termogravimetrik analiz sonuçları.

**Tablo 1** XRF analizi sonuçları.

| | PVA-GA | PPG | PPG-20T |
|---|---|---|---|
| Cl (ppm) | 243 | 110 | 6920 |
| Na(ppm) | - | - | 790 |

X-ışını floresans spektrometresi analiz sonuçlarından, tabakalı kaplama ile PDDA'dan gelen Cl ve PSS'den gelen Na iyonlarının miktarında artış olduğu ve böylece kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir.




**Şekil 3** X-ışını kırınım diyagramları.

PVA yarı kristalin yapısında olup ve XRD diyagramında 2θ 19-20º'de pik görülmektedir [4]. XRD profillerinden glutaraldehit ile çapraz bağlanma sonucu pik şiddetinde meydana gelen azalma ile kristalin yapının azaldığı ve amorf yapının arttığı, PDDA ilavesinin de amorfluğu arttırdığı tespit edilmiştir.

**Tablo 2** Membranların su tutma ve iyonik iletkenlik değerleri.

| | **Su tutma (%)** | **İyonik iletkenlik ( mS.cm$^{-1}$)** |
|---|---|---|
| **PVA-GA** | 64 | 0.37 |
| **PPG** | 17 | 0.77 |
| **PPG-5T** | 28 | 0.65 |
| **PPG-10T** | 20 | 0.83 |
| **PPG-20T** | 37 | 0.77 |

Tablo 2'de verilen su tutma ve iyonik iletkenlik değerleri ilk yapılan membranlara ait test sonuçlarıdır. Yapıya PDDA'nın katılması ile su tutma kapasitesi azaldığı görülmektedir. Bu durumun PDDA'nın yapıya katılması sonucu serbest hacimde meydana gelen azalmadan kaynaklandığı öngörülmektedir. Kaplama yapılan membranların su tutma kapasitelerin de ise PPG'ye göre artış görülmüştür. Hidrofilik yapıya sahip PDDA'nın bu artışa sebep olduğu düşünülmektedir. İyon taşınımının amorf yapıda daha kolay gerçekleştiği ve su tutma kapasitesinin artması ile iyonik iletkenliğin arttığı bilinmektedir. Tablo 2'den görüldüğü gibi hem PPG hem de kaplı membranların iyonil iletkenlik değerleri yükselmiştir. Şekil 3'de gösterilen XRD sonuçlarına göre PDDA ile artan amorfluk ve PDDA'nın yapısındaki kuaternize amonyum gruplarının iyonik iletkenliği arttırdığı düşünülmektedir. PDDA içeriğinin tabakalı kaplama ile artması sonucu iletkenlik özelliğinin artışı, PVA/PDDA ADM'ların özelliklerine PDDA miktarının etkisini inceleyen Zhang ve ark. tarafından elde edilen sonuçlar ile uyumludur [7]. Tablo 2'de verilen sonuçlar arasında doğrusal bir değişimin olmaması, testlerin sadece bir kez gerçekleştirilmiş olması ve iyonik iletkenliğin ölçüldüğü empedans analizörünün bozulması sonucu elde edilen verilerin tekrarı gerçekleştirilememiştir. Kongrede gerçekleştirilecek olan sunum esnasında yeni ve tekrarlanmış verilerin sunulması planlanmaktadır. Uzun süreli kararlılık testleri de gerçekleştirilecek olup, sonuçları sunum esnasında sunulacaktır.

**SONUÇLAR**

ADMYH uygulamaları için PVA esaslı KOH katkılı ADM'lar hazırlanmıştır. PVA ve PDDA ile kompozit membranlar hazırlanarak, tabakalı kaplama yöntemi uygulanarak PDDA-PSS polielektrolit çifti ile kaplı PVA esaslı kompozit membranlar başarılı bir şekilde elde edilmiştir. FTIR, TGA ve XRF analizleri ile kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Isıl dayanımın polielektrolit kompleks ile kaplanma sonucunda arttığı gözlenmiştir. PDDA ilavesiyle PVA'ün amorf yapısında artış olduğu tespit edilmiştir. İlk sonuçlara göre iyonik iletkenliğin PDDA ilavesi ile arttığı görülmüştür. Uzun süreli kararlılık testi sonuçları kongre esnasında sunulacaktır.

**TEŞEKKÜR**
Sunulan çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'nca desteklenmektedir. Proje No: 40371

**KAYNAKLAR**

[1] Fu J., Qiao J., Wang X., Ma J., Okada T. "Alkali doped poly(vinyl alcohol)for potential fuel cell applications" Synthetic Metals 2010 160:193-199.

[2] Coutere G., Alaeddine A.,Boschet F., Ameduri B. "Polymeric materials as anion exchange membranes for alkaline fuel cells". Progress in Polymer Science 2011 36:1521-1557.

[3] Merle G., Wessling M., Nijmeijer K."Anion exchange membranes for alkaline fuel cell:a review". Journal of Membrane Science 2011 377:1-35.

[4] Fu J., Qiao J., Wang X., Ma J., Okada T. "Alkali doped poly(vinyl alcohol)for potential fuel cell applications". Synthetic Metals 2010 160:193-199.

[5] Zugic D.L., Perowic I.M., Nikolic V.M., Maslovara S.L., Koninski M.A.M. "Enhanced performance of the solid alkaline fuel cell using PVA-KOH membranes". International Journal of Electrochemical Science 2013 8:949-957.

[6] Merle G., Hosseiny S.S., Wessling M., Nijmeijer K."New crossliked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells". Journal of Membrane Science 2012 409-410:191-199

[7] Zhang, J., Qiao, J., Jiang, G., Liu, L., Liu, Y. "Cross-linked PVA/Poly(diallyldimethylammonium chloride) as anion exchange membrane for fuel cell applications" Journal of Power Sources 2013 240:359-367.

[8] Jiang, S.P., Liu, Z., Tian, Z.Q., 2006, "Layer-by-Layer self-assembly of composite polyelectrolyte – Nafion membranes for direct methanol fuel cells", Adv. Mater., 18, 1068-1072.

[9] Hyder, M.N:, Huang, R.Y.M., Chen, P., "Correlation of physicochemical characteristics with pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membranes" Journal of Membrane Science 2006 283:281-290.

[10] Zhang J., Zhou T., Qiao J., Liu Y., Zhang J. "Hydroxyl anion conducting membranes poly(vinyl alcohol)/poly(diallyldimethylammonium chloride) for alkaline fuel cell applications: Effect of molecular weight". Electrochimica Acta 2013 111:351-358.

[11] Qin,Z, Geng,C., Guo, H., Du, Z., Zhang, G., Ji, S. "Synthesis of positively charged polyelectrolyte multilayer membranes for removal of divalent metal ions" Journal of Materials Research 2013 28:1449-1457.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

## TÜRKİYEDE HİDROJEN VE YAKIT PİLİ ARAŞTIRMALARI: ICHET ÖNCESİ VE SONRASI

*Mehmet Suha Yazıcı*
TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Enerji Enstitüsü, Gebze-Kocaeli suha.yazici@tubitak.gov.tr

**ÖZET:** Hidrojen ve yakıt pili teknolojileri üzerine yapılan araştırmalar, ticari ürünlerin ortaya çıkması ile birlikte yeni bir ivme kazanmıştır. Bu çalışmada, Türkiyedeki status analiz edilecektir. Hidrojen ve yakıt pili teknolojilerinin enerji araştırmalarında "öncelikli alan" olarak kabul edilmesi ile birlikte TÜBİTAK tarafından araştırma fonları sağlanmaya başlanmıştır. Birçok üniversitenin mühendislik fakültelerinde hidrojen ve yakıt pili konuları çalışılmaktadır. Şirket bazlı çalışmaların çok sınırlı olduğu hidrojen ve yakıt pili konularında uluslararası rekabet yetersiz kalmaktadır. Uluslararası Hidrojen Teknolojileri Merkezi (ICHET), 2003-2012 yılları arasında faaliyet göstermiş olup Türkiyede hidrojen ve yakıt pili teknolojilerini gösterme ve yaygınlaştırma misyonunu yerine getirmiştir. Türkiyedeki hidrojen ve yakıt pili araştırmaları analiz edilecek olup geçmişte, günümüzde yapılan çalışmalar tartışılıp geleceğe yönelik öngörüler ve tavsiyeler paylaşılacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen, Yakıt pili, Projeler, Fonlama

# AKAN ELEKTROLİTLİ-DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLİNİN BİR BOYUTLU İKİ FAZLI MODELİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE DENEYSEL DOĞRULANMASI

*Faruk Atacan[1*], David Ouellette[2], Can Ozgur Colpan[1]*
[1]Makine Mühendisliği Bölümü, Dokuz Eylül Üniversitesi, Buca, Izmir, Türkiye, 35397
[2]Makine ve Uzay Mühendisliği Bölümü, Carleton Üniversitesi, 1125 Colonel by Drive, Ottawa Canada
[*]farukatacann@hotmail.com

## ÖZET
Akan elektrolitli-doğrudan metanollü yakıt pili (AE-DMYP), doğrudan metanollü yakıt pillerinde metanol geçişi problemini engellemek için bilinen potansiyel bir çözümdür. Bu yakıt pilinde, anot ve katot, gözenekli akan elektrolit kanalı tarafından ayrılır ve buradan sıvı bir elektrolit (örneğin sülfirik asit) akar. Membran bu gözenekli kanalın iki tarafına yerleştirilir. Bunun sonucunda katot tarafına geçen metanol akan elektrolit tarafından engellenir. Bir çok araştırmacı farklı çalışma koşulları altında, akan elektrolitli-doğrudan metanollü yakıt pilleriyle alakalı tek fazlı modelleme çalışmaları yapmışlardır.

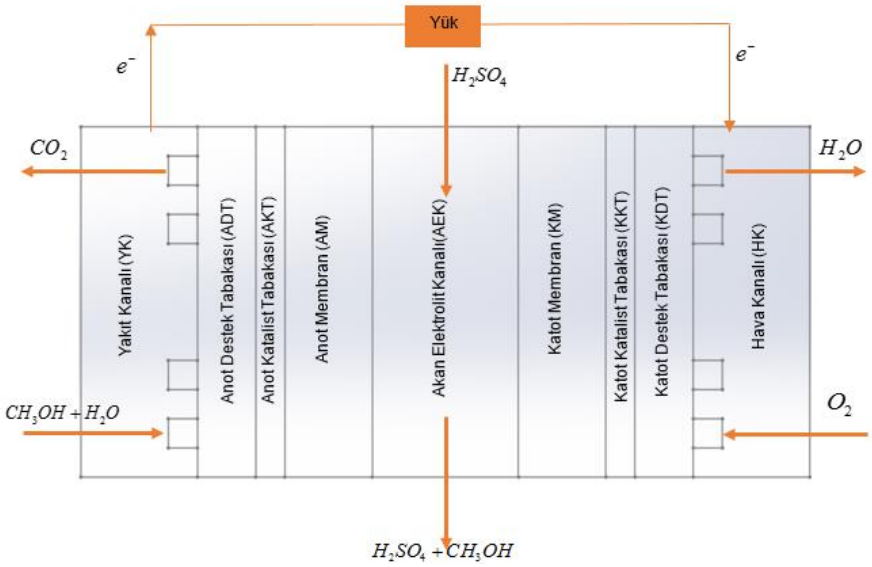
Bu çalışmada AE-DMYP'nin iki fazlı, tek boyutlu çoklu karışım modeli ticari bir yazılım olan Comsol Multiphysics 5 ile modellenerek çeşitli parametrelerin pil performansına etkisi incelenecektir. Modelleme yapılırken süreklilik, momentum, yük, metanol, su ve oksijen türlerinin taşınımı gibi ana denklemler, temel karışım denklemleri ve yardımcı denklemler birleştirilecektir. Yapılan modelleme Carleton Üniversitesi'nde bulunan test istasyonunda yapılan deneysel çalışmalarla doğrulanacaktır. Metanol konsantrasyonu ve akan elektrolit kanalı kalınlığının, yakıt pilinin polarizasyon eğrisine ve güç yoğunluğuna etkisi ve temel çalışma koşulları altında, değişik akım yoğunluklarında sıvı doygunluğu, karışım basıncı, sıvı metanol konsantrasyonu ve oksijen konsantrasyonu bulunacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Akan elektrolit, Comsol, Doğrudan metanollü yakıt pili, İki faz, Modelleme

## 1. GİRİŞ
Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Bunlar güç üretiminde, taşınabilir güçten kurulu güce kadar geniş bir uygulama alanlarında kullanılabilir. Taşınabilir uygulamalar için en uygun yakıt pili çeşiti yakıt olarak sıvı metanolü kullanan doğrudan metanollü yakıt pilidir (DMYP) çünkü yakıtın depolaması kolay fiyatı düşük ve güç yoğunluğu yüksektir. Ancak anot tarafında düşük elektrokimyasal reaksiyon hızı, metanol geçişi problemi, su yönetimi problemi ve yüksek fiyatlı katalistler (Pt gibi) bu tip yakıt pilini ticarileşmesinin önündeki en büyük engellerdir. Doğrudan metanollü yakıt pillerinde düşük güç yoğunluğunun en önemli sebepleri yavaş gerçekleşen anot reaksiyonları ve anot tarafından katot tarafına gerçekleşen metanol geçişidir. Bu metanol geçişini engellemek için yapılan uygulamalardan en önemlisi Kordesch ve arkadaşları tarafından geliştirilen Akan-elektrolitli doğrudan metanollü yakıt pilidir (AE-DMYP) [1-3].

Akan-elektrolitli doğrudan metanollü yakıt pili Şekil 1'de şematik olarak gösterilmektedir. Yakıt pili anot ve katot destek tabakaları (ADT, KDT), anot ve katot katalist tabakaları (AKT ve KKT), anot ve katot membranları (AM ve KM), akan elektrolit, yakıt ve oksijen kanalından oluşmaktadır (AEK, YK ve HK). Anot ve katot membranlar ile akan elektrolit kanalı katalist tabakaları birbirinden ayırmaktadır. Yapısından ötürü membranlar metanol geçişine izin vermektedir. Bu geçiş akan elektrolit tabakası (AEK) ile engellenebilmektedir. Bu geçişin engellenmesi ile katodik aktivasyon polarizasyon azalmakta fakat tabaka sayısındaki artış nedeni ile ohmik polarizasyon artmaktadır. Ayrıca geçiş olması durumunda metanol katot tarafında $O_2$ ile reaksiyona girmekte ve $CO_2$ kabarcıkları oluşturarak (iki faz etkisi) aktif alanda azalmaya ve buna bağlı olarak voltaj düşümüne neden olmaktadır.

Doğrudan Metanollu Yakıt Pilleri (DMYP) üzerindeki iki faz etkisinin pil üzerindeki davranışı birçok grup tarafından yapılan modellemelerde incelenmiştir. İki fazlı akış modellemesinde yaygın olarak iki önemli yaklaşım vardır. Çoklu-akış model [4-6] ve çok fazlı karışım modellemesi [7-10]. Bu modellemelerin ikisinde de çoklu katı modellemesi veya tekli katı modellemesi yapılabilir. Çoklu katı modellemesi yaklaşımında, yakıt pilindeki bütün tabakalar tek tek ve arayüz koşullarında birleştirilerek işlem görmüştür. Çoklu katı modellemesi yaklaşımı, bu iki modelleme yaklaşımı arasında nümerik olarak daha kararlı olmasına karşın daha yavaş yakınsama gösteriyor. Tekli katı modellemesi yaklaşımında temel denklemler tüm hücrede aynı davranışı gösteriyormuş gibi formüle edilir ve temel denklemler tüm tabakalar için aynı anda çözülür [11-12].




**Şekil 1** Akan Elektrolitli Doğrudan Metanollü Yakıt Pili Şematiği

Gerçekte tekli katı modellemesi yaklaşımı herhangi bir arayüz koşulları ihtiyacını ortadan kaldırır. Bu yaklaşım yakıt pili modellemesi için çok uygundur ve o zamandan beri cazip bir seçenek haline gelmiştir. Akan Elektrolitli Doğrudan Metanollu Yakıt Pillleri için birçok tek fazlı hidrodinamik çalışmalar [13-16] ve tek fazlı modellemeler [17-19] önerilmiştir. Ancak bu çalışmalarda yakıt pilindeki çoklu faz etkisi açıklanmamıştır. Ouellette vd. [20,21] AE-DMYP'nin tek boyutlu çoklu fazlı karışım modellemesi yaparak, değişik akım yoğunluklarında sıvı doygunluğu, karışım basıncı, karışım hızı, sıvı metanol konsantrasyonu bulmuştur. Yapılan modellerde pil voltajını hesaplamak için analitik yöntem kullanılmıştır.

Bu çalışmada AE-DMYP'nin iki fazlı, tek boyutlu çoklu karışım modeli ticari bir yazılım olan Comsol Multiphysics 5 ile modellenerek çeşitli parametrelerin pil performansına etkisi incelenecektir. Modelleme yapılırken süreklilik, momentum, yük, metanol, su ve oksijen türlerinin taşınımı gibi ana denklemler, temel karışım denklemleri ve yardımcı denklemler birleştirilecektir. Yük denklemleri modellemesinde diferansiyel denklemlerle yapılacaktır. Yapılan modelleme Carleton Üniversitesi'nde bulunan test istasyonunda yapılan deneysel çalışmalarla doğrulanacaktır. Metanol konsantrasyonu ve akan elektrolit kanalı kalınlığının, yakıt pilinin polarizasyon eğrisine ve güç yoğunluğuna etkisi ve temel çalışma koşulları altında, değişik akım yoğunluklarında sıvı doygunluğu, karışım basıncı, sıvı metanol konsantrasyonu ve oksijen konsantrasyonu bulunacaktır.

## 2. MODELLEME

Bu çalışmada AE-DMYP'nin iki fazlı, tek boyutlu çoklu karışım modeli ticari bir yazılım olan COMSOL Multiphysics 5 ile yapılmıştır. Modelleme yapılırken süreklilik, momentum, yük, metanol, su ve oksijen türlerinin taşınımı gibi ana denklemler, temel karışım denklemleri ve yardımcı denklemler birleştirilmiştir. Modelleme denklemleri olarak Ouellette vd. çalışması [20] referans alınmıştır. Ancak elektrokimyasal denklemlerin modellemesinde analitik denklemler yerine diferansiyel denklemler kullanılmıştır. Bu modelleme ilgili detaylar alt kısımlarda sunulmuştur.

Bu modellemenin gerçekleşmesi için kabul edilen temel varsayımlar aşağıdaki gibidir:

- Yakıt pili, kararlı durum ve izotermal koşullarda çalışmaktadır.
- Bütün akışkanlar ideal ve dengededir.
- Her bir ortam homojen ve izotropiktir.
- Katot tarafına geçen metanol KKT-KM ara yüzünde tamamen tükenir.
- AEK'nda hız profili üniformdur.
- Sınır tabakalar ve katalist tabakalarda aynı geçirgenlik özelliklerine sahiptir.
- AEK kanalı tarafından üretilen su sabit hızda ortaya çıkar.

### 2.1 Notasyon

Sonraki bölümde, şu takip eden notasyonlar kullanılmıştır: Alt simge olarak e,g ve l kullanılmıştır ve bunlar elektrolit, gaz ve sıvı fazları ifade etmektedir. Alt simge i, ilgilendiğimiz seçilen bir fazı (elektrolit, gaz, sıvı) ifade eder. Alt simge lg, efektif iki fazlı değeri ifade eder. Üst simge k, ilgilendiğimiz türleri (metanol, su veya oksijen) ifade eder. Alt simge olmayan durumlarda karışım durumları ifade etmektedir. Bütün notasyonlar ve değişkenler burada tartışılmamıştır, semboller bölümünde bulunabilir.

### 2.2 Korunum Denklemlerinin İndirgenmesi

Bu bir boyutlu, izotermal ve kararlı durumdaki modelde 3 korunum denklemi kullanılmıştır: Kütle korunumu Denklem (1), momentum korunumu Denklem (2) ve türlerin korunumu Denklem (3). Bütün bu denklemler sıvı gaz ve elektrolit fazı içerecek şekilde genel formda sunulmuştur.

$$\frac{d(\rho u)}{dx} = \sum M^k S^k_{gen} \tag{1}$$

$$\rho u = \frac{K}{\nu}\frac{dP}{dx} \tag{2}$$

$$\frac{d}{dx}\left[-D_l^k \frac{dC_l^k}{dx} - D_g^k \frac{dC_g^k}{d_x} + \gamma^k u C^k + j_l\left(\frac{C_l^k}{\rho_l} - \frac{C_g^k}{\rho_g}\right) - D_e^k \frac{dC_e^k}{d_x} + \varepsilon_e x^k n_d^{H_2O} \frac{i}{F}\right] = S^k_{gen} \tag{3}$$

Kütle korunumu denklemi, Denklem (1), ile başladığımızda kütle akısı direk olarak momentum eşitliği ile (Denklem (2)) birleştirilir. Bu iki denklem ile kalınlık yönündeki hızı hesaplar. Bu hız akabinde takip eden türlerin taşınımı denkleminde (Denklem (3)) kullanılır. Bu çalışmada, katalist tabakalardaki elektrolit fazlarda hız, gözenekli katı ile elektrolit faz arasındaki büyük geçirgenlik farkından dolayı ihmal edilebilir. Ancak anot ve katot membranlarda (AM ve KM) karışım hızı elektrolit fazdaki hıza eşittir. Bütün türler için kaynak/kuyu terimleri, Tablo 1'de verilmiştir.

Türlerin korunumu denklemi, Denklem (3), metanol, su ve oksijen konsantrasyon dağılımı bulmak için kullanılır. Bütün ilişkili karışım eşitlikleri Tablo 2' de gösterilmiştir. Ancak Denklem (3)'de verilen eşitlik genel formda verilmiştir. Elektrolit fazının olmadığı bölgelerde kolayca bu gösterilebilir, örneğin sınır tabakalarda, elektrolit hacmi fraksiyonu, , sıfırdır ve Denklem (3), sadece sıvı ve gaz faza indirgenir. Benzer bir işlem AM ve KM'de elektrolit taşınım eşitliğinde uygulanabilir. Denklem 3, daha pratik bir formu olan, konvektif-difüzyon reaksiyon denklemine, Denklem (4)'de gösterildiği gibi yeniden formüle edilebilir. Alttaki bölümde, türlerin taşınımı denklemi aşağıdaki gibi formda formüle edilebilir. Parantez içine alınan bir türün (k) molar akısını, $\dot{N}^{"k}$ , ifade eder.

**Tablo 1.** Her bir tür için kaynak/kuyu terimleri

| Sembol | İfade | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ADT | AKT | AM | AEK | KM | KKT | KDT |
| $S^{MEOH}_{gen}$ | 0 | $-\frac{j}{6F}$ | 0 | $-\frac{\gamma^{MeOH} v_{FEC}}{L_{FEC}} C^{MeOH}$ | 0 | 0 | 0 |
| $S^{O_2}_{gen}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{j}{4F} - 2\frac{\dot{N}^{*MeOH}_{xover}}{t_{CCL}}$ | 0 |
| $S^{H_2O}_{gen}$ | 0 | $-\frac{j}{6F} - \frac{d}{dx}\left(\varepsilon_{e,ACL} n_d^{H_2O} \frac{i}{F}\right)$ | $-\frac{d}{dx}\left(n_d^{H_2O} \frac{i}{F}\right)$ | $\dot{N}^{*H_2O}_{FEC} - \frac{d}{dx}\left(n_d^{H_2O} \frac{i}{F}\right)$ | $-\frac{d}{dx}\left(n_d^{H_2O} \frac{i}{F}\right)$ | $\frac{j}{2F} + 2\frac{\dot{N}^{*MeOH}_{xover}}{t_{CCL}} - \frac{d}{dx}\left(\varepsilon_{e,CCL} n_d^{H_2O} \frac{i}{F}\right)$ | 0 |
| $S^{CO_2}_{gen}$ | 0 | $\frac{j}{6F}$ | 0 | 0 | 0 | $\frac{\dot{N}^{*MeOH}_{xover}}{t_{CCL}}$ | 0 |

$$\frac{d}{dx}\left[-D_{\lg}^{k}\frac{dC_i^k}{dx}+u_{\lg}^{k}C_i^k\right]=S_{gen}^{k} \tag{4}$$

**2.2.1 Metanol Taşınımı**

Metanol için Denklem (3)'den Denklem (4)'e formüle ederken, ilgilendiğimiz faz olarak sıvı faz seçilir. Eşitlik 5'te gösterilen Henry Kanunu sıvı durumdaki metanolün gaz konsantrasyonu bulmak için kullanılır.

$$k_H^{MeOH}=\frac{C_l^{MeOH}}{C_g^{MeOH}} \tag{5}$$

Denklem (5) ve Denklem (6)'ya Tablo 2'de yer alan temel karışım denklemleri uygulandığında, iki fazlı difüzyon katsayısı ve metanol hızı $D_{\lg}^{MeOH}$ ve $u_{\lg}^{MeOH}$ Denklem (6) ve Denklem (7)'deki formda yazılabilir.

$$D_{\lg}^{MeOH}=D_{\mathrm{l}}^{MeOH}+\frac{D_{\mathrm{g}}^{MeOH}}{k_H^{MeOH}}+D_e^{MeOH} \tag{6}$$

$$u_{\lg}^{MeOH}=\gamma^{MeOH}u(s+\frac{1-s}{k_H^{MeOH}})+j_l(\frac{1}{\rho_l}-\frac{1}{k_H^{MeOH}\rho_g})+\varepsilon_e\frac{n_d^{H_2O}}{C_l^{H_2O}}\frac{i}{F} \tag{7}$$

Denklem (6)'da yer alan terimler sırasıyla sıvı, gaz ve elektrolit fazı gösterir. Denklem (7)'deki üç terim sırasıyla akışkan hareketi etkisinden kaynaklanan adveksiyon, kılcallık etkisinden kaynaklanan ve elektro-ozmotik etkiden kaynaklanan terimlerdir. Bundan başka, genel olarak iki fazlı akışın hızının her bir bileşeninin üst üste olduğu görülebilir. Denklem (6) ve Denklem(7), konvektif-difüzyon reaksiyonu formunu almak için Denklem 4'de yerine konulabilir. Denklem 7'de görüldüğü gibi, bütün üç taşınım modunun olduğu not edilmelidir. Tablo 1'de gösterildiği gibi, kaynak terimdeki iletimde, eksi olarak işlem görmüştür.

**2.2.2 Oksijen Taşınımı**

Oksijenin konsantrasyon profilini belirlemek için metanoldeki gibi aynı yaklaşım uygulanabilir. Bu durumda ilgilendiğimiz faz olarak gaz fazı seçildi. Ayrıca su ve membranlarda çözünmüş oksijen konsantrasyonu ihmal edilebilir [22]. Bu nedenle, katot tarafında tamamen gaz fazındaki oksijen olarak ilgileniyoruz. Bundan dolayı iki fazlı difüzyon ve oksijen hızı Denklem (8) ve Denklem (9)'daki formu almaktadır.

$$D_{\lg}^{O_2}=D_{\mathrm{g}}^{O_2} \tag{8}$$

$$u_{\lg}^{H_2O}=\gamma^{H_2O}u(1-s)-\frac{j_l}{\rho_g} \tag{9}$$

**2.2.3 Su Taşınımı**

Su taşınımı modellemek için, suyun karışım konsantrasyonu, $C^{H_2O}$ , yakıt pili boyunca ilgilendiğimiz faz ve değişken olarak kullanılır. Her yerde geçerli, sıvı doygunluğu, s, ve su içeriği, $\lambda_{wc}$, geri bölümde açıklanan denklemler kullanılarak bu bölümde hesaplanır. İki fazlı akış olma durumunda, kılcallık akısı (Denklem (3)'deki 4. Terim) $C^{H_2O}$ uymak için difüzyon akısı ile birlikte yeniden formüle edilebilir. Buna karşılık gelen su için kılcallık difüzyon katsayısı , $D_{cap}^{H_2O}$ , aşağıdaki formda gösterilmiştir.

$$D_{cap}^{H_2O}=\frac{\sigma(\cos\theta_c)\sqrt{\varepsilon K}}{C_l^{H_2O}-C_g^{H_2O}}\frac{\lambda(1-\lambda)}{\nu}\frac{\partial J}{\partial s}(\frac{C_l^{H_2O}}{\rho_l}-\frac{C_g^{H_2O}}{\rho_g}) \tag{10}$$

Su için elektrolit fazı, elektrolit fazdaki su konsantrasyonu, $C_e^{H_2O}$ , Denklem (11)'de gösterildiği gibi ile ilişkilidir.

$$C_e^{H_2O}=\frac{\rho_e}{M_e}\lambda_{wc} \tag{11}$$

Denklem 12 denge durumundaki $\lambda_{wc}$ 'yi hesaplamak için kullanılır [23,24].

$$\lambda_{wc} = \begin{cases} \lambda_{wc,g@30} + \dfrac{\lambda_{wc,g@80} - \lambda_{wc,g@30}}{50}(T - 303.15) & a \le 1, s = 0 \\ \lambda_{wc,l} s + \lambda_{wc,g@a=1}(1-s) & s > 0 \end{cases} \quad (12)$$

Aktivite, a, birden küçük olması durumunda tek fazlı gaz akışı hüküm sürer ve $\lambda_{wc}$ aşağıdaki iki sıcaklık izotermi arasında, interpolasyonla lineer olarak bulunabilir.

$$\lambda_{wc,g@30} = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a \quad (13)$$

$$\lambda_{wc,g@80} = 0.3 + 10.8a - 16a^2 + 14.1a^3 \quad (14)$$

Aktivite a=1, hiçbir ilave su yoğuşmamış kabul edilir. Buna karşılık gelen $\lambda_{wc}$ dengedeki sıvı ve gaz su içeriği arasında interpolasyon edildiği varsayılır. Dengelenmiş sıvı su içerik miktarı $\lambda_{wc,l}$ sıcaklıktan bağımsız olarak sabit bir değer 22 olarak kabul edilir [26]. Tamamen gaz dengelenmiş su içeriği, $\lambda_{wc,g@a=1}$, a=1'deki gibi aynı korelasyonu takip eder.

**Tablo 2**. Temel karışım denklemleri

| **Değişken** | **İfade** |
|---|---|
| Karışım yoğunluğu | $\rho = s\rho_l + (1-s)\rho_g$ |
| Molar karışım konsantrasyonu | $C^k = sC_l^k + (1-s)C_l^k$ |
| Kinematik karışım viskozitesi | $\nu = \left\lfloor \dfrac{k_{rl}}{\nu_l} + \dfrac{k_{rg}}{\nu_g} \right\rfloor$ |
| Bağıl geçirgenlik | $k_{rl} = s^3$<br>$k_{rg} = (1-s)^3$ |
| Bağıl hareketlilik | $\lambda = k_{rl}\frac{\nu}{\nu_l}$<br>$\sum_i \lambda_i = 1$ |
| Adveksiyon düzeltme faktörü | $\gamma^k = \dfrac{\rho}{C^k}\left\lfloor \lambda \dfrac{C_l^k}{\rho_l} + (1-\lambda)\dfrac{C_g^k}{\rho_g} \right\rfloor$ |
| Kılcal difüzyon akısı | $j_l = \dfrac{\lambda(1-\lambda)K}{\nu}\dfrac{dP_{cap}}{dx}$ |
| Karışım kütle akısı | $(\rho u) = (\rho u)_l + (\rho u)_g$ |
| Ayrık faz kütle akısı | $(\rho u)_i = j_i + \lambda_i(\rho u)$ |
| Kılcal basınç | $P_{cap} = \sigma(\cos\theta_c)\left(\dfrac{\varepsilon}{K}\right)^{\frac{1}{2}} J$ |
| Leverett J- fonksiyonu | $J = 1.417s - 2.120s^2 + 1.263s^3$ |
| Efektif difüzyon katsayısı | $\begin{cases} D_l = D_{o,l}\left[\varepsilon s\right]^\tau \\ D_g = D_{o,g}\left[\varepsilon(1-s)\right]^\tau \\ D_l = D_{o,e}\varepsilon_e^\tau \end{cases}$ |

Bu yüzden, tek faz gaz akışlı senaryoda, s=0 ve $C^{H_2O} = C_g^{H_2O}$ 'dir. Suyun aktivitesi şu şekilde formüle edilebilir.

$$a = \frac{C^{H_2O}}{C_{sat}^{H_2O}} \tag{15}$$

s>0 durumunda, $\lambda_{wc}$ ve $C^{H_2O}$'nin s'ye bağlı eşitliği aşağıda gösterilmiştir.

$$s = \frac{\lambda_{wc,l} - \lambda_{wc,l}}{\lambda_{wc,l} - \lambda_{wc,l}} = \frac{C^{H_2O} - C_{g,sat}^{H_2O}}{C_l^{H_2O} - C_{g,sat}^{H_2O}} \tag{16}$$

a<1 olması durumunda ve Denklem (11), Denklem(12) ve Denklem(15)'i Denklem (3)'de yerine konulabilir. Zincir kuralı uygulayarak, $D_{\lambda,eff}^{H_2O}$ Denklem (17)'nin ilk parçası olarak formüle edilebilir.

s>0 olması durumunda, ayni işlemler uygulanabilir, Denklem (16)'ında kullanılması durumunda en son sonuç Denklem (17)'nin ikinci parçası olarak gösterilebilir.

$$D_{\lambda,eff}^{H_2O} = \begin{cases} \dfrac{\rho_e}{M_e} \dfrac{D_e^{H_2O}}{C_{sat,g}^{H_2O}} \dfrac{\partial \lambda_{wc}}{\partial_a} & C^{H_2O} \le C_{g,sat}^{H_2O} \\ D_e^{H_2O} \dfrac{\rho_e}{M_e} \left( \dfrac{\lambda_{wc,l} - \lambda_{wc,g@a=1}}{C_l^{H_2O} - C_{sat}^{H_2O}} \right) & C^{H_2O} \ge C_{g,sat}^{H_2O} \end{cases} \tag{17}$$

Tek fazlı akış durumu altında, tek fazlı difüzyon katsayısı korunmakta ve var olmayan fazın difüzyon katsayısı ve kapiler difüzyon katsayısının ikisi de sıfıra eşittir. Bu sınırın altında, tek fazlı bir su konsantrasyonu, Tablo 2 'de verilen tanıma uygun olarak, suyun karışım konsantrasyonuna eşittir. Bu nedenle, genel durum altında suyun iki fazlı difüzyon katsayısı Denklem (18) de gösterilmiştir.

$$D_{\lg}^{H_2O} = \begin{cases} D_g^{H_2O} + D_{\lambda,eff}^{H_2O} \ldots\ldots C^{H_2O} \le C_{g,sat}^{H_2O} \\ D_{cap}^{H_2O} + D_{\lambda,eff}^{H_2O} \ldots\ldots C_{g,sat}^{H_2O} \le C^{H_2O} \le C_l^{H_2O} \\ D_l^{H_2O} + D_{\lambda,eff}^{H_2O} \ldots\ldots C^{H_2O} = C_l^{H_2O} \end{cases} \tag{18}$$

İki fazlı suyun akış hızı, Denklem (19)'da görüldüğü gibi iki fazlı akışın parçası olarak adveksiyonun parçasıdır. Elektro-osmotik sürüklenme Tablo 1'de görüldüğü gibi kaynak terim olarak işlem görmüştür.

$$u_{\lg}^{H_2O} = \gamma^{H_2O} u \tag{19}$$

**2.3.4 Elektrokimyasal İlişkiler**

Ohm Yasasına göre, farklı tabakalarda oluşan protonik ve elektronik akım yoğunlukları, Denklem (20) ve Denklem (21)'de sırasıyla gösterilmiştir.

$$i_l = \sigma \frac{\partial \phi_l}{\partial x} \quad \text{(AKT, AM, AEK, KM, KKT)} \tag{20}$$

$$i_s = \sigma \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \quad \text{(ADT, AKT, KKT ve KDT)} \tag{21}$$

ADT ve KDT'daki elektron iletimi için yük denklemi, Denklem (22)'da gösterilmiştir. AM, AEK ve KM'deki proton iletimi için yük denklemi, Denklem (23)'de gösterilmiştir.

$$\frac{\partial i_s}{\partial x} = 0 \quad \text{(ADT, KDT)} \tag{22}$$

$$\frac{\partial i_l}{\partial x} = 0 \quad \text{(AM, AEK, KM)} \tag{23}$$

AKT'daki proton ve elektron iletimi için yük denklemleri, Denklem (24) ve (25)'de sırasıyla gösterilmiştir. Proton ve elektronlar zıt yönlerde hareket ettikleri için, hacimsel akım yoğunluğu proton iletimi denkleminde kaynak terimi, elektron iletimi denkleminde ise kuyu terimi olarak gözükmektedir. Anottaki yük yoğunluğu, Denklem (26)'daki gibi hesaplanabilir. Anottaki polarizasyon, Denklem (27) kullanılarak bulunabilir.

$$\frac{\partial i_l}{\partial x} = j_a \qquad \text{(AKT)} \tag{24}$$

$$\frac{\partial i_s}{\partial x} = -j_a \qquad \text{(AKT)} \tag{25}$$

$$i_a = \frac{i_{oa,ref} s C^{MeOH} \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}\eta_a\right)}{C^{MeOH} + K_a \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}\eta_a\right)} \quad , \quad j_a = \frac{i_a}{t_{AKT}} \tag{26}$$

$$\eta_a = \phi_s - \phi_l - E_a^{Eq} \tag{27}$$

KKT'deki proton ve elektron iletiminden kaynaklanan yük denklemleri, Denklem (28) ve (29)'te sırasıyla gösterilmiştir. Bu tabakada oluşan metanolun kimyasal oksitlenmesinden dolayı, katottaki yük yoğunluğu, geçiş yük yoğunluğu denilen parazitik bir kayıp yüzünden, Denklem (30)'te gösterildiği gibi azalmaktadır. Bu yük yoğunluğunun değeri, Denklem (31)'te gösterildiği gibi KM ve KKT arayüzüne ulaşan ortalama molar akım hızı kullanarak bulunabilir. Denklem (32) kullanılarak katottaki polarizasyon bulunabilir.

$$\frac{\partial i_l}{\partial x} = -j_c \qquad \text{(KKT)} \tag{28}$$

$$\frac{\partial i_s}{\partial x} = j_c \qquad \text{(KKT)} \tag{29}$$

$$i_c = i_{oc,ref}(1-s)\frac{C^{O_2}}{C_{ref}^{O_2}}\exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT}\eta_c\right), \qquad j_c = \frac{i_c}{t_{KKT}} \tag{30}$$

$$i_{xover} = 6F\dot{N}''^{KM|KKT}_{MeOH} \quad , \; j_{xover} = \frac{i_{xover}}{t_{KKT}} \tag{31}$$

$$\eta_c = \phi_s - \phi_l - E_c^{Eq} \tag{32}$$

Elektron ve proton iletimi denklemlerini çözmek için uygulanan sınır koşulları Denklem (33) ve (34)'de sırasıyla gösterilmiştir. Kalan temel çalışma koşulları Tablo 3'de gösterilmiştir.

$$\phi_{s,YK|ADT} \tag{33}$$

$$\phi_{s,KDT|HK} \tag{34}$$

Arayüzler arasında kontak direnci Tablo 4'de yer alan değeri alarak hesaba katılmıştır.

**Tablo 3.** Temel çalışma koşulları

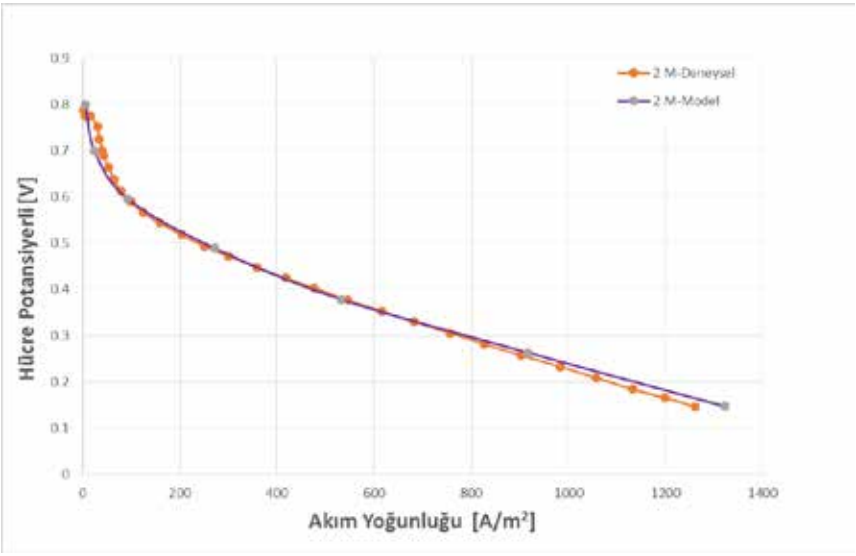
| Çalışma Koşulları | Değerler | Birim |
|---|---|---|
| Hücre sıcaklığı | 80 | °C |
| **ANOT** | | |
| Metanol giriş konsantrasyonu | 2 | mol $L^{-1}$ |
| Metanol giriş debisi | 5 | mL $min^{-1}$ |
| **AKAN ELEKTROLİT KANALI** | | |
| Sül. Asit giriş konsantrasyonu | 0.65 | |
| Sül. Asit giriş debisi | 10 | mol $L^{-1}$<br>mL $min^{-1}$ |
| **KATOT** | | |
| Katot giriş basıncı | 1 | atm |
| Katot giriş debisi | 500 | mL $min^{-1}$ |

## 3.SONUÇLAR VE KARŞILAŞTIRMA

Bu kısımda, modelin deneysel verilerle doğrulanması ve metanol konsantrasyonu ve sıcaklığın, yakıt pilinin polarizasyon eğrisine ve güç yoğunluğuna etkisi ve temel çalışma koşulları altında, değişik akım yoğunluklarında sıvı doygunluğu, karışım basıncı, karışım hızı, sıvı metanol konsantrasyonu bulunacaktır.

### 3.1 Modelin Doğrulanması

Model, 80°C sıcaklık ve 2 M metanol konsantrasyonunda Carleton Üniversitesi'nde yapılan deneysel çalışma verileri [19] ile doğrulanıp polarizasyon eğrisi Şekil 3'deki elde edilmiştir.




**Şekil 3** Modelleme ile deneysel çalışmanın karşılaştırılması

Kalibrasyon parametreleri, elektrik kontak direnci ( $R_{contact}$ ) anot ve katot transfer katsayıları ( $\alpha_a$ , $\alpha_c$ ) ve referans değişim akım yoğunlukları ( $i_{oa,ref}$ , $i_{oc,ref}$ ) içeren kesin olmayan fazlaca parametrelerden oluşur. Alt ve üst limitleri fiziksel anlamlı sonuçlar sağlanması için literatürde en sık gözlenen değerlerin aralığına göre seçildi. Nihayi birleşik sonuçları ile birlikte Tablo 4'de bu değerler gösterilmiştir. Şekil 3 'den de görüldüğü gibi deneysel verilerle modelin simülasyon sonuçlarının karşılaştırılması 0.15 V ve 0.8 V pil voltajları arasında yapılmıştır ve sonuçlar gösterilmiştir. Bu şekilde görüldüğü üzere, deneysel ve modelleme verileri arasında iyi bir uyum vardır. Düşük akım yoğunluklarındaki küçük farklılık, hacimsel akım yoğunluğu denkleminde gösterilen

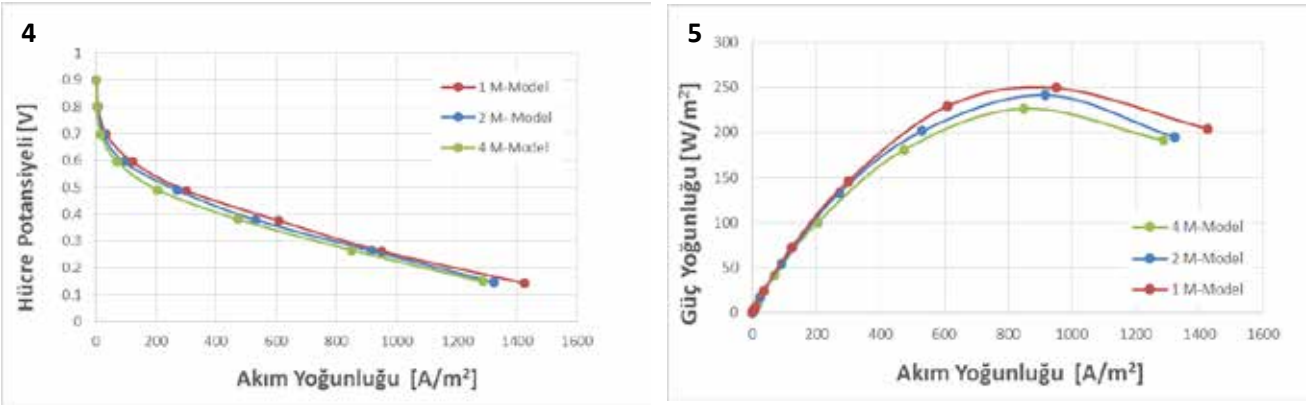
basitleştirilmiş elektrokimyasal denklemlere bağlanabilir. Fakat hesaba dahil edilmesi gerekmez. Buna karşın modelin, tüm durumlarda polarizasyon eğrisi doğru genel bir eğilim göstermektedir.

**Tablo 4** Çalışmada kullanılan kalibrasyon parametreleri ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri

| Sembol | Şimdiki Çalışma | Alt Limit | Üst Limit | Birim |
|---|---|---|---|---|
| **Tranfer katsayısı** | | | | |
| $\alpha_a$ | 0.5000 | 0.239 [27] | 0.5 [29] | |
| $\alpha_c$ | 0.9052 | 0.5 [29] | 1.0 [28] | - |
| | | | | - |
| **Değişim akım yoğunluğu** | | | | |
| $i_{oa,ref}$ | 0.9570 | $0.55x10^{-6}$ [30] | 216 [31] | A $m^{-2}$ |
| $i_{oc,ref}$ | 0.0204 | $0.33x10^{-6}$ [30] | 917 [31] | A $m^{-2}$ |
| **Kontak direnci** | | | | |
| $R_{contact}$ | $8x10^{-5}$ | 0 | $8x10^{-5}$ | $\Omega$ $m^2$ |

### 3.2 Metanol konsantrasyonun pil performansına etkisi

Üç farklı metanol konsantrasyonun (1 M, 2 M, 4 M) pil performansına etkisi 0.2 V-0.9 V aralığında ve 80 °C'deki pil sıcaklığında yapılmıştır kalan diğer çalışma koşulları ve parametreler Tablo 4, 5, 6, 7'de verilmiştir. Bu şartlar altındaki pil performans eğrileri Şekil 4 ve Şekil 5'de gösterilmiştir. Bu şekillerden de görüldüğü gibi en iyi güç çıktısı 1 M konsantrasyonu için elde edilmiş ve 249.19 W.m-$^2$ bulunmuştur. Sonuçlardan da çıkarıldığı gibi metanol konsantrasyonu, katot tarafına geçen metanol geçişiyle alakalı olduğu için kontrol altında alınmalıdır. Çalışma koşulları 1 M alındığında en iyi performansı vermektedir.



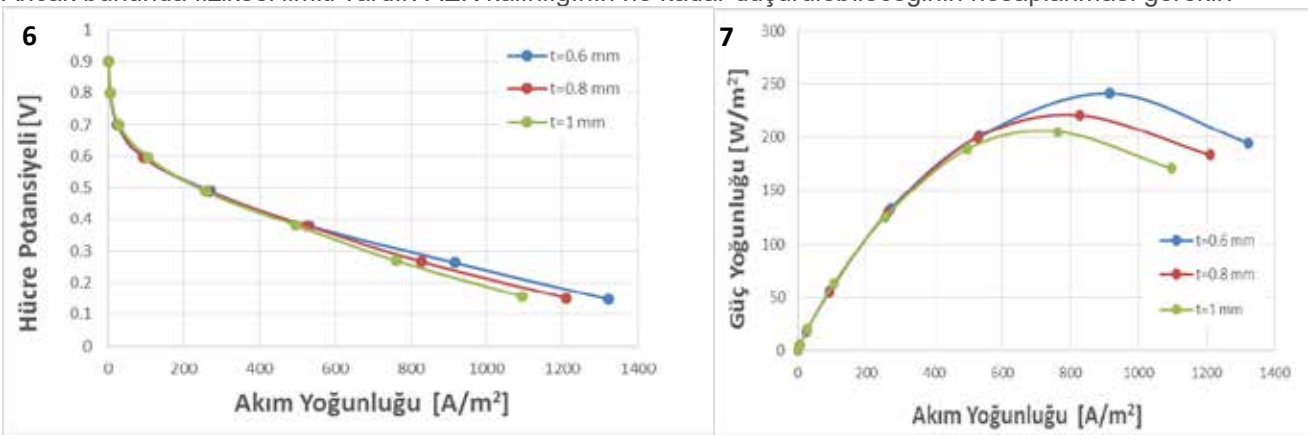

**Şekil 4, 5** Model sonuçlarının farklı metanol konsantrasyonları için karşılaştırılması

### 3.3 Akan Elektrolit Kanalı Kalınlığının Etkisi

AEK kalınlığı pil performansını etkileyen diğer önemli parametredir. Kalınlığı ince bir AEK' ında fazla miktarda metanol KKT'sına ulaşacağından kayıp artacaktır, kalın bir AEK kullanmak da ohmik kayıplarını artıracaktır. Bundan dolayı AEK kalınlığının optimizasyonun iyi bir şekilde yapılması gerekmektedir. Bunu modellemek için sülfirik asitin iyonik iletkenliği Darling'in [32] deneysel çalışmasından (22.36 Sm-1) edilmiştir. Kalan diğer çalışma koşulları ve parametreler Tablo 4, 5, 6 ve 7'de verilmiştir. Üç farklı kalınlığının (0.6, 0.8 ve 1.0 mm) performansa etkisi Şekil 6 ve Şekil 7' de karşılaştırılmıştır.

Şekilde görüldüğü gibi düşük akım yoğunluğunda 200 A $m^{-2}$ altında aktivasyon kaybının etkin olduğu yerde ohmik kayıplar ihmal edilir. Ama daha büyük akım yoğunluklarında ohmik kayıpların etkin olduğu bölgelerde performansta fark edilebilir değişiklik vardır. Üç farklı kalınlık içinde maksimum güç yoğunluğu 241 W $m^{-2}$ ile

0.6 mm kalınlık içindir. Görüldüğü üzere kalınlık artıkça ohmik kayıp artacağından performans düşecektir. Ancak bununda fiziksel limiti vardır. AEK kalınlığının ne kadar düşürülebileceğinin hesaplanması gerekir.




**Şekil 6, 7.** Akan elektrolit kanal kalınlığının pil performansına etkisi

**Tablo 5** Yakıt pili modeli geometrik özellikleri

| Parametre | Değer | Birim |
|---|---|---|
| Pil uzunluğu | $50\times10^{-3}$ | m |
| Kalınlık | | |
| ADT and CDT | $0.24\times10^{-3}$ | m |
| AM and CM | $0.183\times10^{-3}$ | m |
| AEK | $0.610\times10^{-3}$ | m |

**Tablo 6** Modelde kullanılan parametrik özellikler

| Parametre | Sembol | Değer | Birim | Referans |
|---|---|---|---|---|
| **Gözeneklilik** | | | | |
| ADT ve KDT | $\varepsilon_{ABL}$ ve $\varepsilon_{CBL}$ | 0.78 | - | [33] |
| AKT ve KKT | $\varepsilon_{ACL}$ ve $\varepsilon_{CCL}$ | 0.78 | - | (kabul) |
| AM ve KM | $\varepsilon_{AM}$ ve $\varepsilon_{CM}$ | 0.28 | - | [33] |
| AEK | $\varepsilon_{FEC}$ | 0.47 | - | (ölçülmüş) |
| **Elektrolit hacim oranı** | | | | |
| AKT ve KKT | $\varepsilon_{e,ACL}$ ve $\varepsilon_{e,CCL}$ | 0.2 | - | [33] |
| AM, KM ve AEK | $\varepsilon_{e,AM}$ ve $\varepsilon_{e,CM}$ ve $\varepsilon_{e,FEC}$ | 1.0 | - | - |
| **Geçirgenlik** | | | | |
| ADT ve KDT | $K_{ABL}$ ve $K_{CBL}$ | $1.0\text{x}10^{-11}$ | $m^2$ | [34] |
| AKT ve KKT | $K_{ACL}$ ve $K_{CCL}$ | $1.0\text{x}10^{-11}$ | $m^2$ | (kabul) |
| AM ve KM | $K_{AM}$ ve $K_{CM}$ | $1.0\text{x}10^{-18}$ | $m^2$ | [18] |
| AEK | $K_{FEC}$ | $1.0\text{x}10^{-11}$ | $m^2$ | [35] |
| **Temas açısı** | | | | |
| ADT ve KDT | $\theta_{c,ABL}$ ve $\theta_{c,CBL}$ | 130 | derece | [36] |
| AKT ve KKT | $\theta_{c,ACL}$ ve $\theta_{c,CCL}$ | 130 | derece | (kabul) |
| AEK | $\theta_{c,FEC}$ | 130 | derece | (kabul) |
| **Elektrolit yoğunluğu** | | | | |
| ADT ve KDT | $\rho_{e,ACL}$ ve $\rho_{e,CCL}$ | 1980 | kg $m^{-3}$ | [37] |
| AKT ve KKT | $\rho_{e,AM}$ ve $\rho_{e,CM}$ | 1980 | kg $m^{-3}$ | [37] |
| **Elektrolit eşdeğer ağırlık** | | | | |
| ADT ve KDT | $M_{e,ACL}$ ve $M_{e,CCL}$ | 1.1 | kg $mol^{-1}$ | [37] |
| AKT ve KKT | $M_{e,AM}$ ve $M_{e,CM}$ | 1.1 | kg $mol^{-1}$ | [37] |

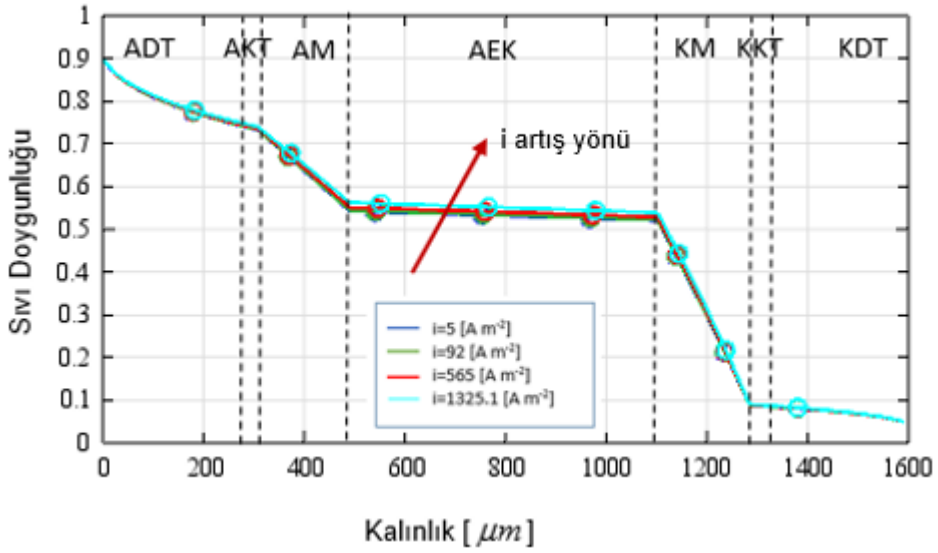
**Tablo 7** Elektrokimyasal ve taşınım özellikleri

| Parametre | Sembol | İfade | Birim |
|---|---|---|---|
| Difüzyon katsayısı | | | |
| Methanolun suda | $D_{o,l}^{MeOH}$ | $1.58x10^{-9}\exp\left[0.02623(T-298.15)\right]$ | $m^2\,s^{-1}$ |
| Methanolun gazda | $D_{o,g}^{MeOH}$ | $1.96x10^{-5}\left(\frac{T}{328.15}\right)^{1.823}$ | $m^2\,s^{-1}$ |
| Metanolun Nafionda | $D_{e}^{MeOH}$ | $10^{-10}\left(0.12\lambda_{sc}+2.58\right)\exp\left[\left(-2882+14.126\lambda_{sc}\right)\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298.15}\right)\right]$ | $m^2\,s^{-1}$ |
| Suyun gazda | $D_{o,g}^{H_2O}$ | $2.56x10^{-5}\left(\frac{T}{307.15}\right)^{2.334}$ | $m^2\,s^{-1}$ |
| Suyun Nafionda | $D_{e}^{H_2O}$ | $4.17x10^{-8}\lambda_{sc}\left[1+161\exp\left(-\lambda_{sc}\right)\right]\exp\left(\frac{-2436}{T}\right)$ | $m^2\,s^{-1}$ |
| Oksijenin gazda | $D_{o,g}^{O_2}$ | $1.775x10^{-5}\left(\frac{T}{328.15}\right)^{1.823}$ | $m^2\,s^{-1}$ |
| Metanol için Henry yasası sabiti | $k_H^{MeOH}$ | $2.2\bar{R}T\exp\left[5200\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298.15}\right)\right]$ | - |
| Tersinir pil voltajı | $V_{rev}$ | $1.213-(1.4x10^{-4})(T-298.15)$ | V |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Elektro-ozmotik sürüklenme katsayısı | | | |
| Suyun elektro-ozmotik sürüklenme katsayısı | $n_d^{H_2O}$ | $\begin{cases}\left(\frac{\lambda_{ac}-14}{18}\right)\left(n_{d,ref}^{H_2O}-1\right)+1 \ldots\ldots \lambda_{ac} \geq 14 \\ 1 \ldots\ldots \lambda_{ac} \leq 14\end{cases}$ | - |
| Referans elektro-ozmotik sürüklenme katsayısı | $n_{d,ref}^{H_2O}$ | $1.6767+0.0155(T-273.15)+(8.9074\text{x}10^{-5})(T-273.15)^2$ | - |
| Proton iletkenliği | | | |
| AM ve KM | $\kappa_{AM}$ ve $\kappa_{CM}$ | $(0.5139\lambda_{ac}+0.326)\exp\left[-1268\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{303.15}\right)\right]$ | S m$^{-1}$ |
| AEK | $\kappa_{FEC}$ | 38.65 | S m$^{-1}$ |
| Metanol oksidasyon reaksiyon sabiti | $K_a$ | $2.265\text{x}10^{-3}$ | mol m$^{-3}$ |
| Referans oksijen konsantrasyonu | $C_{ref}^{O_2}$ | $0.21\frac{p}{RT}$ | mol m$^{-3}$ |
| Temas direnci | $R_{contact}$ | $8\text{x}10^{-5}$ | ohm m$^2$ |
| Transfer sabiti | | | |
| Anot | $\alpha_a$ | 0.5000 | - |
| Katot | $\alpha_c$ | 0.9052 | - |
| Referans değişim akım yoğunluğu | | | |
| Anot | $i_{oa,ref}$ | $0.9570\exp\left[-\frac{35570}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{353.15}\right)\right]$ | A m$^{-2}$ |
| Katot | $i_{oc,ref}$ | $0.0204\exp\left[-\frac{73200}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{353.15}\right)\right]$ | A m$^{-2}$ |

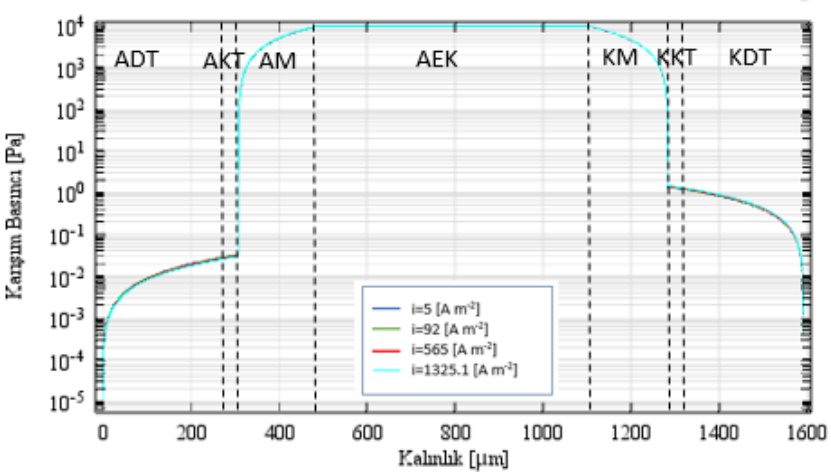
**3.3 Temel Performans Karakteristikleri**

Doygunluk ve su içeriği profilleri Şekil 8'de gösterilmişitir. Doygunluk gözenekli tabakalarda (ADT, AKT, AEK, KKT ve KDT) sol y-ekseni ile verilmiştir. Görüldüğü gibi, anotta akım yoğunluğu artıkça doygunluk anotta azalan bir eğilim sergiler. Bunun sebebi, AKT'daki metanol oksidasyonu reaksiyonu (MOR) sonucunda oluşan $CO_2$ 'dir. Katotda akım yoğunluğu artıkça sıvı doygunluğuda artar. Bunun nedeni olarak da oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) sonucunda üretilen suyun artmasıdır. AEK'daki doygunluk profili neredeyse tekdüzedir. Sebebi ise katmanlardaki kimyasal reaksiyon eksikliği, AEK tarafından suyun tekdüze girişi ve bu katman boyunca suyun elektro-osmatik sürüklenmesidir (EOD).




**Şekil 8** Akım yoğunluğunun su doygunluğuna etkisi

Şekil 9'dan görüldüğü gibi, başlangıçta katot boyunca basınçta hafif bir azalma varken, anot boyunca basınçta hafif bir artma görülebilmektedir. Bu anotta negatif ve katot da pozitif karışım hızına sebep olur. Negatif karışım hızı (u) anot yakıt kanalına doğru akışı, pozitif karışım hızı katot hava kanalına doğru akışı temsil eder. Bu şekilde görüldüğü gibi karışım hızı membranlara yakın ara yüzler boyunca süreksizlik gösterir. Çünkü membranların boşlukları hidrofiliktir. Bu yüzden membranlardaki sıvı doygunluğu yaklaşık olarak bire eşit sayılabilir [38]. Bu sunulan durumda, gözenekli tabakalarda doygunluk 1'den azdır. Bu karışımın kinematik viskozitesinde ve karışım yoğunluğunda büyük değişikliklere sebep olur. Buna ek olarak sürekliliği sağlamak için karışım hızında atlamalar meydana gelir. Karışım basıncının tüm katmanlar boyunca sürekli olduğu kabul edilir.

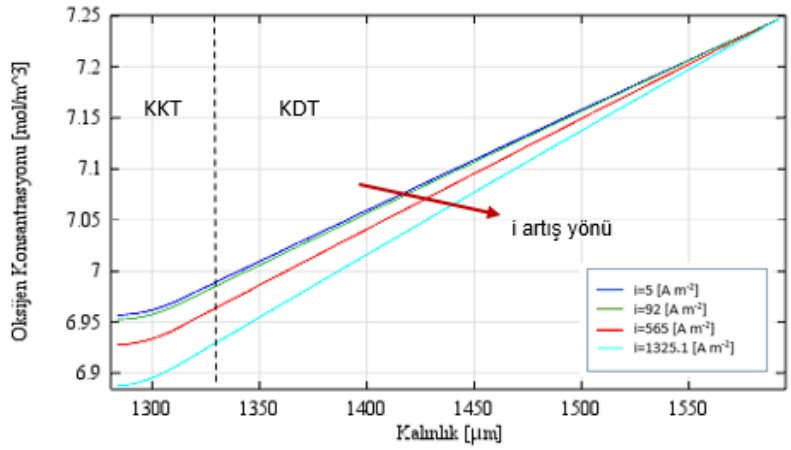



**Şekil 9** Akım yoğunluğunun karışım basıncına etkisi

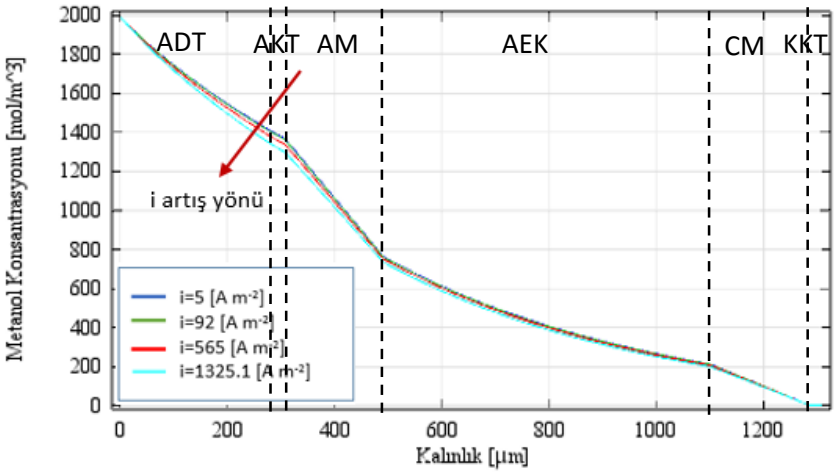
Oksijenin gaz konsantrasyonu ( $C_g^{O_2}$ ) profili Şekil 10'da gösterilmiştir. Oksijenin konsantrasyonu ORR ve bir karşı konveksiyon formu olarak davranan artmış karışım hızı ile artar. $C_g^{O_2}$ 'deki azalma hızı metanol konsantrasyon profilindekinden daha azdır. Metanol konsantrasyon profili genelde oksijenin daha büyük moleküler difüzivitesinden $\left(D_g^{O_2} / D_l^{MeoH} \cong 5000\right)$ ve metanolün karşı geçiş hızının çok küçük olmasından kaynaklanır. Bu gösterir ki oksijenin kütle transfer direnci oldukça düşüktür ki bu diğer DMYP modelleri ile uyumludur.

Sıvı metanol konsantrasyonu $C_l^{MeoH}$ profili Şekil 11'de gösterilmiştir. Konsantrasyon profili değişik akım yoğunluğu boyunca neredeyse benzerdir. Metanol konsantrasyonu kalınlık yönünde azalan bir eğim

göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi AEK'ndan katot tarafına geçmeye çalışan sıvı metanol sülfirik asitle sürüklenerek önemli bir derece de azaltılmıştır. KM-KKT arasında metanolün tükendiği kabul etmiştir.




**Şekil 10** Akım yoğunluğunun oksijen konsantrasyonuna etkisi




**Şekil 11** Akım yoğunluğun metanol konsantrasyonuna etkisi

**4-SONUÇLAR**

Bu çalışmada üç boyutlu iki fazlı AE-DMYP'nin performansının çeşitli giriş parametrelerine göre değişimini incelemek için bir çoklu fizik modeli geliştirilmiştir. Bu parametreler metanol konsantrasyonu ve akan elektrolit kanalının kalınlıklarıdır. Bu modeli kullanarak, yakıt pilinin voltajı ve güç yoğunluğu hesaplanmıştır. Bu çalışmanın ana bulguları aşağıda listelenmiştir.

- Modelin sonuçları ve deneysel veriler arasında iyi bir uyum olduğu bulunmuştur.
- Metanol konsantrayonu arttığında karşıya geçen metanol de artacağından pil performansının azaldığı görülmüştür. Yapılan parametrik çalışmada en iyi performansı 1 M'da verdiği görülmüştür.
- Akan elektrolit kanalı kalınlığı mümkün olduğunca düşük alınmalıdır. Kalınlık arttığında ohmik kayıplar artacağından performansın düştüğü görülmüştür. En iyi performansı t=0.6 mm'de vermiştir.

Gelecek modelleme çalışmaları, şu anki mümkün olan en kapsamlı ve fiziksel modeli üretmedeki varsayımları ortadan kaldırmaya odaklanacaktır. Kanalların etkileri ve geometrilerinin yanı sıra yük taşımanın yanı sıra çok boyutlu ve sıcaklık değişim etkilerin dahil olması planlanmaktadır.

**SEMBOLLER**

| | |
|---|---|
| $\boldsymbol{l}$ | Uzunluk [m] |
| $\boldsymbol{t}$ | Kalınlık [m] |
| $\boldsymbol{x}$ | Uzaklık [m] |
| $\boldsymbol{w}$ | Genişlik [m] |
| $\boldsymbol{P}$ | Basınç [N/m$^2$] |
| $\boldsymbol{T}$ | Sıcaklık [K] |
| $\boldsymbol{C}$ | Konsantrasyon [mol/m$^3$] |
| $\boldsymbol{u}$ | Akışkanın hızı [m/s] |
| $\dot{\boldsymbol{V}}$ | Akım hızı [m$^3$/s] |
| $\boldsymbol{ai_o}$ | Akım yoğunluğu değişimi ile spesifik alan çarpımı [A/m$^3$] |
| $\boldsymbol{E^{Eq}}$ | Denge Voltajı [V] |
| $\boldsymbol{i}$ | Akım yoğunluğu [A/m$^2$] |
| $\boldsymbol{j}$ | Hacimsel akım yoğunluğu [A/m$^3$] |
| $\boldsymbol{j_{xover}}$ | Geçiş akım yoğunluğu [A/m$^3$] |
| $\boldsymbol{V_{pil}}$ | Yakıt pili voltajı [V] |
| $\dot{\boldsymbol{W}}_{\boldsymbol{pil}}$ | Yakıt pilinin güç yoğunluğu [W/m$^2$] |
| $\boldsymbol{D}$ | Difüzyon katsayısı [m$^2$/s] |
| $\boldsymbol{K_c}$ | Metanol oksitlenme reaksiyon sabiti [mol/m$^3$] |
| $\boldsymbol{n_d}$ | Elektro-ozmotik çekim katsayısı |
| $\dot{\boldsymbol{N}}''$ | Kesit başına düşen molar akım hızı [mol/m$^2$s] |
| $\dot{\boldsymbol{N}}'''$ | Hacimsel molar akı [mol/m$^3$s] |
| $\boldsymbol{S_c}$ | Türlerin korunumu denklemindeki kaynak terimi [mole/m$^3$s] |
| $\boldsymbol{S_u}$ | Süreklilik denklemindeki kaynak terimi [N/m$^3$] |
| $\boldsymbol{F}$ | Faraday sabiti [sA/mol] |
| $\boldsymbol{R}$ | Evrensel gaz sabiti [J/molK] |
| $\boldsymbol{Q_{br}}$ | Türlerin korunumu denkleminde kaynak terimi [mol/m$^3$s] |
| $\boldsymbol{a}$ | Aktivite, birimsiz |
| $\boldsymbol{J}$ | Leverett J-Fonksiyonu, birimsiz |
| $\boldsymbol{j_l}$ | Sıvı durumda kılcallık difüzyon katsayısı [kg/m$^2$s] |
| $\boldsymbol{k_H}$ | Henry sabiti, birimsiz |
| $\boldsymbol{k_r}$ | Bağıl geçirgenlik, birimsiz |
| $\boldsymbol{s}$ | Sıvı doygunluğu, birimsiz |
| $\boldsymbol{RH}$ | Bağıl nemlilik, birimsiz |
| $\boldsymbol{S_{gen}^k}$ | Türlerin üretim ve tüketim akısı [mol/m$^3$s] |
| $\boldsymbol{v_{FEC}}$ | Akan elekrolit hızı [m/s] |

**Yunan Harfleri**

| | |
|---|---|
| α | Transfer katsayısı |
| ε | Gözeneklilik |
| ρ | Yoğunluk [g/m$^3$] |
| σ | İletkenlik [S/m] |
| κ | Geçirgenlik [m$^2$] |
| μ | Dinamik viskozite [N/m$^2$s] |
| η | Polarizasyon [V] |
| ϕ | Potansiyel [V] |
| $\tau$ | Çarpıklık, birimsiz |
| $\gamma$ | Adveksiyon düzeltme faktörü, birimsiz |
| $\theta_c$ | Kontak açısı [°C] |
| $\kappa$ | İyonik iletkenlik [S/m] |
| $\lambda$ | Bağıl sıvı hareket kabiliyeti, birimsiz |

| | |
|---|---|
| $\lambda_{wc}$ | Su içeriği [ $H_2O / SO_3^-$ ] |
| $\nu$ | Kinematik Viskozite [$m^2/s$] |
| $\sigma$ | Yüzey gerilimi [$N/m^{-2}$] |

**Alt Simgeler ve Üst Simgeler**

| | |
|---|---|
| a | Anot |
| ac | Hava kanalı |
| c | Katot |
| eff | Efektif |
| fc | Yakıt kanalı |
| fec | Akışkan elektrolit kanalı |
| in | Giriş |
| l | Sıvı fazı |
| MeOH | Metanol |
| xover | Karşıya geçiş |
| s | Elektrot fazı |
| cap | kılcallık |
| e | Elektrolit fazı |
| g | gaz durumu |
| AC | Hava Kanalı |
| FC | Yakıt kanalı |
| in | Giriş |
| ref | Referans |
| k | Rastgele seçilmiş tür |
| i | Rastgele seçilmiş faz |
| lg | Efektif iki faz durumu |
| rev | Tersinir |
| $O_2$ | Oksijen |
| $H_2O$ | Su |

**Kısaltmalar**

| | |
|---|---|
| **ADT** | Anot destek tabakası |
| **AKT** | Anot katalist tabakası |
| **AM** | Anot membran |
| **KDT** | Katot destek tabakası |
| **KKT** | Katot katalist tabakası |
| **KM** | Katot membran |
| **EOD** | Elektro-osmatik sürüklenme |
| **AEK** | Akan elektrolit kanalı |
| **MOR** | Metanol oksidasyon reaksiyonu |
| **OCV** | Açık devre voltajı |
| **OOR** | Oksijen indirgenme reaksiyonu |

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışmanının oluşmasında sağladığı maddi destekten ötürü, TÜBİTAK'a (213M257 numaralı proje ile) teşekkür ederiz.

**Referanslar**

[1] Kordesch, K., Cifrain, M., Hejze, T., Hacker, V., “Bachhiesl, Fuel Cells with Circulating Electrolytes”, Proceedings of the Fuel Cell Seminar: 432-435, 2000.

[2] Kordesch, K., Hacker, V., "Fuel Cells with Circulating Electrolyte and Their Advantages for DMFCs", Proceedings of the 17th International Electric Vehicle Symposium & Exhibition, 2000.
[3] Kordesch, K., Hacker, V., "Direct Methanol- air Fuel Cells with Membranes plus Circulating Electrolyte", Journal of Power Sources 96:200-203, 2000
[4] Yang W. W., Zhao T. S. "A two-dimensional, two-phase mass transport model for liquid-feed DMFCs", Electrochim Acta 2007;52:6125e40.
[5] Xu, C., Zhao T. S., Yang W. W. " Modeling of water transport through membrane electrode assembly of direct methanol fuel cells", J Power Sources 2008;178:291e308.
[6] Rice J., Faghri A. "A transient, multi-phase and multicomponent model of a new passive DMFC" Int J Heat Mass Transfer 2006;49:4804e20.
[7] Wang Z., Wang C., "Mathematical modeling of liquid-feed direct methanol fuel cells" J Electrochem Soc 2003;150:508e19.
[8] Liu W., Wang C.Y. "Three-dimensional simulations of liquid feed direct methanol fuel cells" J Electrochem Soc 2007;154:B352e61.
[9] Liu FQ, Wang CY. Mixed potential in a direct methanol fuel cell. J Electrochem Soc 2007;154:B514e22.
[10] Jung S., "Non-isothermal multi-dimensional direct methanol fuel cell model with micro-porous layers mitigating water/ methanol crossover" J Power Sources 2013;231:60e81.
[11] Um S, Wang CY. Computational study of water transport in proton exchange membrane fuel cells. J Power Sources 2006;156:211e23.
[12] Baschuk J.J, Li X. "A comprehensive, consistent and systematic mathematical model of PEM fuel cells" J Appl Energy 2009;86:181e93.
[13] Kjeang E., Goldak J., Golriz M., Gu J., James D., Kordesch K. "Modeling methanol crossover by diffusion and electroosmosis in a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell" J Power Sources 2006;153:90e9.
[14] Duivesteyn E., Cruickshank C.A., Matida E. "Modelling of a porous flowing electrolyte layer in a flowing electrolyte direct methanol fuel cell" Int J Hydrogen Energy 2013;38:13434e42.
[15] Duivesteyn E., Cruickshank C.A., Matida E. "Nonisothermal hydrodynamic modeling of the flowing electrolyte channel in a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell" J Fuel Cell Sci Technol 2013;11:87e92.
[16] Colpan C.O., Cruickshank C.A., Matida E., Hamdullahpur F. "1D modeling of a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell" J Power Sources 2011;196:3572e82.
[17] Kjeang E., Goldak J., Golriz M., Gu J., James D., Kordesch K. "A parametric study of methanol crossover in a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell" J Power Sources 2006;153:90e9.
[18] Colpan C.O., Fung A., Hamdullahpur F. "2D modeling of a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell" J Power Sources 2012;209:301e11.
[19] Ouellette D., Colpan C.O., Matida E., Cruickshank C.A., Hamdullahpur F. "A comprehensive 1D model of a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell with experimental validation" Int J Energy Res 2015;39:33e45.
[20] Ouellette D., Colpan C.O., Matida E., Cruickshank C.A. "A single domain approach to modeling the multiphase flow within a flowing electrolyte direct methanol fuel cell" Int. J Hydrogen Energy, 40 (2015) 7817-7828.
[21] Ouellette D., Colpan C.O., Cruickshank C.A., Matida E. "Parametric studies on the membrane arrangement and porous properties of the flowing electrolyte channel in a flowing electrolyte direct methanol fuel cell" Int. J Hydrogen Energy, 40 (2015) 7732 7742.
[22] National Institute of Standards and Technology, "Thermophysical Properties of Fluid Systems (July 2011)"
[23] Xu C., Zhao T.S., Yang W.W., "Modeling of water transport through membrane electrode assembly of direct methanol fuel cells" Journal of Power Sources 178 (2008) 291–308.
[24] Yang W.W., Zhao T.S. "Numerical investigation of e_ect of membrane electrode assembly structure on water crossover in a liquid-feed direct methanol fuel cell" Journal of Power Sources 188 (2009) 433–446.
[26] Kreuer K.D. "On the development of proton conducting membranes for hydrogen and methanol fuel cells" Journal of Membrane Science 185 (2001) 29–39.
[27] Wang Z., Wang C. "Mathematical modeling of liquid-feed direct methanol fuel cells" Journal of The Electrochemical Society 150 (2003) 508–519.
[28] Yang W.W., Zhao T.S. "A two-dimensional, two-phase mass transport model for liquid-feed DMFCs" Electrochimica Acta 52 (2007) 6125– 6140
[29] Ge J., Liu H. "A three-dimensional mathematical model for a liquid-feed direct methanol fuel cell" Journal of Power Sources 160 (2006) 413–421.
[30] Guo H., Ma C. "2D analytical model of a direct methanol fuel cell" Electrochemistry Communications 6 (2004) 306–312.
[31] Garc´ıa B.L., Sethuraman V.A., Weidner J.W., White R.E., Dougal R. "Mathematical model of a direct methanol fuel cell" Journal of Fuel Cell Science and Technology 1 (2004) 43–48.
[32] Darling H.E. "Conductivity of sulfuric acid solutions", Journal of Chemical and Engineering Data, p:421–426, 1964.

[33] Ge J., Liu H. “A three-dimensional mathematical model for a liquid-feed direct methanol fuel cell” Journal of Power Sources 160 (2006) 413-421.
[34] Jung S.H. “Modeling and control of two-phase flow in direct methanol fuel cells” Ph.D. thesis, Pennsylvania State University (August 2010).
[35] Duivesteyn E. “Fluid dynamics modelling and experimental studies of the flowing electrolyte channel in a flowing electrolyte - direct methanol fuel cell” Master's thesis, Carleton University (December 2013).
[36] Liu F.Q., Wang C.Y. “Mixed potential in a direct methanol fuel cell” Journal of The Electrochemical Society 154 (2007) B514-B522.
[37] Xu C., Zhao T.S., Yang W.W. “Modeling of water transport through membrane electrode assembly of direct methanol fuel cells” Journal of Power Sources 178 (2008) 291-308.
[38] Weber A.Z., Newman J., “Effects of microporous layers in polymer electrolyte fuel cells” Journal of The Electrochemical Society 152 (2005) A677–A688.

# DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLİNDE ANOT TARAFI AKIŞ KANALININ PERFORMANSA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

*Uğur Gençalp*, Mustafa Erçelik, C. Özgür Çolpan*
Makine Mühendisliği Bölümü, Dokuz Eylül Üniversitesi, Buca, Izmir, Türkiye, 35397
*ugurgencalp@hotmail.com

**ÖZET:** Doğrudan metanollü yakıt pillerinde (DMYP) akış kanalı tasarımı yakıt pili performansını büyük ölçüde etkilemektedir. Konsantrasyonun dağılımının düzgün bir şekilde yapılması, basınç düşümünün az olması, reaksiyondan sonra oluşan ürünlerin yakıt pilinin dışına atılması akış kanalı tasarımı yaparken göz önüne alınması gereken en önemli parametrelerdendir. Bu çalışmada anot tarafı için farklı akış kanalı tasarımları için modelleme çalışmaları yapılarak akış kanalının performansa etkisi incelenecektir. İlk olarak anot ve katot tarafı için paralel serpantin akış kanalları tasarlanacak ve bu tasarımın modelleme sonuçları Dokuz Eylül Termodinamik ve ısı transferi laboratuvarında bulunan yakıt pili deneysel sonuçları ile doğrulanacaktır. Bu doğrulamadan sonra katot tarafı paralel, anot tarafı için ise farklı tasarımlar yapılarak akış kanalı etkisi incelecektir. Modellemeler Comsol Multiphysics programı ile yapılacak ve modelleme çıktıları bu program ile elde edilecektir. Parametrik olarak akım yoğunluğunun pil voltajı ve pil gücüne etkisi çalışılarak polarizasyon eğrileri farklı çalışma koşulları için elde edilecektir. Anot katalist tabaka ortasındaki metanol konsantrasyonu, akım dağılımı farklı akış kanalları için incelenecektir.

**Anahtar Kelimeler:** Doğrudan metanollü yakıt pili, Modelleme, Akış kanalı, Comsol, Serpantin

## GİRİŞ

Doğrudan metanollü yakıt pilleri (DMYP) yakıt depolamadaki kolaylığı ve kompakt olması sebebiyle günümüzde taşınabilir uygulamalarda en gözde güç kaynaklarından biri konumundadır [1]. Birçok avantajının yanında bazı problemleri de bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi anot tarafından katot tarafına olan istenmeyen metanol geçişidir. Bu geçiş katot tarafında karşı gerilim oluşturmakta ve yakıt pilinin voltaj değerinde azalmaya neden olmaktadır. Bu konuda Kordesh vd. [2,3] akan elektrolitli doğrudan metanollü yakıt pili teknolojisini geliştirmişlerdir. Yakıt pilinin anot ve katot membranlarının arasından sülfürik asit gönderilmekte ve bu akışkan karşıya geçmek isteyen metanolü sürükleyerek yakıt pili dışına atmaktadır. Bu sayede oluşan karşı gerilim engellenmektedir.

DMYP'inde birçok parametre performansı doğrudan etkilemektedir. Bunların en önemlileri metanol konsantrasyonu, metanol ve oksijen giriş hızları, sıcaklık ve malzeme özellikleri olarak sayılabilir. Bunların performansa etkisini inceleyebilmek için birçok modelleme çalışması yapılmıştır. Bazı çalışmalar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Guo vd [4] iki boyutlu tek fazlı DMYP modellemiş ve deneysel veriler ile karşılaştırmışlardır. Karşılaştırma sonucu model ve deneysel veriler iyi bir uyuşma sağlamışlardır. Vera [5] izotermal tek fazlı 1 ve 3 boyutlu modeller geliştirmiştir. Bu modelinde kütle, momentum ve tür taşınımı denklemlerini anot kanalı ve destek tabakaları için yapmış, bu modellemeyi yaparken sonlu elemanlar metoduna dayalı CFD modelleme programını kullanmıştır. Farklı konsantrasyonlar, sıcaklıklar ve metanol giriş hızları için önceki deneysel çalışmalar ile iyi bir yakınlık elde etmiştir.

AE-DMYP modellemesinde Colpan vd. [6] 2 boyutlu modelleme ile farklı yakıt ve hava giriş hızları, farklı akan elektrolit hacimsel debileri için modellemeler yapmıştır. Hızlardaki ve hacimsel debi değerlerindeki belirli ölçülerdeki artışın yakıt pili performansını yükselttiği görülmüştür.

Akış kanalı tasarımı yakıt pili performansına büyük ölçüde etki eden tasarım parametresidir. Akış kanalı yakıt piline gönderilen yakıt ve oksijeni tabakalara üniform bir şekilde dağıtmalıdır. Katalist tabakada bulunan katalistler bu sayede en verimli şekilde kullanılabilmektedir. Ayrıca anot ve katot tarafı akış kanallarının tasarımı yapılırken dikkat edilmesi gereken hususlar vardır. Anot tarafı için tasarım yaparken reaksiyon sonucu oluşan $CO_2$ gazının yakıt pili dışına atılmasını sağlayacak şekilde yapılmalıdır. Aynı şekilde katot tarafı içinde oluşan su baloncuklarını dışarı atacak şekilde geometri seçilmelidir.

Hyun vd. [7] anot tarafı için paralel, serpantin, paralel serpantin ve zigzag tipi akış kanalı tasarımları yapmışlardır. Her bir tasarım için konsantrasyon dağılımları, basınç düşümleri, akım yoğunluğu dağılımlarını incelemişlerdir. Zigzag tipi akış kanalı tasarımı en iyi sonucu vermiştir. Jung vd. [8] katot tarafı akış kanalının anot tarafına göre performansı daha çok etkilediğini düşünmüşler ve yarım yakıt pili modelleyerek serpantin, paralel ve ızgara tipi için analizler yapmışlardır. Paralel tipi akış kanalının pil performansını büyük ölçüde yükselttiğini gözlemlemişlerdir.

Bu çalışmada ilk olarak Dokuz Eylül Üniversitesi Termodinamik ve ısı transferi laboratuvarında bulunan test istasyonundaki DMYP modellenecektir. Deneysel veriler ile modelleme sonuçlarının polarizasyon eğrileri karşılaştırılarak yapılan model doğrulanacaktır. Bu doğrulamadan sonra uygun pil çalışma voltajı için değerlendirmeler yapılacaktır. Modellemeler sonlu elemanlar metoduna dayalı çözüm yapan Comsol Multiphysics programı ile yapılacaktır. Modelin 0.4 V gerilim değerlerindeki hız, basınç, konsantrasyon dağılımları yorumlanacaktır.

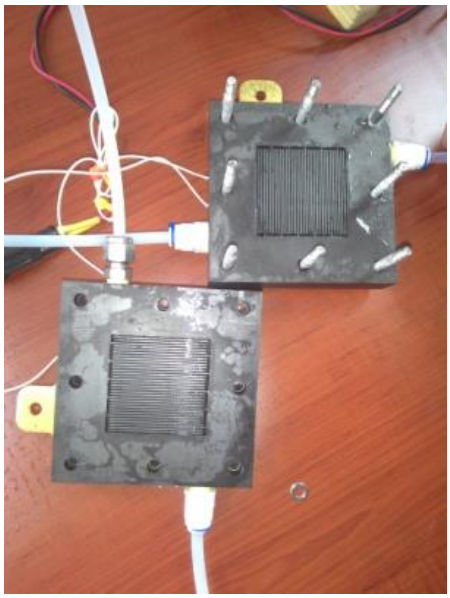
**DENEYSEL ÇALIŞMA**

Gerçekleştirilen bu çalışmada IRD firmasına ait 25 $cm^2$ (5cm x 5cm) aktif alana sahip MED3036 kodlu membran elektrot bileşeni (MEA) deneysel olarak incelenerek polarizasyon ve güç eğrileri elde edildi. Bu kapsamda akış kanalları membran elektrot bileşenini test etmek amacıyla hücreye yerleştirmeden önce istenilmeyen partiküllerden arındırılması için bir fırça yardımıyla temizlendi. Şekil 1'de bahsi geçen paralel serpentinli akış kanalları görülebilmektedir. Kanal temizliği işleminden sonra membran elektrot bileşeninin aktif alanı, hücrenin sahip olduğu 25 $cm^2$ aktif alana denk gelecek şekilde hücreye yerleştirildi ve sızdırmazlık elemanları takıldı. Sızdırmaları engellemek ve hücrede eş basınç dağılımları elde edebilmek için hücredeki civatalar şekil 2'de gösterilen sırayla ve 1,5 N.m tork ile sıkılarak hücre kapatıldı. Hücre sıcaklığı 80$^oC$ olacak şekilde bilgisayar arayüzünden ayarlandı ve hücre sıcaklığının 80$^oC$'de kararlı kalabilmesi için metanol tankı çıkış sıcaklığı 75$^oC$ olarak belirlenerek arayüze veri girişi yapıldı. Membran elektrot bileşeninin aktivasyon işleminin gerçekleştirilebilmesi için 4 saat süreyle anot tarafından 10 $ml.dk^{-1}$ debiyle saf su ve katot tarafından 2 $L.dk^{-1}$ debiyle oksijen gönderildi [9]. Aktivasyon işlemi sayesinde membranın nemlendirilmesi ve çalışma sıcaklığına ulaşması sağlanmış oldu. Şekil 3'de görülen ve deneysel çalışmanın yürütüldüğü test istasyonunun (TECHSYS HyMOD DMFCTK/CH3OH200) metanol tankına 1 M derişimde hazırlanmış olan metanol- saf su karışımı eklenmiştir. Deney süresince metanol – saf su karışımı hücrenin anot tarafına 1,94 $ml.dk^{-1}$ debiyle, oksijen gazı ise hücrenin katot tarafına 0,2 $L.dk^{-1}$ debiyle gönderilmiştir. Hücrenin kararlı bir açık devre voltajına (OCV) ulaşmasının ardından 0,2V değerine kadar 0,05V değerindeki adımlarla inilerek akım ve güç değerleri kayıt altına alınmıştır.

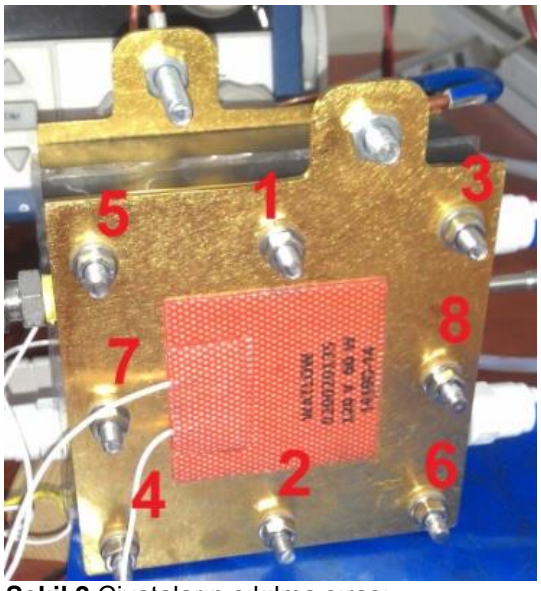
**MODELLEME**

Modellenen yakıt pili dört temel kısımdan oluşmaktadır. Bunlar akış kanalları(AK), destek tabakaları (anot ve katot destek tabakası), katalist tabakalar(anot ve katot katalist tabaka) ve membrandır. Momentum, kütle ve türlerin korunumu denklemleri her bir tabaka için ayrı ayrı uygulanmıştır. Akış kanalından gönderilen yakıt ve oksijen destek tabakaları yardımıyla katalist tabakalara ulaşmakta ve burada reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonların en verimli şekilde gerçekleşmesi için türlerin üniform gönderilmesi önemlidir ve bu yüzden akış kanalı tasarımı ona uygun seçilmelidir.

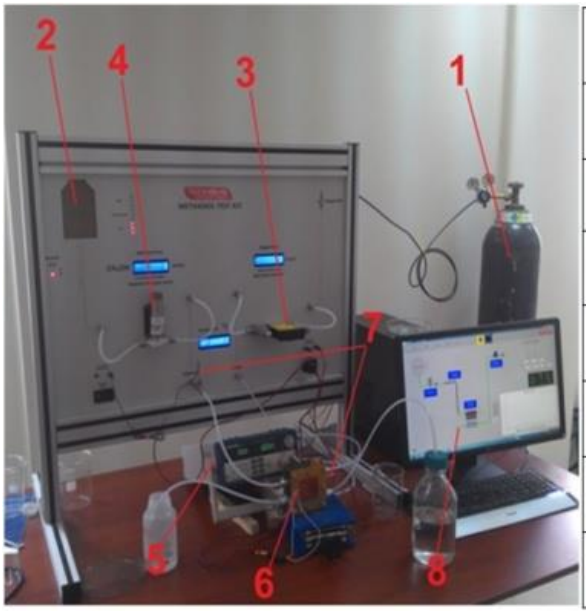
SÖZLÜ BİLDİRİLER



**Şekil 1** Paralel serpentinli akış kanalları.




**Şekil 2** Civataların sıkılma sırası.

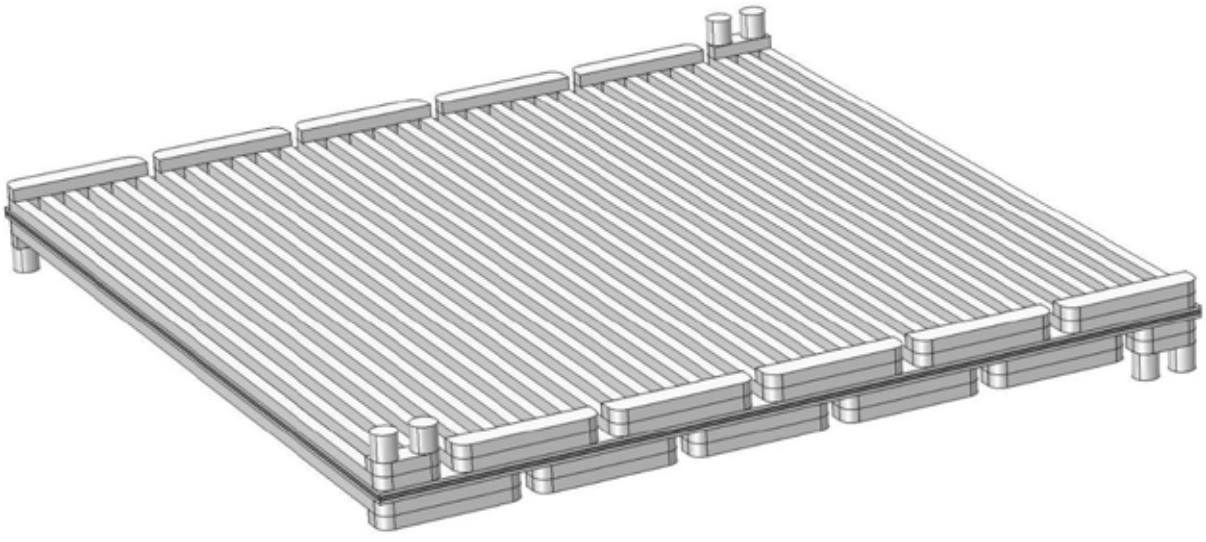



| | |
|---|---|
| 1 | Oksijen Tüpü (Linde Gaz; 12,05 $m^3$) |
| 2 | Metanol Tankı |
| 3 | Gaz Akış Kontrolcüsü (Aalborg GFC 17S–TAN6– A0) |
| 4 | Pompa (Micropump DC381C) |
| 5 | Yük Bankası (BK PRECISION 8500) |
| 6 | Yakıt Hücresi |
| 7 | Termokupllar |
| 8 | Bilgisayar |

**Şekil 3** Doğrudan metanollü yakıt pili test istasyonu ve yardımcı bileşenleri.

Şekil 4'te deney düzeneğinde bulunan yakıt pilinin modellemesi görülmektedir. Bu modelleme yapılırken yakıt pili ölçüleri bire bir olacak şekilde programa tanımlanmış ve uygun tasarım ve çalışma parametreleri alınarak analiz edilmiştir. Analiz yapılırken bazı varsayımlar yapılmıştır. Bunlar;

- Yakıt pili kararlı durumdadır.
- İki faz etkisi ihmal edilmiştir.
- Yerçekimi etkisi ihmal edilmiştir.
- Akış laminerdir.
- Akışkanlar sıkıştırılamaz kabul edilmiştir.
- Yakıt pilinde çalışma sıcaklığı sabittir.
- Katot tarafına geçen metanol membran-katot katalist tabaka arayüzeyinde tamamen harcanmaktadır.
- Membran tamamen ıslatılmıştır.



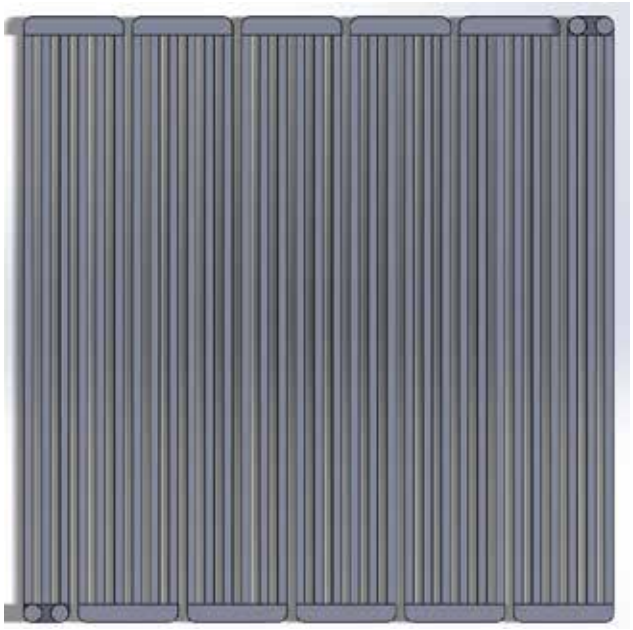
**Şekil 4** Dokuz Eylül Üniversitesi(DEU) DMYP'nin 3 boyutlu geometrisi.

DEU yakıt pilinin tabaka ve kanal ölçüleri Tablo 1'de verilmiştir. Üretim yapılırken 3 kanalın birleştiği ve tek kanala düştüğü yerlere akışı kolaylaştırmak amacı ile havuzlar yapılmıştır.

**Tablo 1** DEU yakıt pili geometrik ölçüleri.

| Aktif alan($cm^2$) | Kanal kalınlığı(mm) | Kanal genişliği(mm) | Destek tabaka kalınlıkları(mm) | Katalist tabaka kalınlıkları(mm) | Membran kalınlığı(mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 0.75 | 0.75 | 0.21 | 0.05 | 0.12 |

Deneysel çalışmayla bu yakıt pili doğrulandıktan sonra şekil 5'te görüldüğü gibi 3'lü serpantin ve 5'li serpantin akış kanalları da modellenerek analizler yapılacaktır. Bu tasarımlar anot tarafı için yapılmıştır ve katot tarafı akış kanalı ve diğer geometrik ölçüler DEU yakıt pili ile aynı seçilecektir. Farklı olarak sadece 5'li serpantin akış kanalı ölçüleri 1mmx1mm olacaktır.



**Şekil 5** 3'lü paralel serpantin akış kanalı tasarımı.

Anot ve katot tarafı için aynı korunum denklemleri kullanılmıştır. Bu kısımda korunum denklemlerinden ve modellemede kullanılan diğer denklemlerden bahsedilecektir.

Navier-Stokes denklemi akış kanalındaki hız ve basınç dağılımlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. Denklem (4) ve denklem (5) Navier-Stokes denklemleridir.

$$\rho(\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u} = \nabla[-\mathrm{p}\mathbf{l} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^{\mathrm{T}})] + \mathrm{F} \quad (1)$$

$$\rho\nabla\cdot\mathbf{u} = 0 \quad (2)$$

Aynı şekilde denklem (3) ve denklem (4) gözenekli yüzeylerde meydana gelen akıştaki hız ve basınç değerlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Bunlar Brinkman denklemleridir.

$$\rho\nabla\cdot\mathbf{u} = \mathrm{Q_{br}} \quad (3)$$

$$\frac{\rho}{\varepsilon_{\mathrm{p}}}\left((\mathbf{u}\cdot\nabla)\frac{\mathbf{u}}{\varepsilon_{\mathrm{p}}}\right) = \nabla\cdot\left[-\mathrm{p}\mathbf{l} + \frac{\mu}{\varepsilon_{\mathrm{p}}}(\nabla\mathrm{u} + (\nabla\mathrm{u})^{\mathrm{T}}) - \frac{2\mu}{3\varepsilon_{\mathrm{p}}}(\nabla\cdot\mathbf{u})\mathrm{l}\right] - \left(\mu\mathrm{K}^{-1} + \beta_{\mathrm{F}}|\mathbf{u}| + \frac{\mathrm{Q_{br}}}{\varepsilon_{\mathrm{p}}^2}\right)\mathbf{u} + \mathbf{F} \quad (4)$$

Bu denklemlerden elde edilen hız ve basınç değerleri ile gözenekli tabakalardaki hız ve basınç değerlerine geçiş yaparken denklem (5) ve denklem (6) da görüldüğü üzere değerler o an için arayüzde bulunan değerler olarak alınır

$$u = u_{arayüz} \quad (5)$$

$$p = p_{arayüz} \quad (6)$$

$Q_{br}$ katalist tabakada meydana gelen kütle birikmesi ve depolanmasını gösteren kaynak terimidir. Bu kaynak terimleri denklem (7) ve denklem (8) ile anot ve katot tarafı için ayrı ayrı hesaplanmaktadır.

$$\frac{-j_a}{6F} x MW_{CH_3OH} + \frac{-j_a}{6F} x MW_{H_3O} + \frac{-j_a}{6F} x MW_{CO_2} \quad (7)$$

$$\frac{-(j_c+j_{xover})}{4F} x MW_{O_2} + \frac{j_{xover}}{6F} x MW_{CO_2} + \frac{j_{xover}}{3F} x MW_{H_2O} + \frac{j_c}{2F} x MW_{H_2O} + \frac{-j_{xover}}{6F} x MW_{CH_3OH} \quad (8)$$

Gönderilen seyreltilmiş methanol çözeltisi ve oksijen manifoldlardan içeri girerek ilerlemeye başlar bu ilerleme sırasında iletim ve taşınım ile destek tabakasından içeriye sızmaya başlar. Katalist tabakasına ulaşarak burada reaksiyona girer ve konsantrasyonlarda değişim meydana gelir. Denklem (9) ve denklem (10) türlerin taşınım mekanizmasını, denklem (11) su için anot katalist tabakada meydana gelen reaksiyonu, denklem (12) metanolün katalist tabakadaki reaksiyonunu ve denklem (13) ise oksijenin katot katalist tabakadaki reaksiyonunu göstermektedir.

$$\nabla.(-D_i \nabla c_i) + u \nabla c_i \quad (9)$$

$$N_i = -D_i \nabla c_i + u c_i \quad (10)$$

$$R_{H_2o} = \frac{-j_a}{F} x(\frac{1}{6} + n_d) \quad (11)$$

$$R_{CH_3OH} = \frac{-j_a}{F} x(\frac{1}{6} + n_{dMeOH}) \quad (12)$$

$$R_{CO_2} = \frac{-1}{4F} x(j_c + j_{xover}) \quad (13)$$

Burada D efektif difüzyon katsayısını ifade etmektedir. Bu katsayı denklem (14) ile hesaplanmaktadır. Bu denklemdeki ε ifadesi gözenekliliktir. $n_d$ su için elektro ozmotik sürüklenme katsayısıdır. $n_{dmeoh}$ ise metanol için elektro ozmotik sürüklenme katsayısıdır ve suyun ki ile aralarında bağıntı vardır. Bu bağıntı denklem (15) te gösterilmektedir. $j_{xover}$ ise katot tarafına geçen metanolden dolayı oluşan karşı akım yoğunluğudur ve denklem (16) ile ifade edilir.

$$\mathrm{D^{eff}} = \varepsilon_{\mathrm{p}}{}^{1.5} \mathrm{x D} \quad (14)$$

$$\mathrm{n_d} = \mathrm{n_d^{H_2O}} \mathrm{x} \frac{\mathrm{C_{MEOH}}}{\mathrm{C_{H_2O}}} \quad (15)$$

$$j_{xover} = 6F\dot{N}''_{xover} \quad (16)$$

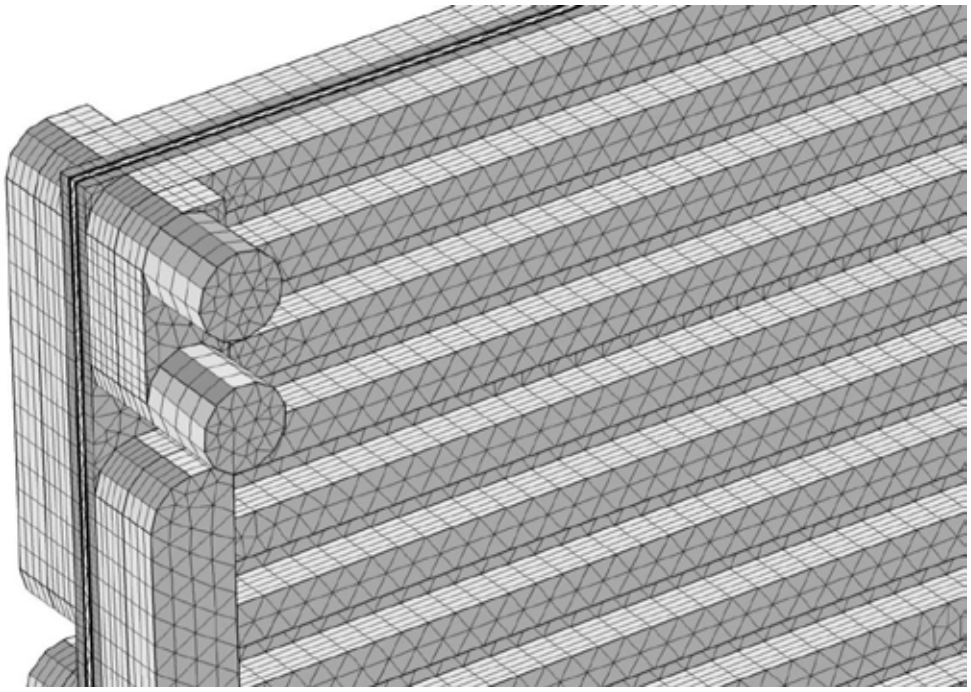
Anot ve katot tarafındaki hacimsel akım yoğunlukları anot tarafı için metanol konsantrasyonuna katot tarafı için ise oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Dolayısıyla katalist tabakaya ne kadar fazla reaktant gönderilirse akım yoğunluğu değerleri o kadar yüksek olmaktadır. Bu akım yoğunlukları denklem (17) ve denklem (18) ile hesaplanmaktadır.

$$j_a = \frac{a j_{anot}^{ref} x C_{CH_3OH} x exp(\frac{\alpha_a x F}{R_u x T} \eta_a)}{C_{CH_3OH} + K_c x exp(\frac{\alpha_a x F}{R_u x T} \eta_a)} \quad (17)$$

$$j_a = a j_{katot}^{ref} x \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} x\ exp\left(\frac{\alpha_k x F}{R_u x T} \eta_k\right) - j_{xover} \quad (18)$$

Malzeme özelliklerine bağlı bazı fiziksel parametreler ve çalışma koşulları tablo 2'de verilmiştir. Bu özelliklerden bazıları ürün kataloglarından bazıları ise önceki çalışmalarda yapılan araştırma ve kabullerden alınmıştır.

Modelleme yapılırken gerçekçi sonuca ulaşabilmek için modele atılan ağ yapısı büyük bir önemi vardır. Şekil 6'da modelin ağ yapılı hali gösterilmiştir.



**Şekil 6** DMYP ağ yapısı geometrisi.

**Tablo 2** Fiziksel parametreler ve çalışma parametreleri.

| Açıklama | Değer | Kaynak |
|---|---|---|
| Hücre Sıcaklığı | $T = 353\ [K]$ | - |
| Metanol giriş konsantrasyonu | $C_{MEOH}^{in} = 1000\ [mol/m^3]$ | - |
| Oksijen giriş konsantrasyonu | $C_{MEOH}^{in} = 7.2467\ [mol/m^3]$ | - |
| Destek tabakaları gözenekliliği | $\varepsilon_{DT} = 0.6$ | [10] |
| Katalist tabaka gözenekliliği | $\varepsilon_{KT} = 0.4$ | [10] |
| Membran gözenekliliği | $\varepsilon_{M} = 0.28$ | [10] |
| Destek tabakaları geçirgenliği | $K_{DT} = 2x10^{-12}[m^2]$ | [11] |
| Katalist tabaka geçirgenliği | $K_{KT} = 1x10^{-13}[m^2]$ | [11] |
| Membran geçirgenliği | $K_{M} = 4x10^{-20}[m^2]$ | [11] |
| Anot destek tabaka metanol yayınabilirliği | $D_{ADT} = 2.8x10^{-5}[cm^2/sn]$ | [12] |
| Membran metanol yayınabilirliği | $D_{M} = 4.9x10^{-6}[cm^2/sn]$ | [12] |

| | | |
|---|---|---|
| Elektro osmotik sürüklenme katsayısı | $n_d = 1.67 + 0.015T + 8.9x10^{-5}T^2$ | [13] |
| Faraday sabiti | $F = 96485\ [C/mol]$ | - |
| Universal gaz sabiti | $R_u = 8.314[J/molK]$ | - |
| Anot akım yoğunluğu denklem sabiti | $K = \rho_{CH3OH}x2.86x10^{-9}[mol/g]$ | [14] |
| Referans oksijen konsantrasyonu | $C_{O_2}^{ref} = 0.472[mol/m^3]$ | [6] |
| Yakıt giriş hacimsel debi | $Q_{anot} = 1.94[ml/dk]$ | - |
| Oksijen giriş hacimsel debi | $Q_{anot} = 0.2[l/dk]$ | - |
| Metanol yoğunluğu | $\rho_{CH3OH} = 0.7918[g/cm^3]$ | - |
| Suyun yoğunluğu | $\rho_{H2O} = 1[g/cm^3]$ | - |
| Oksijen viskozite | $\mu_{O2} = 2.05x10^{-5}[kg/ms]$ | - |
| Anot referans akım yoğunluğu | $aj_{anot}^{ref} = 94.25[A/m^2]$ | [15] |
| Katot referans akım yoğunluğu | $aj_{katot}^{ref}$=200$[A/m^3]$ | [10] |

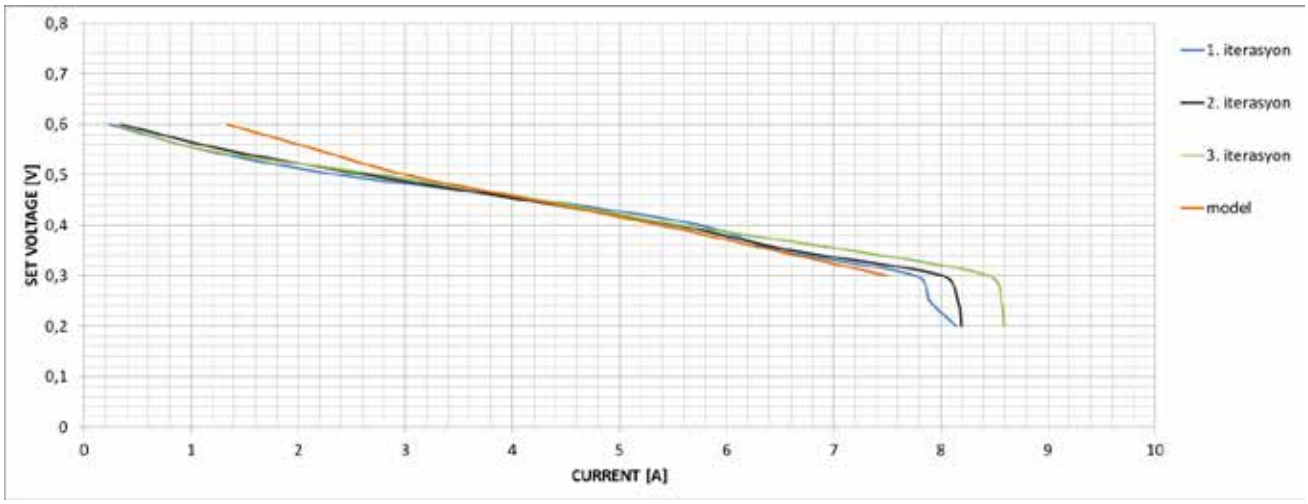
Ağ yapısı yapılırken sonlu elemanlar metodu kullanan Comsol programının daha doğru sonuçlar verebilmesi için her bir tabakanın belirli eleman sayılarında bölünmesi gerekmektedir. Modelde sonuçları doğrudan etkileyen tabaka katalist tabakalardır. Bu tabakalarda birçok reaksiyon ve denklem tanımlanmış durumdadır. Bu sebepten dolayı ağ yapısı atılırken anot katalist tabaka ve katot katalist tabakadaki ağ yapıları daha sık atılmıştır.

**SONUÇLAR**

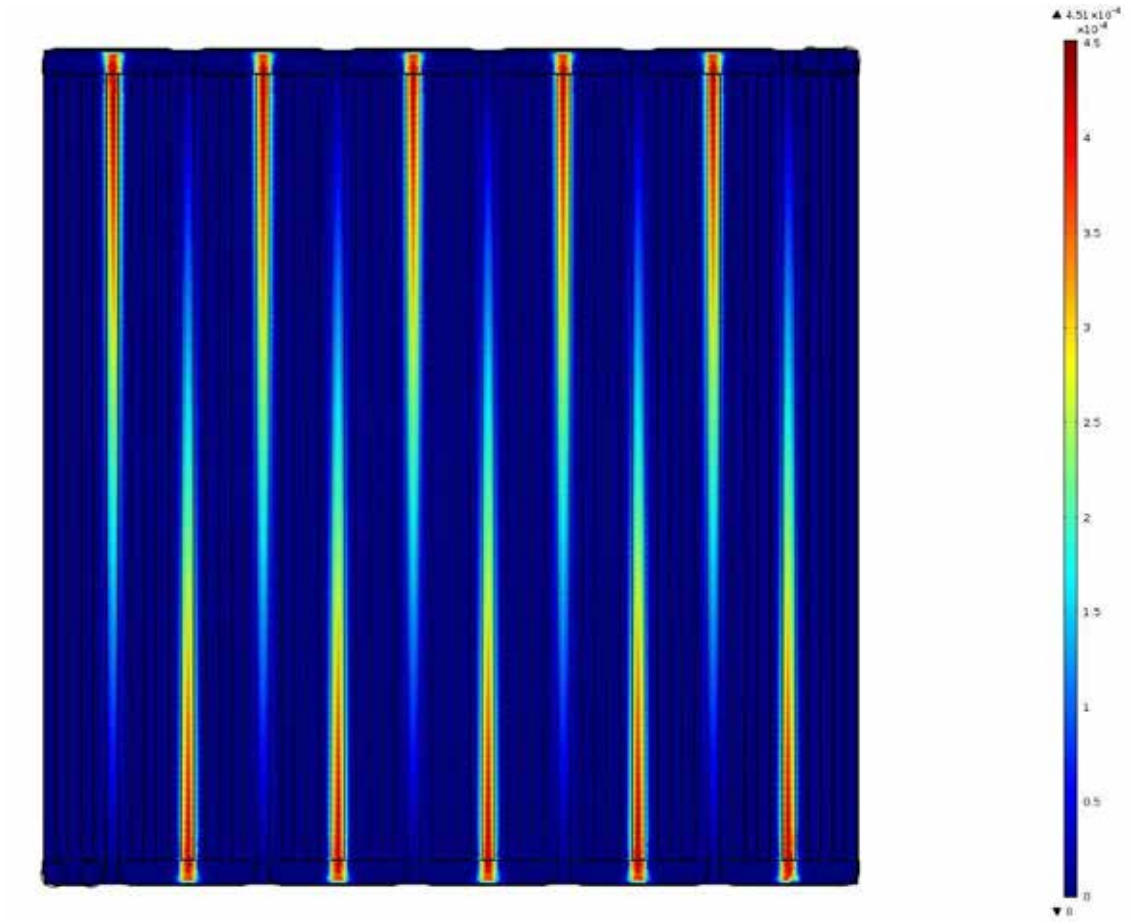
Deneysel kısımda anlatılan şekilde yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler ile modelleme sonuçları karşılaştırılmıştır. Çalışma koşulları ve giriş debileri deneysel çalışmayla aynı olarak seçilerek modelleme yapılmıştır. Daha sonra model parametrik olarak 0.7-0.3 V değerleri için çalıştırılmıştır. Şekil 7 de görüldüğü üzere düşük akım yoğunluğu değerlerindeki farklılık hacimsel akım yoğunluğu için kullanılan denklemlerin basitleştirilmiş elektrokimyasal denklemler olmasına bağlanabilir. Ayrıca iki faz etkisinin ihmal edilmesinden dolayı oluşan su ve karbondioksit kabarcıklarının pil voltajına olan olumsuz etkisi gözardı edilmiştir. Fakat çalışılan voltaj aralığı için modelleme sonuçlarının deneysel verilerle arasındaki fark kabul edilebilir düzeydedir.

Anot destek tabakası orta kesiti için hız dağılımı şekil 8'de gösterilmektedir. Yakıtın anot destek tabakasına geçişinde iletimden daha çok difüzyon etkin olmaktadır. Anot tarafında serpantin paralel akış kanalı kullanımı reaktant iletimi açısından daha iyi olduğu için kullanılmaktadır. Direk akış kanalları ile temas halinde olmayan destek tabakası kısımlarında hız değerleri daha yüksek seviyelere ulaşmaktadır.

Hız dağılımında sürekliliğin olmaması atılan meshin kalitesi ile alakalıdır. Daha öncede bahsedildiği gibi reaksiyonların gerçekleştiği, daha fazla denklem ve parametrenin tanımlı olduğu katalist tabakalara daha sık mesh atılmış olup, daha basit ve daha az denklemlerin tanımlı olduğu akış kanalları, destek tabakaları ve membran kısımlarına daha seyrek mesh atılmıştır. İleriki çalışmalarda bu meshlerin sıklığı da değiştirilerek daha uygun meshler atılacak ve sonuçlar daha iyi elde edilecektir.




**Şekil 7** DMYP polarizasyon eğrisi ile deneysel çalışmalar ile modellemenin karşılaştırılması.



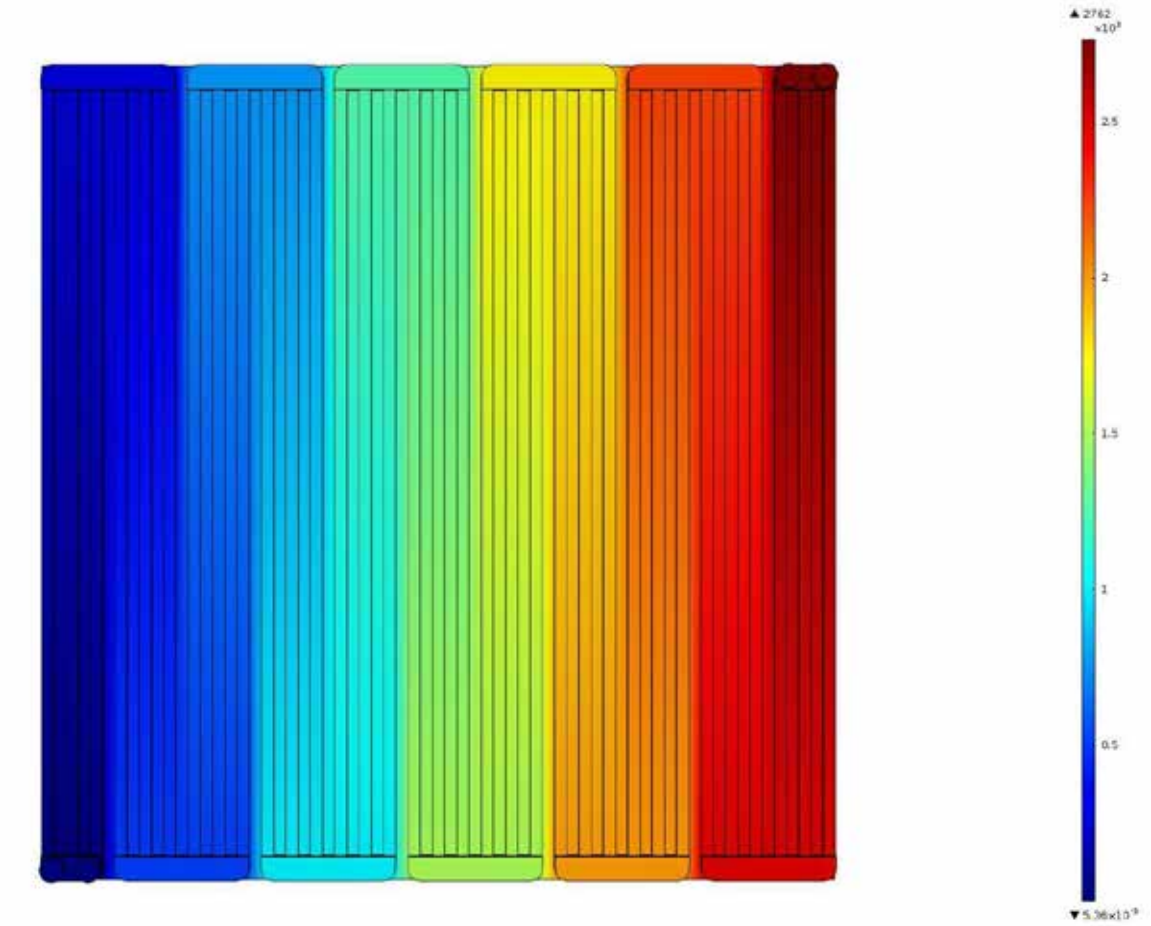
**Şekil 8** Anot destek tabakası orta kesiti hız dağılımı.

Basınç düşümü serpantin akış kanalı tasarımlarında paralel akış kanalına göre daha fazladır. Şekil 9'da yapılan model için meydana gelen basınç dağılımı gösterilmiştir. Küçük aktif alana sahip yakıt pillerinde bu basınç düşümü ihmal edilebilir. Ayrıca oluşan karbondioksit gazının yakıt pilinden uzaklaştırılması için bu basınç farkına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yakıt pili tasarımında gerek kanal ölçülerinin küçük olması gerekse keskin köşelerin fazla olması basınç kaybına neden olmaktadır.

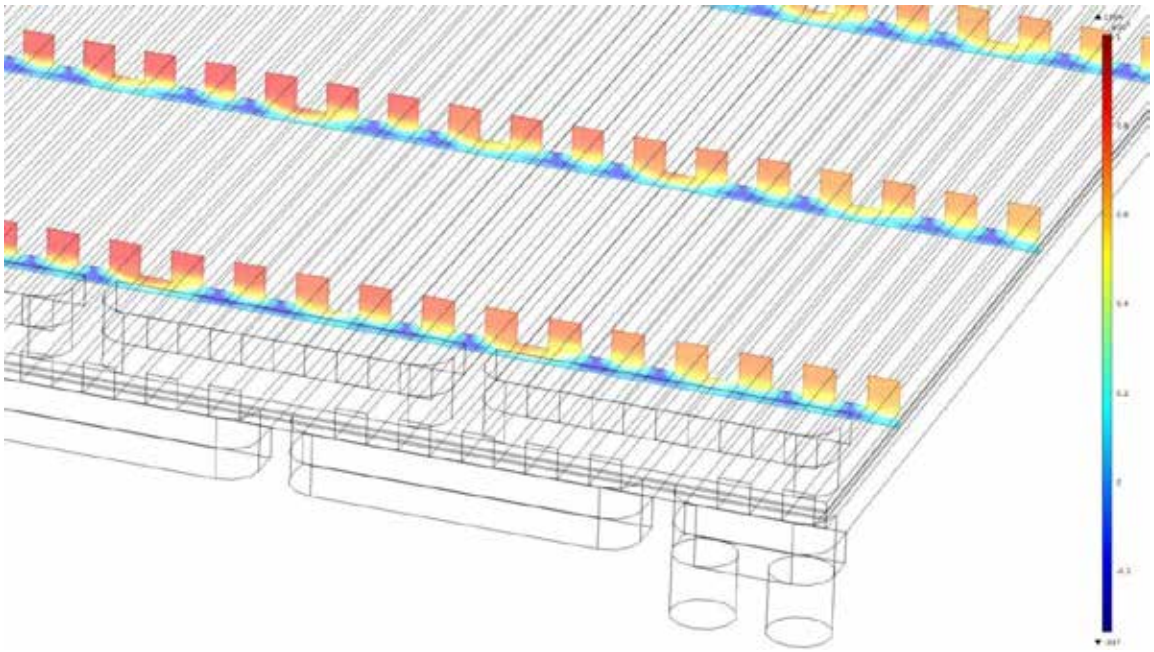
Metanol konsantrasyonu anot tarafı için 0.4 V değerinde incelenecektir. Şekil 10 paralel serpantin tipi akış kanallı yakıt pilinde bütün katmanlardaki dağılımı göstermektedir. Giriş manifoldunda konsantrasyon en

yüksek değerindedir. Daha sonra difüzyon ve iletim mekanizmalarının etkisi ile destek tabakasına olan geçişten dolayı kanaldaki konsantrasyonda azalma meydana gelmektedir.

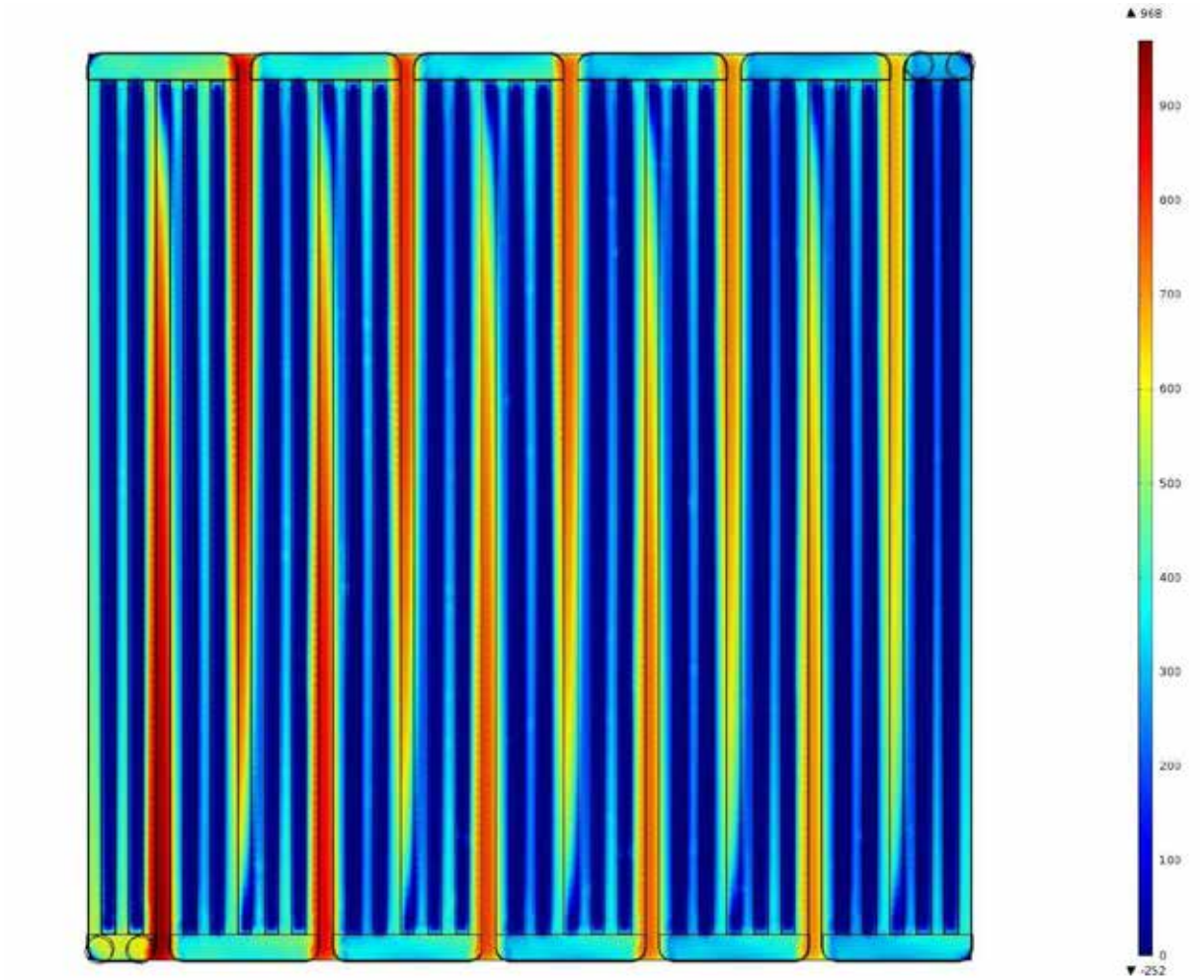
Katalist tabakadaki konsantrasyonun yüksek olması doğrudan akım yoğunluğunu dolayısıyla pil performansını etkilemektedir. Fakat konsantrasyon fazlalığından dolayı katot tarafına istenmeyen metanol geçişinde artma olmakta ve bu da pil performansını düşürmektedir. Katalist tabakadaki katalizörlerin en verimli şekilde kullanılması için yakıtın üniform dağılması çok önemlidir. Akış kanalı bu dağılımı sağlayacak şekilde seçilmelidir.




**Şekil 9** Anot tarafı için basınç dağılımı.



**Şekil 10** Anot tarafı metanol konsantrasyon dağılımı.




**Şekil 11** Katalist tabaka ortası metanol konsantrasyon dağılımı.

**SONUÇ VE ÖNERİLER**

Bu çalışmada üç boyutlu DMYP birebir olarak çoklu fizik modellenmiştir. Daha sonra yapılan üç farklı test ile karşılaştırılıp iyi bir uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Bunun üzerine hız, basınç ve konsantrasyon dağılımları yorumlanmıştır.

Farklı akış kanalı tasarımlarının performansa etkisi ilerleyen çalışmalarda bu model temel alınarak tasarlanacak ve farklı çalışma koşullarında farklı tasarımların pil performansına etkileri incelenecektir.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışmanın yapılmasında sağladığı maddi destekten ötürü, TÜBİTAK'a (213M257 numaralı proje ile) teşekkür ederiz.

**SEMBOLLER**

| $C\ [mol/m^3]$ | **Konsantrasyon** |
|---|---|
| $D\ [m^2/sn]$ | Difzyon katsayısı |
| $T\ [K]$ | Yakıt pili sıcaklığı |
| $j\ [A/m^3]$ | Hacimsel akım yoğunluğu |
| $K\ [mol/m^3]$ | Metanol oksitlenme katsayısı |
| $n_d$ | Su elektro osmotik çekim katsayısı |
| $aj\ [A/m^3]$ | Referans değişim akım yoğunluğu |
| $n_{dmeoh}$ | Methanol elektro osmotik çekim katsayısı |
| $F\ [C/mol]$ | Faraday sabiti |
| $R_u\ [J/molK]$ | Universal gaz sabiti |
| $P\ [N/m^2]$ | Basınç |
| $u\ [m/sn]$ | Hız |
| $MW\ [kg/kmol]$ | Bileşen mol kütlesi |
| $Q\ [m^3/sn]$ | Hacimsel debi |
| Yunan Harfleri | |
| $\alpha$ | Transfer katsayısı |
| $\varepsilon$ | Gözeneklilik |
| $\rho\ [g/m^3]$ | Yoğunluk |
| $K\ [m^2]$ | Geçirgenlik |
| $\mu\ [kg/m^2sn]$ | Dinamik viskozite |
| $\eta\ [V]$ | Yüksek gerilim |
| İndisler | |
| $Meoh$ | Metanol |
| $a$ | Anot |
| $k$ | Katot |
| $xover$ | Karşı akım yoğunluğu |
| $ref$ | Referans |
| $DT$ | Destek tabakası |
| $KT$ | Katalist tabakası |
| $M$ | Membran |

**KAYNAKLAR**

[1] Larminie, J., Dicks, A. “Fuel Cell System Explained”, second ed., Wiley, Chichester, 2003.

[2] Kordesch, K., Cifrain, M., Hejze, T., Hacker, V., Bachhiesl, U., Proceedings of the Fuel Cell Seminar, Portland, OR, USA, October 30 – November 2, pp. 432–435, 2000.

[3] Kordesch, K., Hacker, V., Proceedings of the 17th International Electric Vehicle Symposium & Exhibition, Montreal, QC, Canada, October 15–18, 2000.

[4] Guo, H., Ma, C. "2D analytical model of a direct methanol fuel cell" Electrochemistry Communications, 2004, 6: 306–312.

[5] Vera, M. "A single-phase model for liquid-feed DMFCs with non-Tafel kinetics" Journal of Power Sources, 2007, 171: 763–777.

[6] Colpan, C., O., Fung, A., Hamdullahpur, F. "2D modeling of a flowing-electrolyte direct methanol fuel cell" Journal of Power Sources, 2012, 209: 301–311.

[7] Hyun, M., Kim, S., Jung, D., Lee, B., Peck, D., Shul, Y. "Prediction of anode performances of direct methanol fuel cells with different flow-field design using computational simulation" Journal of Power Sources, 2006, 157: 875–885.

[8] Jung, G., Su, A., Tu, C., Lin, Y., Weng, F., Chan, S. "Effects of cathode flow fields on direct methanol fuel cell-simulation study" Journal of Power Sources, 2007, 171: 212–217.

[9] USFCC Single Cell Test Protocol, 2006, p. 8-30.

[10] Ge, J., Liu, H. "A three-dimensional mathematical model for liquid-fed direct methanol fuel cells" Journal of Power Sources, 2006, 160: 413–421.

[11] Jung S.H. "Modeling and control of two-phase flow in direct methanol fuel cells"A Ph.D. Dissertation, The Pennsylvania State University, Mechanical Engineering, 2010.

[12] Scott, K. Taama, W., Cruickshank, J., "Performance and modelling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell" Journal of Power Sources, 1997, 65:159–171.

[13]Lu, G., Wang, C., Y. "Two-phase microfluidics, heat and mass transport in direct methanol fuel cells" Transport Phenomena in Fuel Cells, Sunden B, Faghri M (eds), WIT Press: Southamton, UK, 2005, p. 317–350.

[14] Meyers, J.,P., Newman, J. "Simulation of the direct methanol fuel cell II. Modeling and data analysis of transport and kinetic phenomena" Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149: A718–A728.

[15] Wang, Z.H., Wang, C.Y., J. Electrochem. Society, 2003 150: A508–A519.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# DOĞRUDAN BORHİDRÜR/PEROKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE GÜÇ KONTROLÜNÜN HİDROJEN VE OKSİJEN OLUŞUMUNA ETKİSİ

*Ayşe Elif Sanlı[1,*], Belkıs Canan[2], Eyüp Yılmaz[1], Göksel Günlü[1]*
[1] Turgut Özal Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 06010 Ankara
[2] Yalova Üniversitesi, Armutlu Meslek Yüksekokulu, Yalova
*aecsanli@gmail.com

**ÖZET**: Doğrudan Borhidrür/Peroksitli yakıt hücrelerinde en büyük problemlerden biri hücrenin anodunda borhidrürün hidrolizi sonucunda hidrojen oluşması ve katotunda peroksitin Pt ile dolaylı indirgenmesi sonucunda oksijen gazı çıkışıdır. Sistemde gaz çıkışları hem düşük verime neden olmakta, hem hücre bileşenlerinin deformasyonuna neden olmakta hem de hücre güvenliğini olumsuz etkilemektedir. DBPYH'lerinde farklı güç stratejileri uygulanması hücre performansını değiştirmekte ve gaz çıkışlarını etkilemektedir. Bu amaçla hücrenin sabit voltaj altında ve Maksimum Pik Gücü Arama (MPPT) kontrolü ile performans testleri yapılmış, güç eğrileri ve hidrojen ve oksijen oluşumları belirlenmiştir. MPPT kontrollü sistemin sabit voltaj yüklenen sistemden daha kararlı ve yüksek verimle çalıştığı görülmüştür. Ancak performansın artmasıyla hidrojen oluşum miktarı artarken, oksijen oluşum miktarı yaklaşık olarak aynı kalmıştır.

**Anahtar Kelimler**: Borhidrür, Yakıt pilleri, Hidrojen oluşumu, Güç kontrolü.

## GİRİŞ

Borhidrürlü yakıt hücreleri yüksek enerji yoğunlukları, yüksek teorik voltajları ve güvenli hidrojen taşıyıcı sistemler olarak son yıllarda araştırılmaktadır [1, 2]. $H_2O_2$'in oksidan olarak kullanılması DBYH'lerinin performansını artırmakta ve özellikle deniz altı gibi havasız ortam uygulamaları açısından dikkat çekmektedir. $BH_4^{-1}$'ün hidroliz ile hidrojen gazına dönüşmesi hücre performansını etkileyen ve verimi düşüren en önemli faktörlerdendir. Bununla beraber DBYH'lerinin performansı anot katalizörüne, anolit pH'sına, borhidrür konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Pt, Ni, Co ve Ru gibi bazı katalizörler $BH_4$'ün hidrolizini artırmaktadırlar. Anot yüzeyinde $BH_4$'ün hidrolizi ve elektro-oksidasyonu yarış halindedir. Hidrojen oluşumu aşağıdaki basamaklarda gerçekleşir:

$$BH_4^{-1} + H_2O \Leftrightarrow BH_3(OH)^- + H_2 \quad (1)$$

$$BH_3(OH)^- + H_2O \Leftrightarrow BO_2^- + 3H_2 \quad (2)$$

$$BH_4^- + 2H_2O \Leftrightarrow BO_2^- + 4H_2 \quad (3)$$

Borhdirürün elektro-oksidasyonu ise verilen mekanizmaya göre yürür:

$$BH_4^- + xOH^- \Leftrightarrow BO_2^- + (x-2)H_2O + xe^- + \left(4-\frac{x}{2}\right)H_2 \quad (4)$$

### Hidrojen Oluşumu

Paladyum düşük borhidrür kosantrasyonlarında yüksek anodik akım veren ve yüksek verim sağlayan aktif metal katalizörlerden biridir. En yüksek DBPYH gücü Milley ve arkadaşları tarafından Pd/C anot (1.08 mg $cm^{-2}$), Au/C katot ve Nafion-112 membran ile 231 mW $cm^{-2}$ olarak bulunmuştur. Bununla beraber hidrojen oluşumu uygulama akımı/potansiyeline, katalizör malzemesine, borhidrür konsantrasyonuna ve ilave maddelere bağlı olarak değişmektedir. Borhidrür konsantrasyonu düştüğü zaman, hidrojen oluşumu da azalmaktadır [3]. Düşük akımlarda oluşan hidrojen miktarı da düşmekte, yüksek akımlarda ise yükselmektedir [4, 5]. Pd elektrotta hem elektro-oksidasyon hem de hidroliz gerçekleşmektedir. Oluşan $H_2$ gazı elektrot yüzeyinde tekrar yükseltgenmektedir. 1.5 M'ın altında ki düşük konsantrasyonlarda ise 6 $e^-$ reaksiyonu meydana gelmektedir.

Sabit voltaj altında hidrojen oluşumu düşmektedir. Hidrojen oluşumunun en az gözlendiği katalizörler ise Pd ve Au'dur [6].

**Oksijen Oluşum**

Hidrojen peroksit DBPYH'lerinde yüksek hücre voltajı sağlar. Katotta peroksitin dolaylı indirgenmesinden dolayı oksijen oluşumu gözlenmektedir. $H_2O_2$'in indirgenmesi üç mekanizma ile gerçekleştir:

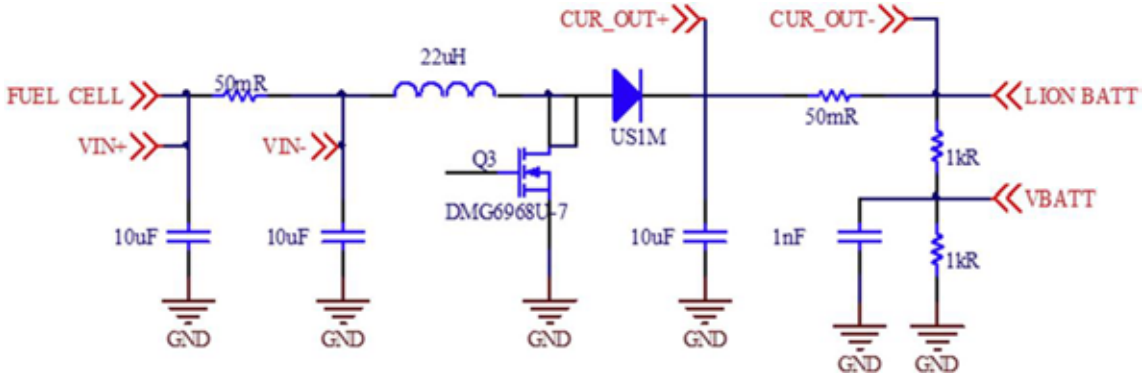
1. Doğrudan suya indirgenmesi: $H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$
2. $O_2$'e parçalanması ve $O_2$'nin indirgenmesi: $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$, $O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$
3. 1. ve 2. Yolun kombinasyonu: $O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$

Pt, Au ve Pd elektrotlar $H_2O_2$'nin elektro-indirgenmesi için uygun katalizörlerdir. Peroksit doğrudan suya indirgendiği gibi dolaylı olarak önce oksijene sonra suya indirgenmektedir. Ancak oluşan oksijen gazı elektrot yüzeylerini bloke ederek oksidanın yüzeye temasını engelleyerek hücre performansını düşürmektedir. Oluşan OH* radikalleri membranı bozar. Hidrojen peroksitin elektro-indirgenmesi sıcaklığa, konsantrasyona ve katolit pH'sına bağlıdır. Sistemde hidrojen ve oksijen oluşumu DBPYH staklamayı da zor hale getirmektedir [7, 8].

## DENEYSEL SİSTEMİN OLUŞTURULMASI

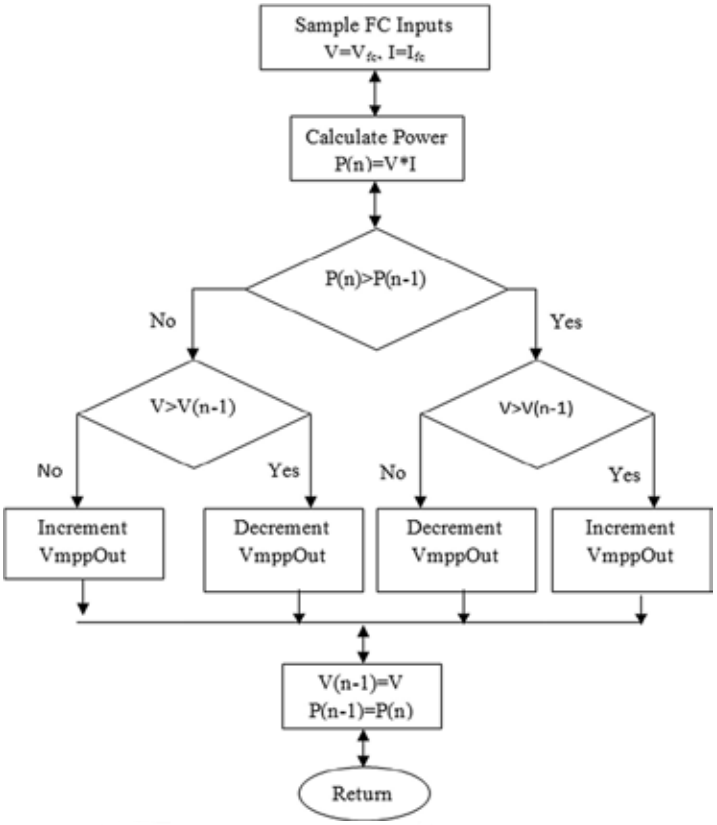
### Maksimum Pik Gücü Takip (MPPT) Kontrol Tasarımı

Yakıt hücreleri lineer olmayan voltaj ve güç çıktıları vermektedir. Güç çıktısındaki fazla dalgalanma karbon malzemelerde, katalizörlerde bozunmaya neden olmakta, yakıt verimini düşürmekte ve hücre ömrünü kısaltmaktadır. Yakıt hücresi veriminin %50'den daha düşük olmasının nedeni iç dirençle elektrik yükünün eşleşmemesinden kaynaklanan elektriksel kayıplardır. Güç dönüştürücüler kullanılarak yakıt hücrelerinden maksimum gücün çekilmesi istenmektedir. Bu amaçla pek çok kontrol stratejisi geliştirilmiştir. Empedansı kaydederek iç ve dış direnci eşitleyen matematik model, Maksimum Pik Gücü Tarama (MPPT) yöntemi olarak bilinmektedir [9-11]. Bir MPPT devresi bobin, Mosfet, rektifier, giriş ve çıkış kapasitörlerinden oluşan boost devresi içermektedir (Şekil.1). Bu çalışmada bir DBPYH'den maksimum güç çekmek için bir MPPT devresi tasarlanmıştır.



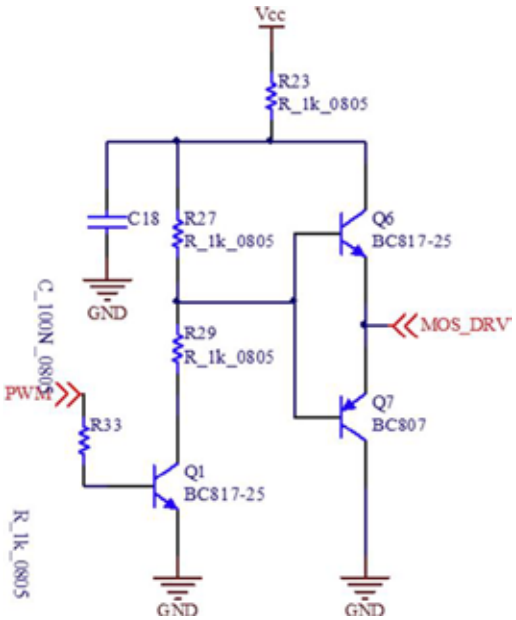

**Şekil 1** MPPT Boost devresi

MPPT devresinde Texas Instrument TMS320F28027 DSP kullanılmıştır. Bu DSP'nin ADC birimi ile DBPYH'nin deşarj esnasındaki akım ve voltaj değerleri elde edilmektedir. MPPT devresi için P&O (Perturbation&Observation) algoritması kullanılmıştır. P&O algoritması ile hücre gücünün artmasına ve azalmasına bağlı olarak bir sonraki çevrimin referans voltajı belirlenir. Bu proses periyodik olarak tekrarlanarak, maksimum pik noktası kaydedilir. Şekil.3, yakıtücresinin pik voltajını takip ederek pik gücündeki değişimi gözleyen basit bir MPPT algoritmasını göstermektedir. Eğer ΔP pozitifse, çalışma noktasını maksimum pik gücü noktasın yaklaştırır. V+ ve V- değerleri giriş akım direnci üzerindek voltaj farkını göstermektedir.




**Şekil 2** MPPT algoritmasının temel formu

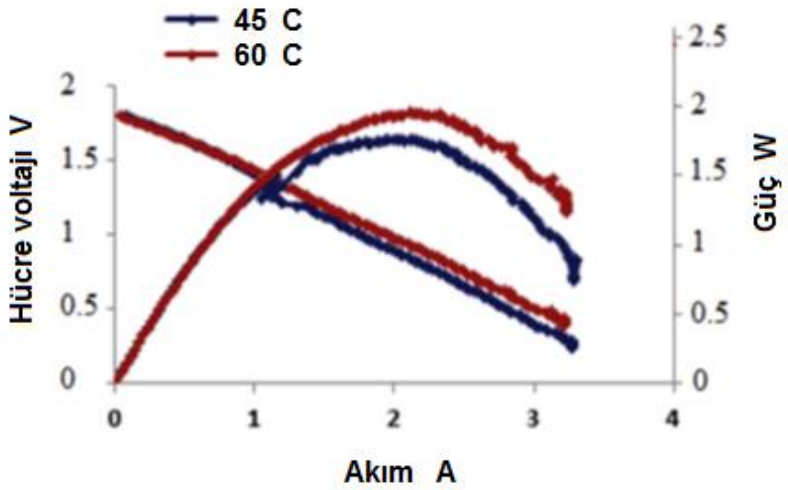
Performansı etkileyen diğer bir bileşen MOSFET'tir. Bu devre tek hücre tarafından desteklenen düşük voltajda çalışmalıdır. Bu nedenle standart mosfetler ve sürücüler kullanılmaktadır. Sistemde düşük tetikleme eşikli DK106108CT-ND MOSFET kullanılmıştır, B sınıfı çıkışa sahip bir yüksletici devre tasarlanmıştır. (Şekil.3).




**Şekil 3** Mosfet sürücü devresi

**Doğrudan Borhidrür/Peroksit Yakıt Hücresi**

Testlerde FC-25-01-DM (Feul Cell Store'dan) kullanılmıştır. Anotta Pt-Ru (4mg katalizör), katotta Pt/C (2 mg katalizör) ve Nafion 117 membran kullanılmıştır. Yakıt olarak 3.6 M KOH+1.3 M $NaBH_4$, oksidan olarak %18 M $H_2SO_4$ + 7.3 M $H_2SO_4$ çözeltileri sisteme 27 mil/dak hızında beslenmiştir. Beslemeler MasterFlex çift başlı peristaltik pompa ile yapılmıştır. Performans testleri 45 $^0$C'de gerçekleştirilmiştir. Hücreye ait güç değeri 45 $^0$C'de 1.8 W ve 60 $^0$C'de 2 W olarak ölçülmüştür (Şekil.4).




**Şekil 4** DBPYH'ne ait performans eğrileri

**SONUÇLAR VE TARTIŞMA**

Bu çalışmada farklı güç stratejilerinin hücre performansı üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla hücreden önce 1.2 V sabit voltaj altında, sonra MPPT kontrollü devre ile güç çekilmiştir. Her iki durum için akım-zaman eğrileri Şekil.5'de verilmiştir. Sabit voltaj altında hücre 1W civarında güç çıktısı göstermesine rağmen, MPPT kontrollü hücrede ise yaklaşık 1.5 W civarında kararlı bir güç çıktısı elde edilmekte ve daha yüksek bir hücre performansına ulaşılmaktadır. Sisteme oksidan beslendiği sürece hücre kararlı güç üretmeye devam etmektedir.

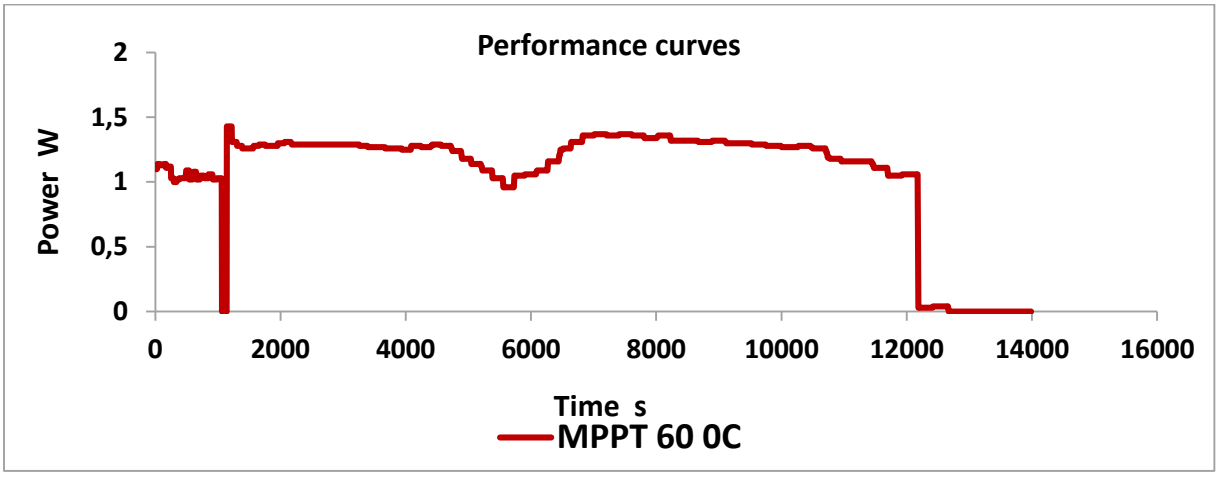
Hücrede her iki yükleme durumunda anot ve katotta üretilen hidrojen ve oksijen miktarları Shimadzu marka Gaz Kromatografi cihazı kullanılarak ölçüldü. Şekil.6'da görüldüğü gibi her iki deşarj durumunda üretilen oksijen miktarı yaklaşık olarak aynıdır ve yüksek değerdedir. Yüksek performanslı durum olan MPPT kontrollü sistemde biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum Pt ile peroksitin hızlı etkileşmesini ve dolaylı indirgenme reaksiyonun meydana geldiğini doğrulamaktadır.

Hidrojen üretimi ise Şekil.8'de verilmiştir. Beklendiği gibi yüksek güç çıkışında hidrojen üretimi artmaktadır. MPPT kontrollü sistemin ürettiği hidrojen miktarı sabit voltajlı sistemin ürettiği sistemden daha yüksek olduğu görülmektedir.

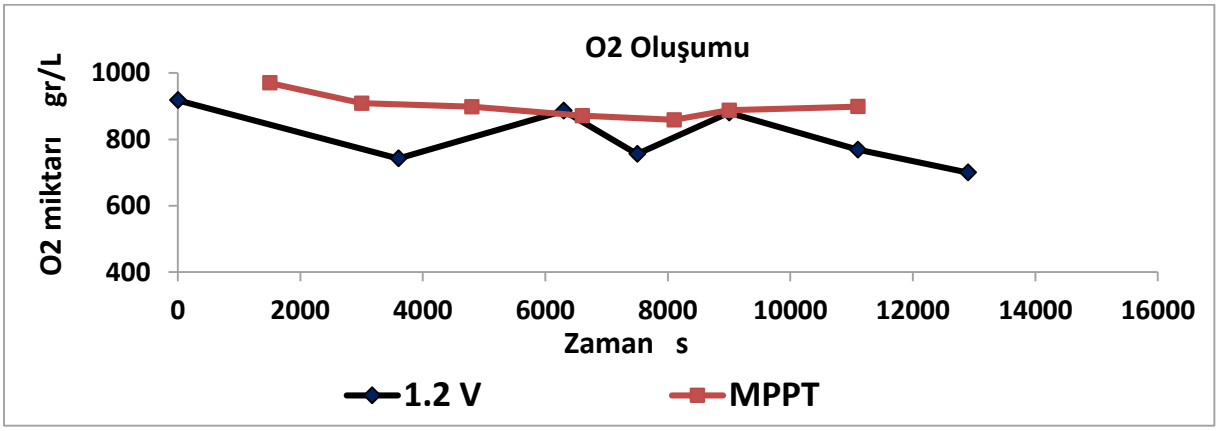
**DEĞERLENDİRME**

DBPYH'lerinin önemli performans göstergeleri anotta $H_2$ gazı ve katotta $O_2$ gazı üretilmesidir. Deneyler sonunda $H_2$ gazı oluşumunun kontrol yöntemi ile sıkı bir ilişki içinde olduğu görülmüştür. MPPT tekniğinde hücreden sürekli maksimum pik gücü çekilmektedir. Bu durumda beklendiği gibi hücrede hidrojen oluşumu da artmaktadır. Ancak $O_2$ gazı oluşumunun, hidrojen kadar sistem kontrolüne bağlı olmadığı görülmüştür. MPPT ile biraz fazla $H_2$ üretilmesine rağmen, her iki durumda da yüksek $O_2$ oluşumu meydana geldiği görülmektedir. Bu hücre performansının katoda sıkı bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir. MPPT uygulanan sistemde belli bir değerden sonra ani güç düşmesi görülmektedir. Bu durum yakıt hücrelerinin sürekli en yüksek performansla çalışmalarının düşük verimle olacağını göstermektedir. Bununla beraber yüksek akım ve voltaj

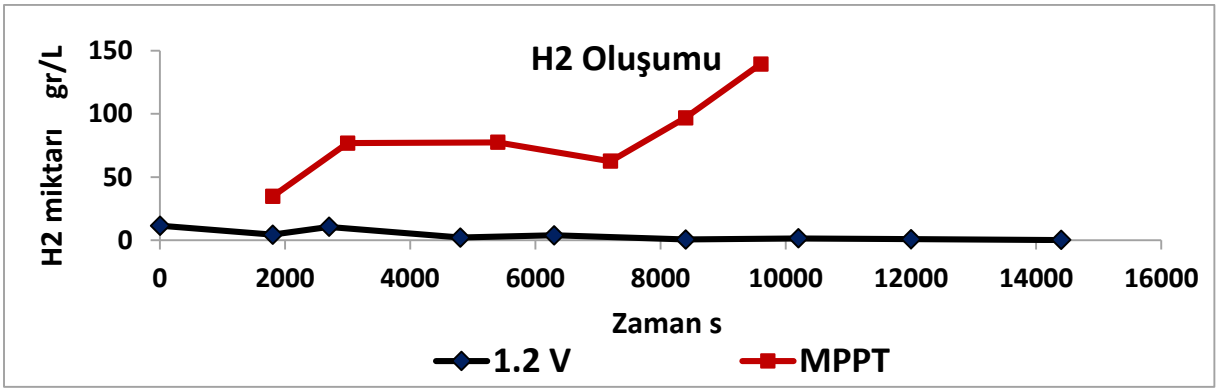
şartları hücre bileşenlerinin deformansyonuna sebep olmaktadır. Ancak ilk çalıştırma gibi ani yüksek güç ihtiyacının gerektiği durumlarda MPPT kontrolüne gerek duyulacaktır.




**Şekil 6** Farklı yüklemeler altında deşarj olan DBPHY'nin akım-zaman eğrileri




**Şekil 7** Sabit voltaj altında ve MPPT kontrollü deşarj olan DBPYH'nde anotta hidrojen oluşum miktarı




**Şekil 8** Sabit voltaj altında ve MPPT kontrollü deşarj olan DBPYH'nde anotta hidrojen oluşum miktarı

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma Tübitak tarafından 113M097 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Çalışmalar Türkiye Sanayi ve Ticaret bakanlığı Teknogiriş Sermayesi Desteği (635.TGSD.2010) ile kurulan NEVSAN ENERJİ LABORATUVARLARINDA gerçekleştirilmiştir. Tübitak'a ve Sanayi ve Ticaret Bakanlığı'na verdikleri destekten dolayı teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR**

[1] N. Luo, G.H Milley, K.J. Kim, R. Burton, X.Huang; $NaBH_4/H_2O_2$ fuel cells for air independent power systems, Power Sources 2008, 185: 685-690.

[2] C.Kim, K.J. Kim, M.Y. Ha; J. Power Z.Zhi-dan, H.Hai-bo, Z.Win-jian, C.Guang-yi, R. Yuan, Adaptive maximum power point tracking control of fuel cell power plants, J. Power Sources, 2008; 176: 259-69.

[3] R. Jamard, J. Salomon, A.M. Beaumont, C. Coutanceau, Life time test in direct borohydride fuel cell system, J. Power Sources, 2009; 193: 779-87.

[4] I.M. Jimenez, C.P. Leon, A.A.Shah, F.C. Walsh; Developments in direct borohydride fuel cells and remaining challenges, J. Power Sources 2012, 219: 339-357.

[5] Z.P. Li, B.H. Liu, J.K. Zhu, S. Suda, Depression of hydrogen evolution during operation of a direct borohydride fuel cell, J. Power Sources, 2006; 163: 555-9.

[6] Liu BH, Li ZP. Current status and progress of direct borohydride fuel cell technology development. J Power Sources 2009;187:291-7.

[7] U.H. Jung, S.U. Jeong, K. Chun, K.T. Park, H.M. Lee, D.W. Choi, S.H. Kim, Reduction of hydrogen peroxide production at anode of proton exchange membrane fuel cell under open-circuit conditions using ruthenium-carbon catalyst, J. Power Sources 2007; 170: 281-5.

[8] G. Selvarani, S.K. Prashant, A.K. Sahu, P. Sridhar, S. Ptichumani, A.K. Shukla, A direct borohydride fuel cell employing Prussian Blue as mediated electrone-transfer hydrogen peroxide reduction catalyst, J. Power Sources 2008; 178: 86-91.

[9] Z.Zhi-dan, H.Hai-bo, Z.Win-jian, C.Guang-yi, R. Yuan, Adaptive maximum power point tracking control of fuel cell power plants, J. Power Sources, 2008; 176: 259-69.

[10] N. Bizon, Nonlinear control for fuel cell hybrid power sources: Part I- Voltage control, Applied Energy 2011; 88: 2559-73.

[11] Sanlı AE, Gunlu G, Aytac¸ A. Development of a power management unit for small direct borohydride fuel cell-Li ion battery hybrid system. Electrochem Soc Trans 2013;51(1):273-9.

# DOĞRUDAN BORHİDRÜR/PEROKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KONTROLLÜ OKSİDAN BESLEME METODU İLE PERFORMANSIN ARTIRILMASI

*Ayşe Elif Sanlı[1,*], Merve Gördesel[2], Eyüp Yılmaz[1], Süleyman Kürşat Özden[1], Göksel Günlü[1], Bekir Zühtü Uysal[2]*

[1] Turgut Özal Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 06010 Ankara

[2] Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

*aecsanli@gmail.com

**ÖZET**: Doğrudan Borhidrürlü/Peroksitli Yakıt Hücreleri (DBPYH) hem yakıtın hem de oksidanın sıvı olarak kullanıldığı yakıt hücreleridir. Bu hücrelerin kararlı güç çıktısı vermeleri ve yüksek verimli çalışmaları önemlidir. Klasik tek bir depodan yapılan yakıt ve oksidan beslemelerinde kısa bir süre sonra hücre performansının yavaş yavaş azaldığı gözlenmektedir. Bu çalışmada sistemde ikinci bir oksidan deposu kullanılarak, oksidanın katoda belli zaman aralıklarıyla ve belirli miktarlarda beslenmesi sağlanmıştır. Klasik "Doğrudan Oksidan Besleme Metodu" ile 1L oksidan kullanılarak hücrenin 6W'lık güç çıktısı 20 dakika içinde 2.5 W'a düşerken, "Kontrollü Oksidan Besleme Metodu" ile çalışan sistemde 1 L oksidan ile 2 saatten daha uzun bir süre sistemden 6 W güç çekilmesi başarılmıştır. Çalışmalarda yakıt sabit tutulmuştur.

**Anahtar Kelimler**: Borhidrür, Yakıt pilleri, Kararlı hücre performansı, Besleme kontrolü.

## GİRİŞ

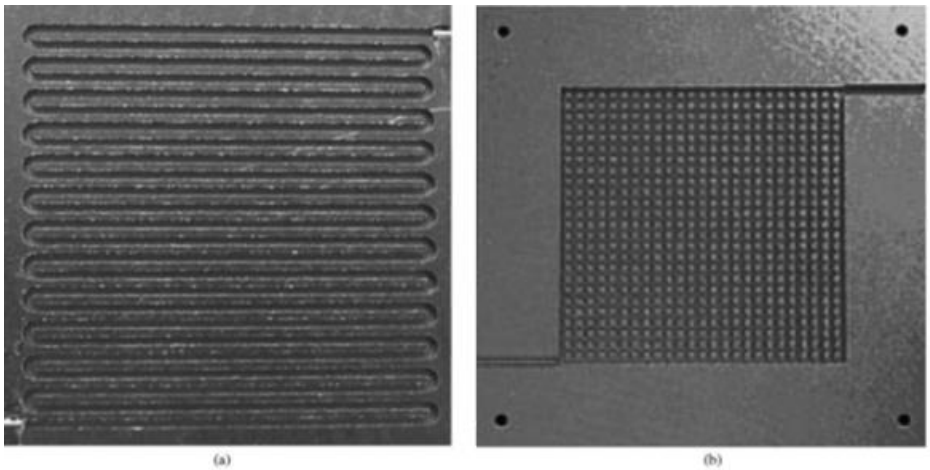
Borhidrürlü yakıt hücreleri yüksek enerji yoğunlukları, yüksek teorik voltajları ve güvenli hidrojen taşıyıcı sistemler olarak son yıllarda araştırılmaktadır [1, 2]. $H_2O_2$'in oksidan olarak kullanılması DBYH'lerinin performansını artırmakta ve özellikle deniz altı gibi havasız ortam uygulamaları açısından dikkat çekmektedir. Doğrudan Borhdirür/peroksit Yakıt hücreleri (DBPYH)'lerin performansını artırılması için önemli konu anot, katot ve membran malzemelerin geliştirilmesidir. Bununla beraber hücre tasarımı ve elektronik kontrol performansın artırılmasında dikkate alınması gereken diğer konulardır.

DBPYH'lerinde sıvı reaktanlar kullanılmaktadır. Bunların hücre içinde düzgün taşınması ve dağıtılması önemlidir. Bu amaçla farklı tasarımlar geliştirilmektedir. Hücrede akış kanallarının, besleme şekillerinin ve hücrelerin bağlama şekillerinin sisteme uygun olarak tasarlanması hücre performansı üzerinde ciddi değişimlere neden olmaktadır.

Kullanılan reaktanlara uygun akış kanalı ile kütle transferinin artırılması, hücre içinde kanalların bloke olmasının engellenmesi ve özellikle gaz ürünlerin oluştuğu durumlarda gazın uzaklaştırılmasının kolaylaştırılması gerekmektedir. bu açıdan sıvı yakıt hücrelerinde en fazla tercih edilen serpantin ve paralel akış kanallarıdır (Şekil 1) [1, 2]. Cheng ve ark. [3] DBYH sisteminde serpantin kanallar kullanarak hücre performansını %3.5 kadar artırmayı başarmıştır. Kim ve ark. [4] ise anotta oluşan hidrojenin sebep olduğu karmaşık yakıt dağıtımı engellemek için anot kısmını paralel kanallı tasarlamıştır. Hücrenin paslanmaz çelik yerine grafit kullanılarak ağırlığı 4.2 kat azaltılırken %12'lik bir performans kaybı meydana gelmiştir [4].

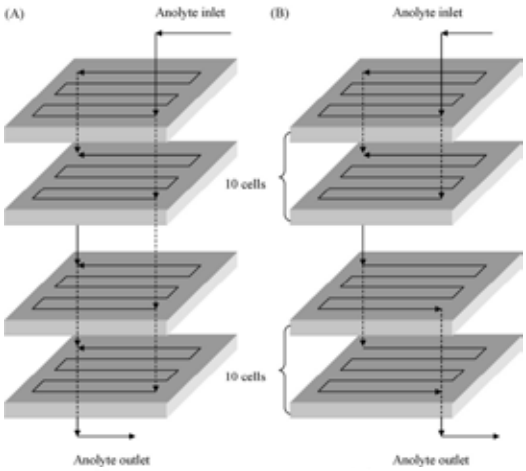
DBPFC'lerde dikkat edilmesi gerek diğer bir tasarım difüzyon tabakalarının tasarımıdır. Sistemde iki fazlı kütle transferinin kolaylaştırılması gerekmektedir. Difüzyon elektrotta bulunan hidrofilik mikro porozlar sıvı yakıtın taşınmasına yardımcı olurken, hidrofobik mikroporozlar gaz taşınımını sağlarlar. PEM hücrelerinde PTFE (politetrafloroetilen) ve Nafion en çok kullanılan polimerik bağlayıcı maddelerdir. PTFE elektrot yapısını daha hidrofobik yapma eğilimindedir. %20'lik bir PTFE içeriği optimum miktardır. Tersine Nafion, elektrotu daha hidrofilik yapmaktadır. Sıvı yakıt hücrelerinde yakıt/oksidan taşınımını kolaylaştırmak için difüzyon

tabakalarının hidrofilik olması gerekmektedir. Nafion aynı zamanda gaz ürünlerin desorpsiyonuna da yardımcı olur. Bağlayıcı olarak PTFE'ye eşdeğer Nafion miktarı %15'dir.




**Şekil 1** Sıvı yakıt hücrelerinde kullanılan akış kanalı tasarımları a) serpantin ve b) paralel

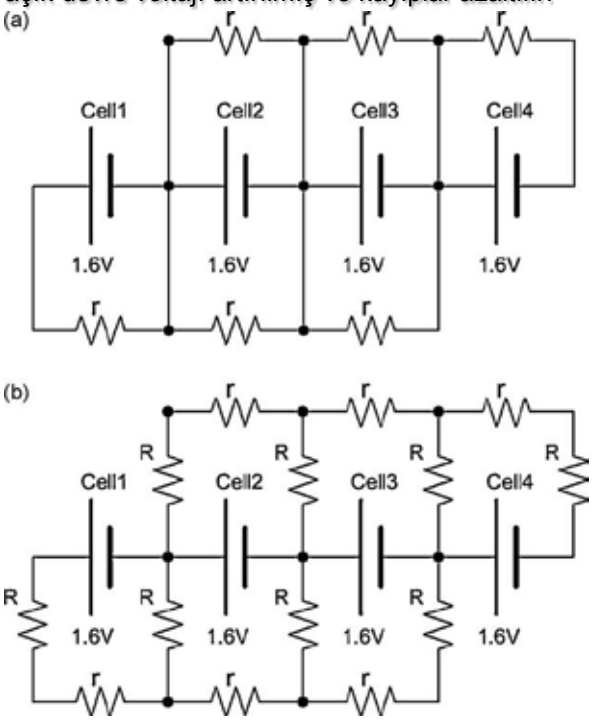
Stakların tasarımında hücre tipine göre ve kullanılan reaktanlara bağlı olarak hücreler seri veya paralel bağlanarak staklar oluşturulur. DBPYH'lerinde staklamada en temel problem basınç kaybı ve reaktanların düzgün dağılmamasıdır. Liu ve arkadaşları yakıt akış modelini değiştirerek hidrojenin negatif etkisini ortadan kaldırmıştır. 20 hücreli stakta 10'a hücreleri iki blokta akış yönü değiştirilmiş ve hücre performansı 75 W'dan 275 W'a çıkarmıştır. Bölünmüş paralel besleme, paralel beslemeden daha yüksek hücre performansı sağlamıştır [5].




**Şekil 2** 20 hücrelik stağın a) Paralel beslenmesi ve b) Bölünmüş paralel beslenmesi

$NaBH_4/H_2O_2$ yakıt hücrelerinin eşdeğer devresi hem anotta hem de katotta sıvı beslemeden dolayı oldukça karışıktır (Şekil 3). DBPYH'lerinde yakıt ve oksidanın yüksek iletkenlik değerine sahip olması bipolar tabakalar üzerinde iki etkiye neden olur. Öncelikle, yüksek elektrik potansiyelleri stakta korozyona neden olmaktadır. İkinci etki ise, iletkenlik 1 $mScm^{-1}$ üstüne çıkarsa, komşu hücreler arasında kısa devre meydana gelmeye başlar. DBPYH'lerinde kuvvetli asidik ve kuvvetli bazik reaktanların iletkenlikleri 200 $mScm^{-1}$ kabul edilebilir [**Luo**]. Her iki çözeltide oldukça iletken olduğu için, sadece birkaç ohm olan r direnci (Şekil 3) kısa devreye ve çok düşük stak voltajına neden olur. Hücreler arası kısa devre probleminin aşılması için iki adım mevcuttur. İlk olarak manifoldların iletken olmayan, polimer malzemeden yapılması gerekir. İkinci adım ise manifoldlar ile elektrokimyasal aktif bölgeler arasına uzun ve dar bir akış yolu ilave edilmesidir. Böylece iki komşu hücre arasındaki manifoldlarda r direnci artırılarak yakıtın kendi direncinden kaynaklanan büyük bir direnç oluşur. Bu direnç Şekil 3'de R olarak görülmekte ve etkin şönt direncini artırmaktadır. Uygun manifold geometrisinin belirlenmesi için şönt direncinin yeterince büyük olması gerekmektedir. İletken olmayan manifoldlar, dar bir kış

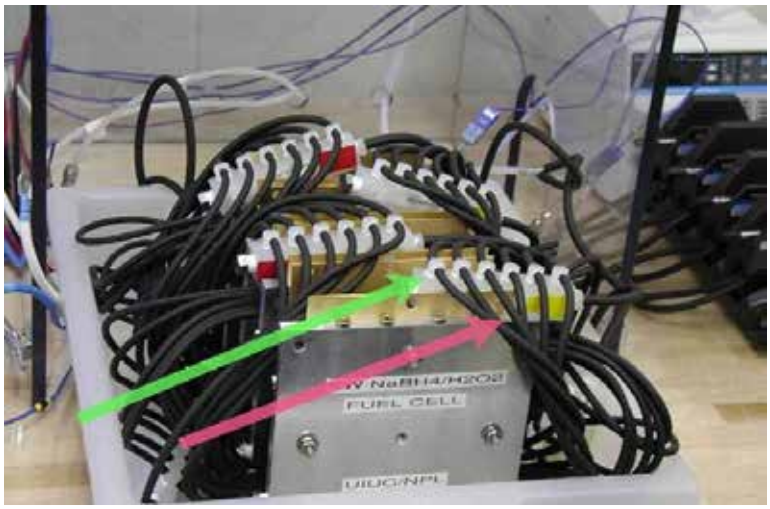
yolu ile kombine edilerek Hücre İzolasyonlu Yakıt Dağıtım Ağı (CIFDN) oluşturulur (Şekil 4). Böylece hücrenin açık devre voltajı artırılmış ve kayıplar azaltılır.



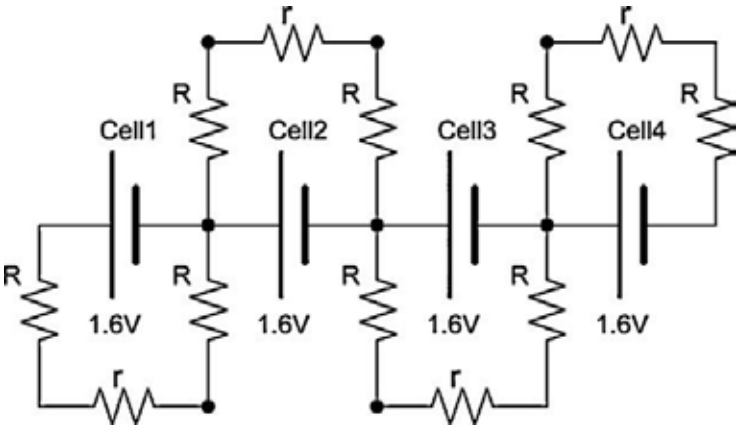

**Şekil 3** 4 hücreli $NaBH_4/H_2O_2$ yakıt hücresini geleneksel manifoldlarla eşdeğer devresi, b) hücre-izolasyonlu yakıt dağıtım ağı için eşdeğer devre

DBPYH'lerinde $NaBH_4$'den hidrojen oluşumunun azaltması ve maksimum güç çıktısı için paralel besleme önerilmektedir [6]. Ancak paralel konfigürasyon korozyon karakteristiğine sahiptir. Bundan dolayı Luo ve arkadaşları kombine model uygulayarak, 24 hücreli stağı 4'er hücreli 6 gruba ayırmış, gruplardaki hücrelere paralel besleme yaparken, tüm gruplar arasında seri besleme yapabilecek bir tesisat kurmuş ve güç performansını dengelemiştir.

Çok hücreli DBPYH staklarının performansları tek hücrelerin değerlerinden çok farklıdır. Tek hücre değeri 600 $mWcm^{-2}$ iken, 20'li bir stağın değeri 230 $mWcm^{-2}$'e düşmektedir [6]. Çok hücreli staklarda Yakıt Dağıtım Ağı (FDN) performansı dikkat çekici derecede etkilemektedir. Gücü artırmak için yakıtın paralel beslenmesi tercih edilebilir. Ancak bu durum korozyonu hızlandırarak, hücrenin uzun süreli kararlılığını düşürebilir.




**Şekil 4** Polimer manifoldlar kullanılan, CIFDN beslemeli 24 hücreli DBPYH stağı



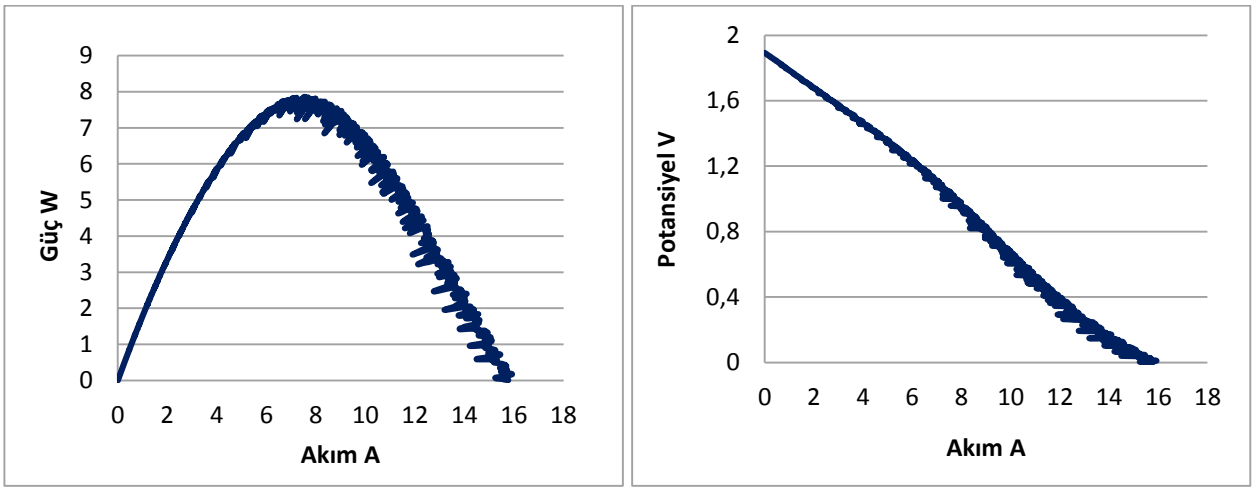

**Şekil 5** CIFDN dağıtım ağı ile seri belemeli 4 hücreli DBPYH stağının eşdeğer devresi

## DENEYSEL SİSTEMİN OLUŞTURULMASI

Testlerde serpantin akış kanallı grafit bipolar tabakalar kullanılmıştır. Hücre 90 cm2 aktif yüzey alanına sahiptir. MEA, Pd/C (2 mg katalizör) anot, Pt/C (1 mg katalizör) katot ve Nafion 115 membrandan oluşmaktadır. Yakıt olarak 3.6 M KOH+1.3 M $NaBH_4$, oksidan olarak %18 M $H_2SO_4$ + 7.3 M $H_2SO_4$ çözeltileri sisteme 27 mil/dak hızında beslenmiştir. Beslemeler MasterFlex çift başlı peristaltik pompa ile yapılmıştır. Performans testleri 45 $^0$C'de gerçekleştirilmiştir. Ölçümler Gamry Referans 3000 potansiyostat/Galvansotat ile yapılımştır.

## SONUÇLAR VE TARTIŞMA

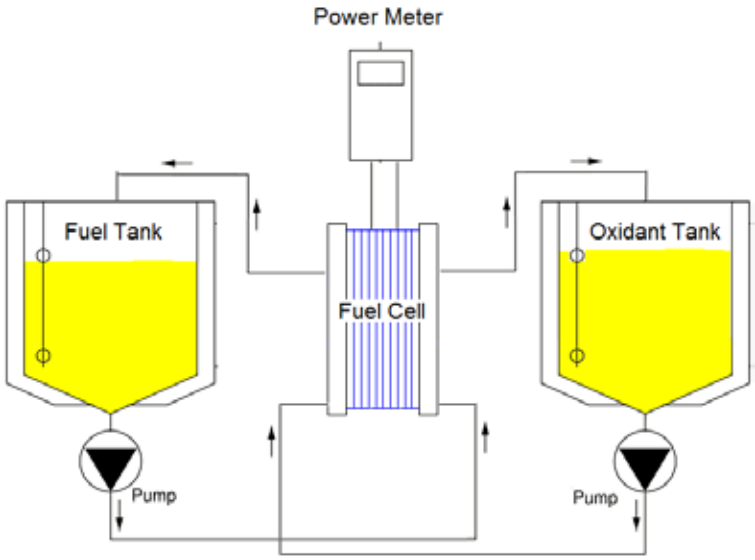
Hücreye ait güç değeri 45 $^0$C'de maksimum 1 V hücre voltajında ve 8 A hücre akımında 8 W (88 mWcm$^{-2}$) olarak ölçülmüştür (Şekil 6). Hücrenin 1 V'da yükleme altında performans testleri gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek, kararlı ve uzun süreli performansın başarılabilmesi farklı besleme modelleri geliştirilmiştir. Bu modeller "Doğrudan Oksidan Beslemesi" ve "Kontrollü Oksidan Beslemesi" olarak aşağıda detaylı olarak verilmiştir.



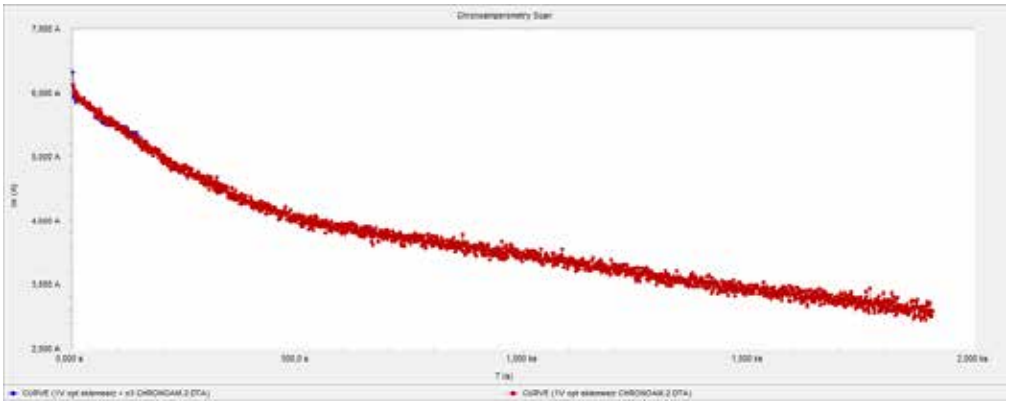

**Şekil 6** DBPYH'ne ait performans eğrileri

### Doğrudan Oksidan Besleme Modeli

Bu klasik ve yaygın olarak kullanılan besleme şeklidir. Bu modelde iki pompa ile tek bir yakıt ve oksidan deposundan hücreye sıvı beslemeleri gerçekleştirilir (Şekil 7). Sistemde 1L oksidan kullanılarak, bu modelde alınan performans eğrisi Şekil 8'de verilmiştir. 20 dakika boyunca kaydedilen akım-zaman eğrinin sürekli düştüğü görülmektedir. Başlangıçta 6W olan hücre performansı, 20 dakika sonra 2.5 W'a düşmektedir.




**Şekil 7** Doğrudan oksidan besleme modelinin gösterilişi

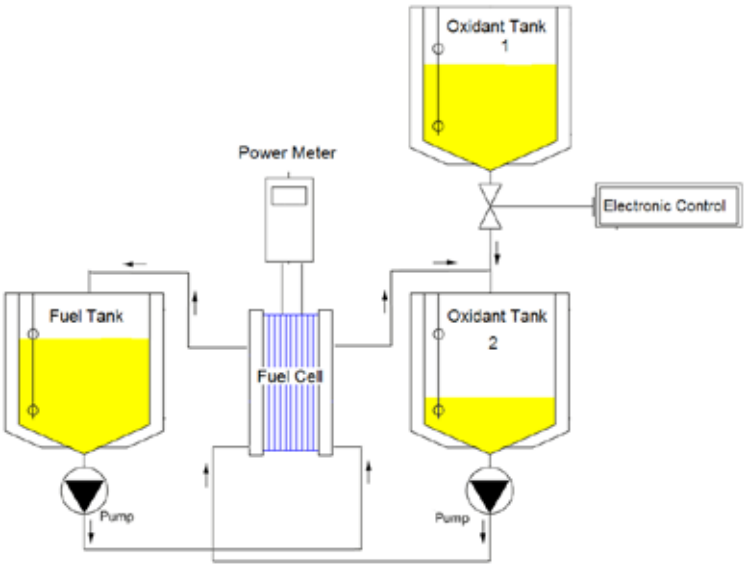


**Şekil 8** Tek bir depodan besleme modelinde DBPYH performansındaki sürekli düşüş

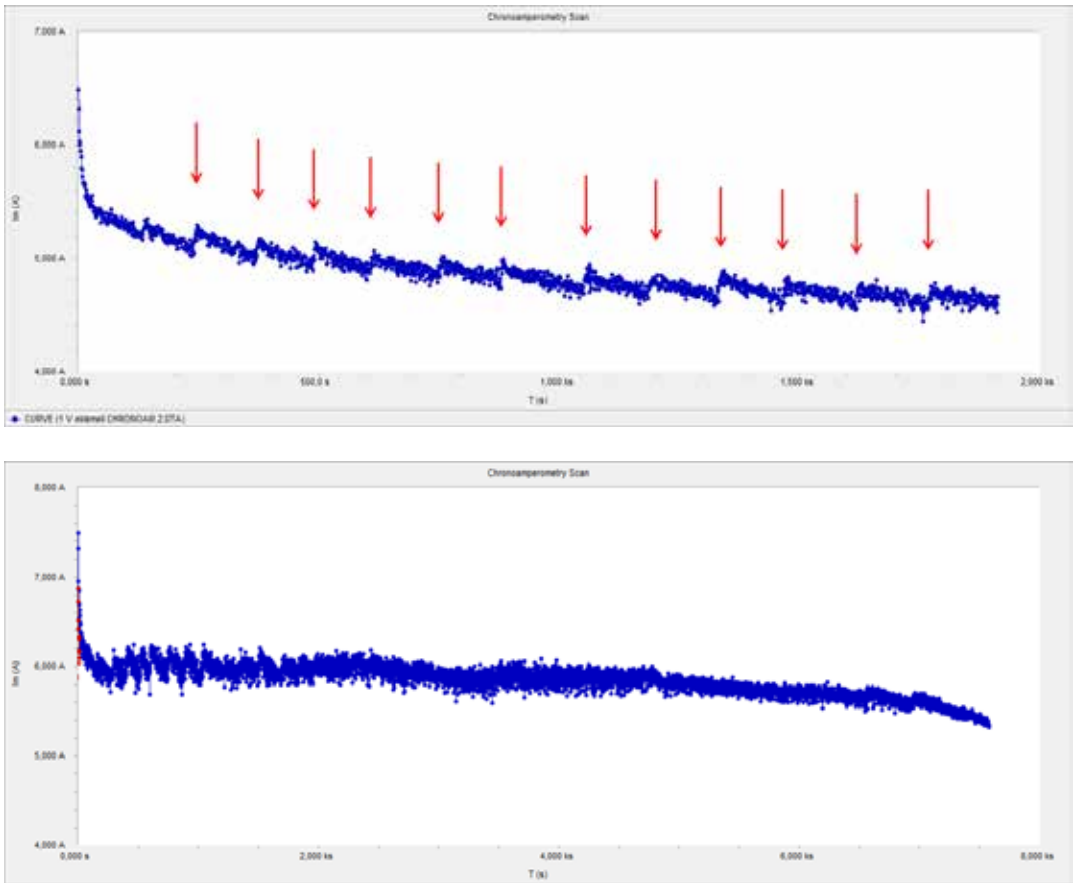
**Kontrollü Oksidan Besleme Modeli**

Yakıt hücrelerinde kararlı güç çıktısı elde edilmesi ve yüksek verimlilikte performans sağlanması oldukça önemlidir. Bu amaçla sistemin elektronik kontrollü olarak çalıştırılması amaçlanmıştır. DBPYH'lerinde oksidanın yakıt hücresi performansı üzerindeki etkisi anottan daha fazladır. Çalışmalar sonucunda, peroksitin oksijen gazına dönüşmesi ve sıcaklık artışına neden olmasından dolayı katot kontrolünün önemli olduğu gözlenmiştir. Bu amaçla klasik modelden farklı bir "Kontrollü Oksidan Besleme Modeli" geliştirilmiştir. Bu model Şekil 9'da şematize edilmiştir.

Tanımlanan sistem kullanılarak alınan performans eğrileri Şekil 10'de verilmiştir. Sistemde toplam 1 L oksidan kullanılmıştır. Sisteme 4 dakikada bir 20 ml oksidan ilavesiyle alınan performans eğrisi Şekil 10.a'da görülmektedir. Şekil 10.b'de ise 4 dakikada bir 20-30 ve 40 ml lik artan oksidan ilaveleriyle 127 dakika (2.1 saat) boyunca alınan performans eğrileri görülmektedir. Bu besleme şekli ile yaklaşık 6W'lık kararlı güç çıktısı elde edilebildiği görülmektedir. Şekil 8 ile karşılaştırılırsa, 1 L oksidan ile 20 dakikada 6 W'dan 2.5 W'a düşen güç yoğunluğuna karşı, 2 saat boyunca kararlı güç veren bir sistem geliştirilmiştir. Hücre verimin oksidanın elektronik kontrolü ile ciddi bir şekilde yükseldiği görülmektedir.




**Şekil 9** Kontrollü Oksidan Besleme Modelinin şematik görünüşü



**Şekil 8** DBPYH'nin 1 V yükleme altında, ikici bir depo kullanılarak yapılan kontrollü besleme modeli ile alınan performans eğrileri a) 20 dakika süre ile alınan ve b) 126 dakika (2.1 saat) boyunca alınan

## DEĞERLENDİRME

DBPYH'lerinde kararlı ve yüksek verimli performans elde edilmesi için sistem kontrolü oldukça önemlidir. DBPYH'lerinin katot sınırlamalı yakıt hücresi tipleri olduğu düşünüldüğünde özellikle katotta oksidan beslemesinin kontrolü hücre performansı açısından önemlidir. Bu çalışmada DBPYH'leri için malzeme geliştirme kadar kontrol sistemlerinin geliştirilmesinin de önemli olduğu gösterilmiştir.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma Tübitak tarafından 113M097 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Çalışmalar Türkiye Sanayi ve Ticaret bakanlığı Teknogiriş Sermayesi Desteği (635.TGSD.2010) ile kurulan NEVSAN ENERJİ LABORATUVARLARINDA gerçekleştirilmiştir. Tübitak'a ve Sanayi ve Ticaret Bakanlığı'na verdikleri destekten dolayı teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR**

[1] J. Ma, N.A. Choudhury, Y. Sahai, A comprehensive review of direct borohdyride fuel cells, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010, 14: 183-99.

[2] W. Qian, D. P. Wilkinson, J. Shen, H. Wang, J. Zhang, Architecture for portable direct liquid fuel cells, J. Power Sources 2006, 154: 202-213.

[3] H. Cheng, K. Scott, Influence of operation conditions on direct borohdyride fuel cell performance, J. Power Sources 2006; 160: 407-12.

[4] C. Kim, K.J. Kim, M.Y. Ha, Investigation of the characteristics of a stacked direct borohdyride fuel cell for portable applications, J. Power Sources 2008; 180: 114-121.

[5] B.H. Liu, Z.P Li, J.K. Zhu, S. Suda, Influence of hydrogen evolution on the cell and the stack performances of the direct borohdyride fuel cell, J. Power Sources 2008; 183:151-6.

[6] N. Luo, G.H. Miley, J. Mather, R. Burton, G. Hawkins, E. Byrd, F. Holcomb, J. Rusek, Engineering of the bipolar stack of a direct $NaBH_4$ fuel cell, J. Power Sources 2008; 185: 356-362.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# GÜNEŞ IŞINIMININ FOTOELEKTROKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİMİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

*Yusuf Bicer*, Ibrahim Dincer*
*Faculty of Engineering and Applied Science, University of Ontario Institute of Technology*
*2000 Simcoe Street North, Oshawa, Ontario L1H 7K4, Canada*
*Email: yusuf.bicer@uoit.ca , ibrahim.dincer@uoit.ca*

**ÖZET**: Bu çalışmada, değişen güneş ışınımı yoğunluğunun fotovoltaik (PV) güneş modülü verimine ve foto kimyasal hidrojen üretiminin performansına etkisinin araştırılması için bir deneysel düzenek tasarlanmış ve kurulmuştur. Güneş ısınları fresnel merceği kullanılarak yoğunlaştırılmıştır. Dielektrik ayna kullanılarak güneş ısınları yüksek ve düşük enerji spektrumu olarak ayrıştırılmış, düşük dalga boylu ışınlar fotoelektrokimyasal reaktörde ve yüksek dalga boylu ışınlar da PV modül aracılığıyla elektrik üretiminde kullanılmıştır. Deneysel düzenekte, spektrometre, ışınım ölçer, sıcaklık sensörleri, multimetreler kullanılmıştır. Her bir bileşene gelen güneş ışınımı miktarları ölçülmüş ve verimler karşılaştırılmıştır. Güneş ışınlarının ayrıştırılarak daha verimli bir şekilde kullanılması önemli bir uygulama olarak öne çıkmaktadır.

**Anahtar Kelimler:** Güneş enerjisi, Fotovoltaik, Yoğunlaştırılmış, Spektrum, Hidrojen üretimi, Verim

## 1. GİRİŞ

Güneş enerjisi tabanlı sistemler aracılığıyla hidrojen üretimi son zamanlarda yoğun şekilde araştırılmıştır. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretim yöntemi bunların arasında en cazip seçeneklerden biridir [1]. Güneş enerjisinden hidrojen üretim sistemlerinin performansı, katalizörlerin bant aralığı enerjisi, güneş radyasyonu ve foto katalizörlerin ve elektrotların seçimi, güneş spektrumu gibi birçok parametre tarafından etkilenir [2]. Dinçer ve Zamfirescu'ya göre [3], sistemi basit bir şekilde tutarken, büyük ölçekli güneş hidrojen üretiminin sağlanması için belirleyici faktör; anahtar teknolojiler ve çoklu ürün üretiminin bütünleşmesiyle mümkün olduğu görülmektedir.

Nann ve Emery [4] amorf silikon hücreleri verimliliklerinin, spektral etkiler nedeniyle sadece kış ve yaz aylar arasında yaklaşık %10 değişebilir olduğunu deneysel bir çalışmada gösterdi. PV performansı, sahada güneş spektrumuna bağımlı olduğu için, PV yapısının doğal güneş ışığını en etkili şekilde elde etmek üzere tasarlanmış olması gerekir. Minemoto ve diğ. [5] Japonya'da Shiga-vilayetinde kurulu fotovoltaik (PV) modüllerin performansına spektral ışınım dağılımlarının etkilerini inceledi. Yıllık toplam spektrumların %95 den fazlasının 1.5 A.M (Hava kütlesi) standart güneş spektrumu ile karşılaştırıldığında mavi zengin olduğunu gösterdiler. Tseng ve dig. [6] bir fotoelektrokimyasal hidrojen üretim reaktörünün ısı transferi ile ilgili çalışma yaptılar. Foto elektrot enerji bant aralığına bağlı olarak kısa ve uzun dalga boyu parçaları gibi güneş ışığı bölme yöntemi kullandılar. Alt spektrumu elektron ve delik çiftlerinin üretilmesi için ve daha yüksek spektrumu reaktörü ısıtma amaçlı kullandılar. Sonuçlar, reaktörü ısıtmak için yüksek dalga boyu enerjisi kullanılarak hidrojen üretimi verimliliğinin güneş enerjisiyle artırabilir olduğunu gösterdi. Gibson ve diğ. [7] proton değişim membranlı (PEM) elektrolitik çalışma geriliminin, Fotovoltaik gerilim ve maksimum güç çıkışı eşleştirerek PV-elektroliz sisteminin etkinliğini ve optimizasyonu çalıştı. Optimizasyon süreci yakıt hücreli aracı kullanmak için yeterli hidrojeni kaynağı olabilecek bir güneş enerjisi PV-PEM elektroliz yönteminin verimini %12 olacak şekilde artırdı. Jacobsson ve diğ. [8] teorik olarak PV-elektrolitikten başlayıp fotokimyasal hücrelerine kadar, ara cihazların bir dizi tasarlayarak analizlerini yaptı. Analizler güneşten hidrojen üretimi işleminin arkasındaki fizik gözden geçirilerek gerçekleştirildi.

Bu çalışmada, PV hücre verimliliği ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sisteminin performansına, değişen güneş ışığı şiddeti etkisinin araştırılması deneysel olarak incelenmiştir. Deney düzeneği, güneş ışığı yoğunlaştırıcı kullanılarak yoğunlaştırılmış ve güneş ışığından elektrik üretimi için yüksek dalga boylu spektrum ayrıştırılmış ve hidrojen üretimi için fotoelektrokimyasal reaktörde kullanılmak üzere düşük dalga boylu spektrum kullanılmıştır. Her ışık dönüştürme işlemi için verimlilik ayrıca değerlendirilmiş ve sonuçlar yoğunlaştırılmış ve normal ışık koşulları altında karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

## 2. DENEY DÜZENEĞİ

Fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sistemi sisteminde, bir fotoelektrokimyasal reaktör, ışık kaynağı, güç kaynağı ve optik araçlar bulunmaktadır. Güneş spektrumları analiz edebilmek için, spektral radyasyon dağılımı 350-1000 nm dalga boyu aralığında olan Ocean Optics Red Tide USB 650 spektrometre tarafından kaydedildi. SpectraSuite spektrometre işletim yazılımı kullanılmıştır. Bir 400 um'lik çapa sahip UV-VIS tipi fiber kablo ışığın yoğunluğunu ölçmek için spektrometreye bağlanır. PV yüzey sıcaklığı yüzey sıcaklık

sensörü (Vernier STS-BTA) ve ortam sıcaklığı prob sıcaklık sensörü (Vernier-TEMP GO) ile ölçülür. Ölçülen veriler bir data logger birimi (Vernier LabQuest) aracılığıyla bilgisayara aktarılır. Anlık güneş radyasyonunu ölçmek için bir ışınım ölçer (Vernier PYR-BTA) kullanıldı. Yüzey sıcaklık sensörü düşük termal kütle veya esneklik gerekli olduğu koşullarda kullanılmak üzere amaçlanmıştır. Bir güneş fotovoltaik (PV) modülü, hem hidrojen-üreten fotoelektrokimyasal reaktör için gerekli gücü sağlamak hem de gelecekte sisteme eklenebilecek herhangi yardımcı bileşenlerin enerjisinin temin edilmesi için kullanılmıştır. Bu PV modülü karakterize etmek için voltaj-akım ve güç arasındaki ilişkinin bir grafiği oluşturulmuştur. PV modül açık devre gerilimi ve kısa devre akımları farklı koşullarda karşılaştırılır ve ek parametreleri hesaplamak için kullanılır. Tablo 1'de görüldüğü gibi kullanılan PV modül 0.33 A kısa devre akımı ve 22.4 V açık devre gerilimine sahip 6 W SunWize SC6-12V modelidir.

**Tablo 1** SunWize PV modül özellikleri.

| **Parametre** | **Değer** |
|---|---|
| Toplam yüzey alanı ($m^2$) | 0.04085 |
| Sıcaklık aralığı (°C) | -20 - 90 |
| $V_{oc}$ (V) | 22.4 |
| $I_{sc}$ (A) | 0.33 |
| $V_m$ (V) | 18.7 |
| $I_m$ (A) | 0.3 |
| Güç (STC) (W) | 6 |
| FF (%) | 0.759 |

Fresnel mercekler yoğunlaşma için kullanılmaktadır. Ayrıca, arka projeksiyon monitör ekran sisteminin bir parçası olarak kullanılmaktadır. Fresnel mercekten sonra spektrum, dielektrik (soğuk) ayna kullanılarak ayrılmıştır. Yüksek enerji tayfı fotoelektrokimyasal reaktör için kullanılır ve daha düşük enerji spektrumu PV için kullanılır. Fresnel mercekten önce adım 1: normal ışınım; adım 2: fresnel mercekten sonra dielektrik ayna yüzeyi, adım 3: reaktör yüzeyi ve adim 4: PV modül yüzeyi olarak isimlendirilir. Deneysel diyagram Şekil 1'de gösterilmiştir.



**Sekil 1** Fresnel mercek, PV modül ve fotoelektrokimyasal reaktör.

### 3. MATERYAL VE METOD

Hesaplamalar analiz amaçlı Engineering Equation Solver (EES) isimli yazılım ile yapılır. Bir güneş modülün verimini değerlendirmek için bir yöntem, güç giriş ve çıkış karşılaştırmaktır. PV verimi maksimum güç çıkışının gelen güneş enerjisine oranıdır:

$$\eta_{PV} = \frac{I_{MP}V_{MP}}{E_{PV}} \quad (1)$$

Bu denklemde $V_{MP}$ ve $I_{MP}$ sırasıyla maksimum güç noktasındaki gerilimi ve akımdır.
Konsantre güneş ışığı altında modülün verimliliği de gelen enerji ile güç girişini değiştirerek bulunabilir:

$$\eta_{CPV} = \frac{I_{MP}V_{MP}}{E_4} \quad (2)$$

Modül için doluluk faktörü önemli bir özellikdir ve $V_{OC}$ $I_{SC}$ gucu ile maksimum güç çıkış oranı olarak tanımlanır:

$$FF = \frac{V_{MP}I_{MP}}{V_{OC}I_{SC}} \quad (3)$$

Aşağıdaki formülü kullanarak, her dalga boyu için fotonların ışınım bulunur:

$$I = \int I_\lambda d\lambda \quad (4)$$

Bu değer sistemin her noktada aldığı fotonlara göre W / m2 açısından tam ışınımı sağlar.

Alan ve ışınım değerlerine göre toplam enerji aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$E = A \int I_\lambda d\lambda \quad (5)$$

Aşağıdaki gibi gelen enerji miktarı 400-1100 nm dalga boyu aralığı için yazılmıştır:

$$E_{in} = I_n A = A_{lens} \int_{400}^{1100} I_{\lambda,1}\, d\lambda \quad (6)$$

Normal ışınım altında PV modül verimi aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır:

$$\eta_{PV} = \frac{I_{m,1} V_{m,1}}{E_{\text{in}}} \quad (7)$$

Bunun yanında, yoğunlaştırılmış ışık altında PV modül verimi tanımı aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

$$\eta_{CPV} = \frac{I_{m,4} V_{m,4}}{E_4} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{E_4} \quad (8)$$

Reaktöre gelen enerji ile PV'den gelen enerjinin toplamı, reaktör giriş enerjisidir. Bu yüzden fotoelektrokimyasal sistemin verimi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\eta_{PEC} = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}{E_3 + \dot{W}_{max}} \quad (9)$$

Burada $\dot{W}_{max} = FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}$ PV modülün maksimum güç çıkısıdır.
Konsantre ışık altında fotoğraf elektrokimyasal hidrojen üretim sisteminin genel enerji verimliliği soyle yazılabilir:

$$\eta_{en,overall} = \frac{\dot{N}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}{I_{total} \cdot A_{lens}} \quad (10)$$

burada
$\dot{N}_{H_2}$ Hidrojen üretim oranı mol/s, $HHV_{H_2}$ is hidrojenin yüksek kalorifik değeri kJ/kmol, $I_{total}$ toplam ışınım W/m$^2$, $A_{lens}$ fresnel mercek alani $0.815\ m\ x\ 1.075\ m$.

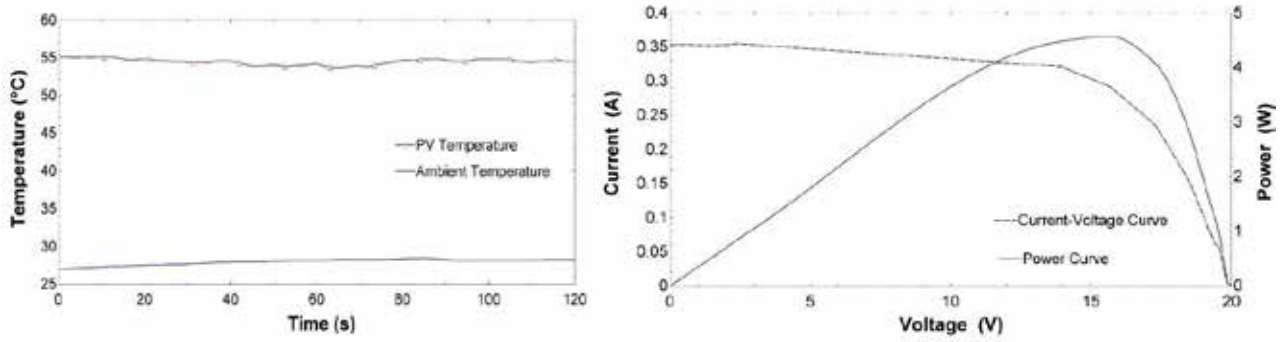
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Deneyler 22 Haziran 2015 tarihinde 12:00 ile 15:15 saatleri arasında UOIT Clean Energy Research Laboratory'de rüzgar hızı: 9 km / saat hız ve acık hava koşullarında gerçekleştirilmiştir. Voltaj ve akım ölçümleri, iki dijital multimetre kullanılarak elde edilmiştir. Reosta uygun aralıklarla değiştirilerek alınan okumalar elde edilmiştir. Yüksek enerji tayfı fotoelektrokimyasal reaktöre iletilir ve daha düşük enerji spektrumu PV modüle gönderilir. Sistemimizde bileşenlerin dalga boyu başına spektral radyasyonu tespit edilir. Böylece bileşenler tarafından alınan toplam ışınım hesaplanır. Elde edilen sonuçlar Tablo 2'de sunulmaktadır.

**Tablo 2** Her bir bilesene gelen isinim ve enerji miktarları.

| | **Normal ışınım (1)** | **Yoğunlaştırılmış ışınım (2)** | **Reaktör (3)** | **PV (4)** |
|---|---|---|---|---|
| **Işınım (W/m2)** | 676.6 | 9330 | 6113 | 1075 |
| **Alan (m$^2$)** | 0.8761 | 0.0266 | 0.02 | 0.04085 |
| **Enerji (W)** | 592.8 | 248.2 | 122.3 | 43.93 |

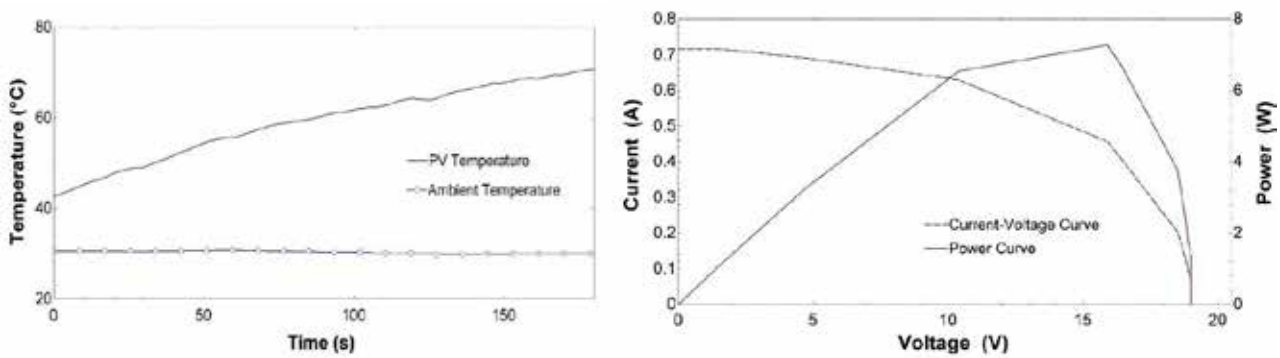
Hesaplamalar 400 ila 1000 nm spektrum aralığına dayalıdır, spektrumun bu kısmı tüm spektrum enerjisinin yaklaşık %75'ini temsil etmektedir. PV tarafından alınan enerji, dielektrik aynanın yalnızca 400 ila 700 nm dalga boyu yansıtması nedeniyle aslında daha fazladır ama reaktöre gelen enerjisi aynıdır.




**Şekil 2** (a) Normal ışınım altında ortam ve PV modül yüzey sıcaklığı ölçümü (b) Normal ışınım altında PV modül akım-gerilim karakteristiği.

Şekil 2 (a) normal ışınım altında PV karakterizasyonunun belirlenmesi esnasında ölçülen ortam ve modül sıcaklıklarını göstermektedir. Sıcaklıklar deney boyunca nerdeyse sabit kalmıştır. Ortalama PV sıcaklığı 54.5°

C ve ortalama ortam sıcaklığı 28.0°C ölçülmüştür. Şekil 2 (b)'de gösterildiği gibi, PV modülünün akım-voltaj değerleri ölçülür ve güç değerleri hesaplanır. Ölçülen modül sıcaklıkları ve ışınım altında, açık devre gerilimi yaklaşık 20 V ve kısa devre akımı 0.35 A olarak belirlenmiştir. Yoğunlaştırılmış ışınım altında Şekil 3 (a)'da gösterildiği gibi, modül sıcaklığı deney sonuna kadar sabit duruma ulaşmamıştır. Ortam sıcaklığı 30.4°C ve maksimum modül sıcaklığı 70.8°C olarak ölçülmüştür.




**Sekil 3** (a) Yoğunlaştırılmış ışınım altında ortam ve PV modül yüzey sıcaklığı ölçümü (b) Yoğunlaştırılmış ışınım altında PV modül akım-gerilim karakteristiği.

Yoğunlaştırılmış ışınımda, yüksek enerji spektrumu kullanılmamış olmasına rağmen PV modül güç çıkışı artış göstermiştir. Kısa devre akımı yaklaşık 0.7 A ve açık devre gerilimi yaklaşık 19 V olduğunu Şekil 3 (b)'de görülmektedir. Dielektrik ayna ile spektrumun bölme işlemi düşük maliyetle iyi sonuçlar elde etmeye yardımcı olmaktadır. Güneş ışınımı yoğunlaştırılarak her bileşenin daha yüksek enerji elde etmesi sağlanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Işığın paralel yapılarak hizalanması gibi gelecekte yapılabilecek bazı iyileştirmeler hala vardır. Başka bir seçenekte, daha yüksek verim elde etmek için reaktöre daha fazla ışık yansıtmak adına daha fazla sayıda dielektrik aynalar kullanmaktır.

**Tablo 3** PV modülün normal ışınım altında ölçülen değerleri ve hesaplanan verimi.

| | |
|---|---|
| Işınım (W/m$^2$) | 916 |
| Maksimum güç çıkısı (W) | 4.56 |
| Açık devre gerilimi (V) | 19.84 |
| Kısa devre akımı (A) | 0.353 |
| Doluluk oranı (%) | 0.652 |
| Enerji girişi (W) | 37.42 |
| Verim (%) | 12.2 |

Yoğunlaştırılmış ışınım ölçümlerinde, tüm sisteme enerji girişi (E1), lens alanı ($A_{lens}$ = 0,8761 m$^2$) ile çarpılarak toplam ışınım bulunur. Konsantre güneş ışığı altında PV verimini hesaplamak için, PV yüzeyine gelen enerji (E4) miktarı hesaplanmıştır.

**Tablo 4** PV modülün yoğunlaştırılmış ışınım altında ölçülen değerleri ve hesaplanan verimi.

| | |
|---|---|
| Işınım (W/m2) | 865 |
| Maksimum güç çıkısı (W) | 7.27 |
| Açık devre gerilimi (V) | 19 |
| Kısa devre akımı (A) | 0.716 |
| Doluluk oranı (%) | 0.534 |
| Enerji girişi (W) | 56.16 |
| Verim (%) | 12.9 |

Sonuçların gösterdiği gibi, PV modülünün maksimum güç çıkışı, yoğunlaştırılmış güneş ışığı altında 7.27 W normal isinim altında 4.56 W olarak tespit edilmiştir. Yoğunlaştırılmış güneş ışınımı ölçümlerinde normal güneş ışınım değeri 865 W / m$^2$, normal ölçümlerde ise, ışınım değeri 916 W / m$^2$ olarak ışınım ölçer ile ölçülmüştür. Maksimum güç için daha yüksek değerlerin, güneş ışınımının doruk yaptığı zamanlarında ulaşılabileceği tahmin edilmektedir. Güç çıkışındaki bu artışın nedeni temel olarak akımın iki katı artmasıdır. Maksimum güç çıkışındaki voltaj yaklaşık olarak sabit kalmıştır. PV modülün enerji verimliliği de yoğunlaştırılmış güneş ışınımı altında %12,2'den % 12,9'ye yükselmiştir.

## 5. SONUÇLAR

Işığı yoğunlaştırarak deney düzeneğindeki her bir bileşende daha yüksek enerji elde edilmesinde başarılı olunmuştur. Buna ek olarak, sadece bir adet dielektrik ayna ile spektrumun bölünmesi, düşük maliyetle daha yüksek verim getirmektedir. PV modül güç çıkışının iki kat daha yüksek düzeylere ulaştığı ve sıcaklığın etkisinin daha da önem kazandığı görülmüştür. PV modülün karakterizasyonu sonucunda normal koşullara göre, yoğunlaştırılmış güneş ışığında iki kat güç artışı ve verimlilikte %0.7 artış görülmüştür. Ayrıca ilave iyileştirmeler olarak modülün ısısının azaltılması ve daha yüksek ışınım değerleri altında ek testler yapılarak sıcaklık ve hidrojen üretim miktarı üzerine etkisine bakılması mümkündür.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar, Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada tarafından sağlanan desteğe teşekkür ederler.

## SEMBOLLER

| | |
|---|---|
| c | Işık hızı (3 × 108 m/s) |
| e | Elektron yükü (1.60217657 × 1019 C) |
| $\dot{E}$ | Enerji oranı (W) |
| $h$ | Planck sabiti (6.62606957 × 10-34 $m^2$kg/s) |
| I | Güneş ışınımı (W/$m^2$) |
| k | Boltzmann sabiti (1.3806488 × 1023 J/K) |
| $N$ | Sayi |
| $\dot{N}$ | Mol oranı |
| R | Reflektans |
| Rs | PV hücre iç direnci |
| $\mathcal{T}$ | Transmitans |
| T | Sıcaklık (°C veya K) |
| η | Verim |
| λ | Dalga boyu (nm) |
| CPV | Yoğunlaştırılmış PV |
| NOCT | Nominal işletme sıcaklığı |
| PEC | Fotoelektrokimyasal |
| PV | Fotovoltaik |
| HHV | Yüksek kalorifik değer |
| c | Hücre |
| in | Giriş |
| mp | Maksimum nokta |
| max | Maksimum |
| min | Minimum |
| oc | Açık devre |
| ov | Tüm sistem |
| rad | Radyasyon |
| sc | Kısa devre |
| sh | Şönt |

## KAYNAKLAR

[1] Dincer I, Zamfirescu C. Sustainable energy systems and applications: Springer Science & Business Media; 2011.
[2] Getoff N. Photoelectrochemical and photocatalytic methods of hydrogen production: A short review. International Journal of Hydrogen Energy. 1990;15(6):407-17.
[3] Dincer I, Zamfirescu C. Renewable-energy-based multigeneration systems. International Journal of Energy Research. 2012;36(15):1403-15.
[4] Nann S, Emery K. Spectral effects on PV-device rating. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1992;27(3):189-216.
[5] Minemoto T, Toda M, Nagae S, Gotoh M, Nakajima A, Yamamoto K, et al. Effect of spectral irradiance distribution on the outdoor performance of amorphous Si/thin-film crystalline Si stacked photovoltaic modules. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2007;91(2–3):120-2.
[6] Tseng C-L, Tseng C-J, Chen J-C. Thermodynamic analysis of a photoelectrochemical hydrogen production system. International Journal of Hydrogen Energy. 2010;35(7):2781-5.
[7] Gibson TL, Kelly NA. Optimization of solar powered hydrogen production using photovoltaic electrolysis devices. International Journal of Hydrogen Energy. 2008;33(21):5931-40.

[8] Jacobsson TJ, Fjallstrom V, Edoff M, Edvinsson T. Sustainable solar hydrogen production: from photoelectrochemical cells to PV-electrolyzers and back again. Energy & Environmental Science. 2014;7(7):2056-70.

# BİYOLOJİK HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN BORUSAL FOTOBİYOREAKTÖR TASARIMI VE ANALİZİ

*Emine Kayahan[1,*], İnci Eroğlu[1], Harun Koku[1]*
[1] Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara
*ekayahan@metu.edu.tr

**ÖZET**: Fotofermentasyon, biyokütle temelli yenilenebilir hidrojen üretim yöntemlerinden biridir. Bu araştırmada, mor kükürtsüz bakterilerle şeker pancarı melasından fotofermentasyon ile hidrojen üretimi için açık havada çalışacak bir dikey borusal cam fotobiyoreaktör tasarlanmıştır. Ekonomik bir süreç için fotobiyoreaktör tasarımı son derece önemlidir. İdeal bir fotobiyoreaktörde, akışın ve ışığın kollara dağılımı homojen olmalıdır. Ayrıca reaktörde düşük basınç farkı, düşük gaz geçirgenliği ve etkili bir gaz- sıvı ayırımı sağlanmalıdır. Bu kriterleri sağlamak amacı ile 3 cm çapında 4 tüpten ve 2 tane dikey manifolddan oluşan bir reaktör tasarlanmıştır. Reaktörün akış profili COMSOL Multiphysics 4.4 kullanılarak çözülmüştür. Tüp boyutunun, tüplerin arasındaki boşluğun ve akış hızının, akış dağılımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Tüp boyutu 1,4, 2,0 ve 3,8 m olarak seçilmiş, tüplerin arasındaki boşluk ise merkezden merkeze 8,0 , 10,5 ve 13,0 cm olarak değiştirilmiştir. Akış hızı 25 L/sa'ten başlanarak, 25 L/sa aralıklarla 250 L/sa'e kadar arttırılmıştır. Tasarım sonucunda en iyi akış dağılımını sağlayan reaktör ölçüleri seçilmiş ve bu ölçülerde bir cam borusal bir reaktör kurulmuştur. Bu dikey borusal cam reaktör, literatürdeki yatay borusal reaktörlere göre daha az bir zemin alanı kaplamakta ve daha uzun bir ömre sahip olacağı öngörülmektedir. Reaktör açık hava koşullarında Temmuz 2015'te Ankara'da *Rhodobacter capsulatus hup-* ile melas kullanılarak çalıştırılmıştır. Bu çalışma ile açık havada ilk kez melastan fotofermentasyon ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiş ve en yüksek hidrojen üretim hızı 0.311 mol/($m^3$.sa) olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler**: Fotofermentasyon, Manifold modeli, Fotobioyoreaktör tasarımı, Biyolojik hidrojen üretimi, Rhodobacter capsulatus.

## GİRİŞ

Dünyanın enerji ihtiyacı, artan nüfus ve endüstriyelleşme sebebi ile her geçen gün artmaktadır. Artan enerji ihtiyacını sürdürülebilir bir şekilde karşılayabilmek için alternatif enerji yöntemleri araştırılmaktadır. Hidrojen, karbonsuz yanma gazları ve yüksek enerji içeriği ile geleceğin yakıtlarından biri olarak görülmektedir [1]. Fotofermentasyon, yenilenebilir hidrojen üretim yöntemlerinden bir tanesidir ve kuramsal olarak substratlardan yüksek verim potansiyeline sahiptir. Fotofermentatif bakterilerin organik atıkları da içeren geniş bir substrat yelpazesinde çalışabilmeleri ve güneş spektrumunun geniş bir aralığını (300 – 1000 nm) kullanabilmeleri bu üretim yönteminin diğer avantajları arasında gösterilebilir [2,3].

Fotofermentasyonda genellikle mor kükürtsüz bakteriler kullanılır. Literatürde, fotofermentasyon için çok çeşitli substratlar kullanıldığı görülebilir. Ancak, fotofermentasyonun ekonomik açıdan uygulanabilir hale gelmesi için ucuz substratlar veya organik atıklar kullanılmalıdır [4]. Atık veya atık su kullanılarak yapılan çalışmalarda, karanlık fermentasyonu takip eden fotofermentasyon uygulamaları sıkça görülmektedir [5,6,7]. Bu çalışmalarda, sükroz ya da glikoz gibi büyük organik molekülleri içeren atıklar karanlık fermentasyon ile asetat, laktat gibi daha küçük organik bileşiklere dönüştükten sonra fotofermentasyonda kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar ile, sükroz gibi görece daha büyük moleküllerin verimli bir biçimde fotofermentasyon ile hidrojene dönüştürülebileceğini kanıtlamıştır. Bir çalışmada, fotofermentasyon ile hidrojen üretim hızı melas kullanılarak 1.59 mol $H_2$/($m^3$.h) olarak bulunmuştur [8]. Başka bir çalışmada, *Rhodobacter capsulatus YO$_3$* ($hup^-$) ile en yüksek hidrojen üretim hızı melas kullanılarak 0.41 mol $H_2$/($m^3$.h) olarak bulunmuştur [9]. Bu çalışmada ise melas ile *R. capsulatus YO$_3$* ($hup^-$) suşu kullanılmıştır.

Fotofermentasyonun ekonomik açıdan uygun hale gelmesi için substrat seçimi kadar, fotobiyoreaktörlerin pilot boyutta açık hava koşullarında ve doğal güneş ışığı altında çalıştırılması da önem taşımaktadır. Ancak, açık hava koşullarında yapılan çalışmalarda, değişken hava sıcaklığı ve ışık yoğunluğu gibi kontrol edilemeyen etkenler işletim sürecinin tasarlanması ve uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Açık hava deneylerinde, laboratuvarda kontrollü ortamda gerçekleştirilen deneylere yakın bir hidrojen üretim hızı elde edebilmek için iyi bir fotobiyoreaktör tasarımı gerekmektedir. İyi bir reaktör tasarımında, ışık ve akış dağılımı düzgün olmalı ve reaktör kolayca soğutulabilmelidir. Reaktör malzemesi açık hava koşullarına dayanıklı olmalı, hava ve hidrojen geçirgenliği düşük malzemeler kullanılmalıdır.

Literatürdeki biyolojik hidrojen üretimi için kullanılan pilot boyuttaki reaktörler panel ve borusal olarak iki sınıfa ayrılabilir. Panel tipi reaktörlerde karışımı sağlamak mekanik nedenlerden ötürü zordur [7]. Borusal tipteki reaktörlerde karışım, reaktörün içindeki sıvının bir pompa yardımı ile kapalı devre dolaşımı sağlanarak kolayca yapılabilmektedir [6]. Bu çalışmada borusal tipte reaktör seçilmiştir.

Fotobiyoreaktörün hidrojen ve hava geçirgenliği düşük olmalıdır. Daha önceki çalışmalarda panel reaktörler için pleksiglas [7], borusal reaktörler için ise düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) [10] kullanılmıştır. Camın hidrojen geçirgenliği bu iki malzemeye kıyasla çok daha düşüktür [11]. Dolayısıyla bu çalışmada reaktör malzemesi olarak cam seçilmiştir.

Reaktörün içindeki ışık dağılımı pilot boyuttaki reaktörler için ciddi bir önem taşımaktadır. Reaktörün çapı arttıkça sıvı kültüre nüfuz edebilen ışık yoğunluğu ciddi ölçüde azalmaktadır. Reaktörün içinde ışık almayan noktalarda bakterinin metabolizmasının karanlık fermentasyona kayma ihtimali vardır ve genel olarak derinlik arttıkça hidrojen üretiminin azaldığı saptanmıştır [12]. Örnek bir çalışmada, 0.5 cm kalınlığındaki şişeler arka arkaya dizilerek ışık geçirgenliğine bağlı olarak hidrojen üretiminin değişimi incelenmiştir. Hidrojen üretimi çoğunlukla derinliği 1.5 cm'den çok olmayan şişelerde gözlemlenmiştir [13].

Reaktör tasarımına etki eden bir diğer parametre ise akış dağılımıdır. Reaktörü karıştırmak, ısı ve kütle transferini kolaylaştırır, ayrıca gazın toplanmasına da yardımcı olur. Öte yandan, hidrojen üretimi için ideal bir karışma hızı olduğu, dahası belli bir karışma hızının üzerinde bakterilerin yüksek kayma gerilimi nedeni ile zarar gördüğü düşünülmektedir. Karışma hızının hidrojen üretimine etkisini inceleyen bir çalışmada, reaktörler 40, 80 ,120 ve 160 rpm hızlarında karıştırılmış ve en yüksek hidrojen üretimi 120 rpm'de 2.7 mol $H_2/(m^3.h)$ olarak bulunmuştur. Hiç karıştırma yapılmayan kontrol deneyinde ise hidrojen üretimi 1.86 mol $H_2/(m^3.h)$'dır [14]. Bu bulgulardan, karışımın hidrojen üzerine etkisinin yadsınamayacak ölçüde olduğu anlaşılmaktadır. Bu etkinin ölçülmesine yönelik bir çalışmada, borusal reaktörlerde dolaşım hızının hidrojen üretimine etkisi incelenmiş ve en yüksek hidrojen üretiminin, Reynolds sayısı 240 iken gerçekleştiği görülmüştür. Reynolds sayısı 2400'ün üzerine çıkarıldığında ise hidrojen üretiminin durduğu gözlemlenmiştir [15]. Ancak söz konusu çalışma akışın kollara dağılımının Reynolds sayısına göre değişebileceği manifold tipi bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, borusal fotobiyoreaktörlerde akışın kollara nasıl dağıldığını anlayabilmek için hidrodinamik bir modele ihtiyaç olduğu açıktır.

Şimdiki çalışmada, düzgün ışık ve akış dağılımı sağlayan uygun reaktör ölçülerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda melasın ışık geçirgenliğine bakılmış ve elde edilen bilgiler ışığında reaktörün çapına karar verilmiştir. Ayrıca, reaktörün hidrodinamik modeli çıkarılarak, en iyi akış dağılımını sağlayacak reaktör ölçüleri belirlenmiştir.

## IŞIK GEÇİRGENLİĞİ DENEYLERİ

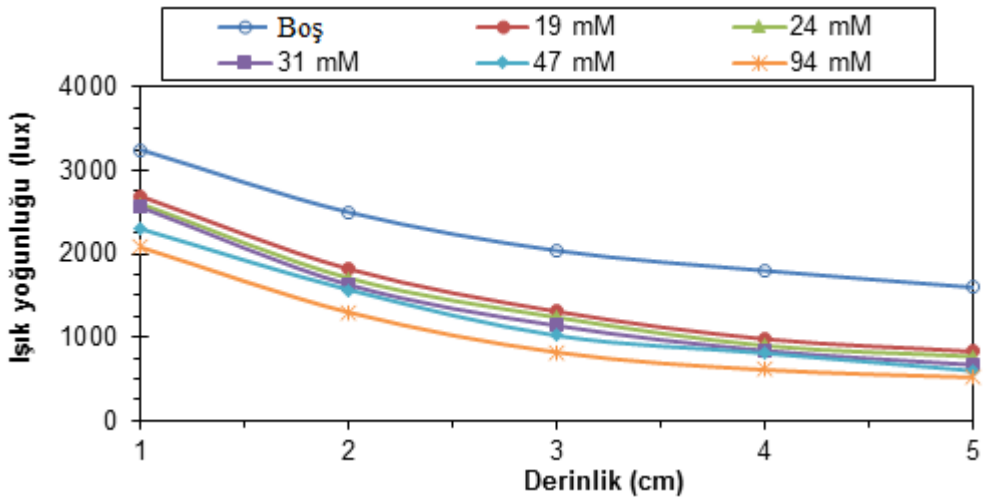
### Yöntem

Farklı çözelti derinliklerdeki ışık yoğunluğunu ölçmek amacı ile lüksmetre (Extech HD450) kullanılmıştır. Örnekler 1 cm kalınlığındaki küvetlere doldurulmuştur. İlk küvetin önündeki ışık yoğunluğu 4000 lükse ayarlanmıştır. Farklı çözelti derinliklerindeki ışık yoğunluğunu ölçmek amacı ile 1 cm kalınlığındaki küvetler arka arkaya dizilmiştir. Bu çalışma boş küvetlerle, 20X, 40X, 60X, 80X ve 100X gibi farklı seyretme oranlarındaki melas ile yapılmıştır. Bu seyretme oranlarına karşılık gelen sükroz derişimi sırasıyla 94, 47, 31, 24 ve 19 mM'dır.

Foton sayımı spektroradyometre (Spectrawiz EPP 2000) kullanılarak yapılmıştır ve veriler SpectraWiz adı verilen bir programla toplanmıştır. Foton sayımı deneyleri 19 mM sükroz içeren seyretişmiş melas çözeltisiyle ile 1 cm kalınlığındaki küvetler arka arkaya dizilerek faklı derinliklerde gerçekleştirilmiştir. Bu prosedür yukarıda bahsedilen seyreltme oranlarındaki melas ile tekrarlanmıştır. Deneyler karanlık bir odada gerçekleştirilmiştir.

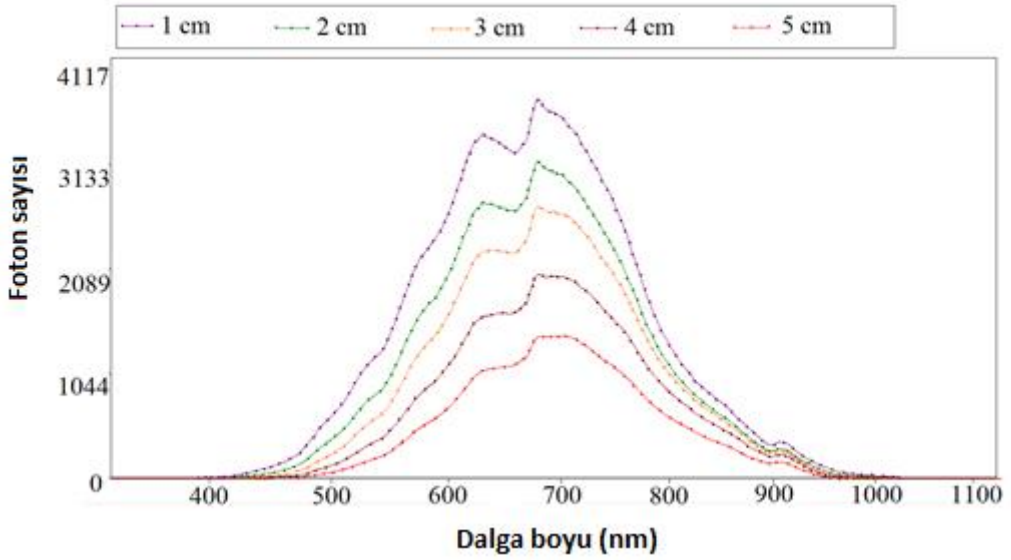
### Bulgular ve Tartışma

Farklı oranlarda seyretilmiş melasın görünür ışık geçirgenliği Şekil 1'de verilmiştir. 19 mM sükroz içeren melas ortamında, reaktör yüzeyine ulaşan ışık yoğunluğunun, 1.5 cm derinliğindeki sıvı ortamda yaklaşık %44'ü, 3 cm derinlikte ise % 67'si yitirilmektedir. Önceki bir çalışmada hidrojen üretimi 1.5 cm'den az derinliklerde görülmüştür [13]. Reaktörün kapladığı toprak alanını da olabildiğince az tutmak gerektiği de göz önüne alınarak reaktörün çapı 3 cm olarak belirlenmiştir.




**Şekil 1** Sıvı melas ortamının kalınlığına göre ışık yoğunluğunun değişimi. Melas çözeltisinin içerdiği sükroz derişimi şekil üzerinde gösterilmiştir.

Şekil 2'de ise 19 mM sükroz içeren melas için yapılan ve dalga boyuna karşı foton sayılarının ölçüldüğü deneyin sonuçları verilmiştir.




**Şekil 2** Sıvı melas ortamının kalınlığına göre ışık şiddetinin değişimi. Seyreltilmiş melas çözeltisindeki sükroz derişimi 19 mM'dır.

## REAKTÖRÜN HİDRODİNAMİK MODELİ

Reaktörün boru çapına 3 cm olarak karar verildikten sonra manifold tipi reaktörün hidrodinamik modeli çıkarılmıştır.

### Yöntem

Hidrodinamik model COMSOL 4.4'ün sıvı faz, katmanlı (laminer) akış modeli kullanılarak oluşturulmuştur. Model Navier-Stokes denklemleri üzerine kuruludur. Akış, Newtonian ve sıkıştırılamayan olarak tanımlanmış, sıcaklık 30ºC'de sabit olarak kabul edilmiştir. Bu varsayımlar ile sadeleştirilmiş süreklilik denklemi ve momentumun korunumu denklemi sırasıyla Eş. 1 ve 2'de gösterilmiştir. Denklemlerde vektörler koyu harflerle belirtilmektedir [16].

$$\rho\nabla.\mathbf{u} = 0 \qquad (1)$$

$$\rho(\mathbf{u}.\nabla)\mathbf{u} = \nabla.[-p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^{T})] + \mathbf{F} \qquad (2)$$

Burada, ρ yoğunluk (kg/m$^3$) , **u** akış hızı (m/s), p basınç (Pa), μ vizkozite (Pa.s) ve **F** hacme bağlı kuvvet vektörüdür. (N/m$^3$), [16].

Bu denklemleri çözmek için kullanılan sınır koşulları Eş. 3, 4 ve 5'te verilmiştir. Eş. 3'te gösterilen kaymama koşulu ile reaktörün duvarlarında hız sıfır olarak kabul edilmiştir. Eş. 4 ve 5 manifoldun girişindeki akışın katmanlı olarak belirlenmesini temsil etmektedir. Eş. 6 ile çıkıştaki gösterge basıncı sıfır olarak ayarlanmıştır.

$$\mathbf{u_{wall}} = 0 \tag{3}$$

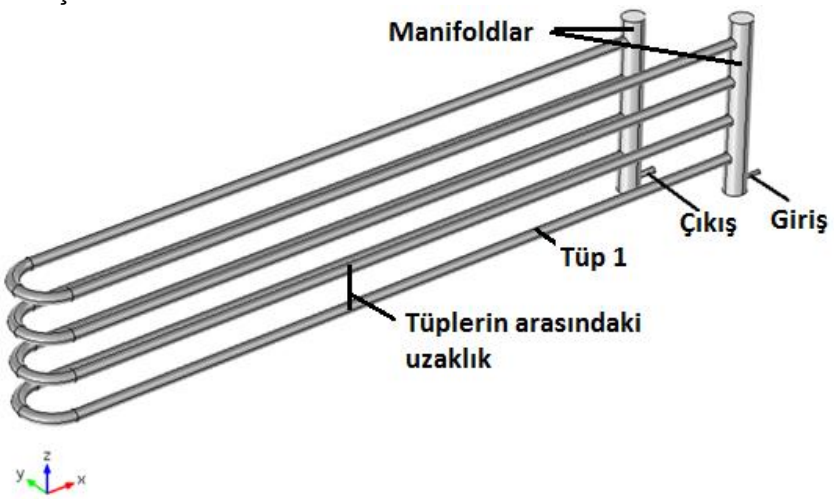
$$\mathbf{u}_{inlet} = 2 \cdot \mathbf{u}_{ave} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \tag{4}$$

$$\mathbf{u_{ave}} = -\,u_0\mathbf{n} \tag{5}$$

$$p_{out} = 0 \tag{6}$$

Burada, $\mathbf{u_{wall}}$ reaktörün duvarındaki akış hızı (m/s), $\mathbf{u_{inlet}}$ girişteki akış hızı (m/s), $\mathbf{u_{ave}}$ ortalama akış hızı (m/s), R tüpün yarıçapı, r merkezden olan uzaklık, $u_0$ girişteki akış hızının skaler büyüklüğü (m/s), **n** alandan dışarı doğru uzanan normal birim vektör ve $p_{out}$ göreli basınç (Pa) olarak tanımlanmıştır [16].

Bu modelde tekrarlamalı çözüm yöntemi kullanılmış, tolerans faktörü 0,001'e ayarlanmıştır. Bu, yinelemeler arasındaki fark 0,1% olduğunda programın bir sonuç verdiği anlamına gelmektedir. Model COMSOL 4.4 programıyla hesaplanmıştır. Comsol'da çözdürülen geometri Şekil 3'te verilmiştir. Modelde akış hızı, tüplerin arasındaki merkezden merkeze olan uzaklık ve tüp uzunluğu olmak üzere, 3 farklı parametre için elde edilmiştir.




**Şekil 3:** Fotobiyoreaktör geometrisinin ana hatları

**Bulgular ve Tartışmalar**

Modelin ilk kısmında 3 farklı tüp uzunluğuna (1,4 m, 2,0 m ve 3,8 m) göre akış dağılımının değişimi incelenmiştir. Bu modellerde akış hızı 25,0 L/sa, tüplerin aralarındaki merkezden merkeze ölçülen uzaklık ise 10,5 cm olarak ayarlanmıştır. Tüpler aşağıdan sayılarak numaralandırılmıştır (Yere en yakın tüp, Tüp 1 olarak adlandırılmıştır). Sonuçları daha iyi yorumlayabilmek amacı ile akış hızı oranı (Eş. 7) tanımlanmıştır. Bu oran kollardaki hacimsel akış hızının, toplam akış hızına bölünmesi ile bulunur.

$$\beta_i = \frac{Q_i}{Q_0} \tag{7}$$

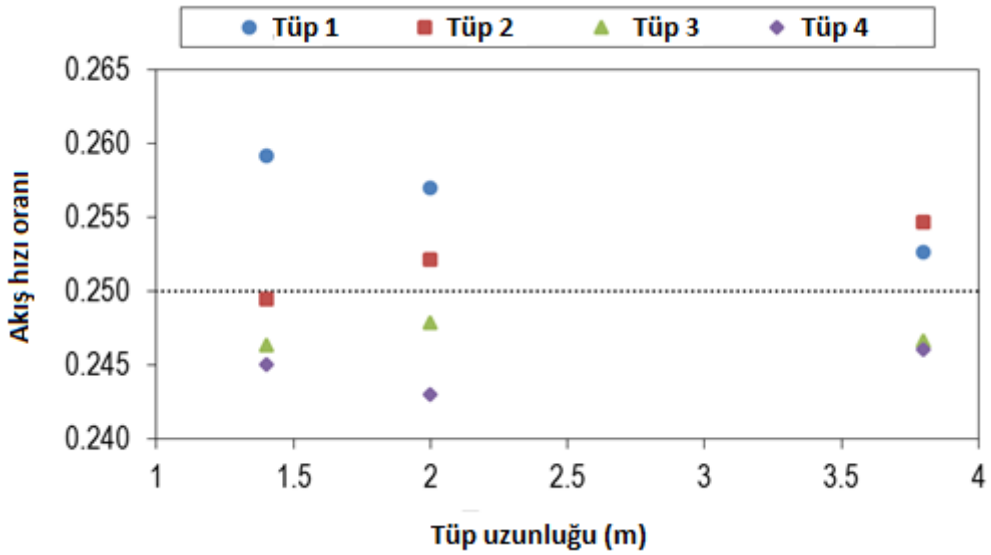
Burada, $\beta_i$, tüp *i*'deki debi, $Q_i$, tüp *i*'deki debi, $Q_0$ ise debidir.

Önceki bir çalışmada akışın kollara göre değişkenliği (Eş. 8), standart sapmaya benzer bir denklem ile tanımlanmıştır [17].

$$\Phi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(\beta_i - 1/N)^2}{N}} \text{ x N x } 100\ \% \qquad (8)$$

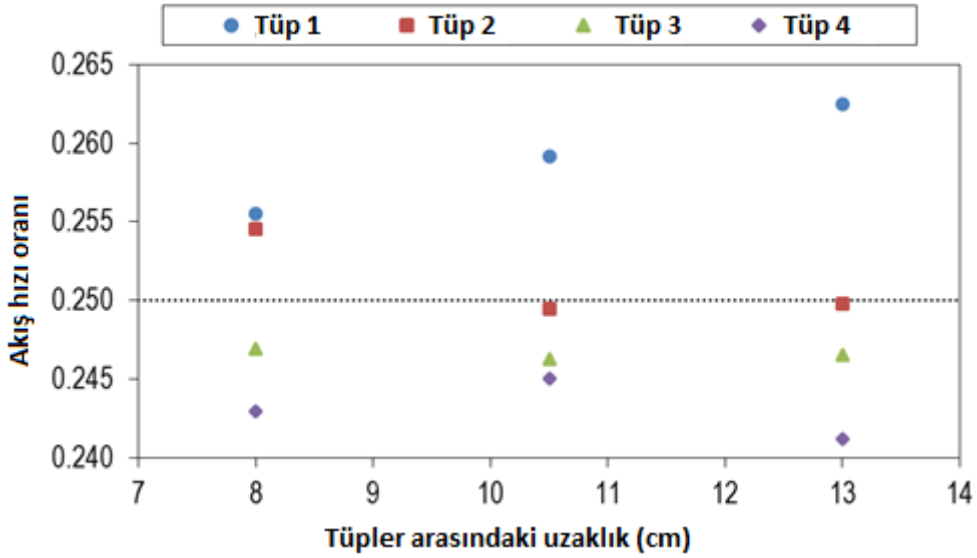
Burada, $\Phi$ akışın kollara göre değişkenliği (varyans), N ise tüp sayısıdır.

Akışın faklı tüp uzunluklarına göre reaktördeki dağılımı Şekil 4'de gösterilmiştir. Akışın kollara göre değişkenliği 1.4 ve 2.0 m uzunluğundaki tüpler için %2.1 ve 3.8 m uzunluğundaki tüp için ise % 1.5 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda 3.8 m uzunluğundaki tüp için akışın kollara daha dengeli bir şekilde dağıldığını söyleyebiliriz. Tüp uzunluğu arttıkça sürtünme kuvveti de artmaktadır. Tüplerde sürtünme kuvvetinin etkisi manifolddaki sürtünme kuvvetinin etkisine baskın geldiğinde, tüplerin uzunluğu akış profiline etki etmeye başlamaktadır. Bu tarz bir davranış, başka bir çalışmada daha incelenmiştir. Ancak o çalışmada tüplerden kaynaklı sürtünme kuvveti, manifolddakine oranla çok küçük bulunduğu için tüp uzunluğu akış profilinin değişimine ciddi bir katkıda bulunamamıştır. [18]. Fotobiyoreaktörler için tüplerin uzunluğunu daha fazla arttırmak reaktörün içinde kalma süresinin uzattığı ve reaktörün soğutmayı zorlaştırdığı için, tüp uzunluğu 3.8 m ile sınırlandırılmıştır. Reaktörün girişi ve çıkışı arasındaki basınç farkı 1.4, 2.0 ve 3.8 m uzunluğundaki tüpler için sırasıyla 0.30, 0.34 ve 0.49 Pa olarak hesaplanmıştır.




**Şekil 4** Tüp uzunluğunun akış hızı oranına etkisi. Tüplerin arasındaki uzaklık 10, cm, debi ise 25,0 L/sa ($Re_t$=92)'dir.

Akış hızının, tüplerin arasındaki boşluğun arttırılmasına bağlı değişimi de incelenmiştir ve sonuçları Şekil 5'te gösterilmiştir. Tüplerin arasındaki (merkezden merkeze ölçülen) uzaklıklar 8,0, 10,5 ve 13,0 cm olarak seçilmiştir. Akış hızı 25,0 L/sa, tüp uzunluğu ise 1,4 m olarak seçilmiştir. En iyi akış dağılımı 10,5 cm'de görülmüştür.




**Şekil 5** Tüplerin arasındaki uzaklığın akış hızı oranına etkisi. Tüplerin uzunluğu 1,4 m, debi ise 25,0 L/sa ($Re_t$=92)'dir.

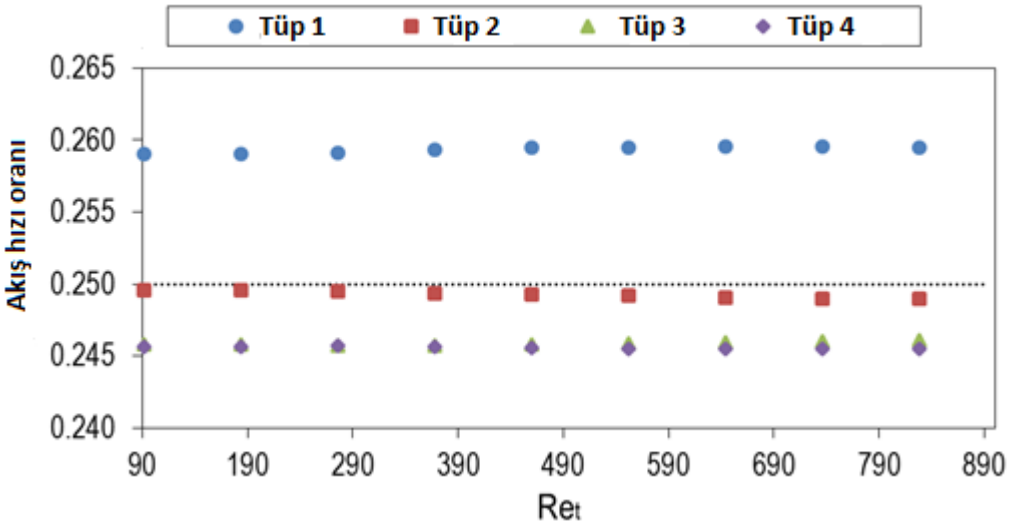
Tüplerin arasındaki uzaklık arttırıldıkça, manifold çapının uzunluğa oranı değişmektedir. Manifold çapının uzunluğuna oranına göre akışın tüplere dağılımı önceki çalışmalarda da incelenmiştir [18,19]. Giriş manifoldundaki çap uzunluk oranı daha önceki bir çalışmada temel dizayn kriteri olarak belirlenmiştir. Çıkış manifoldundaki çap uzunluk oranı ise kontrol parametresi olarak tanımlanmıştır [18]. Yatay manifoldlarda akış hızının dağılımı, momentum değişimi ve sürtünmenin etkisine bağlıdır. Akış kollara dağıldıkça momentumunu kaybettiği için momentumun etkisi azalır. Öte yandan, akış, giriş manifoldunda ilerledikçe sürtünme kuvvetinin etkisi artar. Dolayısıyla giriş manifoldunda, momentum etkisinin, sürtünmenin etkisi ile dengelendiği ideal bir çap-uzunluk oranı vardır. Çıkış manifoldu için ise momentum ve sürtünme etkisi aynı yöndedir [19,20]. Bu kuvvetlerin dağılımına ek olarak, dikey manifoldlarda bir de yer çekimi etkisi dikkate alınmalıdır. Bu modelde yer çekimi etkisi Eş. 2'de görülen hacme bağlı kuvvet vektörü ile tanımlanmıştır.

Akış hızı 25 L/sa'ten başlanarak 250 L/sa'e kadar 25 L/sa aralıklarla arttırılmıştır. Tüplerin arasındaki uzaklık 10,5 cm, tüplerin uzuluğu ise 1,4 m olarak ayarlanmıştır. Akış hızını Reynolds sayısı (Eş. 9) ile tanımlamak daha uygun bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan Reynolds numarası ($Re_t$) akış kollara eşit dağılmış gibi hesaplanmıştır.

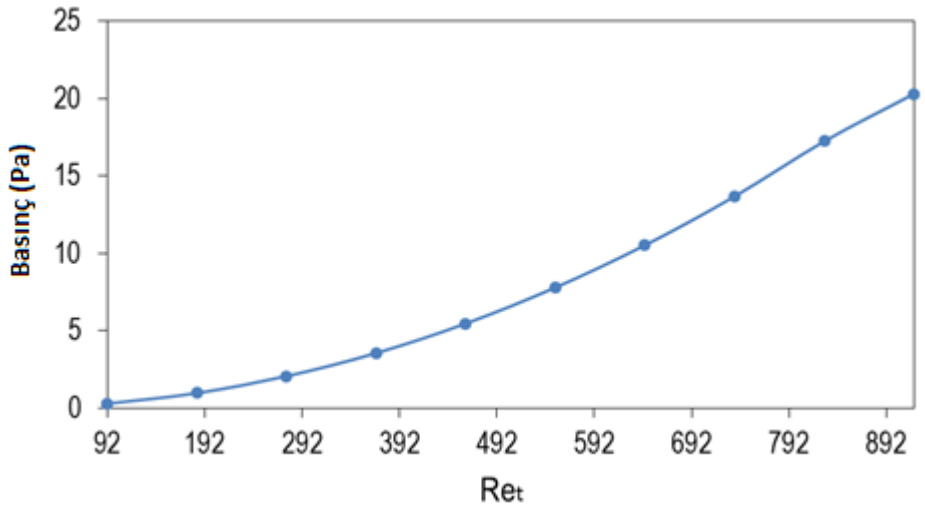
$$Re_t = \frac{\rho \cdot \left(\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot D^2 \cdot N}\right) \cdot D}{\mu} \quad (9)$$

Burada, $\rho$ yoğunluğu (kg/m$^3$), Q debi (m$^3$/s), D çapı (m), N tüp sayısı ve $\mu$ vizkoziteyi (Pa.s) göstermektedir.

Şekil 6'da görüldüğü gibi akış hızı, akışın kollara dağılımını ciddi bir oranda değiştirmemiştir. Bütün akış hızlarında, en alttaki tüpe giden sıvı miktarı diğer tüplere göre daha fazladır. Bu da yerçekimi ve momentum etkisinin sürtünmenin etkisine baskın geldiğini ortaya koymaktadır. Manifoldun uzunluğu düşünüldüğünde bu durum son derece anlamlıdır. Manifoldun uzunluğunun arttırılması ile sürtünme etkisi artacaktır. Akış hızının değiştirilmesi ile akışın kollara göre çeşitliliği % 2,1 ile % 2,3 arasında değişmektedir. Bu durum, akışın kollara eşit bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Tüplerdeki Reynolds sayısına bağlı olarak değişen basınç dağılımı Şekil 7'de gösterilmiştir. En yüksek akış hızında dahi basınç farkı 20,3 Pa olarak bulunmuştur.




**Şekil 6** $Re_t$ değişiminin akış hızı oranına etkisi. Tüplerin uzunluğu 1,4 m, tüplerin arasındaki uzaklık ise 10,5 cm'dir.




**Şekil 7** $Re_t$'ye bağlı basınç değişimi. Tüplerin uzunluğu 1,4 m, tüplerin arasındaki uzaklık ise 10,5 cm'dir.

Modelde çalışılan değişkenlerin özeti Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1** Modelde çalışılan değişkenlerin özeti.

| Tüp uzunluğu (m) | Tüplerin arasındaki uzaklık (cm) | Toplam debi (L/h) | $Re_t$ | Φ (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1,4 | 10,5 | 25 | 92 | 2,1 |
| 2,0 | 10,5 | 25 | 92 | 2,1 |
| 3,8 | 10,5 | 25 | 92 | 1,5 |
| 1,4 | 8,0 | 25 | 92 | 2,1 |
| 1,4 | 13,0 | 25 | 92 | 3,1 |
| 1,4 | 10,5 | 50 | 184 | 2,2 |
| 1,4 | 10,5 | 75 | 276 | 2,2 |
| 1,4 | 10,5 | 100 | 368 | 2,2 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,4 | 10,5 | 125 | 460 | 2,3 |
| 1,4 | 10,5 | 150 | 552 | 2,3 |
| 1,4 | 10,5 | 175 | 644 | 2,3 |
| 1,4 | 10,5 | 200 | 736 | 2,3 |
| 1,4 | 10,5 | 225 | 828 | 2,3 |
| 1,4 | 10,5 | 250 | 920 | 2,3 |

**REAKTÖRÜN KURULUMU VE İŞLETİLMESİ**

Hidrodinamik modelin sonuçlarına göre fotobioreaktörün ölçüleri, tüp uzunluğu 4,0 m ve tüplerin arasındaki uzaklık 10,5 cm olacak şekilde belirlenmiştir. Reaktörün hacmi 9 L'dir. Fotobiyoreaktör Ankara'da kurulmuş ve Temmuz 2015'te açık hava altında 12 gün boyunca işletilmiştir. Reaktörde *Rhodobacter capsulatus YO$_3$* (hup$^-$) suşu ve besiyeri olarak 5 mM sükroz içeren melas kullanılmıştır. Başlangıç aşamasından sonra reaktöre sürekli besleme yapılarak sıvı ortamdaki sükroz oranı her sabah 5 mM olarak ayarlanmıştır. Bu koşullar altında en yüksek hidrojen üretimi hızı 0,311 mol/(m$^3$.h) olarak bulunmuştur. Bulguların incelenmesi devam etmektedir.

**SONUÇLAR**

Fotofermentasyon ile hidrojen üretiminin ekonomik açıdan uygulanabilir olması için açık hava koşullarında çalışmaya uygun bir fotobiyoreaktör tasarımı gerekmektedir. İyi bir fotobiyoreaktörde ışık ve akış dağılımı eşit olmalıdır. Ayrıca, reaktör malzemesi açık hava koşullarında dayanıklı olmalı ve reaktör malzemesinin hava ve hidrojen geçirgenliği düşük olmalıdır. Bu çalışmada, karıştırmanın daha kolay sağlanabildiği borusal tipte reaktör tercih edilmiştir. Hidrojen geçirgenliğinin düşük olması ve dayanıklılığı sebebi ile reaktör malzemesi cam olarak seçilmiştir. Ayrıca, melasın ışık geçirgenliğine bakılmış ve reaktör çapına 3 cm olarak karar verilmiştir. Reaktörün hidrodinamik bir modeli çıkarılmıştır ve model sonuçlara göre reaktörün ölçüleri belirlenmiştir. Daha sonra, 9 L hacme sahip bu fotobiyoreaktör Ankara'da kurulmuş ve Temmuz 2015'te melas ve *R. capsulatus YO$_3$* kullanılarak çalıştırılmıştır. En yüksek hidrojen üretim hızı 0,311 mol/(m$^3$.sa) olarak bulunmuştur.

**SEMBOLLER**

| | |
|---|---|
| D | çapı, m, |
| **n** | alandan dışarı doğru uzanan normal birim vektör |
| N | tüp sayısı |
| $p_{out}$ | göreli basınç, Pa |
| r | merkezden olan uzaklık, m |
| R | tüpün yarıçapı, m |
| $\mathbf{u_{ave}}$ | ortalama akış hızı, m/s, |
| $\mathbf{u_{inlet}}$ | girişteki akış hızı, m/s |
| $\mathbf{u_{wall}}$ | reaktörün duvarındaki akış hızı, m/s |
| $u_0$ | girişteki akış hızının skaler büyüklüğü, m/s |
| *Q* | debi, m$^3$/s |
| Qi, | tüp *i*'deki debi, m$^3$/s |
| $Q_0$ | toplam debi, m$^3$/s |

**Yunan Harfleri**

| | |
|---|---|
| $\beta_i$, | tüp *i*'deki akış hızı oranı |
| $\mu$ | vizkoziteyi, Pa.s |
| $\rho$ | yoğunluğu, kg/m$^3$ |
| $\Phi$ | akışın kollara göre değişkenliği (varyans) |

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma ODTÜ BAP (BAP-07-02-2014-007-538) ve halen devam etmekte olan TÜBİTAK (114M436) projeleri tarafından desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR**

[1] G. Marbán and T. Valdés-Solís, “Towards the hydrogen economy?,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 12, pp. 1625–1637, 2007.

[2] D. Das and T. N. Veziroglu, “Hydrogen production by biological processes: a survey of literature,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 1, pp. 13–28, 2001.

[3] J. M. Fernandez-Sevilla, F. G. Acien-Fernandez, and E. Molina-Grima, “Photobioreactors design for hydrogen production,” in *Microbial Bioenergy: Hydrogen Production*, D. Zannoni and R. De Philippis, Eds. Springer, 2014.

[4] I. Eroglu, E. Özgür, E. Eroglu, M. Yücel, and U. Gündüz, “Applications of photofermentative hydrogen production,” in *Microbial Bioenergy: Hydrogen Production*, D. Zannoni and R. De Philippis, Eds. Springer, 2014, pp. 237–267.

[5] E. Özgür, A. E. Mars, B. Peksel, A. Louwerse, M. Yücel, U. Gündüz, P. a M. Claassen, and I. Eroğlu, “Biohydrogen production from beet molasses by sequential dark and photofermentation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 2, pp. 511–517, Jan. 2010.

[6] E. Boran, E. Özgür, M. Yücel, U. Gündüz, and I. Eroglu, “Biohydrogen production by Rhodobacter capsulatus in solar tubular photobioreactor on thick juice dark fermenter effluent,” *J. Clean. Prod.*, vol. 31, pp. 150–157, 2012.

[7] S. G. Avcıoglu, E. Özgur, I. Eroglu, M. Yücel, and U. Gündüz, “Biohydrogen production in an outdoor panel photobioreactor on dark fermentation effluent of molasses,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 17, pp. 11360–11368, Aug. 2011.

[8] T. Keskin and P. C. Hallenbeck, “Hydrogen production from sugar industry wastes using single-stage photofermentation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 112, pp. 131–136, 2012.

[9] E. Sağır, “Photobiological hydrogen production from sugar beet molasses,” Middle East Technical University, 2012.

[10] E. Boran, E. Özgür, M. Yücel, U. Gündüz, and I. Eroglu, “Biohydrogen production by Rhodobacter capsulatus Hup− mutant in pilot solar tubular photobioreactor,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 21, pp. 16437–16445, Nov. 2012.

[11] S. G. Avcioglu, “Scale up of panel photobioreactors for hydrogen production by PNS bateria,” 2010.

[12] D. D. Androga, E. Özgür, I. Eroglu, U. Gündüz, and M. Yücel, “Photofermentative Hydrogen Production in Outdoor Conditions,” in *Hydrogen Energy - Challenges and Perspectives*, D. Minic, Ed. InTech, 2012.

[13] E. Nakada, Y. Asada, T. Arai, and J. Miyake, “Light penetration into cell suspensions of photosynthetic bacteria and relation to hydrogen production,” *J. Ferment. Bioeng.*, vol. 80, no. 1, pp. 53–57, 1995.

[14] X. Li, Y. Wang, S. Zhang, J. Chu, M. Zhang, M. Huang, and Y. Zhuang, “Effects of light/dark cycle, mixing pattern and partial pressure of H2 on biohydrogen production by Rhodobacter sphaeroides ZX-5,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 1142–1148, 2011.

[15] J. Gebicki, M. Modigell, M. Schumacher, J. Van Der Burg, and E. Roebroeck, “Comparison of two reactor concepts for anoxygenic H2 production by Rhodobacter capsulatus,” *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. SUPPL. 1, pp. S36–S42, 2010.

[16] Comsol, “Comsol Multiphysics User’s Guid,” 2012.

[17] J. Fan, L. J. Shah, and S. Furbo, “Flow distribution in a solar collector panel with horizontally inclined absorber strips,” *Sol. Energy*, vol. 81, pp. 1501–1511, 2007.

[18] H. Ahn, S. Lee, and S. Shin, “Flow Distribution in manifolds for low Reynolds number flow,” *KSME Int. J.*, vol. 12, no. 1, pp. 87–95, 1998.

[19] J. Wang, “Theory of flow distribution in manifolds,” *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 3, pp. 1331–1345, 2011.

[20] A. Acrivos, B. D. Babcock, and R. L. Pigford, “Flow distributions in manifolds,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 10, no. 1–2, pp. 112–124, 1959.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# GÜNEŞ HAVUZU VE GÜNEŞ KOLEKTÖRLERİNDEN OLUŞAN ENTEGRE BİR SİSTEMİN HİDROJEN ÜRETİM PERFORMANSININ İNCELENMESİ

*Mustafa Erden*[1], *Mehmet Karakilcik*[1,*], *Ibrahim Dincer*[2]
[1]Department of Physics, Faculty of Sciences and Letters, University of Cukurova, Adana 01330, [2]Faculty of Engineering and Applied Science, University of Ontario Institute of Technology (UOIT), 2000 Simcoe Street, North Oshawa, Ontario, L1H 7K4, Canada.
*kkilcik@cu.edu.tr

**ÖZET:** Güneş enerjisi bakımından yeterli potansiyeli bulunan ülkemiz için güneş enerjisinden en verimli şekilde yararlanma yollarının araştırılması büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, yüzey alanı 300 $m^2$ olan bir güneş havuzu ve 1 m $\times$ 2 m boyutlarında 125 adet düzlem güneş kolektörü ile Organik Rankine Çevrim (ORÇ)'den oluşan bir model sistem tasarlanmıştır. Yeni model bu sistemin, hem termal ve elektrik hem de hidrojen üretme performansının belirlenmesi için kütle, entropi, entalpi, enerji ve ekserji dengelerini veren matematiksel eşitlikler çıkarılmış ve bu eşitlikler Engineering Equation Solver (EES) programı yardımıyla çözülmeye çalışılmıştır. Böylece entegre sistemin enerji ve ekserji analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak, güneş enerjisini termal enerji biçiminde uzun süre depolayabilen güneş havuzu ile desteklenen düzlem güneş kolektöründen daha kısa sürede ve daha yüksek sıcaklıklarda çıkış suyu elde edilebileceği görülmüştür. Entegre sistemde üretilen termal enerji kullanılarak ORÇ çevrimi sayesinde önemli miktarda elektrik enerjisi üretilmiştir. Aynı zamanda, üretilen elektrik enerjisi ile suyun elektrolizi yöntemiyle taşınabilir enerji olan hidrojen üretim performansı belirlenmiştir. Buradan elde edilen kuramsal sonuçların, yapılması planlanan entegre sistemler hakkında önceden gerçeğe yakın ve doğru tahminler yapılması konusunda yardımcı olacağı kanaatindeyiz.

**Anahtar Kelimeler:** Güneş havuzu, Düzlem güneş kolektörü, Hidrojen üretimi, Engineering equation solver

## GİRİŞ

Farklı yoğunluktaki su katmanlarından oluşan güneş havuzları birçok ısıl uygulamalar için güneş enerjisi toplayan ve depolayan sistemlerdir. Gelen güneş ışınları tabandaki en yoğun tuzlu su katmanında tutulmakta ve termal enerji olarak depolanmaktadır. Katmanlar arasındaki yoğunluk farkı depolanan termal enerjinin doğal konveksiyonla yukarı doğru hareketini önlemektedir. Bir güneş havuzunun performansı tuzlu suyun ısı depolama kapasitesine, havuzun termofiziksel özelliğine ve çevresel faktörlere bağlıdır [1].

Karakilcik vd. [2] bir güneş havuzunun performansını teorik ve deneysel olarak inceleyerek, havuzun her bir katmanının sıcaklığının gelen güneş ışınımına, katmanların kalınlığına, gölgelenme etkisine ve tüm yüzeylerden ısı kayıplarına bağlı olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca katmanların tuz yoğunluklarının optimum düzeyde hazırlanması ve korunması havuz performansının artırılmasında çok önemli olduğu da vurgulanmaktadır.

Bozkurt vd. [3] yarıçapı 0,8 m, derinliği 2 m olan güneş havuzuna entegre boyutları 0,9 m $\times$ 1,9 m olan düzlem güneş kolektörlerinden oluşan bir sistemin performansını teorik ve deneysel olarak incelemişler ve havuzun ısı depolama performansının kolektör sayısının artmasıyla iyileştiğini görmüşlerdir. Sonuç olarak teorik ve deneysel sonuçların iyi bir uyum içinde oldukları görülmüştür.

Farahat vd. [4] düzlem güneş kolektörleri üzerinde detaylı enerji ve ekserji analizleri yaparak performans ve dizayn parametreleri üzerinde çalışmışlar ve ekserjetik verimlerini geliştirerek optimum kütle akış hızını, soğurucu yüzey alanını ve maksimum ekserji verimini elde etmişlerdir.

Yilmaz vd. [5] akış hızı 100 kg/s ve sıcaklığı 200 °C olan bir jeotermal kaynaktan elde edilen güç ile suyun elektrolizi yöntemiyle hidrojen üreten bir sistem tasarlamışlar ve bu sitemin termodinamik ve ekserjiekonomik analizlerini yapmışlardır. Termal kaynağın ve tüm sistemin ekserji verimi sırasıyla % 46,6 ve % 45,8 olarak bulunmuştur. Ayrıca jeotermal kaynaktan üretilen elektriğin ve elde edilen hidrojenin ekserjetik maliyetleri de sırasıyla 0,04 $/kWh ve 3,14 $/kg $H_2$ olarak hesaplanmıştır.

Ahmadi vd. [6] okyanus yüzeyinde depolanan termal enerjiden ve düzlem güneş kolektörlerinden yararlanarak ORÇ sayesinde elektrik enerjisi ve devamında PEM (proton exchange membrane) ile hidrojen üreten entegre bir model üzerinde çalışmışlar ve NSGA-II (non-dominated sorting genetic algorithm)

kullanarak sistemin en iyi dizayn parametrelerini ve kapsamlı termodinamik analizini rapor etmişlerdir. Hesaplamalarda kurulum maliyeti en az, ekserji verimi en yüksek olması koşulları göz önünde bulundurulmuştur.

Bu çalışmada, bir güneş havuzu ile düzlem güneş kolektörleri ve ORÇ'den oluşan entegre bir sistem ve buradan üretilen elektrik enerjisi ile suyun elektrolizi yöntemiyle hidrojen üretilmesi modellenmiştir. Yeni model bu sistemde, güneş havuzunda depolanan termal enerji ile güneş kolektörlerine giren suyun sıcaklığının artırılması ile daha kısa sürede ve daha yüksek sıcaklılarda çıkış suyu elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca sistem için kütle, entropi, entalpi, enerji ve ekserji dengelerini veren matematiksel eşitlikler çıkarılmış ve bu eşitlikler Engineering Equation Solver (EES) programı yardımıyla çözülmeye çalışılarak sitemin performansı elde edilmeye çalışılmıştır.

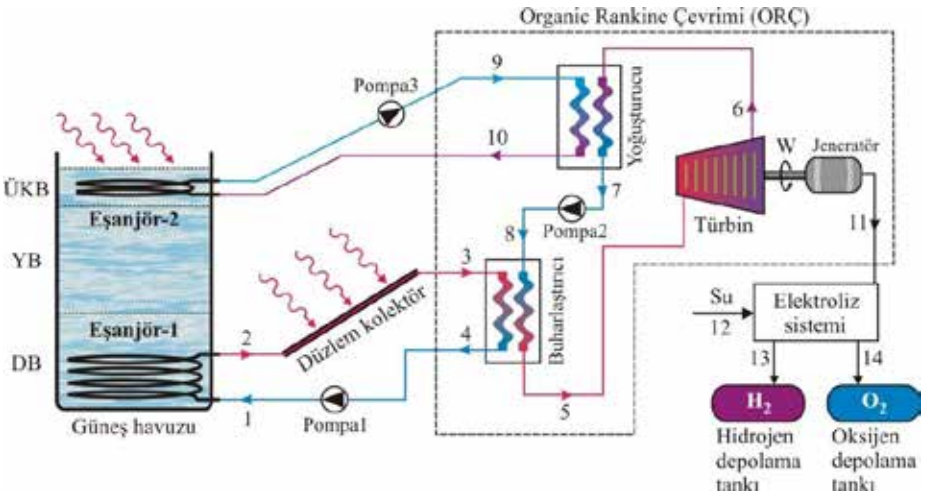
## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Bir güneş havuzunda depolanan güneş enerjisinin miktarını ve depolama süresini artırmak için havuz boyutlarının ve yalıtımının iyi yapılması gerekir. Burada yüzey alanı 300 $m^2$, derinliği 2 m olan bir güneş havuzu tasarlanmış ve tuz olarak ta sodyum klorür (NaCl) kullanılması kabul edilmiştir. En alttaki depolama bölgesi (DB) yüksekliği 80 cm, yoğunluğu 1180 $kg/m^3$ olarak, bunun üzerindeki yalıtım bölgesi (YB) her biri 20 cm yüksekliğinde ve aşağıdan yukarıya doğru yoğunlukları 1150 $kg/m^3$, 1120 $kg/m^3$, 1090 $kg/m^3$, 1060 $kg/m^3$, 1030 $kg/m^3$ olarak, en üstte de yüksekliği 20 cm olan tuzsuz sudan oluşan kısım üst konveksiyonlu bölge olarak tasarlanmıştır. Boyutları 1 m $\times$ 2 m, iş akışkanı olarak su, soğurucu yüzey olarak ta bakırın tercih edildiği düzlem kolektörlerden 125 adet kullanılması öngörülmüştür. İçerisinde düşük sıcaklıklarda buharlaşan organik akışkan bulunan ve bir türbin üzerinde genleşerek iş üreten ORÇ sırayla gerçekleşen dört tane termodinamik işlemle ısı enerjisinden iş üretilip bir jeneratör yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Bu çalışmada içerisinde organik akışkan olarak amonyak bulunan ORÇ tercih edilmiştir. Elde edilen elektrik enerjisinden de suyun elektrolizi yöntemiyle hidrojen üretilmesi amaçlanmıştır. Güneş havuzundaki ısıyı kolektörlere taşımak ve ORÇ deki atık ısıyı uzaklaştırmak için iki tane eşanjör tasarlanmış bunlardan bir tanesi havuzun depolama bölgesine diğeri üst konveksiyonlu bölgeye yerleştirilmiştir. Entegre sistem için yazılan enerji ve ekserji eşitlikleri, içerisinde matematiksel fonksiyonlardan maddelerin özelliklerine kadar birçok özellik bulunan EES bilgisayar programı ile çözülerek sistem bileşenlerinin performans değerleri elde edilmeye çalışılmıştır.

### Metot

Bu bölümde birbirine entegre çalışan sistem bileşenlerinin nasıl çalıştığı ve termodinamik analizleri yapılacaktır.




**Şekil 1** Sistem bileşenlerinin şematik görünümü.

Şekil 1'de görüldüğü gibi gelen güneş ışınımının bir kısmı güneş havuzunun depolama bölgesinde termal enerji olarak depolanmakta ve Eşanjör-1 tarafından buradaki ısı enerjisinin bir kısmı düzlem kolektörlere giren suya aktarılmaktadır. Buradaki amaç kolektörlere giren suyun sıcaklığını ön ısıtma ile artırarak daha kısa sürede ve daha yüksek sıcaklıkta çıkış suyu elde etmektir. Bu şekilde elde edilen termal enerji, buharlaştırıcıda Pompa-2 tarafından basıncı yükseltilen ORÇ deki iş akışkanına aktarılıp buharlaşmasına

neden olmakta ve bu buharın türbin üzerinde genleşmesi sonucu da işe dönüşmektedir. Türbinden çıkan iş akışkanı yoğuşturucuda soğutulup tekrar sıvı hale getirilerek çevrim tamamlanmaktadır. Buradaki atık ısının Eşenjör-2 yardımıyla havuzun üst konveksiyonlu bölgesine aktarılması havuzun üst bölgede ısı kaybının azaltılmasına hizmet etmektedir. Türbinden elde edilen iş, jeneratör yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülmekte ve suyun elektrolizi yöntemiyle de hidrojen üretilmektedir.

**Termodinamik analiz**
Güneş havuzuna gelen enerjinin çok az kısmı yansır, birazı üst konveksiyonlu bölge ve yalıtım bölgesinde büyük bölümü de depolama bölgesinde soğurulur. Buna göre, depolama bölgesi için enerji eşitliği;

$$Q_{DB,net} = Q_g - Q_ç \tag{1}$$

şeklinde yazılır. Burada $Q_{DB,net}$, depolanan net enerjiyi; $Q_g$, gelen toplam enerjiyi (güneş enerjisi) ve $Q_ç$, çıkan toplam enerjiyi göstermektedir. Böylece DB'nin enerji verimi,

$$\eta_{en,DB} = \frac{Q_{DB,net}}{Q_g} = \frac{Q_g - Q_{YB} - Q_{DB,yan} - Q_{taban}}{Q_g} \tag{2}$$

eşitliği ile verilir. Burada $Q_{YB}$, DB'den YB'ye iletim yoluyla giden enerjiyi; $Q_{DB,yan}$, ve $Q_{taban}$, sırasıyla DB'nin yan duvarında ve havuzun tabanında kaybolan enerjiyi göstermektedir.

Güneş havuzunun depolama bölgesindeki ekserji akışına göre havuzun depolama bölgesi için ekserji eşitliği;

$$Ex_{DB} = Ex_g - Ex_ç \tag{3}$$

$$Ex_g = E_{net}\left[1 - \frac{4T_a}{3T_s} + \frac{1}{3}\left(\frac{T_a}{T_s}\right)^4\right] \tag{4}$$

şeklinde yazılabilir, Karakilcik vd. [7]. Burada $Ex_{DB,}$, depolanan net ekserjiyi; $Ex_g$, giren toplam ekserjiyi (güneş ekserjisi) Petala [8]; $Ex_ç$, çıkan toplam enerjiyi; $E_{net}$, güneş havuzunun depolama bölgesine gelen net güneş enerjisini; $T_a$, çevre sıcaklığını ve $T_s$ güneşin yüzey sıcaklığını göstermektedir. Buna göre, DP'nin ekserji verimi;

$$\eta_{ex,DB} = \frac{Ex_{DB}}{Ex_g} = 1 - \frac{Ex_{DB,YB} + Ex_{Yan} + Ex_{taban} + Ex_{yıkım}}{Ex_g} \tag{5}$$

şeklinde verilir. Burada $Ex_{DB,YB}$, DB'den YB'ne ekserji kaybı; $Ex_{yan}$, DB'nin yan duvarından kaybolan ekserji; $Ex_{taban}$, havuzun tabanından kaybolan ekserji ve $Ex_{yıkım}$, yok olan ekserjiyi ifade etmektedir.
Eşanjörün ısı transfer hızı;

$$\dot{Q}_{eş} = UA_{eş}\Delta T_{lm} \tag{6}$$

eşitliği ile verilebilir Cengel [9]. Burada U, toplam ısı transfer katsayısını; $A_{eş}$, eşanjörün yüzey alanını; $\Delta T_{lm}$, logaritmik ortalama sıcaklık farkını göstermektedir. Akışkanın sıcaklığı eşanjör boyunca değiştiği için logaritmik ortalama sıcaklığı kullanmak daha uygundur. Böylece, eşanjörden geçen akışkanın kazandığı ısı,

$$UA_s\Delta T_{lm} = \dot{m}c_p\left(T_{eş,ç} - T_{eş,g}\right) \tag{7}$$

şeklinde verilir. Burada $\dot{m}$, akışkanın kütle debisini; $T_{eş,g}$ ve $T_{eş,ç}$ sırasıyla eşenjöre giren ve çıkan akışkanın sıcaklığını göstermektedir. Akışkanın özgül ısısı ($c_p$), aslında değişen sıcaklıkla birlikte değişmesine rağmen belli bir ortalama sıcaklık değeri için $c_p$'nin değeri sabit kabul edilebilir. Böylece kolektörün enerji verimi,

$$\eta_{en,kol} = \frac{Q_f}{Q_g} = \frac{\dot{m}c_p\left(T_ç - T_g\right)}{IA_{kol}} \tag{8}$$

olarak yazılabilir. Burada $Q_f$, kolektör tarafından akışkana aktarılan faydalı ısı; $Q_g$, kolektör yüzeyine gelen güneş radyasyonunun miktarı; $\dot{m}$, akışkanın kütle debisi; $c_p$, akışkanın özgül ısısı; $T_g$ ve $T_ç$, sırasıyla kolektöre giren ve çıkan akışkanın sıcaklıkları; I, gelen güneş radyasyonunun şiddeti ve $A_{kol}$, kolektörün ışın alan yüzey alanıdır.

Kolektörün ekserji verimi ise Jafarkazami vd. [10];

$$\eta_{ex,kol} = \frac{\dot{m}C_p\left(T_ç - T_g\right) - T_a\left(\ln\frac{T_ç}{T_g}\right)}{IA\left[1-\left(\frac{T_a}{T_s}\right)\right]} \tag{9}$$

eşitliği ile verilir. Burada $T_a$ çevre sıcaklığı $T_s$ ise güneşin yüzey sıcaklığıdır.

ORÇ'de kinetik ve potansiyel enerji değişimlerinin önemsenmediği düzgün akışlı bir termodinamik sistem düşünüldüğünde, ORÇ'nin enerji ve ekserji verimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır AlZaharani vd. [11].

$$\dot{W}_{Türbin} = \dot{m}_{orç}\left(h_5 - h_6\right) \tag{10}$$

$$\dot{W}_{p,2} = \dot{m}_{orç}\left(h_8 - h_7\right) \tag{11}$$

$$\dot{W}_{net} = \dot{W}_{türbin} - \dot{W}_{P,2} \tag{12}$$

$$\dot{Q}_{net} = \dot{m}_{orç}\left(h_5 - h_8\right) \tag{13}$$

$$\eta_{en,ORÇ} = \frac{\dot{W}_{net}}{\dot{Q}_{net}} \tag{14}$$

$$\eta_{ex,ORÇ} = \frac{\dot{W}_{net}}{\dot{Q}_{net}\left(1-\frac{T_0}{T_3}\right)} \tag{15}$$

Burada $\dot{W}_{türbin}$, türbinden elde edilen net işi; $\dot{m}_{orç}$, ORÇ içindeki çalışma sıvısının kütle debisini; $\dot{W}_{p,2}$, Pompa-2'de harcanan elektrik enerjisini; $\dot{W}_{net}$, elde edilen net enerjiyi; $\dot{Q}_{net}$, ORÇ sistemine giren net ısıyı; $T_0$, referans sıcaklığını; $T_3$, 3. noktadaki sıcaklığı; h, seçilen noktadaki entalpiyi; $\eta_{en,ORÇ}$, ORÇ 'nin enerji verimini ve $\eta_{ex,ORÇ}$, ORÇ'nin ekserji verimini göstermektedir. ORÇ 'den elde edilen elektrik enerjisiyle elektroliz sistemi çalıştırılarak suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırılması aşağıdaki denkleme göre sağlanır.

$$2H_2O \Rightarrow 2H_2 + O_2 \tag{16}$$

**BULGULAR VE TARTIŞMA**

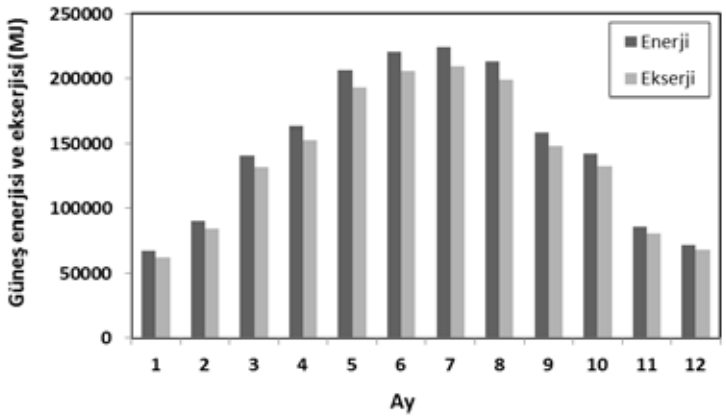
Tablo 1'de entegre sistem için sıcaklık, basınç, kütlesel debi, entalpi, entropi, spesifik ekserji ve ekserji değerleri verilmiştir.

**Tablo 1** Entegre sistemin termodinamik verileri.

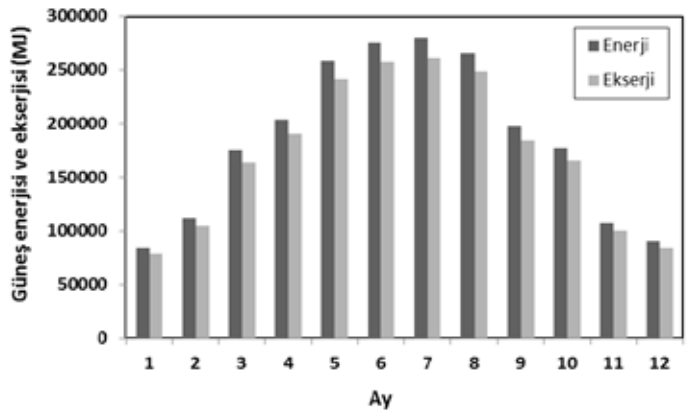
| Numara | Akışkan | Sıcaklık (°C) | Basınç (kPa) | Kütlesel debi (kg/s) | Entalpi (kJ/kg) | Entropi (kJ/kg.°C) | Spesifik ekserji (kJ/kg) | Ekserji (kW) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ref. | $H_2O$ | 30 | 101,3 | | 125,8 | 0,44 | | |
| 1 | $H_2O$ | 40 | 200 | 0,5 | 167,7 | 0,57 | 0,79 | 0,4 |
| 2 | $H_2O$ | 60 | 200 | 0,5 | 251,3 | 0,83 | 5,98 | 2,99 |
| 3 | $H_2O$ | 91,61 | 200 | 0,5 | 383,8 | 1,21 | 23,36 | 11,68 |
| 5 | Amonyak | 85 | 2000 | 0,08 | 1625 | 5,45 | 19,31 | 1,55 |
| 6 | Amonyak | 45 | 1750 | 0,08 | 1493 | 5,12 | 50,75 | 4,06 |
| 7 | Amonyak | 30 | 1750 | 0,08 | 342 | 1,49 | 101,7 | 8,14 |
| 8 | Amonyak | 31 | 2000 | 0,08 | 346,9 | 1,5 | 101,2 | 8,1 |

Şekil 1' deki entegre sistemde, Temmuz ayı koşullarında güneş havuzunun depolama bölgesinin sıcaklığı 64°C, bu bölgeye yerleştirilen Eşanjör-1'e giren ve çıkan suyun sıcaklığı da sırasıyla 40 °C ve 60 °C olması kabul edilmiştir. Sadece, güneş alınan saatlerde ve DP'nin sıcaklığı değişmeden ısı çekilmesi koşulları göz önüne alındığında güneş havuzunun alanının 300 $m^2$ olması gerektiği ayrıca havuzdan 60 °C'de çıkan ve debisi 0,5 kg/s olan suyun yüzey alanı 250 $m^2$ kabul edilen kolektör yardımıyla sıcaklığının 91,61 °C'ye yükseltildiği hesaplanmıştır.

Hesaplamalarda hata payını azaltmak için Adana Meteoroloji Bölge Müdürlüğü'nden alınan 2010 ve 2013 yıllarına ait güneş radyasyonu verilerinin ortalaması kullanılmıştır. Buna göre, yüzey alanı 300 $m^2$ olan güneş havuzu ve 250 $m^2$ olan kolektöre gelen toplam güneş enerjisi ve ekserjisinin aylara göre değişimi sırasıyla Şekil 2 ve 3'teki gibidir.



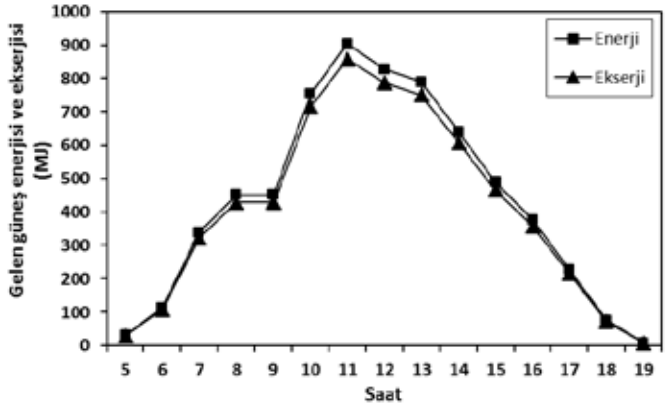

**Şekil 2** Güneş havuzu yüzeyine gelen toplam güneş enerjisi ve ekserjisinin aylık dağılımı.



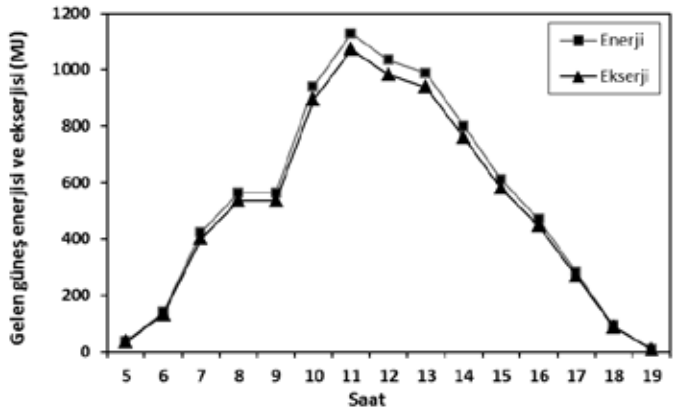

**Şekil 3** Düzlem kolektör yüzeyine gelen toplam güneş enerjisi ve ekserjisinin aylık dağılımı.

Böylece, güneş havuzuna gelen toplam güneş enerjisi ve ekserjisinin en yüksek değerleri Temmuz ayında sırasıyla 224430 MJ ve 209387 MJ iken en küçük değerleri Ocak ayında sırasıyla 66807 MJ ve 62608 MJ olduğu hesaplanmıştır. Aynı şekilde düzlem güneş kolektörüne gelen toplam güneş enerjisinin ve ekserjisinin en yüksek değerleri Temmuz ayında 280537 MJ ve 261734 MJ iken en küçük değerleri Ocak ayında 83508 MJ ve 78260 MJ olduğu hesaplanmıştır.

Şekil 4 ve 5'te görüldüğü gibi 15 Temmuz tarihinde güneş havuzu ve düzlem güneş kolektörü sabah saat $5^{\underline{00}}$'ten akşam saat $19^{\underline{00}}$'a kadar güneş radyasyonu almakta ve en yüksek enerji ve ekserji değerlerine saat $11^{\underline{00}}$'de ulaşılmaktadır.




**Şekil 4** Güneş havuzu yüzeyine gelen güneş enerjisi ve ekserjisinin 15 Temmuz için saatlik dağılımı.



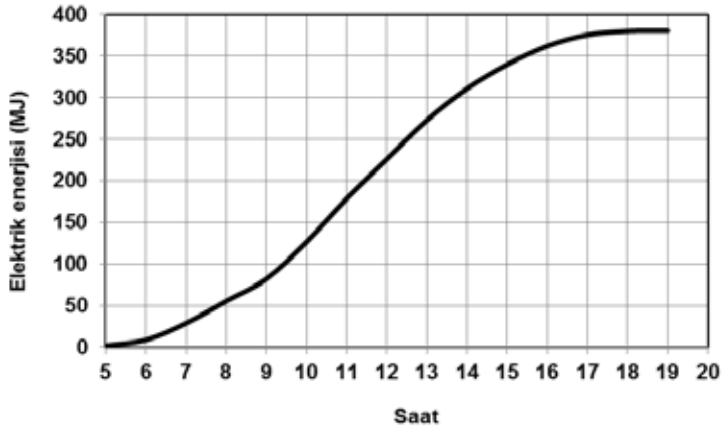

**Şekil 5** Düzlem güneş kolektörü yüzeyine gelen güneş enerjisi ve ekserjisinin 15 Temmuz için saatlik dağılımı.

Buna göre, 15 Temmuz tarihinde güneş havuzuna ve düzlem güneş kolektörüne gelen güneş enerjisinin en yüksek değerlerinin saat $11^{\underline{00}}$'de sırasıyla 902 MJ ve 1128 MJ olduğu, güneş ekserjisinin de sırasıyla 857 MJ ve 1072 MJ olduğu hesaplanmıştır.

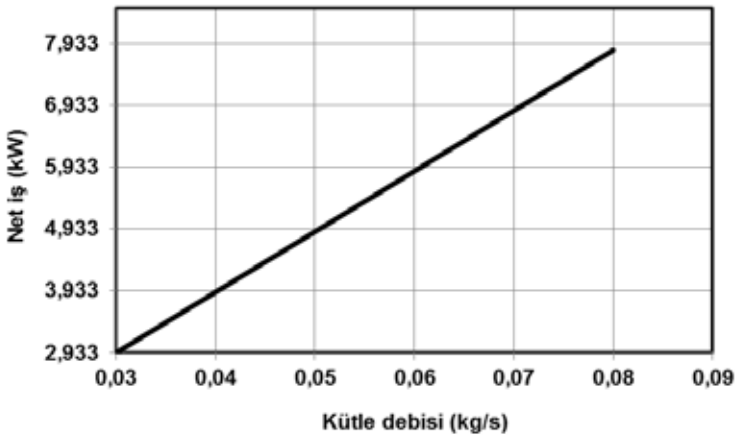
Gün içerisinde güneş radyasyonunun şiddeti değişmesine rağmen hesaplamalarda havuz için bir günlük (15 Temmuz) ortalaması 400 W/m$^2$, düzlem kolektör için 600 W/m$^2$ olarak alınmıştır. Buna göre, havuzun, kolektörün ve ORÇ'nin enerji verimleri sırasıyla %35, %44, %7,8 iken ekserji verimleri sırasıyla %15, %6,1, %7,7 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6'da türbin ve jeneratör verimlerinin %90 kabul edildiği göz önünde tutulduğunda, ORÇ sisteminde üretilen toplam elektrik enerjisinin sabah saat $5^{\underline{00}}$'ten akşam saat $19^{\underline{00}}$'a kadar arttığı ve bir gün için toplam 380 MJ elektrik enerjisi üretilebileceği görülmektedir.

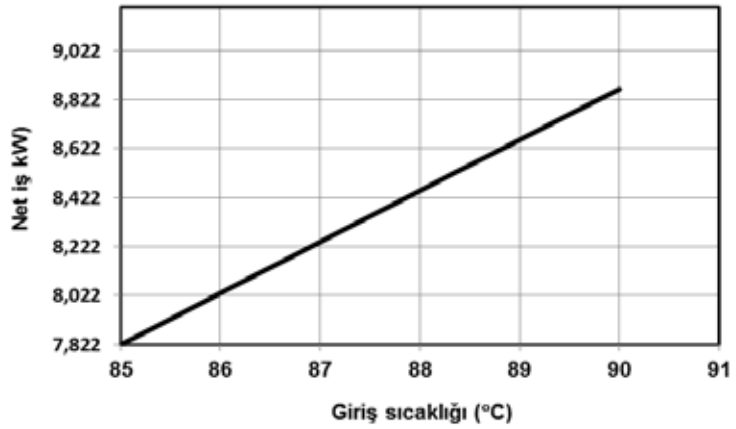
Şekil 7'de görüldüğü gibi ORÇ'deki akışkanın kütle debisi 0,03 kg/s'den 0,08 kg/s'ye çıkarıldığında türbinden elde edilen net iş 2,933 kW'tan 7,822 kW değerine yükselmektedir. Akışkanın kütle debisinin artması sonucu birim zamanda transfer edilen ısı enerjisinin artmasından dolayı üretilen işte de artış olduğu gözlenmiştir.




**Şekil 6** ORÇ'de 15 Temmuz'da üretilen toplam elektrik enerjisinin günlük dağılımı.




**Şekil 7** ORÇ'den elde edilen net işin ORÇ'deki akışkanın kütle debisine bağlı değişimi.




**Şekil 8** ORÇ'den elde edilen net işin giriş sıcaklığına bağlı değişimi.

Şekil 8'de görüldüğü gibi ORÇ'nin giriş sıcaklığı 85 ºC'den 90 ºC'ye çıkarıldığında elde edilen net iş 7,822 kW'dan 8,865 kW'a yükselebileceği görülmektedir.

Şekil 9'da görüldüğü gibi sabah saat $5^{\underline{00}}$'ten akşam $19^{\underline{00}}$'a kadar gün boyunca toplamda 2,25 kg hidrojen üretilebileceği görülmektedir.




**Şekil 9** 15 Temmuz'da üretilen toplam hidrojen miktarının günlük dağılımı.

**SONUÇLAR**

Bu çalışmada, güneş havuzu, düzlem güneş kolektörleri ve ORÇ'den oluşan güneş enerjisi tabanlı yeni model bir entegre termal sistemin hidrojen üretim performansı incelenmiştir. Sonuç olarak, güneş havuzu kullanılarak güneş kolektörlerinden oluşan entegre sisteme daha yüksek sıcaklıklarda giriş suyu sağlanmıştır. Kısa bir süre içinde sıcaklığı artırılan akışkan ile ORÇ sistemi ile önemli miktarlarda elektriksel güç üretilebileceği görülmüştür. Model sistemde üretilen gücün, bir elektroliz sistemi ile taşınabilir enerji olan hidrojen üretiminde kullanılması durumunda ise, entegre sistemin enerjetik ve ekserjetik verimleri hesaplanmıştır. Sisteme gelen önemli miktardaki güneş enerjisine karşılık, sistem bileşenlerinden kaynaklanan ısıl kayıplardan dolayı enerjetik ve buna ek olarak ekserji yıkımından dolayı da ekserjetik verimlerin düşük oldukları belirlenmiştir. Sistemin son çıktısı olarak kayda değer oranda hidrojen üretilebilmiştir. Böyle bir entegre sistemin en önemli avantajlarından birisi de yazın güneş enerjisinin bol olduğu zamanlarda ihtiyaç fazlası olarak üretilen termal enerjinin, hidrojen üretimi için de kullanılabilmesidir. Ayrıca, Güneş enerjisinden termal yolla üretilen hidrojenin tüplerde depolanabilir ve taşınabilir bir enerjiye dönüştürülmesi önemlidir. Bu sayede, yenilenebilir, temiz ve çevreyi kirletmeyen bir enerji formu olarak evlerde, taşıtlarda rahatlıkla yakıt olarak kullanılabilecektir.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma, FEF2013YL42 nolu araştırma projesi olarak Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

**SEMBOLLER**

| | |
|---|---|
| A | alan, $m^2$ |
| DB | depolama bölgesi |
| $c_p$ | özgül ısısı, $Jkg^{-1}K^{-1}$ |
| EES | engineering equation solver |
| Ex | ekserji, kW |
| $\dot{E}x$ | ekserji akışı, kJ/kg |
| H | entalpi, kJ/kg |
| $\dot{m}$ | kütle debisini, kg/s |
| ORÇ | organik rankine çevrimi |
| I | güneş radyasyonu şiddeti, $W/m^2$ |
| PEM | proton exchange membrane |
| T | sıcaklık, K |
| Q | termal enerji, J |
| $\dot{Q}$ | termal enerji akışı, J/s |
| U | toplam ısı transfer katsayısı, $JK^{-1}\ m^{-2}$ |
| $\dot{W}$ | iş akışı, kW/s |

**Yunan Harfleri**

| | |
|---|---|
| η | verim |
| ΔT | sıcaklık farkı |

**Alt İndis**

| | |
|---|---|
| a | çevre |
| ç | çıkan |
| g | giren |
| en | enerji |
| eş | eşanjör |
| ex | ekserji |
| kol | kolektör |
| lm | logaritmik |
| orç | organik rankine çevrimi |
| YB | yalıtım bölgesi |
| s | güneş |
| f | faydalı |
| p,2 | pompa-2 |
| 0 | referans |

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma, FEF2013YL42 nolu araştırma projesi olarak Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR**

[1] Dincer, I. and Rosen, M.A. “Thermal energy storage: Systems and applications” 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, USA, 2011.

[2] Karakilcik, M., Dincer, I. and Rosen, M.A. “Performance investigation of a solar pond” Applied Thermal Engineering, 2006, 26(7): 727–735.

[3] Bozkurt, I. and Karakilcik, M. “The daily performance of a solar pond integrated with solar collectors” Solar Energy, 2012, 86(5): 1611–1620.

[4] Farahat, S., Sarhaddi, F. and Ajam, H. “Exergetic optimization of flat-plate solar collectors” Renewable Energy, 2009, 34(4): 1169–1174.

[5] Yilmaz, C., Kanoglu, M., Abusoglu, A. “Thermoeconomic cost evaluation of hydrogen production driven by binary geothermal power plant” Geothermics, 2015, 57: 18–25.

[6] Ahmadi, P., Dincer, I., Rosen, M. A. “Multi-objective optimization of an ocean thermal energy conversion system for hydrogen production” International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(24): 7601–7608.

[7] Karakilcik, M., Bozkurt, I., Dincer, I. “Dynamic exergetic performance assessment of an integrated solar pond” International Journal of Exergy, 2013, 12(1):70–86.

[8] Petela, R. “Exergy of undiluted thermal radiation” Solar Energy, 2003, 74(6):469–488.

[9] Cengel, Y.A. “Heat and Mass Transfer” 3rd ed., Mc Graw Hill, 2006.

[10] Jafarkazemi, F., Ahmadifard, E. “Energetic and exergetic evaluation of flat plate solar collectors” Renewable Energy, 2013, 56:55–63.

[11] Alzaharania, A.A., Dincer, I., Naterer, G.F. “Performance evaluation of a geothermal based integrated system for power, hydrogen and heat generation” International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(34): 14505–14511.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

## KÖMÜR GAZLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN TERMODİNAMİK ANALİZİ

*Sertaç Samed Seyitoğlu[1,*], İbrahim Dinçer[2], Ali Kılıçarslan[1]*
[1]Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Çorum
[2]University of Ontario Institute of Technology, Faculty of Engineering and Applied Science, Canada
*sertacseyitoglu@gmail.com

**ÖZET:** Türkiye kömür rezervleri bakımından zengin bir ülke olmasına rağmen, sahip olduğu kömürlerin alt ısıl değerleri düşüktür. Dolayısıyla doğrudan yanma teknolojileri kullanılarak enerji üretilmesi hem elde edilen enerji bakımından hem de çevreye saldığı emisyonlar bakımından sürdürülebilir bir yöntem değildir. Bu yüzden kömürün entegre tesislerde gazlaştırılarak kullanılması daha sürdürülebilir yöntemdir.

Bu çalışmada kömür gazlaştırma yöntemi kullanılarak hidrojen üretiminin enerji ve ekserji analizleri yapılmıştır. Tasarlanan sistemde hava ayrıştırma ünitesi, gazlaştırma ünitesi, zararlı gaz ayrıştırma ünitesi, hidrojen üretim ünitesi ve güç ünitesinden oluşmaktadır. Tasarlanan sistemin analizinde düşük değerlikteki Türk linyitlerinden bazıları tercih edilmiş ve sistemin analizi Aspen Plus programı yardımıyla yapılmıştır. Yapılan bu çalışmanın sonucunda, düşük değerlikteki linyitlerin kullanılarak yapılan sistemin daha verimli ve çevre dostu bir sistem olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Gazlaştırma, Linyit, Enerji, Ekserji, Hidrojen

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# BOR KATKILI METAL-ORGANİK Ni(II) BİLEŞİĞİNİN HİDROJEN DEPOLAMA VE YÜZEY KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ

*Zeynel Öztürk[1,*], Dursun Ali Köse[2], Ömer Yurdakul[2], Onur Şahin[3]*
[1] Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 19030 Çorum
2 Hitit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 19030 Çorum
3 Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, 57000 Sinop
*zeynelozturk@hitit.edu.tr, zeynelozturk61@yahoo.com

**ÖZET**: Hidrojenin etkin depolanabilmesi için her geçen gün yeni depolayıcılar geliştirilmektedir. Borat yapılarla modifiye edilmiş Metal-organik Ni-Phen (Phen: 1,10 Fenantrolin) bileşiği sentezlenmiş, karakterize edilmiş daha sonra hidrojen depolama kapasitesi ve yüzey karakteristikleri belirlenmiştir. Örneğin, tek kristal XRD analiziyle belirlenen kristal yapısı FT-IR ile desteklenmiş, TGA ısısal bozunma analiziyle termal kararlılığı belirlenmiştir. Kristal yapı kullanılarak teorik olarak 77 K sıcaklık ve 100 bar basınca kadar hidrojen ve azot adsorpsiyon izotermleri elde edilerek, hidrojen depolama kapasitesi, BET yüzey alanları, por dağılımları belirlenmiştir. Benzetim ve hesaplamalar sonucunda, aktivasyon işlemi yapılmış ve 534 $m^2/g$ BET yüzey alanına sahip bor katkılı adsorbanın 77 K sıcaklıkta ve 100 bar basınçta toplam hidrojen depolama kapasitesi kütlece % 0,90 (5,12 ml/g), aynı şartlar için artık (excess) hidrojen miktarı % 0,63 olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimler**: Hidrojen depolama, Moleküler benzetim, Bor katkılı bileşikler, Metal-organik bileşikler

## GİRİŞ

Hidrojen enerjisi sisteminin en önemli kısımlarından biri olan hidrojenin depolanması alanında, hidrojenin etkin olarak depolanabileceği yeni malzemelerin geliştirilmesi gerekliliği alternatifler üzerindeki araştırmaları önemli hale getirmektedir. Hidrojenin fiziksel olarak (fizisorpsiyon) [1] depolanabileceği karbon nanotüp [2], grafen, fulleren gibi karbon bazlı malzemeler [3, 4] yanında metal ve organik gruplardan oluşan kompleksler [5] oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. MOF (Metal-Organic Frameworks) yapılı bileşikler [6] yüksek yüzey alanları ve içerdikleri aktif metal bölgeleri sayesinde benzer arasında hidrojen depolama performansları açısından öne çıkmaktadır. Son zamanlarda, hidrojen depolama performansının artırılması amacıyla katkılanmış metal-organik bileşiklerin kullanılması yaygınlaşmaktadır. Buna göre MOF yapılar içerisindeki katkı maddeleri, eşleşmemiş elektron bulunduran gruplar üzerinde van der Waals (vdW) etkileşimleriyle yapılara dahil olmaktadırlar [7]. Adsorbanların hidrojen depolama kapasiteleri deneysel olarak denge basıncında depolanan miktar vasıtasıyla [8] hesaplanabileceği gibi teorik benzetimlerle de hesaplanabilmektedir [9].

Sankaran ve arkadaşları [10] yaptıkları çalışmada tek duvarlı karbon nanotüp yüzeylerine bor katkılama işlemini gerçekleştirip yeni yapıların hidrojen depolama özelliklerini teorik olarak DFT (Density Functional Theory) benzetimleriyle hesaplamışlardır. Başka bir çalışmada, Zhao ve arkadaşları [11] bor ve karbonlardan oluşan nanotüpler oluşturduktan sonra hidrojen depolama özelliklerini incelemişlerdir. Makrogözenekli karbon üzerine CVD (Chemical Vapour Deposition) tekniği ile bor-karbon yer değiştimesiyle yeni yapılar ve hidrojen depolama özellikleri, Kuchta ve arkadaşları [12] tarafından teorik benzetimlerle belirlenmiştir. Diğer bir çalışmada Srinivasu ve Ghosh [13] MOF-5 üzerine bor katkılayarak elde ettikleri yeni yapının hidrojen depolama özelliklerini incelemişlerdir.

Çalışmada, 1,10 fenantrolin ve Ni(II)içeren metal-organik yapılı ve pentaborat katkılı yeni madde sentezlenmiş, deneysel olarak karakterize edilip hidrojen depolama ve yüzey karakteristiği benzetimlerle belirlenmiştir.

## MATERYAL VE METOT

Depolayıcı malzemenin sentezinde kullanılan kimyasallar ticari olarak satın alınmış ve saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Molce 1:2 oranında 1,10 fenantrolin (Phen) (Sigma Aldrich, St. Louis, MO) ve Ni(II) asetat tetrahidrat (Sigma Aldrich, St. Louis, MO) sulu ortamda oda sıcaklığı koşullarında 24 saat karıştırıldıktan sonra ana çözeltiye molar olarak metalin 11 katı oranında borik asit (Sigma Aldrich, St. Louis, MO) eklenerek gerisoğutucu altında 3 gün sürekli olarak karıştırılmıştır. Elde edilen kristaller ultra saf suyla yıkanıp bir gün boyunca etüvde 105°C'da kurutulmuştur. Elde edilen kristallerin yapılarının aydınlatılması için Mo-$K_\alpha$ radyasyon kaynağına sahip Bruker / D8-QUEST difraktometre (Billerica, MA) yardımıyla veri toplanmış ve SHELXL-97 [14] yazılımı kullanılmıştır.

Deneysel olarak elde edilen kristal yapı kullanılarak teorik hidrojen depolama ve yüzey karakteristikleri Metropolis ve arkadaşları [15] tarafından tanımlanan MC (Monte Carlo) algoritması olan ve Hastings [16]

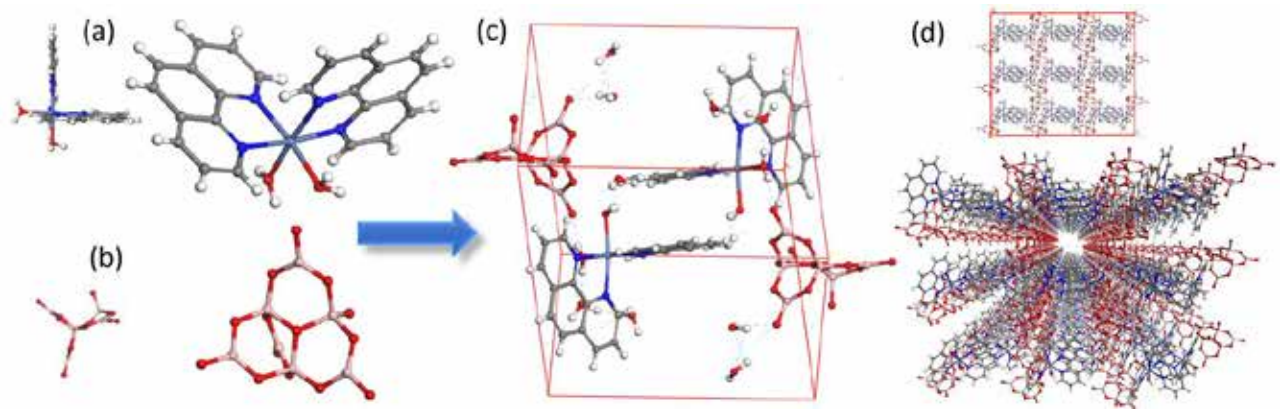
tarafından tanımlanan GCMC (Grand Cannonical MC) yöntemi kullanılmıştır. Wood ve Barker [17] tarafından detayları verilen ve FF (Force Field) yaklaşımı temeline dayanan, Lennard-Jonnes (LJ) 12-6 potansiyelleri kullanılarak MC hal fonksiyonları yardımıyla adsorplanan moleküllerin bulunması gereken pozisyonları benzetimlerle belirlenmiştir. Azot ve hidrojen adsorpsiyon verileri 0-100 bar basınç aralığında logaritmik skalada 30 farklı denge basıncında, 77 K sıcaklık için hesaplanmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak kütlesel hidrojen depolama, Kelvin eşitliği temeline dayanan BJH metodu [18]'na göre gözenek boyutu dağılımı ve Eşitlik 1'de verilen artık hidrojen miktarı (excess) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

$$m_{excess} = m_{total} - \rho(T,P).V_{free} \qquad (Eşitlik\ 1)$$

Eşitlikte, $V_{free}$, $m_{excess}$ ve $m_{total}$ değerleri sırasıyla adsorsorbanın boşluk hacmi, artık ve toplam hidrojen miktarını temsil etmektedir. $\rho(T,P)$ NIST tabloları ndan [19] hidrojen gazının belirli sıcaklıklardaki ve farklı basınçlar için okunan yoğunluklarını göstermektedir.

**SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME**

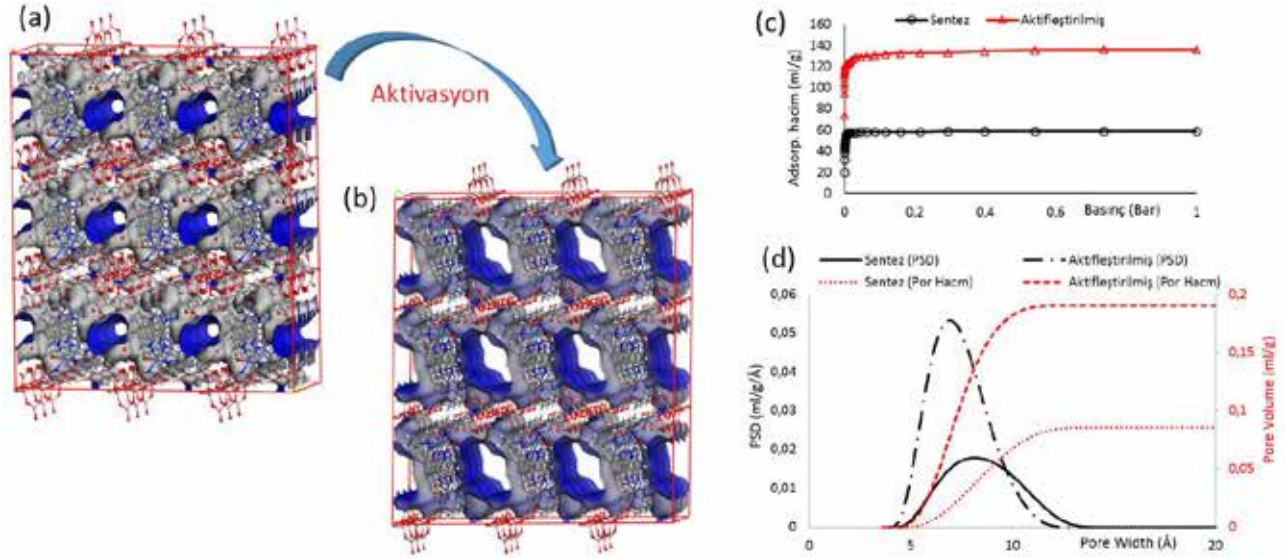
FT-IR analizlerine göre 3260 $cm^{-1}$ civarında yayvan ve güçlü aqua pikleri görülmüştür. Phen grubundaki C-C veya C=C karakteristik gerilme pikleri tahmini yapıyı desteklediği anlaşılmaktadır. Tahmini yapı aynı zamanda tek kristal XRD vanalizyle doğrulanmış ve atomların kristal sistemi içerisindeki pozisyonları arıtma işlemiyle doğrulanmıştır. Deneysel tek kristal XRD verilerine göre elde edilen örneğin triklinik kristal sisteminde ve P1 uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Birim hücre parametreleri a, b, c değerleri sırasıyla 12.248 Å, 12.386 Å, 13.934 Å ve α, β, γ açıları sırasıyla 79.731˚, 87.007˚, 73.147˚ olduğu belirlenmiştir. Birim hücre molekül sayısı 2, birim hücre yoğunluğu ve hacmi 1.418 g/$cm^3$ ve 1990.9 $Å^3$ olarak hesaplanmıştır. Örneğin, aktivasyon için aşılmaması gereken sıcaklığı, diğer deyişle ısısal olarak kararlı kalabildiği en yüksek sıcaklığının belirlenmesi için yapılan TGA analizine göre yaklaşık olarak 200˚C sıcaklığa kadar kararlı olduğu belirlenmiştir. Birim hücre içerisinde Ni-phen kompleksi heptaborat kompleksi hidrojen bağlarıyla bir arada bulunduğu anlaşılmıştır. Şekil 1.a ve b'de Ni-Phen ve heptaborat gruplarının farklı perspektiflerden ikişer görüntüsü verilmiştir. Bu gurupların birlikte oluşturdukları kristal yapı ve hidrojen bağları Şekil 1.c'de, birim hücrelerden oluşan kristal örgü modeli görüntüleri ise Şekil 1.d'de verilmiştir.




**Şekil 1** Kristal yapıyı oluşturan birimler (a) Phen grubu ve (b) heptaborat grubu, (c) kristal kafes yapı ve hidrojen bağları, (d) kristal örgü modeli ve boşluklu yapı.

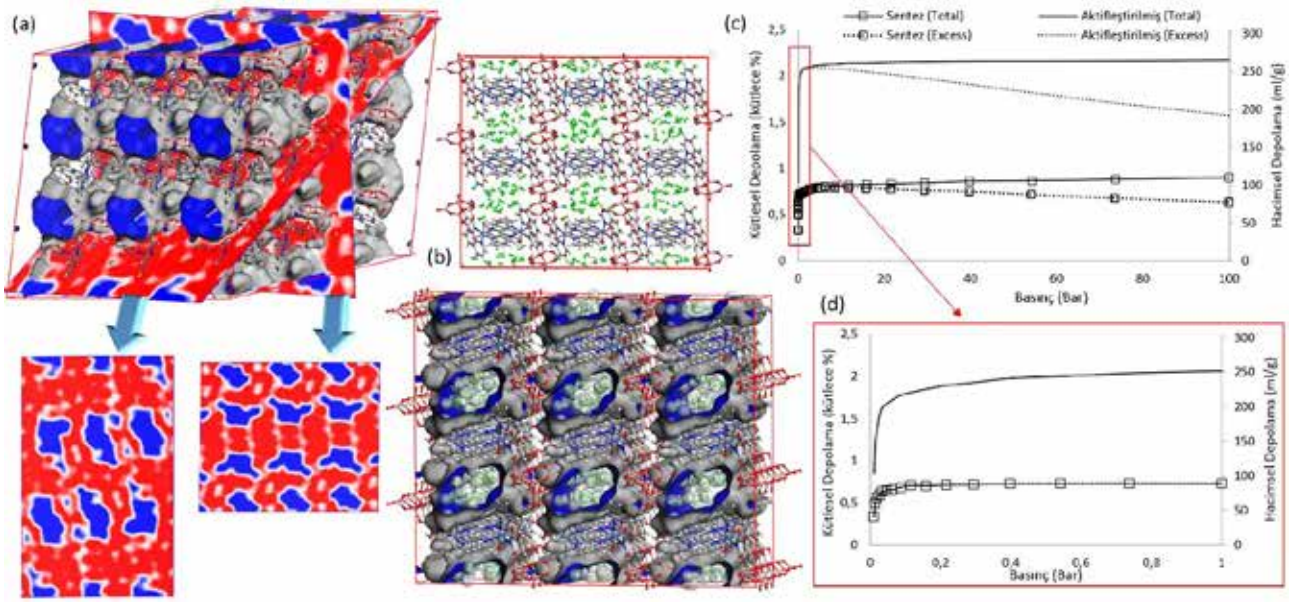
Örnek için deneysel ölçüm şartlarında gerçekleştirilecek olan aktivasyon işlemiyle yapının içerisindeki kristal sular uzaklaştırılacağından kristal yapı susuz olarak ta düzenlenmiştir. Çalışmalarda aktivasyon öncesi (sentez) ve aktifleştirilmiş örnek olarak bahsedilen yapıların teorik BET yüzey alanı, por dağılımı ve hidrojen depolama kapasiteleri hesaplanmıştır. Şekil 2.a ve 2.b'de kristal yapının aktivasyondan önce ve sonraki boşluklu yapıları görünmektedir. Şekildeki boşluk sınır tabakasının iki yüzeyi farklı renkle gösterilmiştir. Gri yüzey adsorban, mavi yüzey ise gazların depolanabileceği boşluk tarafını ifade etmektedir. Aktivasyonla birim hücre içerisindeki su molekülleri yapı bozunmadan uzaklaştırılmıştır. Bunun sebebi termal analize göre 200˚C sıcaklığa kadar örnekten sadece su gruplarının uzaklaşacağının anlaşılmasıdır. Aktivasyon işleminden önce ve sonrası için örneklerin yüzeyine tutunan azot miktarları benzetimlerle belirlenerek Şekil 2.c'de verilen teorik azot adsorpsiyon izotermleri ve BET yüzey alanları hesaplanmıştır. Yine Şekil 2.d'de verilen BJH gözenek boyutu dağılımı eğrileri azot adsorpsiyonu benzetimi sonuçlarına göre hesaplanmıştır. Örneğin aktivasyondan önceki BET yüzey alanı 209 $m^2$/g iken aktivasyon işlemiyle yüzey alanı iki katından daha fazl artarak 534 $m^2$/g değerine ulaşmıştır. BET yüzey alanındaki bu değişim, gözeneklilikteki değişimin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Bu değişim Şekil 2c'deki azot adsorpsiyon izoterminden ve Şekil 2.d'deki gözenek dağılımıyla da doğrulanmaktadır. Yaklaşık 8 Å ortalama gözenek çapındaki boşluklara sahip örnek

aktivasyondan sonra ortalama gözenek çapı yaklaşık 7 Å civarına gerilemiştir. Bu değişim mikrogözenekliliğin arttığını göstermektedir. Bununla bağlantılı olarak mikro gözenek hacmindeki artış PSD eğrisi tepe noktasının yukarı yönlü değişmesinden de anlaşılmaktadır.




**Şekil 2** Yapının aktivasyondan önceki gözenekliliği (a), aktivasyondan sonraki gözenek görünümleri (b), aktivasyondan önce ve sonrası için; teorik olarak elde edilen azot adsorpsiyonu eğrileri (c) ve gözenek boyutu dağılımı (d).

Gözenekliliğin arttığının diğer bir göstergesi toplam gözenek hacmindeki değişim Şekil 2.d'de görülmektedir. Aktivasyondan sonra kristal yapı içerisindeki gözenekliliğin daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 3.a'daki benzetim ve kesitler için boşluklar gösterilmiştir. Eksenel ve eksenle 45 derecelik açı yapacak şekilde iki düzlemdeki boşluklar mavi, dolu alanlar ise kırmızı ile ifade edilmiştir. Buna göre her iki düzlemde de oldukça büyük boşluklar görülmektedir. Şekil 3.b'de hidrojen molekülleri yüklenmiş kristal yapı görüntüleri verilmiştir. Sentez sonucu elde edilen örnekte depolanan toplam hidrojen miktarı 77 K sıcaklıkta 1 ve 100 bar basınçlar için sırasıyla kütlece % 0,72 (4,15 ml/g) ve 0,90 (5,12 ml/g) olarak hesaplanmıştır. Aynı şartlarda excess hidrojen miktarı kütlece % 0,73 ve % 0,63'tür. Yüksek basınçlarda gerçekleştirilen hesaplamalara göre beklendiği gibi excess miktarı toplam hidrojen adsorpsiyonndan yüksek oranda ayrışmaktadır. Bunun sebebi basınç etkisi ile adsorbanda depolanan hidrojen miktarının yüksek basınçlarda daha fazla olmasıdır denilebilir. Bu durumda moleküler arası etkileşimin ve depolama miktarının en verimli olduğu nokta, diğer deyişle excess hidrojen depolama eğrisinin tepe noktasının bulunduğu basınç, adsorbanın en verimli çalışacağı basınç olarak değerlendirilmektedir. Bahsi geçen basınç sentezlenen örnek için kütlece % 0,79 hidrojen depolama performansının görüldüğü 6,30 bar'dır. Aktive edilmiş örnek için bu değer, kütlece % 2,08 excess hidrojen depolamanın görüldüğü 4,64 bar basınçtır.




**Şekil 3** Aktifleştirilmiş bor katkılı adsorbanın boşluklu yapısı ve kesitleri (a), hidrojen molekülleri yerleşmiş adsorban (b), toplam ve excess kütlesel hidrojen depolama miktarları; 0-100 bar (c) ve 0-1 bar (d).

## SONUÇ

Sonuç olarak, yüzde yüzden fazla hidrojen depolama performansı artışına sebep olan aktivasyon işleminin içerisinde özellikle kristal suyun bulunduğu adsorbanlar için etkin olduğu anlaşılmıştır. Aktivasyondan sonraki hidrojen depolama kapasitesinin yüzey alanına göre ortalama ve üzerinde hidrojen depolama kapasitesi gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca excess hidrojen miktarları hesaplamalarıyla depolama performansının en etkin olduğu basınç belirlenmiştir. Buna göre aktifleştirilmiş bor katkılı metal-organik bileşiğin 4,64 bar basınçta kütlece % 2,08 hidrojen depolayabildiği belirlenmiştir. Bu depolama performansıyla ticari olarak erişilebilen MOF yapılı bileşik Basolite F-300 (Sigma-Aldrich, MO) benzer şartlarda yaklaşık olarak kütlece % 3 civarında hidrojen depolayabildiği düşünüldüğünde ortalamaya yakın bir performans sergilediği söylenebilir.

## TEŞEKKÜR

Araştırmalarımızı MUH19001.14.003 numaralı projesiyle destekleyen Hitit Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

[1] P. Benard ve R. Chahine, «Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials,» *Scripta Materialia,* cilt 56, no. 10, pp. 803-808, 2007.

[2] Z. Ozturk, C. Baykasoglu, A. T. Celebi, M. Kirca, A. Mugan ve A. C. To, «Hydrogen storage in heat welded random CNT,» *Int. J. Hydrogen Energy,* cilt 40, pp. 403-411, 2015.

[3] A. Kuc, L. Zhechkov, S. Patchkovskii, G. Seifert ve T. Heine, «Hydrogen Sieving and Storage in Fullerene Intercalated Graphite,» *Nano Letters,* cilt 7, no. 1, pp. 1-5, 2007.

[4] H. Lee, J. Ihm ve M. L. Cohen, «Calcium-Decorated Graphene-Based Nanostructures for Hydrogen Storage,» *Nano Letters,* cilt 10, no. 3, pp. 793-798, 2010.

[5] Z. Ozturk, G. Ozkan, A. Asan ve D. A. Kose, «Combined experimental and theoretical investigation of characterization and hydrogen storage properties of Zn(II) based complex and composites,» *International Journal of Hydrogen Energy,* p. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.033 , 2015.

[6] O. M. Yaghi ve Q. Li, «Reticular Chemistry and Metal-Organic Frameworks for Clean Energy,» *MRS Bulletin,* cilt 34, pp. 682-690, 2009.

[7] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian ve B. Chen, «Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks,» *Chemical Reviews, ACS,* cilt 112, pp. 1126-1162, 2012.

[8] E. Masika ve R. Mokaya, «Exceptional gravimetric and volumetric hydrogen storage for densified zeolite templated carbons with high mechanical stability,» *Energy and Environmental Science ,* cilt 7, pp. 427-434, 2014.

[9] Y. J. Colon, D. Fairen-Jimenez, C. E. Wilmer ve R. Q. Snurr, «High-Throughput Screening of Porous

Crystalline Materials for Hydrogen Storage Capacity near Room Temperature,» *The Journal of Physical Chemistry C,* cilt 118, no. 10, pp. 5383-5389, 2014.

[10] M. Sankaran, B. Viswanathan ve S. S. Murthy, «Boron substituted carbon nanotubes—How appropriate are they for hydrogen storage?,» *International Journal of Hydrogen Energy,* cilt 33, no. 1, pp. 393-403, 2008.

[11] Y. Zhao, M. T. Lusk, A. C. Dillon, M. J. Heben ve S. B. Zhang, «Boron-Based Organometallic Nanostructures: Hydrogen Storage Properties and Structure Stability,» *Nano Letters,* cilt 8, no. 1, pp. 157-161, 2008.

[12] B. Kuchta, L. Firlej, S. Roszak ve P. Pfeifer, «A review of boron enhanced nanoporous carbons for hydrogen adsorption: numerical perspective,» *Adsorption,* cilt 16, no. 4, pp. 413-421, 2010.

[13] K. Srinivasu ve K. Ghosh, «Tuning the Metal Binding Energy and Hydrogen Storage in Alkali Metal Decorated MOF-5 Through Boron Doping: A Theoretical Investigation,» *The Journal of Physical Chemistry C,* cilt 115, pp. 16984-16991, 2011.

[14] G. M. Sheldrick, «A short history of SHELX,» *Acta Cryst.,* cilt A64, pp. 112-122, 2008.

[15] N. Metropolis , A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller ve E. Teller , «Equation of State Calculations by Fast Computing Machines,» *The Journal of Chemical Physics,* cilt 21, no. 6, p. 1087, 1953.

[16] W. K. Hastings, «Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications,» *Biometrika,* cilt 57, no. 1, pp. 97-109, 1970.

[17] W. W. Wood ve F. R. Barker, «Monte Carlo Equation of State of Molecules Interacting with the Lennard-Jones Potential. I. A Supercritical Isotherm at about Twice the Critical Temperature,» *Journal of Chemical Phsics,* cilt 27, pp. 720-733, 1957.

[18] E. P. Barret, L. G. Joyner ve P. H. Halenda, «The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms,» *J. Am. Chem. Soc.,* cilt 73, p. 373, 1951.

[19] U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, «Thermophysical Properties of Fluid Systems,» NIST, 2011. [Çevrimiçi]. Available: http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/. [Erişildi: 30 10 2015].

[20] K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, New York: Wiley Interscience (5th ed.), 1984.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# EXPERIMENTAL INVESTIGATION AND ANALYSIS OF A HYBRID PHOTOELECTROCHEMICAL HYDROGEN PRODUCTION SYSTEM

*Canan Acar*, Ibrahim Dincer*
Faculty of Engineering and Applied Science, University of Ontario Institute of Technology
2000 Simcoe Street North, Oshawa, Ontario, L1H 7K4, Canada
*Canan.Acar@uoit.ca

**ABSTRACT:** This paper presents both experimental investigation and thermodynamic evaluation of a hybrid chloralkali-photoelectrochemical system built at Clean Energy Research Laboratory at UOIT. The present hybrid system essentially produces hydrogen via water splitting reaction and converts the by–products into useful industrial products, namely chlorine and sodium hydroxide. More importantly, this hybrid system maximizes the utilized solar spectrum by combining photochemical and electrochemical processes. The system is tested at four different temperatures (20, 40, 60, and 80°C) and three different light settings (no light, 600 W/$m^2$, and 1200 W/$m^2$). The results show that the reactor responds to the light by generating photocurrent. The hydrogen production rate increases with increasing temperature and light intensity. Under no light conditions at 20°C, the present system produces about 145 mL/h hydrogen with energy and exergy efficiencies of 19.6% and 13.7%, respectively. At 80°C under 1200 W/$m^2$ irradiation, the same system generates 295 mL/h hydrogen with energy and exergy efficiencies of 25.4% and 16.8%, respectively.

**Keywords:** Solar, Hydrogen, Photoelectrochemical, Energy, Exergy, Efficiency

## 1. INTRODUCTION

Energy has always been one of the driving forces of technological development. In the last past decades, due to rapid population growth and increase in standards of living, it has become one of the most challenging topics. Energy is particularly considered as one of the major causes of current environment and economic disputes. In this context, sustainable energy concept has been proposed as an attractive way to propose clean, efficient, and cost effective ways to meet the modern societies' growing needs (Dincer and Acar, 2015a). Clean energy aims at eliminating environmentally harmful impacts while minimizing costs and increasing efficiencies. This concept tackles sustainability problems in terms of resources use, environmental impact, resource/material availability, and process efficiency.

Currently, a large majority of the global energy needs is met by fossil fuels. However, as the fossil fuel resources are running low, and as they are at the origin of emissions of $CO_2$ that significantly contributes to global warming, it has become extremely important to find new, alternative, abundant, sustainable, and above all clean energy sources and carriers (Acar and Dincer, 2014). In this context, hydrogen has positioned itself as one promising options to store clean and alternative energy sources (i.e. renewable energies, nuclear and biomass options).

In the literature, there is extensive research on development and investigation of existing and novel hydrogen production methods from various sources including fossil fuels, renewable energies, nuclear, biomass. Boyano et al. (2012) conducted exergoenvironmental analysis to investigate exergetic and environmental impact performance of conventional and advanced steam methane reforming for hydrogen production. Life cycle assessment of various hydrogen production methods is performed by Cetinkaya et al. (2012). Christopher and Dimitrios (2012) reviewed exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy sources. Demirci and Miele, (2013) provides an overview of the different hydrogen production processes and determine the options that are greener than the others. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability in terms of global warming and acidification potentials, social costs of carbon, energy and exergy efficiencies, and production costs is carried out by Acar and Dincer (2014a) and Dincer and Acar (2015b).

There are various ways to harness solar energy to generate hydrogen. Among them, direct utilization of solar energy to split water into hydrogen, namely photo-based hydrogen production, has a potential to address aforementioned clean energy issues when integrated to novel energy systems. Xing et al. (2013) summarize the basic working mechanisms of photochemical and photoelectrochemical systems, and gives an overview of a variety of photoreactor design and development for solar hydrogen production from water splitting. Acar et al. (2014) comparatively assessed visible light-driven heterogeneous photocatalysts for hydrogen

production based on technical, environmental, and cost criteria. Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency is summarized by Chen et al. (2015).

In this study, a hybrid chloralkali-photoelectrochemical system is experimentally investigated and thermodynamically analyzed for final evaluation. The proposed hybrid system produces hydrogen via water splitting reaction and converts the by–products into useful industrial products, namely chlorine and sodium hydroxide. Furthermore, this hybrid system maximizes the utilized solar spectrum by combining photochemical and electrochemical processes. The system is tested at four different temperatures (20, 40, 60, and 80°C) and three different light settings (no light, 600 W/m$^2$, and 1200 W/m$^2$).

**2. SYSTEM DESCRIPTION AND ANALYSIS**

This system used in this study is developed based on the batch scale design proposed and analyzed by Rabbani et al. (2014). Acar and Dincer (2014b) conceptually developed the design presented in Figure 1 and conducted primary thermodynamically analysis of the system. Energy, exergy and cost analyses of the system are performed by Acar et al. (2015).

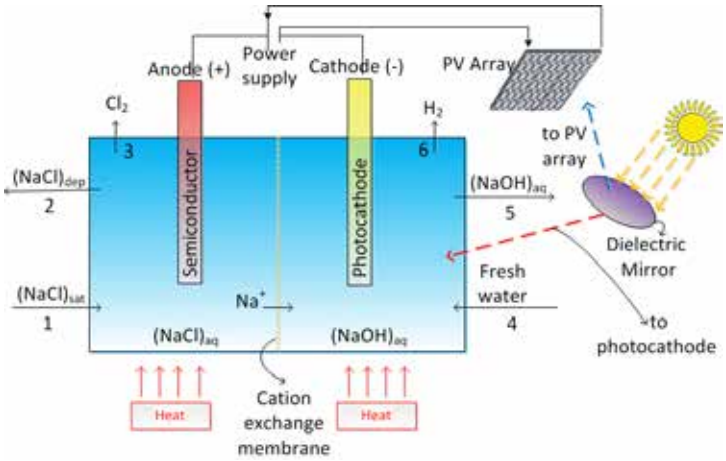



**Figure 1** Schematic description of the continuous type hybrid photoelectrolysis-chloralkali cell.

During the course of this study, the following assumptions are made accordingly:

- Ambient temperature ($T_0$) and pressure ($P_0$) are 20°C and 1 atm, respectively.
- In all chemical reactions, reactants and products are at reaction temperature and pressure.
- All processes occur at steady state.
- All processes proceed to completion.
- Potential and kinetic energy changes are neglected.
- The change in the control volume (reactor) is neglected.
- Hydrogen and chlorine gases are assumed to be ideal.
- Heat losses are neglected.

Energy and exergy efficiencies of the proposed system are investigated based on the mass, energy, entropy, and exergy balance equations (BE), written as

- Mass BE: $\dot{m}_1 + \dot{m}_4 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3 + \dot{m}_5 + \dot{m}_6$ (1)
- Energy BE: $\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_4 h_4 + \dot{W}_{in} + \dot{Q}_{in} = \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3 + \dot{m}_5 h_5 + \dot{m}_6 h_6$ (2)
- Entropy BE: $\dot{m}_1 s_1 + \dot{m}_4 s_4 + \frac{\dot{Q}_{in}}{T_0} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_2 s_2 + \dot{m}_3 s_3 + \dot{m}_5 s_5 + \dot{m}_6 s_6$ (3)
- Exergy BE: $\dot{m}_1 ex_1 + \dot{m}_4 ex_4 + \dot{W}_{in} + \dot{Q}_{in}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = \dot{m}_2 ex_2 + \dot{m}_3 ex_3 + \dot{m}_5 ex_5 + \dot{m}_6 ex_6 + \dot{E}x_{dest}$ (4)

where $\dot{m}_{1-6}$, $h_{1-6}$, $s_{1-6}$, and $ex_{1-6}$ refer to corresponding streams' mass flow rates, specific enthalpies, entropies, and exergies, respectively. $\dot{W}_{in}$ is the total work input to the system. $\dot{Q}_{in}$ stands for the heat input required to keep the reaction above ambient temperature, if necessary. Note that $\dot{Q}_{in}$ is zero when the reactions occur at room temperature. $\dot{S}_{gen}$ is the rate of entropy generation in the system. $T_0$ and T are the ambient and system temperature, respectively. Last, $\dot{E}x_{dest}$ is the rate of exergy destruction within the system. Energy and exergy efficiencies of the system can be calculated based on the following equations:

$$\eta = \frac{\dot{m}_6 \, HHV_{H_2}}{\dot{W}_{in}+\dot{m}_1 h_1+\dot{m}_4 h_4} \quad (5)$$

$$\psi = \frac{\dot{m}_6 \, HHV_{H_2}+\dot{m}_3 h_3+\dot{m}_5 h_5}{\dot{W}_{in}+\dot{m}_1 h_1+\dot{m}_4 h_4} \quad (6)$$

Here, $\eta$ and $\psi$ are energy and exergy efficiencies, respectively and HHV is the higher heating value of hydrogen (142 MJ/kg).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

In this section, experimental results and thermodynamic evaluation results of the hybrid system are discussed. The experiments are conducted at four different temperatures (20, 40, 60, and 80°C) and at three different light settings, namely no light, low (600 W/m$^2$), and high (1200 W/m$^2$). Current responses during the experiments are recorded in amperes and these results are presented in Figure 2.

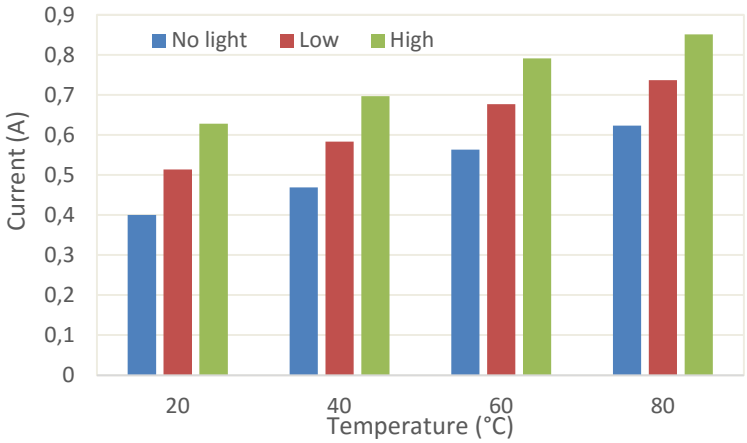



**Figure 2** Current measurements at different temperatures and light intensities.

From Figure 2, it can be seen that the measured current increases with increasing temperatures. This is mainly due to increased conductivities of both anolyte and catholyte solutions with increasing temperature. As a result, at higher temperatures, voltage losses are decreasing, and measured current rates are increasing. More importantly, at every temperature, with introduction of light, there is increase in current, indicating a photoactive response, and photocurrent generation. For similar reasons, the currents increase with increasing temperatures under low and high light intensities. Experimental results of hydrogen production at different temperatures and light intensities (Figure 3) indicate a similar tendency.

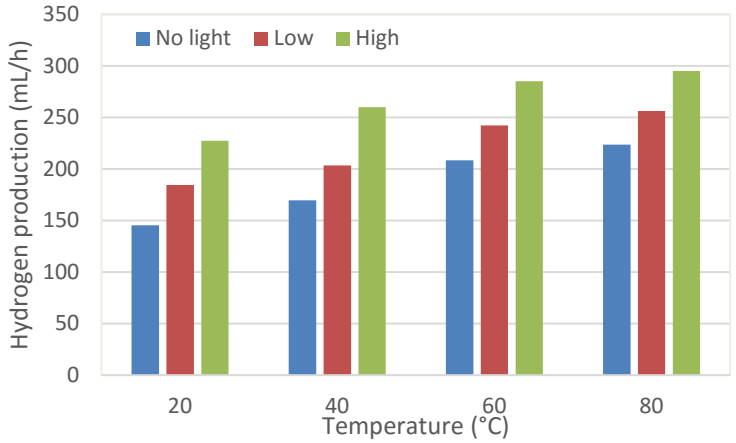



**Figure 3** Hydrogen production at different temperatures and light intensities.

Equations 1–6 are primarily used to thermodynamically analyze the proposed system. With the experimental data and results, energy and exergy efficiencies of the proposed system are evaluated at given temperatures and light settings. The results are then presented in Figures 4 and 5.

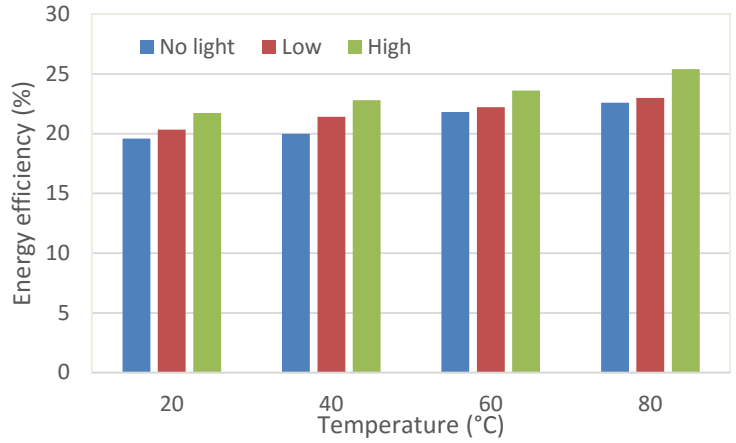



**Figure 4** Energy efficiencies at different temperatures and light intensities.

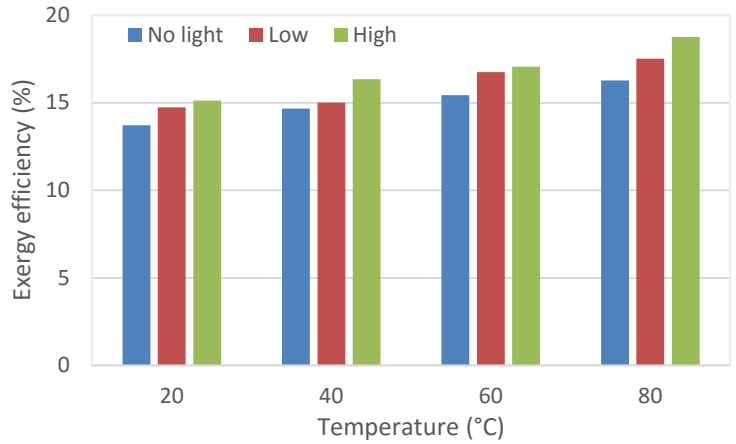



**Figure 5** Exergy efficiencies at different temperatures and light intensities.
Both Figures 4 and 5 indicate increasing efficiencies with increasing temperatures and light intensities. At increasing temperatures, as mentioned above, there is an advantage of increasing conductivities, and decreased losses, resulting higher currents and hydrogen production.

## 4. CONCLUSIONS

In this study, a hybrid chloralkali-photoelectrochemical system is experimentally investigated and thermodynamically analyzed. The proposed hybrid system produces hydrogen via water splitting reaction and converts the by–products into useful industrial products, namely chlorine and sodium hydroxide. Furthermore, this hybrid system maximizes the utilized solar spectrum by combining photochemical and electrochemical processes. The system is tested at four different temperatures (20, 40, 60, and 80°C) and three different light settings (no light, 600 W/m$^2$, and 1200 W/m$^2$). Some findings of this study can be summarized as follows:

- Current generation, hydrogen production, energy, and exergy efficiencies increase with increasing temperatures.
- With introduction of low and high light irradiation, increase in current (proof of photocurrent), hydrogen production, and efficiencies are observed.
- Under no light conditions at 20 °C, the present system produces about 145 mL/h hydrogen with energy and exergy efficiencies of 19.6% and 13.7%, respectively.
- At 80°C under 1200 W/m$^2$ irradiation, the same system generates 295 mL/h hydrogen with energy and exergy efficiencies of 25.4% and 16.8%, respectively.

## NOMENCLATURE

| | |
|---|---|
| ex | Specific exergy (kJ/kg) |
| $\dot{E}x$ | Exergy rate (kW) |
| h | Specific enthalpy (kJ/kg) |
| HHV | Higher Heating Value (kJ/kg) |
| $\dot{m}$ | Mass flow rate (kg/s) |
| $\dot{Q}$ | Heat transfer rate (kW) |
| s | Specific entropy (kJ/kg-K) |
| $\dot{S}$ | Entropy rate (kW/K) |
| T | Temperature (°C or K) |
| $\dot{W}$ | Work transfer rate (kW) |

### Greek Symbols

| | |
|---|---|
| η | Energy efficiency |
| ψ | Exergy efficiency |

### Subscript and Superscripts

| | |
|---|---|
| dest | Destruction |
| gen | Generation |

## REFERENCES

Acar, C., Dincer, I. (2014a) Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 15362–15372.

Acar, C., Dincer, I. (2014b) Analysis and assessment of a continuous-type hybrid photoelectrochemical system for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 1–12.

Acar, C., Dincer, I., Zamfirescu, C. (2014). A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. *International Journal of Energy* Research 38: 1903–1920.

Acar, C., Ghosh, S., Dincer, I., Zamfirescu, C. (2015) Evaluation of a new continuous type hybrid photo-electrochemical system. *International Journal of Hydrogen Energy* 11112: 11124.

Boyano, A., Morosuk, T., Blanco-Marigorta, A.M., Tsatsaronis, G. (2012) Conventional and advanced exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming reactor for hydrogen production. *Journal of Cleaner Production* 20: 152–160.

Cetinkaya, E., Dincer, I., Naterer, G. F. (2012) Life cycle assessment of various hydrogen production methods. *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 2071–2080.

Chen, J., Yang, D., Song, D., Jiang, J., Ma, A., Hu, M. Z., Ni, C. (2015) Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency. *Journal of Power Sources* 280: 649–666.

Christopher, K., Dimitrios, R. (2012) A review on exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy sources. *Energy and Environmental Science* 5: 6640–6651.

Dincer, I., Acar, C. (2015a) A review on clean energy solutions for better sustainability. *International Journal of Energy* Research 39: 585–606.

Dincer, I., Acar, C. (2015b). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy* 40: 11094–11111.

Rabbani, M., Dincer, I., Naterer, G. F. (2014) Efficiency assessment of a photo electrochemical chloralkali process for hydrogen and sodium hydroxide production. *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 1941–1956.

Xing, Z., Zong, X., Pan, J., Wang, L. (2013) On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: Photoreactor Design. *Chemical Engineering Science* 104 125–146.

# DÖRT-BASAMAKLI HİBRİT TERMOKİMYASAL MAGNEZYUM-KLORİN ÇEVRİMİNİN EKSERGOEKONOMİK ANALİZİ

*Hasan Ozcan[1,*], Ibrahim Dincer[1]*
[1] University of Ontario Institute of Technology, Faculty of Engineering and Aplied Science
2000 Simcoe Street North, L1H7K4, Oshawa, ON, Canada
*hasan.ozcan@uoit.ca

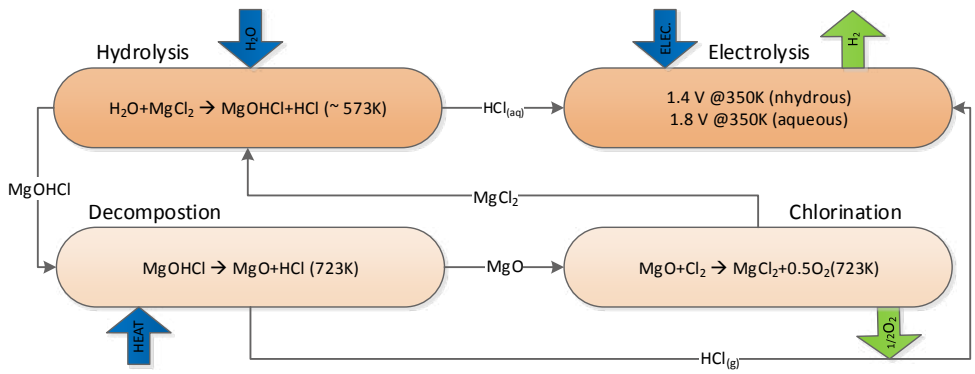
**ÖZET**: Magnezyum-Klorin (Mg-Cl) cevrimi orta-sicaklikli enerji kaynaklarini kullanarak hidrojen uretimi yapilan hibrit termokimyasal cevrimlerin icinde onde gelen cevrimlerden biridir. Ilk olarak uc-basamak olarak onerilen bu cevrim, $MgCl_2$'nin hidrolizi, MgO'nun klorlanmasi, ve HCl'nin elektrolizi basamaklarini icermektedir. Stokiyometrik sartlar altinda konvansiyonel su elektrolizinden %23 oraninda daha az elektrik tuketen bu cevrim, pratik varsayimlar goz onune alindiginda elektrik tuketimi su ile karisim halinde olan HCl elektrolizi nedeniyle konvansiyonel su elektrolizinden daha fazladir. Bu nedenle dort-basamakli yeni bir cevrim gelistirilmis ve HCl uretimi kuru formda saglanmis, ve bu yeni cevrim icin enerji, ekserji ve eksergoekonomik analizler uygulanarak hidrojen uretiminin maliyeti hesaplanmistir. Hidrojenin kilogram basina maliyeti 3.67 USD olarak hesaplanmistir. Bu cevrimin hidrojen maliyeti benzer kapasitelerdeki Hibrid Sulfur (HyS) Cevriminden %15.2 daha dusuktur ve hibrid Bakir-Klorin (Cu-Cl) cevrimiyle yakin maliyetler gostermektedir.

**Anahtar Kelimler**: Hidrojen üretimi, Hibrit termokimyasal çevrim, Mg-Cl çevrimi, Ekserji, Eksergoekonomi.

## GİRİŞ

Hidrojen uretimi dogada hazir olarak mevcut olmasa da bircok enerji kaynagi ve bircok yontemi kullanarak uretilebilir. Hammaddesi genellikle su olan hidrojen fosil yakitlara temiz bir alternatiftir ve bir cok diger enerji formlarina donusumu yuksek verimlerde saglanabilir [1]. Hidrojen uretimi metodlari genel olarak alti baslikla ozetlenebilir: elektrokimyasal, termokimyasal, fotokimyasal, radyokimyasal, biyokimyasal, ve hibrit (ilk bes metoddan ikisinin birlesmesi ile). Temiz enerji kaynaklarinin bir cogu bu metodlarla hidrojen uretmini gerceklestirmek icin kullanilabilir [2].

Saf termokimyasal cevrimler genellikle yuksek sicaklikli enerji kaynaklarina gereksinim duymakta (>1000K) ve temiz enerji kaynaklarindan bu sicakliklarda enerji saglanmasi oldukca zordur. Bu nedenle, daha dusuk sicaklikli enerji kaynaklarini kullanarak hidrojen uretimi yapilabilen hibrit termokimyasal cevrimler on plana cikmaktadir. Hibrid Sulfur (Hys) ve Bakir-Klorin (Cu-Cl) cevrimleri halen uzerinde en yogun calisilan iki hibrit prosestir. Materyal uyumlulugu ve korozivite sorunlari halen uzerinde calisilan konulardir. Alternatif olarak, dort-basamakli Mg-Cl cevrimi her ne kadar diger iki cevrimden daha yuksek elektrik enerjisi tuketimi degeri gosterse de olgun ve endustriyel kullanimda olan elektroliz basamagi ve ustesinden gelinmis korozivite sorunlariyla uygulamaya daha yakin olma potansiyeli gostermektedir [3]. Dort-basamakli Mg-Cl cevrimi reaksiyonlarla birlikte **Sekil 1**'de gosterilmistir.




**Sekil 1** Dort-basamakli hibrit Mg-Cl cevrimin sematigi [4].

Mg-Cl cevriminin hidroliz basamaginin karakteristikleri, urun olusum oranlari ve reaksiyon kinetigi calismalari deneysel olarak bir cok arastirmaci tarafindan calisilmistir [5-7]. Bu yeni cevrimde $MgCl_2$ hidrolizi sonucu MgO uretmek yerine daha dusuk sicaklikta gerceklesen bir ara reaksiyon sonucu olusan MgOHCl urun olarak alinmis ve MgO uretimi daha sonra dekompozisyon basamaginda gerceklestirilmis olup uretilen

HCl'nin yarisi kuru formda elde edilmis, diger yarisi da buhar ile karsim halindedir. Karisim halindeki HCl'yi kuru olarak elde etmek icin ek bir basamakla kati-gaz reaksiyonu gerceklestirilmis ve %30 civrainda kuru HCl elde edilmisitr [4]. Dekompozisyon ve MgO klorlanmasi basamaklari da yogun olarak calisilmis, dekompoziyon basamaginda %95'e kadar urun olusum orani saglanmis, klorlanma basamagi icin de reaksiyon hizlarini arttiracak calismalar yapilmistir. [7-9]. Karisim ve kuru HCl elektrolizi icinde elektrokimysal modeller ve deneysel calismlar mevcut calismaya adapte edilmistir [10,11].

Mg-Cl cevriminin tamami daha once termodinamik olarak stokiyometrik sartlar altinda ve bazi pratik varsayimlarla calisilmistir [12-15]. Enerji ve ekserji verimleri stokiyometrik sartlar altinda %50 uzerinde bulunan uc-basamakli konfigurasyonlar pratik varsayimlarda daha dusuk verim degerleri gostermektedir ve bu cevrim icin herhangi bir ekonomik analiz yapilmamistir. Bu calismada termodinamik analizi yapilan dort-basamkli cevrim icin ayni zamanda eksergoekonomik analiz yapilmis, ve benzer sistemler ile karsilastirmali olarak sunulmustur.

**MATERYAL VE METOD**

Eksergoekonomik analizler icin oncelikle bu cevrimin enerji ve ekserji analizleri sistem icerisindeki her komponent icin balans denlklemleri olusturularak yapilir. Sistemdeki herhangi bir komponentin genel maliyet balans esitligi su sekilde yazilir:

$$\sum_e \left(c_e \dot{E}x_e\right)_k + c_{w,k}\dot{E}x_{w,k} = c_{q,k}\dot{E}x_{q,k} + \sum_i \left(c_i \dot{E}x_i\right)_k + \dot{Z}_k \quad (1)$$

Burada, alt indisler *e*, *w*, *q*, ve *i* sirasiyla cikis, is, isi, ve giris anlamina gelmekte; c spesifik maliyet, $\dot{E}x$ birim zamandaki ekserji degeridir ve karsilik gelen akistaki fiziksel ve kimyasal ekserjilerin toplamidir [16]. $\dot{Z}$ birim zamandaki yatirim maliyetidir ve denklem (2) yardimiyla bulunur:

$$\dot{Z} = \frac{Z_k CRF \varphi}{3600N} \quad (2)$$

Burada $Z_k$ satin alma maliyeti, *CRF* yatirim geridonusum faktoru, $\varphi$ bakim faktoru (~1.06), ve *N* yillik toplam operasyon saatidir. Satin alma maliyeti hesaplamalari icin gerekli korelasyonlar komponent tipine gore reaktor hacmi veya isi degistiricisi alanina bagli olarak [17] nolu referansta bulunabilir. Bu korelasyonlar calismanin yapildigi yila gore olustruldugundan, bulunan sonuclarin 2015 yilina guncellenmesi gerekmektedir bu guncelleme Kimya muhendisligi tesis maliyet indeksi (CEPCI) yardimiyla su sekilde hesaplanabilir:

$$C_1 = C_2\left(\frac{CEPCI_1}{CEPCI_2}\right) \quad (3)$$

CRF hesaplamasi da faiz orani (*i*) ve tesis operasyon suresi (*n*) ile hesaplanabilir:

$$CRF = \frac{i(1-i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (4)$$

Genellenmis maliyet balansi yakit ve urun tanimari ile yapilarak, maliyet yikimi degerleri de her komponentteki ekserji yikimi goz onune alinarak hesaplanir. Hidrojen uretimi maliyeti yakit-urun denklemleri matriks formunda yazilarak hesaplanir. Bu hesaplamalar ayrintili olarak [4] nolu referasta bulunabilir. Yakit-urun bagintilari **Tablo 1**'de, ve calisilan sistemin ayrintili semasi **Sekil 2**'de gosterilmistir.

$$\dot{C}_p = \dot{C}_f + \dot{Z} \quad (5)$$

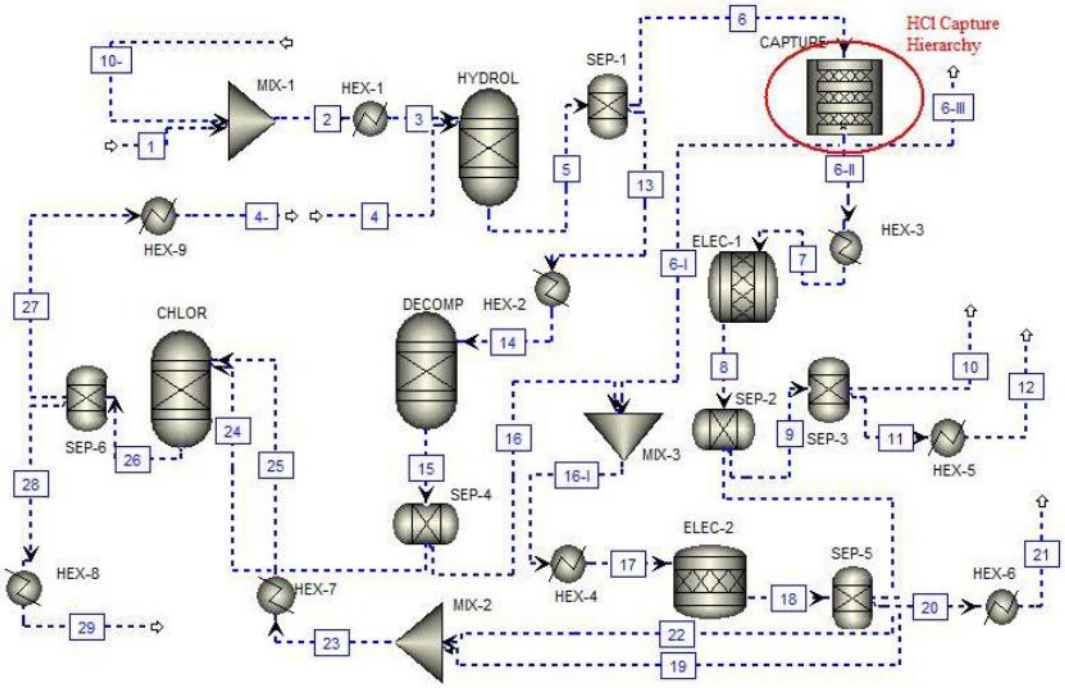
$$\dot{C}_{dest} = c_f \dot{E}x_{dest} \quad (6)$$

Ayni zamanda, eksergoekonomik faktor tanimlanarak, sistem komponentlerinin maliyet performanslari su sekilde belirlenebilir:

$$f = \frac{\dot{Z}}{\dot{Z} + c_f \dot{E}x_{dest}} \quad (7)$$

**Tablo 1** Yakit-urun tanimlari.

| Komponent | Yakit | Urun |
|---|---|---|
| **Hydrolysis** | $\dot{E}x_3 - \dot{E}x_2$ | $(\dot{E}x_6 + \dot{E}x_{13}) - (\dot{E}x_3 + \dot{E}x_4)$ |
| **Decomposition** | $\dot{E}x_{14} - \dot{E}x_{13} + \dot{E}x^Q_{dec}$ | $(\dot{E}x_{16} + \dot{E}x_{24}) - \dot{E}x_{14}$ |
| **Electrolysis (aq)** | $\dot{W}_{elec,aq}$ | $(\dot{E}x_{11} + \dot{E}x_{22}) - \dot{E}x_7$ |
| **Electrolysis (dry)** | $\dot{W}_{elec,dry}$ | $(\dot{E}x_{19} + \dot{E}x_{20}) - \dot{E}x_{17}$ |
| **Separation** | $\dot{E}x^Q_{sep}$ | $(\dot{E}x_{6-I} + \dot{E}x_{6-II}) - \dot{E}x_6$ |
| **Chlorination** | $\dot{E}x_{25} - \dot{E}x_{23}$ | $(\dot{E}x_{27} + \dot{E}x_{28}) - (\dot{E}x_{24} + \dot{E}x_{25})$ |
| **Hex-1** | $\dot{Ex}^Q{}_{hex1} + (\dot{E}x_{6-II} + \dot{E}x_7)$ | $\dot{E}x_3 - \dot{E}x_2$ |
| **Hex-2** | $\dot{E}x_{28} - \dot{E}x_{29}$ | $\dot{E}x_{14} - \dot{E}x_{13}$ |
| **Hex-3** | $(\dot{E}x_{6-II} - \dot{E}x_7)$ | $\dot{Ex}^Q{}_{hex3}$ |
| **Hex-4** | $(\dot{E}x_{16-1} - \dot{E}x_{17})$ | $\dot{Ex}^Q{}_{hex4}$ |
| **Hex-5** | $(\dot{E}x_{11} - \dot{E}x_{12})$ | $\dot{Ex}^Q{}_{hex5}$ |
| **Hex-6** | $(\dot{E}x_{20} - \dot{E}x_{21})$ | $\dot{Ex}^Q{}_{hex6}$ |
| **Hex-7** | $\dot{Ex}^Q{}_{hex7} + (\dot{E}x_{27} - \dot{E}x_4)$ | $\dot{E}x_{25} - \dot{E}x_{23}$ |
| **Hex-8** | $(\dot{E}x_{28} - \dot{E}x_{29})$ | $\dot{Ex}^Q{}_{hex8}$ |
| **Hex-9** | $(\dot{E}x_{27} - \dot{E}x_4)$ | $\dot{Ex}^Q{}_{hex9}$ |




**Sekil 2** Dort-basamamli Mg-Cl cevriminin ayrintili sematigi,

Sistem uzerindeki tum akislarin ekserji degerleri hesaplanarak maliyet balans denklemine uygulanmis ve hidrojen uretiminin maliyeti gunluk 172.8 ton hidrojen uretimi yapan bir tesis icin hesaplanmistir.

**BULGULAR VE TARTISMALAR**

Hidrojen uretimi yapan akim noktalari Sekil 1' de belirtildigi uzere 12 ve 21 nolu noktalardir ve bu noktalarin birim zamandaki maliyetleri 1.861 USD/s ve 1.319 USD/s olarak hesaplanmistir. Sulu HCl elektrolizinden 0.69 kg/s hidrojen uretilmekte ve bu deger kuru HCl elektrolizi icin 1.31 kg/s'dir. Bu iki akim toplaninca hidrojenin toplam maliyeti 3.67 USD/kg'a karsilik gelmektedir. Sistemdeki tum akislarin birim zamandaki ekserji ve maliyet degerleri ile ozgul maliyet degerleri **Tablo 2'** de sunulmustur.

**Tablo 2** Birim zamandaki maliyet ve ekersji degerleri.

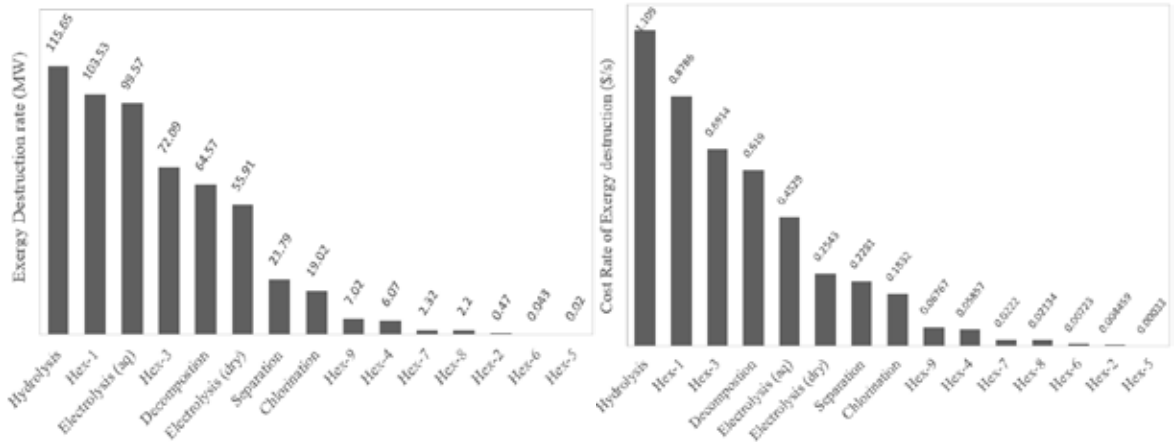
| State | $\dot{E}x$ (MW) | $\dot{C}$ ($/s) | c ($/MJ) | State | $\dot{E}x$ (MW) | $\dot{C}$ ($/s) | c ($/MJ) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 3.09 | 0 | 0 | **16** | 90.68 | 0.650 | 0.00717 |
| **2** | 36.02 | 0.728 | 0.02023 | **16-I** | 117.88 | 1.234 | 0.01046 |
| **3** | 155.58 | 3.147 | 0.02023 | **17** | 111.81 | 1.170 | 0.01046 |
| **4** | 157.30 | 3.965 | 0.02521 | **19** | 76.44 | 0.651 | 0.00850 |
| **6** | 280.20 | 3.023 | 0.01079 | **20** | 155.06 | 1.319 | 0.00850 |
| **6-I** | 27.20 | 0.583 | 0.02144 | **21** | 155.00 | 1.319 | 0.00850 |
| **6-II** | 235.09 | 5.041 | 0.02144 | **22** | 41.16 | 0.865 | 0.02100 |
| **6-III** | 2.31 | 0.325 | 0.1408 | **23** | 117.57 | 1.515 | 0.01288 |
| **7** | 135.31 | 2.902 | 0.02144 | **24** | 66.63 | 1.840 | 0.02762 |
| **10** | 32.66 | 0.728 | 0.02231 | **25** | 124.43 | 1.603 | 0.01288 |
| **11** | 83.49 | 1.862 | 0.02231 | **27** | 167.02 | 4.066 | 0.02435 |
| **12** | 83.46 | 1.861 | 0.02230 | **28** | 5.02 | 3.382 | 0.67370 |
| **13** | 148.33 | 1.600 | 0.01079 | **29** | 1.97 | 3.340 | 1.69500 |
| **14** | 152.45 | 1.645 | 0.01079 | | | | |

Tesisin toplam maliyetine yatirim maliyetinin etkisi 35,928 USD/h iken ekserji yikiminin maliyeti 16,416 USD/h olarak hesaplanmis olup toplam saatlik maliyeti 52,344 $/h'dir. Toplam tesisis maliyetine en yuksek katkiyi hidroliz reaktoru yapmakta ve bunun sebebi hidrolizin tamamlanmasi icin gerekli buharin cok fazla olmasidir. Dusuk buhar/magnezyum oranlarinda bu komponentin maliyeti dusurulebilir. Reaksiyon hizinin yavas olmasi nedeniyle klorlanma reaksiyonu sirasinda klorin gazinin reaksiyon zamani uzun tutuldugundan (1 saat) bu reaktorun hacmi de oldukca buyuktur ve cok yuksek yatirim maliyeti degeri gostermektedir. Diger komponentlerin birim zamandaki yatirim ve ekserji yikim maliyetleri **Tablo 3**'te gosterilmistir.

**Tablo 3** Cevrim komponentleri icin eksergoeconomik veriler.

| Component | $\dot{Z}_k$ (¢/s) | $\dot{C}_d$ ($/S) | *f (%)* |
|---|---|---|---|
| Hydrolysis | 302.40 | 1.109 | 73.2 |
| Decomposition | 18.01 | 0.619 | 22.5 |
| Chlorination | 391.70 | 0.183 | 95.5 |
| HCl Separation | 284.80 | 0.228 | 92.5 |
| Electrolysis (aq) | 0.0761 | 0.452 | 0.30 |
| Electrolysis (dry) | 0.0937 | 0.254 | 0.21 |
| HEX-1 | 0.0925 | 0.878 | 0.11 |
| HEX-2 | 0.0492 | 0.004 | 9.94 |
| HEX-3 | 0.0872 | 0.691 | 0.13 |
| HEX-4 | 0.0402 | 0.058 | 0.68 |
| HEX-5 | 0.0481 | 0.001 | 59.3 |
| HEX-6 | 0.0481 | 0.007 | 6.24 |
| HEX-7 | 0.0419 | 0.022 | 1.85 |
| HEX-8 | 0.0402 | 0.021 | 1.84 |
| HEX-9 | 0.0506 | 0.067 | 0.74 |

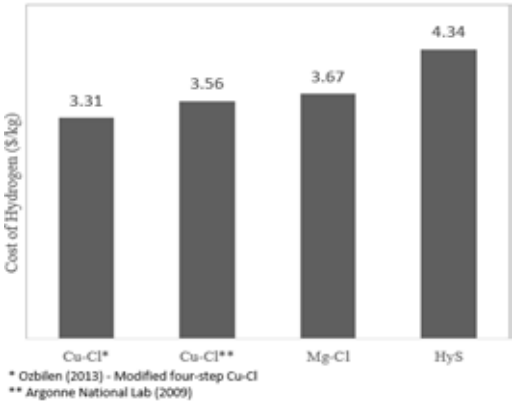
Komponentlerin birim zamandaki ekserji yikimi ve ekserji yikiminin maliyetleri **Sekil 3a** ve **3b**'de sunulmustur. Burada ekserji yikimi degeri Hex-3 ve Dekompozisyon reaktoru icin suda HCL elektrolizinden fazla iken, bu elektrokimyasal basamagin ekserji yikiminin maliyeti bahsedilen iki komponentten daha yuksek olmaktadir. Bunun sebebi yuksek maliyetli elektrik enerjisi tuketiminden dusuk debide hidrojen uretimi saglanmasi olarak dusunulebilir.




(a) (b)

**Sekil 3** Komponentlerin birim zamandaki (a) ekserji yikimi ve (b) ekserji yikimi maliyetleri.

Son olarak Mg-Cl cevriminden uretilen hidrojenin maliyeti benzer kapasitelerdeki HyS ve Cu-Cl cevrimi ile karsilastirmali olarak **Sekil 4**'te sunulmustur. Cu-Cl cevriminin farkli konfigurasyonlarininin hidrojen maliyeti araligi 3.30-3.56 USD/kg'dir ve Mg-Cl cevriminden daha dusuk degerlere sahiptir [18,19]. Mg-Cl cevrimine gore daha yuksek sicaklik gerektiren, ve halen teorik elektrliz gereksiniminden daha yuksek enerji tuketen HyS cevrimine kiyasla, hidrojen maliyeti ~%15 daha dusuktur [20].




**Sekil 4** Hidrojen maliyetlerinin karsilastirmasi.

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu calismada yeni gelistirilen dort-basamakli Mg-Cl cevriminin ekserji temelli termoekonomik analizi yapilmis, tesisin yatirim ve ekserji kaybi maliyetleri ve hidrojen uretiminin maliyetleri hesaplanmis ve benzer hibrit sistemlerle karsilastirilmistir. Hibrid metotlar konvansiyonel su elektrolizine alternatif olarak kabuledilebilir performans araliklarinda, orta-cicaklikli kaynaklari kullanarak hidrojen uretebilmekte ve hidrojen uretim maliyetleri her ne kadar fosil yakit temelli sistemlere gore daha yuksek olsa da su elektrolizinden daha dusuk ve temizdir. Mg-Cl cevriminin hidrojen uretimi maliyeti diger hibrit cevrimlerle benzer maliyetler gostermesinin yaninda, olgunlasmis elektroliz teknolojisi ve nispeten daha az termokimysaal reaksiyon sorunlariyla uygulama asamasina gecmeye en hazir cevrimlerden biri olarak dusunulebilir.

## SEMBOLLER

| | |
|---|---|
| $\dot{Ex}$ | ekserji, kW |
| $\dot{Z}$ | Birim zamanda yatirim maliyeti, USD/s |
| $Z$ | Yatirim maliyeti, USD |
| $\dot{C}$ | Birim zamanda akis maliyeti, USD/s |
| $c$ | ozgul maliyet, USD/kW |
| *CRF* | Yatirim geridonusum faktoru (Capital recovery factor) |
| *f* | Eksergoekonomik faktor |
| *i* | Faiz orani, % |
| n | Tesis operasyon suresi, saat |

**Yunan Harfleri**

$\varphi$ bakim faktoru

**Alt İndis**

*elec* elektroliz
*sep* seperation (ayristirma)
*hex* heat exchanger (isi degistirici)
*dry* kuru
*aq* aqueous (su ortaminda)
*f* fuel (yakit)
*p* product (urun)
*dest* destruction (yikim)
*e* exit (cikis)
*w* work (is)
*q* heat (isi)
*i* inlet (giris)

**Üst İndis**

Q isi

**KAYNAKLAR**

[1] Yildiz, B., & Kazimi, M. S. (2006). Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies. International Journal of Hydrogen Energy, 31(1), 77-92.

[2] Naterer, G. F., Dincer, I., & Zamfirescu, C. (2013). Hydrogen production from nuclear energy. Springer.

[3] Ozcan, H., & Dincer, I. (2014). Performance investigation of magnesium–chloride hybrid thermochemical cycle for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 39(1), 76-85.

[4] Ozcan, H.(2015). Theoretical and experimental investigation of Magnesium-Chlorine cycle and its integrated systems. Ph.D Thesis, University of Ontario Institute of Technology, Mechanical Engineering Department.

[5] Kashani-Nejad, S. (2005). Oxides in the Dehydration of Magnesium Chloride Hexahydrate (Doctoral dissertation, McGill University).

[6] Kashani-Nejad, S., Ng, K. W., & Harris, R. (2004). Preparation of MgOHCl by controlled dehydration of MgCl 2· 6H 2 O. Metallurgical and materials transactions B, 35(2), 405-406.

[7] Simpson, M. F., Herrmann, S. D., & Boyle, B. D. (2006). A hybrid thermochemical electrolytic process for hydrogen production based on the reverse Deacon reaction. International journal of hydrogen energy, 31(9), 1241-1246.

[8] Haag, G. L. (1977). Kinetics of the hydrolysis of MgCl/sub 2/and the chlorination of magnesia (No. IS-T-742). Ames Lab., IA (USA).

[9] Hesson, R. N. (1979). Kinetics of the chlorination of magnesium oxide (No. IS-T-823). Ames Lab., IA (USA).

[10] Johnson, J., & Winnick, J. (1999). Electrochemical membrane separation of chlorine from gaseous hydrogen chloride waste. Separation and purification technology, 15(3), 223-229.

[11] Eames, D. J., & Newman, J. (1995). Electrochemical Conversion of Anhydrous HCl to Cl2 Using a Solid-Polymer-Electrolyte Electrolysis Cell. Journal of the Electrochemical Society, 142(11), 3619-3625.

[12] Balta, M. T., Dincer, I., & Hepbasli, A. (2012). Energy and exergy analyses of magnesium-chlorine (Mg-Cl) thermochemical cycle. International Journal of Hydrogen Energy, 37(6), 4855-4862.

[13] Ozcan, H., & Dincer, I. (2015). Thermodynamic and environmental impact assessment of steam methane reforming and magnesium–chlorine cycle-based multigeneration systems. International Journal of Energy Research.

[14] Ozcan, H., & Dincer, I. (2014). Energy and exergy analyses of a solar driven Mg–Cl hybrid thermochemical cycle for co-production of power and hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy, 39(28), 15330-15341.

[15] Ozcan, H., & Dincer, I. (2015).Comparative performance assessment of three configurations of Magnesium Chlorine cycle. International Journal of Hydrogen Energy, in press.

[16] Dincer, I., & Rosen, M. A. (2012). Exergy: energy, environment and sustainable development. Newnes.

[17] Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., & Shaeiwitz, J. A. (2008). Analysis, synthesis and design of chemical processes. Pearson Education.

[18] Ozbilen, A. Z. (2013). Development, analysis and life cycle assessment of integrated systems for hydrogen production based on the copper-chlorine (Cu-Cl) cycle (Doctoral dissertation, University of Ontario Institute of Technology).

[19] Lewis, M. A., Masin, J. G., & O'Hare, P. A. (2009). Evaluation of alternative thermochemical cycles, Part I: the methodology. International journal of hydrogen energy, 34(9), 4115-4124.

[20] Jeong, Y. H., & Kazimi, M. S. (2007). Optimization of the hybrid sulfur cycle for nuclear hydrogen generation. Nuclear technology, 159(2), 147-157.

# SOME POLICY PARAMETERS FOR STRATEGIC USE OF HYDROGEN ENERGY SYSTEM

*Adnan Midilli*[1,*]
[1] Recep Tayyip Erdoğan University, Faculty of Engineering, Mechanical Engineering Department, 53100 Rize
*amidilli@gmail.com

**ÖZET**: This paper presents some policy parameters for strategic use of hydrogen energy system in order to combat the negative effects of petroleum consumption accelerating the global unrest. For this purpose, in terms of the policy parameters, the petroleum based global unrest and green hydrogen based global stability have been strategically discussed, and the qualitative evaluation of the effects of petroleum and green hydrogen consumption on some global issues have been done. Consequently, it can be said that the policy parameters including petroleum based global unrest and green hydrogen based global stability are important and strategic for evaluating the petroleum consumption for a country. Thus, it is suggested that petroleum based global unrest indicates that petroleum consuption should be gradually reduced for the future energy plan of the countries because of the harmful and negative effects on the next generation. However, the green hydrogen based global stability points out that green and sustainable energy sources should be used for hydrogen production from clean fuel sources such as clean biomass and water in order to ensure the energy sustainability and gradually minimize the petroleum consumption. In this regard, these two policy parameters should be taken into consideration for the future energy plans and projections by governmental bodies and other authorities for improving and ensuring the green hydrogen based global stability and sustainability.

**Key Words**: Petroleum, Sustainable hydrogen, Global stability, Global unrest, Global issues.

## INTRODUCTION

Petroleum demand has increased these troubles in the first quarter of this century. As a consequence, investigations of alternative fuel are increasingly getting more and more important, particularly for global stability. As known, the most important property of an alternative fuel should be its environmental compatibility. In line with this characteristic, hydrogen likely will become one of the most attractive fuels in the near future. Reasons why hydrogen is one of the most promising future fuels include that it can be used efficiently and be low polluting. For example, when hydrogen is used in a fuel cell to generate electricity or is combusted with air, the only products are water and a small amount of NOx [1, 2]. If hydrogen is produced from clean fuel sources by using green energy sources, it will be completely environmentally benign fuel for the practical applications. It means green hydrogen is the best fuel for the future energy applications. In this regard, green hydrogen can be assumed to be hydrogen produced from renewables such as water, clean biomass, etc. by using green energy integrated environmentally friendly hydrogen production technologies such as electrolysis, etc. Green energy sources including solar, wind, tidal, nuclear, geothermal, biomass, etc. can be a catalyst for energy security, sustainable development, and social, technological, industrial and governmental innovations in a country [3, 4]. The literature reviews show that many experimental studies have recently been conducted to justify this advantage of hydrogen use as well as much researches including experimental and theoretical studies on hydrogen energy, green energy policy, hydrogen production, green energy, sustainable hydrogen, renewable hydrogen (e.g. [5-17]). Unlike these studies, this study concentrates, in terms of the policy parameters, on the petroleum based global unrest and green hydrogen based global stability and on the qualitative evaluation of the effects of petroleum and green hydrogen consumption on some global issues. This lack of information is the motivation behind this work.

## STRATEGIC CONSIDERATIONS

In order to discuss the role of green hydrogen energy system in reducing petroleum based global unrest, the following policies have been taken into consideration and strategically analysed. Behind this, in terms of green hydrogen energy system, petroleum consumption after green hydrogen use and green hydrogen use at a certain ratio of petroleum consumption, the following figures reflects the policy analysis steps considering the green hydrogen energy system, petroleum based global unrest, green hydrogen based global stability.

### Policy Parameters

### Policy Parameter 1. Petroleum Based Global Unrest

Petroleum based global unrest [12] is mainly based on the petroleum consumption ratio after hydrogen use.

$$\begin{pmatrix} Petroleum\,based \\ global\,unrest \end{pmatrix} = 1 \Big/ \left( 1 - \left( \begin{pmatrix} Petroleum \\ consumption \end{pmatrix} / \begin{pmatrix} World\ fossil\ fuel \\ consumption \end{pmatrix} \right) - \begin{pmatrix} Green\ hydrogen use \\ at\ a\ certain\ ratio\ of \\ petroleum consumption \end{pmatrix} \right) \quad (1)$$

**Policy Parameter 2. Green Hydrogen Based Global Stability**
Green hydrogen based global stability [12] is mainly based on petroleum consumption and green hydrogen use at a certain ratio of petroleum consumption.

$$\begin{pmatrix} Green\ hydrogen \\ based\ global\ stability \end{pmatrix} = \left( 1 - \left( \begin{pmatrix} Petroleum \\ consumption\ ratio \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Green\ hydrogen use\ at\ a\ certain \\ ratio\ of\ petroleum consumption \end{pmatrix} \right) \right) \quad (2)$$

Detailed justifications can be found in the literature [12]. Under these considerations, Fig. 1 presents a strategic approach to petroleum based global unrest while Fig. 2 illustrates a strategic approach to green hydrogen based global stability. Detailed definitions and justifications related to these indicators will be studied below.

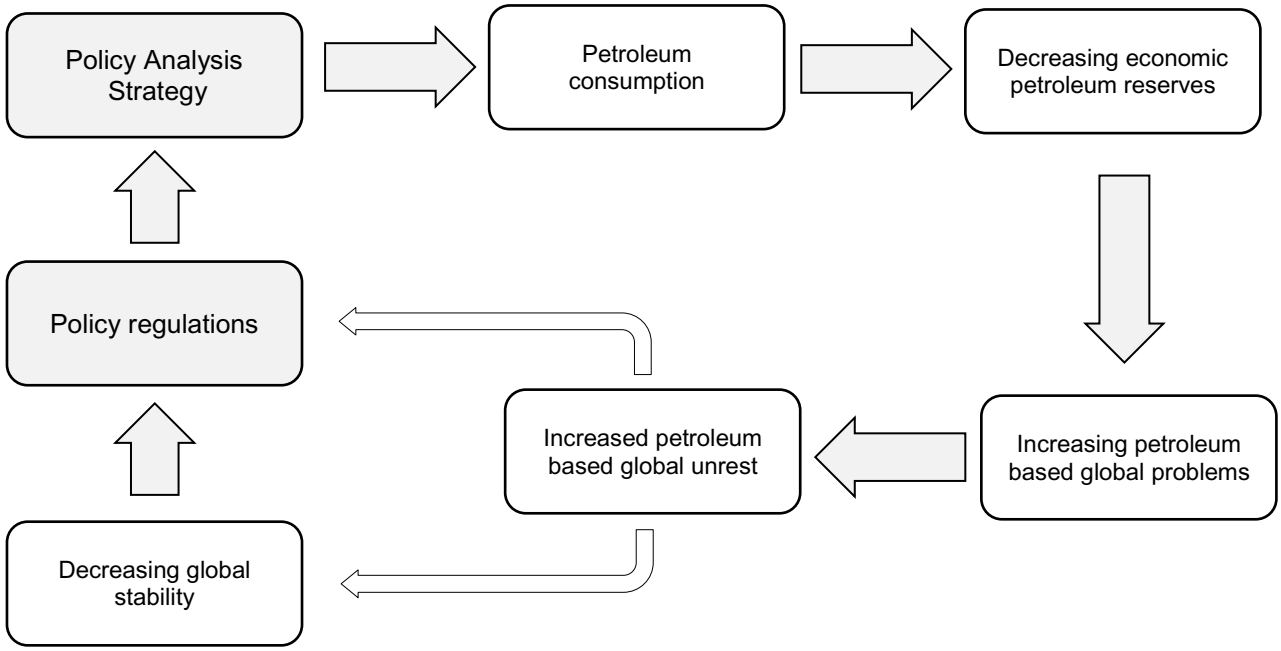



**Figure 1** A policy on petroleum based global unrest.

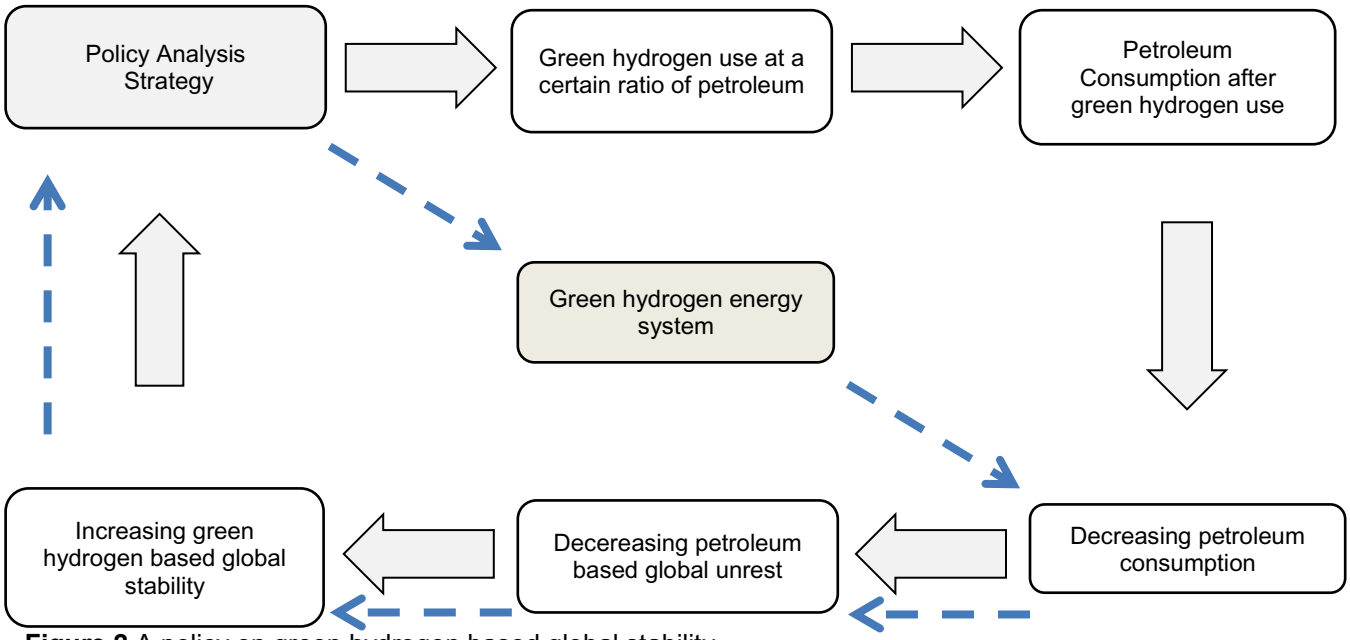



**Figure 2** A policy on green hydrogen based global stability.

**Policy Evaluation**

**Petroleum based global unrest**

Petroleum is one of the most important fuels in daily life, which has a great potential to change the environmental stability and accelerate the global warming because of its emissions. As known, most of the petroleum is converted to useful heat and some high energy density fuels such as fuel oil and gasoline as well as diesel, jet and LPG. It is obvious that the petroleum has still been used to supply the required fuel demand for various sectors such as transportation, heat and power generation, hydrogen production, etc. If so, petroleum consumption effects (e.g. global climate change, environmental pollution, local or regional energy conflicts, and energy resource shortages, etc.) will increasingly threaten energy sustainability as well as global energy stability. This concern is compounded by world population growth, rapid technological development and increasing energy demand. It means that petroleum will also likely to play a major role for human activities in the future. Therefore, it will be true to say that petroleum consumption will not decrease, on the contrary, increase. If so, petroleum, an important fuel in this century, can cause some negative effects affecting the global stability when used in industrial applications and transportation. In addition to these, the effects of petroleum consumption on the environment and human health can be found in the literature (e.g. [2, 3, 11, 19]. Thus, it can be said that petroleum based global energy balance is very important policy parameter for global energy stability. If so, it should be known that the main reasons of petroleum based global energy imbalance. In this regard, Fig. 3 illustrates the factors causing petroleum based global energy imbalance and the impacts After evaluating these figures, it can be thus said that the negative effects of fossil fuel utilization need to be appropriately averted, and green energy presents one potential solution. Meanwhile, economically available green energy sources should be projected and planned.

**Green hydrogen based global stability**

Energy planning can support the innovative green hydrogen energy system and technologies required to reduce the global unrest and ensure the global stability, particularly during a transition to a green hydrogen economy, and reduce the environmental impacts from petroleum production and consumption, and decrease the dependence on petroleum. The overall benefits of green energy sources are often not well understood and consequently are often evaluated to be not as cost effective as traditional technologies.

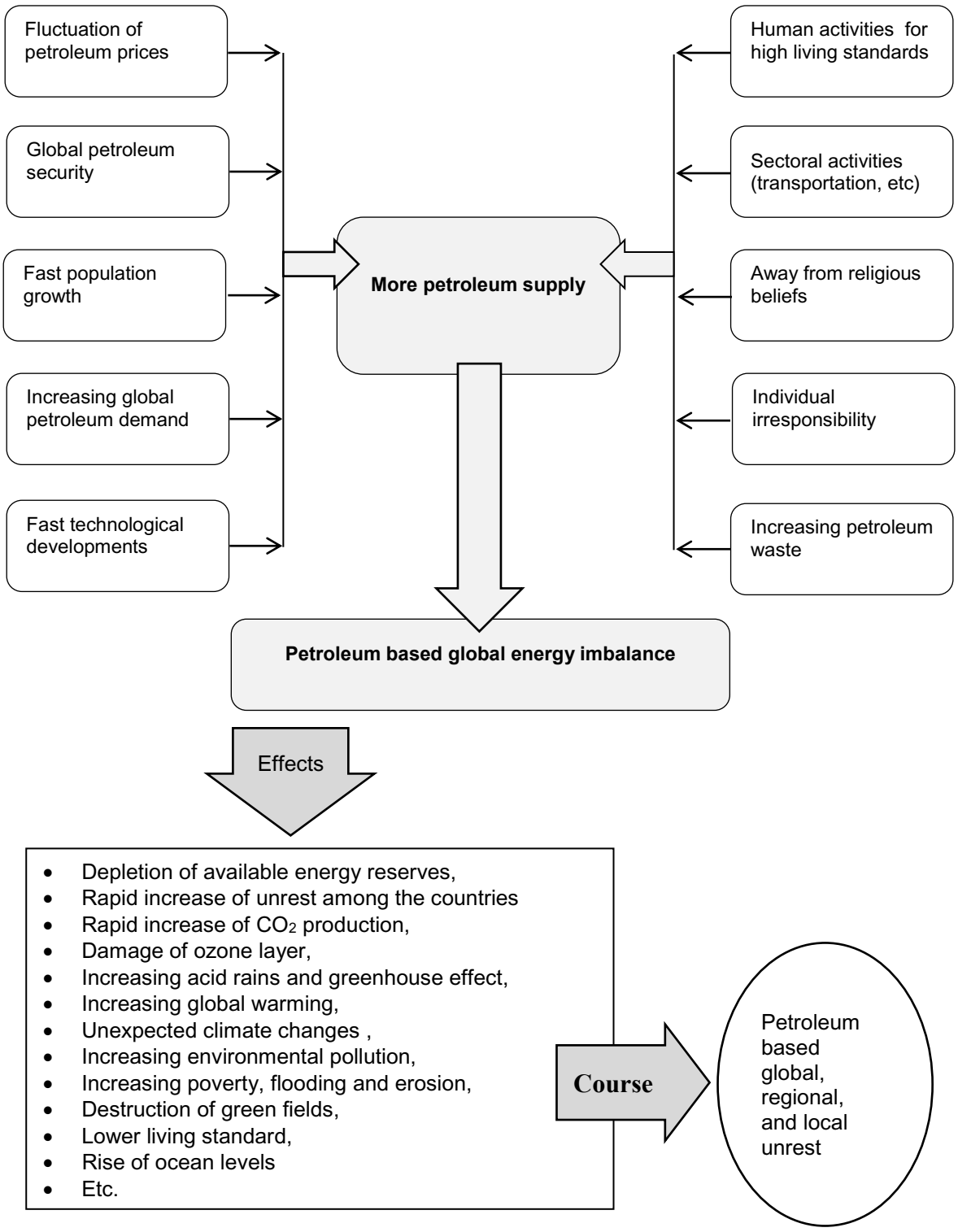



**Figure 3** illustrates the factors causing petroleum based global energy imbalance and the impacts.

The promotion of green energy integrated hydrogen energy system that is probably to reduce the global unrest and to increase the global stability should become one of the primary goals of energy policy makers in many countries. Policy makers should increasingly assign a high priority to promoting green energy-based technologies. Furthermore, green hydrogen energy system can i) increase energy supply diversity, ii) improve the national balance of trade and iii) increase security, since most are less prone to terrorist attacks than, say, nuclear power stations or oil and gas supply infrastructure (except for large hydroelectric dams [13, 20]. Green hydrogen energy system can also provide environmentally beneficial alternatives to conventional energy systems. Meanwhile, it should be absolutely considered that the foremost factor that will determine the specific role of green hydrogen energy system will likely be energy demand. It can be said that green hydrogen energy is a key component for these targets.

Considering the environmental long term damages of the petroleum consumption, green hydrogen energy system that provides us to store the green energy sources in the form of hydrogen should be particularly put into practice.

**RESULTS AND DISCUSSION**

The policy parameters introduced for petroleum based global unrest and green hydrogen based global stability can help us better understand, and develop green hydrogen energy strategies, and emphasize the importance of green hydrogen energy system.

Under these considerations, some advantages of having the highest level of green hydrogen based global stability: i) Lifetimes of petroleum reserves are extended and real petroleum prices, consequently, can be held constant or reduced relative to present prices, ii) Environmental effects from petroleum consumption are reduced or prevented because of the utilization of green hydrogen fuel, iii) Technological developments based on green hydrogen increase and the requirement of technologies based on petroleum decrease, iv) Living standards are probably higher than at present due in part to the increased consumption of the technologies related to green hydrogen fuel, green hydrogen energy system and green energy resources, v) Pressures to discover energy sources reduce because green hydrogen fuel can be abundantly produced, and conflicts for energy supplies subside. In this regard, in order to overcome the negative effects of the petroleum consumption and petroleum resource shortage, the energy policy makers should develop appropriate strategies and programs. As an example, such an attempt should include the followings in Fig. 4.

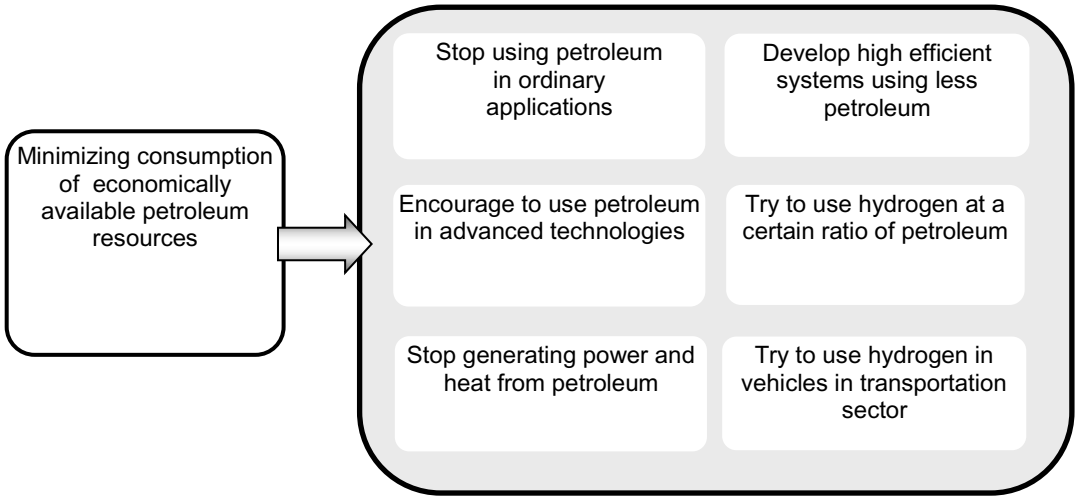



**Figure 4** Some important points to minimize the petroleum consumption.

Under these strategic approaches, it is possible to evaluate quantitatively the energy related global issues. In this regard, Table 1 summarizes a qualitative evaluation of the effects of petroleum consumption, fossil fuel based hydrogen utilization and green hydrogen utilization.

**Table 1** Qualitative evaluation of the effects of petroleum and green hydrogen consumption on some global issues.

| **Global Issues** | Increasing petroleum consumption | Fossil fuel based hydrogen utilization | Green hydrogen utilization |
|---|---|---|---|
| | **Impact** | **Impact** | **Impact** |
| Global energy stability | Decreasing | Decreasing | Contributes to ensure |
| Global, regional and local unrest | Increasing | Probably increasing | Partially decreasing |
| Global warming and climate changes | Increasing | Increasing | Absolutely reducing |
| Local, regional and global conflicts | Accelerating | Probably increasing | Probably stopping |
| Industrial and financial crises | Increasing | Probably accelerating | Probably stopping |
| Greenhouse gas emissions | Increasing | Partially increasing | Absolutely minimizing |
| Resource stability and sustainability | Decreasing | Partially decreasing | Contributes to ensure |
| Environmental pollution | Increasing | Partially minimizing | Absolutely reducing |
| International tension | Increasing | Partially reducing | Probably decreasing |
| Political conflicts | Increasing | Partially decreasing | Probably decreasing |
| Fluctuation of fossil fuel prices | Affecting | Affecting | Affecting |

## CONCLUSION

This article presents the role of green hydrogen energy system on reducing the petroleum based global unrest. In this regard, the following conclusions are drawn:

- When green hydrogen fuel utilization is not used at a certain ratio of petroleum consumption, it will be impossible to ensure the green hydrogen energy based global stability.
- The decrease in petroleum based global unrest and the increase in green hydrogen based global stability indicates the importance of green hydrogen fuel at a certain ratio of petroleum consumption.
- In order to minimize the consumption of economically available petroleum resources, the petroleum utilization in ordinary applications and the power or heat generation by consuming petroleum should be limited or if possible stopped. On the contrary, the petroleum utilization in advanced technological applications should be encouraged by developing high efficient systems using less petroleum.
- The values show that the green hydrogen utilization ratio is very important parameter to increase the green hydrogen based global stability level while the most important factor increasing the petroleum based global unrest and decreasing the green hydrogen global stability is irresponsible utilization of petroleum.

## ACKNOWLEDGEMENT

Author would like to thank Recep Tayyip Erdoğan University for academic sapport.

## REFERENCES

1] Midilli A., Dincer I., and Ay M. “Green energy strategies for sustainable development”, Energy Policy, 2006, 34(18); 3623-3633.

2] Midilli A., and Dincer I. “Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption”, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33; 4209-4222.

3] Dincer I. “Environmental impacts of energy”, Energy Policy, 1999, 27; 845–854.

4] Midilli A. and Dincer I. “Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability”, International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(1); 511-524.

5] Veziroglu T.N. “Hydrogen movement and the next action: fossil fuels industry and sustainability economics”, International Journal of Hydrogen Energy, 1997, 22 (6); 551–556.

6] Goltsov V.A., and Veziroglu T.N. “From hydrogen economy to hydrogen civilization”, International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26; 909–915.

7] Goltsov V.A., and Veziroglu T.N. “A step on the road to hydrogen civilization”, International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 27; 719–723.

8] Bockris J.O. “On hydrogen futures: toward a sustainable energy system”, International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28; 131–133.

9] Afgan N.H., and Carvalho M.G. “Sustainability assessment of hydrogen energy systems”, International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29; 1327–1342.

10] Momirlan M., and Veziroglu T.N. “The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet”, International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30; 795-802.

11] Midilli A., Ay M., Dincer I., and Rosen M.A. “On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005, 9(3); 255-271.

12] Midilli A, Ay, M., Dincer I., and Rosen M.A. “On hydrogen and hydrogen energy strategies II: future projections affecting global stability and unrest”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005, 9(3); 273-287.

13] Midilli A., Dincer I., and Rosen M.A. ‘The role and future benefits of green energy”, International Journal of Green Energy, 2007, 4; 1-23.

14] Rosen M.A., Dincer I., and Kanoglu M. “Role of exergy in increasing efficiency and sustainability and reducing environmental impact”, Energy Policy, 2008; 36; 128-137.

15] Dincer I., and Rosen M. “Sustainability aspects of hydrogen and fuel cell systems” Energy for Sustainable Development, 2011, 15; 137–146

16] Apak S., Atay E., and Tuncer G. “Renewable hydrogen energy regulations, codes and standards: Challenges faced by an EU candidate country”, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37; 5481-5497.

17] Ziogou C., Ipsakis D., Seferlis P., Bezergianni S., Papadopoulou S., Voutetakis S. “Optimal production of renewable hydrogen based on an efficient energy management strategy”, Energy, 2013, 55; 58-67.

18] Wikipedia, Environmental impact of the petroleum industry, visited at 15.11.2014, available at: http://en.wikipedia.org/wiki/Environmental_impact_of_the_petroleum_industry.

19] Pedersen K., Przychodzka M., Civis M., and Hinson A.V. (2003)). ‘Environmental Impact Assessment of Petrol Usage’, Project report, Aarhus University, Denmark, 2003, available at: http://www.environmentalstudies.au.dk/publica/f2003petrol.pdf,visited at 15.11.2014.

20] Madlener, R., and Stagl, T.S. “Sustainability-guided promotion of renewable electricity generation”, Ecological Economics, 2005, 53; 147–167.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# DEVELOPMENT OF EXERGETIC SUSTAINABILITY PARAMETERS FOR HIGH PRESSURE HYDROGEN COMPRESSION PROCESS

*Mert Ozsaban[1]*, Adnan Midilli[1] and Ibrahim Dincer[2]*
[1]Energy Division, Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering, Recep Tayyip Erdoğan University, 53700, Fener, Rize, Turkey
[2]Faculty of Engineering and Applied Science, University of Ontario Institute of Technology (UOIT) 2000 Simcoe Street North, Oshawa, Ontario, L1H 7K4, Canada
[*]mert.ozsaban@erdogan.edu.tr; adnan.midilli@erdogan.edu.tr; Ibrahim.Dincer@uoit.ca

**ABSTRACT:** This study focuses on the development of exergetic sustainability parameters for high pressure hydrogen compression process based on the second law of thermodynamics. In this regard, a single stage and three-stage-hydrogen compression processes are studied,by considering several operating parameters: (i) mass flow rate of hydrogen (3 kg/h), (ii) inlet pressure of hydrogen (taken to be 40 bar and 100 bar), (iii) hydrogen storage pressure (ranging from 200 to 900 bar), (iv) dead state temperature and pressure (25 °C and 1 bar). The hydrogen gas under higher pressures is treated as a real gas. The following exergetic sustainability parameters are evaluated for the process: (i) exergy efficiency; (ii) waste exergy ratio, (iii) exergy recoverability ratio, (iv) exergy destruction ratio, (v) environmental impact factor, (vi) exergetic sustainability index. Accordingly, comparing the single-stage, multi-stage hydrogen compression and storage processes with each other in terms of less environmental impact factor and higher exergetic sustainability index, it is suggested that the multi-stage hydrogen compression and storage process should be used for minimizing the energy consumption in the practical applications.

**Keywords:** Hydrogen, Multistage compression, Exergy, Sustainability, Exergetic efficiency, Waste exergy ratio, Exergy recoverability ratio, Exergy destruction ratio, Environmental impact factor, Exergetic sustainability index.

## INTRODUCTION

Sustainable development is possible only with sustainable energy sources and options [1]. Recently, renewable energy sources have been one of the most important global energy attractions. The role of hydrogen as an energy carrier emerges for an effective usage of sustainable energy sources. Hydrogen is an energy-efficient, low polluting fuel that is used in a fuel cell to generate electricity or is combusted with air, the only products are water and a small amount of $NO_x$ [2]. Hydrogen can be produced from clean energy fuel sources such as clean biomass and water by using renewable energy sources such as solar, wind, hydropower, etc. Moreover, hydrogen can be obtained from fossil fuels, as well.

Hydrogen is safely produced, stored and distributed at one of the units required for the hydrogen stations. In the literature, limited studies exist on the developments and analyses of hydrogen stations. One of the methods used for the storage of hydrogen is high-pressure hydrogen gas storage by compressing. It has many advantages over most conventional fuels, efficient storage of hydrogen is difficult because of its very low density [3]. New lightweight composite cylinders have been developed which are able to withstand pressures up to 80 MPa (800 bar) and therefore the hydrogen gas can reach a volumetric density of 36 kg/m$^3$, approximately half as much as in its liquid state [4]. The analysis of hydrogen gas compression processes becomes more and more important in this century. This process is performed by applying the thermodynamic rules. The first law of thermodynamics refers to the energy analysis which only identifies losses of work and potential improvements or the effective use of resources, e.g. [5]. But the concept of exergy has its roots in the second law of thermodynamics, where it is defined as the maximum amount of work that can be extracted from a physical system by exchanging matter and energy using a large reservoir as a reference state [6]. In the recent years exergy analysis has been widely used in the design, simulation and performance evaluation of thermal and thermo chemical systems [7]. Measures to increase exergy efficiency of a component, the process or sector can reduce the environmental impact and can lead to insights into how to improve the sustainability of the activities comprising the system by reducing exergy losses [8, 9] for ensuring the energy sustainability. Actually, there is a link between exergy and sustainable development [10]. Exergy based sustainability should become one of the primary goals of energy policy makers all over the world because it is an effective tool to achieve sustainable societies thanks to fact that reveals ‘available energy losses’ [11, 12]. Sustainability approach examines the environmental impact of a system in terms of exergy concept. Under these considerations, exergetic sustainability parameters of a single stage and three-stage hydrogen gas compression process have been developed. In this regard, a detailed literature review is performed. It can be said that, in the open literature,

there is no work including exergetic sustainability evaluation of high-pressure hydrogen gas compression and storage process. This lack of information in the literature indicates the originality behind this work.

**ANALYSIS**

The following important assumptions are made for analysis.

- Hydrogen gas is a real gas throughout the compression process. Therefore, compressibility factor of hydrogen is taken into account during the calculations.
- The system and each component run steadily.
- According to thermodynamics, the actual form of compression will usually be between the theoretical conditions of isothermal compression and isentropic compression, which represent a low limit and an upper limit of the work of compression respectively [13].
- It is considered that intercooling processes in the compression stages of the compressor are completely performed because water is used as coolant.
- The heat exchangers are assumed to be adiabatic.
- The required electricity for the compression processes is supplied from a run-of-river type hydropower plant.
- Compression and storage capacity is 3 kg/h of hydrogen gas.
- There is no pressure, and temperature drops in the connection pipes.
- There is no hydrogen gas leakage throughout the system.
- Thermodynamic properties is taken from the NIST because of high temperatures and pressures [14]. The results obtained in this study can change based on the thermodynamic properties that will be taken from other sources. In this study, the NIST has been selected to be the source of the thermodynamic properties.
- Inlet and outlet temperature of cooling water have been respectively assumed to be 20°C and 90°C.
- Piston compressor is used for hydrogen gas compression.

**Operating principle of system**

In this study, high-pressure hydrogen compression process will be analyzed. Hydrogen gas enters the first stage of compression and is pressurized in accordance with the compression ratio. Meanwhile, its temperature increases and it is cooled to ambient temperature by using liquid-gas heat exchangers. This process is repeated for each stage of the compression process in case of the multi-stage compression of hydrogen. The following figure shows the control volume of this process.

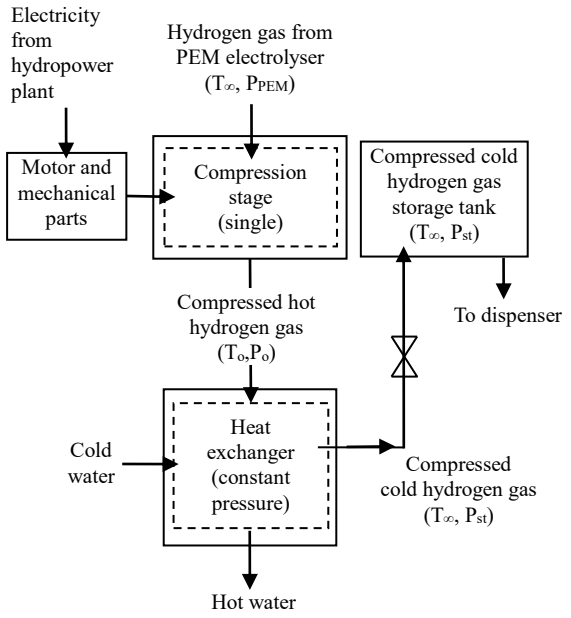



**Figure 1** Control volume model of the single stage hydrogen gas compression and storage system.

Here, $T_\infty$ defines environment temperature (25 $^0$C) while $P_{PEM,}$ high pressure hydrogen gas from the PEM electrolyzer; $T_o$ and $P_o$, temperature and pressure of hydrogen gas from the compression stage; $P_{st}$, the desired pressure of the hydrogen storage tank which is equal to $P_o$.

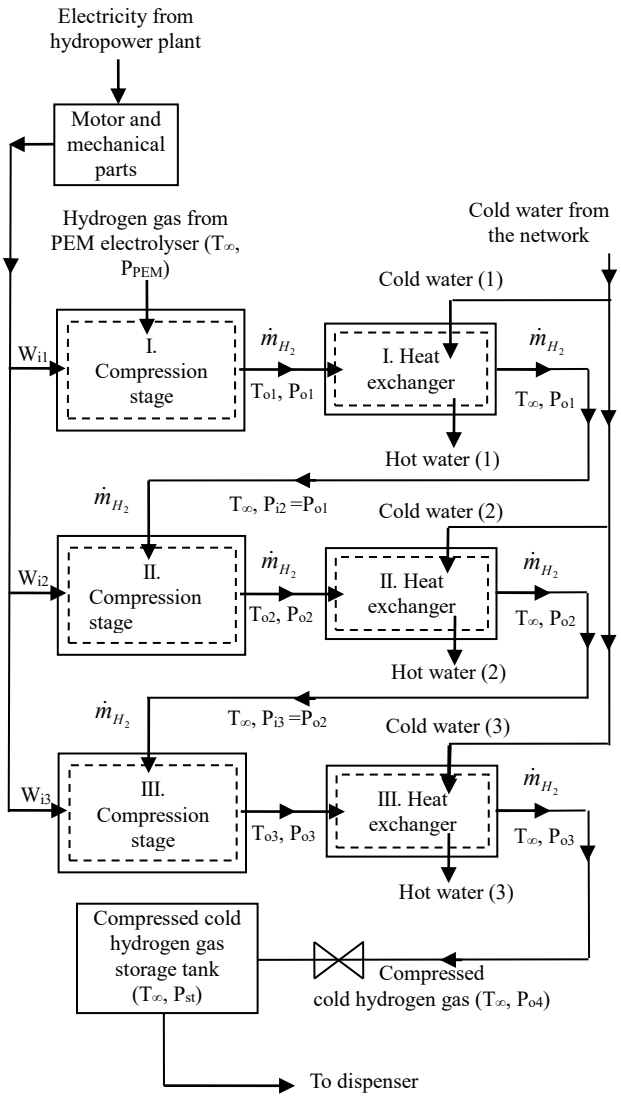



**Figure 2** Control volume model of the three stage hydrogen gas compression and storage system.

**Exergetic Sustainability Analysis**

Under this solid theoretical background, the exergy-based environmental and sustainability parameters are [12];

i) Exergetic efficiency $\left(\eta_{ex}^{\mathrm{CSS}}\right)$

ii) Waste exergy ratio $\left(r_{wex}^{\mathrm{CSS}}\right)$

iii) Exergy Recoverability Ratio $\left(r_{exr}^{\mathrm{CSS}}\right)$

iv) Exergy destruction ratio $\left(r_{exd}^{\mathrm{CSS}}\right)$

v) Environmental impact factor $\left(f_{envi}^{\mathrm{CSS}}\right)$

vi) Exergetic sustainability index $\left(\Theta_{esi}^{\mathrm{CSS}}\right)$

**Exergetic efficiency**

In order to define the exergetic efficiency ($\eta_{ex}^{\mathrm{CSS}}$) for a CSS, required output exergy ($\dot{E}x_{r,out}^{\mathrm{CSS}}$) is exergy of high pressure hydrogen gas, total exergy inputs ($\dot{E}x_{in}^{\mathrm{CSS}}$) are low pressure hydrogen gas, compression work and cooling load. This is considered similar to the efficiencies used by Kotas [15], but with a slightly different notation [16]. If so, the exergetic efficiency of the CSS can be rearranged as in the following algebraic form, ranging from 0 to 1:

$$\eta_{ex}^{CSS} = \dot{E}x_{r,out}^{CSS} / \dot{E}x_{in}^{CSS} \tag{1}$$

**Waste exergy ratio**

Waste exergy ratio ( $r_{wex}^{CSS}$ ) can be assumed as the ratio of waste exergy ( $\dot{E}x_{w}^{CSS}$ ) for the CSS to total exergy input. Waste exergy includes exergy by the heat released from the heat exchanger and exergy destruction in the system. Under these considerations, waste exergy ratio can be written as follows, ranging from 0 to 1:

$$r_{wex}^{CSS} = \dot{E}x_{w}^{CSS} \big/ \dot{E}x_{in}^{CSS} \tag{2}$$

**Exergy Recoverability Ratio**

Exergy recoverability ratio ( $r_{exr}^{\mathrm{CSS}}$ ) indicates the exergy potential that is possible to be recovered in the system. Exergy recoverability ratio of a CSS can be assumed as the ratio of the exergy recovery potential ( $\dot{E}x_{r}^{\mathrm{CSS}}$ ) for the system to total exergy input. The exergy recoverability ratio can be written as in the following form, ranging from 0 to 1:

$$r_{exr}^{\mathrm{CSS}} = \dot{E}x_{r}^{\mathrm{CSS}} \big/ \dot{E}x_{in}^{\mathrm{CSS}} \tag{3}$$

**Exergy destruction ratio**

Exergy destruction ratio is an important parameter to indicate the decrease of the positive impact of the CSS on exergetic sustainability. The reference value of this factor should be “zero” for better exergetic sustainability of the CSS. The positive role of the CSS means to supply more desired exergy output and decrease the irreversibilities and minimize the waste exergy outputs during the CSS operation. Exergy destruction ratio ( $r_{exd}^{CSS}$ ) of a CSS can be assumed as the ratio of the exergy destruction ( $\dot{E}x_{d}^{CSS}$ ) to total exergy input. Exergy destruction ratio can be rearranged as in the following form, ranging from 0 to 1:

$$r_{exd}^{CSS} = \dot{E}x_{d}^{CSS} \big/ \dot{E}x_{in}^{CSS} \tag{4}$$

**Environmental impact factor**

Environmental impact factor of a CSS is an important parameter to indicate whether or not it damages the environment due to its unusable waste exergy output and exergy destruction. Environment impact factor ( $f_{envi}^{CSS}$ ) of a CSS can be assumed as the ratio of the waste exergy ratio to exergetic efficiency. Environmental impact factor can be rearranged as in the following form, ranging from 0 to +∞:

$$f_{envi}^{CSS} = r_{wex}^{CSS} \big/ \eta_{ex}^{CSS} \tag{5}$$

**Exergetic sustainability index**

Exergetic sustainability index is an important parameter for the exergy-based sustainability of a PEM fuel cell in terms of the second-law of thermodynamics. In order to define the exergetic sustainability index of a CSS, its environmental impact factor should be taken into consideration. In this regard, it can be assumed that the exergetic sustainability index of a CSS is a function of the above parameters. The range of this index is between 0 and +∞. For practical applications, a CSS should have a higher value of the exergetic sustainability index.

The exergetic sustainability index ( $\Theta_{esi}^{CSS}$ ) can be written to be reverse of the environmental impact factor:

$$\Theta_{esi}^{CSS} = 1 \big/ f_{envi}^{CSS} \tag{6}$$

**RESULTS AND DISCUSSION**

In this study, a parametric study has been performed on the performance aspects, through exergy analysis, of the high pressurized multistage hydrogen gas storage subsystem in a hydropower-based-hydrogen gas fueling station producing and storing 3 kg hydrogen per hour. Here, a single stage high pressurized hydrogen gas compression and storage system and a multi-stage high pressurized hydrogen gas compression and storage system have been taken into consideration. In this regard, the variations of the parameters have been discussed by depending on the inlet pressure of hydrogen gas entering the compression stage and the pressure of the storage unit as in Figs. (3 and 4).

Figure 3 presents the variations of the exergetic sustainability index and the variations of the environmental impact factor of the single-stage-high-pressurized hydrogen gas compression and storage system as a function of the hydrogen gas storage pressure. In these figure, the comparisons have been performed for 3 kg hydrogen

gas per hour. As shown in Fig. 3, the environmental impact factor of the system decreases with the rise of hydrogen gas entering the storage tank (or hydrogen storage pressure)while it increases with increasing pressure of inlet pressure of hydrogen gas entering the compression. For instance, according to Figs. 3, in case of 40 bar of inlet pressure of hydrogen gas, the environmental impact factor has been estimated to be 0.685 at 400 bar of constant hydrogen gas storage pressure. When the hydrogen gas storage pressure increases from 200 to 800 bar the environmental impact factor of the system decreases from 0.395to 1.025 at 40 bar of constant inlet pressure of hydrogen gas. The exergetic sustainability index of the system decreases with the rise of hydrogen gas entering the storage tank (or hydrogen storage pressure) while it increases with increasing pressure of inlet pressure of hydrogen gas entering the compression stage as shown in Fig. 3. In case of 40 bar of inlet pressure of hydrogen gas, the exergetic sustainability index has been calculated to be 1.460 at 400 bar of constant hydrogen gas storage pressure. For 40 bar of constant inlet pressure of hydrogen gas, it is found that the exergetic sustainability index is ranging from 2.531 to 0.976 for hydrogen gas storage pressure from 200 to 800 bars.

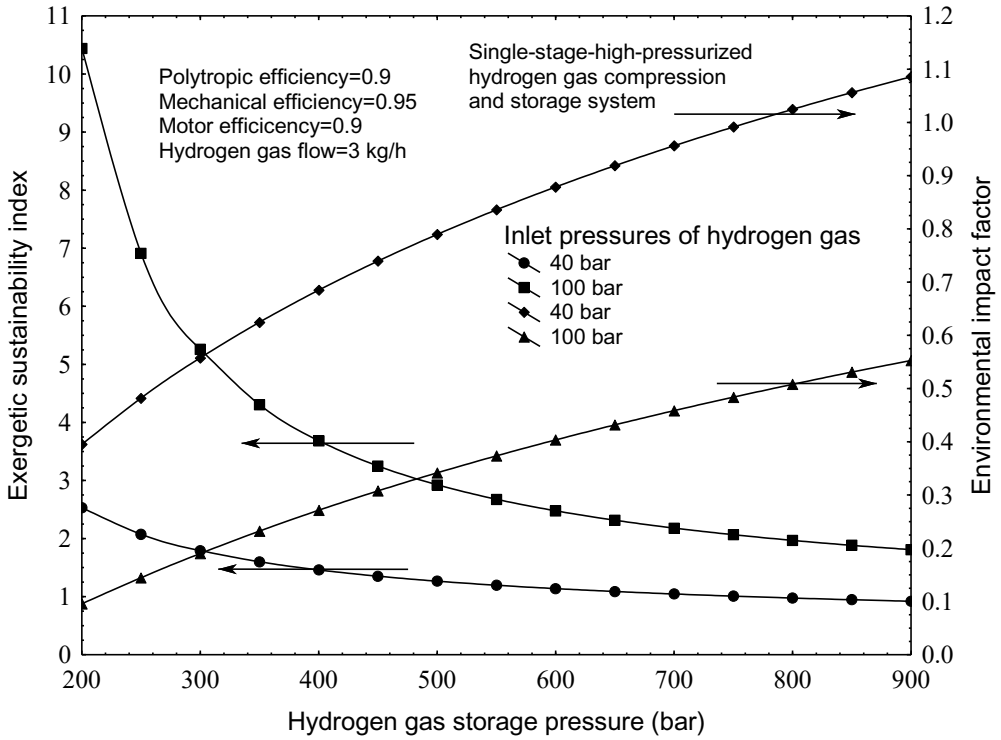



**Figure 3** Variations of the exergetic sustainability index and the environmental impact factor of the single-stage-high-pressurized hydrogen gas compression and storage system as a function of hydrogen gas storage pressure.

Figure 4 presents the variations of the exergetic sustainability index and the variations of the environmental impact factor of the three-stage-high-pressurized hydrogen gas compression and storage system as a function of the hydrogen gas storage pressure. In these figure, the comparisons have been performed for 3 kg hydrogen gas per hour. As shown in Fig. 4, the environmental impact factor of the system decreases with the rise of hydrogen gas entering the storage tank (or hydrogen storage pressure)while it increases with increasing pressure of inlet pressure of hydrogen gas entering the compression stage. In case of 40 bar of inlet pressure of hydrogen gas, the environmental impact factor has been calculated to be 0.290 at 400 bar of constant hydrogen gas storage pressure. For 40 bar of constant inlet pressure of hydrogen gas, it is found that the environmental impact factor is ranging from 0.188 to 0.396 for hydrogen gas storage pressure from 200 to 800 bars. As shown in Fig. 4, the exergetic sustainability index of the system decreases with the rise of hydrogen gas entering the storage tank (or hydrogen storage pressure) while it increases with increasing pressure of inlet pressure of hydrogen gas entering the compression stage. In case of 40 bar of inlet pressure of hydrogen gas, the exergetic sustainability index has been calculated to be 3.448 at 400 bar of constant hydrogen gas storage pressure. For 40 bar of constant inlet pressure of hydrogen gas, it is found that the exergetic sustainability index is ranging from 5.322 to 2.524 for hydrogen gas storage pressure from 200 to 800 bars.

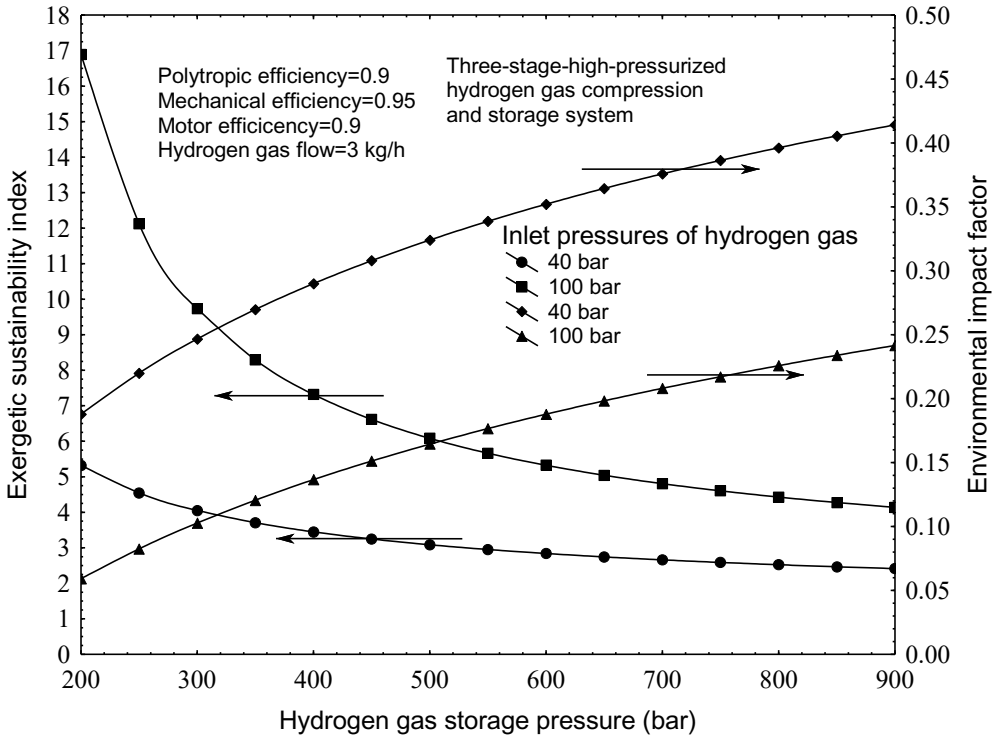



**Figure 4** Variations of the exergetic sustainability index and the environmental impact factor of the three-stage-high-pressurized hydrogen gas compression and storage system as a function of hydrogen gas storage pressure.

**CONCLUSIONS**

This paper has introduced a parametric investigation on the sustainability aspects of the single-stage and three-stage high pressurized hydrogen gas compression and storage subsystem in a hydropower-based-hydrogen gas fueling station producing and storing 3 kg hydrogen per hour. The findings show that for the constant inlet and storage pressures of hydrogen gas, the single-stage hydrogen gas compression and storage system requires more power than the three-stage single-stage hydrogen gas compression and storage system. This reduces the exergetic sustainability index of the system and increases the environmental impact factor affecting the cost of hydrogen gas compression process. Accordingly, it is recommended that, for better exergetic sustainability in hydrogen gas compression processes, the multistage hydrogen gas compression processes should be selected, and the compression stage number should be preferred as high as possible fitting to the practical applications.

**NOMENCLATURE**

| | |
|---|---|
| CSS | Compression and storage system |
| P | Pressure, bar |
| T | Temprature, Kelvin |
| Ex | exergy |
| h | enthalpy |
| s | entropy |

**Subscripts**

| | |
|---|---|
| PEM | Proton Exchange Membrane |
| st | storage |
| o | output |
| i | input |
| w | waste |
| d | destruction |
| cl | cooling load |
| wex | waste exergy |
| r | recoverability |
| r, out | required output |

**Superscripts**

| | |
|---|---|
| M | mass |
| $H_2$ | hydrogen |
| Q | heat |
| css | compression and storage system |

**ACKNOWLEDGEMENT**
The authors acknowledge the support provided by Recep Tayyip Erdoğan University in Turkey.

**REFERENCES**

[1] Dincer, I. "Exergy as a potential tool for sustainable drying systems" Sustainable Cities and Society, 2011, 1(2): 91-96.

[2] Dincer, I. "Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems" International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27: 265–285.

[3] Ho, S. H. and Rahman, M. M. "Three-dimensional analysis for liquid hydrogen in a cryogenic storage tank with heat pipe–pump system" Cryogenics, 2008, 48: 31–41.

[4] Zuttel, A. "Hydrogen storage methods" Naturwissenschaften, 2004, 91(4): 157–172.

[5] Dincer, I. "The role of exergy in energy policy making" Energy Policy, 2002, 30: 137–149.

[6] Liu, M., Li, B., Yao, R. A. "Generic model of exergy assessment for the environmental impact of building lifecycle" Energy and Buildings, 2010, 42: 1482–1490.

[7] Utlu, Z. and Hepbasli, A. A. "Review and assessment of the energy utilization efficiency in the Turkish industrial sector using energy and exergy analysis method" Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11: 1438–1459.

[8] Ojeda, K., Sánchez, E., Kafarov, V. "Sustainable ethanol production from lignocellulosic biomass – application of exergy analysis" Energy, 2011, 36: 2119–2128.

[9] Rosen, M. A., Dincer, I., Kanoglu, M. "Role of exergy in increasing efficiency and sustainability and reducing environmental impact" Energy Policy, 2008, 36(1): 128–137.

[10] Hepbasli, A. A. "Key review on exergetic analysis and assessment of renewable energy resources for a sustainable future" Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12: 593–661.

[11] Kondo, K. "Energy and exergy utilization efficiencies in the Japanese residential/commercial sectors" Energy Policy, 2009, 37: 3475–3483.

[12] Midilli, A. and Dincer, I. "Development of some exergetic parameters for pem fuel cells for measuring environmental impact and sustainability" International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 3858–3872.

[13] Eastop, T. D. and McConkey, A. "Applied thermodynamics for engineering technologists" 5th ed., Essex, England: Addison Wesley Logman Limited, 1998.

[14], Chemistry Webbook, NIST, 2010, http://webbook.nist.gov/chemistry.

[15] Kotas, T. J. "The exergy method of thermal plant analysis" Malabar, Florida: Krieger Publishing Company, 1995.

[16] Austrem, I. "The exergy efficiency of hydrogen-fired gas power plants" Master thesis, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Department of Chemistry Engineering, 2008.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# KRİYOJENİK SICAKLIKTA SIVILAŞTIRILMIŞ HİDROJEN DEPOLAMA TANK SİSTEMİ GELİŞTİRİLMESİ İÇİN KONSEPT YAKLAŞIMI

*Onur Boybey Hastekin*
Emas Kriyojenik ve Endüstriyel Tank San.Tic.Ltd.Şti
Çerkeşli Mh. IMES OSB 8. Cd. No: 17 41455 Dilovası-Kocaeli-Türkiye
onurhastekin@emascryognic.com, hastekin@yahoo.com

**ÖZET:** Yakıt hücreli ve hidrojen ($H_2$) içten yanmalı motorlu araçların 2015'ten itibaren ABD, Almanya ve Japonya gibi pilot ülkelerde Toyota, Hyundai, BMW, Mercedes gibi otomobil üreticileri tarafından seri üretimine başlanması, bu ülkelerdeki dolum istasyonu kurulumu, $H_2$ depolanması ve dağıtımı ile ilgili altyapı çalışmalarını beraberinde getirmiştir. WHEC 2010, 2012, 2014 yılları konferans çıktılarından gözlenebileceği gibi $H_2$'nin üretiminden sonra depolanması ve örneğin araç dolum istasyonlarına kütlesel olarak en etkin şekilde nakliyesi -kısa vadede (20-40 yıllık) boru hatları tamamlanana kadar- sıvılaştırılarak (LH2) yapılması en uygun alternatiflerden biridir. Araç yakıt tanklarında her ne kadar yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere 350bar ve 700bar gaz (0.089 kg/m$^3$) $H_2$ teknolojisi geliştirilirse de, özellikle büyük kütleli depolamada, uzun mesafeli taşınmada ve hafiflik gerektiren uygulamalarda (IHA, uçak, uzay vb) sıvı hidrojen (70 kg/m$^3$) en verimli çözümdür. İşte bu noktada $H_2$'nin 20K sıcaklıkta sıvı fazda ve kimyasal dengede kriyojenik tanklarda tutulması teknik olarak çözülmesi gerekli, farklı bazı zorluklar içermektedir.
Bu makalenin konusu kriyojenik tanklar konusunda Türkiye'deki mevcut bilgi birikimi göz önüne alındığında ve AR-GE kapsamında yapılması gereken teorik araştırmalarla bütünleştirilerek, prototip olarak üretilecek 4m$^3$ (250kg) hacimli sıvılaştırılmış bir hidrojen tankı geliştirilmesi konusunda kuramsal yaklaşım ve yöntemlerle ilgili önermede bulunmak ve sanayi uygulamaları için altyapı hazırlanması için önayak olmaya çalışmaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Sıvılaştırılmış hidrojen depolama tankı, Kriyojenik, LH2, Cryogenic hydrogen storage tank

## 1. GİRİŞ

Türkiye'de şu anda sıvı hidrojen kullanılmamakta, depolanamamakta ve dolaysıyla tedarik edilememektedir. Türkiye'nin uçak, uydu ve uzay teknolojileri alanlarında hedef belirlediği bir süreçte sıvı hidrojen teknolojilerine sahip olmamak kabul edilemez. Özellikle tank imalatı konusunda yetkin bir ülke olan Türkiye'de LH2 teknolojisinin inovasyon temelli geliştirilmesi, enerjinin fosil veya yenilenebilir (güneş, rüzgâr) birincil kaynaklardan üretildikten sonra ikincil enerji kaynağı olarak depolama ve taşınma imkânını arttıracak projelerin yapılmasını gerekli kılmakta ve enerjinin depolanabilmesi perspektifiyle yakın gelecekte bir ihtiyaç doğuracak olup hem katma değeri yüksek, hem de endüstriyel uygulamaya temel teşkil edecek bilgi üretmeye yönelik motivasyon ve farkındalık sağlamaktadır.

Öte yandan sonraki aşamalarda taşıma tanklarının geliştirilmesi, dolum istasyonları oluşturulması ve yaklaşmakta olan muhtelif teknolojideki hidrojenli araçlar teknolojisinin zamanında yakalanarak Türkiye'de dışa bağımlı olmadan yaygınlaştırılması ve hatta ticari olarak yüksek teknolojili ürün kategorisinde yüksek katma değerli uygulamalar sınıfında ihraç edilebilmesi gibi yeni yaklaşımlar, hidrojen teknolojisinin ticarileşmeye başlamak üzere olduğu günümüzde yerli teknoloji geliştirmek ve enerji amaçlı know-how gerektiren uygulamaları Türkiye'ye kazandıracak olup, stratejik olarak yakın gelecekte Türkiye için sürdürülebilir büyüme anlamı taşımaktadır.

Önerilen araştırma kapsamında Türkiye'de belirtilen/henüz belirtilmeyen hidrojen depolanması ve dağıtımı için verilen hedefleri, kriyojenik tip sıvılaştırılmış hidrojen depolama tankı geliştirilmesi çerçevesinde, enerji yoğunluğu yüksek hidrojen depolama malzeme ve sistemlerinin geliştirilmesine yönelik araştırma yapılması amaçlanmaktadır. Bu doğrultuda ilk yaklaşım olarak Türkiye sanayisinde hâlihazırda sınai gazlarda kullanılan kriyojenik tanklar konusundaki pratik bilgi birikimini ar-ge yaparak sıvılaştırılmış hidrojen depolama tanklarına transfer edilmesiyle başlanabilir. Bu kapsamda kabaca:

1. Kapasitesi 4m$^3$ sıvı hidrojen tutabilecek tank (%92 dolulukta 250kg ağırlıkta)
2. Hidrojeni -253 C (20K) sıcaklığında sıvı olarak %0,5 buharlaşma oranı ile muhafaza edecek;
3. Uygulamaya 100 L/dk buharlaşma hızında besleyebilecek buharlaşma ünitesine sahip

özelliklerine sahip bir sıvı hidrojen tank sistemi geliştirilmesi önerilmektedir.

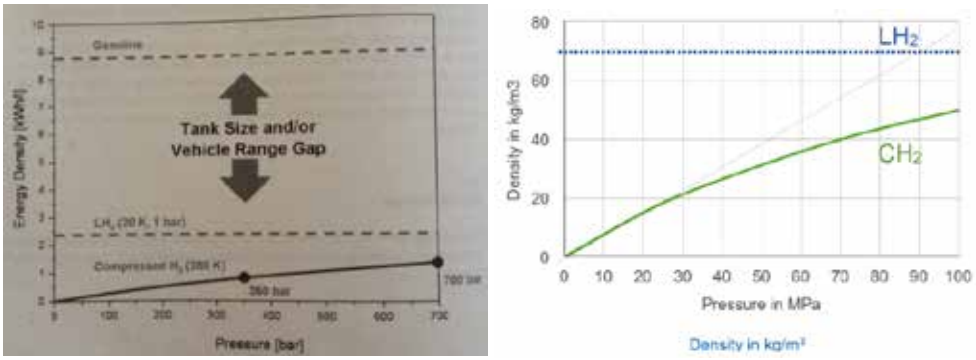
Sınai gazlarda kullanılan 77K dizayn sıcaklığındaki iki cidarlı –iç tank paslanmaz çelik, dış tank karbon çeliği- ve $10^{-2}$ mbar mertebesinde vakum ceketli perlit izolasyonlu kriyojenik tank konsepti üç cidarlıya çevrilecek sistem oluşturulacaktır. Bu sayede hem iletim, taşınım ve ışınım yoluyla olan ısı girdileri minimize edilerek 20K sıcaklığında LH2 kullanımına elverişli hale getirilecek, hem de konstrüktif iyileştirmeler yaparak PED 97/23/EC basınçlı kaplar direktifleri ve EN13458 kriyojenik tank standartlarında en uygun dizayn koşulları belirlenerek ve sınai gazlarda kullanılan güvenlik kriterlerini karşılayacak prototip bir sıvı hidrojen depolama tankı geliştirilecektir. Geliştirme süreci esnasında literatür araştırmaları; kriyojenik standartlarına uygun basınçlı kap hesaplamaları; ısı girdilerinin muhtelif konstrüksiyondan kaynaklanan sebepleri iki fazlı akış rejimleri çerçevesinde CFD ve FEM vasıtasıyla belirlenip ulaşılacak olan teorik değerleri, geliştirilecek prototip tankın pratik değerleri ile karşılaştırarak hem çok önemli teknik çıkarsamalarda bulunulabilecek hem de Türkiye'de geliştirilecek bu teknolojinin Dünya'daki gelişmelere paralel olarak gelişimine katkıda bulunarak, Türkiye'nin $H_2$ konusunda kendi teknolojisini üretmesine katkıda bulunması hedeflenecektir.
Tankın karşılaması gereken hedefler alttaki gibi belirtilebilir:

İmalat sırasında NDT, hidrostatik testler gibi testler yapılacaktır. Kaynaklar sertifikalı kaynakçılar tarafından tanımlı WPS/PQR'lara ve basınçlı kap üretim yönetmeliklerine uygun olarak yapılacak olup imalatları biten tankların montaj sürecini takiben cidar arası helyum sızdırmazlık testleri yapılacaktır. Tanklar daha sonra vakuma alınarak vanalaması yapılacak ve hidrojene uygun P&ID otomasyonu kurulacaktır. Tüm imalat süreci ISO standartlarına uygun şekilde belgelenerek rapor düzenlenecek ve tank kalite dosyası oluşturulacaktır. Tankı doldurabilmek amaçlı CE belgesi almak üzere, dizayn parametreleri ve 3 boyutlu tasarımı neticesinde konstruktif hesapları bağımsız denetim kuruluşlarına PED 97/23/EC direktiflerince ve EN 13458-2 standartlarında sunulacaktır. İşletme ve montaj talimatlarının hidrojen uygulamasına yönelik henüz belirlenmemiş olması, bu konuda Türkiye için bir protokol hazırlanmasını da beraberinde getirecektir.

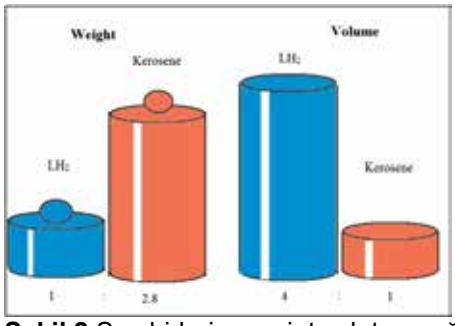
## 2. LİTERATÜR

Hidrojen, kütlesel enerji yoğunluğu (33.3kWh/kg) benzinin üç katıdır (12,7kWh/kg); hacimsel enerji yoğunluğu ise (2,79kWh/l LH2) benzinin (8,76kWh/l) üçte bir mertebesindedir. (**Şekil 1**) Bu durum bir taraftan hidrojeni kütlece en fazla depolamak üzere sıvı fazda depolamayı öne çıkarırken, diğer taraftan da hidrojeni sıvı formda depolamak teknolojik olarak çözülmesi gereken bazı zorlukları beraberinde taşımaktadır.

Birçok Boeing, Airbus projelerinde sıvı hidrojenin uzun mesafe uçaklar için verimlilik noktasından ideal yakıt olduğu kabul edilmiştir (Verstraete (2015) ve Airbus (2004). Sıvı hidrojenin aynı enerji için jet yakıta gore 3 kata yakın hafif olması büyük avantajdır (**Şekil 2**).




**Şekil 1** Bazı yakıtların enerji yoğunlugu-basınç ilişkisi.



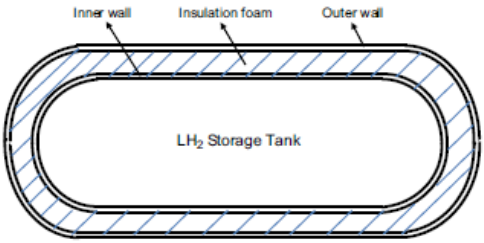

**Şekil 2** Sıvı hidrojen ve jet yakıtının ağırlık ve hacim bazlı enerji içerikleri (Khandelwal vd, 2013).

Tank sistemi için malzeme seçerken uzay sistemlerini günlük kullanıma doğrudan adapte etmek mümkün olmamaktadır. Çünkü uçak sistemlerde malzemelerin yıllarca kullanımı öngörülmektedir (Airbus, 2004). Boeing firmasının desteklediği bir proje kapsamında uçaklar için çok büyük tank sistemleri geliştirilmiştir (Mills ve Buchholtz, 2012). Sistem 85 psi de işletilmiş ve ısı kaybı 500 ile 800 watt arasında ölçülmüştür (**Şekil 3**).



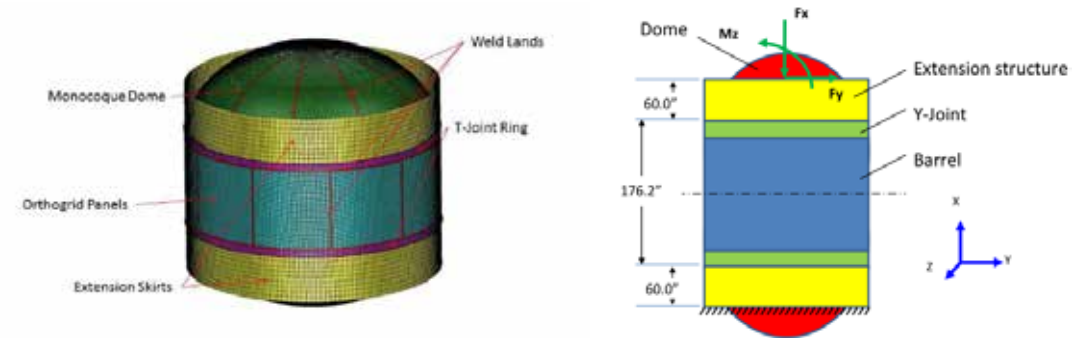
**Şekil 3** Phantom Eye için geliştirilmiş tank sistemi.

Sıvı hidrojen tankı geliştirmede ana husus buharlaşmayı minimum indirebilmektir. Yüzey alanının hacme oranını en az veren küresel yapılar en avantajlıdır. Buna ragmen fiyat avantajlarından dolayı silindirik tanklarda üretilebilmektedir (Fitzi, 2005). Termal yalıtımlar için malzeme geliştirme çabaları devam etmektedir. Burada gayret konduktif, konvektif ve radiant ısı akışlarını engellemeye yöneliktir (Tzimas vd. 2003). İki kabuki arasındaki boslukta farklı yöntemlerle ısı kaybı engellenmeye çalışılmaktadır (Riesco vd,). Aşagıdaki **Şekil 4**'de yalıtım malzemesi kullanılmış yapı gösterilmektedir.




**Şekil 4** Vakum ile yalıtılmış tank yapısı (Cumalioglu, 2005).

Sıvı hidrojenin tanklarda depolanmak üzere parametreleri onun aşırı uçuculuğuna (kütle bazında buharlaşma sıcaklığı (448J/g; 20,3K ve 1 barda) ve düşük yoğunluğuna (70g/l) bağlıdır. 5kg'lık dolu bir tankın 1Watt ısı girdisiyle 3 hafta içinde tamamen boşalmaktadır (Aceves vd, 2006). İzolasyon her durumda çok önem taşımaktadır.




**Şekil 5** NASA tarafından geliştirilen bir sıvı hidrojen tankının FEM analizi (Sleight vd.).

**Şekil 5** de de görüleceği üzere teknik çalışma öncesi gerekli tasarım ve simülasyonların yapılarak en uygun yapısal formun oluşturulması, tasarım ve modelleme çalışmalarını olmazsa olmaz kılmaktadır (Sleight vd.).

Literatürde çalışmalarda öne çıkan tasarım, yalıtım, buharlaşma oranlarını azaltma, işletim gibi teknolojik önem arz eden konularda kazanımlar elde edebilmek için:

- İlk olarak paslanmaz çelik yapıda sıvı hidrojen tankı geliştirme projesi önerilmektedir. Ürün geliştirmede kritik malzeme, üretim ve yapısal teknolojiler konusunda bilgi sahibi olunması hedeflenmelidir.
- Bu hedefe ulaşmak için yaklaşım olarak mevcut bilginin ileriye taşınacağı ilk prototip yapı üretilip teknik performansı analiz edilmelidir.

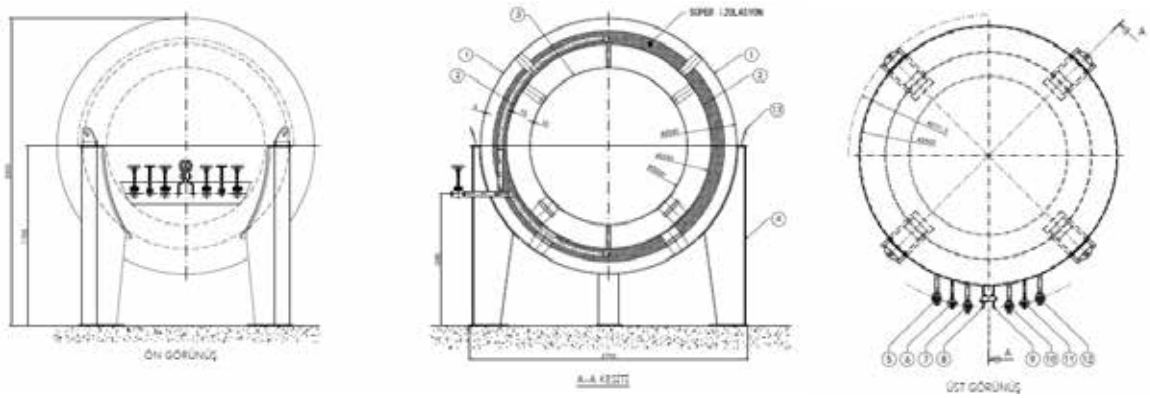
Araştırma sonunda Türkiye'nin konu hakkında en yetkin tecrübesine sahip, ilk hidrojen depolama tankını üretmiş olmak ve bunun bilgisine ulaşmak gayesi vardır.

## 3. TANK KONSEPTİ

Ar-Ge aşamaları şu şekilde öngörülmektedir:

**Sıvılaştırılmış Hidrojen Tankı Tasarım ve Hesapların Oluşturulması**

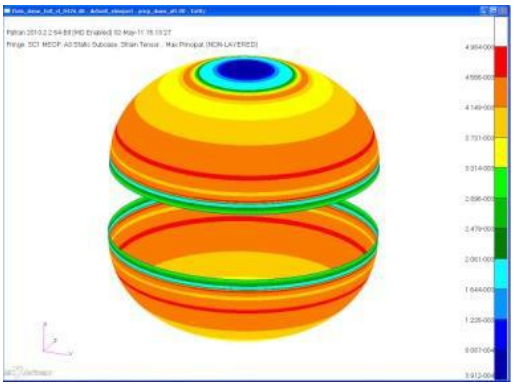
Yapılacak teorik çalışmada üç cidarlı tank konseptine (şekil 6) uygun dizayn parametrelerine göre ve varsayılan LH2 kullanım frekansına bağlı olarak, ısı girdisi sonucu kabul edilebilir buharlaşma miktarı (boil off rate %0,5/gün hedeflenecektir) belirlenecektir. Hidrojenin sıvı fazda ve stabil (ortho-para) dengesini koruyacağı önerilen seri vakumlu konstrüksiyon çerçevesindeki izolasyonla çözüm üretilmeye çalışılacaktır.



**Şekil 6** 3 cidarlı tank konsepti.

B planı olarak LH2 tankının konstrüksiyonunda değişiklikler yapmanın (taşıyıcı destek ayakları, alüminyumdan tank, kriyojenik borulama vb.), soğutma çevrimi kurmanın (He-cevrimi veya manyetik soğutucular) veya mevcut izolasyonu başka izolasyon malzemeleriyle birleştirmenin altyapısı literatür araştırmalarıyla beraber araştırılacaktır. Bunların dışında bazı özel konularda da LH2 tankına yönelik literatür araştırmaları yapılabilecektir: Ortho-para dönüşümü, hidrojen kırılganlığı, hidrojen yanma fenomeni, hidrojen difüzyonu vb. konuların tanka etkisi incelenecektir.

**FEM ve CFD Simülasyon Çalışmalarının Yürütülmesi**
Çalışmalar her etapta EN 13458 kriyojenik tank standartları hesaplamalarında uygulananlara ek olarak sıvı-gaz hidrojen çok fazlı akış potansiyel buharlaşma noktalarında ampirik formüller yardımıyla ve CFD yardımıyla akış durum analizi değerlendirmeleri yapılacaktır. (şekil 7) Ayrıca sonlu elemanlar yöntemiyle (FEM) termal ve konstrüktif analizler de yapılarak termal iyileştirmeler ve dayanımlar için optimum tank konseptine ulaşmak üzere teorik değerlerde iyileştirmelere gidilecektir. Elde edilen sonuçlar iyileştirmeler için tasarıma geri bildirim olarak kullanılacaktır.

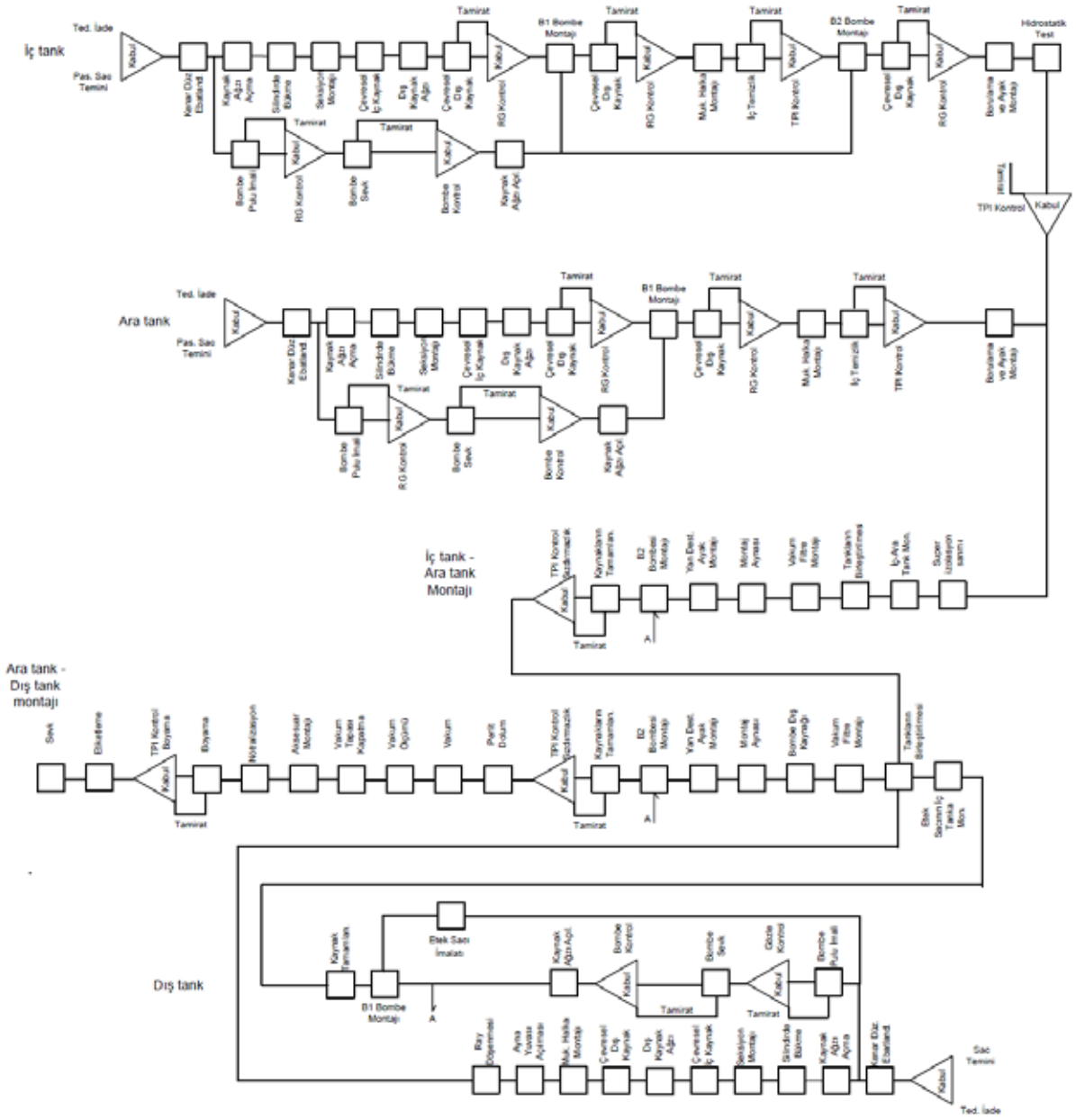


**Sekil 7** Yapısal analizler CFD analizleri ile yapılmaktadır (NASA).

**Sıvı Hidrojen Depolama Tankı Geliştirilmesi**
Prototip bir tank geliştirilecektir. Tanka gaz dolumu sağlamak için CE belgesi alınması zorunludur. İmalat için gerekli sertifikalı malzeme özellikleri ve ölçüleri üretilecek tank tipi için (paslanmaz) belirlenecektir. Onay sonrası paslanmaz tipin üretime başlanmak üzere her üç cidar imalata alınacaktır. İç, ara ve dış tanklar ikişer adet eliptik bombeden oluşacağından dolayı bombe imalatı yapılacaktır. Kaynaklar sertifikalı kaynakçılar tarafından, tanımlı kaynak yöntem ve prosedürleri (WPS/PQR) çerçevesinde yapılacaktır. İç tank bittiğinde izolasyon malzemesi sarımı yapılıp paralelde hazırlanan ara tankın içine geçirilerek montaja alınacaktır

Ara tankın bombesi de kapandıktan ve helyumla sızdırmazlık testini geçtikten sonra sıvı azotla soğutulacak, ve vakuma alınacaktır. Tank imalatını detaylı gösteren iş akış şeması şekil 8'de gösterilmiştir. Bu kısımda üzerinde çalışılması gereken Ar-Ge konuları şunlardır:

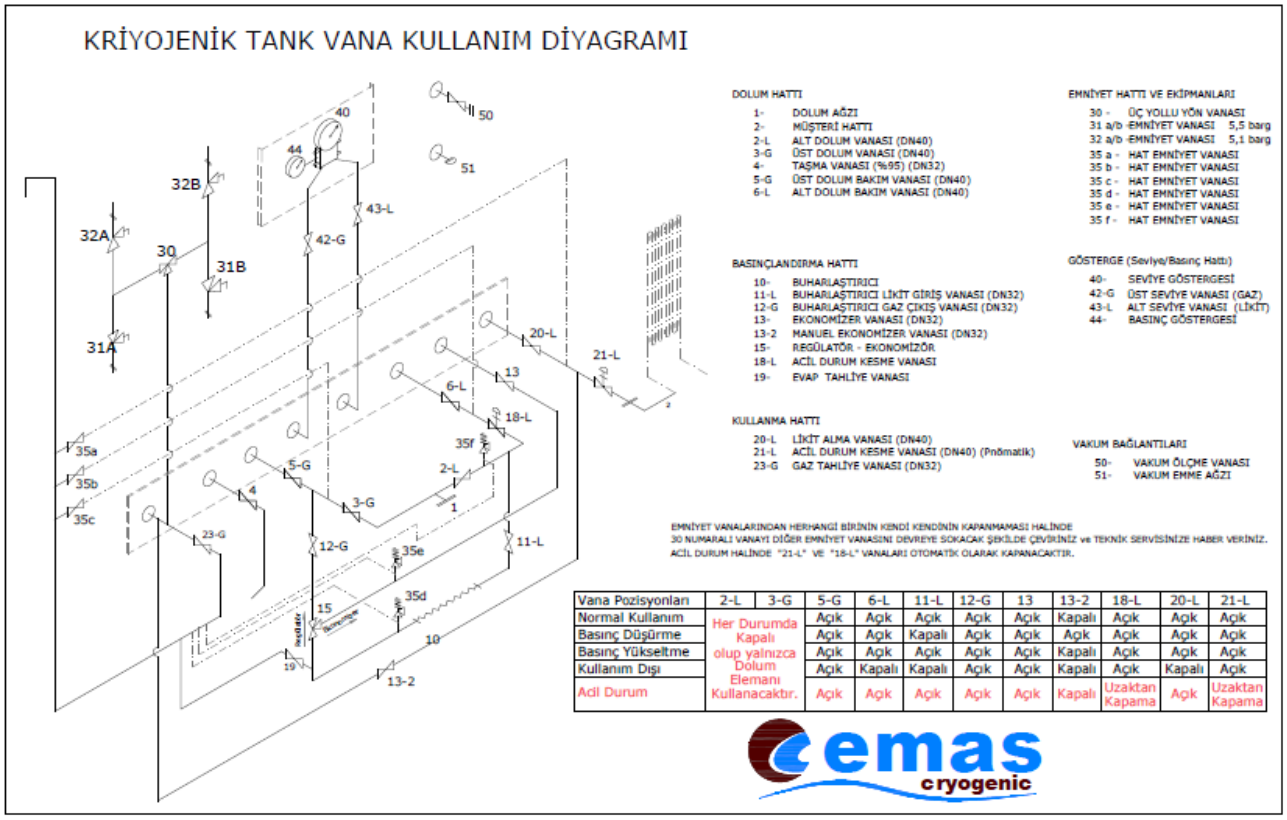
- Üç cidarlı tank montajı;
- Perlit çökmesi –perlite karar verilecekse-
- İç cidarda vakum;
- Ara tankın soğutulması prosesi;
- İç tankın nemden arındırma, soğutulma ve kendini çekme analizleri;
- Gerekli vana ve aksesuarların LH2 kullanımına uygun olarak seçilmesi ve düzenlenmesi;
- Kriyojenik borulama ve enstrüman panelinin (P&ID) hidrojene yönelik oluşturulması




**Şekil 8** Kriyojenik hidrojen depolama tankı imalatı iş akış diyagramı

**Otomasyon ve Güvenlik Standartlarının Oluşturulması**

Tankın gaz alabilmesi ve güvenli çalışabilmesi için tasarımının yanında işletim koşullarının da iyi belirlenmiş olması gerekir. Türkiye'nin özellikle LNG ve sınai gazlar uygulamalarındaki bilgi birikimi hiç kuşkusuz hidrojene yol gösterebilir nitelikte olacaktır. Bunun için tankta kullanılacak P&ID ve güvenlik esasları yaklaşımı LNG'den uyarlanacaktır. (**Şekil 9 ve Şekil 10**) Sıvı hidrojen tankının güvenlik standardının şu koşulları karşılaması gerektiği önerilecektir:




**Şekil 9** Kriyojenik hidrojen depolama tankı için LNG uygulamalarından uyarlanacak P&I diyagramı

*Tank dolum hattı vanası (2-L)* Sıvılaştırılmış hidrojen tanka bu vana üzerinden alınarak tank doldurulacaktır.

*Tank likit boşaltma vanası (Müşteri hattı) (20-L)* Sıvılaştırılmış hidrojen bu hat üzerinden evaporatöre gönderilerek buharlaştırılıp kullanıma gönderilecektir.

*Basınçlandırma evaporatörü likit vanası (11-L)* (Likit) Müşteri hattı vanasının bağlandığı borunun altına monte edilmiştir. Tankın işletme sırasında basıncının çok fazla düştüğü durumlarda açılmalı, basınç istenen değere geldiğinde tekrar kapatılmalıdır.

*Alt seviye vanası (43-L) (Likit)* Seviye saatinin altındadır ve normal işletme sırasında sürekli olarak açık pozisyonda olmalıdır

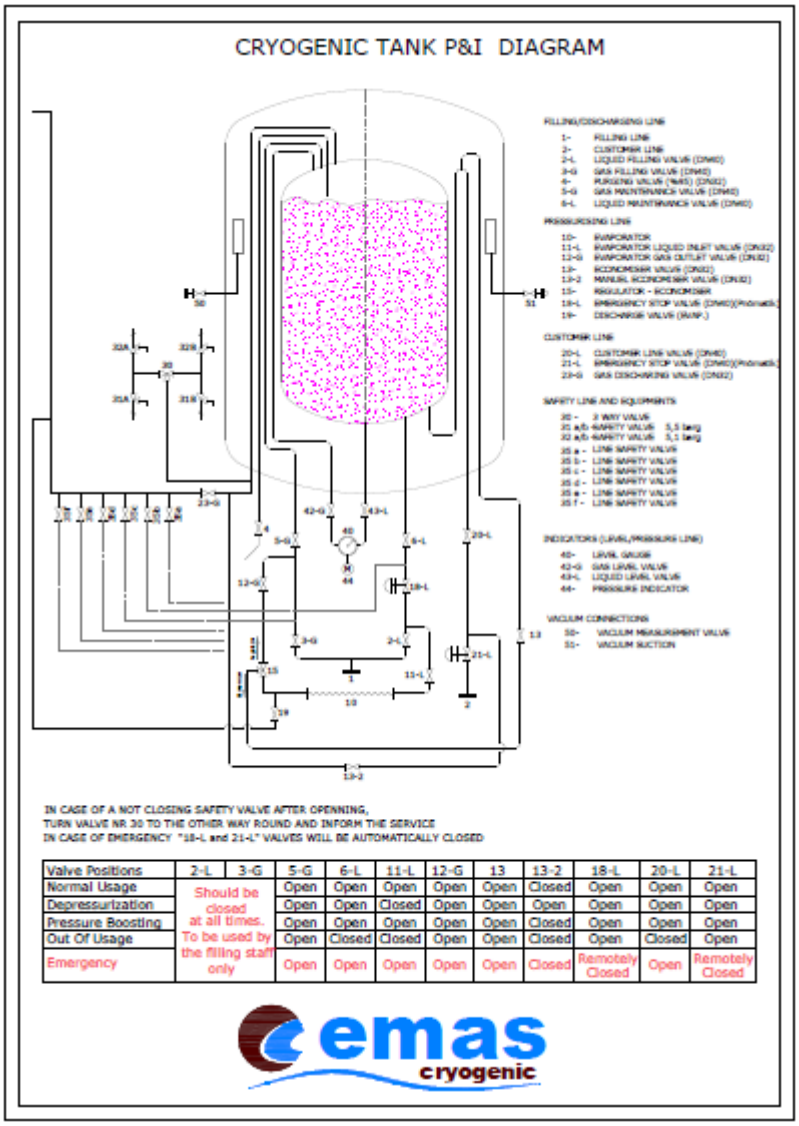
*Üst seviye vanası (42-G) (Gaz)* Seviye saatinin altındadır ve normal işletme sırasında sürekli olarak açık pozisyonda olmalıdır

*Üst dolum vanası(5-G) (Gaz)*Tankın sıvılaştırılmış hidrojen ile doldurulması için (Alternatif olarak) kullanılabildiği gibi, tankın doldurulması sırasında, sıvılaştırılmış hidrojen alt dolum vanasından doldurulurken, üst dolum vanasından da doldurulabilir

*Basınçlandırma evaporatörü gaz vanası (12-G) (Gaz)* Üst dolum vanasının (3-G) bağlandığı borunun alt kısmına monte edilmiştir. Normal çalışma şartlarında açık pozisyonda kalmalıdır. Basınçlandırma evaporatöründen gelen basınçlandırılmış hidrojen gazı bu vana yardımı ile (15) regülatör vasıtasıyla tankın gaz fazı kısmına gönderilir ve işletme sırasında basıncı düşen tankın basıncı arttırılır.

*Ekonomizer vanası (13)* Tank basıncı yükseldiğinde gaz basınçlandırma evaporatörü vanası (12-G) üzerinden, (15) ekonomizer vasıtasıyla tanktan uzaklaştırılarak ekonomizer vanasına oradan da sistemin müşteri hattından (20-L) kullanıma gönderilir.

Taşma vanası (4) (Gaz –likit) Normal çalışma şartlarında kapalı pozisyonda kalacaktır. Bu vana, tankın içine likit doldurulurken kesinlikle sürekli açık pozisyonda olmalıdır. Likit seviyesi istenen değere geldiğinde, örneğin tankın hacmen % 92'si dolduğunda, bu vanadan likit gelir ve vana kapatılır.




| Valve Positions | 2-L | 3-G | 5-G | 6-L | 11-L | 12-G | 13 | 13-2 | 18-L | 20-L | 21-L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Normal Usage | Should be closed at all times. To be used by the filling staff only | | Open | Open | Open | Open | Open | Closed | Open | Open | Open |
| Depressurization | | | Open | Open | Closed | Open | Open | Open | Open | Open | Open |
| Pressure Boosting | | | Open | Open | Open | Open | Open | Closed | Open | Open | Open |
| Out Of Usage | | | Open | Closed | Closed | Open | Open | Closed | Open | Closed | Open |
| Emergency | | | Open | Open | Open | Open | Open | Closed | Remotely Closed | Open | Remotely Closed |

***Şekil 10*** *Kriyojenik hidrojen depolama tankı için LNG uygulamalarından uyarlanacak P&I diyagramı*

*Gaz atma ve acil durum vanası (23-G) (Gaz)* Normal çalışma şartlarında kapalı pozisyonda kalacaktır. Her hangi bir şekilde tankın basıncı istenmeyen seviyelere gelirse(Örneğin emniyet vanası arızası halinde),bu vana açılarak gaz tahliyesi yapılabilir. Bu vananın ikinci görevi: Tankın dolumu sırasında mutlaka açık tutularak dolumu hızlandırmak üzere tankın basıncının düşürülmesidir. Vana Tankın dolumu sırasında açık tutulmalıdır.

*Vakum emme ve vakum ölçme vanaları (50,51)* Bu vanalara kesinlikle dokunulmamalıdır. Bir şekilde açılırsa tankın vakum değeri bozulacağından gazlaşma hızı artar, tank sürekli yüksek basınçlarda çalışır ve emniyet ventilleri sürekli açık pozisyonda kalarak gaz kaybına neden olur.

*Pnömatik vanalar (18-L, 21-L)* Yangın veya kaza anında tanktan dışarı likit akışının önlenmesi için pnömatik vanalar otomatik olarak kapanacaktır. Kurulacak otomasyon sisteminin bir parçasıdırlar. Bu kapsamda hidrojen kullanımına yönelik programlanacak olan yarı otomatik kumanda sistemi, tank üzerinde bulunan iki adet pnömatik vanaya kumanda etmektedir. Bunlar birisi tankın likit dolum hattında(18-L) diğeri müşteri çıkış hattında (21-L) bulunmaktadır. Sistem donanımı, 110K'de LNG ile çalışmaya uygun olan alttaki ekipmanlar için tekrar düzenlenerek 20K'deki sıvı hidrojenle çalışmaya uygun hale getirilecektir:

- 1 adet PT 100 ex-proof thermocouple
- 1 adet 24 V hidrojen sensörü ex- proof
- 1 adet digital termostat
- 3 adet emergency stop butonu ex-proof

- 1 adet sesli ve ışıklı ikaz sistemi öngörülmektedir

Hidrojen sensörü ile dolum ve/veya işletme esnasında ortaya çıkabilecek gaz kaçaklarında pnömatik kesme vanalarının kapatılması hedeflenmiştir. Thermocouple buharlaştırma evoporatörlerinden sonra takılarak sisteme likit yürümesini algılayarak pnömatik kesme (shut off) vanalarını kapatmaktadır. Emergency stoplar istenildiği takdirde sistemi durdurmaya yaramaktadır.
Güvenlik standartları hidrojene yönelik ilk dolum ve mütakip dolumlar için ayrı ayrı tanımlanarak işletme talimatına ve tank kullanım talimatına yönelik oluşturulacaktır. Tankın yine emniyet mesafeleri ve olası arıza halleri ve olası çözümleri belirlenerek diğer ülkelerde geliştirilmekte olan güvenlik standartları da dikkate alınarak bir protokol önerilmelidir.

**Performans Testleri ve Raporlama**
Üretimi tamamlanan tankın performans koşullarını test etmek ve teorik değerlerle karşılaştırmak için tanka sıvı hidrojen dolumu yapılacaktır. Tank işletme ve montaj talimatlarına uygun şekilde beton ankraj zeminde sabitlenmesinden ve mekanik tesisatıyla otomasyonunun yapılmasından sonra sadece CE belgesi varsa gaz alımına müsade edilir. Türk Loydu vb üçüncü taraf denetim kuruluşları tarafından CE belgesi alınmak üzere hazırlanacak teknik dosyada alttaki tank dokümanları bulunacaktır:

- Hesaplar ve proje
- Tip onay belgesi
- Kaynak yöntem ve prosedürleri
- Radyografi Raporları
- Sıvı penetrant test raporları
- Hidrostatik Test Sertifikası
- Tank ve boru malzemesi için malzeme sertifika listesi
- Helyum test raporu
- P&I Diyagramı
- Kriyojenik vana ve Emniyet vanaları CE belgeleri

## 4. SONUÇ

Türkiye'de şu anda sıvı hidrojen kullanılmamakta, hatta tedarik dahi edilememektedir. Bu eksikliğin giderilmesi yönünde araştırma çıktıları büyük faydalar sağlayacaktır. Buharlaşan sıvı hidrojen miktarını azaltmaya yönelik yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Geliştirilecek prototip tankın üç cidarlı olması sınai gazlar ve LNG uygulamalarından farklı özgün bir değer olarak bilgi üretmeye yarayacaktır. Üç cidarlı tank konseptine uygun dizayn parametrelerine göre ve varsayılan LH2 kullanım frekansına bağlı olarak, ısı girdisi sonucu kabul edilebilir buharlaşma miktarı (boil off rate %0,5/gün hedeflenecektir) belirlenecektir. CFD ve FEM analizleri ile termal iyileştirmeler ve mekanik dayanımlar için optimum tank konseptine ulaşılacaktır.

Araştırmanın bilimsel kalitesi, öngörülen tank tasarımı Türkiye'de ilk kez önerildiği ve kendine özgü olması itibarı ile çok önemli bilimsel sonuçlar doğuracaktır. Yaklaşımlarda daha sonra uygulanacak alternatif malzemeler, tasarım ve modelleme çalışmaları, malzeme karakterizasyon yaklaşımları bilimsel değer ifade etmektedir. Sıvı hidrojen teknolojisinde yalıtım yaklaşımları ilgiyle takip edilen bir alandır. CFD yardımıyla çok fazlı akış durum analizleri, sonlu elemanlar yöntemiyle (FEM) termal ve konstrüktif analizler bilimsel sonuçlar çıkaracaktır.

Böyle bir çalışma motivasyonunu sıvı hidrojenin kriyojenik tanklarda depolanabilmesi perspektifiyle bir taraftan bilgi birikimi ile sanayiden alabilecek olup, diğer taraftan ise Üniversite ve Araştırma Enstitüleri'nin hali hazırda var olan ve genişletilmek istenen teorik araştırma altyapısıyla birleştirilerek hem katma değeri yüksek ve yenilikçi, hem de endüstriyel uygulamaya temel teşkil ederek, bilgi üretmeye yönelik olması sebebiyle farklılık ve yerli teknolojiye öncülük arz edebilecektir. Araştırma sonunda hidrojenin sıvı olarak Türkiye'de depolanabilmesinin önü açılmış olacaktır.

Dünya`da hidrojenli araçlar teknolojisi geliştirilirken gelişmiş ülkeler arasında yer almak hedefinde olan Türkiye`nin bu gelişmelerden kendine düşen payı alması, kendisinin de katkısı olması gerekir. Bu doğrultuda Türkiye'de hidrojenin üretimi, depolanması, taşınması ve kullanımı ana başlıkları altındaki muhtelif alt başlıklarda bilimsel kalitesi yüksek araştırmalar yapılması ve bunların sanayide yer bulması gerekmektedir.

BİLİM TEKNOLOJİ YÜKSEK KURULU (BTYK)'NUN belirlediği öncelikli alanlar arasında yer alan hidrojen teknolojisine füze fırlatmadan uzay araçlarında yakıt olarak kullanmaya kadar ihtiyaç vardır. Hidrojen

Türkiye'de sıvılaştırılamamakta, sıvı fazda depolaması yapılamamakta, hatta dış ülkelerden bile sokulamamaktadır. Bu araştırma kapsamında LH2 tankı geliştirilmesi ülkemize bu yolda kazandırılmış küçük bir adım olup büyük adımlar için motivasyon olacaktır.

**KAYNAKLAR**

[1] Solomona BD, Banerjee A, A global survey of hydrogen energy research, development and policy, Energy Policy 34 (2006) 781–792.

[2] European Commision, Fuel Cell Hydrogen Joint Undertaking (FCH-JU).

[3] 2012 DOE Hydrogen Program Annual Merit Meeting.

[4] Hydrogen Economy Miami Energy (Theme) Conference (1974).

[5] Aceves, S.M., Berry, G.D., Martinez-Frias, J., and Espinosa-Loza, F.(2006) Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 4622-4633.

[6] Verstraete D., On the energy efficiency of hydrogen-fuelled transport aircraft, IJHE, 4 0 ( 2 0 1 5 ) 7 3 8 8-7 3 9 4.

[7] Tzimas, E., Filiou, C., Peteves, S.D., Veyret, J.-B., Hydrogen Storage State of the Art and Future Perspective (2003).

[8] Urs Fitzi, Introduction to Small Size Hydrogen Liquefier, CR06-171, 2005

[9] Khandelwal Bhupendra, AdamKarakurt,PaulasR.Sekaran,VishalSethi,RitiSingh, Hydrogen powered aircraft : The future of air transport, Progress in Aerospace Sciences 60 (2013) 45–59.

[10] Cumalioglu I. Modeling and simulation of a high pressure hydrogen storage tank with dynamic wall (unpublished Master of Science thesis). Thesis in mechanical engineering. Texas Tech University (2005).

[11] Riesco M. E., C. H. McLean, G. L. Mills, S. Buerger and M. L. Meyer, Venting and High Vacuum Performance of Low Density Multilayer Insulation, NASA Raporu.

[12] Hydrogen and Fuel Cells, Fundamentals, Technologies and Applications; Edited by Detlef Stolten, ISBN 978-3-527-32711-9

[13] Airbus Deutschland GmbH, Liquid Hydrogen Fuelled Aircraft – System Analysis, FINAL TECHNICAL REPORT (2004).

[14] G. L. Mills, B. W. Buchholtz, DESIGN, FABRICATION AND TESTING OF A LIQUID HYDROGEN FUEL TANK FOR A LONG DURATION AIRCRAFT, Cryogenic Engineering Conference 2012

[15] David W. Sleight*, Robert A. Martin†, and Theodore F. Johnson, STRUCTURAL DESIGN AND SIZING OF A METALLIC CRYOTANK CONCEPT, American Institute of Aeronautics and Astronautics

# MODİFİYE KALEM GRAFİT ELEKTROT ÜZERİNDE ELEKROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

*Didem Balun Kayan[1]*, Derya Koçak[1], Merve İlhan[1], Atıf Koca[2]*
[1]Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Aksaray
[2]Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, İstanbul
*didembalun@gmail.com

**ÖZET**: Fosil yakıtlar, dünya enerji kaynaklarının büyük bir bölümünü oluşturmaktadırlar. Enerji ihtiyacının giderek artışı, fosil yakıt rezervlerinin giderek tükenmesi ve fosil yakıtların çevre kirliliğine sebep olması, yenilenebilir alternatif enerji kaynakları arayışını da birlikte getirmiştir. Alternatif enerji kaynaklarından hidrojen gazının insan ve çevreye herhangi bir olumsuz etkisinin olmaması, sınırsız bir şekilde üretilebilmesi ve enerji içeriğinin yüksek olmasından dolayı hidrojen gazı en önemli potansiyel enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Hidrojen gazı elektroliz yöntemi ile yüksek saflıkta elde edilebilmektedir. Ancak yüksek elektrik enerjisi tüketimi ve düşük verimlilik nedeniyle bu yöntem bu haliyle ekonomik bir yöntem olamamaktadır. Ayrıca elektrokimyasal sistemde oluşan aşırı gerilimler yöntemin maliyetini daha da arttırmaktadır. Bunun için düşük aşırı gerilimli, yüksek katalitik aktiviteye sahip uygun elektrot materyallerinin geliştirilmesi ve elektrot yüzey alanlarının arttırılmasıyla yöntemin uygulanabilirliği arttırılabilmektedir [1,2].

Kalem grafit elektrot, maliyetinin oldukça düşük olması, hazırlanmasının kolay olması, poröz yapısından dolayı yüksek yüzey alanına sahip olması ve kolayca modifiye edilebilmesinden dolayı karbon elektrotlar arasında çok avantajlı bir elektrot materyalidir [3-4].

Ayrıca elektrot modifikasyonlarında sıkça kullanılan polianilin, polipirol, politiyofen gibi iletken polimerlerin, platin, paladyum, nikel, bakır gibi metallerle elde edilen matrislerinin hidrojen gazı oluşumu da dahil olmak üzere, birçok proseste iyi katalitik aktivite gösterdikleri bilinmektedir.

Diğer taraftan kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilen doğal bir biyopolimer olan kitosan son yıllarda araştırmacılar için ilginç bir materyal olarak yerini almaktadır. İnert oluşu, yüksek mekanik dayanıklılığı, biyolojik olarak parçalanabilmesi, yüksek kaliteli film oluşturabilmesi, düşük maliyeti ve diğer materyallerle kompozit oluşturabilmesi gibi özelliklerinden dolayı kitosan önemli bir destek materyali olabilmektedir [5].

Bu çalışmada, sudan elektrokimyasal olarak hidrojen elde etmek amacıyla kalem grafit elektrot, polianilin/kitosan/Au nanokompozit yapısıyla modifiye edilerek yeni bir elektrokatalizör geliştirilmiştir. Hazırlanan elektrot malzemesi üzerinde hidrojen oluşumu tepkimesi incelenmiştir. Kompozit yapıların elektrokatalitik aktiviteleri, dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiş, elde edilen elektrokatalizörlerin yapısal analizleri yapılmış ve yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemiyle aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimler:** Elektrokataliz, İletken kompozit, Kalem grafit elektrot

## GİRİŞ

Alternatif enerji kaynakları arayışı çok uzun süredir bilim adamlarının gündeminde yer alan ve tüm insanlığı ilgilendiren çok önemli bir araştırma konusudur. Özellikle çevreye zararı en az, yenilenebilir ve düşük maliyetli olması, alternatif bir enerji kaynağının taşıması gereken en önemli özellikleridir. Bu anlamda bugüne kadar rüzgar, hidrolik, hidrojen, biyokütle, jeotermal, okyanus termal enerjisi vb. gibi alternatif enerjilere yönelik araştırmalar yapılmıştır. İnsan yaşamı için en önemli parametrelerden biri olan ulaşımda, taşıtlarda kullanılan ve bugüne dek hemen hemen tamamen fosil yakıtlardan karşılanan yakıtlar yerine elektrik, güneş ve hidrojen enerjisi kullanımına yönelik araştırma çalışmaları tüm dünyada sürdürülmektedir. Bu çalışmalar arasında hidrojen de önemli bir yer tutmaktadır. Bundaki en önemli neden ise bir enerji kaynağı olarak hidrojenin sınırsız ve temiz olmasıdır. Yerkürenin ¾'ünü oluşturan suda ve birçok gezegende bulunan hidrojenin, oksijenle yanması sonucu suyun oluşması, tersinir olarak sudan tekrar elektroliz ile ayrıştırılabilmesi hidrojene temiz bir yakıt olma özelliği kazandırmaktadır.

Yüksek saflıkta ve yüksek miktarda hidrojen üretildiği için suyun elektrolizi, en önemli ve en basit hidrojen üretim yöntemlerinden birisidir. Suyun elektrolizi sırasında anotta oksijen ve katotta hidrojen gazı oluşmaktadır. Bu yöntemle elektrik enerjisi, kimyasal enerjiye çevrilerek elde edilen hidrojen yakıt pillerinde, organik ve inorganik bileşiklerin sentezi gibi birçok proseste kullanılabilmektedir. Ancak elektrolitik hidrojen üretimi ile ilgili temel problem, yüksek maliyetli enerji tüketimidir (yaklaşık 5 kWh/$m^3$ $H_2$). Suyun

elektrolizinden hidrojen üretiminin yüksek enerji gereksinimi elektrokimyasal sistemde kullanılan elektrotların $H_2$ ve $O_2$ oluşumuna karşı gösterdikleri aşırı gerilimden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle suyun elektrolizi ile hidrojen üretimine yönelik yapılan çalışmalar düşük aşırı gerilime, yüksek katalitik etkinliğe sahip, kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı ve ekonomik yeni modifiye elektrot malzemeleri geliştirmek üzerine yoğunlaşmıştır.

## MATERYAL VE METOD

### Kalem Grafit Elektrodun Hazırlanması

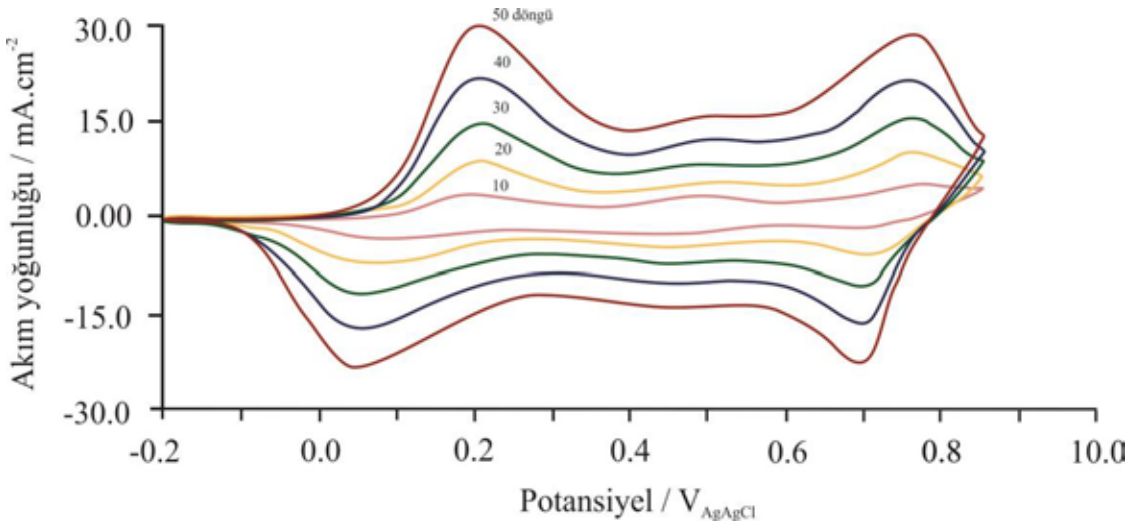
Kalem grafit (2 mm çaplı), polyester ile soğuk kaplama yapılarak etrafı elektriksel olarak izole edilerek çalışma elektrodu hazırlanmıştır. Zımpara kağıtları kullanılarak kalından inceye yüzey zımparalanarak pürüzsüz hale getirilmiştir. Hazırlanan elektrot asetonda ve saf suda bekletilerek iyice yıkandıktan sonra kullanıma hazır hale gelmiştir.

### Anilin-Kitosan Çözeltisinin Hazırlanması

0,1M anilin, 0,5M hidroklorik asit çözeltisi içerisinde çözüldükten sonra 0,01g kitosan ilave edilerek toplam çözelti 10 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Elde edilen elektrolit çözeltisi iyice karıştırılarak homojen hale getirilmiş, her deney öncesinde taze olarak hazırlanmıştır.

### Polianilin-Kitosan Kompozit Yapılarının Hazırlanması

Hazırlanan kalem grafit elektrot, anilin-kitosan içeren 0,5 M HCl asit çözeltisine daldırılarak elektropolimerizasyon dönüşümlü voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümlerde karşı elektrot olarak Pt tel, referans olarak Ag/AgCl/$Cl^-$ referans elektrot kullanılmış, ölçümler standart cam hücrede gerçekleştirilmiştir. 20, 30, 40 ve 50 döngü olmak üzere farklı film kalınlıklarda elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Tarama hızı 50mV/s olarak belirlenmiş olup, tüm polimerizasyonlarda ilk döngü -0,2V ile +1,2V potansiyel aralığında sonraki döngüler -0,2V ile +0,85V potansiyel aralığında kaydedilmiştir. Elde edilen kompozit yapıdan monomer, dimer gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için elektrot 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 5 dk bekletilerek yıkanmış daha sonra elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir.




**Şekil 1** Polianilin/kitosan kompozit yapısının kalem grafit elektrot üzerine elektropolimerizasyonu ($\nu$=50mV/s).

### Polianilin-Kitosan/Au nanopartikül Kompozit Yapıların Hazırlanması

Kalem grafit elektrodun polianilin-kitosan kompozit yapıyla kaplanmasından sonra elektrokatalitik aktifliği yüksek altın (Au) metal nano partiküllerin kompozit yapı üzerine elektrodepozisyonu gerçekleştirilmiştir. Kompozit yapı üzerine Au nanopartiküllerin elektrodepozisyonu, 0,5M $H_2SO_4$ çözeltisi içerisinde hazırlanan 1mM $HAuCl_4$ (kloroaurik asit) çözeltisinde, dönüşümlü voltametri tekniğiyle -0,5V ile +1,0V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla 2 döngü sonucunda elde edilmiştir. Hazırlanan edilen PAni-kitosan/Au kompozit yapı 0,5M $H_2SO_4$ çözeltisi ve saf suyla yıkanarak elektrokimyasal ölçümler için kullanıma hazır hale getirilmiştir.

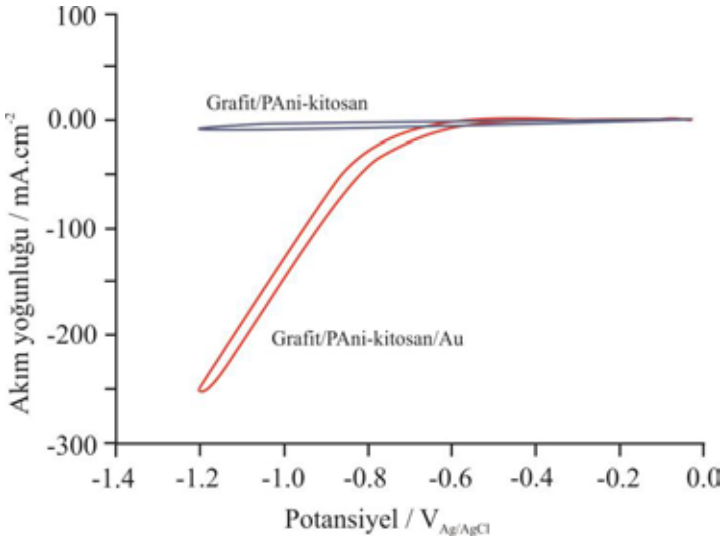
**BULGULAR VE TARTIŞMALAR**

Polianilin-kitosan ile modifiye edilmiş kalem grafit elektrot üzerinde suyun elektroliziyle hidrojen oluşumu dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleriyle incelenmiştir.

**Voltametrik Çalışmalar**

Polianilin-kitosan kompozit yapısıyla modifiye edilen kalem grafit elektrodun hidrojen gazı çıkışındaki aktifliği ilk olarak film kalınlığına bağlı olarak dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir. Farklı film kalınlıklarında elde edilen kompozit yapıların 0,5M $H_2SO_4$ çözeltisinde -0,2V ile -1,5V potansiyel aralığında 10mV/s tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. 20, 30, 40 ve 50 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapılar üzerinde hidrojen çıkışı karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğunun 30 döngü sonucunda elde edildiği görülmüştür. 30 döngüden daha ince filmlerde grafit taban özelliği daha baskın olmakta, 30 döngüden daha kalın filmlerde kaplanan filmin kalınlığına bağlı olarak iletkenlik düşmekte dolayısıyla her iki durumda da hidrojen çıkışı için akım yoğunluğu da azalmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak optimum film kalınlığı Pani-kitosan kompozit yapısı için 30 döngü olarak kabul edilmiş, altın nanopartiküllerin elektrodepozisyonu 30 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapı üzerinde gerçekleştirilmiştir.

30 döngü sonucunda elde edilen Pani-kitosan kompozit yapı üzerine Au nanopartiküllerin elektrodepozisyonundan sonra 0,5M $H_2SO_4$ çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 2).

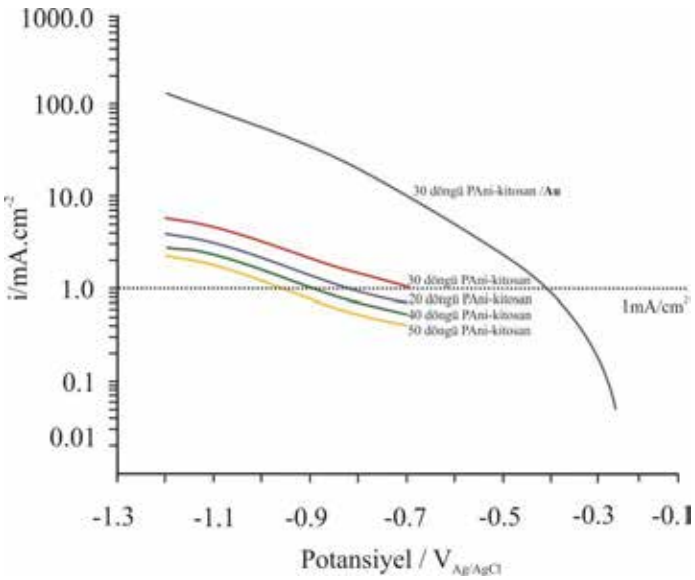



**Şekil 2** Farklı film kalınlıklarında elde edilen PAni-kitosan ve PAni-kitosan/ kompozit yapılarının 0,5M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($\nu$=10mV/s).

Aynı şartlarda kaydedilen voltamogramlar karşılaştırıldıklarında, PAni/kitosan ile modifiye edilmiş yüzeyde elde edilen akım yoğunluğu 10 mA/cm$^2$ civarında iken yüzeyde Au nanopartiküllerinin var olduğu durumda akım yoğunluğunun 250 mA/cm$^2$'e ulaştığı, dolayısıyla akım yoğunluğunun yaklaşık 250 kat arttığı görülmüştür. Hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktiviteye sahip olan altının nano düzeyde yapıya katılmasıyla katalitik aktiviteyi çok büyük oranda arttırdığı tespit edilmiştir.

**Tafel Polarizasyon Eğrileri**

Polianilin-kitosan kompozit yapısıyla modifiye edilen kalem grafit elektrotta hidrojen gazı çıkışı film kalınlığına bağlı olarak akım-potansiyel eğrileriyle incelenmiştir. 20, 30, 40 ve 50 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapılar üzerinde kaydedilen akım yoğunlukları karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğu 30 döngü sonucunda elde edilen film üzerinde elde edilmiştir. En yüksek akım yoğunluğunun elde edildiği 30 döngülük PAni-kitosan yapısı üzerine Au nanopartiküllerinin ayrıştırılmasıyla elde edilen kompozit yapının akım potansiyel eğrileri Şekil 3'te karşılaştırılmıştır.




**Şekil 3** Farklı döngü sayılarında PAni-kitosan, 30 döngü PAni-kitosan/Au kompozit yapılarının 0,5M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri ($\nu$=1mV/s).

Optimum film kalınlığı olarak belirlenen 30 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapıya Au nanopartiküller ayrıştırıldığında, aynı potansiyelde elde edilen akım yoğunluğunun çok belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür.

Elektrokimyasal tüm proseslerde en önemli parametre olan birim yüzey alanına düşen akım yoğunluğu irdelendiğinde, Au nanopartiküller ile modifiye edilmiş elektrotta 1 mA/cm$^2$ akım yoğunluğuna daha düşük potansiyellerde (daha düşük enerji girdisi) ulaşıldığı tespit edilmiştir.

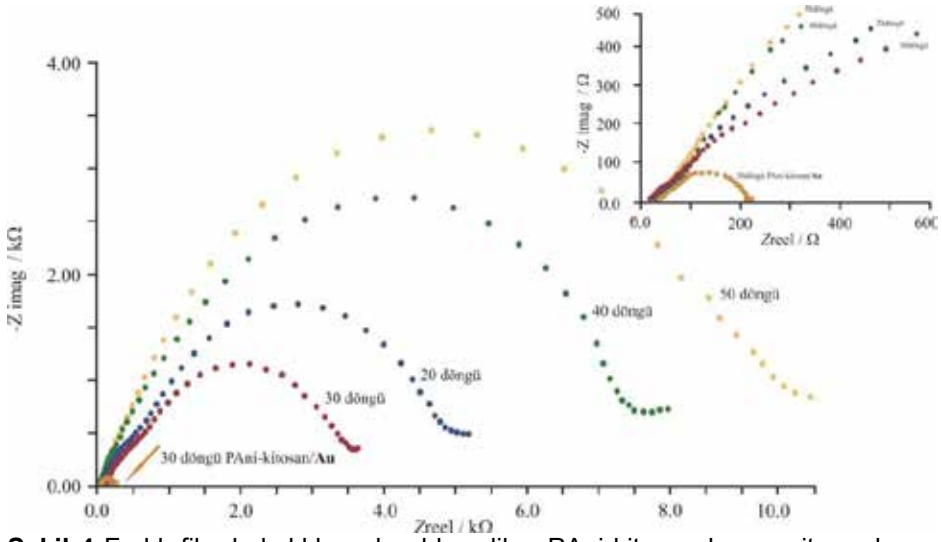
Ayrıca hidrojen çıkışının artmaya başladığı belirli bir potansiyelde (-0.8V) kaydedilen akım yoğunlukları karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğu 30 döngü sonucunda elde edilmiştir. Altın nanopartiküller ile modifiye edilen elektrotta yaklaşık 10 katlık artış kaydedilmiştir.

**Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi**

Polianilin-kitosan ve Polianilin-kitosan/Au kompozit yapılarıyla modifiye edilmiş kalem grafit elektrodun hidrojen çıkışı tepkimesi elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğiyle de incelenmiştir. Bunun için öncelikle sabit potansiyelde (-1.0V), 0,1 ile 100000 Hz frekans aralığında, farklı film kalınlıklarında Nyquist diyagramları kaydedilmiş, hidrojen çıkışına film kalınlığının etkisi incelenmiştir.

Farklı film kalınlıklarında elde edilen kompozit yapılar üzerinde kaydedilen impedans spektrumları incelendiğinde, dönüşümlü voltametri ve Tafel eğrilerinden elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak, en düşük direncin 30 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapıda gözlendiği görülmüştür. Bu kompozit yapıda kaydedilen direncin düşük olması, hidrojen çıkışı için kaydedilen akımın yüksek, dolayısıyla hidrojen çıkışının daha hızlı olduğu anlamına gelmektedir.

En yüksek akım yoğunluğunun elde edilen kompozit yapı üzerine Au nanopartiküllerinin elektrodepozisyonundan sonra kaydedilen impedans eğrileri karşılaştırıldığında hidrojen çıkışına ait direncin yaklaşık 20 kat azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4).




**Şekil 4** Farklı film kalınlıklarında elde edilen PAni-kitosan kompozit yapıların ve 30 döngülük PAni-kitosan kompozit yapı üzerine Au nanopartiküllerinin elektrodepozisyonuyla elde edilen kompozit yapının 0,5M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen Nyquist diyagramları.

En yüksek akım yoğunluğunun elde edilen kompozit yapı üzerine Au nanopartiküllerinin elektrodepozisyonundan sonra kaydedilen impedans eğrileri karşılaştırıldığında hidrojen çıkışına ait direncin yaklaşık 20 kat azaldığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla Au nanopartiküllerin hidrojen çıkışında oldukça iyi aktivite gösterdiği diğer elektrokimyasal yöntemlerde olduğu gibi elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğiyle de desteklenmiştir.

**SONUÇLAR**

Bu çalışmada alternatif, yenilenebilir ve temiz hidrojen enerjisinin elektrokatalitik olarak sudan elde edilmesi tasarlanmıştır. Oldukça düşük maliyetli, hazırlanması kolay kalem grafit elektrodun PAni/kitosan/Au kompozit yapısıyla modifikasyonu sağlanarak elektrokatalitik hidrojen üretimi araştırılmıştır. Doğal bir biyopolimer olan kitosanın iletken bir polimer ile destek materyali olarak kullanıldığı bu proses için yeni bir elektrokatalizör geliştirilmiştir. Ayrıca altının polimerik yapı üzerinde nano boyutta biriktirilmesiyle nispeten daha ekonomik olarak bu metalin hidrojen üretimindeki katalitik aktiflikliğinden yararlanılmıştır.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma, 114Z315 nolu TÜBİTAK projesiyle desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR**

[1] Corte, D. A. D., Torres, C., Correa, P. S., Rieder, E. S., Malfatti C. de F. " The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes" International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 3025-3032.

[2]Creţu, R., Kellenberger, A., Vaszilcsin, N. "Enhancement of hydrogen evolution reaction on platinum cathode by proton carriers" International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(27): 11684-11695.

[3] Gong, Z. Q., Sujari, A. N. A., Ghani, S. A. "Electrochemical fabrication, characterization and application of carboxylic multi-walled carbon nanotube modified composite pencil graphite electrodes" Electrochimica Acta, 2012, 65: 257-265.

[4] Yuvaraj, A. L., Santhanaraj, D. "A systematic study on electrolytic production of hydrogen gas by using graphite as electrode" Materials Research, 2014, 17(1): 83-87.

[5] Raoof, J. B., Ojani, R., Esfeden, S. A., Nadimi, S. R. "Fabrication of bimetallic Cu/Pt nanoparticles modified glassy carbon electrode and its catalytic activity toward hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 3937–3944.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# İMMOBİLİZE KESİKLİ SİSTEMLERDE KARANLIK FERMENTASYON İLE TERMOFİLİK KOŞULLARDA BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ: MİKROORGANİZMA DESTEK MATERYALİ SEÇİMİ

*Pelin Gökfiliz[1*], İlgi Karapınar Kapdan[2]*
[*1] DokuzEylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji Anabilim Dalı, 35370 İzmir
[2] DokuzEylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35370 İzmir
*pelingokfiliz@hotmail.com

**ÖZET**: Biyolojik sistemler ile hidrojen üretiminde verimlilik düşüktür ve biyohidrojen veriminin arttırılması önem arz eden araştırma konuları arasındadır. Bu çalışmada hidrojen üretim verimliliğinin arttırılması amacıyla farklı mikroorganizma destek taneciklerinin kullanıldığı immobilize kesikli sitemlerde, termofilik koşullar altında, karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca immobilize sistemlerde hidrojen üretimine mikroorganizma destek taneciği türünün ve başlangıç substrat derişiminin etkileri incelenmiştir. Bununla birlikte destek taneciği içermeyen süspanse kültür ile hidrojen üretim çalışmaları yapılmış ve sonuçları immobilize sistem sonuçları ile karşılatırılmıştır. Karanlık fermentasyonla hidrojen üretiminde karbon kaynağı olarak yüksek sıcaklıkta asitle hidrolize edilmiş öğütülmüş atık buğdaydan elde edilen şeker şurubu; mikroorganizma kültürü olarak asit ve ısıl işlem görmüş anaerobik çamur kullanılmıştır. Paslanmaz çelik tel matris, volkanik taş, elyaf, kabak lifi, plastik sünger, deniz süngeri ve biyolojik sünger mikroorganizma destek taneciği olarak kullanılmıştır. Destek taneciği seçimi çalışmalarında fermantasyon ortamının başlangıç toplam şeker derişimi $TS_0$= 13±1 g/l, 17±1 g/l, 27±3 g/l olacak şekilde ayarlanmıştır. Fermentasyon sıcaklığı 55 $^0$C' dir. Toplam gaz ve hidrojen gazı ölçümleri her gün, toplam şeker miktarı ve uçucu yağ asidi analizleri ise fermentasyonun başlangıcında ve sonunda ortamdam alınan örneklerde gerçekleştirilmiştir. En yüksek hidrojen verimi $Y_{H2}$=1,96 mol $H_2$/mol glukoz ve hidrojen üretim hızı HÜH=7,39 ml $H_2$/sa. elyaf tanecikleri ile $TS_o$=13±1 g/l derişiminde sağlanmıştır. Süspanse sistemde hidrojen üretim verimi $Y_{H2}$=0,96 mol $H_2$/mol glukoz ve üretim hızı HÜH=2,10 ml $H_2$/sa elde edilmiştir. Immobilize sistemde süspanse sisteme nazaran verimde 2 kat, üretim hızında ise 3.5 kat artış meydana gelmiştir. Bu sonuç, immobilize hücre kültürleri ile hidrojen üretim verimliliğinin arttığını göstermektedir. Elyaf, hidrojen üretim çalışmalarında ilk kez mikroorganizma destek materyali olarak kullanılmıştır. İncelenen mikrororganizma destek materyalleri içinde en yüksek hidrojen verimi elyaf ile elde edilmiştir. Ayrıca elyafın ucuz ve aynı zamanda fermentasyon koşullarında mekanik kararlılığının yüksek olmasından dolayı elyaf, immobilize sistemlerde hidrojen üretimi amacıyla kullanılabilecek destek materyali niteliği taşımaktadır.

**Anahtar Kelimeler**: Biyohidrojen, Kesikli karanlık fermentasyon, İmmobilize sistem, Destek taneciği, Elyaf tanecikleri

## GİRİŞ

Petrol rezervlerinin giderek azalması ve fosil yakıt tüketimine bağlı olarak küresel ısınmaya neden olan sera gazları salınımının artması fosil yakıtların yerini alabilecek alternatif enerji kaynakları arayışını beraberinde getirdi. Alternatif enerji kaynakları arasında yüksek enerji içeriğinden dolayı hidrojen (286 kJ/mol) [1], geleceğin enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir. Mevcut hidrojen üretim yöntemleri fosil yakıtlara dayalıdır ve bu yöntemlerde yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır [2]. Bu nedenle hidrojen üretimine sürdürülebilir bir çözüm sunmamaktadır. Diğer taraftan, hidrojen üretimi için düşük maliyetli ve çevre dostu biyolojik sistemlerin kullanılması (biyohidrojen üretimi) gelecek için umut vaad etmektedir. Biyolojik hidrojen üretim çalışmaları sonucu düşük verimlerin elde edilmesi, bu yöntemlerin endüstriyel boyutta kullanılmasını engelleyen en önemli nedenlerden biridir. Biyolojik sistemlerde verimliliğin arttırılması için yürütülen çalışmalarda immobilize sistemler sağladıkları avantajlar nedeniyle ön plana çıkmaktadır.

İmmmobilize sistemler ile biyohidrojen üretiminin pek çok avantajı vardır. İmmobilize hücreler fermentasyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılır ve fermentörde tekrar tekrar kullanılabilir. Daha önemlisi reaktör içerisinde yüksek hücre derişimlerinin sağlanması nedeni ile immobilize sistemlerde biyohidrojen üretim verimi artar [1]. İmmobilize sistemlerde üretim verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri mikroorganizma destek materyalinin türüdür. Destek materyali, geniş yüzey alanına ve yüksek biyokütle tutma kapasitesine sahip olmalıdır. Ayrıca, mekanik kararlılığ yüksek, zorlu işletim koşulları altında bozunmaya dirençli olmalı, hücrelere toksik etki göstermemelidir. Diğer önemli bir parametre ise işletim maliyetini arttırmamak için ekonomik olmalıdır [3]. Aktif karbon [4, 5], silikon jel [6], hidrojeller [7, 8], silika jel [9], agar, agaroz ve sodyum aljinat [10], seramik hallka ve ponza taşı [11] immobilize sistemlerde karanlık fermentasyon ile biyohidrojen üretim çalışmalarında kullanılan bazı destek materyali türleridir.

Bu çalışmada immobilize sistemlerde hidrojen üretimi amacıyla kullanılabilecek mikrooganizma destek materyalinin seçimi hedeflenmiştir. Bu amaçla, paslanmaz çelik tel matris, volkanik taş, elyaf, kabak lifi, plastik sünger, deniz süngeri ve biyolojik sünger mikroorganizma destek taneciği olarak kullanılmış ve farklı substrat derişimlerinde kesikli karanlık fermentasyon ile biyohidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda işletilen süspanse sistem ile biyohidrojen üretim verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Termofilik koşullarda karışık mikroorganizma kültüründe hidrojen tüketen bakterilerin büymelerinin sınırlı olması ve hidrojen üreten türlerin metabolik aktivitelerindeki artış [12, 13] nedeniyle çalışmalar termofilik şartlarda (55 $^0$C) gerçekleştirilmiştir.

## MATERYAL VE METOD

### Mikroorganizma Kültürü
Karışık mikrobiyal kültür, PAK MAYA Ekmek Mayası Üretim Fabrikas'nın (İzmir, Türkiye) anaerobik atıksu arıtma tesisinin asidojenik fazından alınmıştır. Anaerobik çamur, pH=5,9' da 100 $^0$C' de 1 saat kaynatılarak karışık kültürdeki metanojenler inhibe edilmiş ve hidrojen üreten spor oluşturan *Clostridium* türleri seçilmiştir.

### Substratın Hazırlanması
Söke Un Fabrikasından (İzmir, Türkiye) temin edilen atık buğday substrat kaynağı olarak kullanılmıştır. Atık buğday öğütüldükten sonra 70 µm gözenek çapına sahip elekten geçirilmiştir ve öğütülen buğday 0.5 M $H_2SO_4$ ve 90 ºC' de 15 dk. otoklavlanarak hidrolize edilmiştir. Elde edilen hidrolizat santrifüjlenerek katı parçacıklar ayrılmış ve sıvı fazın pH değeri pH=7'e ayarlanmştır.

### Mikroorganizma Destek Taneciklerinin Hazırlanması ve Mikroorganizma Kültürünün İmmobilizasyonu
Paslanmaz çelik tel matris, volkanik taş, elyaf, kabak lifi, plastik sünger, deniz süngeri ve biyolojik sünger mikroorganizma destek materyali olarak kullanılmıştır. Bunlardan paslanmaz çelik tel matris, volkanik taş, elyaf ve plastik sünger çapları yaklaşık 1,5 cm olacak şekilde küresel olarak; kabak lifi, deniz süngeri ve biyolojik sünger ise 2 x 1 x 1 cm boyutlarında dikdörtgen şeklinde hazırlanmışlardır. Elyaf ve kabak lifi parçacıklarının fermentasyon ortamında dağılmasını önlemek için bu parçacıklar metal tel ile sarılmıştır. Her bir destek materyalinin reaktörde kapladıkları hacimleri sabit tutulmuş ve 150 ml' ye ayarlanmıştır. Mikroorganizma kültürünün destek materyalleri üzerine veya içine immobilizasyonu, substrat derişiminin 10±1 g/L, sıcaklığın 55 ºC olduğu koşullarda yarı-kesikli fermentasyon deneyleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca immobilize sistemler ile karşılaştırılabilir olması için aynı koşullarda süspanse hücre kültürü ile de yarı-kesikli fermentasyon deneyleri yürütülmüştür.

### Kesikli Karanlık Fermentasyon Deneyleri

### Mikroorganizma destek materyalinin seçimi
Mikroorganizma destek materyalleri yüzeyinde biofilm oluşmasının ardından kesikli fermentasyon ile biyohidrojen üretim çalışmalarına başlanmıştır. Kesikli fermentasyon deneyleri 610 ml' lik serum şişelerinde, 200 ml fermentasyon ortamı ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç substrat derişimlerinin 13±1 g/l, 17±1 g/l, 27±3 g/l' dir. Hidrolize atık buğdayın azot, fosfor ve demir içeriğinin düşük olması nedeniyle besin sınırlı şartlara sebep olmaktadır [14]. Bu nedenle fermentasyon ortamına N/P/Fe/C oranı 2/0,8/1,5/100 olacak şekilde sırasıyla $(NH_4)_2SO_4$, $KH_2PO_4$ and $FeSO_4$ ilave edilmiştir. Fermentasyon ortamının başlangıç pH' ı 5,5-6,5' a ayarlanmış ve indirgenme–yükseltgenme potansiyeli (ORP) 100-300 mV aralığında tutulmuştur. Şişeler silikon kauçuk tapalar ve vidalı kapaklar ile kapatılmıştır. 55 ºC' de inkübe edilmiştir. Fermentasyon ortamını anaerobikleştirmek için ortamdan hergün argon gazı geçirilmiştir.

### Analitik Metodlar
Kesikli fermentasyon deneylerinin başlangıcında ve sonunda fermentasyon ortamından örnekler alınarak santrifüjlenmiştir. Örneklarin süpernatant kısımları toplam şeker ve toplam uçucu yağ asidi (TUYA) analizlari için kullanılmıştır. Toplam şeker derişimi asit-fenol spektrofotometrik yöntem ile [15], TUYA analizleri ise analitik kitler (Spectroquant, 1.01763. 0001, Merck, Darmstadt, Germany) ve PC spektrometresi (WTW Photolab S12) ile gerçekleştirilmiştir. Fermentasyon ortamının pH ve ORP değerleri günlük olarak pH metre ve ORP metre (WTW Sci., Germany) ile ölçüm yapılarak izlenmiştir. Fermentasyon ortamının pH' ı gerekli olduğunda 5 M NaOH çözeltisi ile pH=5,5-6,5 aralığında tutulmuştur.

Üretilen toplam gaz hacmi %2 süfürik asit, %10 NaCl içeren çözelti kullanılarak hazırlanan su yerdeğiştirme yöntemi ile günlük olarak ölçülmüştür. Gaz fazındaki hidrojen ölçümleri GC-TCD (HP Agilent 6890) ile belirlenmiştir. GC'de hidrojen ölçüm şartları; alltech Hayesep D 80/100 6"×1/8"×085" kolon, azot gazı taşıyıcı akış hızı= 30 ml/dk. , kolon giriş basıncı= 22 psi, fırın, enjeksiyon, dedektör ve filament sıcaklıkları sırası ile 35 ºC, 120 ºC, 120 ºC, 140 ºC' dir.

Eklenik hidrojen gazı hacimleri (EHH) Gompertz eşitliği (*Eş. 1*) ile korele edilmiş ve kesikli fermentasyon sabitleri hesaplanmıştır.

$$H(t) = P\exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m e}{P}(\lambda - t)\right] + 1\right]\right\} \quad (1)$$

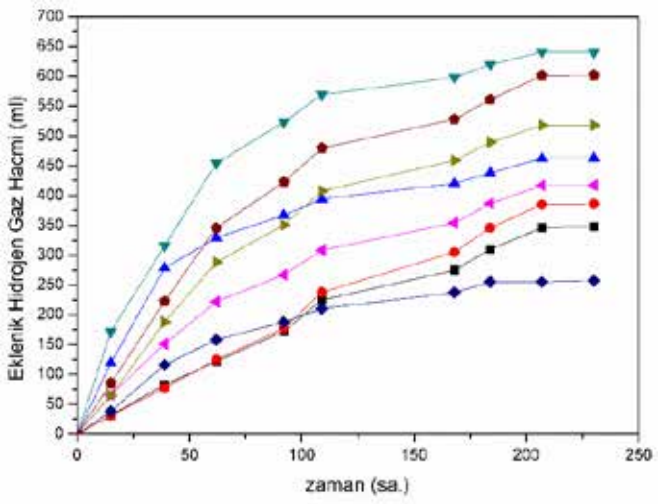
Bu eşitlikte $H_{(t)}$, herhangi bir *t* anındaki EHH (ml); P, en yüksek hidrojen üretim potansiyeli (ml), $R_m$, en yüksek hidrojen üretim hızı (HÜH, ml/sa.); λ, lag faz süresi (sa.); *e;* 2,718; t, zaman (sa.) dır.

**BULGULAR VE TARTIŞMA**

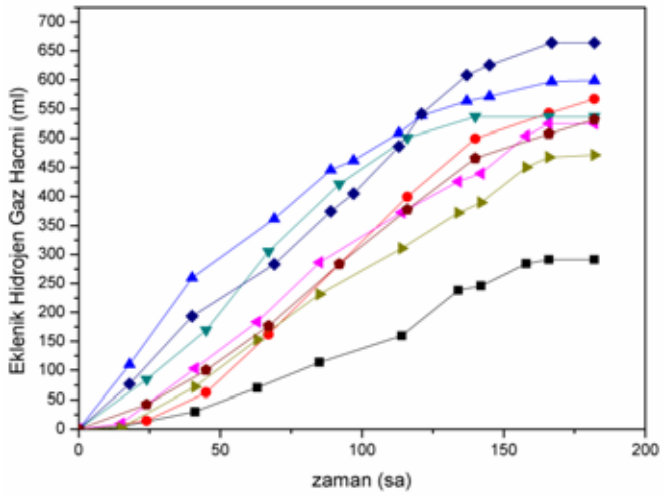
Bu çalışmada, üç farklı substrat derişimlerinde ($TS_o$=13±1 g/l, 17±1 g/l, 27±3 g/l), yedi farklı destek materyali ile kesikli karanlık fermentasyonla hidrojen üretim çalışmaları yapılmış ve en yüksek hidrojen veriminin elde edildiği destek taneciğine karar verilmiştir. Ayrıca immobilizasyonun hidrojen üretim verimine etkisini araştırmak için immobilize sistemlerden elde edilen sonuçlar süspanse sistem ile elde edilenlerle karşılaştırılmıştır.

**Mikroorganizma Destek Materyalinin Seçimi**

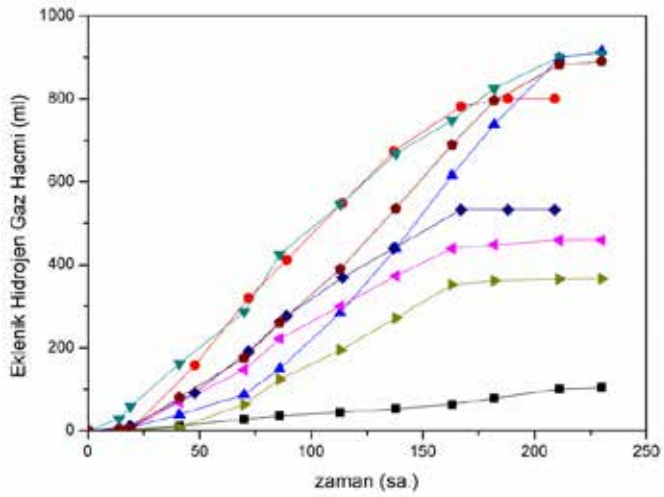
Kesikli karanlık fermantasyonla hidrojen üretimine destek materyali ve başlangıç substrat derişiminin etkisi eş zamanlı araştırılmıştır. Kesikli fermentasyon süreleri 180-230 saatleri arasında değişmektedir. Her bir destek materyali ve süspanse hücre kültürü ile farklı substrat derişimlerinde elde edilen EHH değerleri karşılaştırılmıştır (**Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3**). Başlangıç şeker derişiminin $TS_o$=13±1 g/l olduğu çalışmalarda en yüksek eklenik hidrojen üretim hacmi elyaf destek taneciği ile EHH= 640,5 ml elde edilmiştir. Başlangıç şeker derişiminin $TS_o$ =17±1 g/l olduğu şartlarda ise deniz süngeri EHH= 663,8 ml ile ön plana çıkmıştır. En yüksek toplam şeker derişimi olan $TS_0$= 27±3 g/l olduğu koşullarda ise volkanik taş, biyolojik sünger ve elyaf tanecikleri ile eklenik hidrojen hacmi 900 ml' nin üzerine çıkmıştır. Süspanse hücre kültürü (kontrol) ile hidrojen üretiminde elde edilen en yüksek eklenik hidrojen hacmi $TS_o$=13±1 g/l' de 347,5 ml'dir.




**Şekil 1** İmmobilize ve süspanse (kontrol) sistemlerinin başlangıç toplam şeker konsantrasyonunun $TS_o$=13±1 g/l olduğu koşullarda eklenik hidrojen gaz hacimlerinin zaman ile değişimi: ■ konrol, ● paslanmaz çelik tel matris, ▲ volkanik taş, ▼ elyaf, ◀ kabak lifi, ▶ plastik sünger, ◆ deniz süngeri, ⬟ biyolojik sünger.




**Şekil 2** İmmobilize ve süspanse (kontrol) sistemlerinin başlangıç toplam şeker konsantrasyonunun $TS_o$=17±1 g/l olduğu koşullarda eklenik hidrojen gaz hacimlerinin zaman ile değişimi: ■ konrol, ● paslanmaz çelik tel matris, ▲ volkanik taş, ▼ elyaf, ◀ kabak lifi, ▶ plastik sünger, ◆ deniz süngeri, ⬟ biyolojik sünger.




**Şekil 3** İmmobilize ve süspanse (kontrol) sistemlerinin başlangıç toplam şeker konsantrasyonunun $TS_o$=27±3 g/l olduğu koşullarda eklenik hidrojen gaz hacimlerinin zaman ile değişimi: ■ konrol, ● paslanmaz çelik tel matris, ▲ volkanik taş, ▼ elyaf, ◀ kabak lifi, ▶ plastik sünger, ◆ deniz süngeri, ⬟ biyolojik sünger.

Karanlık fermentasyon ile mikrobiyal hidrojen üretim prosesinde karbon kaynağı fermentasyon süresince hidrojen, uçucu yağ asitleri, $CO_2$ ve biyokütleye dönüştürülmektedir. Bu nedenle hidrojen verimi, substrat tüketimi ve uçucu yağ asitlerinin fermentasyon ortamındaki derişimlerine bağılıdır. Teorik olarak, fermentasyon sonunda son ürünün sadece asetik asit olması durumunda, bir mol glukozdan maksimum 4 mol hidrojen üretimi sağlanmaktadır. Ancak, mikrobiyal metabolizma sonucu asetik asit yanında bütirik asit, propiyonik asit, laktik asit gibi uçucu yağ asitleriyle birlikte alkoller de üretilmekte ve bu durum hidrojen veriminin düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle elde edilen verim teorik verimden her zaman daha düşüktür. Farklı destek tanecikleri ve başlangıç substrat derişimlerinde, hidrojen üretim verimi, substrat tüketim yüzdesi ve substratın TUYA' ya dönüşüm yüzdesi hesaplanmıştır (**Tablo 1**). En yüksek hidrojen üretim verimi $TS_0$=13±1 g/l başlangıç toplam şeker derişiminde $Y_{H2}$=1,96 mol $H_2$/mol glukoz ile elyaf destek tanecikleri kullanıldığında elde edilmiştir. Elyafın destek materyali olarak kullanıldığı, her üç substrat derişiminde substrat tüketim yüzdeleri ortalama %97 olmasına rağmen substrat derişimi arttığında hidrojen veriminde düşüş gözlenmiştir ($TS_0$= 17±1 g/l olduğunda $Y_{H2}$ =1,38 mol $H_2$/mol glukoz; $TS_0$= 27±3 g/l olduğunda $Y_{H2}$ =1,55 mol $H_2$/mol glukoz). Diğer taraftan substratın TUYA' ya dönüşüm yüzdeleri, başlangıç substrat derişiminin 13±1 g/l, 17±1 g/l, 27±3 g/l olduğu koşullarda sırasıyla %22,2; %42,1; %38,8 elde edilmiştir. Bu sonuç mikrobiyal metabolizmanın asetik asit yerine diğer yan ürünlerin üretim yoluna kaydığını göstermektedir.

**Tablo 1** Mikroorganizma destek materyalinin ve başlangıç toplam şeker derişiminin hidrojen üretim performansına etkisi.

| Mikroorganizma Destek Materyali | $TS_0$[b] (g/l) | $Y_{H2}$[c] (mol $H_2$/mol glukoz) | Substrat tüketimi (%) | Substratın TUYA[d]' ya dönüşümü (%) |
|---|---|---|---|---|
| Kontrol[a] | 14.74 | 0.96 | 95.6 | 23.8 |
| | 19.03 | 0.79 | 74.9 | 23.5 |
| | 29.16 | 0.24 | 57.3 | 64.2 |
| | | | | |
| Paslanmaz çelik tel matris | 13.29 | 1.15 | 97.6 | 21.8 |
| | 16.58 | 1.82 | 72.6 | 35.9 |
| | 30.64 | 1.46 | 69.5 | 51.2 |
| | | | | |
| Volkanik taş | 12.60 | 1.44 | 98.6 | 19.7 |
| | 17.20 | 1.38 | 97.7 | 32.6 |
| | 24.91 | 1.52 | 93.5 | 51.2 |
| | | | | |
| Elyaf | 12.80 | 1.96 | 98.7 | 22.2 |
| | 15.42 | 1.38 | 97.8 | 42.1 |
| | 23.36 | 1.55 | 97.2 | 38.8 |
| | | | | |
| Kabak lifi | 12.55 | 1.32 | 97.8 | 15.8 |
| | 16.35 | 1.32 | 94.6 | 29.6 |
| | 26.94 | 0.83 | 79.6 | 43.6 |
| | | | | |
| Plastik sünger | 13.31 | 1.53 | 98.4 | 19.8 |
| | 16.96 | 1.18 | 91.6 | 26.8 |
| | 25.84 | 0.74 | 74.6 | 50 |
| | | | | |
| Deniz süngeri | 11.89 | 0.85 | 98.8 | 16.1 |
| | 16.37 | 1.67 | 94 | 36.6 |
| | 27.09 | 0.97 | 78.8 | 57.9 |
| | | | | |
| Biyolojik sünger | 13.83 | 1.72 | 97.8 | 11.3 |
| | 16.84 | 1.29 | 94.6 | 41.5 |
| | 28.06 | 1.31 | 93.7 | 40.8 |

[a] Süspanse hücre kültürü, [b] Başlangıç toplam şeker derişimi, [c] Hidrojen verimi, [d] Toplam uçucu yağ asitleri

Süspanse kültür ile hidrojen üretim verimleri başlangıç substrat derişimine bağlı olarak 0.24-0.96 mol $H_2$/ mol glukoz aralığında elde edillmiştir. Bu değerler immobilize sistemler ile elde edilen verimlerle kıyaslandığında birçok materyal ile elde edilenden daha düşüktür. Bu sonuç immobilize sistemlerin hidrojen üretiminde daha etkin olduğunu göstermektedir.

Gompertz eşitliği kullanılarak hesaplanan üretim hızlarında, en yüksek üretim hızı HÜH=7,39 ml $H_2$/sa ile $TS_0$= 13±1 g/l toplam şeker derişiminde yine elyaf destek taneciğinde gözlenmiştir (**Tablo 2)**. Gompertz eşitliği kullanılarak hesaplanan lag fazları karşılaştırıldığında başlangıç substrat derişiminin 27±3 g/l olduğu koşullarda sürelerin nispeten daha uzun olduğu görülmüştür. Bu durum yüksek substrat derişimlerinde mikroorganizma adaptasyonunun güçleştiğinin göstergesi olabilir.

**Tablo 2** Süspanse hücre sisteminin ve farklı mikroorganizma destek taneciklerinin kullanıldığı immobilize sistemlerin farklı başlangıç şeker derişimlerindeki Gompertz eşitliği verileri

| Mikroorganizma Destek Materyali | $TS_0$[b] (g/l) | P[c] (ml) | $R_m$[d] (ml/sa.) | λ[e] (sa.) | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Kontrol[a] | 14.74 | 377.22 | 2.10 | 6.37 | 0.995 |
| | 19.03 | 385.80 | 2.45 | 38.92 | 0.996 |
| | 29.16 | 179.46 | 0.56 | 38.32 | 0.993 |
| | | | | | |
| Paslanmaz çelik tel matris | 13.29 | 432.95 | 2.31 | 11.18 | 0.996 |
| | 16.58 | 625.77 | 5.39 | 38.01 | 0.996 |
| | 30.64 | 858.92 | 7.03 | 28.84 | 0.970 |
| | | | | | |
| Volkanik taş | 12.60 | 435.80 | 5.87 | 0 | 0.985 |
| | 17.20 | 616.95 | 5.51 | 0 | 0.947 |
| | 24.91 | 1212.46 | 6.59 | 69.10 | 0.982 |
| | | | | | |
| Elyaf | 12.80 | 622.88 | 7.39 | 0 | 0.950 |
| | 15.42 | 559.52 | 6.15 | 15.73 | 0.984 |
| | 23.36 | 989.29 | 6.07 | 20.71 | 0.979 |
| | | | | | |
| Kabak lifi | 12.55 | 413.91 | 3.10 | 0 | 0.973 |
| | 16.35 | 597.02 | 4.23 | 20.58 | 0.976 |
| | 26.94 | 485.58 | 3.98 | 31.51 | 0.992 |
| | | | | | |
| Plastik sünger | 13.31 | 509.45 | 4.46 | 1.29 | 0.971 |
| | 16.96 | 564.04 | 3.72 | 25.59 | 0.981 |
| | 25.84 | 390.29 | 3.66 | 54.82 | 0.991 |
| | | | | | |
| Deniz süngeri | 11.89 | 253.03 | 2.49 | 0 | 0.991 |
| | 16.37 | 795.57 | 5.01 | 10.43 | 0.923 |
| | 27.09 | 574.38 | 4.82 | 32.11 | 0.988 |
| | | | | | |
| Biyolojik sünger | 13.83 | 585.15 | 5.38 | 0.86 | 0.960 |
| | 16.84 | 613.37 | 4.32 | 25.27 | 0.995 |
| | 28.06 | 1082.86 | 6.00 | 44.86 | 0.976 |

[a] Süspanse hücre kültürü, [b] Başlangıç toplam şeker derişimi, [c] En yüksek hidrojen üretim potansiyeli, [d] En yüksek hidrojen üretim hızı, [e] Lag faz süresi

**SONUÇLAR**

Ucuz, toksik olmayan, mekanik kararlılıkları yüksek farklı sentetik veya doğal malzemelerin mikroorganizma destek taneciği olarak kullanıldığı kesikli immobilize sistemlerde karanlık fermentasyon ile biyohidrojen üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her bir sistemin hidrojen üretim verimliliklerinin farklı olması destek taneciği türünün, biyohidrojen üretimini etkilediğinin göstergesidir. Bu nedenle immobilize sistemlerde destek materyalinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Ayrıca biyohidrojen üretim verimlilikleri süspanse sistem ile kıyaslandığında immobilize sistemler ile daha yüksek değerlerin elde edildiği görülmektdir. Immobilizasyon, reaktör içerisindeki yüzey alanının artmasına, fermentasyon ortamında yüksek biyokütle derişimlerinin sağlanmasına ve böylece biyohidrojen üretiminin artmasına imkan sağlar. İncelenen materyaller arasında

elyafın mikroorganizma destek materyali olarak kullanıldığı sistemlerde, substrat derişimlerinin 13±1 g/l olduğu koşullarda en yüksek $Y_{H2}$ ve HÜH (sırasıyla; 1,96 mol $H_2$/mol glukoz, 7,39 ml $H_2$/sa) değerlerinin elde edilmesi nedeni ile bu malzeme karanlık fermentasyon ile biyohidrojen üretiminde kullanılabilecek bir destek taneciğidir.

**TEŞEKKÜR**
Bu çalışma DEÜ 2011.KB.FEN.028 nolu Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

**SEMBOLLER**

$(NH_4)_2SO_4$ amonyum sülfat
$CO_2$ karbon dioksit
*e* sabit, 2,718
EHH Eklenik hidrojen hacmi, ml
$FeSO_4$ demir (II) sülfat
GC-TCD gaz kromatografisi-termal iletkenlik dedektörü
$H_{(t)}$ bir *t* anındaki kümülatif hidrojen gazı hacmi, ml
$H_2$ hidrojen gazı
$H_2SO_4$ sülfürik asit
HÜH hidrojen üretim hızı
$KH_2PO_4$ potasyum dihidrojen fosfat
NaCl sodyum klorür
NaOH sodyom hidroksit
ORP indşrgenme –yükseltgenme potansiyeli, mV
P hidrojen üretim potansiyeli, ml
R hidrojen üretim hızı, ml/saat
t zaman
$TS_0$ başlangıç toplam şeker derişimi, g/l
TUYA toplam uçucu yağ asitleri
$Y_{H2}$ hidrojen üretim verimi, mol/ mol glukoz

**Yunan Harfleri**
λ lag faz süresi, saat

**KAYNAKLAR**

[1] Azbar, N. and David B. L., eds. “State of the Art and Progress in Production of Biohydrogen”, Bentham Science Publishers, 2012.

[2] Kothari, R., Buddhi, D., Sawhney, R. L. “Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods” Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(2): 553-563.

[3] Bickerstaff, G. F. “Immobilization of enzymes and cells”, USA: Humana Press, 1997.

[4] Wua, S. Y., Chu, C. Y., Shen, Y. C. “Effect of calcium ions on biohydrogen production performance in a fluidized bed bioreactor with activated carbon-immobilized cells” International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 15496–15502.

[5] Han, W., Liu, D. N., Shi, Y. W., Tang, J. H., Li, Y. F., Ren, N. Q. “Biohydrogen production from food waste hydrolysate using continuous mixed immobilized sludge reactors” Bioresource Technology, 2015, 180: 54–58.

[6] Chu, C. Y., Wu, S. Y., Shen, Y. C. “Biohydrogen production performance in a draft tube bioreactor with immobilized cell” International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 15658–15665.

[7] Basile, M. A., Carfagna, C., Cerruti, P., d’Ayala, G. G., Fontana, A., Gambacorta, A., et al., “Continuous hydrogen production by immobilized cultures of *Thermotoga neapolitana* on an acrylic hydrogel with pH-buffering properties” RSC Advances, 2012, 2: 3611–3614.

[8] Basile, M. A., Dipasquale, L., Gambacorta, A., Vella, M. F., Calarco, A., Cerruti, P. et al., “The effect of the surface charge of hydrogel supports on thermophilic biohydrogen production” Bioresource Technology, 2010, 101: 4386–4394.

[9] Chu, C. Y., Wub, S. Y., Hsieh, P. C., Lin, C. Y. "Biohydrogen production from immobilized cells and suspended sludge systems with condensed molasses fermentation solubles" International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 14078–14085.

[10] Seol, E., Manimaran, A., Jang, Y., Kim, S., Oh, Y. K., Park, S. "Sustained hydrogen production from formate using immobilized recombinant *Escherichia coli* SH5" International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 8681–8686.

[11] Keskin, T., Aksoyek, E., Azbar, N. "Comparative analysis of thermophilic immobilized biohydrogen production using packed materials of ceramic ring and pumice stone" International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 15160–15167.

[12] Ozmihci, S., Kargi, F., Cakir, A. "Thermophilic dark fermentation of acid hydrolyzed waste ground wheat for hydrogen gas production" International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 2111-2117.

[13] Karadag, D. "Anaerobic $H_2$ production at elevated temperature (60 °C) by enriched mixed consortia from mesophilic sources" International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36 (1): 458-465.

[14] Oztekin, R., Karapinar-Kapdan, I., Kargi, F., Argun, H. "Optimization of media composition for hydrogen gas production from hydrolyzed wheat starch by dark fermentation" International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33: 4083-4090.

[15] Dubois, M., Gilles, K., Hamilton, J., Rebers, P., & Smith, F. "Colorimetric method for determination of sugars and related substances" Analytical Chemistry, 1956, 28 (3): 350–356.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# KATALİZÖR TABAKASINA EKLENEN HİFROFOBİK NANOPARTİKÜLLERİN PEM YAKIT PİLİ PERFORMANSINA ETKİSİ

*Gökçe S. Avcıoğlu[1*], Berker Fıçıcılar[2], İnci Eroğlu[1]*
[1]Kimya Mühendisliği Bölümü, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, 06800 Ankara, Türkiye
*gokce.avcioglu@metu.edu.tr

**ÖZET:** Yakıt pilleri, yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal tepkimeler ile elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Fosil yakıtlardan elektrik enerjisi elde etme yöntemlerine nazaran yakıt pilleri ile elektrik enerjisi elde etmek doğayı tahrip etmediği gibi daha basit bir yöntemdir ve verimi daha yüksektir. Yakıt pilleri elektrolit özelliklerine göre 5 çeşide ayrılırlar. Bunlardan polimer elektrolit zarlı yakıt pilleri en çok umut vadeden yakıt pili çeşididir; çoğunlukla otomobillerde, küçük ölçekte sabit güç jeneratörlerinde ve taşınabilir güç kaynaklarında kullanılırlar. Yeni dönem polimer elektrolit zarlı yakıt pili çalışmaları i), katalizör yükünün azaltılması ii) yakıt pili yapımındaki materyallerin maliyetinin düşürülmesi, iii) hücre performansını arttırmak ve uzun süreli çalışılmasını sağlamaya yöneliktir.

Polimer elektrolit zarlı yakıt pili performansını etkileyen parametrelerden biri katotta gerçekleşen oksijen indirgenme tepkimesinin kısıtlı oranda gerçekleşmesidir. Bu tepkimeyi kısıtlayan etkenlerden bir tanesi kütle transferi sınırlamalarıdır. Kütle transferi sınırlamaları büyük ölçekte katotta, oksijen indirgenme tepkimesiyle oluşan suyun gaz difüzyon tabakasından atılamaması ve bu nedenle suyun, gaz difüzyon ve katalizör tabakalarının gözeneklerini tıkayarak oksijenin katalizör yüzeyine ulaşmasını engellemesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, katot katalizör tabakasında oksijen gazı taşınımını arttıracak hidrofobik kanallar yaratmanın yanı sıra proton taşınımı için iyonik ve elektronik kanallar yaratmak önemlidir. Bu amaçla hidrofobik malzemeler katalizör tabakasına yüklenebilirler.

Bu çalışmada, elektrokatalizör hazırlama metodu, katalizör mürekkebine hifrofobik nanomalzeme (HN) eklenerek katot katalizör tabakasında hidrofobik kanallar oluşturulması ile geliştirilmiştir. Bu geliştirilmiş metot ile farklı HN yüzdelerinde hazırlanmış katalizör tabakalarının hücre içindeki performansları araştırılmıştır. Hücre içerisindeki su yönetimini iyileştirerek en yüksek performansı veren Hidrofobik nanomalzeme yüzdesi belirlenmeye çalışılmış.

**Anahtar K elimeler:** Polimer e lektrolit z arlı yakıt pilleri, Katalizör tabakası, Su yönetimi, Hidrofobik nanopartikül

## GİRİŞ

Tüketim alışkanlıklarının hızlı değişimi ve teknoloji gelişimi, endüstriyel alanda, ulaşım ve taşımada, konutlarda enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Yıllık Enerjiye Bakış (AEO)'nun 2012 yılı tahminlerine göre enerji ihtiyacının büyük bir kısmı halen fosil yakıtlarca karşılanmaktadır. Yapılan tahminlere göre yenilenebilir enerji kaynakları 2035 yılına kadar enerji ihtiyacının sadece 14% karşılayabilecektir (http://www.instituteforenergyresearch.org). Ancak fosil yakıt tüketimi karbon dioksit emisyonunu arttıracağı için küresel ısınmayı ve çevre kirliliklerini arttıracaktır. Fosil yakıtlara alternatif olabilecek temiz, verimli, yenilenebilir enerji arayışında hidrojen önemli bir enerji sürücüsüdür. Hidrojeni yakıt olarak kullanarak elektrik enerjisine çeviren yakıt pilleri ise yüksek verimle çalıştırılabilmesi ve çevre dostu olmasından ötürü yenilebilir enerji alanında her geçen gün daha çok dikkat çekmektedir. İlk yakıt pili 1839 yılında Sir William Groove tarafından icat edilmiştir fakat ilk pratik uygulamaları Amerika Birleşik Devletleri'nin Uzay Programı kapsamında Gemini uzay görevi için 1962 yılında kullanılmıştır [2]. Yakıt pilleri, ilk uygulamasından sonra kullanılmaya devam edilse de yaygınlığını ve hak ettiği yeri 1990'lardan sonra edinebilmiştir.

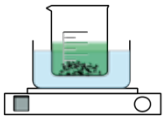
Yakıt pilleri hidrojenin kimyasal enerjisini direk olarak elektrik enerjisine çevirebilen elektrokimyasal cihazlardır. Hazlı hazırda kullanılan 5 çeşidi vardır. Bunlar; proton değişim zarlı yakıt pilleri, (PEMFCs), katı oksit yakıt pilleri (SOFCs), alkali yakıt pilleri (AFCs), fosforik asit yakıt pilleri (PAFCs), Dökme karbonat yakıt pilleri (MCFCs) [3]. Bu yakıt pilleri arasında proton değişim zarlı yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda ve yüksek akım yoğunluğunda ve kolay çalışabilmelerinden dolayı en çok tercih edilen cihazlardır. Hali hazırda, ulaşımda, yerleşik ve taşınabilir cihaz uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Proton değişim zarlı yakıt pillerinde proton iletkenliğini iki kutbun ortasına yerleştirilen yalıtkan, polimer (Nafion) zar sağlamaktadır. Bu zar, protonları geçirirken gazların geçişine engel olmaktadır. Zarın iki tarafında iki tane elektriksel olarak iletken elektrot bulunmaktadır. Bu iki elektrotun zara bakan yüzleri katalizör (Pt) ile kaplanmaktadır. Elektrokimyasal r eaksiyonlar bu t abakaya k aplanan el ektrolit v e z ar ar a yüzeyinde bulunan katalizör ak tif

yüzeyinde gerçekleşmektedir. Hücrenin anot kutbuna gönderilen hidrojen, 1 elektron ve 1 protondan oluşmaktadır. Protonlar, iyonomer zar üzerinden geçerek katot tarafına ulaşırlarken elektronlar el ektrotlar üzerinden akım toplayıcılara oradan dış elektrik akımı hattından hareket edip katot tarafına geri dönerler. Katot katalizör yüzeyinde elektronlar ve protonlar buluşur ve katot tarafından beslenen oksijen ile bir araya gelerek su oluştururlar. Üretilen suyun yanında elektrokimyasal tepkimeden dolayı ısı da açığa çıkmaktadır. Bu ısı fazla hava akışıyla birlikte katottan atılır. Su ile gaz katalizör tabaksından gaz difüzyon tabaksına oradan da akış plakalarını geçerek katottan dışarı atılır. Zarın iki tarafında iki tane elektrot ile kaplanması zar-elektrot bileşimi olarak adlandırılmaktadır. Zar-elektrot bileşimi her iki tarafından gaz kaçaklarına engel olması için contalarla kaplıdır. Contalarda ve zar-elektrot bileşimi her iki yandan akış plakaları ile sıkıştırılarak sabitlenirler. Akış plakalarından sonra ise genellikle akım toplayıcıları olarak kullanılan son plakalar gelmektedir ki bu plakalar ile bir yakıt pili hücresinin ihtiva eden bileşenler tamamlanmış olur.

## MATERYALLER VE ÖLÇÜM METODLARI

### Katalizör Solüsyonunun Hazırlanması

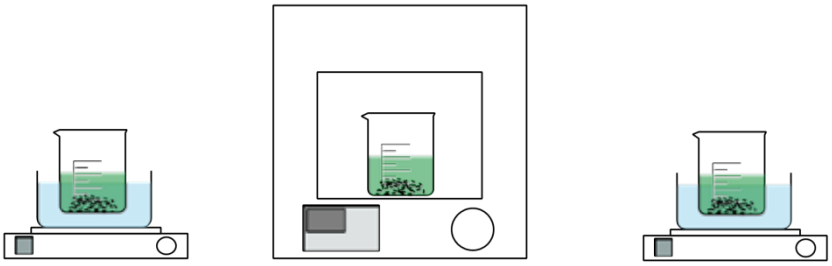
Bu çalışmada, Pt/C katalizörüne Nafion solüsyonu emdirilerek hazırlanmış Pt/C-Nafion k atalizörü, Pt/C katalizörüne Nafion solüsyonunun yanında, farklı kütlesel yüzdelerde FEP dispersiyonu eklenerek hazırlanmış Pt/C-Nafion/FEP katalizörleri kullanılmıştır. Pt/C ticari katalizörü, % 67 ağırlığında, karbon destek üzerine katkılanmış Platin içermektedir (Tanaka Kikinzoku International K.K., Japonya). Pt/C-Nafion katalizörü hazırlama adımları Şekil 1'de gösterilmektedir. Pt/C-Nafion katalizörünü hazırlamak için Pt/C ticari katalizörüne ilk önce, distile su eklenmiştir. Daha sonra ağırlıkça % 15'lik Nafion solüsyonu (Ion Power, Inc., ABD) eklenmiştir. Son olarak, izopropil alkol (Sigma Aldrich Co. LLC., ABD) eklenmiş ve elde edilen katalizör solüsyonu, magnetik karıştırıcı üzerinde, su banyosunda, 20 $^{o}$C'de, 24 saat karıştırılmıştır (Şekil 1). Pt/C-Nafion katalizörünün, kuru bazdaki Nafion miktarı ağırlıkça % 30'da tutulmuştur.



**1. DW**
**2. Nafion**
**3. IPA**
**4. Mixing (24 h) with Magnetic Stirrer**

**Şekil 1** Pt/C-Nafion katalizör solüsyonu hazırlama adımları.

Pt/C-Nafion/FEP katalizörü, 2 aşamalı katalizör solüsyonu hazırlama yöntemi (Şekil 2) ile hazırlanmıştır [4]. Bu metotla, ilk olarak, Pt/C katalizörü toplam su miktarının yarısı ile ıslatıldıktan sonra solüsyona toplam Nafion solüsyonu miktarının yarısı eklenmiştir. Elde edilen solüsyon, magnetik karıştırıcı üzerinde, su banyosunda, 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra fırında (Binder GmbH, Germany), önce 135 $^{o}$C' de sonra 75 $^{o}$C' de 20'şer dakika bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Ardından sırasıyla distile su, Nafion solüsyonunun diğer yarısı, hidrofobik nanomalzeme dispersiyonu (ağırlıkça % 10) ve izopropil alkol eklenmiştir. Karışım yeniden, magnetik karıştırıcı üzerinde, su banyosunda, oda sıcaklığında, 24 saat karıştırılmıştır. Kuru bazda kütlece Nafion miktarı % 30'da tutulmuştur. Solüsyondaki hidrofobik nanomalzeme miktarları, kuru bazda, ağırlıkça % 5, %10, %20 ve %30'da tutulmuştur. Pt/C-Nafion/5FEP isimlendirmesi k atalizör s olüsyonu içerisinde ağırlıkça % 5 FEP dispersiyonu kullanıldığını göstermektedir. Sentez sırasında, her eklenen yeni malzeme için karışım, 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Tüm katalizör solüsyonları için kullanılan distile suyun toplam hacminin (ml) toplam katalizör kütlesine oranı (g) 200'de tutulmuştur. Tüm katalizör solüsyonlarında kullanılan toplam izopropil alkol hacminin (ml) toplam distile su hacmine (ml) oranı 3 'te tutulmuştur.




**Şekil 2** Pt/C-Nafion/HN* katalizör solüsyonu hazırlama adımları. (*HN:hidrofobik nanopartikül).

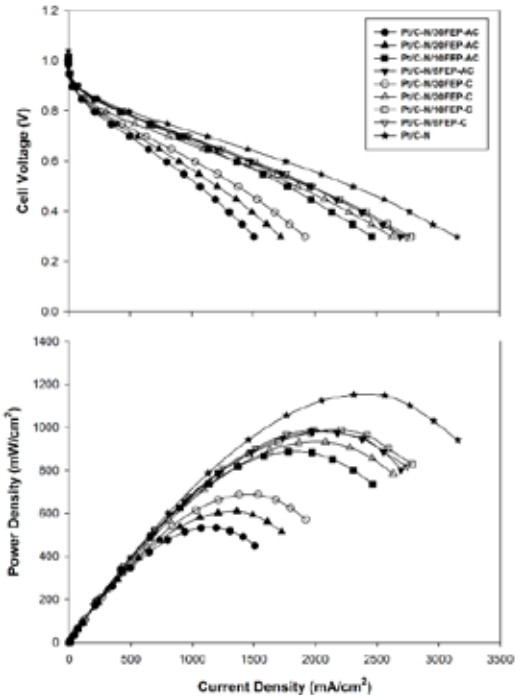
**Performans Testleri**

Katalizör solüsyonları 35 BC gaz difüzyon tabakaları (SGL Technologies GmbH, Germany) üzerine enjektör başlığı 48 kHz frekansı ile çalıştırılan ultrasonik kaplama cihazı (ExactaCoat DMC-2100, S ono-Tek Corporation, USA) ile hazırlanmıştır. Kaplama solüsyonları, bir şırınga içerisine doldurulup gaz difüzyon tabakaları üzerine 0.3 ml/dk sabit akış hızı ile püskürtülmüştür. Kaplama sırasında, gaz difüzyon tabakalarının yerleştirildiği plakanın sıcaklığı 80 $^{o}$C'de tutulmuştur. Anot ve katot elektrot üzerindeki platin yükü, tüm katalizörler için 1.2 mg Pt/cm$^2$ olacak şekilde sabitlenmiştir. Kaplamadan sonra elektrotlar, zar-elektrot bileşimini (ZEB) oluşturmak üzere 2.2 x 2.2 cm ölçülerinde kesilerek 5 x 5 cm ölçülerinde kesilmiş Nafion 212 zarının (Ion Power, Inc., ABD) iki tarafına, Pt yüklü yüzleri zara değecek şekilde yerleştirilmiştir. Zar-elektrot bileşimi (ZEB), 135 $^{o}$C' de, aktif alan (5 cm$^2$) üzerine 20 bar kuvvet düşecek şekilde 5 dakika preslenerek hazırlanmıştır. Üretilen zar-elektrot bileşimlerinin (ZEB) performans testleri, 5 cm$^2$ aktif alana sahip yakıt hücresi (ElectroChem Inc., FC05-01 SP REF, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. Hücre içinde hem anot hem de katot tarafına, zar-elektrot bileşimi (ZEB) ile grafit plakalar arasına silikon conta (0.18 mm) yerleştirilmiştir. Hücre, her civata üzerine 1.7 Nm kuvvet düşecek şekilde köşe ve kenarlarından sıkıştırılmıştır. Performans testleri Henatech test istasyonunda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon gazı olarak anot tarafında yüksek saflıkta hidrojen, katot tarafında ise yüksek saflıkta oksijen ve ortam havası kullanılmıştır. Anot ve katot nemlendirici sıcaklıkları 70 $^{o}$C'de tutulmuştur. Anot ve katot hücre giriş sıcaklıkları 70 $^{o}$C' de, hücre sıcaklığı ise 70.2 $^{o}$C' de sabitlenmiştir. Hidrojen ve oksijen akış hızları 0.1 litre/dk ve hava akış hızı 0.6 litre/dk olarak sabitlenmiştir. Hücre ilk olarak 0.3 V'ta 1 saat ardından 0.5 V'ta 3.5 saat çalıştırıldıktan sonra polarizasyon eğrisi değerleri ölçülmüştür. Tüm zar-elektrot bileşimleri (ZEB) için polarizasyon eğrisi değerleri, 1 V ile 0.3 V arasında 0.05 V artış/azalış miktarı ile visual basic programı kullanılarak 3'er kere ölçülmüştür.

## BULGULAR VE TARTIŞMALAR

### Performans Testi Sonuçları

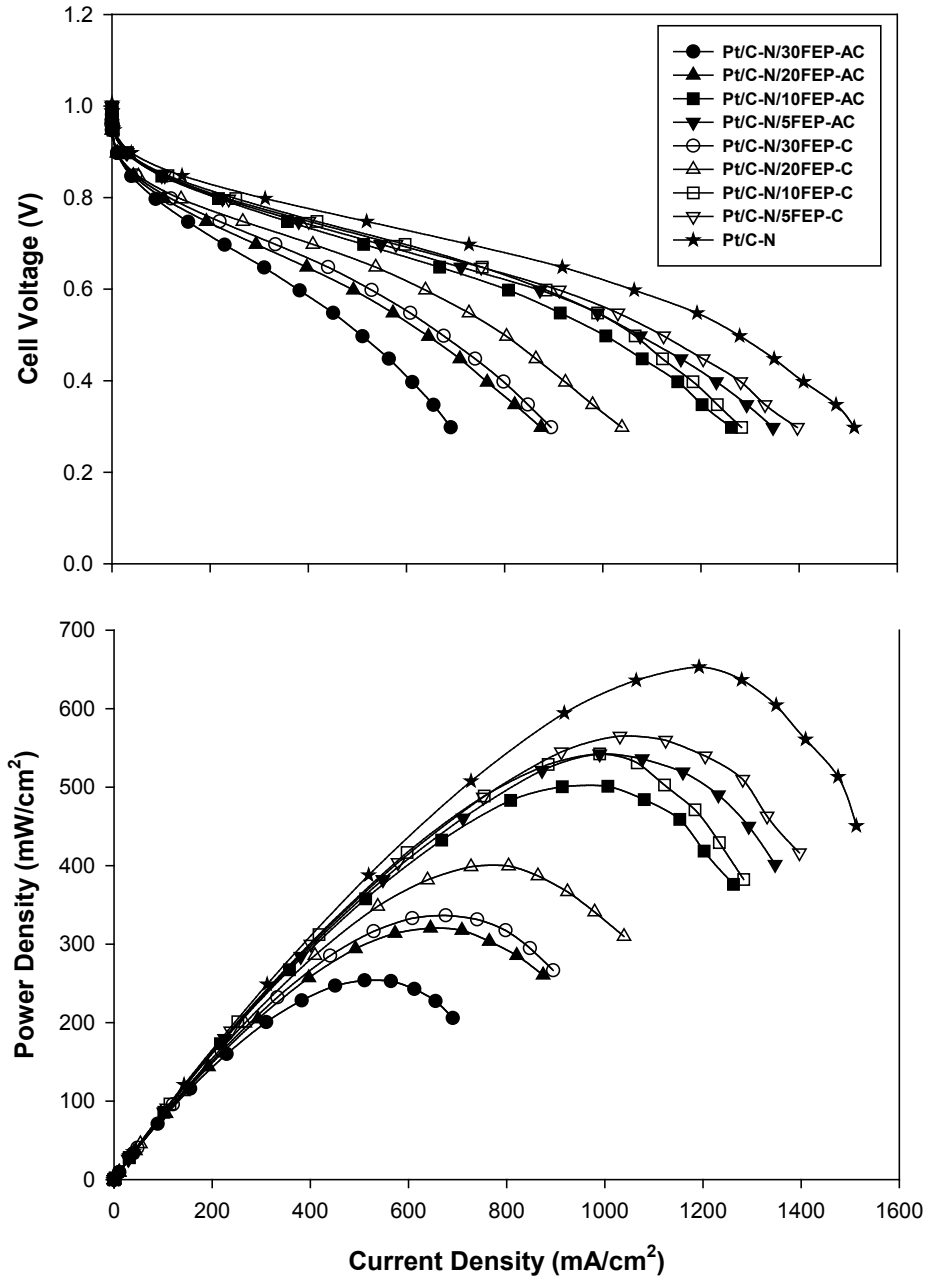
Pt/C-Nafion, Pt/C-Nafion/5FEP, Pt/C-Nafion/10FEP, Pt/C-Nafion/20FEP, Pt/C-Nafion/30FEP katalizörleri için $H_2/O_2$ gaz besleme koşulunda elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 3'te gösterilmektedir.




**Şekil 3.** Pt/C-Nafion, Pt/C-Nafion/5FEP, Pt/C-Nafion/10FEP, Pt/C-Nafion/20FEP, Pt/C-Nafion/30FEP katalizörlerinin polarizasyon ve akım yoğunluğu eğrileri. Yakıt pili $H_2/O_2$ gaz besleme koşulunda çalıştırılmıştır. Anot ve katot tabakaları için Pt yüklemesi, 1.2 mg Pt/cm$^2$ olarak sabitlenmiştir. Yakıt pili sıcaklığı 70.2 $^oC$' de sabit tutulurken, % 100 nemlendirme yapılmıştır.

En yüksek performans, hidrofobik nanomalzeme eklenmemiş Pt/C-Nafion katalizörü ile hazırlanmış ZEB ile elde edilmiştir. Katalizör tabakaları FEP eklenerek hazırlanmış tüm ZEB'lerde, sadece katot katalizör tabakasına FEP nanoparçacık eklenmiş ZEB'lerin performansı her iki katalizör tabakasına da FEP nanoparçacık eklenerek hazırlanmış ZEB'lerden daha yüksektir. Katalizör tabakalarına FEP nanoparçacık eklenerek hazırlanmış ZEB'ler arasında en yüksek performans, katot katalizör tabakası Pt/C-Nafion/10FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB ile elde edilmiştir. Ardından, hem anot-katot hem de sadece katot katalizör tabakası Pt/C-Nafion/5FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB'lerin performansları gelmektedir. Akım yoğunluğu 1800 mA/cm$^2$'nin üstüne çıktığında, katot katalizör tabakası Pt/C-Nafion/10FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB'in performansı, katalizör tabakaları Pt/C-Nafion/5FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB'lerden daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu, katot katalizör tabakasına eklenen FEP nanoparçacıkların oluşturduğu hidrofobik kanalların, yüksek akım yoğunluklarında üretilen fazla suyun dışarı atımını kolaylaştırdığını göstermektedir. Yukarıdaki üç ZEB'in performansına yakın olan diğer performanslar, katot katalizör tabakası Pt/C-Nafion/20FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB ve her iki katalizör tabakası Pt/C-Nafion/10FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB ile elde edilmiştir. Akım yoğunluğu 1300 mA/cm$^2$'nin üstüne çıktığında, katot katalizör tabakası Pt/C-Nafion/20FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB'in performansı, anot-katot katalizör tabakaları Pt/C-Nafion/10FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB'den daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu, katot katalizör tabakasında yüksek hacimde su üretildiği akım yoğunluklarında, katot katalizör tabakasındaki hidrofobik kanallar, fazla suyun atılmasını kolaylaştırarak katalizör tabakasında meydana gelen kütle limitasyonlarını azalttığının göstergesidir. En düşük performanslar, her iki katalizör tabakası Pt/C-Nafion/20FEP ve Pt/C-Nafion/30FEP katalizörleri ile hazırlanmış ZEB'ler ile katot katalizör tabakası Pt/C-Nafion/30FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB ile elde edilmiştir. Bu, üç performans arasında, katot katalizör tabakası Pt/C-Nafion/30FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB ile elde edilen katalizörün performansının en yüksek olması anot katalizör tabakasındaki diğer iki FEP yükünün anot katalizör tabakasını kuruttuğunu göstermektedir.

Pt/C-Nafion, Pt/C-Nafion/5FEP, Pt/C-Nafion/10FEP, Pt/C-Nafion/20FEP, Pt/C-Nafion/30FEP katalizörleri için $H_2$/Hava gaz besleme koşulunda elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri Şekil 4'te gösterilmektedir. En yüksek performans oksidant hava olduğunda da hidrofobik nanomalzeme eklenmemiş Pt/C-Nafion katalizörü ile hazırlanmış ZEB ile elde edilmiştir. $H_2/O_2$ gaz besleme koşulunda olduğu gibi katalizör tabakasındaki FEP nanoparçacık miktarı azaldıkça performansın arttığı gözlemlenmektedir. Elde edilen tüm performans değerleri, aynı ZEB konfigürasyonu ve aynı katalizörler için $H_2/O_2$ gaz b esleme koşulunda elde edilen performans değerlerinin yarısı kadardır. Performans düşüşleri, oksijenin kısmı basıncının düşmesinden ötürü, hava reaktantının gözenekli yapılar içerisinde kütle transfer limitasyonu oluşturduğunu göstermektedir. Farklı FEP yüklemeleri ile hazırlanmış tüm ZEB'lerde, katot katalizör tabakası FEP nanoparçacık eklenerek hazırlanmış ZEB'lerin performansının, her iki katalizör tabakası da (AC) FEP nanoparçacık eklenerek hazırlanmış ZEB'lerden daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Katalizör tabakası Pt/C-Nafion/5FEP ve P t/C-Nafion/10FEP katalizörleri ile hazırlanmış ZEB'lerin birbirine yakın performans gösterdiği görülmektedir. $H_2/O_2$ gaz besleme koşulunda, katot katalizör tabakası Pt/C-Nafion/20FEP ile hazırlanmış ZEB'in performansı, her iki katalizör tabakası Pt/C-Nafion/10FEP ile hazırlanmış ZEB'den daha yüksek iken $H_2$/Hava gaz besleme koşulunda düşüktür. Bu, $H_2$/Hava gaz besleme koşulunda, sadece katot katalizör tabakasına FEP ekleyerek hüc re i çindeki su dengesini sağlamanın yetersiz kaldığını göstermektedir. Katot katalizör tabakası, Pt/C-Nafion/30FEP ve her iki katalizör tabakası Pt/C-Nafion/20FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB'ler ile elde edilen performansın birbirine yakın olduğu görülmektedir. Kütlece FEP miktarları ve ZEB konfigürasyonları farklı olmasına rağmen yaklaşık olarak aynı performansa sahip olmaları, anot ve katot tarafı arasında gerçekleşen su iletim kuvvetleri birbirini dengelediğinde toplam net kuvvetin yakın olduğunu göstermektedir. En düşük performans, her iki katalizör tabakası Pt/C-Nafion/30FEP katalizörü ile hazırlanmış ZEB ile elde edilmiştir. Bu katalizör tabakasındaki FEP yükünün katalizör tabakasının 3 fazlı yapısına zarar verdiğini göstermektedir.




**Şekil 4** Pt/C-Nafion, P t/C-Nafion/5FEP, P t/C-Nafion/10FEP, P t/C-Nafion/20FEP, Pt /C-Nafion/30FEP katalizörlerinin polarizasyon ve akım yoğunluğu eğrileri. Yakıt pili $H_2$/Hava gaz besleme koşulunda çalıştırılmıştır. Anot ve katot tabakaları için Pt yüklemesi, 1.2 mg Pt/cm$^2$ olarak sabitlenmiştir. Yakıt pili sıcaklığı 70.2 $^oC$' de sabit tutulurken, % 100 nemlendirme yapılmıştır.

**SONUÇLAR**

Bu çalışmada, 2 basamaklı katalizör solüsyonu hazırlama metodu ile katalizör tabakasında mezo gözenekli hidrofobik kanalların yaratılması ile yakıt hücresinin katot tarafında oluşan fazla suyun atılmasının kolaylaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, katalizör yapısına, FEP nano parçacıkları eklenmiştir. Pt yüzdesi arttırılmış % 67'lik katalizör ile elde edilen performans sonuçlarında %20'lik katalizör ile hazırlanmış performans sonuçlarına göre yaklaşık 2.5 kat artış gözlenmiştir. Bu, Pt yüzdesi yüksek katalizör kullanmanın daha etkili olduğu sonucuna işaret etmektedir. Diğer taraftan $H_2/O_2$ gaz be sleme koşulunda çalışılarak, $H_2$/Hava gaz besleme koşulunda çalışarak elde edilen performansların yaklaşık iki katı performans elde edilmesini sağlamıştır. Bu, hava reaktantının kütle limitasyonlarına sebep olduğunu göstermektedir. Her i ki çalışmada da, Pt/C-Nafion ile hazırlanmış ZEB'lerin daha yüksek performans gösterdiği görülmektedir. Bu, eklenen hidrofobik nanomalzemelerin, katalitik aktivasyonunu azalttığını göstermektedir. FEP eklenerek elde edilmiş performans sonuçlarında, farklı ZEB konfigürasyonlarında ve hidrofobik nanomalzeme yüklemeleri

ihtiva ede n Z EB'lerin ben zer per formansa s ahip ol abilmsi, farklı ZEB konfigürasyonları ve hidrofobik nanomalzeme yüklemelerinde de olsa, hücre içerisinde, anot ve katot arasındaki net su taşınım kuvvetinin birbirine yakın olduğunu göstermektedir.

**TEŞEKKÜR**
Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından (Proje numarası: 113M205) desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR**
[1]http://www.instituteforenergyresearch.org/2012/03/12/is-oil-the-fuel-of-the-past-as-president-obama-suggests/#_edn3. (Accessed on 7 November 2015)

[2]BARBIR F. PEM fuel cells theory and practice. Elsevier Academic Press 30 Corporate Drive, Suite 400, Burlington, MA 10803, USA, 2005

[3]WANG Y., Chen C.S., Mishler J., Cho S.C., Adroher X.C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. Applied Energy 88(2011) 981-1007.

[4]FRIEDMANN, R; Nguyen, TV. Optimization of the cathode catalyst layer composition using a novel 2-step preparation method. ECS Trans., 2008;16(2): 2021-2029.

# BOR ESASLI TERMOKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİM SİSTEMİNDE HİDROJEN ÜRETİM ADIMININ ENERJİ VE EKSERJİ ANALİZİ

*M.Tolga Balta*, Fatih Yilmaz*
Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü,
68100 Aksaray
Aksaray Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, ELektrik ve Enerji Bölümü,
68100 Aksaray
*mustafatolgabalta@hotmail.com

**ÖZET:** Bu çalışmada, bor esaslı termokimyasal çevrim ile hidrojen üretim sisteminin modellenmesi ve çevrimde yer alan hidrojen üretim basamağının farklı referans sıcaklıklarda enerji ve ekserji analizine göre performansının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, çalışmada ele alınan bor esaslı termokimyasal çevrimde yer alan son basamağın yani hidrojen üretim basamağının 298 K referans sıcaklığında enerji ve ekserji verim değerleri sırasıyla %11 ve %20,34 olarak hesap edilmiştir.

Bu basamağın, araçlarda gerçekleştirilmek sureti ile araçlarda bor depolanması ile günümüzde hidrojenin depolama ve taşıma gibi teknik ve ekonomik problemlerin önüne geçilmiş olacaktır. Böylece hem teknik sorunların çözümü bor kullanımı ile aşılarak hem de borun yaygın bir şekilde kullanımı hedeflenerek bor için pazar imkânı geniş bir kullanım alanı kazandırılacaktır.

**Anahtar Kelimler**: Bor, Hidrojen üretimi, Termokimyasal çevrim.

## GİRİŞ

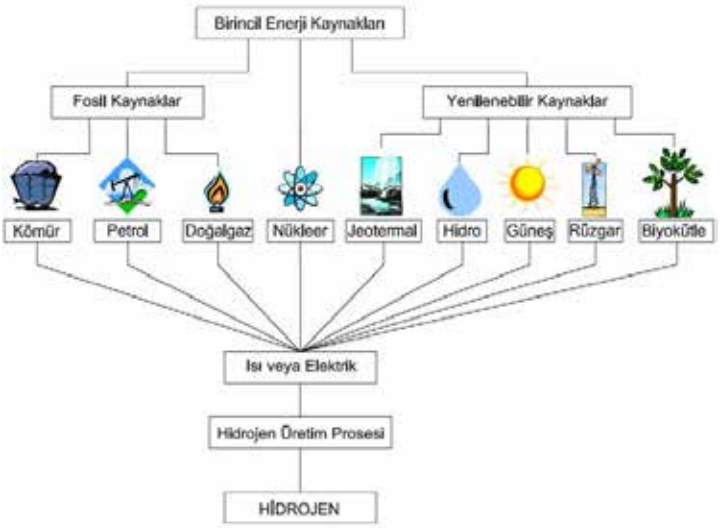
Geçmişte olduğu gibi bugünde dünya ve Türkiye gündeminde tartışma konularının başında olan enerjiye talep, gerek dünyada gerekse ülkemizde her geçen gün biraz daha artmakta, dolayısıyla yeni kaynaklar ve çözüm yolları aranmaktadır. Bu maksatla; yakın bir zamanda önemini çok daha fazla hissedeceğimiz enerji kaynakları için hem küresel hem de yerel koşullar dikkate alındığında, yeni ve yenilenebilir aynı zamanda da sürdürülebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır.Bununla birlikte, günümüzde hem çevresel sorunların baş göstermesi hem de fosil kökenli yakıtların rezervlerinin sınırlı olması ülkelerin enerji politikalarını oluştururken yerli, tükenmez, sürdürülebilir ve yenilenebilir teknolojilere yönelmesine neden olmuştur. Bütün dünyada ve özellikle de gelişmekte olan ülkelerde yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yoğun çalışmalar yapılmakta ve bu bağlamda, yenilenebilir enerji tabanlı hidrojen geleceğin yakıtı olarak kabul edilmektedir.

Hidrojenin, uygun üretim yöntemleriyle yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmesi ve kimyasal enerjisini elektrik enerjisine doğrudan dönüştüren yakıt pillerinde kullanılmasıyla yan ürün olarak su ve oluşan tepkime ile birlikte ısı açığa çıkmaktadır. Bu yüzden hidrojen, $CO_2$ emisyonlarının azaltılmasında uygun bir enerji taşıyıcısıdır. Bu yönüyle, hidrojenin ekolojik açıdan yararlı olduğu rahatlıkla söylenebilir. Hidrojen, Şekil 1'de gösterildiği gibi, farklı yöntemler kullanılarak yenilenebilir enerji kaynaklarının yanı sıra diğer birincil enerji kaynaklarından da üretilebilmektedir.

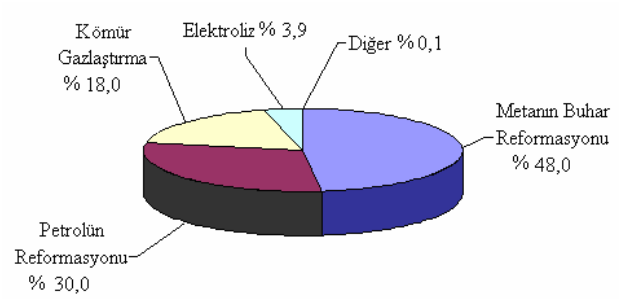
Şekil 1'den de görülebileceği gibi üç farklı birincil enerji kaynağı türü hidrojen üretiminde kullanılmaktadır. Bunlar fosil enerji kaynakları, nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarıdır.

Günümüzdeki hidrojen üretim yöntemlerinde Şekil 2'de görüleceği üzere halen % 96'sı fosil kökenli yakıtlardan elde edilmesine karşın, % 4'lük kısmı elektroliz ile üretilmektedir. Günümüzde hidrojenin, fosil kökenli yakıtlardan üretilmesi nedeni ile doğaya verilen zarar devam etmektedir. Alternatif olarak daha temiz ve doğaya zarar vermeden saf hidrojen üretmek için güneş, rüzgâr, hidro, biyokütle ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak elektroliz ve termokimyasal çevrimler ile suyun bileşiğine ayrılması yöntemleri hidrojen üretimi gerçekleştirilebilir.

Mevcut hidrojen üretim sistemlerinin performansının arttırılması ve çevreye verilen zararın en aza indirilmesi amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarının mevcut hidrojen üretim sistemlerine entegre etme düşüncesi 1970'li yıllarda başlamıştır. Böylece, mevcut sistemlere yenilenebilir enerji kaynakları entegre edilerek sistemin performansı arttırılmaya çalışılırken çevreye verilen zararda en aza indirilmeye çalışılmıştır.




**Şekil 1** Hidrojenin birincil enerji kaynaklarından üretilme yöntemleri.




**Şekil 2** Günümüzdeki hidrojen üretim yöntemleri [1].

Hidrojen enerjisi alanında, başta Kanada, Japonya, Almanya, ABD olmak üzere çeşitli ülkelerin işbirliği sonucu uluslararası programlar başlatılmıştır. Avrupa Topluluğu ile Kanada'nın EUROQUEBEC projesi, Japonya'nın WE-NET (World Energy Network) programı, Norveç ve Almanya'nın NHEG projesi, Almanya ve Suudi Arabistan'ın HYSOLAR projesi, İskandinav ülkeleri ile Yunanistan'ın işbirliği, Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) hidrojen enerjisi projeleri, Birleşmiş Milletler UNIDO ICHET hidrojen çalışmaları bunlara örnek gösterilebilir [2]. Bunlardan başka INTA solar hidrojen tesisi (İspanya), SAPHYS küçük ölçekli fotovoltaik-hidrojen enerji sistemi (İtalya, Almanya, Norveç) ve PHOEBUS gösterim tesis (Almanya) gibi birçok program daha yürütülmektedir [3,4,5].Yakın bir gelecekte hidrojenin ticari olarak kullanımının başlaması beklenmektedir. Önümüzdeki dönemlerde hidrojenin, enerji sektöründe söz sahibi olması kaçınılmazdır. Hiçbir ülke enerji sektöründeki bu gelişimden kendisini soyutlayamayacağı için Türkiye'nin hidrojen ile ilgili bir strateji, bir politika saptaması ve bu yöndeki çalışmalara ağırlık vermesi gerekmektedir. Yukarıda verilen örnek projelerden de anlaşılacağı gibi her ülke kendi öz kaynaklarına dayalı bir politika ve strateji belirlemişlerdir. Bu bağlamda, hidrojen enerjisi ve teknolojisi konusunda öz kaynaklarımıza duyarlı politika ve stratejiler üretilmelidir. Bu nedenleele alınan çalışma kapsamında, ülkemizde potansiyeli yüksek olan borun termokimyasal çevrimde kullanılmak sureti ile hidrojen üretim sistemi ele alınacaktır.

Literatürde yapılan birçok önemli çalışmada hidrojen enerjisinin önemi vurgulanmaktadır [3,6]. Bu çalışmalardan bazıları yenilenebilir enerji kaynakları ile sürdürülebilir kalkınma için hidrojen üretimi konusunda iken [7,8]. Bazı çalışmalarda ise hidrojenin çevre üzerine olumlu etkileri konusuna odaklanmışlardır [9]. Hidrojen enerjisi için gelecekteki beklentiler, özellikle hidrojen ekonomisi üzerine dikkat çekmektedir [10]. Literatürde yer alan üç farklı birincil enerji kaynağı ile hidrojen üretim sistemleri arasında yer alan nükleer destekli hidrojen üretim sistemleri üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe artış göstermesine rağmen yenilenebilir enerji destekli hidrojen üretimi konusunda yapılan çalışmalar yeterli değildir.

Nükleer hidrojen üretim yöntemleri arasında yer alan metotlardan bir tanesi yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz ile hidrojen üretim sistemidir. Fujiwara vd. [11], Toshiba tarafından ele alınan yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemini göz önüne alarak bu sistemi yaptıkları çalışmada detaylı olarak açıklamışlardır.

Fujiwaraprototip yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemi kurmuşlar, 800 $^{o}$C işletme hidrojen üretim veriminin % 53'ün üzerinde olduğunu belirtmişlerdir.

Bir diğer nükleer hidrojen üretim metodu olan termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretim sistemini ele alan Orhan vd.[12-16], maksimum 550 °C'de gerçekleşen Cu-Cl çevrimini incelemiş ve çevrime enerji, ekserji ve eksergoekonomik analiz uygulamıştır. Günlük 50-200 ton hidrojen üretim kapasitesi olan bir Cu-Cl hidrojen üretim santralinde hidrojenin maliyetinin 2-2,24 $/kg olduğunu yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir.

Birincil enerji kaynağı olarak sodyum soğutmalı hızlı üretim reaktöründen temin edilen termal ve elektrik enerjisini kullanan, maksimum 500 °C'de gerçekleşen hibrit sülfürik asit (H2SO4) çevrimini inceleyen Chikazawa vd. [17] sistemin hidrojen üretim veriminin hidrojenin üst ısıl değerini göz önünde bulundurarak, % 44 olduğunu hesaplamışlardır.

Bir diğer termokimyasal hidrojen üretim metodu ise sülfür-iyot (S-I) çevrimidir. Xinxin ve Kaoru [18] laboratuar ölçekli bir prototip sistem oluşturarak çevrimin gerçekleştirilebilirliğini araştırmıştır. Sonuç olarak çevrimin kapalı bir döngü içerisinde gerçekleşebileceğini yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir.

Yıldız ve Kazimi [19], birincil enerji kaynağı olarak nükleer santrallerden elde edilen elektrik ve termal enerjiyi kullanan yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi, hibrit sülfür ve sülfür-iyot çevrimlerini ele almışlar ve bu hidrojen üretim metotlarının enerji verimlerini karşılaştırmışlardır. İşletme sıcaklığı 850-950 °C'de yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin enerji verimi % 50 ile % 53 arasında değişirken, 800-900 °C'de hibrit sülfür çevriminin enerji verimi % 53 ile % 56 arasında, yine aynı sıcaklık aralığında sülfür-iyot çevrimin enerji verimi % 38 ile % 53 arasında işletme sıcaklığına bağlı olarak artış gösterdiğini yaptıkları çalışmada sunmuşlardır.

Wang vd. [20] yaptıkları çalışmada Cu-Cl ve S-I çevriminin enerji verimlerini karşılaştırmışlar. Sonuç olarak her iki çevrimde ısıl kayıpların hesaplanmadığı göz önüne alındığında teorik veriminin % 74 civarında olduğunu bulmuşlardır. % 20 ve üzerinde bir ısıl kayıp söz konusu olduğunda her iki çevrim verim değerinin % 37-54 arasında olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu bağlamda iki çevrim karşılaştırıldığında aynı verim değerine sahip olan iki çevrim arasında, S-I çevrimine göre Cu-Cl çevrimi daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için daha yararlı olduğunu belirtmişlerdir.

Literatürde fosil kökenli enerji kaynakları ile hidrojen üretimi incelendiğinde metanın buhar reformasyonu (MBR) ön plana çıkmaktadır. MBR ile hidrojen üretimini ele alan birçok araştırmacı, sistemin enerji ve ekserji verimlerini incelemişlerdir. Simpson ve Lutz [21], literatürde yapılan bu çalışmaları ele almış ve kendi yaptıkları çalışma ile karşılaştırmışlardır. Rosen [22], yaptığı çalışmada metanın buhar reformasyonu ile hidrojen üretim sisteminin enerji ve ekserji verimini sırasıyla % 85 ve % 78,5 olarak hesaplamıştır. Lambert vd. [23] ise sadece ekserji analizi uygulayarak sistemin ekserji verimini % 76,2 olarak bulmuştur. Sorin vd., [24] yaptığı çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak sistemin ayırıcı kısmını göz önüne almadan ve reformasyon ısısını ekstra yakıt ile karşılayarak sistemin ekserji verimini % 79,88 olarak hesaplamıştır. Lutz vd. [25] sisteme sadece birinci yasa analizini uygulamış ve verim değerini % 89 olarak hesaplamıştır. Simbeck [26], yaptığı çalışmada sadece enerji verimini göz önüne almış ve bu değerin % 65,3-76,2 arasında olduğunu belirtmiştir [26]. Enerji ve ekserji analizinin ikisini birden uygulayan Bargigli vd. [27] ise sistemin enerji ve ekserji verimini sırasıyla % 77 ve % 71 olarak bulmuştur. Simpson ve Lutz [28], ise kendi yaptıkları çalışmada reformasyon basıncının 6,8 bar olan bir sistemi değerlendirmişler ve bu sistemin enerji ve ekserji verim değerlerinin sırasıyla % 66,7 ve % 62,7 olduğunu bulmuşlardır.

Literatürde yapılan bu çalışmalar göz önüne alındığında metanın buhar reformasyonu ile hidrojen üretiminin enerji verimi % 65-89 arasında değişirken ekserji verimi % 62-80 arasında değiştiği görülmektedir. Bu prosesin enerji ve ekserji verimleri termokimyasal çevrimlerin enerji ve ekserji verimlerinden daha yüksek olduğu yapılan çalışmalardan görülmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi konusunda literatürde yapılan çalışmalar genellikle güneş-hidrojen üretim sistemi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalara örnekler aşağıda verilmiştir.

El-Shatter vd. [29] yaptıkları çalışmada, PV panellerinden üretilen elektriğin, suyun elektrolizinde kullanılarak hidrojenin üretilmesi ve yakıt pilinde kullanılmasının simülasyonunu ele almışlardır. PV panellerinden maksimum verimi alabilmek için bulanık regresyon modeli kullanarak güneş izleyicileri güneşe doğru konumlandırma sağlanabileceğini yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada, yakıt pilinden elde edilen gücün mevsimlerle değiştiği ve yazın 11,299 kW/gün, sonbaharda 7,842 kW/gün, kışın 5,058 kW/gün ve baharda ise 10,278 kW/gün olduğu görülmüştür.

Santarelli vd. [30] farklı yenilenebilir enerji kaynaklarının hidrojenle birlikte kullanılmasının enerji modellemesini yapmışlardır. PV panelleri, rüzgar türbini ve mikro hidrolik türbin ile birlikte hidrojenin yakıt pillerinde kullanılması durumları için Kuzeybatı İtalya'da şebekeden bağımsız bulunan bir konutun elektrik ihtiyacının karşılanması ayrı ayrı değerlendirilmistir. Sistemin boyutlandırılması her üç kaynak için ayrı ayrı

yapılarak, sistemin büyüklüğü ve ilk yatırım maliyetleri simülasyon kodları kullanılarak elde edilmiştir. Düşük rüzgar hızlarının olduğu bölgede rüzgar enerjisi ile konutun ihtiyacının karşılanmasının ekonomik olmayacağı görülmüştür. Diğer iki kaynağın kullanımında ise güneş pillerinin veriminin düşük olması, geceleri elektrik üretiminin gerçekleşmemesi sebebiyle güneş enerjisinin; kış aylarında donma sebebiyle hidrolik güç üretiminin sakıncaları aylık hesaplanan veriler ile gösterilmiştir. Hidrolik güç üretim sisteminde kullanılan Francis türbinin veriminin yüksekliği ve ilk yatırım maliyeti düşüklüğü gibi sebeplerden dolayı hidrolik kaynak ile beslenen sistemin en iyi olacağı gözlemlenmiştir. Çalışmanın getirdiği önerilerden bir diğeri ise güneş-hidrolik sisteminin birlikte kullanılacağı hibrit sistem olmaktadır.

Fischedick vd. [31] çalışmalarında, Almanya için sürdürülebilir gelişmede hidrojenin rolünü incelemişlerdir. Enerji yapısının uzun dönemli tahminlerini yaparak, hidrojenin Almanya'nın geleceğindeki yeri tartışılmıştır. Ayrıca hidrojenin, yenilenebilir enerjilerden üretiminin önemi vurgulanmıştır. Özellikle, merkezi olmayan elektrik üretiminin ileride yaygınlık kazanacağına, PV panellerinden veya rüzgar türbinlerinden üretilen elektriğin fazla kısmının suyun elektrolizinde kullanılmasının uzun dönemde artacağına dikkat çekmişlerdir. Farklı senaryolar için yaptıkları enerji maliyetinde, 2020 yılından sonra PV panellerinden üretilen hidrojenin maliyetinin en fazla 22 cent/kWh civarında olacağını hesaplamışlardır.

PV-hidrojen/yakıt pili hibrit enerji sistemlerinin çevresel etkilerinin, diğer enerji kaynaklarının kullanılmasıyla karşılaştırılmasına yönelik literatürde iki önemli çalışma bulunmaktadır. Bu iki çalışmada, sistemlerin ömür boyu analizlerinin çevresel etkilerini anlamada daha başarılı olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmalardan ilki Granovskii vd. [32] tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, doğal gazın reformasyonu ile elde edilen hidrojenin kullanılmasının sera gazlarının salınmasında, yenilenebilir enerji kullanılmasına nazaran, çok fazla düşüş gerçekleştiremeyeceği (1 MJ enerji başına 2 kat daha az salınım) gösterilmiştir. Doğal gaz termik santralleri ile üretilen sera gazı emisyonlarına göre, güneşten elde edilen hidrojenin yakıt pillerinde kullanılmasının sera gazı emisyonlarının 1 MJ enerji başına 8,5 kat düşümünü sağlayabileceği hesaplanmıştır. Dincer [33] tarafından yapılan diğer çalışmada ise, benzer sistemlerin ekserjetik ömür boyu analizi yapılmıştır. Ayrıca ekserjinin, çevre ve sürdürülebilirlik açısından önemi belirtilmiştir. Karşılaştırılan sistemlerden salınan sera gazları ve hava kirletici partikül miktarları hesaplanmıştır. Çalışmaya göre güneş enerjisinden hidrojen elde edilmesi ve yakıt pillerinde kullanılması, ciddi bir sera gazı ve partikül emisyonu meydana getireceği vurgulanmıştır. Tanımlanan sürdürülebilirlik endeksi ile bu sistemlerin sürdürülebilik üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma, taşıtlar için hidrojen üretimi ve kullanılmasına yönelik yapılmasına rağmen, üretim ve kullanım yolları değişmediğinden dolayı elektrik üretiminin değerlendirmesinde de göz önüne alınabilir.

Yılancı vd [34], litertürde yapılan güneş-hidrojen üretim sistemlerini incelemişler ve yaptıkları çalışmada güneş-hidrojen/yakıt pili hibrit sistemini analiz etmişlerdir. Tüm sistemin enerji veriminin % 0,88 ile % 9,7 arasında değiştiğini ve tüm sistemin minimum ve maksimum ekserji veriminin ise % 0,77 ve % 9,3 olduğunu belirtmişlerdir.

Joshi vd. [35], ise güneş-hidrojen üretim metotlarını incelemişler ve bu metotları dört grupta sınıflandırmışladır. Bu metotları (1) fotovoltaik (2) termal enerji (3) foto elektroliz ve (4) biyofotoliz olmak üzere sınıflandırmışlardır. Ayrıca bu çalışma içerisinde literatürde bu konularda yapılan çalışmalar ele alınarak ekserji verimleri karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmalar göstermektedir ki günümüzde ve gelecekte hidrojen enerjisinin rolü, enerji taşıyıcısı olarak elektrik enerjisinden çok daha önemlidir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde nükleer başta olmak üzere güneş, rüzgar ve jeotermal destekli hidrojen üretim sistemleri ve bu sistemlerin performans analizleri enerji ve ekserjiye dayalı olarak hesap edilmişlerdir. Oysa ülkemizde ve dünyada bor esaslı termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretim sistemleri üzerine yapılan çalışmalar sınırlı sayıda kalmıştır.

Ülkemizin, gelişmiş ülkelerde olduğu gibi hidrojen ile ilgili bir strateji, bir politika saptaması ve bu yöndeki çalışmalara ağırlık vermesi gerekmektedir. Bu bağlamda; dünya toplam bor rezervi sıralamasında, ülkemiz ilk sırada yer almasına rağmen bor ürünlerinin kullanım alanı sınırlıdır. Oysa tüm dünyanın ve ülkemizin öncelikli bilim ve teknoloji alanları arasında yer alan enerji teknolojileri alanlarında bor bileşiklerinin kullanılma potansiyeli vardır. Bunlardan önemli bir tanesi de aşağıda bahsedildiği gibi bor esaslı termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretimidir.

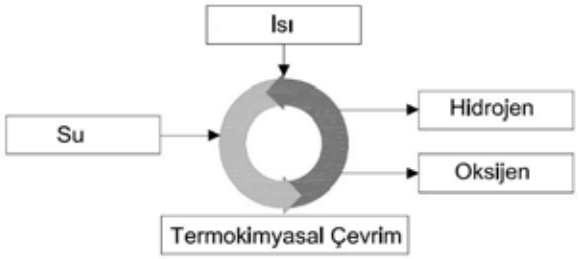
Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde yüzlerce termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretimi konusunda çalışmalar olmasına rağmen, bor esaslı termokimyasal çevrimler üzerine yapılan çalışmalar yok denecek kadar azdır.

Bu çalışma da geleceğin yakıtı olarak kabul edilen hidrojenin kendi öz kaynaklarımıza, bora dayalı hidrojen üretimi araştırılmış ve sistemin hidrojen üretim adımının performans analizleri enerji ve ekserji metoduna dayalı olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, hidrojenin depolanması, sıkıştırılması ve sıvılaştırılmasında yer alan

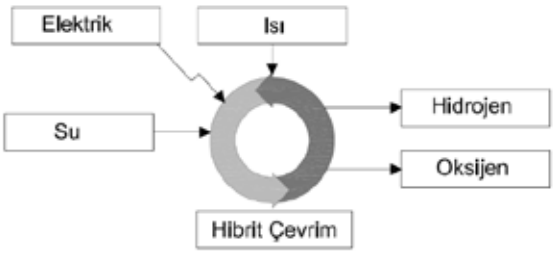
teknik ve ekonomik problemler, bor esaslı termokimyasal çevrimin son basamağının araçlarda gerçekleştirilmesi sureti ile aşılması amaçlanmıştır.

**TERMOKİMYASAL VE HİBRİT ÇEVİRMLER**

Termokimyasal/hibrit çevrimler sisteme sadece ısı/ısı-elektrik ve su girdisi ile su molekülünün kimyasal reaksiyonlar ile oksijen ve hidrojene ayrıştırılma prosesidir. Bu prosesin amacı termoliz için gereken 2500-3000 °C sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarla bir takım kimyasal reaksiyonlar sonucunda suyun termal olarak parçalanması yolu ile düşük maliyetli hidrojen üretmektir. Şekil 3'de (a) termokimyasal ve (b) hibrit çevrimler ile hidrojen üretimin şematik gösterimi verilmiştir. Bu tip çevrimlerde girdi olarak sadece ısı ve su tüketimi gerçekleştirilirken çevrimde kullanılan kimyasallar yeniden çevrime katılır.




(a)




(b)

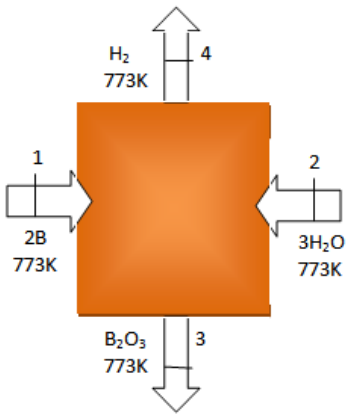
**Şekil 3** Termokimyasal (a) ve hibrit (b) çevrimler ile hidrojen üretiminin şematik gösterimi.

Literatürde birbirinden farklı birçok termokimyasal ve hibrit çevrimler öne sürülmesine karşın, uygulanabilirlik, verim ve ekonomiklik açısından sadece bir kısmı üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretiminde ümit vadeden çevrimler arasında sülfür-iyot (S-I) çevrimi ile Br-Ca-Fe çevrimi ön plana çıkmaktadır. Ne var ki bu çevrimlerin gerçekleşebilmesi için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bu çevrimlerin yanı sıra, S-I çevrimine nazaran daha düşük sıcaklık gerektiren Cu-Cl çevrimi yüksek verimi ile dikkat çekmektedir.

Literatürde termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretimi konusunda yapılmış birçok makale ve rapor mevcuttur [36-41,34]. Bunlardan bazıları mevcut yapılmış çalışmaların derlenmesi şeklinde iken, bir kısmı ise birincil enerji kaynakları göz önüne alınarak hangi termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretiminin gerçekleştirilebileceği konusunu ele almışlardır [40], örneğin, güneş [39,34], jeotermal [42-47] ve nükleer [38]. Ama bor esaslı termokimyasal çevrimler üzerine yapılan çalışmalar yok denecek kadar azdır. Abu Hamed vd., [48] yapmış oldukları çalışma da bor esaslı bir çevrim ile hidrojen üretim modeli üzerinde durmuş olmasına rağmen, sistemin enerji ile birlikte ekserjiye dayalı performans analizi yapmamıştır. Bu bağlamda yapılan çalışmalar sınırlı ve az sayıda kalmıştır.

**BOR ESASLI TERMOKİMYASAL ÇEVRİM ve HİDROJEN ÜRETİMİ BASAMAĞI**

Bor esaslı termokimyasal çevrimin ilk basamağında, ikinci basamağın girdisi olan Mg elde edilecektir. İkinci basamakta Mg ile $B_2O_3$'ün reaksiyonu sonucu bor üretimi gerçekleştirilecektir. Üçüncü basamakta ise ilk iki basamağın ürünlerinin kimyasal reaksiyonu sonucu tekrar ilk basamağın girdisi olan $MgCl_2$ üretimi aynı zamanda ticari değeri olan $O_2$ üretimi gerçekleştirilmiş ve son basamakta ise bor ile H2O reaksiyonu sonucu hidrojen üretimi gerçekleştirilecektir.




**Şekil 4** Hidrojen üretim basamağı.

Ayrıca; hidrojen üretim adımının araçlarda gerçekleştirilmesi ile araçlarda bor depolanması gerçekleştirilerek, hidrojen depolanmasında karşılaşılan problemler ortadan kaldırılmış olacaktır.

$3\ MgCl_2 \rightarrow 3\ Mg + 3\ Cl_2$ (923K)
$3\ Mg + B_2O_3 \rightarrow 2\ B + 3\ MgO$ (1023K)
$3\ MgO + 3\ Cl_2 \rightarrow 3\ MgCl_2 + 1.5\ O_2$ (373K)
$2\ B + 3\ H_2O \rightarrow 3\ H_2 + B_2O_3$ (773K)

---

$3\ H_2O \rightarrow 3\ H_2 + 1.5\ O_2$ (Net Reaksiyon)

**MATERYAL ve METOT**

Son zamanlarda enerji korunumu ile ekonomik kazanım sağlayabilmek amacıyla, enerji kullanımının değerlendirilmesinde, enerji ve ekserji analizlerine verilen önem artmaktadır. Termodinamiğin birinci yasasına dayanan enerji analizleri sistemlerin incelenmesinde temel yöntemdir. Termodinamiğin birinci kanunu enerjinin niceliğini inceler. Ancak niceliğin ölçüldüğü enerji analiz sonuçları biçim ve kaynak açısından farklı enerjiler arasında ayrım gözetmediğinden, gerçek değerlere göre sistemlerin verimliliklerinin değerlendirilmesinde bizi gerçekçi sonuçlara ulaştıramamaktadır. Çünkü sistemlerin işletilmesi için gerek duyulan enerji kullanılabilir enerjidir. Bu koşullarda enerji analizleri, önemli bir parametre olan çevre şartlarının da göz önüne alındığı termodinamiğin ikinci yasasına göre gerçekleştirilmesi gerekir.

Sürekli akışlı-sürekli açık sistemler için, kütle denkliği aşağıdaki gibi yazılabilir. Birim zaman bazında kütle dengesi:

$$\sum \dot{m}_g - \sum \dot{m}_ç = 0 \qquad (1)$$

Burada $\dot{m}_g$ sisteme birim zamanda giren kütlesel debiyi, $\dot{m}_ç$ ise sistemden birim zamanda çıkan kütlesel debiyi göstermektedir.

Daha öncede belirtildiği gibi, korunum yasasına (nükleer reaksiyonları ihmal ederek) uğrayan enerji, ne üretilebilir nede tüketilebilir. Birim zamanda enerji dengesi (enerji akımı dengesi):

$$\Sigma \dot{E}_g - \Sigma \dot{E}_ç = \Delta \dot{E}_{sistem} \qquad (2)$$

Sürekli akımlı sürekli açık sistemlerde enerji birikimi olmayacağından, kimyasal prosesler için enerji denkliği daha açık bir ifade ile yazılacak olursa;

$$Q - W = \sum n_ç \left(\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o\right)_ç - \sum n_g \left(\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o\right)_g \qquad (3)$$

halini alır.

Burada; $\dot{Q} = \dot{Q}_{net} = \dot{Q}_g - \dot{Q}_ç$ ısı giriş akımı, $\dot{W} = \dot{W}_{net} = \dot{W}_ç - \dot{W}_g$ net iş akımı, n prosese giren ve çıkanların mol sayıları, ve $\bar{h}_f^o$ formasyon entalpisidir.

Belirli bir kontrol hacmi ele alındığında enerji korunurken aynı kontrol hacmi için ekserji korunumundan bahsedilemez. Ekserji tersinmezlikler nedeniyle bir proses boyunca daima tüketilir ve bu yüzden korunamayan bir yasayla karşı karşıya kalır. Sonuç olarak, genel ekserji denklik bağıntısı;

Giren Ekserji – Çıkan Ekserji – Tüketilen Ekserji = Depolanan Ekserji (4a)

$$\sum \dot{E}x_g - \sum \dot{E}x_ç - \dot{E}x_{yıkım} = \Delta \dot{E}x_{sistem} \quad (4b)$$

şeklinde yazılabilir,

Sürekli rejimde ekserji dengesi ele alındığında sistem içerisinde ekserji değişimi sıfır olacağından birim zamanda ekserji dengesi (ekserji akımı dengesi):

$$\Sigma \dot{E}x_g - \Sigma \dot{E}x_ç = \Sigma \dot{E}x_{yıkım} \quad (5)$$

veya

$$\dot{E}x_{ısı} - \dot{E}x_{iş} + \dot{E}x_{kütle,g} - \dot{E}x_{kütle,ç} = \dot{E}x_{yıkım} \quad (6)$$

şeklindedir.

Ekserji, enerjinin iş yapabilme yeteneğini belirler ve tersinir proseste çevreyle denge haline gelene kadar iş üretilebilir. Bu durumda, ekserji genellikle fiziksel ekserji ile;

$$ex_{fiz} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (7)$$

ifade edilir. Bir prosesin belirli bir halindeki toplam ekserji ise, o haldeki fiziksel ve kimyasal ekserjisi toplamına eşittir. Bu nedenle belirli bir haldeki toplam özgül ekserji ifade edilecek olursa;

$$ex = ex_{fiz} + ex_{kim} \quad (8)$$

fiziksel ekserji ve kimyasal ekserji toplamıdır.

Eşitlik (7)'de h entalpiyi, s entropiyi ve alt indis 0 olarak verilen ifadeler ise $P_0$ ve $T_0$ olarak belirlenmiş referans durumdaki hali ifade etmektedir.

Prosesteki ekserji akımı ise;

$$\dot{E}x = \dot{m}.ex \quad (9)$$

ile ifade edilmektedir.

Eşitlik (4b) ve (8) birleştirildiğinde, ekserji yıkımı;

$$ex_{yıkım} = \sum \left[(h - h_0) - T_0(s - s_0) + ex_{kim}\right]_g - \sum \left[(h - h_0) - T_0(s - s_0) + ex_{kim}\right]_ç + \left(1 - \frac{T_0}{T_{reaksiyon}}\right).Q - W \quad (10)$$

elde edilir.

Kimyasal prosesler için genel kütle, enerji ve ekserji dengeleri yazıldıktan sonra, prosese giren ve çıkan ürünlerin entalpi ve entropi değerlerinin belirlenmesinde aşağıda verilen Shomate eşitliklerinden faydalanılmıştır [49].

$$\bar{h} - \bar{h}_0 = A*T + B*\frac{T^2}{2} + C*\frac{T^3}{3} + D*\frac{T^4}{4} - E*\frac{1}{T} + F - H \quad (11)$$

$$\bar{s} = A*\ln(T) + B*T + C*\frac{T^2}{2} + D*\frac{T^3}{3} - E*\frac{1}{2T^2} + G \quad (12)$$

Bu eşitlikler, belirli sıcaklıktaki bileşiklerin entalpi ve entropi değerlerinin bulunmasında kullanılırken ifade içerisinde T ile gösterilen sıcaklık (K) biriminde ve 1/1000 oranında eşitliğe dâhil edilmelidir. Eşitlik içerisinde

verilen A, B, C, D, E, F, G ve H sabitlerinin değerleri NIST'den alınmıştır [49]. Referans çevre şartlarında bileşiklerin spesifik kimyasal ekserji değerleri standart kimyasal ekserji olarak adlandırılır. Bu çalışmada reaksiyona giren ve çıkan ürünlerin standart kimyasal ekserji değerleri EP'den alınmıştır [50].

*Enerji ve ekserji verimi,*

Kimyasal reaksiyonlarda, her bir reaksiyon için reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin enerji miktarının o reaksiyon girişindeki bileşenlerin enerji miktarına oranına "enerji verimi" denir. Termokimyasal ve hibrit çevrimlerin k'ıncı basamakta gerçekleşen reaksiyonların enerji verimi;

$$\eta_k = \frac{\dot{E}_{ç,k}}{\dot{E}_{g,k}} \tag{13}$$

ile hesaplanabilir.

Kimyasal reaksiyonlarda, her bir reaksiyon için reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin ekserji miktarının o reaksiyon girişindeki bileşenlerin ekserji miktarına oranına "ekserji verimi" denir. Termokimyasal ve hibrit çevrimlerin k'ıncı basamakta gerçekleşen reaksiyonların ekserji verimi;

$$\psi_k = \frac{\dot{E}x_{ç,k}}{\dot{E}x_{g,k}} \tag{14}$$

eşitliği ile hesaplanabilir.

**BULGULAR ve TARTIŞMALAR**

Bu çalışmada çevrim sonunda 1 mol hidrojen üretiminin gerçekleştirildiği göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca bu alt bölümde enerji ve ekserji analizine başlamadan önce yapılan kabuller özetlenecek olursa;

- Referans çevre sıcaklığı (T0) ve basıncı (P0) sırasıyla 25 °C ve 1 atm,
- Tüm kimyasal reaksiyonlarda, reaksiyona giren ve çıkan bileşik ve elementlerin reaksiyon sıcaklığında ve reaksiyonun 1 atm. basınçta gerçekleştiği,
- Ele alınan proseslerde sürekli bir akış söz konusu olduğu ve kontrol hacminin herhangi bir noktasında akımın özellikleri zamana göre değişmediği,
- Potansiyel ve kinetik enerjilerin ihmal edildiği,
- Termokimyasal ve hibrit çevrimlerde 1 mol hidrojenin üretildiği göz önünde bulundurulduğu, kabul edilmiştir.

Ele alınan çevrim için sırasıyla kütle, enerji ve ekserji akım denklikleri, materyal ve metod kısmında verilen eşitlikler göz önüne alınmıştır. Yukarıda eşitlik (11) ve (12) ile verilen Shomate eşitliği içerisinde yer alan A, B, C, D, E, F, G ve H sabitlerinin değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1** Hidrojen üretim adımında yer alan kimyasalların oluşum entalpisi, entropi, ve Shomate sabitleri.

| Bileşikler | $\bar{h}_f^o$ (kJ/mol) | $\bar{h} - \bar{h}^o$ (kJ/mol) | $\bar{s}_0$ (J/mol*K) | A | B | C | D | E | F | G | H |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | -241.82 | 16.97 | 188.84 | 3.0092 | 6.8325 | 6.7934 | -2.5345 | 0.0821 | -250.8810 | 223.3967 | -241.8264 |
| B | 0 | 8.90 | 26.54 | 1.0186 | 2.9244 | -1.8021 | 4.2123 | -0.5509 | -6.0362 | 7.0890 | 0.0000 |
| $H_2$ | 0 | 13.90 | 130.68 | 33.0662 | -11.3634 | 11.4328 | -2.7729 | -0.1585 | -9.98080 | 172.7079 | 0.0000 |
| $B_2O_3$ | -1253.36 | 49.59 | 53,97 | 1.1157 | 2.3174 | -1.0322 | 1.5332 | 3.5395 | -1.2909 | 1.8808 | -1.2534 |

Kaynak: Ref. [49]

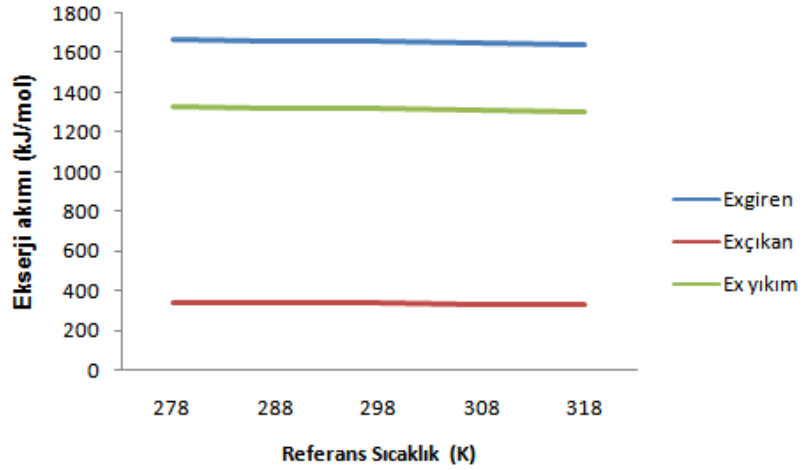
Ele alınan çevrimlerde reaksiyona giren ve çıkan bileşiklerin standart kimyasal ekserji değerleri EP'den (2009) alınmış ve Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Hidrojen üretim adımında yer alan bileşiklerin standart kimyasal ekserjileri

| Bileşikler | $\overline{ex}^{ch}$ (kJ/mol) |
|---|---|
| $H_2O$ | 9.34 |
| B | 628.60 |
| $B_2O_3$ | 79.96 |
| $H_2$ | 236.10 |

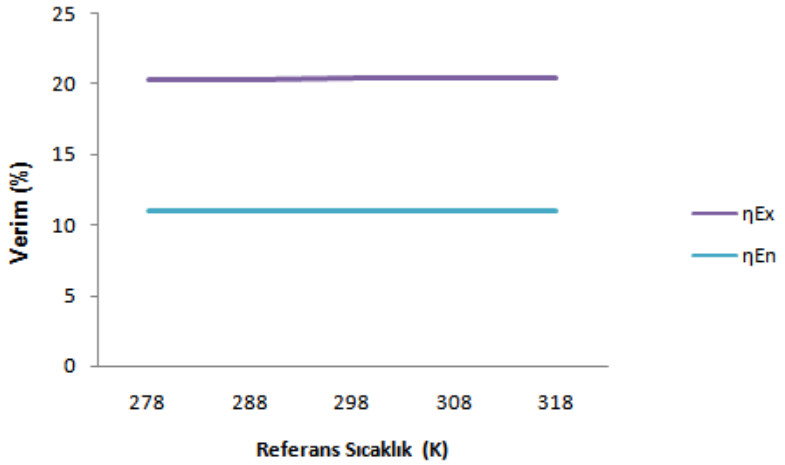
Kaynak: Ref. [50]

Materyal metot kısmında eşitlik (3) ve (10) ile verilen enerji ve ekserji denge bağıntıları kullanılarak çevrimin son basamağı olan hidrojen üretim basamağının enerji ve ekserji verimleri eşitlik (13) ve (14)'dan hesap edilmiştir. Bor esaslı çevriminin hidrojen üretim adımında termokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu adım için gerekli olan ısı eşitlik (3) ile hesaplanmış ve 532,22 kJ/mol$H_2$ bulunmuştur. Ele alınan hidrojen üretim adımında sisteme giren çıkan ekserji akımları ve ekserji yıkım değerleri Eşitlik 4b ve 10 ile hesaplanmış, Şekil 5'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi referans sıcaklığın etkisi çok küçük bir ölçüde azalan yönde olmuştur. 298 K referans ortam sıcaklığında giren ekserji, çıkan ekserji ve ekserji yıkım değerleri sırasıyla, 1653,32 kJ/mol, 336,31 kJ/mol ve 317,02 kJ/mol olarak hesap edilmiştir.




**Şekil 5** Hidrojen üretim adımında referans sıcaklığa bağlı ekserji akım değişimleri.

Ayrıca referans sıcaklığın bu adım üzerinde etkisi araştırılmış ve eşitlik 13 ve 14 ile farklı referans sıcaklık değerlerine göre hesap edilmiştir.




**Şekil 6** Hidrojen üretim adımında referans sıcaklığa bağlı verim değişimi.

Şekil 6'dan da görüleceği gibi hidrojen üretim adımının enerji verimi, referans sıcaklık değişimi ile sabit kalmasına karşın, ekserji veriminde değişim ise çok azda olsa bir artış göstermiştir. 298 K referans sıcaklığında hidrojen üretim adımının enerji ve ekserji verim değerleri sırasıyla %11 ve %20,34 olarak hesap edilmiştir.

**KAYNAKLAR**

[1] Ewan, B.C.R. and Allen, R.W.K. "A Figure of Merit Assessment of the Routes to Hydrogen", International Journal of Hydrogen Energy,2005, 30:809-819.

[2] Veziroğlu, T.N. International Association for Hydrogen Energy, http://www.iahe.org/iahestaff.asp?did=54 (Erişim tarihi: 6 Aralık 2008).

[3] Momirlan, M., Veziroğlu, T.N. "Current Status of Hydrogen Energy", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002, 6:141-179.

[4] Hijikata, T. "Research and Development of International Clean Energy Network Using Hydrogen Energy (WE-NET)", International Journal of Hydrogen Energy,2002, 27:115-129.

[5] Elam, C.C., Padro, C.E.G., Sandrock, G., Luzzi,A., Lindblad, P., Hagen, E.F. "Realizing, The Hydrogen Future: The International Energy Agency's Efforts to Advance Hydrogen Energy Technologies", International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28:601-607p

[6] Veziroglu T.N. "Twenty Years of the Hydrogen Movement 1972-1994", International Journal of Hydrogen Energy, 1995, 20(1):1-7.

[7] Barreto, L.,Makihira, A. And Riahi, K. "The Hydrogen Economy in The 21st Century: A Sustainable Development Scenario", International Journal of Hydrogenv Energy, 2003, 28:267-284.

[8]Dunn, S. "Hydrogen Futures: Toward A Sustainable Energy System", International Journal of Hydrogen Energy, 2002,27: 235-264.

[9] Dincer, I. "Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", International Journal of Hydrogen Energy,2002, 27: 265-285.

[10] Veziroglu, T.N. and Barbir, F. "Hydrogen the Wonderfull Fuel", International Journal of Hydrogen Energy, 1992, 17:3991-3999.

[11] Fujiwara, S.,Kasai, S., Yamauchi, H., Yamada, K., Makino, S. and Matsunaga, K. "Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis with Nuclear Reactor", Progress in Nuclear Energy, 2008, 50:422–426.

[12] Orhan, M.F.,Dincer, I. and Rosen, M.A. "Thermodynamic analysis of the Copper Production Step in a Copper–Chlorine Cycle for Hydrogen Production", Thermochimica Acta, 2008, 480:22–29.

[13] Orhan, M.F.,Dincer, I. andRosen, M.A. "Energy and Exergy Assessments of the Hydrogen Production Step of a Copper–Chlorine Thermochemical Water Splitting Cycle Driven by Nuclear-Based Heat", International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33:6456–6466.

[14] Orhan, M.F.,Dincer, I. and Rosen, M.A. "The Oxygen Production Step of a Copper–Chlorine Thermochemical water Decomposition Cycle for Hydrogen Production: Energy and Exergy Analyses", Chemical Engineering Science, 2009, 64:860– 869.

[15] Orhan, M.F.,Dincer, I. andRosen, M.A. "Energy and Exergy Analyses of the Fluidized Bed of a Copper–Chlorine Cycle for Nuclear-Based Hydrogen Production via Thermochemical Water Decomposition", Chemical Engineering Research and Design, 2009, 87:684–694.

[16] Orhan, M.F.,Dincer, I. and Rosen, M.A. "Energy and Exergy Analyses of theDrying Step of a Copper–Chlorine Thermochemical Cycle for Hydrogen Production", International Journal of Exergy,2009, in press.

[17] Chikazawa, Y., Nakagiri, T., Konomura, M., Uchida, S. And Tsuchiyama, Y. "A System Design Study of A Fast Breeder Reactor Hydrogen Production Plant Using Thermochemical and Electrolytic Hybrid Process", Nuclear Technology, 2006, 155:340-349.

[18] Xinxin, W. and Kaoru, O. "Thermochemical Water Splitting for Hydrogen Production Utilizing Nuclear Heat from an HTGR", Tsinghua Science And Technology,2005, 10:270-276.

[19] Yildiz, B. and Kazimi, M.S. "Efficiency of Hydrogen Production Systems Using Alternative Nuclear Energy Technologies", International Journal of Hydrogen Energy, 2006,31:77-92.

[20] Wang, Z.L.,Naterer, G.F., Gabriel, K.S., Gravelsins, R. And Daggupati, V.N. "Comparison of Sulfur–Iodine and Copper–Chlorine Thermochemical Hydrogen Production Cycles", International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35:4820 – 4830.

[21] Simpson, A.P. and Lutz, A.E. "Exergy Analysis of Hydrogen Production via Steam Methane Reforming", International Journal of Hydrogen Energy,2007, 32:4811-4820.

[22] Rosen, M.A. "Thermodynamic Investigation of Hydrogen Production by Steam-Methane Reformation", International Journal of Hydrogen Energy, 1991,16(3):207–217.

[23] Lambert, J.,Sorin ,M. and Paris, J. "Analysis of Oxygen-Enriched Combustion for Steam Methane Reforming SMR", Energy,1997, 22(8):817–825.

[24] Sorin, M., Lambert, J. and Paris, J. "Exergy Flows Analysis in Chemical Reactors", Trans IChemE, 76(A).1998

[25] Lutz, A.,Bradshaw, R., Keller, J. and Witmer, D. "Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production by Steam Reforming", International Journalof Hydrogen Energy, 2003, 28:159–167.

[26] Simbeck, D.R., , "Hydrogen Costs with $CO_2$ Capture", Presented at the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT- 7),Vancouver, British Columbia, Canada, 2004.

[27] Bargigli, S.,Raugei, M. And Ulgiati. S. "Comparison of Thermodynamic and Environmental Indexes of Natural Gas, Syngas and Hydrogen Production Processes" Energy,2004, 29:2145–2159.

[28]Simpson, A.P. andLutz, A.E. "Exergy Analysis of Hydrogen Production via Steam Methane Reforming", International Journal of Hydrogen Energy,2007, 32:4811-4820.

[29] El-Shatter T.F.,Eskandar M.N. and El-Hagry M.T. "Hybrid PV/Fuel Cell System Design and Simulation", Renewable Energy,2002,27: 479–485

[30] Santarelli M., Cal M. And Macagno S. "Design and Analysis of Stand-Alone Hydrogen Energy Systems with Different Renewable Sources", International Journal of Hydrogen Energy, 2004,29: 1571–1586

[31] Fischedick M.,Nitsch J. And Ramesohl S. "The Role of Hydrogen for the Long Term Development of Sustainable Energy Systems—A Case Study for Germany", Solar Energy,2005, 2: 678–686

[32] Granovskii M.,Dincer I. and Rosen M.A. "Greenhouse Gas Emissions Reduction by Use of Wind and Solar Energies for Hydrogen and Electricity Production: Economic factors", International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 927-931.

[33] Dincer., I. "Environmental and Sustainability Aspects of Hydrogen and Fuel Cell Systems", International Journal of Energy Research,2007b, 31:29–55.

[34] Yilanci, A.,Dincer, I. and Ozturk, H.K. "A Review on Solar-Hydrogen/ Fuel Cell Hybrid Energy Systems for Stationary Applications", Progress in Energy and Combustion Science,2008, 35(3):231–244.

[35] Joshi, A.S.,Dincer, I., and Reddy, B.V. "Exergetic Assessment of solar Hydrogen Production Methods", International Journal of Hydrogen Energy ,2010, 35, 4901–4908.

[36] Carty, R.H., Mazumder, M.M. Schreider, J.D. and Pangborn, J.B. "Thermochemical Hydrogen Production", Chicago, IL: Gas Research Institute for the Institute of Gas Technology 1-4: GRI-80/0023,1981.

[37] Beghi, G.E. "A Decade of Research on Thermochemical Hydrogen at the Joint Research Centre", ISPRA, International Journal Hydrogen Energy,1986, 11(12):761–771.

[38] Yalcin, S. "A Review of Nuclear Hydrogen Production", International Journal of Hydrogen Energy,1989, 4(8):551-561.

[39] Fletcher, E.A. "Solar Thermal Processing: A Review", J. Solar Energy Eng,2001, 123:63–74.

[40] Funk, J.E. "Thermochemical Hydrogen Production: Past and Present", International Journal of Hydrogen Energy,2001, 34:4256-4267.

[41] Mc Quillan, B.W., Brown, L.C., Besenbruch, G.E., Tolman, R., Cramer, T. and Russ, B.E. "High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels Using Solar Thermo-Chemical Splitting of Water", Annual report GA-A24972 San Diego, CA, 2005.

[42] Balta, M.T., Dincer, I., Hepbasli, A. "Thermodynamic performance comparison of some renewable and non-renewable hydrogen production processes". 18th World Hydrogen Energy Conference 2010a-WHEC

2010, Parellel sessions book 2: Hydrogen Production Technologies-Part 1, Proceedings of the WHEC, May 16-21, pp.331-341, Essen, 2010.

[43] Balta, M.T., Dincer, I., Hepbasli, A. "Geothermal-based hydrogen production using thermochemical and hybrid cycles: A review and analysis". International Journal of Energy Research,2010, 34(9)757-775.

[44] Balta, M.T., Dincer, I., Hepbasli, A. "Potential methods for geothermal-based hydrogen production", International Journal of Hydrogen Energy,2010, 35(10):4949-4961.

[45] Balta, M.T., Dincer, I., Hepbasli, A. "Energy and exergy analyses of a new four-step copper–chlorine cycle for geothermal-based hydrogen production",2010d, 35(8); 3263-3272.

[46] Balta, M.T., Dincer, I., Hepbasli, A. "Energy and exergy analyses of Mg-Cl thermochemical cycle", International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(6):4855-4862.

[47] Balta, M.T., Dincer, I., Hepbasli, A. "Performance assessment of solar-driven integrated Mg–Cl cycle for hydrogen production", International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(35):20652-20661.

[48] Abu-Hamed, T., Karni, J., Epstein, M. "The use of Boron for Thermochemical Storage and Distrubition of Solar Energy", Solar Energy, 2007, 81:93-101.

[49] National Institute of Standards and Technology (NIST), 2015, http://webbook.nist.gov/chemistry/

[50] Exergoecology Portal (EP), 2015, http://www.exergoecology.com/excalc/

# HİDROJEN AYRIŞTIRMA MEMBRANLARI VE ÇOKLU YAKLAŞIMLA Pd ESASLI YENİ MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

*Tayfur Ozturk*, Fatih Pişkin*
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü 06800 Ankara
*ozturk@metu.edu.tr

**ÖZET:** Hidrojenin endüstriyel olarak buhar reformasyonu ya da kömür gazlaştırma yöntemleriyle elde edilen sentetik gazlardan üretilmesi, ayırıcı membranlar için zorlu bir uygulama alanıdır. Alternatif bir kaynak olarak kentsel atıkların gazlaştırılması ile üretilen gazlar ise hidrojen ayırıcı membranlar için daha da zorlu koşullar oluşturmaktadır. Bu nedenle özellikle düşük maliyetli ve üstün geçirgenliğe sahip ayırıcı membranlara olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Birçok alternatif arasında, metalik membranlar özellikle yüksek hidrojen seçicilikleri ve üstün hidrojen geçirgenlikleri nedeniyle ilgi çekicidir. Örneğin Pd ince filmler bu konuda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte Pd nin yüksek maliyeti nedeniyle, düşük maliyetli ve üstün dayanıklılığa sahip alternatif metalik membranların geliştirilmesine halen ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle hem Pd'nin alaşımlandırılarak maliyetinin düşürülmesi hem de özellikle hacim merkezli kübik yapıya sahip alternatif membran kompozisyonların geliştirilmesi araştırma çabalarının yoğunlaştığı alanlardır. Bu çalışmada birinci konu ele alınmış ve halen kullanılmakta olan ticari kompozisyondan daha düşük Pd içeriğine sahip alternatif membranların geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Çalışma çoklu yaklaşımı esas almış ve şıçratma-çöktürme yöntemi ile 21 farklı kompozisyonun aynı anda üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla üç kaynağa sahip sıçratma birimi üçgen geometrisinde kullanılmış ve bunun hemen üstüne gene üçgen dağılım içersinde 21 altlık yerleşitirilmiştir. Kaynak olarak Pd ve Ag kullanılmış üçüncü element ise Ti veya Ni olarak ele alınmıştır. Üretilen filmler dört problu direnç ölçümü ile değerlendirilmiştir. Isıtıma ve soğutma sırasında argon ve hidrojen altında yapılan direnç ölçümlerinden hareketle filmlere ilişkin bir tepkime endeksi hesaplanmış ve filmlerin hidrojen ayrıştırma eğilimleri bu endeks marifeti ile ölçülmüştür. Yapılan çalışma ile Pd-Ag-Ti ve PdAg-Ni üçlü sistemleri değerlendirilmiş ve üçlü sistemde tepkime endeksi değerleri bir harita olarak çıkartılmıştır. Çalışma halen ticari olarak kullanılmakta olan Ag23Pd77 kompozisyonunda Ti veya Ni ilavesi ile Pd içeriğinin ciddi olarak düşürülebileceğine işaret etmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen ayrıştırma, Üçlü sistem, Sıçratma-çöktürme ile ince film, X-Işınları kırınımı, Dördlü probla direnç ölçümü, Yüzey merkezli kübik ayrıştırıcı membranlar, Hacim merkezli kübik ayrıştıurıcı membranlar

# YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI VE ATIKLARDAN BİYO-HİDROJEN ÜRETİMİ

*Fikret Kargı*
Çevre Mühendisliği Bölümü, Dokuz Eylül Universitesi, Buca,İzmir, Turkiye
fikret.kargi@deu.edu.tr

**ÖZET**: Hidrojen gazı ($H_2$) yüksek enerji içerikli (122 kJ/g) temiz bir yakıttır. Hidrojen gazı önemli bir enerji (elektron) taşıyıcısı olarak yakıt hücrelerinde elektrik enerjisi üretiminde de kullanılmaktadır. Fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan COx, SOx, NOx emisyonları hidrojen gazı kullanıldığında elimine edilmekte ve sera gazı etkileri önemli ölçüde giderilmektedir. Diğer yakıtlara kıyasla önemli avantajlara sahip olan hidrojen gazı doğal olarak bulunan bir gaz değildir. Hidrojen gazı üretiminde kullanılan belli başlı yöntemler hidrokarbonların (özellikle doğal gazın) su buharı ile reformasyonu ve suyun elektrolizidir. Bu yöntemler yüksek enerji gereksinimi olan pahalı yöntemlerdir ve ekonomik olarak avantajlı değillerdir. Ucuz hammadde kullanımına dayanan ve normal koşullarda ( T ve P) gerçekleşen proseslerle $H_2$ gazı üretimi daha ekonomik olduğundan üzerinde çalışılan önemli bir konudur. Hidrojen gazının biyolojik yöntemlerle üretimi, oda sıcaklık ve basıncında gerçekleşen, enerji gereksinimi yüksek olmayan önemli bir yöntemdir. Biyoproseslerle hidrojen gazı üretiminde en önemli masraf kalemi hammadde masraflarıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının (biyokütle vb) ve de atıkların ( zırai atıklar, bazı atıksular vb) hammadde olarak kullanılması $H_2$ gazı üretim maliyetini önemli ölçüde düşürmektedir.

Biyohidrojen üretiminde kullanılan hammadde ( substrat) genellikle karbonhidratlardır. Bu nedenle biyokütle ya da atıkların karbonhidratlara dönüştürülmesi gerekmektedir. Biyokütle ligno-selulozlardan ya da nişastadan oluşmaktadır. Ligno-selülozların proseslenmesinde ilk basamak öğütme (toz haline getirme) dir. Ligninin giderilmesi bir sonraki basamak olup sonraki basamaklarda selüloz hidrolizle glükoza dönüştürülmekte ve glükoz anaerobik fermentasyonla $H_2$ gazı ve uçucu yağ asitlerine (UYA) dönüştürülmektedir. Selüloz ya da nişastanın hidrolizinde ya asit ya da enzimatik hidroliz kullanılmaktadır. Enzimatik hidroliz oldukça yavaş ve pahalı olduğundan genellikle asit hidrolizi tercih edilir. Asit hidrolizi yüksek sıcaklık ve basınçta birkaç saat içinde gerçekleşir. Oluşan glükoz şurubu nötralizasyondan ve bazı nutrientlerin ilavesinden sonra ışıksız (karanlık-dark) fermentasyona tabi tutularak ( T: 35 $^oC$, pH: 6.0) hidrojen gazı ve UYA ( asetik, bütirik, laktik vb asitler) oluşturulur. UYA den $H_2$ gazı üretimi ışıklı (foto-light) fermentasyonla özel bakteriler kullanılarak gerçekleştirilir (T: 30 C, pH = 7.2). Işık kaynağı olarak normal, floresan ya da güneş ışığı kullanılabilir. Genellikle Rhodobacter türlerinin kullanıldığı foto-fermentasyonda özel nutrient ve kontrol gereksinimleri nedeniyle işlem yavaş ve verim düşüktür. Teorik verim ışıksız fermentasyonda 4 mol $H_2$/ mol glukoz ve ışıklı fermentasyonda 8 mol $H_2$/mol glükoz, toplamda 12 mol $H_2$/mol glükozdur. Yapılan çalışmalarda en fazla 8 mol $H_2$/ mol glükoz a ulaşılmıştır. Biyo-hidrojen üretimi enerjetik olarak tercih edilse de pratikte uygulanabilmesi için hız ve veriminin artırılması gerekmektedir. Ayrıca oluşan $H_2$ gazı saf değildir ( % 40-60). Özellikle problemli olan ışıklı fermentasyona alternatif olarak ışıksız fermentasyondan sonra elektro-hidrolizle UYA den $H_2$ gazı üretilmesi tarafımızdan geliştirilmiş ve %99 saflıkta $H_2$ gazı elde edilmiştir. Elektro-hidrolizde elektrik enerji kaynağı olarak güneş ışığı ve foto-voltaik güneş panelleri (PVC) kullanılmıştır. Diğer bir alternatif ışıksız fermentasyon çıkış suyundan $H_2$ gazı yerine metan ( $CH_4$) elde edilmesidir.

**Anahtar Kelimeler:** Yenilenebilir enerji, Biyo-hidrojen üretimi, Hidrojen

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# KOBALT FTALOSİYANİN İLE MODİFİYE EDİLMİŞ İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT ELEKTROTLAR İLE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

*Duygu Akyüz[1], Mehmet Aydemir[1], Burag Agopcan[2], Cevat Sarıoğlu[2], M.Kasım Şener[3], Fatma Karaca Albayrak[1], Atıf Koca[1,*]*
[1]Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Marmara Üniversitesi, 34722 Göztepe, İstanbul-Türkiye
[2]Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Marmara Üniversitesi, 34722
[3]Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, TR34210 Davutpaşa, İstanbul-Türkiye
* akoca@marmara.edu.tr

**ÖZET:** Dünyada ciddi bir şekilde artan enerji ihtiyacından dolayı alternatif enerji kaynaklarının farkındalığı ve gelişimi önem kazanmıştır. Hidrojen, yenilenebilir enerji taşıyıcısı ve ideal bir hidrojen depolayıcısıdır. Ancak hidrojenin enerji sisteminde yer alabilmesi için özellikle üretim maaliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir. Özellikle elektrolizle hidrojen üretiminde elektrotların aşırı gerilimlerinin düşürülmesi hidrojen üretim maaliyetinde önemli yere sahiptir. Bu nedenle bu çalışmada farklı elektrokatalizörler kulanarak hidrojen indirgenmesine karşı elektrotların gösterdiği aşırı gerilimin azaltılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada terminal alkinil grubu bulunduran kobalt ftalosiyanin kompleksi (TA-CoPc) ile modifiye edilen azitli grafen oksit (GO-$N_3$) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO-$N_3$) elektrotların elektrokatalitik hidrojen üretim reaksiyonu(HER) araştırılmıştır. GCE/ RGO-$N_3$ elektrot, GO-$N_3$ elektodun elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile oluşturulmuştur. GCE/ **GO-$N_3$/TA-CoPc** ve GCE/ **RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrotlar, GO-$N_3$ ve RGO-$N_3$'lerin fonksiyonel azit grupları ile TA-CoPc nin terminal alkinil grubunun yeni bir elektrot modifikasyon tekniği olan " klik elektrokimya (CEC)" ile birbirine bağlanması sonucu oluşturulmuştur. Modifiye edilen elektrotlar ( GCE/ **GO-$N_3$/TA-CoPc** ve GCE/ **RGO-$N_3$/TA-CoPc** ) kare dalga voltametrisi(SWV) ile test edildi. Bu elektrotlar HER için heterojen elektrokatalizör olarak test edildi. Bu testlerin sonucunda GCE/ **RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrot boş elektrodun aşırı gerilimini yaklaşık 340 mV azaltmış ve düşük pH' larda akım yoğunluğunu yaklaşık 15 kat arttırmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrokatalizör, Hidrojen üretim reaksiyonu, Ftalosiyanin, Klik kimya, Grafen oksit, İndirgenmiş grafen oksit

## GİRİŞ

Grafen oksit, tam olarak iki boyutlu bir madde, yüksek kristal yapısı ve elektronik yeteneği dışında kısa geçmişine rağmen yeni potansiyel uygulamalarda zaten ortaya çıkmıştı. Yeni materyal bileşiklerini oluşturmak için grafen oksit bileşiklerine çeşitli bileşiklerin eklenmesini hayal etmek zor değildir[1]. Bu yeni bileşikler sadece grafenin etkin elektron transferini arttırmıyor aynı zamanda fonksiyonel maddelerin dağılımının artması yoluyla spesifik yüzey alanının artmasına da katkı sağlıyor. Bunun gibi çeşitli özelliklerden dolayı fonksiyonel hibrit nanomataryellerde, 2-D grafen sensörlerinde [2, 3], saydam iletkenlerde[4], saflaştırmada[5, 6] ve boya –duyarlı güneş hücrelerinde [7, 8] kullanılmıştır. Şimdilerde, GO bağlı maddeler suyun ayrışma reaksiyonu için aktif fotokatalizör ve fotoelektrokatalizör olarak test edilmektedir[9-12].

GO bozulmuş $sp^2$ bağ yapısından dolayı elektriksel yalıtkan bir maddedir. Çünkü elektriksel iletkenlik π-yapısının restore edilmesiyle iyileştirilebilir. GO' nun en önemli reaksiyonlarından biri onun indirgenmiş grafen oksite(RGO) dönüşmesidir[13]. Böylece RGO hem iletken hem de çeşitli teknolojik uygulamalar da moleküler sensor [14, 15], katalizör [11, 16, 17], güneş hücreleri[18] ve süperkapasitörler [19, 20] gibi aktif maddeler için onu önemli bir aday yapan kimyasal bir şekilde aktif boşluk yerlerine sahiptir. GO ile karşılaştırıldığında RGO daha yüksek elektrik ve optik aktifliğe sahip olmasından dolayı aktif fotokatalizör olarak kullanılmaktadır [17, 21, 22] ve şimdilerde hidrojen üretimi için suyun ayrışması reaksiyonunda fotoelektrokatalizör olarak [23, 24] tercih edilmektedir. GO ve RGO, HER için aktif fotokatalizör ve fotoelektrokatalizör olarak kullanılmış olmasına rağmen [25, 26] suyun elektrolizinden elektrokatalitik HER için kullanımları üzerine bir çalışma yoktur. Bundan dolayı bu çalışmada GO ve RGO bağlı modifiye elektrotların elektrokatalitik HER için elektokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır.

Genellikle farklı ligantların geçiş metal kompleksleri zengin redoks özelliklerinden dolayı HER için homojen ve/veya heterojen elektrokatalizör olarak ayrıntılı olarak çalışılmıştır[27-30]. Önceki çalışmalarımızda metal merkezli indirgenme prosesine sahip olan MPc'lerin HER için daha yüksek aktivite göstermiş olduğu ifade edilmiştir[31-33]. Bundan dolayı modifiye edilen elektrotların elektrokatalitik aktivitelerini arttırmak için GO ve RGO terminal alkinil sübstitüe kobalt (II) ftalosiyanin (TA-CoPc) ile modifiye edilmiştir. Bu amaç için GO ve RGO azit gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiştir. Sonrasında TA-CoPc molekülleri klik elektrokimya (CEC) tekniği

ile GCE/ **GO-$N_3$** ve GCE/ **RGO-$N_3$** elektrotlara modifiye edilmiştir ve sonunda GO ve RGO bağlı modifiye camsı karbon elektrotlar (GCE/**GO-$N_3$/TA-CoPc** ve GCE/**RGO-$N_3$/TA-CoPc**) geliştirilmiştir. Bu elektrotlar karakterize edilmiş ve HER için elektrokatalizör olarak test edilmiştir.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Deneysel çalışmalar yüksek saflıkta kimyasallarla gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı elektrolit olarak elektrokimyasal saflıkta Fluka marka tetrabütilamonyumperklorat (TBAP) ve sulu ortamlar için de Aldrich marka lityum perklorat ($LiClO_4$) kullanılmıştır. Çözücü olarak % 99.5 saflıkta fluka marka dimetilsülfoksit (DMSO) ve diklormetan (DCM) kullanılmıştır. Elektrokatalitik çalışmalarda, kullanılan NaOH, NaCl, $H_3PO_4$, ve $KH_2PO_4$, HCl, $LiClO_4$ diğer reaktanlar Aldrich firmasından temin edilmiştir. CuBr (Merck Milipore, 8146580050) ve $CuSO_4$ (Merck Milipore, 1027910250) hazır alınarak kullanılmıştır. Grafit tozu Alfa Aesar dan (Graphite flake, natural, -325 mesh, 99.8 % metal basis); potasyum permanganat($KMnO_4$), sodyum nitrat ($NaNO_3$), sülfürik asit($H_2SO_4$) Merck den; hidrojen peroksit($H_2O_2$), sodyum azit ($NaN_3$) Sigma-Aldrich' den satın alınmıştır. Tampon çözeltiler 0.1 mol/$dm^{-3}$ $H_3PO_4$ ve 0.1 mol/ $dm^{-3}$ $KH_2PO_4$ kullanılarak hazırlanmıştır. İstenilen pH, 0.1 mol/$dm^3$ NaOH çözeltisi veya konjuge asitlerin eklenmesiyle elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan bütün cam malzemelerin temizliği kromik asit ve ultra saf su(≥18 M, Milli-Q, Millipore) kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca ultra saf su (≥18 M, Milli-Q, Millipore) elektrokatalitik çalışmalarda çözücü olarak da kullanılmıştır.Analizlerde platin disk, camsı karbon (GCE), MPc'lerle kaplı GCE ve indiyum kalayoksit kaplı iletken kuartz cam (ITO) çalışma elektrotları, spiral platin tel yardımcı elektrodu ve gümüş, gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

### CİHAZLAR

Santrifüj için Nuve NF800 santrifüj kullanılmıştır. Elektrokimyasal ve voltametrik ölçümler için potansiyostat(GAMRY Instruments, Reference 600Potentiostat/ Galvonostat /ZRA ) kullanılmıştır. UV-vis absorpsiyon spektrumu için Ocean Optics QE65000 diode array spectrophotometer kullanılmıştır. Modifiye elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), 1.0 x$10^{-3}$ mol$dm^{-3}$ $K_3Fe(CN)_6$-$K_4Fe(CN)_6$ sulu çözeltide 10 mV AC voltaj altında, açık devre potansiyeli 0.40 V, AC frekans aralığı 100 kHz den 0.05 Hz'e, DC voltaj uyarısı 0.40 V da hazırlanmıştır.

### METOT

**Çözelti I ( CC tekniği ile GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc elektrodunun yapılması için kullanılmıştır.):** 0.017 g TBAP, 0.287 mg CuBr ve 0.180 mg TA-CoPc 2.00 ml DMSO içerisinde çözülmüştür.

**Çözelti II (CEC tekniği ile GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc elektrodunun yapılması için kullanılmıştır.) :** 0.017 g TBAP, 1.80 mg $CuSO_4$ ve 0.180 mg TA-CoPc 2.00 ml DMSO içerisinde çözülmüştür.

**Klik kimya(CC) ve klik elektrokimya (CEC) teknikleri kullanılarak GCE/ GO-$N_3$/TA-CoPc ve GCE/ RGO-$N_3$/TA-CoPc elektrotların hazırlanışı**

GO-$N_3$ ve RGO-$N_3$'le modifiye edilen GC elektrotlar klik kimya (CC) ve klik elektrokimya (CEC) teknikleri kullanılarak **TA-CoPc** ile modifiye edilmiştir. Bu modifikasyon süreci boyunca **TA-CoPc**, GO-$N_3$ ve RGO-$N_3$'ün azit uçlarına bağlanmıştır. CC ve CEC reaksiyonları için asağıdaki çözeltiler kullanılmıştır.

**GCE/GO-$N_3$ elektrodun hazırlanması:**

5.0 mg GO-$N_3$, 2.0 ml ultra saf suda çözünmesi için 30 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. Ardından 30 µL çözelti GCE üzerine damlatılmıştır ve 70 ˚C de 20 dk vakumlu etüvde kurutulmuştur. Sonunda **GCE/GO-$N_3$** su ile bir kaç kez yıkanmış ve çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

**GCE/RGO-$N_3$ elektrodun hazırlanması:**

Yardımcı elektrot olarak bir Pt tel, referans elektrot olarak tuz köprüsü kullanılarak çözeltinin bulkından ayrılmış olan Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Ultra saf suda 0.10 mol $dm^{-3}$ konsantrasyonda destek elektrolit olarak $LiClO_4$ kullanılmıştır.$LiClO_4$/$H_2O$ elektrolit ortamında -1.20 V and + 1.20 V arasında tekrarlı 50 CV döngüsü alınır ve GO-$N_3$ indirgenerek GCE/RGO-$N_3$ çalışma elektrodu elde edilmiştir. Ardından 70 ˚C de 20 dk vakumlu etüvde kurutulmuştur. Sonunda **GCE/RGO-$N_3$** su ile bir kaç kez yıkanmış ve çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

**GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc ve GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc elektrotların CEC ile hazırlanması:**

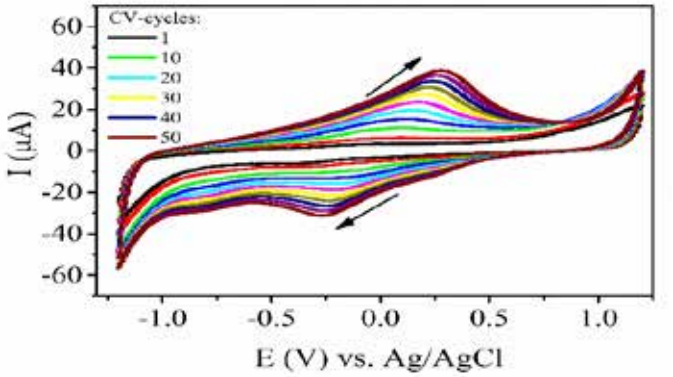
CEC reaksiyonu için klik reaksiyonun katalizörü Cu (I) kronoamperometri (CA) tekniği ile kontrollü bir şekilde elektrot yüzeyinde üretilmiştir. Cu(I) iyonları $CuSO_4$ /DMSO çözeltisinden üretilmiştir. $CuSO_4$, -0.15 V da $Cu^{II}/Cu^{I}$ çiftini verdiği belirlenmiş bundan dolayı CA ölçümleri elektrot yüzeyinde Cu(I) iyonlarını üretmek için -0.15 V'da gerçekleştirilmiştir. CEC, $CuSO_4$' da gerçekleştirilmiş ve DMSO'da çözünmüş **TA-CoPc** içinde

GCE/GO-$N_3$ ve GCE/RGO-$N_3$ çalışma elektrotları kullanılarak üç adımda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, GCE/GO-$N_3$ ve GCE/RGO-$N_3$' ün, CEC' den önce " çözelti II" de TA-CoPc ve GO-$N_3$' ün elektrokimyasal davranışını belirlemek için DMSO çözeltisinde çözülmüş TA-CoPc' de 0 V ve -0.15 V arasında CV' si kaydedilmiştir. İkinci olarak CEC için ihtiyaç duyulan Cu(I) iyonlarını elektrokimyasal bir şekilde üretmek için GCE/GO-$N_3$ ve GCE/RGO-$N_3$ çalışma elektrotlarına CA tekniği ile -0.15 V sabit potansiyel uygulanmıştır. CA tekniğinde zaman aralığı 10 dakika olarak optimize edilmiştir. Son adım olarak da çalışma elektrodunun CV'si CEC' ten **GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc** ve **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** (CEC) elektrodun elektrokimyasal davranışını belirlemek için -0.15 V ve 1.10 V arasında sıralı bir şekilde kaydedilmiştir. Modifiye elektrotlar 70 ˚C de 20 dk vakumlu etüvde kurutulmuştur ve HER için elektrokatalizör olarak kullanılmıştır.

**GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc ve GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc elektrotların CC ile hazırlanması:**
GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc ve GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc (CC) elektrotların elde edilmesi için GCE/GO-$N_3$ ve GCE/RGO-$N_3$ elektrotlar çözelti I içerisine daldırılmıştır. GO-$N_3$ ve RGO-N3, TA-CoPc' nin terminal alkinil grupları arasında kendi kendine klik reaksiyonun gerçekleşmesi için oda sıcaklığında 3 saat bekletilmiştir. Çözelti I içerisindeki Cu(I) iyonları kendi kendine klik reaksiyonu için katalizör olarak davranmıştır. Modifiye edilmiş elektrotlar, GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc ve GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc (CC) reaksiyona girmeyen türlerden arındırılmak adına 3 kez DMSO ile yıkanmıştır ve daha sonra oda sıcaklığında kurutulmuş ve sonunda HER için elektrokatalizör olarak kullanılmıştır.

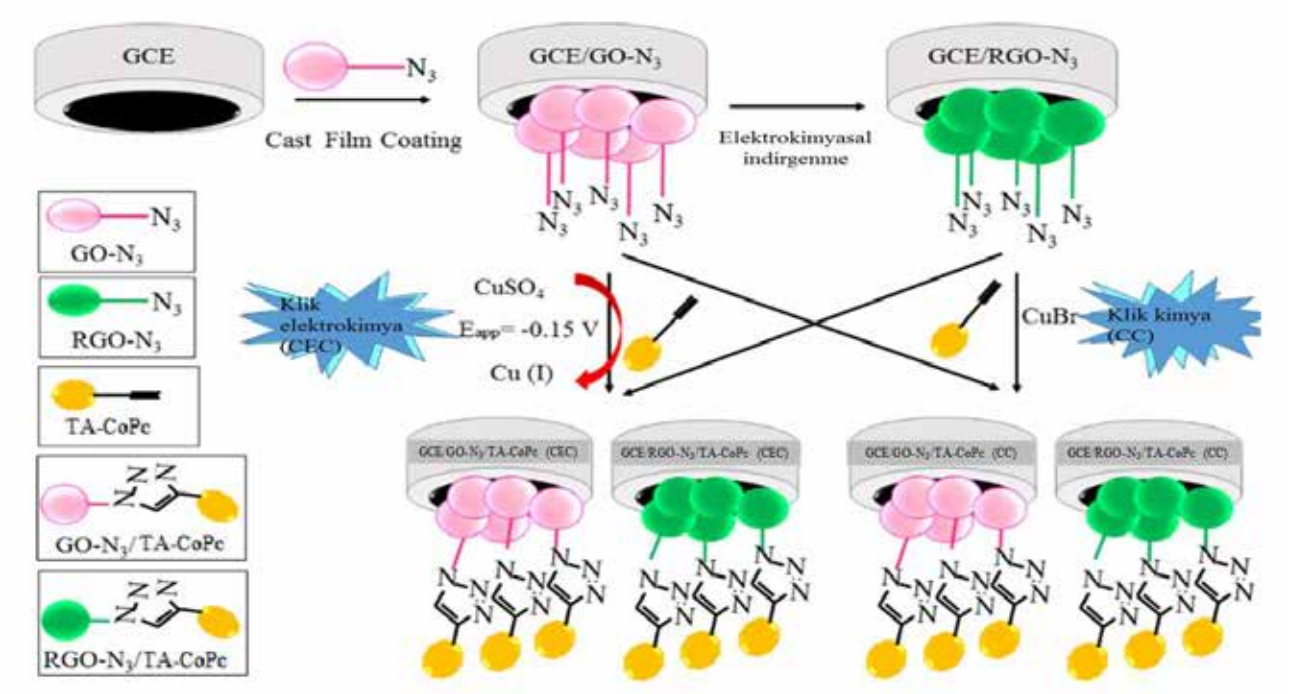
## BULGULAR VE TARTIŞMA

**GCE/GO-$N_3$ elektrot tekrarlı CV tekniği ile indirgenerek GCE/RGO-$N_3$ elektrodun oluşumu**
CEC modifikasyon tekniği için GO, azit grupları ile fonksiyonelleştirilmiştir. Azit fonksiyonlu GO (GO-$N_3$) cast film tekniği ile GCE üzerine kaplanmış ve **GCE/GO-$N_3$** elektrot elde edilmiştir. **GCE/GO-$N_3$** elektrot CV tekniği ile **GCE/RGO-$N_3$** elektroda elektrokimyasal bir şekilde indirgenmiştir. GO nun oksijen fonksiyonlu grupları onun hidrofilik özelliğini artırarak suda çözünmesini kolaylaştırır [34, 35]. Suda çözünmüş olan GO elektrokimyasal olarak kolayca indirgenmiş grafen oksitte (RGO) dönüştürülebilmektedir. [36].




**Şekil 1** GCE/GO-$N_3$ elektrodun 100 mV $s^{-1}$ tarama hızında $LiClO_4/H_2O$ elektrolit sisteminde tekrarlı CV sonucu.

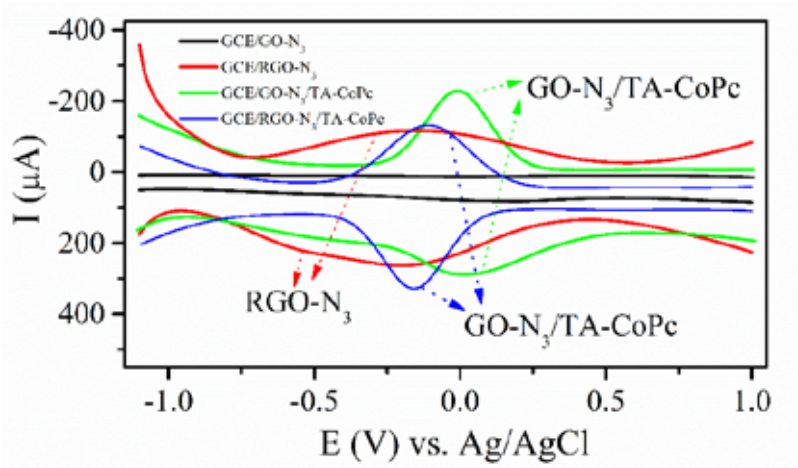
Şekil ' de gösterildiği gibi **GO-$N_3$'**ün **RGO-$N_3$'** e indirgenmesi sonucu pik akımlarının sürekli arttığı bir redoks çifti gözlenmiştir. Benzer sonuçlar GO'nun RGO' ya elektrokimyasal indirgenmesi konusunda literatürde bildirilmiştir [37-39]. Ardından **GCE/GO-$N_3$** ve **GCE/RGO-$N_3$** elektrotlar **TA-CoPc** ile modifiye edilmiştir.CEC modifikasyon süreci boyunca Cu(I) katalitik yardımı ile TA-CoPc' nin terminal alkinil grubu ve "azit" arasında reaksiyon ile **GCE/GO-$N_3$** ve **GCE/RGO-$N_3$** elektrotların azit gruplarına **TA-CoPc** bağlanmıştır. Cu (I) iyonları -0.15 V' da CA tekniği ile **GCE/GO-$N_3$** ve **GCE/RGO-$N_3$** elektrotların yüzeyinde $CuSO_4$/DMSO çözeltisinden elektrokimyasal bir şekilde üretilmiştir. **GCE/GO-$N_3$** ve **GCE/RGO-$N_3$** elektrotlarının yüzeyinde Cu(I) iyonları **RGO-$N_3$** ve **TA-CoPc'** nin terminal alkinil grupları arasındaki klik reaksiyonunu katalizlemiştir. Bu katalitik reaksiyon Şekil ' de verildiği gibi **GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc** ve **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrotlarının oluşumunu sağlamıştır.




**Şekil 2 GO-$N_3$, RGO-$N_3$** ve **TA-CoPc** arasında "klik kimya"(CC) ve "klik elektrokimya"(CEC) yoluyla elektrot modifikasyonu.

**Modifiye elektrotların sulu ortamda SWV analiz sonuçları**

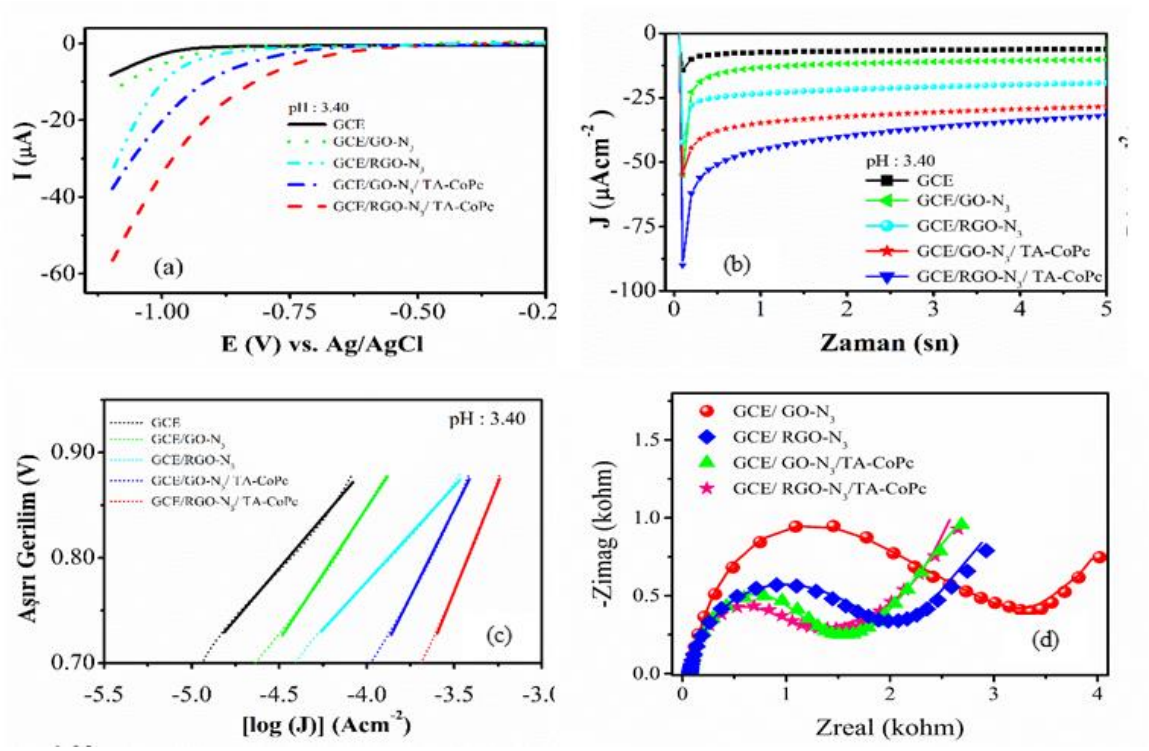
Modifiye elektrotlar SWV ve EIS teknikleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 3 $LiClO_4/H_2O$ elektrolit ortamında **GCE**, **GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc** ve **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrotların SWV sonuçlarını gösterilmiştir. **GCE/GO-$N_3$** elektrot herhangi bir redoks tepki vermezken, **GCE/RGO-$N_3$** elektrot 0.2 V civarında geniş bir redoks çifti vermiştir. **GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc** ve **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrotlar ise 0.0 V ve 0.10 V da $[Co^{II}Pc^{2-}]$ / $[Co^{I}Pc^{2-}]^{1-}$ bağlı redoks çifti vermişlerdir. Bu sonuçlar, literatürde verilmiş olan çeşitli MPc'lerin CEC reaksiyonları ile uyumludur [40, 41]. TA-CoPc' ye ait $[Co^{II}Pc^{2-}]$ / $[Co^{I}Pc^{2-}]^{1-}$ piklerinin gözlenmesi, **GO-$N_3$** ve **RGO-$N_3$** üzerinde azit gruplarına **TA-CoPc'** nin bağlandığını gösterir.




**Şekil 3 GCE/GO-$N_3$, GCE/RGO-$N_3$, GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc**, ve **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrotların 0.1 M $LiClO_4$ içeren PBS ortamında 100 mV $s^{-1}$ tarama hızında SWV sonuçları.

**Modifiye elektrotların LSV, CA, EIS ve Tafel analiz sonuçları**

HER'de elektrotların katalitik aktivitelerini karşılaştırmak için gerçekleştirilmiş olan boş ve modifiye elektrotların LSV,CA,EIS ve Tafel analiz sonuçları en iyi pH:3.4 de gözlendiği için Şekil' de sadece pH : 3.40 daki sonuçlar yer almıştır.




**Şekil 4 GCE/GO-$N_3$**, **GCE/RGO-$N_3$**, **GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc** ve **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrotların 0.010 mV $s^{-1}$ tarama hızında 1000 rpm rotating hız ile 0.1 M $LiClO_4$ içeren PBS de pH = 3.40 da **a)**LSV ; **b**) CA ; **c**) Tafel; **d**) EIS analiz sonuçları. (Elektrolitin pH ları tampon çözeltinin konjuge aside ile ayarlanmıştır).

HER' ün başlangıç potansiyeli, GCE, GO-$N_3$ le modifiye edildiği zaman -0.98 V dan -0.90 V a kaymıştır. GO-$N_3$' ün indirgenmesiyle RGO-$N_3$' ün başlangıç potansiyeli -0.85 V'a kadar değişmiştir. **GCE/GO-$N_3$** ve **GCE/RGO-$N_3$** elektrotların modifikasyonu HER' ün başlangıç potansiyelini sırasıyla -0.74 V ve -0.64 V'a kadar azaltmıştır. Bu LSV çalışmaları hem **GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc** hemde **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrotlarının elektro-indirgenmiş TA-CoPc türleri tarafından proton indirgenmesini etkin bir şekilde katalizlediğini gösterir. Elektrotların katalitik aktivitesi çözeltinin artan pH'sı ile değişmiştir. pH' ın artması ile akım yoğunluğu azalırken **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrot üzerindeki aşırı gerilim düşüşü pH 7.40 da 380 mV a ulaşmıştır. Aşırı gerilim düşüşü ($\Delta$Eo) ve boş elektroda göre modifiye elektrotlar üzerindeki HER'ün akım yoğunluğu oranı ($J_m/J_b$) modifiye elektrotların elektrokatalitik aktivitelerine göre çözeltinin pH'sı ve modifikasyon tekniğinin etkililiğini göstermek amacıyla **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.'** de verilmiştir. En yüksek katalitik aktivite akım yoğunuğu açısından pH 3.40 da ve aşırı gerilim açısından pH 7.40 da **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrot üzerinde gözlenmiştir. HER için **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** ve **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrotların aşırı gerilimi pH 3.40 da sırasıyla yaklaşık 240 ve 340 mV ve pH 7.40 da 320 ve 380 mV azalmıştır (Şekil 4.c). Aşırı gerilimdeki azalmaya ek olarak **GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc** ve **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrotlar üzerinde pH 3.40 da HER'ün akım yoğunluğunun sırasıyla yaklaşık 9 ve 15 kat artmış olması elektrotların üstün katalitik aktivitelerini gösterir.

**Tablo 1** HER ölçümleri süresince modifiye elektrotların LSV, CA ve Tafel ölçüm sonuçlarının analizi.

| | | **Elektrolitin pH' ı** | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Elektrotlar** | | 3.40 | 5.60 | 7.40 | 10.0 |
| **GCE/GO-$N_3$** | $\Delta$E/mV[a] | 80 | 40 | 48 | 80 |
| | J (m)/J(b)[b] | 2.40 | 1.7 | 2.3 | 2.6 |
| | βc ($mVdec^{-1}$)[c] | 139 | 128 | 136 | 147 |
| **GCE/RGO-$N_3$** | $\Delta$E/mV[a] | 130 | 42 | 50 | 110 |
| | J (m)/J(b)[b] | 4.1 | 1.8 | 3.1 | 2.7 |
| | βc ($mVdec^{-1}$)[c] | 91 | 105 | 117 | 106 |
| **GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc** | $\Delta$E/mV[a] | 240 | 300 | 320 | 300 |
| | J (m)/J(b)[b] | 9.2 | 7.5 | 7.2 | 6.2 |
| | βc ($mVdec^{-1}$)[c] | 121 | 138 | 145 | 135 |
| **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** | $\Delta$E/mV[a] | 340 | 320 | 380 | 310 |
| | J (m)/J(b)[b] | 15.0 | 10.5 | 13.3 | 9.3 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | βc ($mVdec^{-1}$)[c] | 131 | 120 | 137 | 140 |

[a] ΔE/mV: HER' ün LSV analizi esnasında ölçülmüş olan boş ve modifiye elektrotların arasındaki başlangıç potansiyel farkları. [b]J (m)/J(b): final potansiyelde LSV ile kaydedilmiş boş ve modifiye elektrotlar üzerindeki HER' ün akım yoğunluğu oranı. [c] βc (mV): LSV' den türetilmiş tafel eğimi

Her bir elektrodun CA ölçümleri HER' de elektrotların pratik kullanımını göstermek amacıyla farklı pH' larda fosfat tamponu çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. CA analizi süresince elektrotların akım yoğunluğu-zaman sonuçları gözlenmiştir (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**.b). En yüksek akım 5 saniye sabit potansiyel uyarısı ile **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrot yüzeyinde gözlenmiştir. **GCE/GO-$N_3$** ve **GCE/RGO-$N_3$** elektrotların **TA-CoPc** e bağlanması da **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**' de gösterildiği gibi elektrotların iletkenliğini arttırmıştır. **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrot modifiye elektrotlar arasında en yüksek iletkenliği göstermiştir. Sonuç olarak **GCE/GO-$N_3$/TA-CoPc** ve **GCE/RGO-$N_3$/TA-CoPc** elektrotların redoks aktivitesi ve etkin iletkenlikleri HER için heterojen elektrokatalizör olarak bu elektrotların kullanılabilirliğini gösterir.

**SONUÇLAR**

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) HER elektrokatalizörü olarak ilk defa bu çalışmada kullanılmıştır. GO nun TA-CoPc ile modifikasyonu için GO, azit grupları ile (GO-$N_3$) fonksiyonelleştirilmiştir. GO-$N_3$, (**GCE/GO-$N_3$**) elektrot olarak pratik kullanım için GCE üzerine kaplanmıştır. Elektrokatalitik aktiviteyi arttırmak için **GCE/GO-$N_3$** , **GCE/RGO-$N_3$** e indirgenmiştir. **GCE/GO-$N_3$** ve **GCE/RGO-$N_3$** elektrotların başka aktif elektrokatalizörlerle modifikasyonu, TA-CoPc ile gerçekleştirilmiş ve elektrokatalitik olarak modifiye edilen elektrotlar (**GCE/GO-$N_3$/*TA-CoPc*** ve **GCE/RGO-$N_3$/*TA-CoPc***) üretmek amaçlanmıştır. TA-CoPc, **GO-$N_3$** ve **RGO-$N_3$** ün aktif azit uçlarına bağlanmıştır. Hem **GCE/GO-$N_3$/*TA-CoPc*** hem de **GCE/RGO-$N_3$/*TA-CoPc*** HER için aktif elektrokatalizör olarak davranmıştır. HER ün aşırı gerilimi **GCE/RGO-$N_3$/*TA-CoPc*** elektrot üzerinde pH 3.40' da 340 mV olarak azalmıştır. Boş GCE ile karşılaştırıldığında 15 kat kadar HER ün akım yoğunluğunun artması modifiye edilen elektrotların başka bir üstünlüğünü gösterir. Elektrotların Tafel sonuçlarının analizi HER süresince Volmer–Heyrovsky mekanizmasının işleyişini gösterir. LSV ve CA analizleri **GCE/RGO-$N_3$/*TA-CoPc*** elektrodunun önemli ölçüde tekrar kullanılabilirliğini ve kararlılığını gösterir.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma TÜBİTAK (Poje no: 113M991) ve Marmara Üniversitesi (Project no: FEN-C-YLP-080415-0118) tarafından desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR**

[1] O.C. Compton, S.T. Nguyen, Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials, Small, 6 (2010) 711-723.

[2] Y. Song, K. Qu, C. Zhao, J. Ren, X. Qu, Graphene oxide: intrinsic peroxidase catalytic activity and its application to glucose detection, Adv Mater, 22 (2010) 2206-2210.

[3] Q. He, H.G. Sudibya, Z. Yin, S. Wu, H. Li, F. Boey, W. Huang, P. Chen, H. Zhang, Centimeter-long and large-scale micropatterns of reduced graphene oxide films: fabrication and sensing applications, Acs Nano, 4 (2010) 3201-3208.

[4] H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors, Acs Nano, 2 (2008) 463-470.

[5] T. Sreeprasad, S.M. Maliyekkal, K. Lisha, T. Pradeep, Reduced graphene oxide–metal/metal oxide composites: facile synthesis and application in water purification, J Hazard Mater, 186 (2011) 921-931.

[6] S.-T. Yang, Y. Chang, H. Wang, G. Liu, S. Chen, Y. Wang, Y. Liu, A. Cao, Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu 2+ removal, J Colloid Interf Sci, 351 (2010) 122-127.

[7] S.R. Kim, M.K. Parvez, M. Chhowalla, UV-reduction of graphene oxide and its application as an interfacial layer to reduce the back-transport reactions in dye-sensitized solar cells, Chem Phys Lett, 483 (2009) 124-127.

[8] L. Kavan, J.H. Yum, M. Grätzel, Optically transparent cathode for dye-sensitized solar cells based on graphene nanoplatelets, Acs Nano, 5 (2010) 165-172.

[9] J. Hou, Z. Wang, W. Kan, S. Jiao, H. Zhu, R. Kumar, Efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production using CdS@ TaON core–shell composites coupled with graphene oxide nanosheets, J Mater Chem, 22 (2012) 7291-7299.

[10] P. Gao, J. Liu, S. Lee, T. Zhang, D.D. Sun, High quality graphene oxide–CdS–Pt nanocomposites for efficient photocatalytic hydrogen evolution, J Mater Chem, 22 (2012) 2292-2298.

[11] J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, J.R. Gong, Noble Metal-Free Reduced Graphene Oxide-Zn x Cd1–x S Nanocomposite with Enhanced Solar Photocatalytic H2-Production Performance, Nano Lett, 12 (2012) 4584-4589.

[12] D. Wang, X. Li, J. Chen, X. Tao, Enhanced photoelectrocatalytic activity of reduced graphene oxide/TiO 2 composite films for dye degradation, Chem Eng J, 198 (2012) 547-554.

[13] D. Dreyer, SP ark, CW Bielawski and RS Ruoff, Chem. Soc. Rev, 39 (2010) 90.

[14] J.T. Robinson, F.K. Perkins, E.S. Snow, Z. Wei, P.E. Sheehan, Reduced graphene oxide molecular sensors, Nano Lett, 8 (2008) 3137-3140.

[15] G. Lu, L.E. Ocola, J. Chen, Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors, Nanotechnology, 20 (2009) 445502.

[16] Y. Li, W. Gao, L. Ci, C. Wang, P.M. Ajayan, Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation, Carbon, 48 (2010) 1124-1130.

[17] A. Iwase, Y.H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo, R. Amal, Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-scheme photocatalytic water splitting under visible light, J Am Chem Soc, 133 (2011) 11054-11057.

[18] Z. Yin, S. Wu, X. Zhou, X. Huang, Q. Zhang, F. Boey, H. Zhang, Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells, Small, 6 (2010) 307-312.

[19] B. Zhao, P. Liu, Y. Jiang, D. Pan, H. Tao, J. Song, T. Fang, W. Xu, Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide, J Power Sources, 198 (2012) 423-427.

[20] J. Zhang, X. Zhao, Conducting polymers directly coated on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes, The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 5420-5426.

[21] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, Y. Wang, Nanocomposites of TiO2 and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 10694-10701.

[22] S. Min, G. Lu, Dye-sensitized reduced graphene oxide photocatalysts for highly efficient visible-light-driven water reduction, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 13938-13945.

[23] Y.H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, R. Amal, Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO4 photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting, The Journal of Physical Chemistry Letters, 1 (2010) 2607-2612.

[24] C. Zhai, M. Zhu, Y. Lu, F. Ren, C. Wang, Y. Du, P. Yang, Reduced graphene oxide modified highly ordered TiO 2 nanotube arrays photoelectrode with enhanced photoelectrocatalytic performance under visible-light irradiation, Phys Chem Chem Phys, 16 (2014) 14800-14807.

[25] Y. Li, Y. Li, E. Zhu, T. McLouth, C.-Y. Chiu, X. Huang, Y. Huang, Stabilization of high-performance oxygen reduction reaction Pt electrocatalyst supported on reduced graphene oxide/carbon black composite, J Am Chem Soc, 134 (2012) 12326-12329.

[26] X.-Y. Yan, X.-L. Tong, Y.-F. Zhang, X.-D. Han, Y.-Y. Wang, G.-Q. Jin, Y. Qin, X.-Y. Guo, Cuprous oxide nanoparticles dispersed on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction, Chem Commun, 48 (2012) 1892-1894.

[27] S. Losse, J.G. Vos, S. Rau, Catalytic hydrogen production at cobalt centres, Coordination Chemistry Reviews, 254 (2010) 2492-2504.

[28] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, Progress in Energy and Combustion Science, 36 (2010) 307-326.

[29] W.M. Singh, T. Baine, S. Kudo, S. Tian, X.A.N. Ma, H. Zhou, N.J. DeYonker, T.C. Pham, J.C. Bollinger, D.L. Baker, Electrocatalytic and photocatalytic hydrogen production in aqueous solution by a molecular cobalt complex, Angewandte Chemie, 124 (2012) 6043-6046.

[30] S. Srinivasan, F.J. Salzano, Prospects for hydrogen production by water electrolysis to be competitive with conventional methods, Int J Hydrogen Energ, 2 (1977) 53-59.

[31] Ö.A. Osmanbaş, A. Koca, M. Kandaz, F. Karaca, Electrocatalytic activity of phthalocyanines bearing thiophenes for hydrogen production from water, Int J Hydrogen Energ, 33 (2008) 3281-3288.

[32] A. Koca, A. Kalkan, Z.A. Bayır, Electrocatalytic oxygen reduction and hydrogen evolution reactions on phthalocyanine modified electrodes: electrochemical, in situ spectroelectrochemical, and in situ electrocolorimetric monitoring, Electrochim Acta, 56 (2011) 5513-5525.

[33] A. Koca, M.K. Şener, M.B. Koçak, A. Gül, Investigation of the electrocatalytic activity of metalophthalocyanine complexes for hydrogen production from water, Int J Hydrogen Energ, 31 (2006) 2211-2216.

[34] S. Dunn, Hydrogen futures: toward a sustainable energy system, Int J Hydrogen Energ, 27 (2002) 235-264.

[35] J. Shen, Y. Hu, C. Li, C. Qin, M. Ye, Synthesis of amphiphilic graphene nanoplatelets, Small, 5 (2009) 82-85.

[36] S. Thangavel, R. Ramaraj, Polymer membrane stabilized gold nanostructures modified electrode and its application in nitric oxide detection, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 19825-19830.

[37] G.K. Ramesha, S. Sampath, Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ Raman spectroelectrochemical study, The Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 7985-7989.

[38] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films, Chem-Eur J, 15 (2009) 6116-6120.

[39] L. Chen, Y. Tang, K. Wang, C. Liu, S. Luo, Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application, Electrochem Commun, 13 (2011) 133-137.

[40] Y. İpek, H. Dincer, A. Koca, Electrode modification based on “click electrochemistry” between terminal-alkynyl substituted cobalt phthalocyanine and 4-azidoaniline, Sensors and Actuators B: Chemical, 193 (2014) 830-837.

[41] Y. İpek, H. Dinçer, A. Koca, Selective Electrochemical Pesticide Sensor Modified with “Click Electrochemistry” between Cobaltphthalocyanine and 4-Azidoaniline, J Electrochem Soc, 161 (2014) B183-B190.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

## Ni/MH BATARYALAR İÇİN NADİR TOPRAK ELEMENTİ İÇERMEYEN AB2 ESASLI NEGATİF ELEKTROT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

*Ezgi Onur Şahin*, Semra Tan, Tayfur Öztürk*
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Ankara *oezgi@metu.edu.tr

**ÖZET**: AB2 esaslı hidrojen depolama alaşımları Ni/MH bataryalarda umut vaat eden negatif elektrot malzemesi olarak görülmektedir. Nadir toprak elementi içeren alaşımlarla kıyaslandığında yüksek kapasite ve döngüsel uzun ömür sağlayabilen AB2 esaslı alaşımların en önemli sorunu zor aktive olmalarıdır. AB2 yüzeyinde oluşan yoğun oksit tabakası, aktivasyon probleminin başlıca sebebi olarak gösterilmektedir. Bu tabakanın varlığı parçacık yüzeyinin aktivitesini azaltmakta, etkin hidrojen depolama için ya tabakanın kaldırılması yada parçacıkların ufalanması ile yeni yüzeylerin oluşması gerekmektedir. Bu çalışmada AB2 esaslı Ti12Zr21.5V10Ni38.1Mn13.6Cr4.5Sn0.3 kompozisyonlu negatif elektrot malzemesinin aktivasyon davranışı yüzey işlemleri, mekanik öğütme, kaplama ve sıcak bazik çözelti uygulamaları ile incelenmiştir. Parçacık boyutu, öğütme süresi ve yüzey işlemlerinin etkisi 50 mA/g akım yoğunluğunda uygulanan doldurma-boşaltma döngüleri ile karşılaştırılmıştır. İşlem uygulanmaksızın tozdan elde edilen maksimum kapasite 14. döngüde elde edilebilirken, görece iri parçacık boyutlarında aktivasyon için gereken döngü sayısının azaldığı, aynı şekilde kısa sürelerde mekanik öğütmenin alaşım aktıvasyon performansını iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Parçacık boyutu, Mekanik öğütme, Laves fazı

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# FOTOVOLTAİK VE TERMAL GÜNEŞ PANELİNDEN OLUŞAN ENTEGRE BİR SİSTEMİN HİDROJEN ÜRETİM PERFORMANSININ İNCELENMESİ

*Müzeyyen Çiloğulları*[1],*Mustafa Erden*[1], *Mehmet Karakilcik*[1,*], *Ibrahim Dincer*[2]
[1]Department of Physics, Faculty of Sciences and Letters, University of Cukurova, Adana 01330, [2]Faculty of Engineering and Applied Science, University of Ontario Institute of Technology (UOIT), 2000 Simcoe Street, North Oshawa, Ontario, L1H 7K4, Canada.
*kkilcik@cu.edu.tr

**ÖZET:** En temiz yenilenebilir enerji kaynağı olan, güneş enerjisinden elektrik, termal ve taşınabilir yakıt olan hidrojen üretiminin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, yüzey alanı 1,28 $m^2$ olan fotovoltaik termal (PV/T) ve proton exchange membrane (PEM)'den oluşan entegre bir sistem ile elektrik, termal ve hidrojen üretme performansının belirlenmesi için kütle, entropi, entalpi, enerji ve ekserji dengelerini veren matematiksel eşitlikler çıkarılmış ve bu eşitlikler Engineering Equation Solver (EES) programı yardımıyla çözülmeye çalışılmıştır. Böylece, entegre sistemin enerjetik ve ekserjetik verimleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak, güneş enerjisinden verimli bir şekilde hem elektrik ve termal hem de aynı zamanda elektrik enerjisi kullanılarak hidrojen üretilebileceği görülmüştür. Entegre sistemde önemli miktarda elektrik ve termal enerji üretilmiştir. Aynı zamanda, üretilen elektrik enerjisi ile PEM yöntemi kullanılarak taşınabilir enerji olan hidrojen üretim performansı belirlenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçların, yapılması planlanan benzer sistemler hakkında önceden gerçeğe yakın doğru tahminler vereceği kanaatindeyiz.

**Anahtar Kelimeler:** Fotovoltaik, Fotovoltaik-Termal, PEM, Hidrojen üretimi, Engineering equation solver

## GİRİŞ

Fotovoltaik termal (PV/T) sistemlerinin ekserji verimliliği Fotovoltaik (PV) sistemlerinden daha fazladır ve PV/T elektrikten ayrı olarak yararlı termal enerjide üretir. Akışkan borusunun alanının arttırılmasıyla (ince bir metal levha, çubuk, fin veya hepsinin borunun içine yerleştirilmesiyle) PV yüzeyinden ısı çıkışı daha hızlı olabilir. Yansıtıcı yüzeyler kullanılarak PV yüzeyine daha fazla güneş ışınımı düşürülür ve böylece termal verim kadar elektrik verim de arttırılabilir. Su akışkanlı PV/T kolektörün termal verimi, suyun yoğunluğunun yüksek olmasından dolayı, hava akışkanlı PV/T kolektörden daha fazladır [1].

Sıcaklık azaldığında PV modülün verimi artmaktadır. Sıcaklıktaki azalma kütle akış hızının artmasıyla doğrusal olmasa da hız 0,024 $kgs^{-1}$ değerine ulaştıktan sonra sıcaklık önemli ölçüde azalmaktadır. Genel olarak, farklı güneş ışınımları altında PV/T su akışkanlı kolektörün verimi kütle debisiyle artmaktadır. Kütle akış hızının artmasıyla PV modülün soğutma faktörü de artmaktadır. Bu nedenle kütle debisi dolaylı olarak PV/T su akışkanlı kolektörün sıcaklık artışına katkıda bulunur [2].

Fudholi vd. [2] PV/T su akışkanlı kolektörlerin elektriksel ve termal performansını 500 ile 800 $Wm^{-2}$ güneş ışınım seviyeleri altında incelemişlerdir. Her güneş ışınımı seviyesinde kütle akış hızları 0,011 $kgs^{-1}$' den 0,041 $kgs^{-1}$ 'e kadar alınmıştır. Tüm kolektörlerin, PV verimi, termal verimi ve her ikisinin entegresi olan PV/T verimi test edildiğinde spiral akışlı soğurucunun 800 $Wm^{-2}$ güneş ışınımında ve 0,041 $kgs^{-1}$ kütle akış hızında en iyi performansı sergilediği bulunmuştur. Bu soğurucunun PV verimliliği %13,8, termal verimliliği % 54,6 ve PV/T verimliliği % 68,4' tür. Aynı zamanda 0,011 - 0,041 $kgs^{-1}$ aralığındaki kütle akış hızlarında birincil enerji kaynaklarından % 79' dan % 91 arasında değişen tasarruf verimi elde edilmiştir.

Ratlamwala vd. [3] entegre bir PV/T sistemde soğutma uygulaması ve hidrojen üretimine dayalı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada farklı aylardaki ortalama güneş ışınımı, elektrolizin çalışma süresi, hava giriş sıcaklığı ile PV modülü alanının gücü ve ısı üretim oranı, enerji ve ekserji verimliliği, hidrojen üretimi ve enerjik ve ekserjetik COP oranı üzerindeki etkisi incelenmiştir. En yüksek enerji ve ekserji verimliliği Mart ayı için elde edilmiştir ve bunların değeri sırasıyla % 15,6 ve % 7,9' dur. Hidrojen üretimi ise ağustos ayında maksimumdur ve değeri 9,7 kg' dır. Haziran ayında maksimum olan enerjik ve ekserjetik COP' iler sırasıyla 2,28 ve 2,145 olarak hesaplanmıştır.

Akyüz vd. [4] PV destekli PEM elektroliz sisteminde üretilen hidrojenin dağılım olasılığını kapsamlı bir şekilde analiz etmişlerdir. Balıkesir Üniversitesi'nde kurulmuş sistemden alınan deneysel verileri analiz etmek için Matlab-Simulinkte yeni bir hesaplama aracı geliştirmişlerdir. Güneş ışınımının 600 ve 650 $Wm^{-2}$ olduğu zamanlarda hidrojen üretiminin maksimum miktarda olduğu tespit edilmiştir. PV sistemde $m^2$ başına yıllık

üretilen hidrojenin 2,97 kg olarak belirlenmiştir. Seçilen PEM elektroliz sisteminin ortalama enerji verimliliği 0,48 $Acm^{-2}$ 'nin akım yoğunluğu için % 60,5 olarak belirlenmiştir. Balıkesir bölgesi için hidrojen maliyeti 43,9 $/kg olarak hesaplanmıştır.

Ahmadi vd. [5] ORÇ ve düzlem güneş kolektöründen oluşan okyanus termal dönüşüm (OTDS) sisteminde PEM (proton exchange membrane) ile üretilen hidrojenin enerji ve ekserji analizlerini yapmışlardır. Türbin kullanılarak üretilen elektrik PEM' e aktarılarak hidrojen üretilmiştir ve Matlab yazılımı kullanılarak yapılan simülasyon modeli, literatürdeki deneysel verilerle doğrulanmıştır. Entegre OTDS Sistemin enerji ve ekserji verimleri sırasıyla % 3,6 ve % 22,7; PEM' in ekserji verimi yaklaşık % 56,5 ve ürettiği hidrojen 1,2 $kgh^{-1}$ 'tir.

Bu çalışmada, bir PV ile düzlem kolektörden oluşan entegre sistem ve bu sistemden elde edilen elektrik ve termal enerji ile suyun PEM elektroliz yöntemiyle hidrojenin üretilmesi modellenmiştir. Oluşturulan entegre sistemle PV modülün soğutularak elektrik veriminin artırılması ve daha çok hidrojen üretilmesi yanında panelde ortaya çıkan sıcaklık artışını sıcak su olarak kullanıp fayda sağlanması amaçlanmıştır. Ayrıca yeni model bu sistem için, kütle, entropi, entalpi, enerji ve ekserji dengelerini veren matematiksel eşitlikler çıkarılmış ve bu eşitlikler Engineering Equation Solver (EES) programı yardımıyla çözülmeye çalışılarak sitemin performansı belirlenmeye çalışılmıştır.

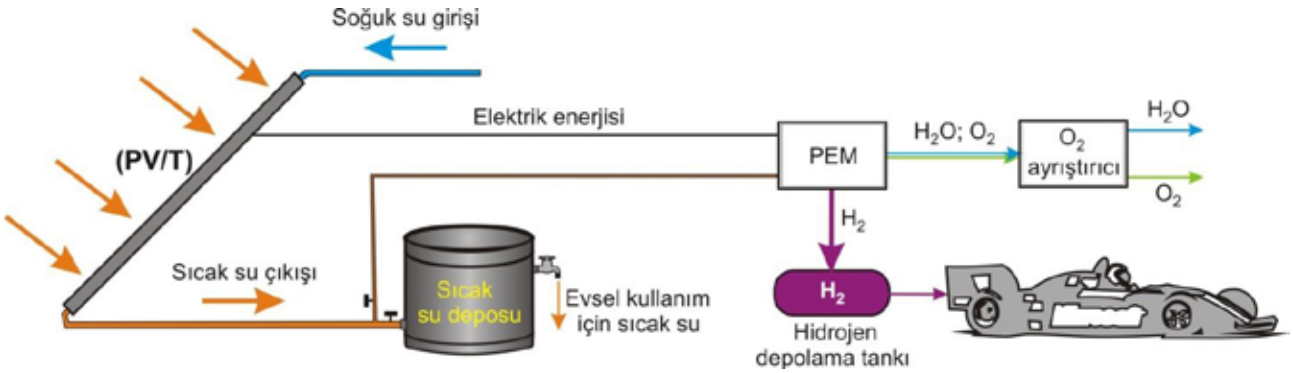
## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Fotovoltaik panellerin veriminin artırılması için panelin sıcaklığının azaltılması gerekir. Bu amaçla, panelin yüzeyinin soğutulması ve açığa çıkan termal enerjinin faydalı olarak kullanılması için özel bir tekstilden oluşan düzlem kollektör, fotovoltaik panele entegre edilmiştir. Burada $P_{max}$=195 W, $V_{oc}$=44,63 V, $I_{sc}$=5,64 A, $V_{MMP}$=37,29 V, $I_{MMP}$=5,23 A, FF=%77,48, Modül verimi=%15,27, Modül alanı=1,27 $m^2$, Hücre sayısı=72 ve Cam kalınlığı=3,2 mm'dir. Bu ölçümler yapıldığında, saat 13:30, güneş ışınımı 800 $Wm^{-2}$, modül sıcaklığı 20 °C, rüzgar hızı 1 $ms^{-1}$ olduğu belirtilmiştir. Tercih edilen düzlem kolektörün boyutları 1,580 m × 0,808 m, iş akışkanı su, soğurucu yüzeyi ise siyah, % 95' i lifli olan homojen yapıda, non woven (dokuma olmayan) özel bir tekstildir. PV/T panelden elde edilen elektrik enerjisinden hidrojen üretilmesi için PEM tercih edilmiştir. Entegre sistem için yazılan enerji ve ekserji eşitlikleri, EES bilgisayar programı ile çözülerek sistem bileşenlerinin performans değerleri elde edilmeye çalışılmıştır.

### Metot

Bu bölümde birbirine entegre çalışan sistem bileşenlerinin nasıl çalıştığı ve termodinamik analizleri yapılacaktır.




**Şekil 1** Entegre sistem bileşenlerinin şematik görünümü.

Şekil 1'de görüldüğü gibi PV/T panelin üzerine düşen güneş ışınımı, entegre sistemde eş zamanlı olarak termal ve elektrik enerjisine dönüşmektedir. Güneş ışınım şiddeti arttığında panelin elektrik veriminde de artış beklenmesine rağmen panel yüzeyinin sıcaklığının artmasından dolayı verimde kayıplar yaşanmaktadır. Panel yüzeyinin sıcaklığının azaltılması ve ortaya çıkan ısının termal enerji olarak kullanılması için PV panele düzlem kolektör entegre edilmiştir. Panelin arkasından dolaşan soğuk su, sistemdeki termal enerjiyi alarak sıcak su olarak panelden çıkmakta ve sıcak su deposuna gönderilmektedir. Termal enerjinin bir kısmı evsel ihtiyaçlarda kullanılırken, bir kısmı da sıcaklıkla verimi artan PEM' e gönderilmektedir. Entegre sistemde elde edilen elektrik enerjisi PEM' e gönderilerek suyun elektrolizi sağlanmakta ve hidrojen üretimi gerçekleşmektedir.

**Termodinamik analiz**

PV/T entegre sisteminde elektrik ve termal enerji eş zamanlı elde edilir. PV/T' nin enerji verimliliği, toplam enerjinin, kolektörün yüzeyine düşen toplam güneş enerjisine oranıyla hesaplanır ve aşağıdaki gibi yazılır[1]:

$$\eta = \frac{En}{S_T A} = \frac{V_{oc} I_{sc} + \dot{Q}}{S_T A} \quad (1)$$

Güneş pili enerji dönüşüm verimliliği $(\eta_{pc})$ aktif akım, aktif voltaj ve güneş ışınımının bir fonksiyonu olarak [1];

$$\eta_{pc} = \frac{V_m I_m}{S_T A} \quad (2)$$

şeklinde yazılır. Burada $S_T$ saatlik ölçülen toplam güneş ışınımını ve A güneş pilinin alanını temsil eder. Bu verimlilik aynı zamanda elektriksel (ekserji) verimlilik olarak ta adlandırılır.

Güneş enerjisi dönüşüm verimliliği, dolgu faktörü (FF) cinsinden de aşağıdaki gibi tanımlanabilir[1]:

$$\eta_{pc} = \frac{FF\, V_{oc} I_{sc}}{S_T A} \quad (3)$$

burada $FF = V_m I_m / V_{oc} I_{sc}$' dir.

Zondag vd.[6] tarafından ifade edilen elektriksel (ekserji) verimlilik aşağıdaki gibidir:

$$\psi_e = \eta_{cell}[1 - 0{,}0045(T_{cell} - 25\ ℃)] \quad (4)$$

PV sistemlerin aksine, PV/T sistemi PV paneldeki mevcut termal enerjiyi kullanır ve bu kez termal enerji kazancı, faydalı enerji olarak kullanılabilir ve böylece, PV/T sisteminin ekserjisi, sistemin elektriksel ekserjisi ve termal ekserjisinin toplamına eşit olur. Ekserji verimliliği entegre sistemin ekserjisinin güneşin ekserjisine oranına eşittir ve aşağıdaki denklemle ifade edilir [1]:

$$\psi = \frac{\dot{E}x}{\dot{E}x_{solar}} = \frac{\dot{E}x_e + \dot{E}x_{th}}{\dot{E}x_{solar}} \quad (5)$$

burada $\dot{E}x = V_m I_m + \left(1 - (T_{amb}/T_{cell})\right)\dot{Q}$ ve $\dot{E}x_{solar} = \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{sun}}\right) S_T A$' dır ve bu değerler (5) eşitliğinde yerine yazıldığında, PV/T sistemin verimliliği aşağıdaki gibi olur [1]:

$$\psi_{PV/T} = \frac{V_m I_m + \left(1 - (T_{amb}/T_{cell})\right)\dot{Q}}{\left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{sun}}\right) S_T A} \quad (6)$$

Petala' nın [7] hesapladığı güneş ışınım oranının ekserjisi;

$$\dot{E}x_{solar} = \left[1 + \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{T_{amb}}{T_{sun}}\right)^4 - \left(\frac{4}{3}\right)\left(\frac{T_{amb}}{T_{sun}}\right)\right] S_T A \quad (7)$$

şeklinde yazılır ve bu eşitlik (5)' deki eşitlikte yerine yazıldığında PV/T sisteminin ekserji verimliliği aşağıdaki şekilde de yazılabilir:

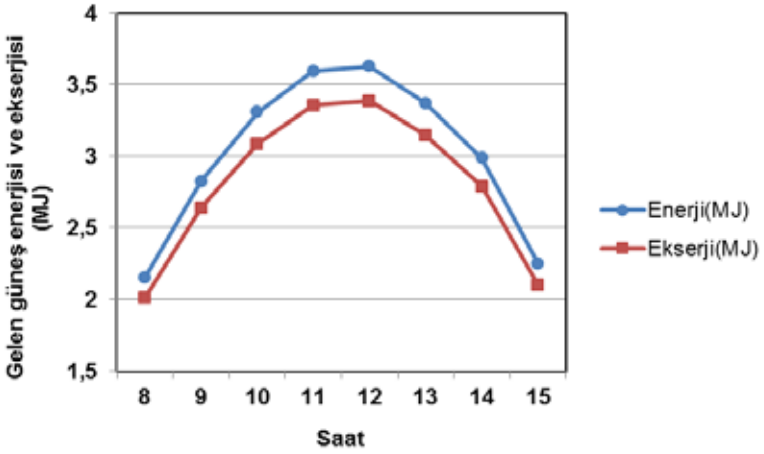
$$\psi_{PV/T} = \frac{V_m I_m + \left(1 - (T_{amb}/T_{cell})\right)\dot{Q}}{[1 + (1/3)(T_{amb}/T_{sun})^4 - (4/3)(T_{amb}/T_{sun})] S_T A} \quad (8)$$

PV/T entegre sistemden elde edilen elektrik enerjisiyle PEM elektroliz sistemi çalıştırılarak suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırılması aşağıdaki denkleme göre sağlanır.

$$2H_2O \Rightarrow 2H_2 + O_2 \quad (9)$$

**BULGULAR VE TARTIŞMA**

Hesaplamalarda Adana Meteoroloji Bölge Müdürlüğü'nden alınan 1 Ağustos 2010 tarihine ait güneş radyasyonu verileri kullanılmıştır. Buna göre, yüzey alanı 1,28 $m^2$ olan PV/T yüzeyine gelen toplam güneş enerjisi ve ekserjisinin saat $8^{\underline{00}}$ ile $15^{\underline{00}}$ arasındaki dağılımı Şekil 2'deki gibidir.



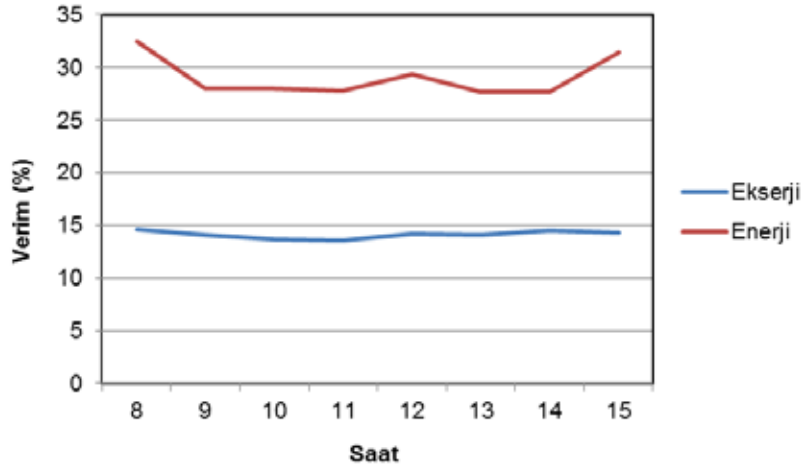

**Şekil 2** PV/T yüzeyine gelen toplam güneş enerjisinin ve ekserjisinin günlük dağılımı.

Şekil 2 de görüldüğü gibi PV/T yüzeyine gelen güneş enerjisi ve ekserjisinin en yüksek değerleri saat $12^{\underline{00}}$'de sırasıyla 3,6275 MJ ve 3,3870 MJ olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 1** Hesaplamalarda kullanılan güneş ışınımı ve buna bağlı PV/T nin parametrik verileri.

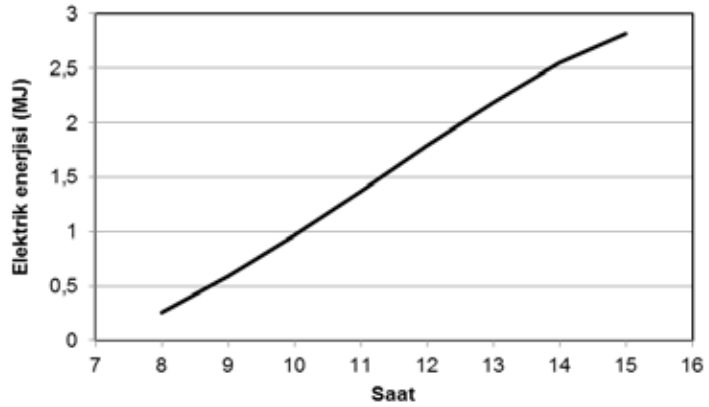
| Saat | Işınım ($W/m^2$) | $V_{oc}$(V) | $I_{sc}$(A) | $V_{mp}$(V) | $I_{mp}$(A) | $T_{hücre}$© | Ekserji verimi | Enerji verimi |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 466,804 | 41,85 | 3,18 | 32,15 | 2,24 | 33 | 14,64 | 32,51 |
| 9 | 613,1157 | 42,65 | 3,72 | 32,46 | 2,87 | 33 | 14,05 | 28,02 |
| 10 | 717,6241 | 43,15 | 4,26 | 33,68 | 3,08 | 34 | 13,67 | 28,01 |
| 11 | 780,3291 | 43,83 | 4,65 | 34,59 | 3,26 | 34 | 13,55 | 27,76 |
| 12 | 787,2963 | 44,16 | 4,77 | 34,71 | 3,33 | 35 | 14,17 | 29,4 |
| 13 | 731,5585 | 43,42 | 4,28 | 34,15 | 3,21 | 34 | 14,09 | 27,69 |
| 14 | 647,9518 | 42,87 | 3,93 | 33,12 | 3,09 | 34 | 14,49 | 27,7 |
| 15 | 487,7057 | 41,97 | 3,22 | 32,27 | 2,28 | 33 | 14,29 | 31,44 |

Adana Bölge Müdürlüğü'nden alınan 1 Ağustos 2010 tarihine ait güneş ışınım değerleri ile bu ışınımlara bağlı olarak PV/T nin katalog verilerinden elde edilen açık devre voltajı ($V_{oc}$) ve kısa devre akımı ($I_{sc}$) ile maksimum güç voltaj ($V_{mp}$) ve akım ($I_{mp}$) değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Bunlara bağlı olarak ve çevre sıcaklığı ortalaması 28 **°**C olduğu kabul edilerek PV/T nin ekserji ve enerji verimleri hesaplanmıştır. Sıcaklık artışının PV hücrelerinin güneş ışınımını elektrik enerjisine dönüştürme verimini düşürmemesi için soğutma suyunun giriş sıcaklığı ve debisinin ayarlanması sayesinde panel sıcaklığının kontrol altında tutulduğu varsayılmıştır.




**Şekil 3** PV/T nin enerji ve ekserji veriminin saatlik dağılımı.

PV/T nin 1 Haziran 2010 tarihine ait saat $8^{\underline{00}}$ ile $15^{\underline{00}}$ arasındaki saatlik enerji ve ekserji verimine ait grafikleri Şekil 3'teki gibidir. Sabah ve öğleden sonra çevre sıcaklığının düşük olduğu saatlerde enerji veriminin sıcaklığın yüksek olduğu öğle saatlerine göre daha yüksek olduğu görülmesine rağmen ekserji veriminde kayda değer bir farklılık görülmemiştir.




**Şekil 4** PV/T'de 1 Ağustos'ta üretilen toplam elektrik enerjisinin günlük dağılımı.

Şekil 4'te PV/T sisteminde üretilen toplam elektrik enerjisinin saat $8^{\underline{00}}$'den $15^{\underline{00}}$'e kadar arttığı ve bir gün için toplam 2,816 MJ elektrik enerjisi üretilebileceği görülmektedir. PEM sisteminin verimi %61,37 kabul edildiğinde [8], tek panel kullanılarak 12 gram hidrojen üretilebileceği görülmektedir. Kullanılan panel sayısının ve verimlerinin artırılmasıyla üretilebilecek hidrojen miktarında ciddi artışlar olabileceği kanaatindeyiz.

**SONUÇLAR**

Bu çalışmada, photovoltaik termal güneş panelinin aynı zamanda bir düzlem güneş kolektörleri gibi çalışmasını sağlayacak şekilde özel bir sistem entegre edilmiştir. Entegre bu sistemden faydalı bir şekilde elektrik üretilebileceği görülmüştür. güneş enerjisi tabanlı yeni model bir entegre elektrik-termal ve PEM sistemini kullanılarak hidrojen üretim performansı incelenmiştir. Sonuç olarak, PEM için gerekli elektrik ve termal enerjinin PV/T'den sağlanmasıyla, kısa bir süre içinde sıcaklığı artırılan akışkan ile PEM sistemi ile önemli miktarlarda ve verimli elektriksel güç üretilebilmiştir. Model sistemde üretilen elektrik ve termal gücün PEM ile taşınabilir enerji olan hidrojen üretiminde kullanılması durumunda ise, entegre sistemin enerjetik ve ekserjetik verimleri hesaplanmıştır. Sisteme gelen önemli miktardaki güneş enerjisine karşılık, sistem bileşenlerinden kaynaklanan ısıl kayıplardan dolayı enerjetik ve buna ek olarak ekserji yıkımından dolayı da ekserjetik verimlerin düşük oldukları belirlenmiştir. Güneş enerjisinin bol olduğu zamanlarda ihtiyaç fazlası olarak üretilen elektrik-termal enerji ile hidrojen üretilmek suretiyle sistemde üretilen tüm enerjiden faydalanılarak sistem verimi artırılabileceği görülmüştür.

**SEMBOLLER**

| | |
|---|---|
| A | alan, $m^2$ |
| EES | engineering equation solver |
| Ex | ekserji, kW |
| $\dot{E}x$ | ekserji akışı, kJ/kg |
| FF | dolgu faktörü |
| H | entalpi, kJ/kg |
| I | akım, A |
| $\dot{m}$ | kütle debisini, kg/s |
| PEM | proton exchange membrane |
| T | sıcaklık, K |
| Q | termal enerji, J |
| $\dot{Q}$ | termal enerji akışı, J/s |
| $S_T$ | saatlik ölçülen toplam güneş ışınımı, $W/m^2$ |
| V | gerilim, V |

**Yunan Harfleri**

| | |
|---|---|
| η | verim |
| Ψ | ekserji verimliliği |

**Alt İndis**

| | |
|---|---|
| amb | ortam |
| cell | güneş pili |
| e | elektrik |
| en | enerji |
| ex | ekserji |
| oc | açık devre |
| sc | kısa devre |
| sun | güneş |
| th | termal |

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma, FEF2013D32 nolu araştırma projesi olarak Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR**

[1] Joshi, A.S., Dincer, I., Reddy, B.V. “Performance analysis of photovoltaic systems: A review” Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13, 1884–1897.

[2] Fudholi, A., Sopian, K., Yazdi, M.H., Ruslan, M.H., Ibrahim, A., Kazem, H.A. “Performance analysis of photovoltaic thermal (PVT) water collectors” Energy Conversion and Management, 2014, 78, 641–651.

[3] Ratlamwala, T.A.H., Gadalla, M.A. and Dincer, I. “Performance assessment of an integrated PV/T and triple effect cooling system for hydrogen and cooling production” International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 11282-11291.

[4] Akyuz, E., Coskun, C., Oktay, Z., Dincer, I. “ Hydrogen production probability distributions for a PV-electrolyser system” International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36, 11292–11299.

[5] Ahmadi, P., Dincer, I., Rosen, M.A. “Energy and exergy analyses of hydrogen production via solar-boosted ocean thermal energy conversion and PEM electrolysis” International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 1795–1805.

[6] Zondag, H.A., De Vries, D.W., Van Helden, W.G.J., Van Zolingen, R.J.C. and Van Steenhoven, A.A. “The thermal and electrical yield of a PV-Thermal collector” Solar Energy, 2002, 72(2):113–128.

[7] Petela, R.“Exergy of undiluted thermal radiation” Solar Energy, 2003, 74(6):469–488.

[8] Yilmaz, C., Kanoglu, M.,Abusoglu, A. “Thermoeconomic cost evaluation of hydrogen production driven by binary geothermal power plant” Geothermics, 2015, 57:18-25.

## PROTON DEĞİŞİM ZARLI YAKIT PİLLERİNDE GELİŞMELER VE UYGULAMALAR

*İnci Eroğlu**
Kimya Mühendisliği Bölümü, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, 06800 Ankara, Türkiye
*ieroglu@metu.edu.tr

**ÖZET:** Yakıt pilleri, yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal tepkimeler ile elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Fosil yakıtlardan elektrik enerjisi elde etme yöntemlerine nazaran yakıt pilleri ile elektrik enerjisi elde etmek doğayı tahrip etmediği gibi daha basit bir yöntemdir ve verimi daha yüksektir. Yakıt pilleri ve bataryalar benzer yapıdadır; elektrolit, anot ve katottan oluşurlar. Benzer amaçlar için kullanılabilir. En önemli fark, sürekli yakıt ve oksitleyici besleyerek, yakıt pilleriyle 5000 saati aşan sürelerde kesintisiz güç üretiminin sağlanabilmesidir. Hidrojen enerjisiyle güç üreten sistemler, şarj etme sürelerinin ortadan kalkması, araçlarda yakıt ikmaliyle kullanım sürelerinin arttırılması, portatif cihazlardaki uygulamalarda ağırlığın azaltılması, yaygın kullanımı başlatmıştır.

Yakıt pilleri elektrolit çeşidine göre beş ana başlıkta sınıflandırılmaktadır. Bunlar; proton değişim zarlı yakıt pilleri, (PEMFC), katı oksit yakıt pilleri (SOFC), alkali yakıt pilleri (AFC), fosforik asit yakıt pilleri (PAFC), ergimiş karbonat yakıt pilleri (MCFC) olarak isimlendirmektedir. Bu çeşitlilik değişik amaçlara en uygun yakıt pili tasarımı ve imalatını öne çıkarmaktadır. Bunlardan polimer elektrolit zarlı yakıt pilleri üzerinde en fazla araştırma yapılan, en hızla gelişen, bugün ticari uygulamalarda en çok tercih edilen yakıt pili çeşididir. En çok da otomobillerde, küçük ölçekte sabit güç jeneratörlerinde ve taşınabilir cihazlarda güç kaynağı olarak kullanılmaktadır.

21. Yüzyıl başında, çeşitli ülkelerce (ABD, Japonya ve Avrupa Birliği), hidrojen enerji sistemlerinin uygulama stratejileri belirlendi. Bu sunumda, Türkiye'deki yakıt pili araştırmalarının bugünkü durumu özetlenmekte ve gelecekte hangi alanlarda ilerleyebileceği tartışılmaktadır. PEM yakıt pillerinin, dünyadaki ve Türkiye'deki gelişimi ile belirlenen stratejilerin uyumu irdelenmektedir. Yakıt pili sistemlerinin uygulanabilirliği için üniversite, teknokent ve sanayi işbirliklerine örnekler verilmektedir. Hidrojen enerji sistemlerinde hedeflenen noktaya gelebilmek için başardıklarımız, eksiklerimiz ve gelecekte yapmayı planladıklarımız tartışılmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Polimer elektrolit zarlı yakıt pilleri, Hidrojen enerji sistemleri, Strateji.

# BİR KATIOKSİT YAKIT PİLİ HÜCRESİNDE SICAKLIĞIN POLARİZASYONLARIN ORANSAL DEĞİŞİMİNE ETKİSİNİN PARAMETRİK İNCELENMESİ

*Uğur Akbulut*, Adnan Midilli*
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Merkez Kampüs, Fener, 53100, Rize
*ugur.akbulut@erdogan.edu.tr; adnan.midilli@erdogan.edu.tr

**ÖZET**: Polarizasyon bir devreden akımın geçiş sürecinde elektrot potansiyelinin veya pilin elektromotor kuvveti (EMK)'nin tersinir halden sapması ve bununla ilgili tüm olayları içeren bir kavramdır. Polarizasyonun artması gerçekte elde edilen pil geriliminin azalması sonucunu doğurmaktadır. Katıoksit yakıt pili (KOYP) üzerine yapılan deneysel çalışmalarda, geniş çalışma sıcaklık aralığı kullanma imkanı kısıtlı olduğundan çalışma sıcaklığının özellikle polarizasyonlar üzerinde geniş bir aralıkta etkisinin incelenmesi önem arzetmektedir. Bu çalışmanın amacı, bir katıoksit yakıt pili hücresinde (Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ elektrot ve elektrolit malzeme) çalışma sıcaklığının ohmik, konsantrasyon ve aktivasyon polarizasyonların oransal değişimleri üzerindeki etkisini parametrik olarak araştırmaktır. Bu çerçevede yüksek sıcaklıklı KOYP için literatürle uyumlu olarak; çalışma basıncı 1 atm; çalışma sıcaklığı 800─1000 $^{o}$C; akım yoğunluğu 0─20000 A/m$^2$; anot ve katot kalınlığı 50 μm; elektrolit kalınlığı sırasıyla 30, 50, 100 ve 150 μm; elektrot porozite değeri %30, elektrot tortozite değeri 6, elektrot ortalama por yarıçapı 0.5 μm ve elektron sayısı 2 olarak alınmıştır. Parametrik inceleme sonucunda, bir KOYP hücresinde, pil çalışma sıcaklığını yükseltmek, daha etkili katalizör kullanmak, elektrodun pürüzlülüğünü artırmak, reaktant konsantrasyonunu artırmak, basıncı artırmak elektrolit iletkenliğini artırmak gibi iyileştirmelerin yapılabilesi için sadece polarizasyon değerlerinin hesaplanmasının yeterli olmadığı, polarizasyon türlerinin toplam polarizasyon içindeki etkisinin ve değişiminin ortaya konulması ve polarizasyon oranlarının ortaya koyduğu sıcaklık aralıklarının dikkate alınması gerektiği sonucuna varılmıştır. Çalışma sıcaklığının değişimine bağlı olarak hangi tür polarizasyonun verimi azalttığı belirlenmişse, o polarizasyona bağlı parametreler dikkate alınarak inovasyon yapılmalıdır.

**Anahtar Kelimler**: Katıoksit yakıt pili, Ohmik polarizasyon, Konsantrasyon polarizasyonu, Aktivasyon polarizasyonu

## 1. GİRİŞ

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), yakıt kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve önemli miktarda ısı enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Bu dönüşüm herhangi bir ara basamak içermediği için KOYP elektrik verimleri, benzer olgun teknolojilerden olan içten yanmalı motorlar veya jeneratörlere oranla daha yüksek olmaktadır [1].

Genel olarak ısı ve elektrik üretiminde kullanılan KOYP ayrıca ulaştırma ve taşınabilir güç üretim sistemi uygulamalarında da kullanılabilir. KOYP nin çalışma prensibi oldukça basittir. Sürekli olarak yakıt ve hava kanalından sistem beslenir. Hava akımındaki oksijen molekülleri yükten dolayı katot-elektrolit ara yüzeyinde dolaşan elektronlarla reaksiyona girererek oksit iyonları oluşturur. Bu oksit iyonları elektrolitte taşınarak yakıt akımındaki hidrojen ve karbon monoksit molekülleri anot-elektrolit arayüzeyinde reaksiyona girer. Bu reaksiyonlar sonucu su buharı, karbondioksit ve elektronlar oluşur. Oluşan elektronların akımı bir elektrik akımına neden olur ve yük üzerinde iş meydana getirir [2].

KOYP yüksek sıcaklıklarda (500─1000°C) çalışmakta olup çalışma sıcaklığı kullanılan elektrolit malzemesine göre değişmektedir. Yüksek çalışma sıcaklığının bir sonucu olarak artan elektrokimyasal reaksiyon kinetiği, KOYP elektrik verimini daha da yükseltmekte ve bu durum KOYP'ni yakıt pilleri arasında en verimli yakıt pili haline getirmektedir. Ayrıca diğer yakıt pillerinde kullanılması zorunlu olan saf hidrojenin yanı sıra hidrokarbon yakıtlar da doğrudan veya bir reformlama işlemi sonrasında KOYP'nde yakıt olarak kullanılabilmektedir. KOYP nin diğer yakıt pillerine göre dezavantajlarıysa yüksek çalışma sıcaklığından dolayı yaşanan konstrüksiyon zorlukları, durabilite sorunu ve karbon depozisyon problemidir [2].

KOYP, çalışma sıcaklığına bağlı olarak 3 grupta incelenebilir [3]: a) Düşük sıcaklıkta çalışan KOYP (DS-KOYP) (500─650 $^{0}$C), b) Orta sıcaklıkta çalışan KOYP (OS-KOYP) (650─800 $^{0}$C), c) Yüksek sıcaklıkta çalışan KOYP (YS-KOYP) (800-1000 $^{0}$C). YS-KOYP nin DS-KOYP ve OS-KOYP ne göre avantajları: a) hücre komponentlerinin direncinin düşmesinden dolayı ohmik polarizasyonun azalması, b) elektrot kinetiğinin yükselmesinden dolayı reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesi c) Anot çıkışında sıcaklığın yüksek

olmasından dolayı alt çevrimlerle daha verimli olarak entegre edilebilmesidir. YS-KOYP nin DS-KOYP ve OS-KOYP ne göre bazı dezavantajları ise: a) daha uzun başlangıç ve kapanış süresi gerekmesi, b) yapısal bütünlüklerinin daha zayıf olması, c) korozyon oranının yükselmesi, d) malzeme maliyetlerinin artmasıdır [2, 3].

Bir devreden akımın geçiş sürecinde elektrot potansiyelinin veya pilin elektromotor kuvveti (EMK)'nin tersinir halden sapması ve bununla ilgili tüm olaylara polarizasyon denir. Polarizasyon, ohmik polarizasyon, konsantrasyon polarizasyonu, aktivasyon polarizasyonu olarak üç kısımda incelenebilir [1-6]. Polarizasyonların artması gerçekte elde edilen pil geriliminin azalması sonucunu doğurmaktadır. Polarizasyonu azaltmak için; pil çalışma sıcaklığını yükseltmek, daha etkili katalizör kullanmak, elektrodun pürüzlülüğünü artırmak (bu durum, temas alanının artmasına sebep olur ve değişim akım yoğunluğu artar), reaktant konsantrasyonunu artırmak, basıncı artırmak elektrolit iletkenliğini artırmak gibi iyileştirmeler yapılabilir [4,5].

Yapılan literatür araştırmasına göre çalışma sıcaklıklığının polarizasyonlar üzerine etkisini inceleyen bazı çalışmalar şunlardır: Yonekura vd. [7], NiO- ScSZ / ScSZ /LSM- ScSZ elektrot ve elektrolit malzeme içeren bir KOYP için anot ve katot değişim akım yoğunluğunluklarının sıcaklıkla (800–950 $^0$C) değişimini incelemişlerdir. Katot değişim akım yoğunluğu sıcaklık etkisiyle hızla artarken katoda beslenen $O_2$ konsantrasyonundaki azalmayla ufak bir düşüş göstermektedir. Anoda beslenen $H_2$ in nem oranının artması ise anot değişim akım yoğunluğunda artışa neden olduğundan anot performansı için nem kontrolü önem kazanmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttıkça anot değişim akım yoğunluğu da belirgin şekilde artmaktadır [7]. Chan vd. [8], Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ elektrot ve elektrolit malzeme içeren bir KOYP için anot ve katot değişim akım yoğunluklarının sıcaklıkla değişimini incelemişlerdir. Anot ohmik direnci sıcaklıkla artarken katot ve elektrolit ohmik dirençleri sıcaklıkla azalmaktadır. Ayrıca çalışmada 600–1000 $^0$C sıcaklık aralığı için anot ve katot değişim akım yoğunluklarının sıcaklıkla değişiminin artış eğiliminde olduğunu gösteren bir grafik verilirken sıcaklığa bağlı ampirik bir ifade sunulmamıştır [8]. Costamagna vd. [9], farklı 2 sıcaklık değeri için (786 ve 989 $^0$C) ohmik, konsantrasyon, anot/katot aktivasyon polarizasyon değerlerini vermektedir. Ohmik ve aktivasyon polarizasyonları sıcaklık artışıyla ciddi oranda azalırken, konsantrasyon polarizasyonu sıcaklıkla önemsiz bir oranda artmaktadır [9]. Meng Ni vd. [10], parametrik bir çalışmada, KOYP çalışma sıcaklığının ohmik, aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu üzerindeki etkisinden bahsetmektedir. Ohmik polarizasyon sıcaklığın artmasıyla birlikte ciddi oranda azalmaktadır, çünkü elektrolitin oksijen iyonunu iletimi sıcaklığa karşı oldukça duyarlıdır. Benzer şekilde aktivasyon polarizasyonu da sıcaklığın yükselmesi ile azalmaktadır. Bunun nedeni yüksek çalışma sıcaklığında elektrotların daha reaktif olmalarıdır. Konsantrasyon polarizasyonu ise ohmik ve aktivasyon polarizasyonlarının aksine sıcaklığın artması ile birlikte artış göstermektedir [10]. Meng Ni vd. [11],metan ile beslenen bir KOYP için yapmış oldukları çalışmada ohmik polarizasyonun, anot/katot konsantrasyon polarizasyonlarının ve anot katot aktivasyon polarizasyonlarının sıcaklıkla (800–900 $^0$C) değişimini incelemişlerdir. Ohmik, anot aktivasyon ve katot aktivasyon polarizasyonları sıcaklık artışıyla ciddi oranda azalmaktadır. Katot konsantrasyon polarizasyonu küçük bir miktar artarken, anot konsantrasyon polarizasyonu sıcaklıkla önemsiz bir oranda azalmakta olup $H_2$ ile beslenen KOYP ndeki davranışın tam tersidir [11].

Bu düşünceler ışığında, bu çalışmanın amacı, bir katıoksit yakıt pili hücresinde (Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ elektrot ve elektrolit malzeme) çalışma sıcaklığının ohmik, konsantrasyon ve aktivasyon polarizasyonların oransal değişimleri üzerindeki etkisini parametrik olarak araştırmaktır. Bu çerçevede yüksek sıcaklıklı KOYP için literatürle uyumlu olarak; çalışma basıncı 1 atm; çalışma sıcaklığı 800–1000 $^o$C; akım yoğunluğu 0–20000 A/m$^2$; anot ve katot kalınlığı 50 μm; elektrolit kalınlığı sırasıyla 30, 50, 100 ve 150 μm; elektrot porozite değeri %30, elektrot tortozite değeri 6, elektrot ortalama por yarıçapı 0.5 μm ve elektron sayısı 2 olarak alınmıştır. Parametrik inceleme sonucunda, bir KOYP hücresinde, pil çalışma sıcaklığını yükseltmek, daha etkili katalizör kullanmak, elektrodun pürüzlülüğünü artırmak, reaktant konsantrasyonunu artırmak, basıncı artırmak elektrolit iletkenliğini artırmak gibi iyileştirmelerin yapılabilesi için sadece polarizasyon değerlerinin hesaplanmasının yeterli olmadığı, polarizasyon türlerinin toplam polarizasyon içindeki etkisinin ve değişiminin ortaya konulması ve polarizasyon oranlarının ortaya koyduğu sıcaklık aralıklarının dikkate alınması gerektiği sonucuna varılmıştır. Çalışma sıcaklığının değişimine bağlı olarak hangi tür polarizasyonun verimi azalttığı belirlenmişse, o polarizasyona bağlı parametreler dikkate alınarak inovasyon yapılmalıdır.

## 2. ANALİZ

### 2.1 Kabuller ve Veriler

Analizlerde yapılan kabuller aşağıda verilmektedir:

- KOYP Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ elektrot ve elektrolit malzeme içermektedir [2,3,8,9,12,13].

- KOYP nin çalışma basıncı 1 atm dir [2,3,9,14,15,16].
- KOYP nde reaksiyone giren gazlar ideal gazdır [2,3, 8,17,18,19].
- KOYP yakıt kanalından %97 $H_2$ , %3 $H_2O$ karışımı ile beslenmektedir [7,9,10,13].
- KOYP hava kanalından %79 $N_2$ , %21 $O_2$ karışımı ile beslenmektedir [7,9,10,13].
- KOYP kararlı halde çalışmaktadır [2,3,19].
- KOYP ndeki basınç kayıpları ihmal edilmiştir[2,3,17,19].
- KOYP izoleli olup çevreye olan ısı transferi ihmal edilmiştir [2,3].
- KOYP'nde temas dirençleri ihmal edilmiştir [2,3].
- Katı yüzeyler ile gaz kanalı arasındaki radyasyon ile ısı transferi ihmal edilmiştir [2,3].

**2.2 Ohmik Polarizasyon**

Ohmik polarizasyon, yakıt pilinde gerçekleşen bütün ohmik kayıpların toplamını gösterir. Dış devreden elektronların akması ve elektrolitten iyonların transferi sırasında meydana gelen kayıplardır. KOYP'nde, hidrojen iyonlarının hareketine karşı membran ve elektrotların direnç göstermesi sonucu meydana gelir. Elektrotta meydana gelen elektronik empedanslar (öz dirençler), temas dirençleri, elektrolit boyunca göç eden iyonlara karşı elektrolitin direnci gibi kayıplar ohmik kayıplara örnek olarak verilebilir [4]. Elektrotlar ve elektrolitteki bu kayıplar ohm kanununa uymaktadır. Kural olarak; elektrolit direnci elektrotlar arasındaki dirençten yüksektir. Elektrolit azalması anot ve katot arasındaki ohmik potansiyeli düşürebilir. Bununla beraber anodik ve katodik reaktanların karışması hücre potansiyelini düşürücü etki yapar. Ohmik polarizasyonu gidermek için membranda iyonik iletkenliğin arttırılması (yüksek iletkenlikli malzeme kullanımı) ve elektrotlar arasındaki direnç tabakasının kalınlığının azaltılması gerekir [6]. Ohmik polarizasyon Ohm Kanununa göre (1) no'lu eşitlik kullanılarak hesaplanabilir [17].

$$V_{ohm} = J(\rho_a L_a + \rho_e L_e + \rho_c L_c) \quad (1)$$

Bu eşitlikte J, akım yoğunluğunu; $\rho_a$ anot ohmik direncini; $\rho_e$ elektrolit direncini; $\rho_c$ katot ohmik direncini, $L_a$ anot kalınlığını, $L_e$ elektrolit kalınlığını, $L_c$ katot kalınlığını göstermektedir.

Ohmik dirençler mutlak sıcaklığa bağlı olarak ampirik ifadelerle (eşitlikler 2,3 ve 4) aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [17].

$$\rho_a = \left[\left(\frac{95x10^6}{T}\right)\exp\left(-\frac{1150}{T}\right)\right]^{-1} \quad (2)$$

$$\rho_e = \left[(3.34x10^4)\exp\left(-\frac{10300}{T}\right)\right]^{-1} \quad (3)$$

$$\rho_c = \left[\left(\frac{42x10^6}{T}\right)\exp\left(-\frac{1200}{T}\right)\right]^{-1} \quad (4)$$

Burada T sıcaklığı ifade eder.

**2.3 Konsantrasyon Polarizasyonu**

Elektrotta, akımın geçtiği ve geçmediği durumlarda meydana gelen konsantrasyon degişikliği sonucu oluşan potansiyel farka konsantrasyon polarizasyonu denir. Konsantrasyon polarizasyonu kütle transferi etkilerinden kaynaklanan enerji kayıplarını gösterir. Pratikteki akım yoğunluklarında girdilerin elektrokimyasal tepkime bölgesine ve ürünlerin elektrokimyasal reaksiyon bölgesinden dışarıya transferlerindeki yavaşlıklar (dış kütle transferi sınırlaması), konsantrasyon polarizasyonunun başlıca nedeni olup bu etki saf hidrojen ve oksijen kullanılması, elektrolitin karıştırılması veya sıcaklığın arttırılması yoluyla iyonik difüzyon hızlandırılarak azaltılabilir [4,6]. Ayrıca konsantrasyon değişikliklerinden çözeltinin ısıtılması veya hızlı bir şekilde karıştırılması ile kurtulmak mümkündür [4,5]. Bir yakıt pilinde konsantrasyon polarizasyonu her iki elektrotta da birbirinden bağımsız olarak meydana gelir. Bu nedenle bütün pil için söz konusu konsantrasyon polarizasyonu her iki elektrotta meydana gelen polarizasyonun toplamı olarak ifade edilir [17].

$$V_{con} = V_{cona} + V_{conc} \quad (5)$$

Bu eşitlikte $V_{con}$, konsantrasyon polarizasyonunu; $V_{cona}$, anot konsantrasyon polarizasyonunu; $V_{conc}$ , ise katot konsantrasyon polarizasyonunu ifade etmektedir.

Literatürde konsantrasyon polarizasyonunun hesaplanması ile ilgili farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu değer limit akım yoğunluğuna bağlı olarak verilen bir logaritmik ifade [20] yada eksponansiyel bir ampirik bağıntı [14] ile hesaplanabileceği gibi, anot ve katottaki kütle transfer katsayılarının kullanılması ile yapılan

hesaplamalar ile de elde edilebilir [9,12,15,17] . Bu çalışmada, konsantrasyon polarizasyonlarının hesabı için öncelikle anot ve katottaki efektif kütle transfer katsayıları hesaplanmıştır. Anot ve katoda sağlanan gaz komponentleri dikkate alınarak Knud difüzyon katsayısı ve gazların ikili karışım difüzyon katsayısı eşitlikler 6 ve 7 kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmıştır [13].

$$D_{i,k} = \frac{\varepsilon}{\xi}\frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (6)$$

Bu eşitlikte $D_{i,k}$ , Knud difüzyon katsayısını; R üniversal gaz sabitini; $M_i$ ilgili komponentin molekül ağırlığını; $\varepsilon$ elektrot porozite değeri $\varepsilon$ elektrot porozite değerini, $\xi$ elektrot tortozite değerini, $r_p$ elektrot por yarıçapını; $M_i$ i komponentin molekül ağırlığını göstermektedir.

$$D_{i,l} = \frac{\varepsilon}{\xi}\frac{3.198 \times 10^{-8}\, T^{1.75}}{P_C \left[v_i^{1/3}+v_l^{1/3}\right]^2}\left(\frac{1000}{M_i}+\frac{1000}{M_l}\right)^{0.5} \quad (7)$$

Bu eşitlikte ise, $D_{i,l}$ , gazların ikili karışım difüzyon katsayısını; $v_i$ ve $v_l$ ise ikili gaz karışımını oluşturan komponentlerindifüzyon hacmini ($m^3$/mol); $M_i$ ve $M_l$ i ve l komponentin molekül ağırlıklarını; $P_C$ difüzyonla kütle transferinin gerçekleştiği basıncı (1 atm kabul edilmiştir) göstermektedir.

$D_{i,k}$ ve $D_{i,l}$ değerleri Bosenquet yaklaşımına göre birleştirilerek efektif kütle transfer katsayısı elde edilir.

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{i,k}} + \frac{1}{D_{i,l}} \quad (8)$$

Bu eşitlikte $D_{eff}$ efektif kütle transfer katsayısını göstermektedir.

Anot konsantrasyon polarizasyonu 9 nolu eşitlik kullanılarak hesaplanır [17].

$$V_{cona} = \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{y_{H_2}\cdot y_{H_2O}^r}{y_{H_2O}\cdot y_{H_2}^r}\right) \quad (9)$$

Bu eşitlikte F, Faraday sabitini; $y_{H_2}$ ve $y_{H_2O}$ anot besleme akımında hidrojenin ve suyun molar fraksiyonlarını; $y_{H_2}^r$ ve $y_{H_2O}^r$ ise anot reaksiyonu sonrası hidrojenin ve suyun molar fraksiyonlarını göstermektedir.

Anot reaksiyonu sonrası hidrojenin ve suyun molar fraksiyonları ise 10 ve 11 nolu eşitlikler kullanılarak hesaplanır [17].

$$y_{H_2}^r = y_{H_2} - \frac{RTL_a}{2FP_{KOYP}D_{a(eff)}}j \quad (10)$$

Bu eşitlikte $P_{KOYP}$ katıoksit yakıt pili çalışma basıncını göstermektedir.

$$y_{H_2O}^r = y_{H_2O} + \frac{RTL_a}{2FP_{KOYP}D_{a(eff)}}j \quad (11)$$

Katot konsantrasyon polarizasyonu ise 12 nolu eşitlik kullanılarak hesaplanır [17].

$$V_{conc} = \frac{RT}{4F}\ln\left(\frac{y_{O_2}}{y_{O_2}^r}\right) \quad (12)$$

Bu eşitlikte $y_{O_2}$, katot besleme akımında oksijenin molar fraksiyonunu; $y_{O_2}^r$ ise katot reaksiyonu sonrası oksijenin molar fraksiyonlarını göstermektedir.

13 nolu eşitlik kullanılarak katot reaksiyonu sonrası oksijenin molar fraksiyonu hesaplanır [17].

$$y_{O_2}^r = 1 + \left(y_{O_2} - 1\right)\exp\frac{RTL_c}{4FP_{KYOP}D_{c(eff)}P_c}j \quad (13)$$

**2.4 Aktivasyon Polarizasyonu**

Aktivasyon polarizasyonu elektrotta meydana gelen tepkimelerden kaynaklanan enerji kayıplarını gösterir. Elektrotların yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların yavaşlaması sonucunda ortaya çıkar [18]. Katalizör yüzeyinin yakıt ve havayı absorbsiyonu, anot reaksiyonunda ortaya çıkan elektronların anottan ayrılmaları, ürün maddelerin desorbe olması gibi durumlar aktivasyon kayıplarının nedenleridir [21]. Aktivasyon polarizasyonu her iki elektrotta da meydana gelmesine rağmen oksijenin indirgenme reaksiyonu hidrojenin oksidasyonundan daha fazla potansiyel gerektirdiği için katottaki aktivasyon polarizasyonu anottakinden fazladır [22]. Aktivasyon polarizasyonu düşük akım yoğunluğunda aniden yüksek akım yoğunluklarında ise yavaş yavaş artar [8]. Aktivasyon polarizasyonunu gidermek mümkün değildir [4]. Düşük ve orta sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde aktivasyon polarizasyonu çok önemli olmakla beraber yüksek basınç ve sıcaklıklarda önemini yitirir [6]. Tıpkı konsantrasyon polarizasyonunda olduğu gibi yakıt pilinin toplam aktivasyon polarizasyonu anot ve katottaki değerlerin toplamından oluşur (eşitlik 14). Bu değerlerin hesaplanabilmesi için öncelikle $J_{0a}$ , anot ve $J_{oc}$ katota ait değişim akım yoğunlukları (A/m$^2$) bulunmalıdır. Bu çalışmada, sıcaklığa bağlı olarak anot ve katoda ait değişim akım yoğunluklarını hesap etmek için, Chan vd. [8] tarafından önerilen grafikten elde edilen eşitlikler (15 ve 16) kullanılmıştır [8]. Anot ve katoda ait aktivasyon polarizasyonu (eşitlikler 17 ve 18) ile verilmektedir. Aktivasyon polarizasyonu hesaplanırken $n_e$, reaksiyon başına transfer edilen elektron sayısı 2 olarak alınır [2,9].

$$V_{act} = V_{acta} + V_{actc} \quad (14)$$

$$J_{oa} = 0.00682 \exp(0.01278\ T) \quad (15)$$

$$J_{oc} = 0.001781 \exp(0.01305\ T) \quad (16)$$

$$V_{acta} = \frac{2RT}{n_e F} \sinh^{-1}\left(\frac{j}{2j_{0a}}\right) \quad (17)$$

Bu eşitlikte $j_{0a}$, anota ait değişim akım yoğunluğunu göstermektedir.

$$V_{actc} = \frac{2RT}{n_e F} \sinh^{-1}\left(\frac{j}{2j_{0c}}\right) \quad (18)$$

Bu eşitlikte $j_{0c}$, katota ait değişim akım yoğunluğunu göstermektedir.

**3. BULGULAR VE TARTIŞMA**

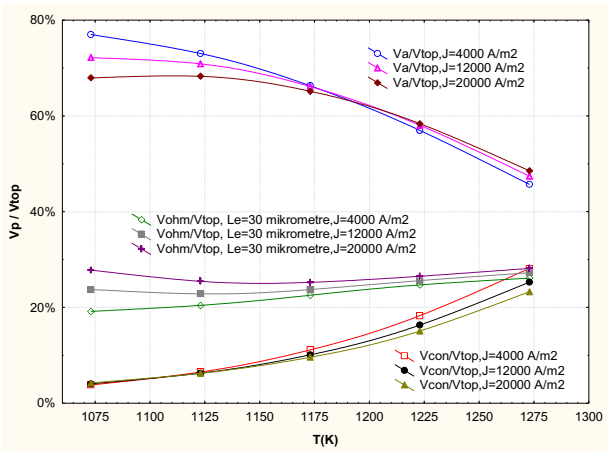
Bu çalışmada, Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ elektrot ve elektrolit malzeme içeren bir KOYP'nde sıcaklığın polarizasyonların oransal değişimleri üzerindeki etkisi parametrik olarak incelenmiştir. YSZ elektrolitle çalışan bir yüksek sıcaklık KOYP nin yeterli iyonik iletkenliğe erişebilmesi için çalışma sıcaklığı 800–1000$^0$C olmalıdır [13]. Bu nedenle, analizler 800–1000$^0$C sıcaklık ve 0–20000 A/m$^2$ akım yoğunluğu değerleri baz alınarak yapılmıştır. Literatürde tanımlanan ohmik, konsantrasyon ve aktivasyon polarizasyonları incelenerek bir analiz metodu oluşturulmuştur (Eşitlikler 1-18). Bu analiz metodu ve literatürden alınan deneysel veriler (Tablo 1) kullanılarak polarizasyonlar hesaplanmış ve grafik olarak (Şekiller 1-6) verilmiştir.

**Tablo 1** Polarizasyon hesaplarında kullanılan değerler.

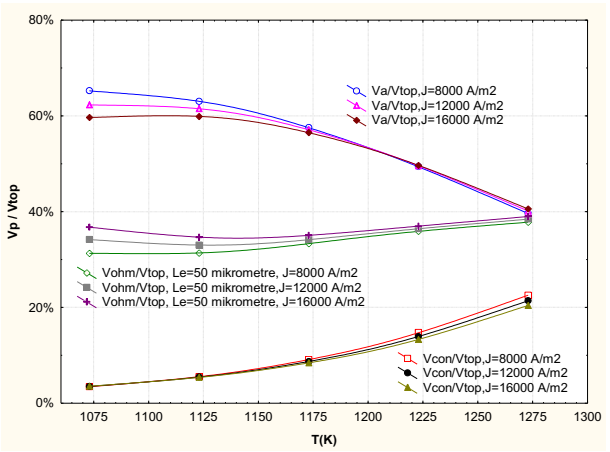
| Parametre | Değer | Referans |
|---|---|---|
| Sıcaklık (T) | 1073–1273 K | [23] |
| Basınç (P) | 1 atm | [2,9,14,15] |
| Akım yoğunluğu (J) | 0-20000 A/m$^2$ | |
| Faraday sayısı (F) | 96485 C/mol | [14] |
| Elektron sayısı ($n_e$) | 2 | [2,9] |
| Anot kalınlığı ($L_a$) | 50 µm | [2,14] |
| Elektrot kalınlığı ($L_e$) | 30, 50,100,150 µm | [2,14,15,17] |
| Katot kalınlığı ($L_c$) | 50 µm | [2,14] |
| Elektrot porozite değeri ($\varepsilon$ ) | 30% | [15] |
| Elektrot dolambaçlılık değeri ($\xi$) | 6 | [15] |
| Elektrot ortalama por yarıçapı ($r_p$) | 0.5 µm | [15] |
| Hidrojenin molar ağılığı ($M_{H2}$) | 2 g/mol | [13] |
| Suyun molar ağılığı ($M_{H2O}$) | 18 g/mol | [13] |

SÖZLÜ BİLDİRİLER

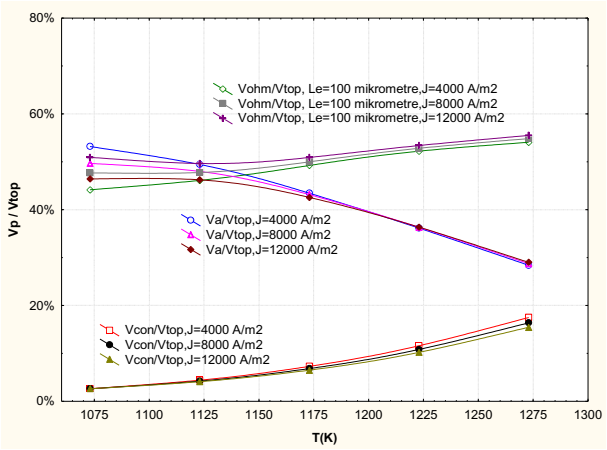
| | | |
|---|---|---|
| Oksijenin molar ağılığı ($M_{O2}$) | 32 g/mol | [13] |
| Azotun molar ağılığı ($M_{N2}$) | 28 g/mol | [13] |
| Hidrojenin difüzyon hacmi ($v_{H2}$) | 6.12x10$^{-6}$ m$^3$/mol | [13] |
| Suyun difüzyon hacmi ($v_{H2O}$) | 13.1x10$^{-6}$ m$^3$/mol | [13] |
| Oksijenin difüzyon hacmi ($v_{O2}$) | 16.3x10$^{-6}$ m$^3$/mol | [13] |
| Azotun difüzyon hacmi ($v_{N2}$) | 18.5x10$^{-6}$ m$^3$/mol | [13] |
| Hidrojenin molar fraksiyonu ($y_{H_2}$) | %97 | [7,9,13,15] |
| Suyun molar fraksiyonu ($y_{H_2O}$) | %3 | [7,9,13,15] |
| Oksijenin molar fraksiyonu ($y_{O_2}$) | %21 | [7,9,13,15] |



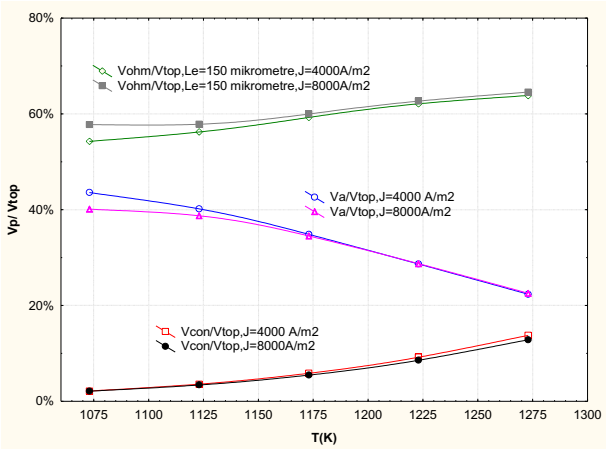

(a)



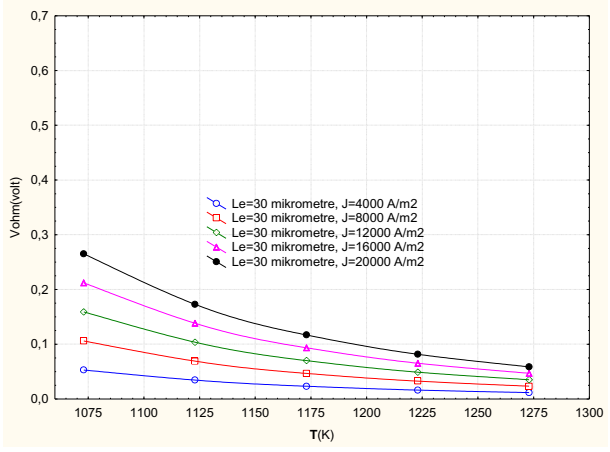

(b)



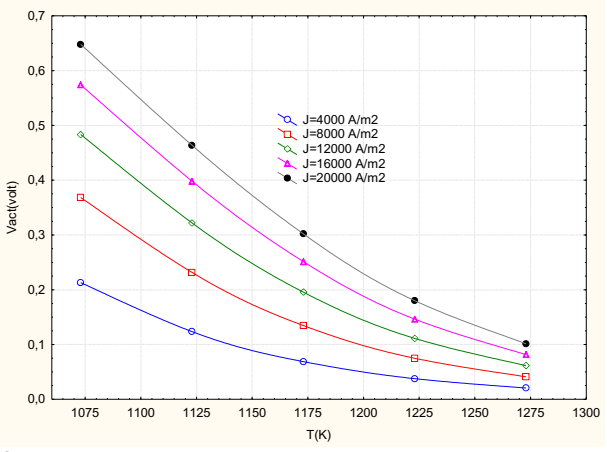

(c)



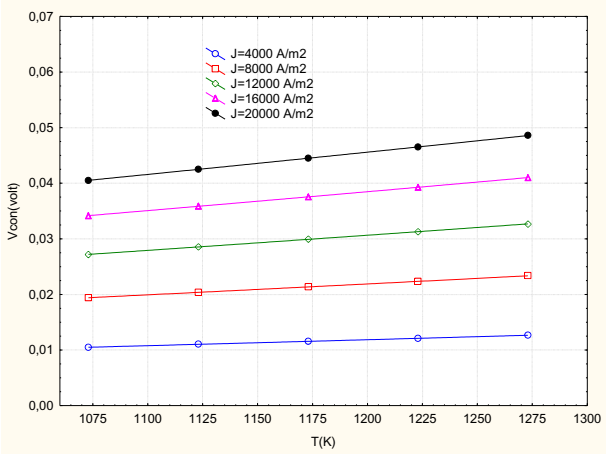

(d)




(e)




(f)

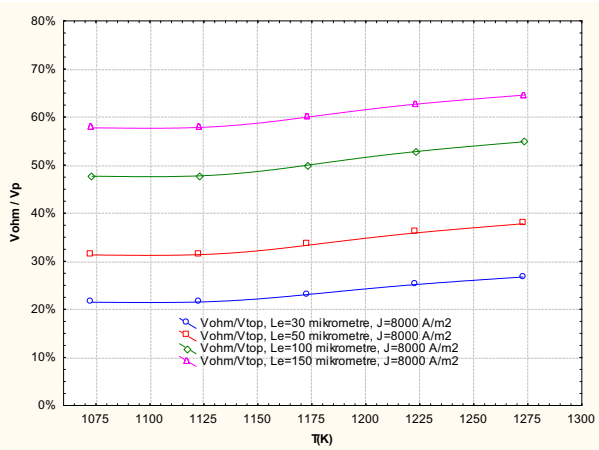



**(g)**

**Şekil 1** Değişken akım yoğunluğu ve elektrolit kalınlığında polarizasyonların sıcaklığa bağlı oransal değişimi **(a)** Le=30 µm **(b)** Le=50 µm **(c)** Le=100 µm **(d)** Le=150 µm; ve polarizasyonların oransal olmayan incelemesi **(e)** Vohm, Le=30 µm**,** J=4000-20000 A/m$^2$ , **(f)** Vact, J=4000-20000 A/m$^2$ , **(g)** Vcon**,** J=4000-20000 A/m$^2$ .

Değişken akım yoğunluğu ve elektrolit kalınlığında polarizasyonların sıcaklığa bağlı oransal değişimi Şekil 1 (a,b,c,d) de görülmektedir. Şekil 1a'da elektrolit kalınlığının 30 µm olduğu durum, Şekil 1b'de elektrolit kalınlığının 50 µm olduğu durum, Şekil 1c'de elektrolit kalınlığının 100 µm olduğu durum, Şekil 1d'de elektrolit kalınlığının 50 µm olduğu durum gösterilmiştir. Elektrolit kalınlığı arttıkça ohmik polarizasyonun toplam polarizyon içindeki payı artmaktadır. Bu artış sonucunda bu çalışmadaki kabullere göre dizayn edilmiş bir katıoksit yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum akım yoğunluğu değerleri elektrolit kalınlığıyla kısıtlı olup sırasıyla Le=30 µm için 20000 A/m$^2$, Le=50 µm için 16000 A/m$^2$, Le=100 µm için 12000 A/m$^2$ ve Le=150 µm için 8000 A/m$^2$ olarak bulunmuştur.

Literatürde genel olarak KOYP çalışma sıcaklığı arttıkça konsantrasyon polarizasyonun arttığı, buna karşın ohmik ve aktivasyon polarizasyon değerlerinin azaldığı bilinmektedir Şekil 1 (e,f,g). Ancak polarizasyonların toplam polarizasyon içindeki payı araştırılmamıştır. Şekil 1(a,b,c,d) incelendiğinde, elektrolit kalınlığı, akım yoğunluğu ve çalışma sıcaklığı değiştirildiğinde polarizasyonların oransal değişiminin nasıl olduğu görülmektedir. Özellikle düşük sıcaklık aralığı (800-900 $^oC$) ve elektrot kalınlığına bağlı olarak yüksek sayılabilecek akım yoğunluğu değerlerinde (Le=30 µm için 12000-20000, Le=50 µm için 12000-16000, Le=100 µm için 8000-12000 ve Le=150 µm için 8000 A/m$^2$) sıcaklık artışının polarizasyonların toplam içindeki payını beklenen yönde değiştirmediği hatta ters yönde etki ettiği görülmektedir.




**Şekil 2** Farklı sıcaklık ve elektrolit kalınlıklarında ohmik polarizasyonun sıcaklıkla değişimi.

Değişken akım yoğunluğu ve elektrolit kalınlıklarında polarizasyon oranlarının sıcaklıkla değişimi şekil 2 de görülmektedir. Akım yoğunluğu sabit alındığında (J=8000 A/m$^2$) çalışma sıcaklığı 1073-1273 K aralığında yükseldikçe ohmik polarizasyonun toplam polarizasyon içindeki payının %20-25 lerden %60-65 lere kadar arttığı görülmektedir.

**4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Yapılan parametrik analiz sonucunda;

- Polarizasyonların sıcaklığa bağlı oransal değişiminin profili, literatürde verilen sıcaklığa bağlı polarizasyon değişim profillerinden farklılık göstermektedir. Özellikle, yüksek sıcaklıklı (800-1000$^{o}$C) KOYP için düşük sıcaklık aralığı olarak kabul edilen sıcaklıklara (800-900 $^{o}$C) ve elektrot kalınlığına bağlı olarak; yüksek sayılabilecek akım yoğunluğu değerlerinde, polarizasyonların oransal değişiminin beklenenden (literatürde deneysel verilerden elde edilen sıcaklık polarizasyon değişimlerinde sunulduğu gibi) kısmen farklı bir profilde olduğu belirlenmiştir.
- Literatüre göre; KOYP çalışma sıcaklığı arttıkça ohmik polarizasyon değeri eksponansiyel profilde azalırken yapılan bu çalışmada, elektrolit kalınlığı arttıkça ohmik polarizasyonun toplam polarizasyon içindeki payının arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, 800-900 $^{o}$C aralığında akım yoğunluğuna bağlı olarak elektrolit kalınlığının 30 ve 50 μm olduğu durumlarda ohmik polarizasyonun oransal değişiminde kısmen bir azalma olduğu görülmüştür.
- Literatüre göre; KOYP çalışma sıcaklığı arttıkça aktivasyon polarizasyon değeri eksponansiyel profilde azalırken yapılan bu çalışmada, aktivasyon polarizasyonun toplam polarizasyon içindeki payının da azaldığı ancak bu azalmanın aynı karakterde olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, düşük sıcaklık aralığı (800-900 $^{o}$C) ve elektrot kalınlığına bağlı olarak yüksek sayılabilecek akım yoğunluğu değerlerinde neredeyse, aktivasyon polarizasyonun oransal değişim değerlerinde ciddi kabul edilebilecek bir değişime rastlanmadığı, hatta yaklaşık sabit kaldığı görülmüştür. Ayrıca, elektrolit kalınlığı 100 ve 150 μm olduğu durumlarda ohmik polarizasyonun aktivasyon polarizasyonuna göre daha yüksek bir değişim oranına sahip olduğu belirlenmiştir.
- Literatürde KOYP çalışma sıcaklığı arttıkça konsantrasyon polarizasyon değerlerinin çok düşük eğimle arttığı ve bu değerlerin 800-1000 $^{o}$C aralığında ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu ifade edilirken, yapılan bu çalışmada, konsantrasyon polarizasyonun toplam polarizasyon içindeki payının arttığı ve performans hesaplamalarında ve inovasyon çalışmalarında değerlendirilebilecek bir orana (yaklaşık %13) ulaştığı görülmüştür.

Bu sonuçlar ışığında;

Bir KOYP hücresinde meydana elen polarizasyonların etkisini tam olarak ortaya koyabilmek için polarizasyon türlerinin toplam polarizasyon içindeki etkisinin yani polarizasyonların oransal değişiminin araştırılması ve değerlendirilmesi gerekir. Bu durum, KOYP'de yapılacak iyileştirmeler bakımından gerekli çalışma sıcaklık aralığının belirlenmesine katkı sağlar. Dolayısıyla, çalışma sıcaklığının değişimine bağlı olarak hangi tür polarizasyonun verimi azalttığı belirlenmişse o polarizasyona bağlı parametreler dikkate alınarak inovasyon çalışmaları gerçekleştirilmelidir.

**KAYNAKLAR**

[1] Timurkutluk, B. "Development of redox tolerant solid oxide fuel cells" Ph.D. thesis, Nigde University of Turkey, the Graduate School of Natural And Applied Sciences, Department of Mechanical Engineering, 2013.

[2] Çolpan, C.Ö. "Thermal modeling of solid oxide fuel cell based biomass gasification systems" Ph.D. thesis, Carleton University of Canada, Ottawa-Carleton Institute for Mechanical and Aerospace Engineering, the Faculty of Graduate Studies and Research, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, 2009.

[3] Çolpan, C.Ö., Dinçer, İ., Hamdullahpur, F."Thermodynamic modeling of direct internal reforming solid oxide fuel cells operating with syngas" International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 787–795.

[4] Çelik, C. "Doğrudan sodyumborhidrürlü yakıt pilinde proses parametrelerinin verim üzerine etkisinin incelenmesi" Ph.D. thesis, Kocaeli University of Turkey, the Graduate School of Natural And Applied Sciences, Department of Mechanical Engineering, 2006.

[5] Çorbacıoğlu, B.D. "Yakıt pillerinde elektrot performansının matematiksel modellenmesi" Ph.D. thesis, Yıldız Teknik University of Turkey, the Graduate School of Natural And Applied Sciences, Department of Mechanical Engineering, 2001.

[6] Sarı, Z. "Alkali yakıt pilinde bileşen başarım ilişkisi" M.Sc. thesis, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü of Turkey, the Graduate School of Natural And Applied Sciences, Department of Mechanical Engineering, 2002.

[7] Yonekura, T., Tachikawa, Y., Yoshizumi, T., Shiratori, Y., Ito, K., Sasaki, K. "Exchange current density of solid oxide fuel cell electrodes" ECS Transactions, 2011, 35(1): 1007–1014.

[8] Chan, S.H., Khor, K.A., Xia, Z.T."Energy and exergy analysis of simple solid-oxide fuel-cell power systems" Journal of Power Sources, 2002, 103: 188–200.

[9] Costamagna, P., Selimovic, A., Borghi, M.D., Agnew, G."Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC) " Chemical Engineering Journal, 2004, 102: 61–69.

[10] Meng N., Leung, M.K.H. , Leung, D.J.C. "Parametric study of solid oxide fuel cell performance" Energy Conversion and Management, 2007, 48: 1525–1535.

[11] Meng N., Leung, D.J.C., Leung, M.K.H. "Electrochemical modeling and parametric study of methane fed solid oxide fuel cells" Energy Conversion and Management, 2009, 50: 268–278.

[12] Chan, S.H., Khor, K.A., Xia, Z.T."A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness" Journal of Power Sources, 2001, 93: 130–140.

[13] Zheng, K., Li, L., Ni, M. "Investigation of the electrochemical active thickness of solid oxide fuel cell anode" International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 12904–12912.

[14] Verma, J.K., Verma, A., Ghoshal, A.K."Performance analysis of solid oxide fuel cell using reformed fuel" International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 9511–9518.

[15] Ishak, F., Dincer, I., Zamfirescu, C. "Energy and exergy analyses of direct ammonia solid oxide fuel cell integrated with gas turbine power cycle " Journal of Power Sources, 2012, 212: 73–85.

[16] Mirahmadi, A., Valefi, K. "Study of thermal effects on the performance of micro-tubular solid-oxide fuel cells" Ionics, 2011, 17: 767–783.

[17] Tanim, T., Bayless, D.J., Trembley, J. P. "Modeling a 5 kWe planar solid oxide fuel cell based system operating on JP-8 fuel and a comparison with tubular cell based system for auxiliary and mobile power applications" Journal of Power Sources, 2014, 245: 986–997.

[18] Larminie, J.E. and Dicks, A. "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley and Sons, West Sussex: 2003.

[19] Hussain, M.M, Li, X., Dincer, I. "Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells" Journal of Power Sources, 2006, 161: 1012–1022.

[20] Trendewicz, A.A. and Braun, R.J. "Techno-economic analysis of solid oxide fuel cell-based combined heat and power systems for biogas utilization at wastewater treatment facilities" Journal of Power Sources, 2013, 233: 980–393.

[21] Paulus, U. A "Electrocatalysis for polymer electrolyte fuel cells: metal alloys and model systems" Ph.D. thesis, Swiss Federal Institute of Technology of Germany, 2002.

[22] Barbir, F. "PEM fuel cells theory and practice", Elsevier Academic Press, Amsterdam: 2005.

[23] Patakangas, J., Ma, Y., Jing, Y., Lund, P. "Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC)" Journal of Power Sources, 2014, 263: 315–331.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# LİGNOSELÜLOZİK HAMMADDENİN BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ASİT HİDROLİZİ ÖN İŞLEMİNİN OPTİMİZASYONU

*Serpil Özmıhçı[1*], Serkan Paçalı*
[1]Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampüsü, Buca, İzmir
[*]serpil.ozmihci@deu.edu.tr

**ÖZET**: Enerji ihtiyacının artması, dünya üzerinde enerji kullanımının kontrol altına alınması; bunlar ile ilgili teknoloji gelişimine ve özellikle yenilenebilir kaynaklardan enerji ihtiyacının karşılanması ve sera gazı etkilerinin azaltılması için çalışmaların ivmelenmesine neden olmuştur. Özellikle enerji tüketiminin az olduğu teknolojilerin gelişimi ve taşımacılıkta yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin kullanımı fosil yakıta bağımlılığı azaltan en önemli etkenlerdendir. (Buriana v.d., 2013) Lignoselülozik maddeler dünya üzerinde büyük miktarlarda üretiliyor olup hidrojen gazı üretimi için ekonomik ve çevre dostu bir hammaddedir. Lignoselülozik hammaddeler değerlendirilebilir atıklardan tercih edilerek hem atık azaltımı hem de atıklardan yararlı ürün oluşumu sağlanabilir. Lignoselülozik atıklardan çeltik kavuzu; ön arıtmaya tabi tutularak elde edilecek şeker şurubu ile yüksek miktarlarda hidrojen gazı elde edilebilir. Lignoselülozik mataryallerin ön arıtımda fizikokimyasal ya da kimyasal yöntemler kullanılabilir. Kimyasal yöntemler arasında asit ya da alkali ile ön arıtma, ıslak oksidasyon, ozon ile hidroliz, ve organoslov tanımlanabilir (Buriana v.d., 2013). Çeltik kavuzu %36-40 selüloz ve %12-19 hemiselüloz içeriği ile biyohidrojen üretimi için kullanılabilir lignoselülozik hammaddelerden biridir. (Dagnino v.d.,2012). Bu çalışmada sabit 5 g $L^{-1}$ çeltik kavuzu asit hidrolizine tabi tutularak en yüksek şeker derişimi elde edilmeye çalışılmış ve biyohidrojen üretimi hedeflenmiştir. Bu amaçla asit konsantrasyonunun (1-6 M), sıcaklığın (40-121$^{o}$C) ve dane boyutunun (>1mm, ≈ 0.5 mm, <74µm) asit hidroliz performansı üzerine olan etkileri incelenmiştir. Dane boyutunun 1mm'nin üzerinde olduğu durumda sıcaklık artışıyla toplam şeker derişimi artmış ve en yüksek toplam şeker miktarı 80$^{o}$C'de 2.04 M asit çözeltisi ve 2 saatlik işlem süresi ile elde edilmiştir. Öğütülmüş çeltik kavuzu (<74 µm) kullanıldığında ise 121$^{o}$C de 15 dakika boyunca ve 1.02 M asit çözeltisi ile elde edilmiştir. Substrat yüzey alanının artmasının hidrolize olumlu bir etkisinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle artan asit konsantrasyonlarıyla öğütülmüş çeltik kavuzundan elde edilen şeker miktarları artmıştır. Ancak kimyasal gereksinimin en aza indirilmesi ve gerekli şeker şurubu elde edilirken fermentasyon esnasında inhibisyona neden olan furfural, HMF gibi istenmeyen yan ürünlerinin oluşumunun engellenmesi için asit miktarının seçimi önemlidir. Deneyler sonucunda elde edilen en iyi şeker konsantrasyonu karışık anaerobik çamur ile karanlık fermentasyona tabii tutulmuş ve biyohidrojen gazı üretimi izlenmiştir. Fermentasyon süresinin sonunda şekerin hemen hemen tamamının tükendiği gözlenmiş ve 13 ml gün$^{-1}$ biyohidrojen gazı üretim hızı, 6.7 ml $H_2$ $g^{-1}$ TS biyohidrojen gazı üretim verimi, elde edilmiştir. Çalışma sonucunda fermantasyonu etkileyen furfural ve HMF gibi hidroliz ürünlerinin ön işlem sonrasında giderilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Asit hidrolizi, Çeltik kavuzu, Biyohidrojen üretimi

## ÇEŞİTLİ ORGANİK ATIKLARDAN ELEKTROHİDROLİZ YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN KIYASLANMASI

*Ebru Çokay, Fikret Kargı**
Çevre Mühendisliği Bölümü, Dokuz Eylül Universitesi, Buca,İzmir, Turkiye
fikret.kargi@deu.edu.tr

**ÖZET:** Sudan elektrohidroliz ile hidrojen üretimi mümkün olmasına rağmen yeni bir teknoloji olan atıklardan elektrohidroliz yöntemi ile hidrojen üretimi yenilikçi bir yaklaşım olup oldukça etkilidir. Anaerobik koşullarda DC akım kaynağından elde edilen elektriğin elektrodlar sayesinde atıksuya veya sisteme verilmesi durumunda çok kısa zamanlarda %100'e yakın hidrojen gazı üretimleri mümkün olabilmektedir. Bu nedenle çeşitli organik atıklarda elektrohidroliz yöntemi ile hidrojen üretimi çalışmaları yürütülmüştür. Atıklardan elektrohidroliz yöntemi ile hidrojen üretimi için anaerobik arıtma tesisi çıkışından alınan arıtma çamuru, zeytinyağı üretimi sonucu ortaya çıkan atıksu olan karasu ve çöp deponi alanlarında oluşan sızıntı suyu seçilmiştir. Seçilen organik atıklar içeren çamur ve atıksulara düşük voltajlarda doğru akım verilerek hidrojen gazı üretimi ve atıktan KOİ giderimi araştırılmıştır. Bildiri kapsamında, organik atıklarla gerçekleştirilen elektrohidroliz yöntemi ile hidrojen üretimi çalışmalarının birbirleri ile karsılaştırılması yapılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır.

Kesikli olarak işletilen deneylerde, tüm organik atıkların elektrohidrolizi çalışmalarında; elektrod olarak alüminyum çubuklar kullanılmış ve uygulanan DC voltaj 0.5-5 V arası değiştirilmiştir. Elektrodlar arası elektron geçisi sırasında atıklardaki organik maddeler parçalanıp proton kaynağını oluşturarak ve hidrojen üretimini gerçekleşmektedir. Yürütülen deneylerde her bir organik atık için en iyi hidrojen gazı üretimi (%), kümülatif hidrojen gazı üretimi (ml), günlük hidrojen gazı üretimi (ml/gün), elektrik enerjisinin hidrojen gazı enerjisine dönüşüm verimleri (%) ve KOİ giderme verimleri bu çalışma kapsamında karşılaştırılmıştır.

Yapılan değerlendirmeler sonucunda; en iyi hidrojen üretimi koşullarının sızıntı suyuna 4V DC akımının uygulanmasıyla; hidrojen gazı üretimi (99%), kümülatif hidrojen gazı üretimi (5000 mL), günlük hidrojen gazı üretimi (1277 mL gün$^{-1}$), hidrojen üretimi (2400 mL $H_2$ g$^{-1}$ KOİ) olarak elde edilmiştir. Ayrıca değerlendirmeler sonucu organik atıklara elektro-hidroliz yönteminin uygulanması ile hızlı ve saf olarak hidrojen gazının üretimi mümkün olduğu saptanmıştır. Hidrojen gazı üretimiyle beraber organik atığın parçalanması ve hidrojen gazı oluşumuna katkı verirken giderildiği ve KOİ'nin azaldığı gözlenmiştir. Elektrohidroliz yöntemi ile hidrojen üretiminin diğer karanlık ve ışıklı fermantasyon yöntemleri ile kıyasladığımızda; organik atıkların içinde mevcut olan uçucu yağ asitlerin elektrohidroliz yöntemi ile parçalanabilmesiyle hidrojen gazı üretiminin arttığı gözlenmiştir. Organik atıklardan elektrohidroliz yöntemi ile hidrojen üretim kapasitesinin yüksek olması nedeniyle seçilen hidrojen üretimi yönteminin etkinliği ortaya çıkmış olup, ileride yapılacak olan hidrojen üretimi çalışmaları için elektrohidroliz yönteminin kullanımına ve organik atıkların ham madde olarak seçilmesine yön vermiş olacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrohidroliz, Organik atık, Hidrojen üretimi

SÖZLÜ BİLDİRİLER

## ATIK KAĞITLARDAN BİYOHİDROJEN GAZI ÜRETİMİ

*Serkan Eker[1,*], Meltem Sarp*
[1]Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir
*serkan.eker@deu.edu.tr

**ÖZET:** Hidrojen gazı üretim süreçlerinde biyolojik hidrojen gazı üretimi alternatif bir teknoloji olarak düşünülmektedir. Ancak düşük hidrojen hızı ve verimi, biyohidrojen gazı üretiminin ticari boyuta ulaşmasındaki önemli engellerdir. Bu nedenle biyolojik hidrojen üretim proseslerinde, ucuz ve sürdürülebilir karbon kaynağı olarak yeni yaklaşımlarla birlikte yüksek üretim hız ve verimin sağlanması gerekmektedir [1-4]. ikinci nesil ham madde olan lignoselülozik biyokütleden fermantasyon yoluyla biyoyakıt gibi yüksek değerli ürünler üretmek mümkündür. Lignoselülozik biyokütle olarak kağıt, karton, ahşap, tarımsal atık ve diğer lifli bitki malzemeleri biyoyakıt üretimi için yeryüzünde en bol miktarda bulunan ham maddelerdir. Lignoselülozik biyokütle fiziksel-kimyasal ön işlemler ile monosakkaritlere dönüştürülebilir ve bu ön işlemlerden biri olan asit hidrolizi etkili bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Atık kağıtlar yüksek selüloz (% 85-99) ve hemiselüloz içeriğine sahip olmasından dolayı alternatif bir hammadde olarak tanımlanmakta ve biyoetanol üretimi dışında karanlık fermantasyon sürecinde biyohidrojen gazı üretimi için de uygun bir substrat kaynağıdır [5-10]. Atık kağıtlardan ön işlem sonrasında elde edilen şeker kullanılarak karanlık fermantasyon sürecinde biyohidrojen gazı üretimi için bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Ön işlem basamağı olarak asit hidrolizinde en yüksek toplam şeker konsantrasyonunun elde edildiği şartların ($H_2SO_4$ pH=2,2, 121$^o$C'de 90 dk) belirlenmesi sonrasında 100 g atık kağıttan 30 mg/mL fermente edilebilir şeker çözeltisi elde edilmiştir. Karanlık fermantasyon sürecinde toplam şeker konsantrasyonunun biyohidrojen gazı üretimi üzerine etkisini belirleyebilmek için başlangıç toplam şeker konsantrasyonları 5-45 g/L olacak şekilde bir seri deney yürütülmüştür. En yüksek kümülatif biyohidrojen gazı üretimi 20 g/L toplam şeker konsantrasyonunda 125,89 ml $H_2$ (136 saat) olarak elde edilmiştir. Artan toplam şeker konsantrasyonlarında substrat ve ürün inhibisyonları oluşmaktadır. Başlangıç toplam şeker konsantrasyonuna bağlı olarak ön işlem sonucu çözelti içinde artan furan türevlerinin (furfural ve HMF) mikroorganizmalar üzerine inhibisyon etkisi sonucunda kümülatif biyohidrojen gazı üretimi düşmektedir. En düşük şeker konsantrasyonunda (5 g/L), 64 saatlik deney süreci sonunda toplam şekerin tamamı mikroorganizmalar tarafından kullanılmıştır. Bunun sonucunda 72,43 ml kümülatif biyohidrojen gazı elde edilmiştir. En yüksek şeker konsantrasyonunda kümülatif biyohidrojen gazı oluşumu 136 saatlik fermantasyon sonunda 75,76 ml'dir.

Kesikli deneylerde elde edilen sonuçlar Gompertz eşitliğine uygulanarak Statistica yazılımı ile denklem sabitleri hesaplanmıştır. Bunun sonucunda başlangıç şeker konsantrasyonuna bağlı olarak değişen Gompertz eşitliği sabitleri tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Farklı başlangıç substrat konsantrasyonlarında Gompertz eşitliği sabitleri

| Toplam Şeker (g/L) | P(mL) | $R_m$(mL/sa) | λ (sa) | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 72.43 | 9.68 | 36.73 | 0.98 |
| 10 | 81.41 | 9.85 | 61.31 | 0.98 |
| 20 | 128.99 | 2.80 | 80.37 | 0.99 |
| 35 | 103.95 | 2.06 | 120.34 | 0.98 |
| 45 | 95.73 | 0.44 | 67.96 | 0.81 |

En yüksek kümülatif biyohidrojen gazı 20 g/L başlangıç şeker konsantrasyonunda elde edilmiştir. Ancak en yüksek biyohidrojen üretim hızı ($R_m$), 10 g/L başlangıç şeker konsantrasyonunda 9,85 ml/sa olarak hesaplanmıştır. En düşük lag fazı (λ), 36,73 saat olarak başlangıç toplam şeker konsantrasyonunun 5 g/L olduğu durumda elde edilmiştir. Atık kağıtların asit hidrolizi sonucu oluşan ve özellikle furan türevleri vb. yan ürünler, mikroorganizmaların fermantasyon sürecinde inhibe olmasına neden olmaktadır. İnhibitörlerin varlığının bir sonucu olarak lag fazı artmaktadır. En düşük lag fazı düşük biyokütle / substrat oranında elde edilmiştir. Maksimum biyohidrojen verimi 5 g/L toplam şeker konsantrasyonunda 139,58 ml/g toplam şeker olarak bulunmuştur. Hidrojen verimi artan şeker konsantrasyonuna bağlı olarak artan uçucu organik asitler ve furan türevleri nedeniyle azalmaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Lignoselülozik biyokütle, Karanlık fermantasyon, Biyohidrojen

**KAYNAKLAR**

[1] I.K. Kapdan, F. Kargi "Bio-hydrogen production from waste materials" Enzyme Microb Tech., 2006;38, pp.569-82.

[2] H. Argu, F. Kargi, I.K. Kapdan, R. Oztekin "Batch dark fermentation of powdered wheat starch to hydrogen gas: Effects of the initial substrate and biomass concentrations" Int J Hydrogen Energ., 2008,33, pp.6109-15.

[3] H. Argun, F. Kargi, I.K. Kapdan "Effects of the substrate and cell concentration on bio-hydrogen production from ground wheat by combined dark and photo-fermentation" Int J Hydrogen Energ., 2009, 34, pp. 6181-8.

[4] A. Demirbas "Bioethanol from cellulosic materials: A renewable motor fuel from biomass" Energ Source, 2005, 27, pp.327-37.

[5] M. Guerfali, A. Saidi, A. Gargouri, H. Belghith "Enhanced Enzymatic Hydrolysis of Waste Paper for Ethanol Production Using Separate Saccharification and Fermentation" Appl Biochem Biotech. 2015, 175, pp.25-42.

[6] M.E. Nissila, C.H. Lay, J.A. Puhakka. Dark fermentative hydrogen production from lignocellulosic hydrolyzates - A review. Biomass Bioenerg, 2014, 67, pp.145-59.

[7] G.D. Saratale, S.D. Chen, Y.C. Lo, R.G. Saratale, J.S. Chang "Outlook of biohydrogen production from lignocellulosic feedstock using dark fermentation - a review" J Sci Ind Res India., 2008,67, pp.962-79.

[8] M. Quemeneur, J. Hamelin, A. Barakat, J.P. Steyer, H. Carrere, E. Trably "Inhibition of fermentative hydrogen production by lignocellulose-derived compounds in mixed cultures" Int J Hydrogen Energ,, 2012, 37, pp.3150-9.

[9] S.S.Veeravalli, S.R. Chaganti, J.A. Lalman, D.D. Heath. "Effect of furans and linoleic acid on hydrogen production" Int J Hydrogen Energ., 2013, 38, pp.12283-93.

[10] A.K. Dubey, P.K. Gupta, N. Garg, S. Naithani "Bioethanol production from waste paper acid pretreated hydrolyzate with xylose fermenting Pichia stipitis" Carbohyd Polym., 2012, 88, pp.825-9.

# KÜÇÜK HİDROELEKTRİK SANTRALLERDEN HİDROJEN ÜRETİMİ

*Zehra Yumurtacı, Nader Javani*
Yıldız Teknik Üniversitesi,Makine Fakültesi,Makine Mühendisliği Bölümü
zyumur@yildiz.edu.tr, njavani@yildiz.edu.tr

**ÖZET:** Küçük hidroelektrik santrallerden(KHES) hidrojen üretiminin bilimsel ve teknik olarak uygun olduğu bilinmektedir. Küçük hidroelektrik santrallardan üretilen elektrik enerjisinin ilk yatırım ve birim elektrik enerji maliyeti yüksektir. Bu nedenle KHES'lerden üretilen elektrik enerjisinden nehir suyunu elektroliz ederek hidrojen üretimi planlanmıştır. Bu çalışmada, bir simülasyon modeli ile hidrolik güç-hidrojen üretim sistemlerine ilişkin ekonomik fizibilite gerçekleştirilmiştir. Örnek olarak da; Türkiye'de 13 KHES kurulum verileri kullanılmıştır. Bu santrallerden üretilen elektrik enerjisi ile hidrojen üretimi maliyeti hesaplanmıştır.Hidrojen maliyeti değişim aralığı da yaklaşık olarak (3.9-16.5) $/GJ, veya (0.55-2.32) $/kg değerleri ile değişmektedir. KHES'lerin yük faktörü 0,95 olduğunda hidrojen maliyetinin (0.2-0.95)$/kWh arasında değişmektedir. Bu değerler KHES'lerden hidrojen üretiminin diğer enerji kaynakları ile rekabet edebileceğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimler**: Hidrojen, Elektroliz, Küçük hidroelektrik santraller.

## 1.GİRİŞ

Hidroenerji, suyun belirli bir yükseklikten aşağı düşürülerek bu potansiyel enerjinin önce bir türbin vasıtası ile mekanik enerjiye dönüştürülmesine ve ardından mekanik enerjinin jeneratörler vasıtası ile elektrik enerjisine çevrilmesi esasına dayanır. Üretilen enerji miktarı iki değişkene doğrudan bağlıdır. Bunlardan ilki "düşü" olarak adlandırılan suyun aldığı yol, düşey mesafedir. İkincisi ise suyun akış miktarıdır, yani debidir. Genel olarak tercih edilen sistem yüksek düşü ile enerji üretilmesinin sağlanmasıdır.

Hidroelektrik santrallerini kurulu güçlerine göre 4 grupta sınıflandırabilmek mümkündür;

Büyük Ölçekli Hidroelektrik Santralleri, Bu sistemlerinin kurulu gücü 10 MW'ın üzerindedir. 10 MW güç, her biri 50W olan 200.000 ampulün enerjisine denktir. Örnek olarak bir konut için gereken elektriksel güç 5 kW olarak kabul edilirse 2.000 evin gereksinim duyduğu elektrik ihtiyacı karşılanabilir. Bir evde ortalama 5 kişinin yaşadığı kabul edilirse, söz konusu güç 10.000 nüfuslu bir kasabanın elektrik ihtiyacını karşılayacaktır. Büyük ölçekli hidroelektrik santralleri kömür ve doğalgaza dayalı termik santraller gibi konvansiyonel güç santralleri sınıfında değerlendirilir. Üretilen elektrik enerjisi diğer santrallerden üretilen elektrik enerjisiyle birlikte ulusal enerji şebekesine verilebilmektedir.

Orta Ölçekli Hidroelektrik Santralleri**,** Bu santrallerinin gücü 1 MW - 10 MW arasındadır. Orta ölçekli santrallerden elde edilen enerji hem nakil hatları ile ulusal enerji şebekesine bağlanabilmekte hem de yerel olarak bir yerleşim bölgesinin veya büyük bir işletmenin enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılabilmektedir. En düşük kapasite ile değerlendirildiğinde 1 MW'lık bir güç 1000 nüfuslu 200 evin enerji ihtiyacını karşılayacaktır. Orta ölçekli santraller, ülkemizde yer alan hidroelektrik santrallerin çoğunluğunu oluşturmaktadır.

Küçük Ölçekli Hidroelektrik Santralleri**,** Bu santrallerinin güçleri 0,1 MW ile 1 MW arasındadır. Bu santrallerin ulusal enerji şebekesine katkıları düşüktür. Ağırlıklı olarak balık çiftlikleri ve benzer şekilde akarsu kenarlarındaki küçük yerleşim bölgelerinin elektrik ihtiyacını karşılamak üzere kurulmaktadırlar. 0,1 MW'lık bir güçle toplam 100 nüfuslu 20 evin enerji ihtiyacı karşılanabilmektedir.

Mikro Ölçekli Hidroelektrik Santralleri**,** Mikro ölçekli santraller küçük ölçekte (maksimum 0,1 MW ) olup ulusal enerji hattına elektrik enerjisi sağlamazlar. Bu santraller genellikle ana yerleşim bölgelerinden uzak, ulusal enerji şebekesinin ulaşmadığı bölgelerde kullanılmaktadır. Güçleri, ufak bir yerleşim biriminin, üretim tesisinin temel ihtiyaçlarını karşılayacak kapasitededir. Mikro ölçekli hidroelektrik sistemler, zorlu kış aylarında enerji nakil hatlarına gelen zararlardan etkilenmemesi, düşük debiye sahip akarsulardan faydalana bilinmesi ve dönem sonunda demonte edilebilmesi nedeniyle yalnızca yaz aylarında enerjiye ihtiyaç duyulan, merkezi sistem kurulumunun maliyetli ve zor olduğu yüksek yayla ve mezraların enerji ihtiyaçlarını karşılamak için oldukça uygundur[1].

KHES'lerin Yüksek güçlü hidroelektrik Santrallara göre, kuruluş maliyetleri yüksek olan ve birim elektrik enerji maliyetleri daha yüksektir. Eğer santral ve tüketim merkezleri arasındaki mesafe de iletim hatları kullanılmaktadır. Santral binası ve tüketim merkezi arasındaki mesafe 100 km.'nin üzerinde olduğu zaman KHES'in ekonomikliği kötü yönde etkilenmektedir, ekonomikliği yok olmaktadır. Bu sebeple tüketim merkezlerinden uzakta hidrolik potansiyel bulunuyorsa buraya KHES kurup üretilecek elektrik enerjisi ile nehir suyunu elektroliz ederek hidrojen üretmek mümkündür. Bu çalışma da bunun ekonomik olarak nasıl değiştiği sonucu ortaya çıkarılmıştır.

## 2.SİSTEM ve SİMÜLASYON MODELİ

Sistemde, ana çalışan elemanlar hidroelektrik santral ve elektroliz sistemidir.Küçük hidroelektrik santral kurulu gücü 20 MW'dan küçükse genellikle bölgesel olarak elektrik ihtiyacını karşılar ve enterkonnekte şebekeye bağlı olarak elektrik ihtiyaçlarını temel ve pik yük saatlerinde karşılamak için çalışmaktadırlar

Sistem aşağıdaki modellerden oluşmaktadır[2];

• hidroelektrik santrallardan üretilebilecek birim elektrik enerji maliyetinin hesaplanması

• hidrojen üretimi ve elektroliz sistem maliyetinin hesaplanması

• üretim maliyeti ve ekonomikliği belirleme

Bu modeller aşağıdaki bölümlerde gözden geçirilmiştir.

### 2.1.Hidroelektrik Güç Modeli Maliyet Hesabı

Hidrolik güç sistemi büyüklüğü ve yıllık yük faktörü konumu yıllık elektrik enerjisi üretimi hesaplamak için kullanılmıştır. Belirli bir güçteki hidroelektrik santral için, maliyet hesaplama, standart maliyetleme teknikleri kullanılarak "Bir Değere Getirilmiş Maliyet Yöntemi" kullanılmıştır[3].

Maliyetlerin belirlenmesinde yapılan kabuller aşağıdadır;

- KHES ömrü 25 yıl ve elektroliz sistemi için 20 yıl alınmıştır.
- Finans kuruluşlarından gerekli sermayeyi borç alarak% 100 finanse edilmektedir;
- Doların yıllık değişimi %5 alınmıştır.
- İşletme ve bakım maliyetleri KHES için yatırım maliyetinin % 2 si, elektroliz sisteminin yatırım maliyetinin %5'i olarak kabul edilmiştir.

### 2.2.Elektroliz Maliyeti

Hidrolik güç ve elektroliz sistemlerinin birlikte çalışmasındaki, elektroliz maliyeti ile ilgili kesin bir fiyat elde edilmesi mümkün olamadığından tahmini sonuçlar kullanılmaktadır. Bunun için tahmin edilen Leroy ve Stuart'ın sunduğu endüstriyel elektroliz maliyeti Ek-1, Denklem 1'de sunulmaktadır. Yapılan kabuller ve seçilen elektroliz ünitesindeki kabuller de Ek-2 de sunulmaktadır[4,5,6,7].

## 3.ÖRNEK ÇALIŞMA

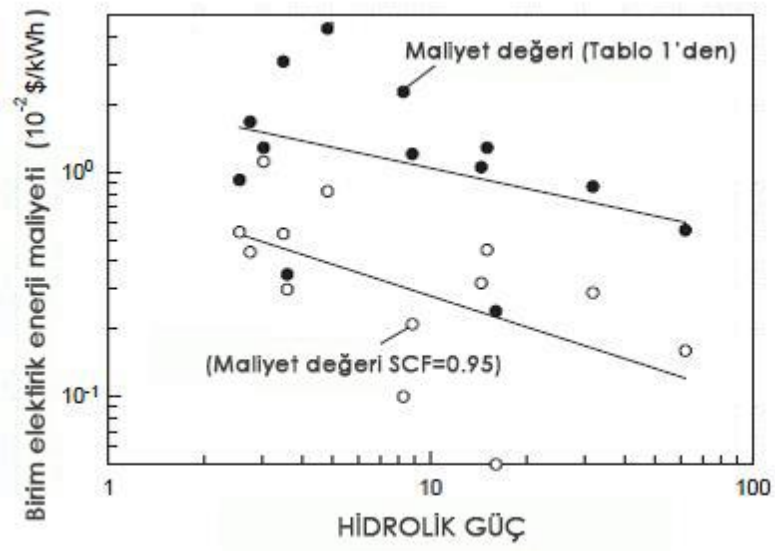
Hidroelektrik santrallarda maliyet değerleri santralın yük faktörlerine göre değişimler gösterir. Temel yükte çalışan hidroelektrik santrallerde yük faktörü yüksektir ve birim elektrik enerji maliyeti daha düşüktür. Yük faktörü azaldıkça birim elektrik enerji maliyeti artmaktadır.

**Tablo 1** Hidroelektrik santral verileri[8].

| | Adı | Gücü(MW) | Yük Faktörü(%) | GWh/yıl | $10^{-2}$ $/kWh |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Kayaköy | 2,56 | 52,6 | 10,4 | 0,92 |
| 2 | Kiti | 2,76 | 28 | 5 | 1,67 |
| 3 | Girvelik | 3,04 | 74 | 18,3 | 1,28 |
| 4 | Zernek | 3,50 | 16,9 | 4,1 | 3,10 |
| 5 | Ceyhan | 3,60 | 69,8 | 21,7 | 0,35 |
| 6 | Ataköy | 4,80 | 24,7 | 6,3 | 4,34 |
| 7 | Kovada I | 8,25 | 10,2 | 2,6 | 2,27 |
| 8 | Koçköprü | 8,80 | 20,3 | 10,8 | 1,20 |
| 9 | Çağ | 14,40 | 43,8 | 30,6 | 1,05 |
| 10 | Tercan | 15 | 28,4 | 36,8 | 1,28 |

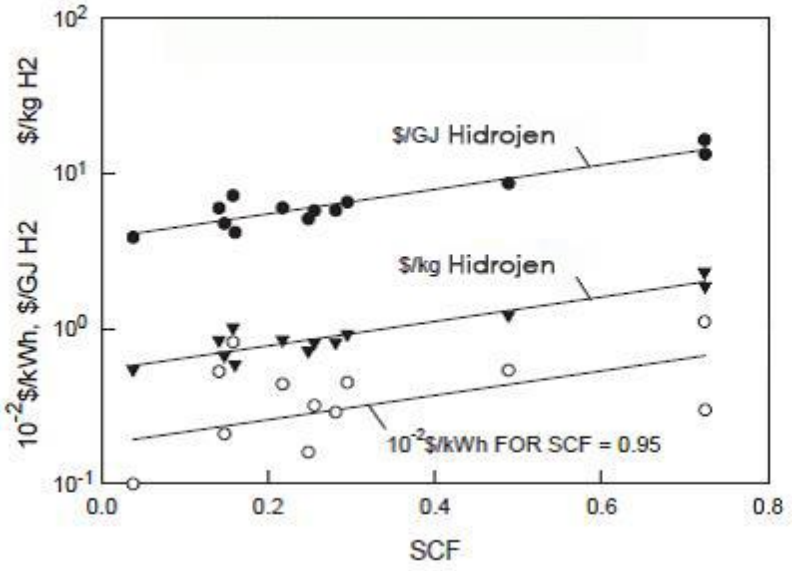
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 11 | Çamlıgöze | 16 | 8,9 | 21,3 | 0,24 |
| 12 | Karacaören | 32 | 36,5 | 74,8 | 0,86 |
| 13 | Adıgüzel | 62 | 28,1 | 128 | 0,55 |

Bu çalışma için, ülkemizdeki 13 küçük ve orta değer gücüne sahip santral verileri kullanılmıştır. Tablo 1.'de verilmektedir ve şekil 1.'de hidroelktrik santral maliyet değerleri görülmektedir. Bu santralların güç aralığı (2.56- 62) MW arasındadır.Sadece iki santral orta güçlü olarak alınmıştır. İlginç olan bu santralların yük faktörleri % ( 8.9 – 74) arasında değişmektedir.Buna göre,birim elektrik enerjisi maliyetinin (0,55 - 4,34)cent/kWh arasında değiştiği Tablo 1.'den görülmektedir. Günümüzde nehir tipi santrallarda yük faktörü değeri %95 'dir. Biz de çalışmamızda bu değeri kullanarak gerçek yük faktörleri ile çalışmadaki fark Şekil 1.'de gösterilmiştir. Santralların birim tesis bedeli 2000 $/ kW olarak alınmıştır.




**Şekil 1** Birim elektrik enerji maliyetleri ve SCF=0.95 yük faktörü ile karşılaştırılması.

Tablo 1'deki veriler ve yük faktörü 0.95 kullanılarak üretilen hidrojen maliyeti Şekil 2.'de $/GJ, $/kg ve $/kWh olarak hesaplanmış ve grafikte gösterilmiştir.




**Şekil 2**. Hidrojen üretim miktarları ve SCF=0.95 yük faktörü ile karşılaştırılması

**SONUÇLAR**

KHES'lerde üretim maliyetleri yük faktörlerine bağlı olarak çok değiştiği bu çalışmadan anlaşılmış olup buradan üretilebilecek elektrik enerjisine bağlı olarak hidrojen miktarı ve maliyeti değişim göstermektedir. 0.95 olursa baz alınan KHES 'ler için birim elektrik enerji maliyeti değişimleri yaklaşık olarak %(50-150) arasında çok geniş bir aralıkta değişmektedir. Benzer şekilde hidrojen maliyeti değişim aralığı da yaklaşık olarak (3.9-16.5) $/GJ, veya (0.55-2.32) $/kg değerleri ile değişmektedir.

**EK-1 Çalışmada kullanılan Formüller ve Kabuller**

$$C_{EL}=775\ H_D\ \left(\left(\frac{k1}{i}+\frac{1-k1}{ir}\right).x_m\ +0.5\ k_2\left(\frac{1}{i}+\frac{1}{ir}\right).X_m+\frac{Vi\ Xr}{100\eta R}\right) \quad (1)$$

$$Xm=(V_r\ İ_r\ X_k\ /\ 100) \quad (2)$$

(Elektroliz sistemi ile ilgili kabuller;
$k_1$ = 0.90, $k_2$ = 0.45, $x_k$ = 251 $/kW DC, i = 200 A; ir = 134 mA/cm$^2$, Vr =1.74 Volt; Vi=2.04, R=0.96, $x_R$=142 $/kW),

$$C_{su}=(1+İ_{dc})\ (1+r_{dc})^n\ C_t \quad (3)$$

$$F_{om}=F_{om_i}\frac{\Sigma(1+r_i)^n(1+j_i)^{-n}}{\Sigma(1+j_i)^{-n}}. \quad (4)$$

$$C_{H2}=(F_c+F_{0m})\ C_{su}/\ P_a \quad (5)$$

**Semboller**

| | |
|---|---|
| *C* | maliyet($) |
| *E* | enerji(kWh/yıl) |
| *F* | ödeme miktarı ($) |
| $H_D$ | günlük hidrojen üretimi(GJ/gün) |
| *I* | elektroliz akımı (A) |
| *i* | çalışma akım yoğunluğu |
| $i_r$ | nominal akım yoğunluğu mA/cm$^2$ |
| *ji* | faiz oranı |
| $k_1$ | hücre ve yardımcı hücrelerin elemanların maliyeti($) |
| $k_2$ | hücre ve yardımcı hücrelerin kurulum maliyeti($) |
| *n* | santral ömrü (yıl) |
| *P* | güç(kW) |
| PCF | hidrojen üretimi yük faktörü(%) |
| $r_i$ | faiz oranı (%) |
| SCF | hidroelektirik elektirik santral yük faktörü(%) |
| $V_i$ | elektroliz gerilimi |
| $V_r$ | elektroliz voltajı (V) |
| *v* | hidrojen üretim debisi (m3/s) |
| $x_k$ | giriş gücü |
| $x_m$ | elektroliz maliyet parametresi $/m2 |
| $x_R$ | doğrultucu maliyeti $/kW AC |

*Greek letters*

| | |
|---|---|
| $\eta_R$ | elektroliz verimi |

*Subscripts*

| | |
|---|---|
| a | yıllık |
| dc | inşaat esnasında |
| EE | elektirik enerjisi |
| EL | elektroliz |
| $H_2$ | hidrojen |
| i | kurulıu |
| om | işletme ve bakım |
| $om_i$ | işletme ve bakımın iç değerleri |
| su | işletme maliyeti |

**KAYNAKLAR**

[1] http://anadolurisk.com.tr/tr/bulten/su-yapilari-ve-hidroelektrik-enerji-uretimi-ile-sigorta-iliskisi/hidroelektrik-santraller-ve-elektrik-uretimi

[2] Z.Yumurtacı, E.Bilgen, 'Hydrogen Production From Excess Power in Small Hydroelectric Installations' International Journal of Hydrogen Energy, Volume:29, Issue:7,pp 687-693, July,2004

[3] Peter MX, Timmerhause KD. Plant design and economics for chemical engineers. New York: McGraw-Hill; 1990.

[4] Leroy RL, Stuart AK. Unipolar water electrolyzers. A competitive technology. In: Veziroglu TN, Seifritz P, editors. Proceedings of the Second WHEC. Zurich: Switzerland; 1978. p. 359–75.

[5] Taylor JB, Alderson JEA, Kalyanam KM, Lyle AB, Phillips LA. Technical and economic assessment of methods for the storage of large quantities of hydrogen. Int J Hydrogen Energy 1986;11(1):5–22.

[6] Hofmann H, Fischer J, Wendt H. Modeling of advanced electrolysis system; Proc. the Symposium on Modeling and Simulation of Electrolytic Solution Processes, New York, NY, Nov. 11–20, 1987, p. 261–70.

[7] Ouellette N, Rogner HH, Scott DS. Hydrogen from remote excess hydroelectricity. Part 1: production plant capacity and production costs. Int J Hydrogen Energy 1995;20(11): 865–71.

[8] EÜAŞ-EPDK raporları ,2003

SÖZLÜ BİLDİRİLER

## FOTOKATALİZÖR DİZAYNİ VE FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

*Mehmet Aydemir[1], Duygu Akyüz[1], Burag Agopcan[2], Cevat Sarıoğlu[2], M.Kasım Şener[3], Fatma Karaca Albayrak[1], Atıf Koca[1,*]*
[1]Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Marmara Üniversitesi, 34722 Göztepe, İstanbul-Türkiye
[2]Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Marmara Üniversitesi, 34722
[3] Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, TR34210 Davutpaşa, İstanbul-Türkiye
*akoca@marmara.edu.tr

**ÖZET:** Bu çalışmada, alternatif enerji kaynaklarını kullanarak, ucuz ve verimli hidrojen üretmek hedeflenip fotokatalitik bir sistem dizayn edilmiş ve optimizasyonları çalışmaları yapılmıştır. Dizayn edilen fotokatalitik hücrede, güneş enerjisi kullanılarak katalizör yardımıyla hidrojen üretimini amaçlanmıştır.

Fotokatalitik hücrede, ışığın hem UV hem de görünür bölgesinde aktif nano ölçekli Cd(1-x)ZnxS/Pt katalizörü kullanılmıştır. Sentezlenen Cd(1-x)ZnxS/Pt katalizörleri SEM, XRD ve yayılma yansıması UV-Vis spektreskopisi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen fotokatalizörler içinde % 10 Pt yüklenmiş CdZnS, 64.8 mL/g.s (2592 µmolg/g.s) hidrojen üretim hızı ve % 4.00 solar enerji çevrim verimi (SECE) ile en aktif fotokatalizör özelliği göstermiştir.

Fotokatalizötörün yüksek $H_2$ verimi, CdZnS çekirdek yapısı çevresinde oluşan Pt kabul yapısına bağlanmıştır.Böylelikle, katalizörün iletkenlik bandındaki (İB) electronun H+ iyonuna transferini kolaylaştırıpaçığa çıkan yük taşıyıların rekombinasyonunu önlemiştir. As Fotokatalizörün ışık absorblayarak iletkenlik bandında (İB) suyun hidrojene indirgenme reaksiyonu gerçekleşirken, $S^{-2}$ kurban elektrotu değerlik bandında (DB) $SO_3^{-2}$ yardımıyla $S_2O_3^{-2}$ iyonuna yükseltgenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen üretim reaksiyonu, Fotokatalizör, CdZnS, Çekirdek-kabuk yapı.

### GİRİŞ

$CO_2$ salınımının neden olduğu küresel ısınma, fosil yakıtları yerine alternatif enerji kaynaklarına yönelmeye neden olmuştur. Yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı olarak hidrojen üzerinde çok çalışılan bir konu olmuştur. Günümüzde, hidrojen genel olarak fosil yakıtları ve suyun elektrolizinden elde edilmektedir. Çalışmalar, hidrojenin daha az maliyetle ve temiz olarak eldesi üzerine yoğunlaşmıştır.
Tükenmez enerji kaynağı olarak güneş suyun hidrojen kaynağı olarak ayrıştırılmasında en temiz ve ucuz yol olarak görünmektedir. Temel olarak suyun tam ayrıştırılmasında hidrojen ve oksijen elde edilir. Düşük band aralığı ve çeşitli kurban reaktiflerin kullanılabilmesi nedeniyle sadece hidrojen eldesi tercih edilen metotların başında gelir.

Kurban reaktifler sayesinde kullanılabilecek fotokatalizörlerin alanı genişlemiştir. ZnS-$CuInS_2$-$AgInS_2$ **[1]**, Cu, Pd, ve Au yüklenmiş $TiO_2$ **[2]**, ZnO–CdS **[3]**, ve CdS/$MoS_2$ gibi fotokatalizörler $H_2$ üretiminde kullanılır **[4]**.

Fotokatalitik hidrojen üretiminde, $S^{-2}/SO_3^{-2}$ yaygın olarak kullanılan kurban elektrotlardır **[5,6]**. $S^{-2}$ içeren fotokatalizörlerin $S^{-2}/SO_3^{-2}$ elektrotları ile daha aktif etki gösterdikleri belirtilmiştir.
Fotokatalitik kurban $S^{-2}/SO_3^{-2}$ temelli hidrojen üretiminde aşağıdaki reaksiyonun olduğu bilinmektedir.

$PC \xrightarrow{hv} PC(h^+) + PC(e^-)$ ; fotokatalizörün ışık absorblaması (1)

$2H^+ + 2PC(e^-) \rightarrow 2PC + H_2(g)$ ; fotokatalitik hidrojen indirgenmesi (2)

$2h^+ + S^{-2} \rightarrow S$; KE'tan FK'e boluğuna elektron transferiyle FK rejenerasyonu (3)

$S + SO_3^{-2} \rightarrow S_2O_3^{-2}$ ; thiosülfat oluşumu (4)

---

$2H^+ + S^{-2} + SO_3^{-2} \xrightarrow{hv} H_2(g) + S_2O_3^{-2}$ ; $H_2$ üretim toplam reaksiyonu (5)

$S_2O_3^{-2}$ iyonunun $S_4O_6^{-2}$ iyonuna kolayca yükseltgendiği bilinmektedir. Bu reaksiyonun yarı yükseltgenme potansiyeli sistemin pH değerine ve çözeltinin $S^{-2}$ miktarına bağlıdır **[7]**. Reaksiyonun potansiyeli $S^{-2}$, $SO_3^{-2}$, $SO_4^{-2}$ gibi kükürt içeren iyonlar eklenerek kontrol edilebilir **[7-8]**.

## MATERYAL VE METOD

### Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasalllar yüksek saf malzemelerdir. Fotokatalizlerin sentezinde Merck marka Kadmiyum ve Çinko asetat tuzlarının dihidratları kullanılmıştır. Pt kaynağı olarak $H_2PtCl_6.6H_2O$ ve kurban elektrot çözeltileri $Na_2S.9H_2O$ ve $Na_2SO_3$ maddelerinin karışımıyla hazırlanmıştır.

### Fotokatalizörlerin Hazırlanışı

$Cd_{(1-x)}Zn_xS$ and $Cd_{(1-x)}Zn_xS$/ m%Pt çekirdek çekirdek-kabuk yapılı tanecikler solotermal yöntemle hazırlandı. Çeşitli hacimlerde 1.0 mM of $Cd(Ac)_2$ ve 1.0 mM of $Zn(Ac)_2$ 250 mL'lik üç boyunlu balon jojede karıştırıldı. Karışım daha sonra yavaş yavaş refluks edilerek kaynatıldı. Balon jojenin bir girişine sabitlenen bir ayrma hunisiyle 1.0 mM'lık $Na_2S$ çözeltisi çok yavaş bir şekilde çökelme tamamlanıncaya kadar eklendi. Elde edilen çökelti distile su ile birkaç defa yıkanarak 70 $^oC$'lik vakum altında 12 saat kurutuldu. Farklı miktarlarda Pt, fotokatalizörün üzerine fotokimyasal indirgenme metoduyla yüklendi. Pt yüklemesinde belli bir miktar $H_2PtCl_6$ katısı suda çözülerek 250 mL'lik beherde 0.35 M $Na_2S$ ve 0.25 M $Na_2SO_3$ karışımında karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan bu çözelti 300 W'luk zenon ışık kaynağı altında UV bölgesinde 5 saat muamele edildi, bu işleme başlamadan önce çözünmüş oksijenden arındırmak amacıyla 30 dakika azot gazı verildi. Fotokimyasal indirgenme işlemi manyetik karıştırıcı ile 2000 rpm'de gerçekleştirildi.

### Karakterizasyon

Elde edilen fotokatalizörlerin morfolojisi, yapısı ve bileşimi XRD, taramalı elekton mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi ile incelenmiştir.
Fotokatalizörlerin band aralığı UV-vis dağınık yansıma spektrumu Tauc-plot metodu ile Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır.

$$(hvF(R))^{1/n} = A(hv - Eg)$$

### Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Deneyler 250 mL'lik kuartz tüp üzerinden aydınlatılarak cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Işık kaynağı olarak solar simülatör kullanılmış olup ışık kaynağının lamabası kuartz tüp üzerine ayarlanarak fotokatalitik reaksiyon başlatılmıştır. Işığın şiddeti 1 güneş olarak cihazla ayarlanmıştır. Deneylerde 10 mg fotokatalizör 250 mL 0.35 M $Na_2S$ ve 0.25 M $Na_2SO_3$ çözeltisi ile karıştırılmıştır. Fotokatalizörün reaktörün tabanına çökmesi sağlanmış ve çıkan hidrojen gazı reaktörün üstünde toplanmıştır. Elde edilen gazın miktarı gazın su seviyesindeki yaptığı değişiminden hesaplanmıştır. Elde edilen hidrojen gazı gaz kromotoğrafi (GC-14C, Shimadzu, Japan, TCD) ile analiz edilmiştir. Enerji dönüşüm verimi (SECE) hidrojen üretim hızı ($r_{H2}$) ve suyun ayrışım Gibbs serbest enerjisi ($\Delta G$) ile hesaplanmıştır **[9, 10]**.

$$SECE(\%) = (r_{H2})*\Delta G/P_{sun}* S)*100$$

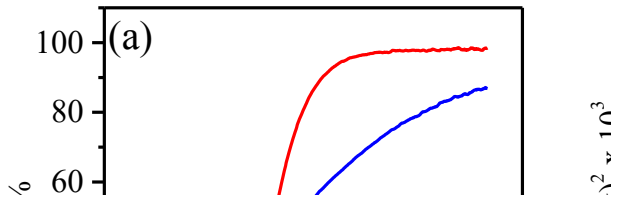
Burada $P_{sun}$ verilen güneş enerjisi miktarı ($1.0\ 10^3\ Wm^{-2}$), S reaktörün alanıdır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### $Cd_{(1-x)}Zn_xS$/Pt Fotokatalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Metal sülfürler (MS) band aralığı geniş diğer fotokatalizörlerle karşılaştırıldığında, özellikle CdS hidrojen indirgenmereaksiyonlarında daha tercih edilir bulunmuştur **[11, 12]**. Ancak CdS hızlı korezyona uğradığından **[13-15]**, $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ 1972'de Honda ve Fujishima'nın çalışmalarından bu yana daha çok çalışılan fotokatalizörler olmuştur **[16]**.

CdS fotokatalizörünün band aralığı hidrojenin indirgenme potansiyelinden daha negatiftir. Bu da hidrojenin daha kolay indirgenmesini sağlar. Band aralığının düşük olması, bu malzelmelerin ışığın daha geniş spektrumunu absorblamasını ve dolayısıyla verimliliği artırır. Ancak foto kararlılığının düşük olması ve hızlı rekombinasyonu bu materyalin negatif yönleridir. Bu dezavatajlar nano yapılar sentezleyerek, heterojen yarı iletkenler hazırlayarak ve de soy metaller yükleyerek aşılabilir **[17-19]**.
Bu çalışmada , sentezlenen $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ nano parçacıklar, kararlı ve verimli hidrojen indirgenme reaksiyonu elde etmek için Pt kabukla yüklendi. İlk önce $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ nano parçacıkları değişik Cd/Zn oranlarda çökertme metoduyla hazırlandı. Katalitik verimliliği artırmak için $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ nano parçacıkları farklı miktarlarda Pt ile kaplandı ve $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ core/Pt kabuk nano yapılı tozlar elde edildi. Hazırlanan bu maddeler daha sonra XRD, SEM ve UV-vis dağınık yansıma spektrumu ile incelendi.
CdZnS and $CdZnS_2$ /10 % Pt fotokatalizörünün UV-vis dağınık yansıma spektrumu maddenin band aralığını hesaplamada kullanıldı. **Şekil 1**'de görüldüğü gibi, Pt yüklemesi CdZnS maddesinin band aralığını 2.66 eV'den 2.59 eV'ye düşürmüştür..



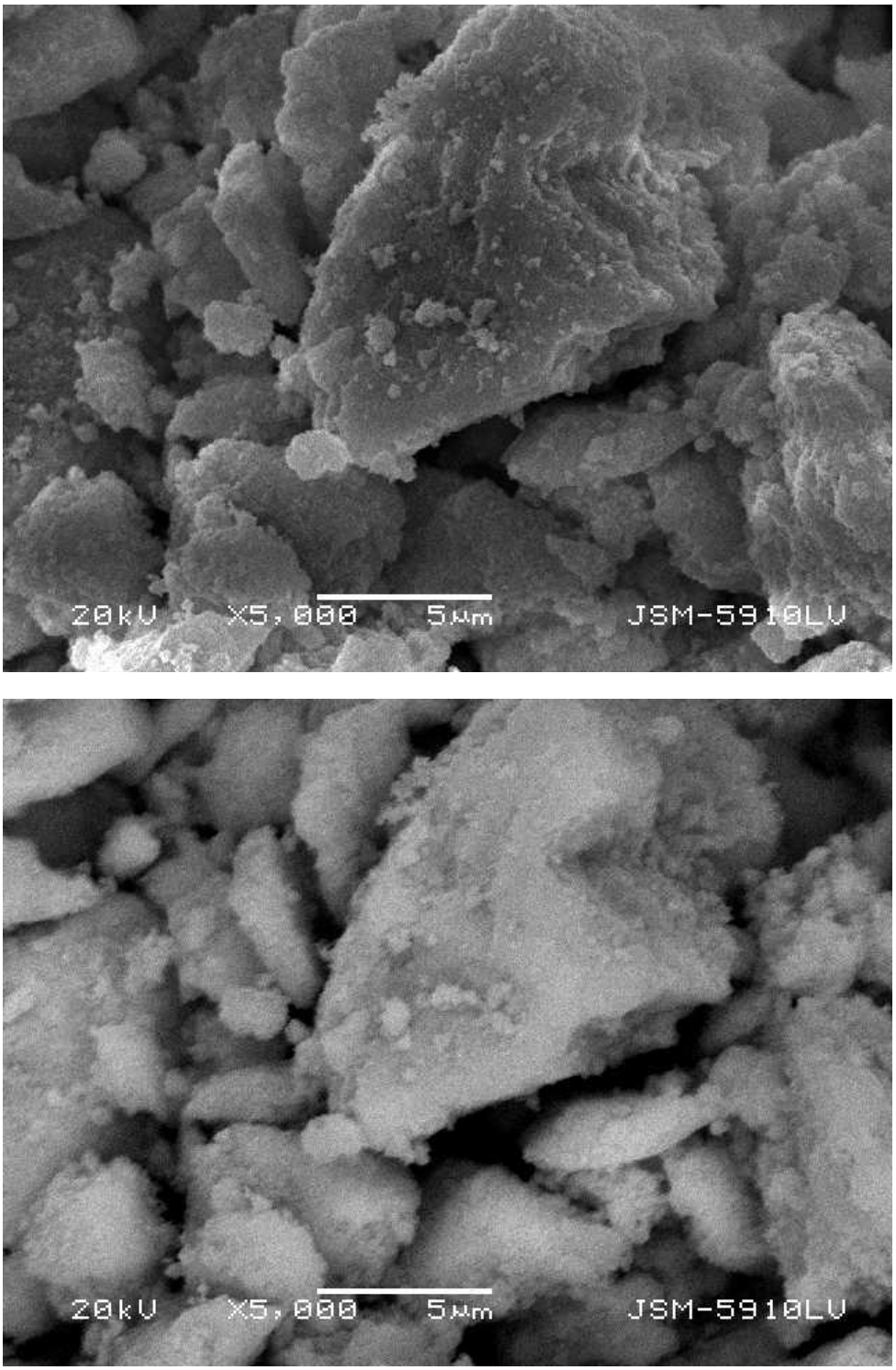

**Şekil 1** UV-vis dağınık yansıma spektrumu ve $CdZnS_2$ Tauc-plot - Kubelka-Munk fonksiyonu ve $CdZnS_2$/10 % Pt 343 K'de.

**Fotokatalitik Hidrojen İndirgenme Reaksiyonu**
Solar simülator altında gerçekleşen fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonunda $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ katalizörü $S^{-2}/SO_3^{-2}$ elektrot solüsyonunda kuartz tüplü cam reaktör içinde gerçekleştirilmiş olup hidrojen gazı üretimi sağlanmıştır.

**Şekil 2:** $Cd_{(1-x)}Zn_xS_2$ fotokatalizörün hidrojen üretim hızı (Farklı Cd:Zn oranlardaki) (Elektrolit: 0.35 M $Na_2S$ ve 0.25 M $Na_2SO_3$ sulu çözelti karışımı; pH: 13.0. Fotokatalizör miktarı: 0.050 g; Işık kaynağı: Solar simülator 1.0 $10^3$ $Wm^{-2}$ )

Yüksek verimli $H_2$ üretimindeki optimum şartlar çalışılmıştır. Bu bağlamda katalizör miktarı, Pt miktarı, $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ fotokatalizöründeki Cd:Zn oranı, çözeltinin pH değeri, kurban elektrot konsantresi miktarı çalışıldı. İlk olarak en aktif kompozisyonu bulmak amacıyla $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ katalizörü farklı Cd:Zn oranlarında hazırlanıp test edildi. **Şekil 2'de** gösterildiği gibi 1:1 Cd:Zn oranında en yüksek verim elde edildi. Bu nedenle daha sonraki ölçümler $CdZnS_2$ baz alınarak yapıldı. $S^{-2}/SO_3^{-2}$ konsantrasyonu sırasıyla 0.35M and 0.25 M olarak test edildi. Elekrolitin pH değeri 13 olarak optimize edildi.

**Şekil 3**'teki SEM görüntüsünde (SEI ve BSE modu), CdZnS çekirdeği Pt kabukla kaplanmıştır. EDS ile yapılan incelemede Pt'nin fotokatalizörün bütün yüzeyini kapladığı boyunca görülmüştür. Aynı şekilde, **Şekil 3b'**de BSE mikrografikte Pt parçacıklarının olmaması EDS sonuçlarında ki ince Pt tabakasını desteklemektedir. EDS'de Pt yüklenen CdZnS maddesinin Cd, Zn, ve S sinyalleri Cd:Zn:S oranının 1:1:2 şeklinde gerçekleştiği, bu da $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$ ve $S^{2-}$ iyonlarının tamamen CdZnS olarak çöktüğünü gösterir. Ayrıca, Pt sinyalleri signal farklı miktarlardaki Pt kaplamasını da göstermiştir.




**Şekil 3** 343 K'de $CdZnS_2$/6 % Pt SEM görüntüsü a) SEI ve b) BSE modu.

**SONUÇLAR**
Fotokatalitik hücrede çekirdek-kabuk yapılı $CdZnS_2$/10 %Pt fotokatalizörü hidrojen üretim treaksiyonunda kullanıldı. 64.8 mL hidrojen gazı % 10.82 verimlilikle gerçekleştirildi. **TEŞEKKÜR**
Bu çalışma TÜBİTAK (Poje no: 113M991) ve Marmara Üniversitesi (Project no: FEN-C-YLP-080415-0118) tarafından desteklenmiştir.

**REFERANSLAR**
[1] Tsuji I, Kato H, Kudo A. Photocatalytic hydrogen evolution on ZnS-$CuInS_2$-$AgInS_2$ solid solution photocatalysts with wide visible light absorption bands. Chemistry of Materials. 2006;18:1969-75.

[2] Sreethawong T, Yoshikawa S. Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au-loaded mesoporous $TiO_2$ photocatalysts. Catalysis Communications. 2005;6:661-8.

[3] Wang X, Liu G, Lu GQ, Cheng H-M. Stable photocatalytic hydrogen evolution from water over ZnO–CdS core–shell nanorods. international journal of hydrogen energy. 2010;35:8199-205.

[4] Zong X, Yan H, Wu G, Ma G, Wen F, Wang L, et al. Enhancement of photocatalytic $H_2$ evolution on CdS by loading $MoS_2$ as cocatalyst under visible light irradiation. Journal of the American Chemical Society. 2008;130:7176-7.

[5] Wang X, Liu G, Chen Z-G, Li F, Lu GQ, Cheng H-M. Highly efficient $H_2$ evolution over ZnO-ZnS-CdS heterostructures from an aqueous solution containing $SO_3^{2-}$and $S^{2-}$ions. Journal of Materials Research. 2010;25:39-44.

[6] Tsuji I, Kato H, Kudo A. Visible-Light-Induced $H_2$ Evolution from an Aqueous Solution Containing Sulfide and Sulfite over a ZnS–$CuInS_2$–$AgInS_2$ Solid-Solution Photocatalyst. Angewandte Chemie. 2005;117:3631-4.

[7] Chen S-M. Electrocatalytic oxidation of thiosulfate by metal hexacyanoferrate film modified electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry. 1996;417:145-53.

[8] Rolia E, Chakrabarti CL. Kinetics of decomposition of tetrathionate, trithionate, and thiosulfate in alkaline media. Environmental science & technology. 1982;16:852-7.

[9] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. Chemical Society Reviews. 2009;38:253-78.

[10] Chen Z, Jaramillo TF, Deutsch TG, Kleiman-Shwarsctein A, Forman AJ, Gaillard N, et al. Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. Journal of Materials Research. 2010;25:3-16.

[11] Li Q, Guo B, Yu J, Ran J, Zhang B, Yan H, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets. Journal of the American Chemical Society. 2011;133:10878-84.

[12] Bao N, Shen L, Takata T, Domen K. Self-templated synthesis of nanoporous CdS nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen production under visible light. Chemistry of Materials. 2007;20:110-7.

[13] Jang JS, Kim HG, Joshi UA, Jang JW, Lee JS. Fabrication of CdS nanowires decorated with $TiO_2$ nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. International Journal of Hydrogen Energy. 2008;33:5975-80.

[14] Xing C, Zhang Y, Yan W, Guo L. Band structure-controlled solid solution of Cd1-xZnxS photocatalyst for hydrogen production by water splitting. International Journal of Hydrogen Energy. 2006;31:2018-24.

[15] Zhang K, Jing D, Xing C, Guo L. Significantly improved photocatalytic hydrogen production activity over Cd1-xZnxS photocatalysts prepared by a novel thermal sulfuration method. International Journal of Hydrogen Energy. 2007;32:4685-91.

[16] Yang J, Yan H, Wang X, Wen F, Wang Z, Fan D, et al. Roles of cocatalysts in Pt–PdS/CdS with exceptionally high quantum efficiency for photocatalytic hydrogen production. Journal of Catalysis. 2012;290:151-7.

[17] Fujishima A, Honda K. Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis. Bulletin of the chemical society of Japan. 1971;44:1148-50.

[18] Jang JS, Li W, Oh SH, Lee JS. Fabrication of $CdS/TiO_2$ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from aqueous $H_2S$ solution under visible light. Chemical physics letters. 2006;425:278-82.

[19] Jang JS, Ji SM, Bae SW, Son HC, Lee JS. Optimization of $CdS/TiO_2$ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from $Na_2S/Na_2SO_3$ aqueous electrolyte solution under visible light ($\lambda \geq$ 420nm). Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2007;188:112-9.

SÖZLÜ BİLDİRİLER

# %100 YENİLENEBİLİR ENERJİ TOPLULUKLARININ DAHA İYİ TASARIMI İÇİN HİDROJEN ENERJİ SİSTEMLERİNİN YENİLENEBİLİR ENERJİ SİSTEMLERİNE ENTEGRASYONU

*Tanay Sıdkı Uyar*
Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü
Halen: UOIT, CERL Kanada (Ontario Üniversitesi Teknoloji Enstitüsü Temiz Enerji Araştırma Laboratuvarı) Misafir Öğretim Üyesi
tanayuyar@marmara.edu.tr

**ÖZET:** Kentlerin 2050 yılına varana kadar % 100 Yenilenebilir Enerjiye Geçiş Konusu artık daha yaygın seslendirilir hale geldi. Bu eğilim yenilenebilir enerjilerin tümüyle işe koşulması söz konusu olduğunda geleceğin özenle planlanmasını gerektirir Enerji sorununun küçültülmesi için konutlarda, sanayi ve ulaşım sektöründe son kullanım verimliliğinin öncelikli ve yol haritasının zorunlu ilk adımları olduğunu unutmamalıyız. Yenilenebilir Enerji, tüketicinin yanında son kullanım uygulamasının gerektirdiği kaliteye dönüştürülebilir ve her yerde mevcut yüksek entropili kaynakları kapsar. Bu ise, kullanıcının yenilenebilir enerji sistemlerinin içine yerleştirileceği doğal çevrenin ilişki ve etkileşim dinamiklerinin farkında olmasını gerektirmektedir. Teknolojiler zorlu koşullarda varlıklarını sürdürebilmeli ve arz etmek üzere tasarımlandıkları ürünü de sağlayabilmelidirler. Enerjinin Etkin Kullanımı ve Yenilenebilir Enerji Teknolojileri kullanan bir gelecek tasarımı, toplumların kullandıkları teknolojilerle ilişki ve etkileşimleri, ve uzun vadeli enerji, ekonomi ve ekoloji karar destek yaklaşımları ve araçları önem kazanmaktadır. ARGE faaliyetleri doğal olarak bugünün sorunlarını doğru olarak tanımlayıp geleceğin uygulanabilir çözümlerini üretmeye çalışıyorlar. Kalıcı bir çözüm için insanlar tüm doğal kısıtları ve geleceğin insan faaliyetlerini değerlendirip göz önüne almak durumundadır. Bu ise konutların, endüstri ve ulaşım sektörlerinin geleceğin sürdürülebilir toplumlarına toptan bir geçişi gerektirmektedir. Küresel olarak mevcut eski tas eski hamam yaklaşımları sorgulayarak ulaşım ve güç sektörlerini yeniden yapılandıracak kalıcı çözümler öneren öncü fikirlerle karşılaşıyoruz. Günümüzde geleceğin % 100 Yenilenebilir Enerji Toplumlarında kullanılabilecek yenilenebilir elektrik üretim teknolojilerinin yeterince olgunlaştığına şahit oluyoruz. Isıtma ve Soğutma Teknolojileri giderek iyileşiyor, ulaşım sektörü teknolojileri ise hala ticarileşme yönünde önemli başarılar kazanamadı. Günümüz küresel mobilitenin geleceğinin düşünülmesi ve geleceğin güç arz seçenekleri ile uyumlu yenilikçi fikirleri ortaya koyma zamanıdır Göründüğü kadarı ile Hidrojen ve Yakıt Hücreleri temiz ulaşım ve gerek duyulduğunda depolama seçenekleri konusundaki geleceğin gereksinimlerine katkı sağlayacak kapasitededir. Bu sunumda Yakıt Hücreleri ve Hidrojen konusunda ABD, Avrupa Komisyonu Güney Afrika, Almanya ve Fransada gerçekleştirilen çalışmalar tanıtılacak ve elde edilen sonuçların, kazanımların ve gelişmelerin geleceğin % 100 Yenilenebilir enerjili Toplumların Perspektifleri ve gereksinimleri ile uyumu ve olası katkıları değerlendirilecektir. Hidrojen farklı enerji sektörlerini ve enerji iletim ve dağıtım ağlarını birleştirebilir ve böylece geleceğin düşük karbonlu enerji sistemlerinin işletme esnekliğini geliştirebilir.

Hidrojen öncelikle

- Çok düşük karbonlu bireysel motorize ulaşım sağlar
- Enerji Sistemine değişken yenilenebilir enerjinin çok büyük miktarlarda entegrasyonunu mümkün kılar ve
- Endüstrinin ve inşaat sektörünün karbonsuzlaştırılmasına katkıda bulunur.

Hükümetler ARGE fonları ile (RD&D) elektroliz cihazı ve yakıt hücreleri vb. hidrojen ve yakıt hücresi teknolojileri geliştirilmesi ve uygulanmasının hızlandırılmasına yardımcı olabilir. Bu ise yakıt hücreli elektrikli taşıtların kısa zamanda ticarileşmesini kolaylaştıracak ve hidrojen-esaslı enerji depolama uygulamaları kullanan VRE (Değişken Yenilenebilir Enerji) entegrasyonu için gösterim projelerini destekleyecektir.

**Anahtar Kelimeler:** Yenilenebilir enerji toplulukları, Hidrojen enerjisi

# GRAFEN OKSİT KATKILI POLİBENZİMİDAZOL MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE YÜKSEK SICAKLIK PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT PİLİ PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

*Nurhan Üregen[1], Kübra Pehlivanoğlu[2], Yağmur Özdemir[3], Yılser Devrim[1*]*
[1] Atılım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 06836 Ankara
[2]Teksis İleri Teknolojiler Kimya İmalat Ltd. Şti., ODTÜ Teknokent, 06800 Ankara
[3]Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06800 Ankara
*yilser@gmail.com; yilser.devrim@atilim.edu.tr

**ÖZET:** Yüksek sıcaklık Proton Değişim Membran (PEM) Yakıt Pilleri yakıt pilleri hızlı elektrot kinetiği, yakıt safsızlıklarının toleransı, kolay ısı ve su yönetimi gibi avantajlardan dolayı ilgi çeken bir yakıt pili türüdür. Yüksek sıcaklık PEM yakıt pili uygulamalarında en fazla kullanılan membranlar fosforik asit yüklü polibenzimidazol (PBI) membranlardır. Bu membranların fosforik asit ile yüklendiklerinde proton iletkenlikleri artmakta ve nemsiz ortamda çalışabilmektedirler. Ancak bu membranların en önemli dezavantajı uzun süreli uygulamalarda mekanik dayanımlarının azalması ve membran iletkenliğini sağlayan emdirilmiş fosforik asitin yapıdan çıkmasıdır. PBI bazlı kompozit membranlar bu sorunun çözülmesi için kullanılan alternatiflerden birisidir. Sunulan çalışma kapsamında yüksek sıcaklıkta çalışabilen PEM Yakıt Pilleri için grafen oksit (GO) katkılı PBI kompozit membranlar geliştirilmiştir. Çalışmada ilk olarak PBI polimeri ve GO sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Çalışma kapsamında farklı oranlarda PBI/GO kompozit membranlar hazırlanmış ve TGA, XRD, SEM, EDS analizleri, asit yükleme derecesi ölçümleri, proton iletkenlik ölçümleri ve mekanik testler ile analiz edilmiştir. PBI/GO kompozit membranların yüksek sıcaklık yakıt pili çalışmalarının yapılabilmesi için ultrasonik kaplama yöntemi kullanılarak Membran Elektrot Ataçları (MEA) hazırlanmıştır. Elektrotlar kompozit membranlarının her iki yüzeyine sıcak baskılama yapılarak birleştirilmiş ve MEA'ler yakıt pili testlerine hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan PBI/GO kompozit membranlı MEA'ler 5 $cm^2$ aktif alana sahip tekli bir yüksek sıcaklık PEM yakıt pili ile yakıt pili test istasyonunda hidrojen ve hava gazları kullanılarak 165°C çalışma sıcaklığında belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** PEM yakıt pili, Polibenzimidazol, Hidrojen enerjisi, Kompozit membran, Grafen oksit.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde giderek artan enerji ihtiyacı, fosil yakıtların sınırlı rezervlere sahip olması ve sera gazlarının etkisi sonucu artan çevre kirliliği nedeniyle, alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Hidrojen enerjisi alternatif enerji kaynakları arasına önemli role sahiptir. Hidrojen enerjisi temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olması sebebiyle enerji üretiminde kullanılabilecek önemli kaynaklar arasında yer alır. Yakıt pili hidrojen veya hidrojene dönüştürülebilen yakıtlar kullanılarak elektrik enerjisi elde edilen yüksek verimliliğe, sessiz çalışma özelliğine sahip temiz enerji üreten ve kolay taşınabilen bir sistemdir. PEM yakıt pilleri hidrojen ve oksijenin elektro-kimyasal reaksiyonu sırasına açığa çıkan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür. PEM yakıt pilllerinde proton iletiminin sağlanabilmesi için anot ve katodu birbirinden ayıran membranlar kullanılmaktadır [1].

PEM yakıt pillerinin en önemli elemanı kullanılan kompozit membranlardır. Membranın proton geçirgenlik özelliği yakıt pilinin veriminin belirlenmesinde birincil faktördür. Membranların uzun süreli kullanıma karşı mekanik dayanımının, ısıl ve kimyasal direncinin yüksek olması gerekmektedir. Bu özelliklere sahip membran elde edebilmek için çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır [2].

Sunulan çalışmada PBI membranın asit tutma ve uzun süre dayanım özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla GO kullanılmıştır. GO son zamanlarda oldukça dikkat çeken maddeler arasında yer almıştır. Grafen çelikten 30 kat daha güçlüdür ve grafitin tek bir katmanından oluşmaktadır. Grafenin sadece 0,42 nm kalınlığında olduğu düşünüldüğünde bunun oldukça etkileyici olduğunu söylenilebilir [3]. Grafen, grafit temelli malzemelerin yapı taşıdır. Grafen hızılı elektron taşıma, yüksek ısıl ve elektrik iletkenliği gibi üstün özelliklere sahiptir. GO grafenden sentezlenen nanokompozit bir polimerdir. Grafenden GO sentezlendiğinde gerilme direnci, elektrik iletkenliği ve termal stabilite özelliklerinin yükseldiği görülmüştür [4]. Bu özellikler yakıt pilinde kullanılacak olan membrana yüksek performans gösterebilmesine olanak sağlar.

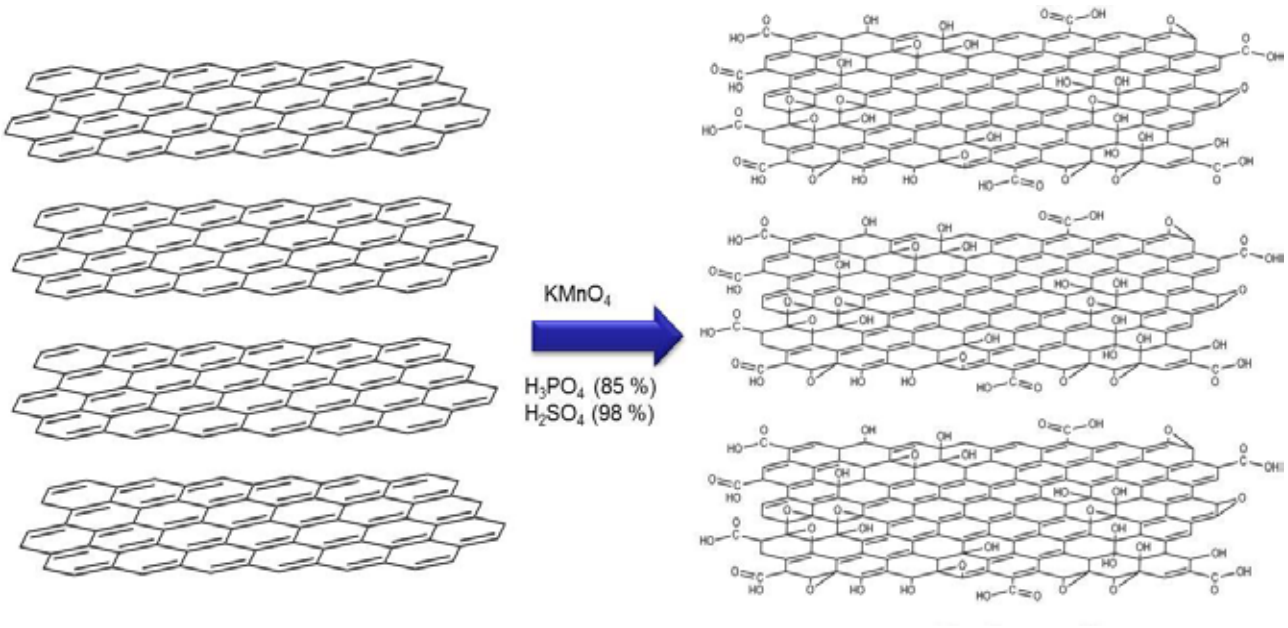
Çalışma kapsamında öncelikle PBI polimeri ve GO sentezlenerek karakterize edilmiştir. Hazırlanan PBI/GO kompozit membranlarında farklı oranlarda PBI ve GO kullanılmıştır. Kompozit membranların proton iletkenliklerinin sağlanması amacıyla asit yüklemesi yapılmıştır. Asit yüklemesi için fosforik asit (PA) kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar TGA, XRD, SEM, EDS analizleri, asit yükleme derecesi ölçümleri,

proton iletkenlik ölçümleri ve mekanik testler ile analiz edilmiştir. Yakıt pili çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanan PBI/GO kompozit membranların Membran Elektrot Ataçları (MEA) hazırlanmıştır. MEA hazırlama işleminde ultrasonik kaplama yöntemi kullanılmıştır. Elektrotlar kompozit membranlarının her iki yüzeyine sıcak baskılama yapılarak birleştirilerek MEA'ler yakıt pili testlerine hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan PBI/GO kompozit membranlı MEA'ler 5 $cm^2$ aktif alana sahip tekli bir yüksek sıcaklık PEM yakıt pili ile yakıt pili test istasyonunda hidrojen ve hava gazları kullanılarak 165$^oC$ çalışma sıcaklığında belirlenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Grafen Oksit Sentezi

Sunulan çalışmada kullanılan grafen toz halindeki grafit kullanılarak Hummers metodu ile sentezlenmiştir [5] (Şekil 1). GO sentezinde izlenen yöntem şu şekilde sıralanabilir: grafit (2.5 g), sodyum nitrat ($NaNO_3$, 1.25 g), fosforik asit ($H_3PO_4$, 6 mL) ve konsantre sülfirik asit ($H_2SO_4$, 23 mL) 500 mL behere konularak 5$^oC$'de 5 dakika boyunca buz banyosunda karıştırılmıştır. Daha sonra yavaş bir şekilde potasyum permamganant ($KMnO_4$, 7.5 g) eklenerek 5$^oC$'de 1 saat boyunca karıştırılıp sıcaklık 40$^oC$'ye arttırılarak 60 dakika daha karıştılma işlemine devam edilmiştir. Karışıma deiyonize su (200 ml) eklendi ve hidrasyon sonucu olarak sıcaklık 98$^oC$' ye çıktıktan sonra karışım buz banyosunda 60 dakika boyunca karıştırıldı. Son olarak karışıma hidrojen peroksit eklenmiştir ($H_2O_2$, 30% v/v, 7.5 ml). Bu işlemler sonucu elde edilen ürün kahverengi/sarımsı bir renge ulaştıktan sonra çözeltiden vakum filtrasyonu ile ayrıştırılmıştır. Elde edilen toz halindeki GO üzerinden Mangan (Mn) iyonlarını temizlemek amacıyla seyreltilmiş hidroklorik asit (HCl, 5%, 200 ml) çözeltisi ile 5 kere ve asitten arındırmak amacıyla deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra GO 60$^oC$'de 12 saat boyunca kurutulmuştur.




Grafit Grafen Oksit

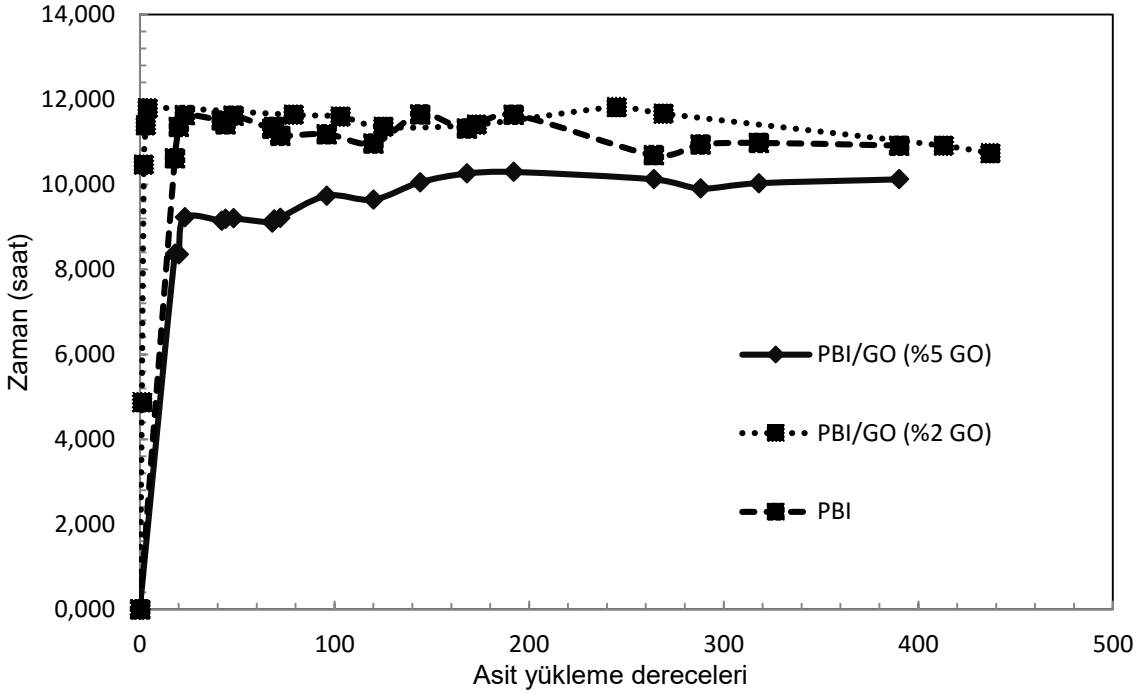
**Şekil 1** Grafitten Grafen Oksit Sentezlenmesi.

### 2.2. Membran Hazırlanması

Sunulan çalışmada hazırlanan ilk kompozit membran % 2.5 (ağ.) oranında PBI ve kullanılan PBI'ın % 5'i oranında (ağ.) GO içermektedir. Membran sentezlenmesi prosedürü şu şekilde izlenmiştir: Öncelikle PBI ve GO ayrı ayrı dimetilasetamit (DMAc) içinde çözdürülmüştür. %2.5 oranında PBI 10 mL DMAc'in %70'inde, %5 oranında GO ise 10 mL DMAc'in kalan %30'unda çözdürülmüştür. Hazırlanan her iki çözeltide ultrasonik banyo ile homojen hale getirildikten sonra karıştırılarak petri tabağına dökülmüş ve 80°C fırında 1 gün kurutulmuştur. Aynı işlemler 10 mL DMAc ile %2,5 (ağ.) oranında PBI ve kullanılan PBI'ın %2'si (ağ.) oranında GO'nun kullanılmasıyla hazırlanan çözelti için de uygulanmış ve ikinci membran dökümü yapılmıştır. Hazırlanan her iki membranda da aynı oranda PBI kullanılmıştır. Ayrıca GO içeren kompozit membranların proton iletkenlik, asit yükleme ve asit kaybı özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için sadece PBI kullanılarak başka bir membran daha hazırlanmıştır. Bu membranda da %2,5 (ağ.) oranında PBI ve 10 mL DMAc kullanılark hazırlanmıştır. Memran dökümü prosedürü diğer membranlarla aynı şekildedir.

### 2.3. Asit Yükleme

PBI polimerinin proton iletkenliği düşük olduğu için, proton iletkenliğinin sağlanması amacıyla fosforik asit (PA, $H_3PO_4$) asit yüklemesi yapılmıştır. Asit yüklemesi işlemi için % 85 PA kullanılmıştır. Yakıt pilinin çalışma süresince sıcaklığın yüksek olması asit yüklemesi yapılmış membranın üzerinden asitin yoğunlaşarak kaybına sebep olur. PA yüksek kaynama noktasına sahip olması sebebiyle kullanılabilecek uygun asit türlerinden biridir [6]. Asit yüklemesi işlemi membranların asit yükleme dereceleri sabitleşene kadar devam ettirilmiştir. Aşağıdaki şekilde (Şekil 2) her üç membran için alınmış asit yükleme dereceleri değerlerinin zamanla değişim grafiği yer almaktadır.




**Şekil 2** Asit yükleme derecelerinin zamanla değişim grafiği.

### 2.4. Proton İletkenlik Ölçümü

Membranlara asit yüklemesi işlemi yapıldıktan sonra elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak proton iletkenliği ölçüm testi uygulanmıştır. Membranların proton iletkenlik değerleri 140 °C, 165°C ve 180°C olmak üzere üç farklı sıcaklık değeri için incelenmiştir. Her sıcaklık değeri için membranların nyquist grafiklerinden yararlanılarak membranların R (direnç, ohm) değerleri elde edilmiştir. Membran iletkenliği aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [7] :

$$\sigma = \frac{L}{R * A}$$

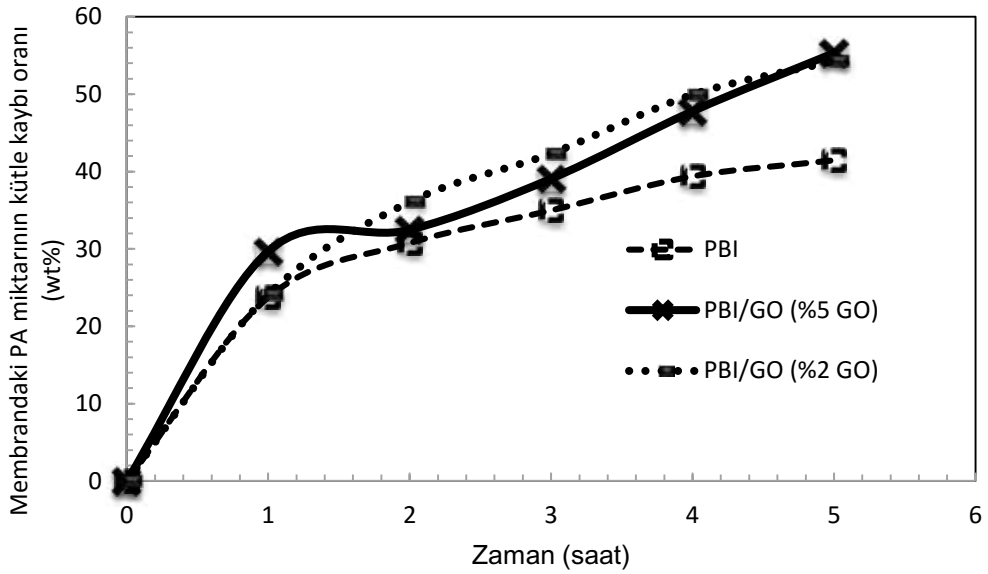
L değeri iki elektrot arasındaki mesafeyi, R (Ω) membran direnç değerini, A ise membraın kesit alanını ifade etmektedir. Aşağıdaki tabloda (tablo 1) membranların üç farklı sıcaklık değeri için elde edilmiş proton iletkenlik dereceleri gösterilmektedir.

**Tablo 1** Membranların farklı sıcaklık değerleri için proton iletkenlik dereceleri.

| **Sıcaklıklar (°C)** | **PBI/GO (% 5 GO) ($Scm^{-1}$)** | **PBI/GO (% 2 GO) ($Scm^{-1}$)** | **PBI ($Scm^{-1}$)** |
|---|---|---|---|
| 140 °C | 0,0119 | 0,0351 | 0.0195 |
| 165 °C | 0,0126 | 0,0480 | 0.0249 |
| 180 °C | 0,0091 | 0,0518 | 0.0307 |

### 2.5. Asit Kaybı Belirlenmesi

Membranların yüklenmiş oldukları asiti miktarının yakıt pili çalışması sırasında ne kadarının üzerlerinde tutabilecekleri hakkında öngörüye sahip olabilmek için asit kaybı işlemi uygulanmıştır. Asit kaybı işlemi asit yüklemesi yapılan % 5'lik ve % 2'lik GO içeren her iki membran içinde yapılmıştır. Asit kaybı işlemi 5 saat boyunca uygulanmış ve her saat başı membran kütle ölçüm işlemi yapılarak kaybedilen asit miktarı analiz edilmiştir. Aşağıdaki şekilde (Şekil 3) her üç membran için 5 saat boyunca uygulanmış asit kaybı testinin sonuçları görülmektedir.




**Şekil 3** Asit kayıp oranlarının zamanla değişim grafiği.

### 2.6. MEA Hazırlanması ve Yakıt Pili Testleri

MEA'lar; karbon kağıt gaz difüzyon tabakaları (GDL) üzerine katalizör çözeltisinin spreylenmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. % 70 Pt/C katalizörü, PBI ve DMAc çözücüsü kullanılarak katalizör çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizör çözeltisi GDL üzerine ultrasonik kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Çalışmada hazırlanan her bir elektrot 1 mg/cm$^2$ Pt içermektedir. Hazırlanan katalizör kaplı elektrotlar asit yüklemesi yapılmış PBI membran ısıl baskılama ile 150$^o$C ve1000 kgf'de, 5 dak. baskılanma yapılmış ve MEA'ler hazırlanmıştır. 5 cm$^2$ aktif alana sahip MEA'lar PEM yakıt pili test sistemi kullanılarak test edilmiştir. . Kuru hidrojen (1.5 stokiometri) ve hava (2.5 stokiometri) gazları sırasıyla anot ve katota beslenmiştir.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

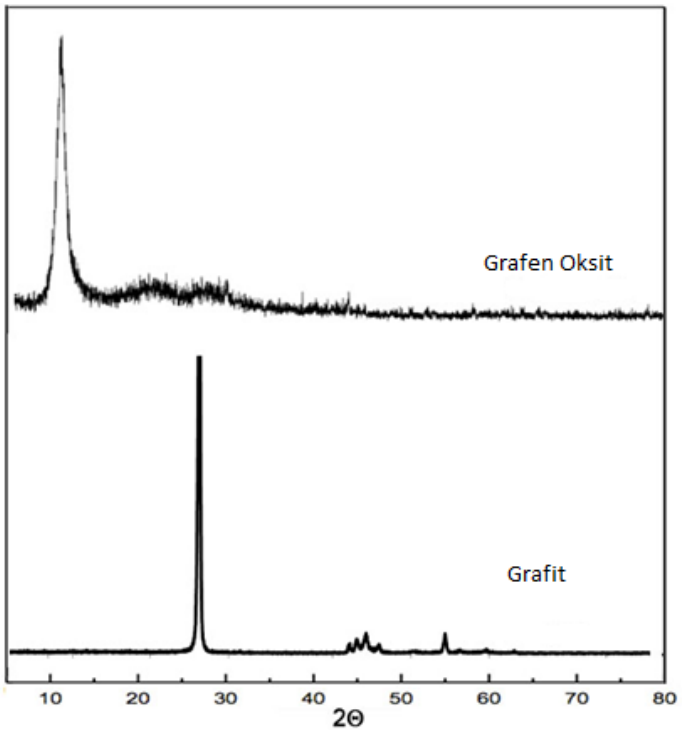
Yapılan asit yüklemesi işleminde %5 oranında GO içeren PBI/GO kompozit membranının en düşük asit yüklemesi oranına sahip olduğu olduğu gözlenmiştir. Membranların proton iletkenlik derecelerine bakıldığında ise yine % 5 oranında GO içeren PBI/GO kompozit membranının en düşük iletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. % 2 oranında GO içeren PBI/GO kompozit membranının asit yüklemesinin üç membran içinde en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Aynı şekilde bu membranın iletkenlik derecelerine bakıldığında diğer membranlardan yüksek olduğu görülmektedir. Asit yüklemesi membranın proton iletkenliğinin artmasını sağlayan bir ölçüttür. Her üç membran için asit yüklemesi ve proton iletkenliği testi işlemlerinin verileri aynı anda incelendiğinde asit yüklemesinin fazla olduğu membranın proton iletkenliğinin de fazla olduğu yorumu yapılabilmektedir. Membranların asit kaybı oranları incelediğinde PBI membranının en düşük asit kaybı oranına sahip olduğu görülmektedir.

## 4. SONUÇLAR

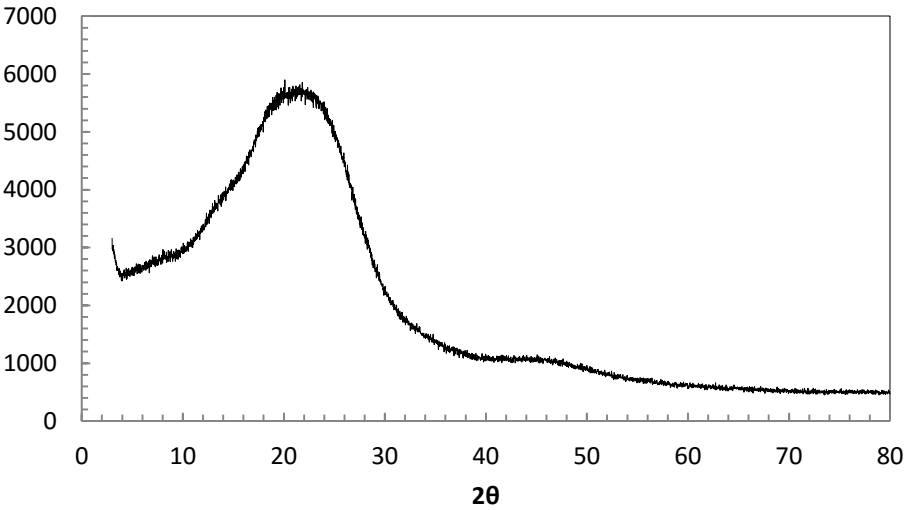
% 2 oranında GO içeren PBI/GO kompozit membranı, %5 oranında GO içeren PBI/GO kompozit membranı ve PBI membranı için ayrı ayrı asit yükleme, proton iletkenlik ölçümü ve asit kaybı işlemleri yapılmıştır. Elde edilen deney sonuçlarına göre % 2 oranında GO içeren PBI/GO kompozit membran daha yüksek derecede asit yüklemesi yaptığı görülüştür. Membranların proton iletkenlik özellikleri incelendiğinde % 2 oranında GO içeren PBI/GO kompozit membranının daha yüksek proton iletkenliğine sahip olduğu gözlenmiştir. % 2 oranında GO içeren PBI/GO kompozit membran en yüksek proton iletkenlik değerini 180 °C'de 0,0518 (Scm$^{-1}$) olarak, %5 oranında GO içeren PBI/GO kompozit membran 165 °C'de 0,0126 (Scm$^{-1}$) olarak, PBI membranı ise 180 °C'de 0,0307 (Scm$^{-1}$) olarak elde etmiştir.

### 4.1 Karakterizasyon sonuçları

Şekil 4'de Grafen oksit ve GHrafitin karşılaştırmalı olarak XRD spektrumları gözlenmektedir.Grafite ait, 2θ ~26.5°'deki karakteristik pik, grafen oksit sentezlenmesi ile kaybolmuştur. Grafen oksit XRD spektrumunda 2θ ~11.5°'de karakteristik GO piki görülmektedir.

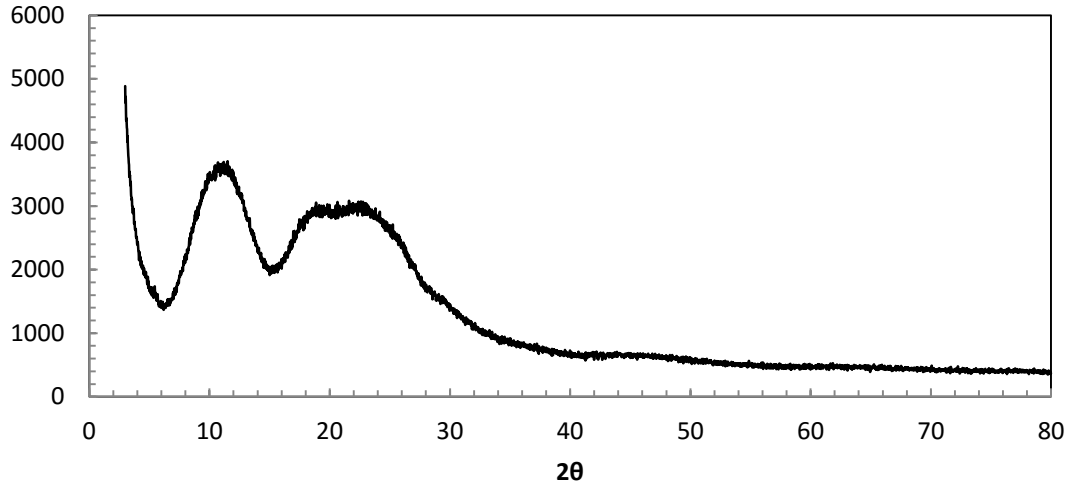



**Şekil 4** Grafen oksit ve Grafite ait XRD spectrumu.

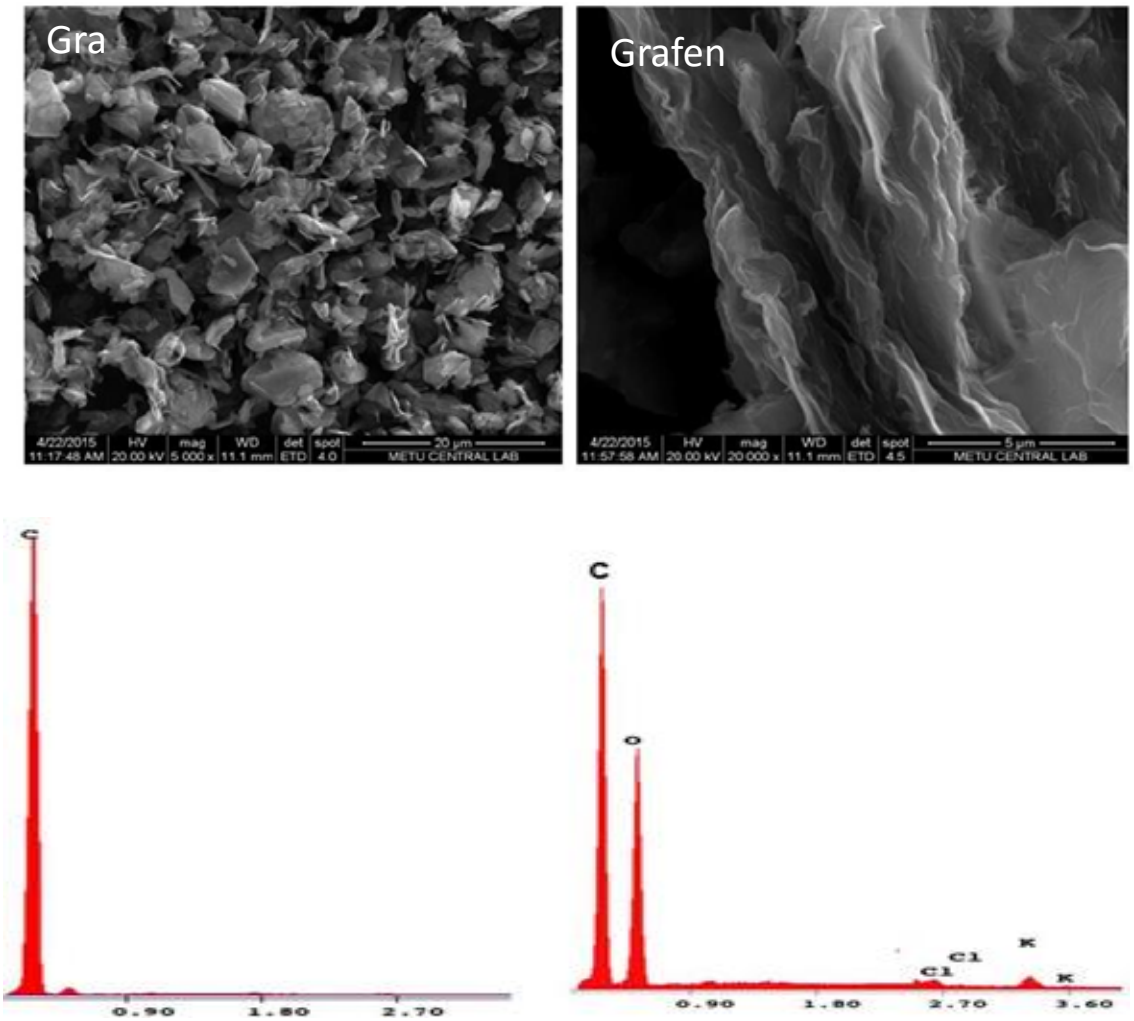



**Şekil 5** PBI Membranına ait XRD spectrumU.

Şekil 5'de verilen PBI membrana ait XRD spektrumunda PBI'ın yarı kristal yapısına ait 2θ ~25°'de geniş karakteristik piki görülebilmektedir. Şekil 6'da verilen PBI/GO membranında, 2θ ~11.5°'de karakteristik GO piki görülmektedir. 2θ ~25° PBI ana yapısına ait karakteristik piktir. Kristal ve amorf yapının bir arada olmasından dolayı pikler PBI moleküllerinin GO katmanlarının arasına girdiğini gösterecek şekilde daha geniş bir biçimde gözlemlenmiştir.



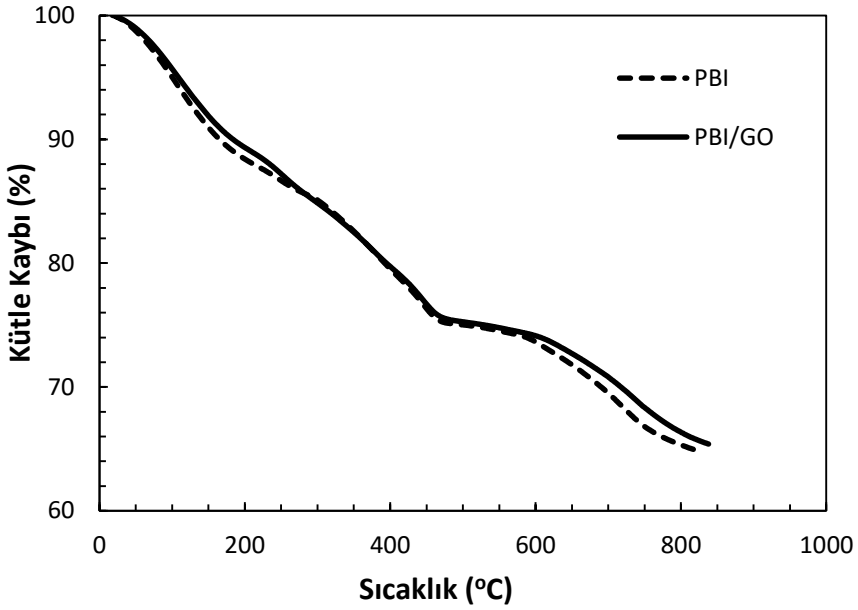

**Şekil 6** PBI/GO (%2 GO) Membranına ait XRD spectrumu.



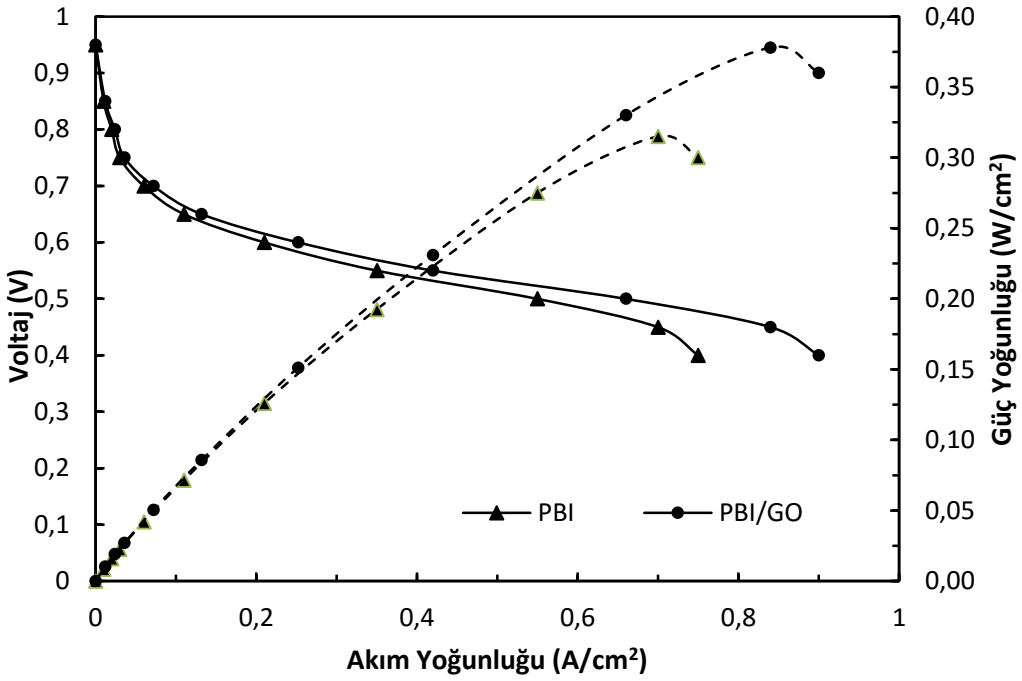

**Şekil 7** a) Grafit, b) GO için SEM analizleri.

Şekil 7'de Grafit ve grafen oksit SEM ve EDS analizi sonuçları verilmiştir. EDS analizi sonucunda GO sentezlendiği yapıdaki O piki ile doğrulanmıştır.

Hazırlanan membranların TGA sonuçları Şekil 8'te verilmiştir. Membranlarda gözlemlenen 150°C'ye kadar olan kütle kaybı büyük ölçüde yapıdaki su ve çözücüden kaynaklanmaktadır. Hazırlanan membranlar benzer ısıl özellik göstermişlerdir. Isıl kararlılıları yüksek sıcaklık yakıt pili çalışmalarına uygundur.




**Şekil 8** Grafit ve GO TGA analizisonuçları.




**Şekil 9** Membranların yüksek sıcaklık PEM yakıt pili performans eğrileri.

Hazırlanan MEA'lerin PEM yakıt pili testleri 165°C'de nemsiz hidrojen ve hava kullanılarak yapılmıştır. Yapılan denemelerde ultrasonik kaplama ile hazırlanmış MEA'lerin daha yüksek performans gösterdikleri belirlenmiştir. Şekil 9'da PBI ve PBI/GO bazlı MEA'lerin karşılaştırmalı olarak performans eğrileri gösterilmiştir. Her iki MEA'de yaklaşık 0.95 V açık devre voltajı (OCV) elde edilmiştir. 0.6 V hücre çalışma voltajında PBI ve PBI/GO bazlı MEA'leri için sırasıyla 0.252 A/cm$^2$ ve 0.21 A/cm$^2$ akım yoğunlukları elde edilmiştir. Çalışma sonucunda hazırlanan PBI/GO bazlı MEA'lerin daha yüksek performans gösterdikleri belirlenmiştir.

**TEŞEKKÜR**
Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından1001 projeleri kapsamında 214M301 nolu Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir. Yazarlar desteklerinden dolayı Teksis İleri Teknolojiler Kimya İmalat Ltd. Şti'ye teşekkür ederler.

**SEMBOLLER**
$\sigma$ proton iletkenliği, $Scm^{-1}$
R direnç, Ω
L İki elektrot arasındaki mesafe,cm
A membran kesit alanı,$cm^2$

**KAYNAKLAR**
[1]. Asensio J. A., E. M., Gómez-Romero P., "Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest", Chemical Society Review, 2010,39:3210-3239.

[2]. Xu C., Cao Y., Kumar R., Wu X., Wang X., Scott K, "A polybenzimidazole/sulfonated graphite oxide composite membrane for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells", 2011, 21:11359–11364.

[3]. Salih A., Nanobülten, 2012, www.nanott.hacettepe.edu.tr.

[4]. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S., "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications", Advanced Materials, 2010, 22: 3906-3924.

[5]. Hsieh, S.H., Hsu, M.C., Liu, W.L. ve Chen, W.J., "Study of Pt catalyst on graphene and its application to fuel cell", Applied Surface Science, 2013,277, 223–230.

[6]. Pu H., Liu L., Chang Z., Yuan J., "Organic/inorganic composite membranes based on polybenzimidazole and nano-$SiO_2$.

[7]. S. Ma, Akiko K., Zyun S., Kazuaki Y., Measuring conductivity of proton conductive membranes in the direction of thickness, 20.

POSTER BİLDİRİLER

# BİYOHİDROJEN ÜRETİMİNDE ANAEROBİK FLOKLU AŞIYA UYGULANAN ÖN İŞLEM ETKİLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

*Tuğba Keskin-Gündoğdu[1], Bahar Taban[2], Kübra Arslan[2], Duygu Karaalp[1], Nuri Azbar[1]**
[1]Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,Biyomühendislik Bölümü,35100, İzmir
[2]Ege Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı 35100, İzmir
*nuriazbar@gmail.com

**ÖZET**: Hidrojen üreten bakteriler organik atık suların değerlendirilmesinin yanı sıra çok temiz bir enerji üretimi sağlarlar. Biyohidrojen üretiminde karışık kültür kullanımının saf kültür kullanımına nazaran; çalışma ortamının steril olmasına gerek olmamasından dolayı işletiminin ve kontrolünün kolay olması, atık suların sterilizasyon işleminden geçirilmeksizin doğrudan prosese verilebilmesi, elde edilme yöntemlerinin ucuz ve kolay olması gibi avantajları mevcuttur. Ancak; *Clostridium* ve *Enterobakte*r gibi hidrojen üreten asidojenik türlerin fonksiyonları karışık kültür içinde yer alan metanojen ve homoasetojen gibi hidrojen kullanan türler tarafından baskılanmakta ve verimin düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle karışık kültür içerisindeki metanojenik türlerin baskılanması amacıyla ön işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Doğru ön işlemin seçilip uygulanması sistemin doğru çalışması için oldukça elzemdir. Metanojenler asidojenik bakterilere göre ekstrem koşullara karşı daha dayanıksızdır. Yüksek sıcaklık, asitlik, alkalinite gibi ekstrem koşullardan oldukça fazla etkilenirler. Ayrıca zorunlu anaerobik olduklarından aerobik ortama maruz kaldıklarında oksijen adenilaz yüklerini indirgeyerek ölmelerine neden olur. Tam tersi olarak Clostridium ve Enterobakter'ler ise oksijen varlığında da büyüyebilen fakültatif bakterilerdir. Bu çalışmada karışık konsorsiyuma ısıl ön işlem, asit muamelesi, baz muamelesi, BESA (2- Bromoetanosulfonat), kloroform muamelesi ve TCl (Tri-kloroasetik asit) muamelesi uygulanarak hidrojen üretiminde kullanılacak floklu aşı için en uygun ön işlemin karşılaştırmalı olarak BHP (Biyokimyasal Hidrojen Üretimi) testleri ile tespit edilmesi amaçlanmıştır. İstatistiksel deneme desenleri kullanılarak ön işlemlerin etkileri çeşitli aralıklarda ayrıntılı olarak incelenmiştir. En yüksek hidrojen verimleri 43-58 ml $H_2$/g sükroz arasında 100 $^oC$ ısıl ön işlem ile elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmadan kullanılacak floklu aşı için en uygun ön işlem sıcaklık muamelesi olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler**: Biyolojik hidrojen üretimi, Ön işlemler, Anaerobik biyoteknoloji.

## GİRİŞ

Son yıllarda enerji darboğazından dolayı biyoyakıtlara olan ilginin önemli miktarda artmış ve bu durum sonucunda biyoyakıt üretiminde patlamalar olmuştur. Küresel ısınma ve ikim değişimleri, petrol rezervlerinin azalması ve çevre kirliliğinin artması ile alternatif enerjilere olan yönelim tüm dünyada artmıştır. Alternatif enerji kaynakları arasında sera etkisinin olmaması ve yanma ürününün sadece su buharı olması nedeniyle hidrojen, geleceğin enerjisi olarak görülmektedir [1]. Biyohidrojen üretiminde çeşitli substratlar kullanılabilmektedir fakat en önemli avantajlardan bir tanesi organik atıklardan biyohidrojen üretilebilmesidir. Geleneksel $H_2$ üretim metotları genellikle fosil yakıtlardan termokimyasal dönüşüme bağlıdır. Biyolojik hidrojen üretimi ise daha çevre dostu olması, daha az enerji gerektirmesi ve organik atıkların da değerlendirilebilmesine olanak sağlaması gibi avantajlarından dolayı geliştirilmesi gereken proseslerdir. Biyolojik hidrojen üretim metotları karanlık ve ışıklı fermentasyon yöntemleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Fermentatif biyohidrojen üretim prosesi düşük sıcaklık ve atmosfer basıncı koşullarında çalışılabileceğinden termokimyasal ve elektrokimyasal proseslere göre daha avantajlıdır. Bunlara ek olarak karışık konsorsiyumla yapılan çalışmalara kolay ulaşılabilmeleri, çok sert steril koşullara ihtiyaç duymamaları ve endüstriyel uygulamalara daha uygun olmaları gibi avantajlara sahiptir [2].

Büyük ölçekli çalışmalarda hidrojen üreten bakterilerin baskın olduğu bir kültür kompozisyonu kullanmak çok önemlidir [3]. Anaerobik bakterilerin ve organik substratların kullanıldığı, ışık kaynağı yokluğunda gerçekleşen karanlık fermentatif hidrojen üretim prosesi gelecek vaad etmektedir. Bu prosesin ham organik kaynaklardan olan atıkların değerlendirilmesini sağlaması gibi çevresel katkıları da bulunmaktadır. Ancak karışık konsorsiyumda hidrojen üretimininden sorumlu türlerin baskın hale geçmesi için kültürün ön işleme tabi tutulması gerekmektedir. Asidojenik bakteriler olarak da adlandırılan, hidrojen üreten bakteriler ve metanojenik bakteriler olarak bilinen hidrojen kullanan bakteriler arasındaki fizyolojik farklılıklar uygulanacak ön işlem prosedüründe önemli anahtarlardır. Ön işlemler hız sınırlayıcı basamak olan hidroliz basamağının hızlandırılmasıyla hidrojen üretiminin iyileştirilmesini sağlar. Karışık konsorsiyuma uygulanabilecek çeşitli ön işlem yöntemleri mevcuttur. Bunlardan en çok kullanılanları; ısıl ön işlem, asit muamelesi, baz muamelesi, BESA, kloroform muamelesi, TCl'dir.

Bu çalışmada karışık konsorsiyuma ısıl ön işlem, asit muamelesi, baz muamelesi, BESA (2-Bromoetanosulfonat), kloroform muamelesi ve TCl (Tri-kloroasetik asit) muamelesi uygulanarak hidrojen üretiminde kullanılacak floklu aşı için en uygun ön işlemin karşılaştırmalı olarak BHP (Biyokimyasal Hidrojen Üretimi) testleri ile tespit edilmesi amaçlanmıştır. İstatistiksel deneme desenleri kullanılarak ön işlemlerin etkileri çeşitli aralıklarda ayrıntılı olarak incelenmiştir.

## MATERYAL VE METOD

### Analitik Metodlar

Askıda katı madde (AKM) analizleri standart metodlara uygun olarak yapılmıştır [4]. İlk ve son pH değerleri pH metre ile ölçülmüştür (Sartorius). Toplam biyogaz üretimi su yerdeğişim cihazı ile ölçülmüştür. $H_2$ içerikleri TCD dedektörlü GC (6890N Agilent) ile belirlenmiştir(Agilent).

### Karışık Konsorsiyuma Uygulanan Ön İşlemler

Hidrojen üretim veriminde önemli parametrelerden biri de bakteriyel kültür kompozisyonudur. Yoğun steril önlemler almak gerekmediği, işletiminin kolay olması ve kolay elde edilebilir olmasından dolayı karışık kültürlerle çalışmak saf kültürlerle çalışmaya göre daha avantajlı olabilir. Ancak *Clostridium* ve *Enterobakter* gibi türlerin fonksiyonu yine karışık kültür içinde yer alan metanojen ve homoasetojen gibi hidrojeni kullanan türler tarafından baskılanmaktadır. Bu nedenle matanojenik ve homoasetojenik türlerin baskılanması gerekmektedir. Hidrojen üretiminin iyileştirilmesi için anaerobik kültüre uygulanabilecek en önemli yöntem metabolik akışta metanojenez basamağını baskılamak ya da durdurmak suretiyle son ürünün hidrojen olmasını sağlamaktır. Asidojenik bakteriler olarak adlandırılabilecek bakteriler olan hidrojen üreten bakteriler ve hidrojen kullanan yani metanojik bakteriler arasındaki fizyolojik farklardan yola çıkılarak hidrojen üreten aşılar hazırlanabilir. Sporlanabilen $H_2$ üreten bakteriler yüksek sıcaklık, asitlik ve baziklik gibi ekstrem koşullara dayanabilirken metanojenik bakteriler dayanamazlar. Asidojenik bakteriler düşük pH değerlerinde yaşamlarına devam edebilirler ancak metanojenik bakteriler 6.8-7.2 pH aralığı dışında yaşayamazlar. Yüksek yükleme koşulları da kültür içinde organik asit birikimini artırarak pH'nın düşmesine neden olur. Bu koşulda hem hızlı büyüdükleri hem de düşük pH değerlerinde yaşayabildikleri için asidojenik bekteriler baskın hale geçebilirler. Karışık konsorsiyuma uygulanan ön işlemler sırasıyla; Asit muamelesi, Baz muamelesi, BESA, TCl, Kloroform ve Sıcaklık muamelesidir. Asit ve baz uygulamasında kullanılan koşullar Tablo 1'de yer almaktadır.

**Tablo 1** Asit ve baz uygulamasında kullanılan koşullar.

| pH | Sükroz Konsantrasyonu | Sıcaklık Karıştırma |
|---|---|---|
| 4.5 | 10 g/L | 55 ° C<br>70 rpm |
| | 30 g/L | |
| | 50 g/L | |
| 5.5 | 10 g/L | |
| | 30 g/L | |
| | 50 g/L | |
| 6.5 | 10 g/L | |
| | 30 g/L | |
| | 50 g/L | |

BESA, TCl ve Sıcaklık muamelesi için uygulanan koşullar Tablo 2'de yer almaktadır.

**Tablo 2** BESA, TCI ve sıcaklık muamelesinde uygulanan koşullar.

| Deneme No | BESA Kons. (mM) / TCL Kons. (mg/L) Kloroform (%) / Sıcaklık (°C) | Substrat Kons (g/L) | pH |
|---|---|---|---|
| D1 | 10mM / 10 mg/L / % 0.005 / 70°C | 30 | 4,5 |
| D2 | 10 mM / 10 mg/L / % 0.005 / 70°C | 50 | 5,5 |
| D3 | 10mM / 10 mg/L / % 0.005 / 70°C | 10 | 5,5 |
| D4 | 10mM / 10 mg/L / % 0.005 / 70°C | 30 | 6,5 |
| D5 | 105mM / 105 mg/L / % 5.025 / 85°C | 50 | 4,5 |
| D6 | 105mM / 105 mg/L / % 5.025 / 85°C | 10 | 4,5 |
| D7 | 105mM / 105 mg/L / % 5.025 / 85°C | 30 | 5,5 |
| D8 | 105mM / 105 mg/L / % 5.025 / 85°C | 30 | 5,5 |
| D9 | 105mM / 105 mg/L / % 5.025 / 85°C | 30 | 5,5 |
| D10 | 105mM / 105 mg/L / % 5.025 / 85°C | 50 | 6,5 |
| D11 | 105mM / 105 mg/L / % 5.025 / 85°C | 10 | 6,5 |
| D12 | 200mM / 200 mg/L / % 10 / 100°C | 30 | 4,5 |
| D13 | 200mM / 200 mg/L / % 10 / 100°C | 50 | 5,5 |
| D14 | 200mM / 200 mg/L / % 10 / 100°C | 10 | 5,5 |
| D15 | 200mM / 200 mg/L / % 10 / 100°C | 30 | 6,5 |

**Kesikli Reaktörlerde Karanlık Fermentasyonla Hidrojen Üretiminin İncelenmesi**

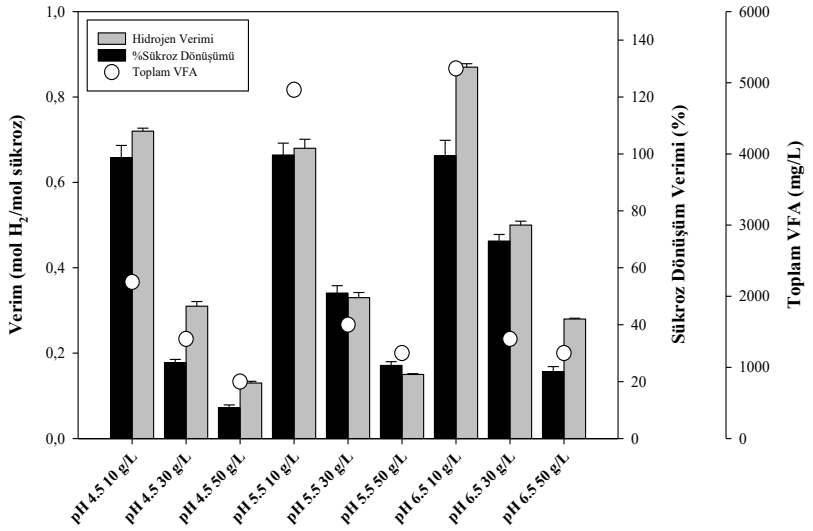
Kesikli biyoreaktör denemeleri diğer adıyla Biyokimyasal Hidrojen Potansiyeli (BHP) testlerinde 100 mL hacimli koyu renkli şişeler kullanılmıştır. Şişelerde çalışma hacmi 70 mL olarak belirlenmiştir. Belirlenen oranlarda inokulum, substrat ve bazal ortam konulduktan sonra kalan hacim su ile tamamlanmıştır. Geriye kalan tepe gazı azot gazı ile yıkanıp anaerobikleştirildikten sonra şişe ağızları önce kauçuk tıpa ardından aluminyum yüzük ile sıkıca kapatıldıktan sonra ters bir şekilde kutulara yerleştirilmiştir. Kutular 70 rpm 55 $^{o}$C 'lik inkübatörde saklanmıştır.

**BULGULAR**

**Karanlık Fermantasyonla Kesikli Reaktör Denemeleri**

**Ön işlem görmemiş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan kesikli biyoreaktörlerde hidrojen üretimi**

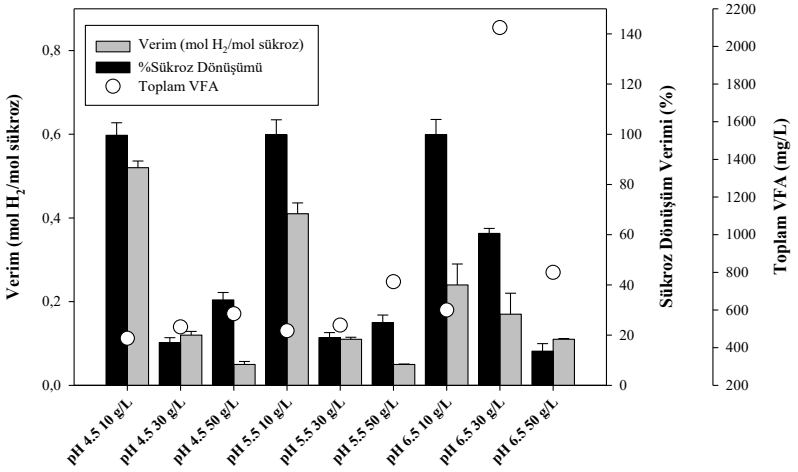
Hidrojen verimleri açısından elde edilen değerlerin 0.13-0.87 mol $H_2$/mol sükroz arasında değiştiği görülmektedir. En yüksek $H_2$ verimi pH 6.5 değerinde ve 10 g/L sükroz konsantrasyonunda elde edilirken en düşük verimlerin pH 4.5 ve pH 5.5 koşullarında 30 g/L sükroz konsantrasyonlarında elde edildiği görülmektedir. Toplam VFA üretimlerine bakılacak olursa asetat ve bütiratın baskın olduğu üretimlerde 800-4900 mg/L arasında değişen konsantrasyonlar göze çarpmaktadır. Sükroz dönüşümünün %90'ın üzerinde olduğu her pH değeri için, 10 g/L konsantrasyonlarında en yüksek VFA üretimleri, 30 g/L konsantrasyonlarda %20-30 değerlerine düşen sükroz dönüşümleri ve toplam VFA üretimlerinde de düşüş gözlenmektedir (Şekil 1).




**Şekil 1** Ön işlem görmemiş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan $H_2$ üretiminde hidrojen verimi, sükroz dönüşümü ve toplam VFA değerleri.

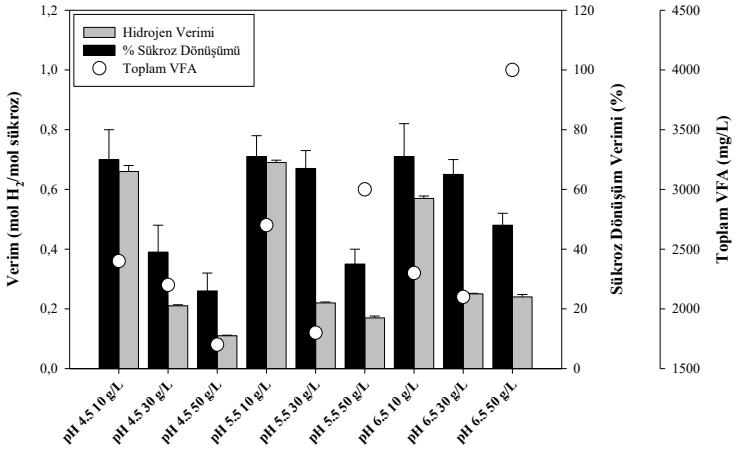
**Ön işlem olarak asit muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan kesikli biyoreaktörlerde hidrojen üretimi**

Ön işlem olarak asit muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan hidrojen üretim potansiyelleri üzerine yapılan denemelerde verim açısından en iyi sonuçların her üç pH değerinde de 10 g/L sükroz konsantrasyonunda elde edildiği gözlenmektedir (Şekil 2). En yüksek verim 0.5 mol $H_2$/mol sükroz olarak pH 4.5 koşulunda elde edilmiştir.%98 sükroz dönüşümünün gözlendiği bu reaktörde verim değerlerinin teorik değerin çok altında kalmış olması sükroz dönüşümünün $H_2$ üretimine değil biyokütle çoğalmasına gittiğini göstermektedir. Asetat ve bütiratın baskın olduğu toplam uçucu yağ asidi üretimi genel olarak 400-800 mg/L arasında değişen değerler almış; yalnızca pH 6.5 değerinde ve 30 g/L konsantrasyonda 2100 mg/L toplam uçucu yağ asidi üretimi gözlenmiştir.




**Şekil 2** Ön işlem olarak asit muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan $H_2$ üretiminde hidrojen verimi, sükroz dönüşümü ve toplam VFA değerleri.

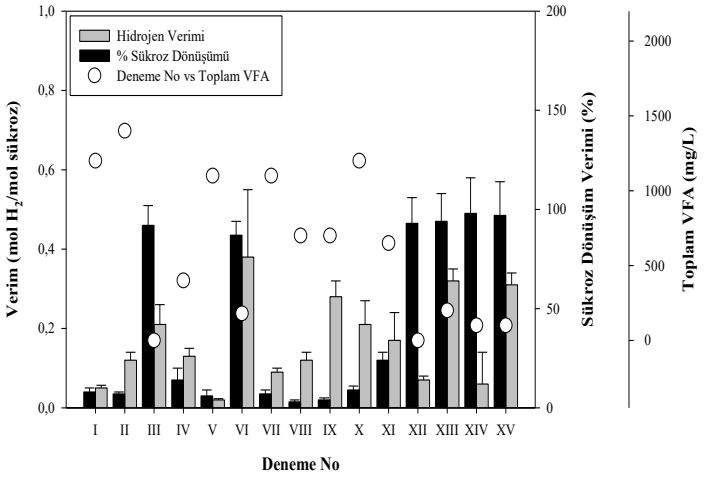
**Ön işlem olarak baz muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan kesikli biyoreaktörlerde hidrojen üretimi**Ön işlem olarak baz muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan hidrojen üretim potansiyellerini tespit etmek amacıyla kurulan kesikli reaktörlerde verim ve sükroz dönüşümü açısından en yüksek değerlerin 10 g/L konsantrasyonlarda elde edildiği görülmektedir. pH 4.5 ve 5.5 koşullarında verim değerleri yaklaşık 0.7 mol $H_2$/mol sükroz olarak elde edilmiştir. En düşük verim değerleriise her pH koşulunda 50 g/L sükroz konsantrasyonunda elde edilmiştir. Sükroz dönüşümlerinin de oldukça düşük olduğu bu reaktörlerde yüksek substrat konsantrasyonlarının olumsuz etkisi göze çapmaktadır. Baskın olarak asetat ve bütiratın gözlendiği uçucu yağ asitlerinden en yüksek üretim 4000 mg/L olarak pH 6.5 değerinde ve 50 g/L sükroz konsantrasyonunda elde edilmiştir. En düşük uçucu yağ üretimi ise pH 4.5 değerinde ve 50 g/L konsantrasyonunda 1700 mg/L olarak gözlenmiştir (Şekil 3).




**Şekil 3** Ön işlem olarak baz muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan $H_2$ üretiminde hidrojen verimi, sükroz dönüşümü ve toplam VFA değerleri.

**Ön işlem olarak BESA muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan kesikli biyoreaktörlerde hidrojen üretimi**

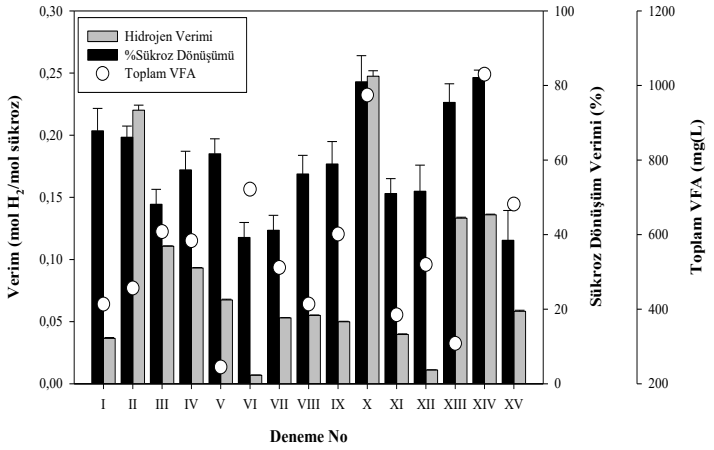
Substrat olarak sükroz ve inokulum olarak BESA muamelesinden geçmiş inokulum kullanılarak yapılan kesikli biyoreaktör denemelerinde genel olarak şeker kullanım verimlerinin iyi olduğu gözlenmektedir. Substrat olarak sükroz gibi bir şeker kullanıldığında şeker kullanım verimleri ile üretilen hidrojen miktarları karşılaştırıldığında gaz miktarlarının daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu olumsuzluğun biyokütle performansından kaynaklandığı düşünülmektedir. KOİ kullanım verimleri bakımından en iyi sonuç deneme 12 koşullarında ( 200 mM BESA; pH 4.5; 30 g/L sükroz) %15 olarak elde edilirken Sükroz kullanımlarında deneme 14 ve 15 koşullarında ( 200 mM BESA; pH 5.5; 50 g/L sükroz ve pH 6.5; 30 g/L sükroz) %99'lara varan sükroz giderimleri gözlenmiştir. Verim değerlerin bakıldığında ise 0.3 mol $H_2$/mol sükroz verim değerinin deneme 6'da (105 mM BESA; pH 4.5; 10 g/L sükroz) elde edildiği görülmektedir. Sükroz konsanstrasyonun yüksek olduğu denemelerde verim değerlerinin düşük oldukları gözlenmektedir.VFA sonuçlarında ise asetik asit ve bütirik asidin baskın yağ asitleri oldukları gözlenmiştir. Toplamda en yüksek uçucu yağ asidi, 1430 mg/L konsantrasyonla deneme 2 (10 mM BESA; pH 5.5; 50 g/L)'de elde edilmiştir (Şekil 4).




**Şekil 4** Ön işlem olarak BESA muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan $H_2$ üretiminde hidrojen verimi, sükroz dönüşümü ve toplam VFA değerleri.

**Ön işlem olarak TCl muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan kesikli biyoreaktörlerde hidrojen üretimi**

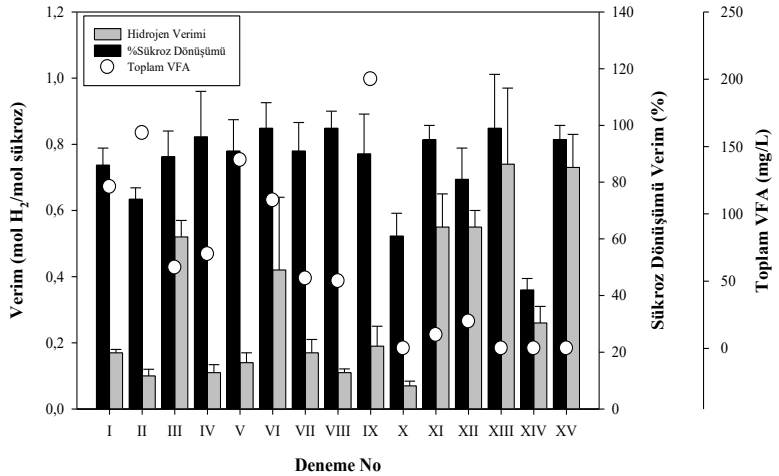
Substrat olarak sükrozun ve inokulum olarak TCl muamelesinden geçmiş biyokütle kullanıldığında elde edilen substrat verimi ve hidrojen verimliliği değerleri beklenenin oldukça altındadır. Substrat verimi açısından en yüksek değerler 19.46 mL $H_2$/ g sükroz ve 17.31 mL $H_2$/ g sükroz olarak deneme 10 ve deneme 3 'te (105 mM TCl; pH 6.5; 10 g/L sükroz ve 10 mM TCl; pH 5.5;50 g/L sükroz) elde edilmiştir. Hidrojen verimlilikleri ise yine deneme 10 ve 2 'de (10 mM TCl; pH 5.5; 10 g/L sükroz) 0.247 mol $H_2$/mol sükroz ve 0.222 mol $H_2$/ mol sükroz olarak elde edilmiştir. Substrat olarak sükroz ve inokulum olarak TCl ön işleminden geçmiş biyokütle ile yapılan çalışmalarda şeker kullanım verimleri birbirlerinden oldukça farklı çıkmıştır. Şeker kullanım verimleri arasında en yüksek değer %84 olarak deneme 14 'te (200 mM TCl; pH 5.5; 50 g/L sükroz) da elde edilirken diğer denemelerde %50-80 arasında değişen değerler görülmektedir (Şekil 5). Substrat olarak sükroz ve inokulum olarak TCl muamelesi görmüş biyokütlenin kullanıldığı denemelerde incelenen VFA sonuçlarında; asetik asit ve heptanoik asit oluştuğu gözlenmiştir. Toplamda en yüksek uçucu yağ asidi sonucunu 1030 mg/L konsantrasyonla deneme 14 (200 mM TCl; pH 5.5; 50 g/L)'de elde edilmiştir (Şekil 5).




**Şekil 5** Ön işlem olarak TCl muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan $H_2$ üretiminde hidrojen verimi, sükroz dönüşümü ve toplam VFA değerleri.

**Ön işlem olarak sıcaklık muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan kesikli biyoreaktörlerde hidrojen üretimi**

Sükroz konsantrasyonu ve pH etkisi değişik parametreler açısından karşılaştırıldığında gram sükroz başına en yüksek hidrojen üretimi 58.30 mL olarak deneme 13 (100°C; pH 5.5; 10 g/L sükroz) değerinde elde edilmiştir. Her üç pH değeri için gram sükroz başına hacimce en iyi hidrojen üretimleri10 g/L ve 30 g/L sükroz konsantrasyonları için elde edildiği görülmektedir. Deneme 13 (100°C; 10 g/L sükroz, pH 5.5), deneme 15 (100°C; 30 g/L sükroz; pH 6.5), deneme 11 (85°C; 10 g/L sükroz; pH 6.5) ve deneme12 (100 °C; 30 g/L sükroz; pH 4.5). Hidrojen verimliliği açısından en iyi sonuç en yüksek hidrojen üretiminde olduğu gibi deneme 13 (100°C; 10 g/L sükroz; pH 5.5) için 0.74 mol $H_2$/mol sükroz olarak elde edilmiştir (Şekil ). Şeker kullanım verimleri %60-100 arasında değişirken en kötü değer deneme 14 (100°C; pH 5.5; 50g/L sükroz) 'te %42 olarak elde edilmiştir. Substrat olarak sükroz ve inokulum olarak sıcaklık muamelesi görmüş biyokütlenin kullanıldığı denemelerde incelenen VFA sonuçlarında; asetik asit ve heptanoik asit değerlerinin yüksek olmasına rağmen incelenen diğer uçucu yağ asitlerinin de oluştuğu gözlenmiştir. Toplamda en yüksek uçucu yağ asidının 205 mg/L konsantrasyonla deneme 9 (85°C; 30 g/L sükroz; pH 5.5)'da üretildiği görülmektedir (Şekil 6).

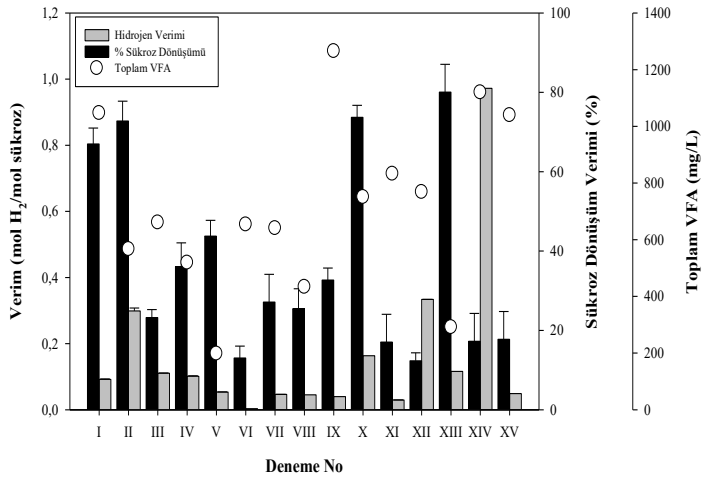



**Şekil 6** Ön işlem olarak sıcaklık muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan $H_2$ üretiminde hidrojen verimi, sükroz dönüşümü ve toplam VFA değerleri.

**Ön işlem olarak kloroform muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan kesikli biyoreaktörlerde hidrojen üretimi**

Sükroz konsantrasyonu ve pH etkisi değişik parametreler açısından karşılaştırıldığında gram sükroz başına en yüksek hidrojen üretimi deneme 14 (%10 kloroform; pH 5.5; 50g/L sükroz) koşullarında 76.45 olarak elde edilmiştir. Buna rağmen genel olarak hidrojen üretimi 1-30 mL olarak elde edilmiştir. Hidrojen verimliliği açısından en iyi sonuç hidrojen üretiminde olduğu gibi deneme 14'te (%10 kloroform; pH 5.5; 50 g/L sükroz) 0.97mol $H_2$/mol sükroz olarak elde edilmiştir.

En yüksek toplam şeker kullanım verimi %80 ile deneme 13 (%10 kloroform; pH 5.5; 10 g/L sükroz) için elde edilmiştir. Substrat olarak sükroz ve inokulum olarak kloroform muamelesi görmüş biyokütlenin kullanıldığı denemelerde incelenen VFA sonuçlarında; asetik asit, izobütirik asit ve heptanoik asit oluşumu gözlenmiştir. İncelenen uçucu yağ asitleri arasında en yüksek asetik asit değerleri olmuştur. Toplamda en yüksek uçucu yağ asidi üretimi 1265 mg/L konsantrasyonla deneme 9 (% 5.025 kloroform; pH 5.5, 30 g/L sükroz)'da elde edilmiştir (Şekil 7).




**Şekil 7** Ön işlem olarak kloroform muamelesi görmüş biyokütle ile substrat olarak sükrozdan $H_2$ üretiminde hidrojen verimi, sükroz dönüşümü ve toplam VFA değerleri.

**Tablo 3** Tüm ön işlemlerin karşılaştırmalı olarak hidrojen üretim değerleri

| Kimyasal Kons./Kloroform/Sıcaklık | pH | Sükroz Kons. | İşlemsiz | Asit | Baz | BESA | TCI | Sıcaklık | Kloroform |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10mM (mg/L) / %0.05 / 70°C | 4.5 | 30 | 35 | 20 | 35 | 8 | 6 | 28 | 13 |
| 10mM (mg/L) / %0.05 / 70°C | 5.5 | 10 | 37 | 23 | 38 | 12 | 12 | 28 | 10 |
| 10mM (mg/L) / %0.05 / 70°C | 5.5 | 50 | 42 | 15 | 46 | 32 | 30 | 25 | 30 |
| 10mM (mg/L) / %0.05 / 70°C | 6.5 | 30 | 81 | 28 | 42 | 21 | 15 | 16 | 15 |
| 105mM (mg/L) / %5.025 / 85°C | 4.5 | 10 | 40 | 29 | 36 | 21 | 4 | 23 | 3 |
| 105mM (mg/L) / %5.025 / 85°C | 4.5 | 50 | 35 | 15 | 31 | 5 | 2 | 39 | 1 |
| 105mM (mg/L) / %5.025 / 85°C | 5.5 | 30 | 54 | 19 | 37 | 16 | 9 | 28 | 7 |
| 105mM (mg/L) / %5.025 / 85°C | 5.5 | 30 | 54 | 19 | 37 | 20 | 9 | 18 | 7 |
| 105mM (mg/L) / %5.025 / 85°C | 5.5 | 30 | 54 | 19 | 37 | 46 | 8 | 31 | 7 |
| 105mM (mg/L) / %5.025 / 85°C | 6.5 | 10 | 48 | 13 | 38 | 31 | 14 | 30 | 9 |
| 105mM (mg/L) / %5.025 / 85°C | 6.5 | 50 | 78 | 31 | 65 | 59 | 11 | 20 | 8 |
| 200mM (mg/L) / %10 / 100°C | 4.5 | 30 | 50 | 20 | 35 | 11 | 2 | 91 | 1 |
| 200mM (mg/L) / %10 / 100°C | 5.5 | 10 | 37 | 23 | 38 | 18 | 7 | 41 | 6 |
| 200mM (mg/L) / %10 / 100°C | 5.5 | 50 | 42 | 15 | 46 | 18 | 7 | 73 | 7 |
| 200mM (mg/L) / %10 / 100°C | 5.5 | 30 | 81 | 28 | 42 | 49 | 10 | 121 | 8 |

Tablo 3'e bakıldığında hidrojen üretim performanısna en önemli katkının ısıl ön işlem ile sağlandığı görülmektedir. Karanlık fermentasyonda kullanılan karışık kültürün pek çok avantajı vardır. Pratik ve teknik olarak kullanımının kolay olmasının yanı sıra atıksulardan enerji üretiminde sterilizasyona ihtiyaç duyulmaması çok önemli bir avantajdır. İçeriğindeki çeşitli mikroorganizma grupları toplam proses verimliliği açısından önemli katkılar sağlamaktadır. Ancak karışık kültürlerle hidrojen üretiminde bu karışık konsorsiyum içeriğindeki homoasetojen ve sülfat indirgeyici bakterileri içeren metanojenler grubu gibi hidrojenotrofillerin, üretilen $H_2$'yi hemen kullanmaları proses verimini düşürücü etki yapmaktadır. Bu nedenle biyokatalizörlerin doğası ve fonksiyonları hidrojen üretimi için çok önemli bir faktördür [5]. Goud vd. [5] tarafından yapılan çalışmada şok yüklemelerle asidojenik hidrojen üreten bakterilerin baskın halde kalmasını sağlamak için 520 günlük reaktör işletimi sonucu işlem görmemiş konsorsiyum ile 3 mol $H_2$/g COD verim elde edilirken şok yüklemelerle verim değeri 16 mol $H_2$/g COD'ye yükselmiştir. Yapılan başka bir çalışmada kesikli reaktör denemeleri ile ortama $CO_2$ eklenmesinin bir ön işlem olarak kullanılma olasılığı araştırılmıştır. 30, 100 ve 500 mL/dak hızlarda $CO_2$ beslemesi yapılmış, $CO_2$ beslenmesi ile $H_2$ üretiminin düştüğü yavaş hızda besleme ile yükseldiği ve en yüksek 56.7 mLH2/g VSS verim elde edildiği görülmüştür [6]. Bir başka ön işlem alternatifi foto-katalitik uygulamadır. Atık aktif çamurda fotokatalitik ön işlemin düz bir fotokatalitik reaktör kullanılarak uygulandığı çalışmalar mevcuttur. Fotokatalitik ön işlemle çözünür protein miktarı %50 ve çözünür karbonhidrat miktarı %80 oranında artmıştır. Ayrıca ağır metal iyonlarının da uzaklaştırılması sağlanmıştır [7].

Bira posalarından hidrojen üretimi üzerine yapılan bir mikrobiyolojik çalışmada 33 çeşit mikroflora içeren konsorsiyuma ön işlem uygulanmış ve 8 çeşit mikrofloraya indirgenmiştir. Ön işlem sonrasında maksimum hidrojen üretiminde 9 kat iyileşme gözlenmiştir. Yapılan moleküler analizler sonucu baskın türlerin Clostridium türleri olduğu görülmüştür [8].

Yapılan çalışmaların sonuçlarına genel olarak bakılacak olursa sükrozun substrat olarak kullanıldığı deneme setlerinde toplam hidrojen gazları üretimi açısından en olumlu etki sıcaklık muamelesinde görülmüştür. Ön işlemsiz denemeler, BESA ve baz muamelesi yapılmış denemelere göre daha yüksek sonuç verirken, TCl, asit ve kloroform muamelesi gaz üretim değerlerini düşürmüştür. Kloroformun ön işlem olarak kullanılması çalışmamızda olumsuz etki oluşturmuş elde edilen gaz değerleri ve hidrojen gazı yüzdeleri düşüş göstermiştir. Hu vd. [9], metanojenik granüllere ön işlem uygulanması üzerine yaptıkları çalışmada ısı ve asit muamelesinin iyi birer yöntem olmalarına rağmen granül haldeki biyokütlelerde kloroformdan daha az etkili olduklarını savunmuşlardır. Yaptıkları çalışmada %0.05 lik kloroform ile metanojenlerin tamamen inhibe edildiğini daha yüksek konsantrasyonlarda ise toksik etki oluşturduğunu savunmuşlarıdır. Bu çalışma kapsamında kloroformun %0.05 'ten daha yüksek konsantrasyonlarda kullanıldığı çalışmalarda hemen hemen hiç gaz üretimi olmadığı gözlenmiştir. Wang vd. [10], ise ısı işleminin daha iyi olduğunu savunmasına rağmen kloroform ön işlemi ile 100 mL $H_2$/ g glikoz bir substrat verimi bildirmişlerdir.

Ren vd. [11], ise yaptıkları çalışmada asit, baz ve havalandırma muamelesini DGGE yöntemi ile karşılaştırmalı olarak incelemiş ve asit ve havalandırma koşullarında metanojenlerin tamamen indirgenirken baz muamelesinin mikroorganizmaların inhibisyonu konusunda etkili olmadıklarını belirtmişlerdir. BESA muamelesi etkili olabilecek başka bir kimyasal metanojen inhibisyonu yöntemi iken çalışmalarımızda sıcaklık daha iyi sonuç vermiştir. Substrat olarak sükroz kullanımında elde edilen hidrojen verimlerine bakıldığında sıcaklık muamelesi daha yüksek değerler vermiştir. Sıcaklık muamelesi literatürde en çok tercih edilen yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Sıcaklık muamelesi ile Zhu vd. [12], yaptıkları çalışmalarda 2.59 mol $H_2$/ mol sükroz elde etmişlerdir. Bu çalışma kapsamında aynı sükroz konsantrasyonunda (10 g/L ) fakat farklı pH değerlerinde (7-5.5) ve farklı sıcaklık koşullarında 0.74 mol $H_2$/mol sükroz elde edilmiştir. Wang vd. [10], sıcaklık ön işlemiyle 221.5 mL $H_2$/g glikoz elde ederken bu çalışmada en yüksek 74 mL $H_2$/g sükroz verime elde edilmiştir. Baz muamelesi çoğu çalışmada etkisiz olarak belirtilmesine rağmen bu çalışma kapsamında oldukça olumlu sonuçlar vermiştir. Zhu vd. [12], tarafından yapılan çalışmada baz muamelesi sonucu 1.44 mol $H_2$/mol sükroz elde edilirken bizim yaptığımız çalışmada 0.69 mol $H_2$/mol sükroz değeri elde edilmiştir.

**SONUÇLAR**

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında yüksek enerji içeriği, temiz bir enerji kaynağı olması yandığında son ürünün yalnızca su olması gibi avantajlarından dolayı hidrojen üretimi çok önemli bir yer tutmaktadır. Hidrojen üretim teknolojileri arasında düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi ve organik substratlardan hidrojen üretilebilmesi gibi iki önemli avantajından dolayı biyohidrojen üretimi oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Biyohidrojen üretiminin bir diğer önemli avantajı organik subtrat olarak atıksu ve atıkların kullanılabilmesidir. Organik atıkların hidrojene dönüşümü sırasında hem atıkların çevreye salınmadan bertaraf edilmesi hem de karbon ve hidrojen içeriklerinin enerjiye dönüşümleri gibi çok önemli bir avantaj söz konusudur. Karanlık fermentasyon en çok uygulanmış hidrojen üretim tekniklerinden biridir. Karanlık

fermentasyonun sterilizasyona ihtiyaç duyulmadığından atık kaynaklarının direk kullanılabilmesi, yüksek enerji dönüşüm verimleri gibi avantajları söz konusudur. Karanlık fermentasyonda en önemli nokta karışık konsorsiyumda var olan metanojenik bakterilerin inhibe edilebilmesidir. Karışık konsorisyumun alındığı kaynağa göre içeriği değişebilmektedir. Bu nedenle hidrojen üreten bakterilerin baskın hala geçebilmesi içn karışık konsorsiyuma özgü en uygun metodun bulunması oldukça önemlidir. Uygulanacak ön işlem sonucunda karışık konsorsiyum içindeki metanojen bakterilerin baskılanması ve hidrojen üreten bakterilen baskın hale geçmesi proses verimleri açısından çok kritiktir. Ortamda metan üreten bakterilerin baskın hale geçmesi durumunda üretilen hidrojenin de kullanılacak olması hidrojen üretim verimlerini düşürecektir. Bu tez çalışmasının ilk aşamasında çeşitli ön işlem metodları (BESA, TCl, Asit, Baz, Kloroform, Sıcaklık) arasında kullanılacak olan karışık konsorsiyuma uygulanmış en uygun, en verimli yöntemin sıcaklık muamelesi olduğu görülmüştür.

**TEŞEKKÜR**
Bu çalışma TÜBİTAK ÇAYDAG 109 Y 004 No'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR**
[1] Chen, C.Y., Chang, J.S., "Enhancing phototropic hydrogen production by solid- carrier assisted fermentation and internal optical-fiber illumination" Process. Biochem., 2006, 41: 2041-2049.

[2] Hallenbeck, P.C., Benemann, J.R., "Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes" International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27:1185–1193.

[3] Ren, N., Xing, D., Rittmann, B.E., Zhao, L., Xie, T., ve Zhao, X., "Microbial community structure of ethanol type fermentation in bio-hydrogen production" Environmental Microbiology, 2007, 9: 1112-1125.

[4] APHA, AWWA, WPCF., " Standart Methods for Examination of Water and Wastewater", 2001, 21st Ed Washington, D.C.: American Public Health Association.

[5] Goud, R.,K. and Mohan,V., "Regulating biohydrogen production from wastewater by applying organic load-shock: Change in the microbial community structure and bio-electrochemical behavior over long term operation", International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 17763-17777.

[6] Bru, K., Blazy, V., Joulian, C., Trably, E., Latrille, E., Quemeneur, M., Dictor, M.,C.," Innovative CO2 pretreatment for enhancing biohydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW)", International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 14067-14071.

[7] Liu, C., Shi, W., Kim, M., Yang, Y., Lei, Z., Zhang, Z., "Photocatalytic pretreatment for the redox conversion of waste activated sludge to enhance biohydrogen production", International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 7246-7252.

[8] Bando, Y., Fujimoto, N., Suzuki, M., Ohnishi, A.,, "A microbiological study of biohydrogen production from beer lees", International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 2709-2718.

[9] Hu, B. and Chen, S., "Pretreatment of methanogenic granules for immobilized hydrogen fermentation", International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(15): 3266-3273.

[10] Wang, J. and Wan, W., " Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen producing bacteria from digested sludge", International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(12):2934 2941.

[11] Ren, N., Cao, G., Wang, A., Lee, D.J., Guo, W., Zhu, Y., "Dark fermentation of xylose and glucose mix using isolated Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum W16", International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33:6124–6132.

[12] Zhu, H. and Beland, M., " Evaluation of alternative methods of preparing hydrogen producing seeds from digested wastewater sludge", International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(14), 1980-1988.

# KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE $Gd_2O_3$ VE $Er_2O_3$ KATKILI BİZMUT TABANLI YENİ TİP ELEKTROSERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

*Çiğdem Çelen[1,*], Serdar Yılmaz[1,2]*
[1] Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler, 33343 Mersin
[2]Mersin Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 33343 Mersin
*sineuh@gmail.com

**ÖZET**: Katı oksit yakıt hücreleri anot-elektrolit-katot tabakalarından meydana gelmektedir ve bu tabakaların üretim maliyetleri ve üretim zorlukları nedeni ile yoğun olarak çalışılmaktadır. Katı olan seramik elektrolit tabakanın gözeneksiz, büyük taneciklere (grain) sahip olması ve tek tip kristal örgü tipine (fazına) sahip olması, hücrenin performansını belirgin derecede iyileştiren ve en önemli olan etkenlerdendir. Bu çalışmada, $Bi_2O_3$ tabanlı $(Er_2O_3)_x(Gd_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü bileşik formunda, katihal reaksiyonu ile üretilen oksijen iyonik iletken numunelere çeşitli basamaklarda üretim süreçleri uygulanarak toz veya tabletler halinde XRD ve SEM analizleriyle kristalografik ve mikroyapı özelliklerinin incelenerek belirtilen amaca uygunluğu araştırılmıştır

**Anahtar Kelimler**: Katı oksit yakıt hücreleri, Katı eletroseramikler, Bizmut oksit, Katkılı üçlü bileşik.

## GİRİŞ

Elektroseramik terimi genel olarak elektronik, manyetik ve optik özellikleri olan seramik malzemeleri ifade etmektedir. Bir seramik malzeme bir elektrik alanına maruz kaldığında elektronik, manyetik ve optik özelliklerinde karakteristik değişiklikler görülür. Elektroseramikler, ileri teknoloji malzemelerinin en fazla uygulama alanı bulanan grubunu oluşturmaktadır.

$Bi_2O_3$ fazları elektrik iletkenlik bakımından oldukça ilginç özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı endüstride bazı katı elektrolitlerin üretiminde temel madde olarak kullanılmalarının yanında, katı elektrokimyasal pillerde de kullanılmaktadırlar.

Bizmut trioksit bileşiğinin fazları da kristal yapı özelliklerinden dolayı oksijen iyonik iletkenliği göstermektedirler [1-5]. $Bi_2O_3$'in şimdiye kadar belirlenen altı kristalografik modifikasyonu (fazı) vardır. Üzerinde yoğun olarak çalışılan önemli dört faz; monoklinik faz (α-$Bi_2O_3$), iç merkezli kübik (bcc) faz (γ-$Bi_2O_3$), yüzey merkezli kübik (fcc) faz (δ-$Bi_2O_3$), tetragonal (β-$Bi_2O_3$) fazdır [6-10]. Saf $Bi_2O_3$ için bu fazlardan oda sıcaklığında kararlı olan allotropu monoklinik α-$Bi_2O_3$ fazıdır. Diğer üç form β, γ ve δ fazları yüksek sıcaklıklarda oluşan kararsız kristal modifikasyonlardır. δ-fazı, saf α-$Bi_2O_3$'in yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazı olarak bilinmektedir. Erime sıcaklığı 824 $^oC$ olan saf α-$Bi_2O_3$ yaklaşık 729 $^oC$'ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ-$Bi_2O_3$ fazına dönüşür ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır [6-10].

Şimdiye kadar saf $Bi_2O_3$ bileşiği üzerinde yapılan çalışmalarda, bileşiğin oda sıcaklığında ve saf halde iken kararsız olan kristal modifikasyonlarını kararlı hale getirmek mümkün olamamıştır. Ancak diğer bazı oksit bileşiklerin çeşitli reaksiyonlar ile saf $Bi_2O_3$ içerisine katkılanmasıyla bu fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilmektedir. $M_xO_y$ katkılama yoluyla $Bi_2O_3$ fazlarının oda sıcaklığında karalı hale getirilme çalışmalarında en çok incelenen katkı maddesi Lantanit grubu elementlerin $Ln_2O_3$ oksit bileşikleridir. Bütün bu oksit bileşiklerin saf $Bi_2O_3$ ile verdikleri katı hal reaksiyonları ile ilgili daha önceden yapılan çalışmalara göre, $Bi_2O_3$ fazlarının sentezlenmesinde katkı maddesinin cinsi, katkı oranı, ısıl işlem süresi, ısıl işlem sıcaklığı, soğutma hızı (kendi halinde soğuma veya ani soğutma), öğütme süresi ve sıklığı, tanecik boyutları v.b. parametreler etkili olmaktadır [1-5, 11-13]. Bu değişkenler birim hücre sabitleri, sitokiyometrik bileşimi, yüzey özellikleri gibi yapısal özellikleri etkilemektedir.

## MATERYAL VE METOD

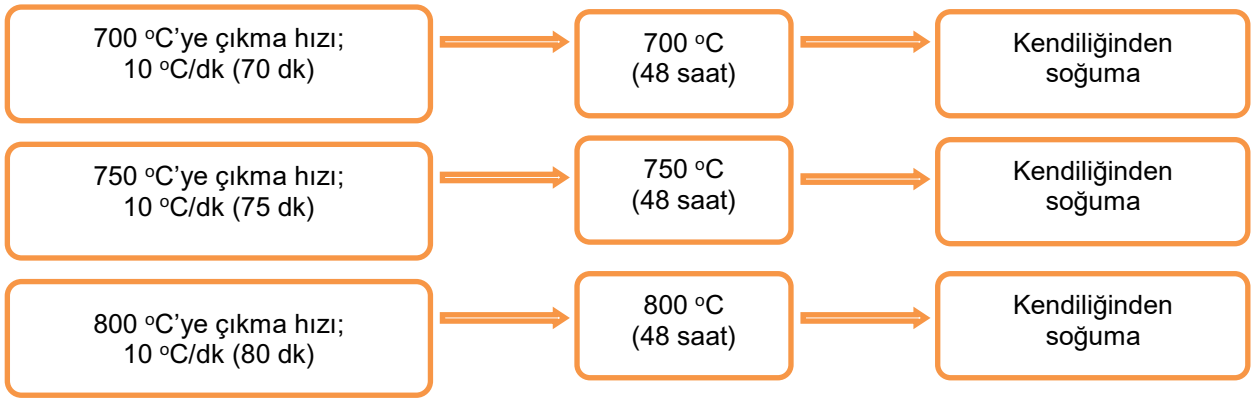
Numuneler katıhal yöntemi ile üretildi. Karışımlara çeşitli sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem basamakları uygulandı. Her bir basamakta örnek tozlar alınarak fazları incelendi. Bu şekilde en uygun katkı oranı, sıcaklık ve süre belirlendi. Üretilen malzemenin kristal yapıları XRD ile belirlendi. Toz malzemeler preslenerek tablet formunda şekillendirildi. Şekillendirilen numunelerin SEM ile mikroyapısı ve gözeneklilik durumları incelendi.

$Bi_2O_3$ tabanlı $(Er_2O_3)_x(Gd_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü bileşik formunda katı elektrolitin üretiminde katıhal yöntemi kullanıldı.

**Tablo1** $(Er_2O_3)_x(Gd_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sisteminde kullanılan katkı oranları.

| | $Er_2O_3$ | $Gd_2O_3$ | $Bi_2O_3$ | $Er_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|
| ***15E05GSB*** | 0.20 | 0.15 | 0.05 | 0.80 |
| ***16E04GSB*** | 0.20 | 0.16 | 0.04 | 0.80 |
| ***17E03GSB*** | 0.20 | 0.17 | 0.03 | 0.80 |
| ***18E02GSB*** | 0.20 | 0.18 | 0.02 | 0.80 |
| ***19E01GSB*** | 0.20 | 0.19 | 0.01 | 0.80 |
| ***20ESB*** | 0.20 | 0.20 | 0.00 | 0.80 |
| ***20E01GSB*** | 0.21 | 0.20 | 0.01 | 0.79 |
| ***20E02GSB*** | 0.22 | 0.20 | 0.02 | 0.78 |
| ***20E03GSB*** | 0.23 | 0.20 | 0.03 | 0.77 |
| ***20E04GSB*** | 0.24 | 0.20 | 0.04 | 0.76 |
| ***20E05GSB*** | 0.25 | 0.20 | 0.05 | 0.75 |

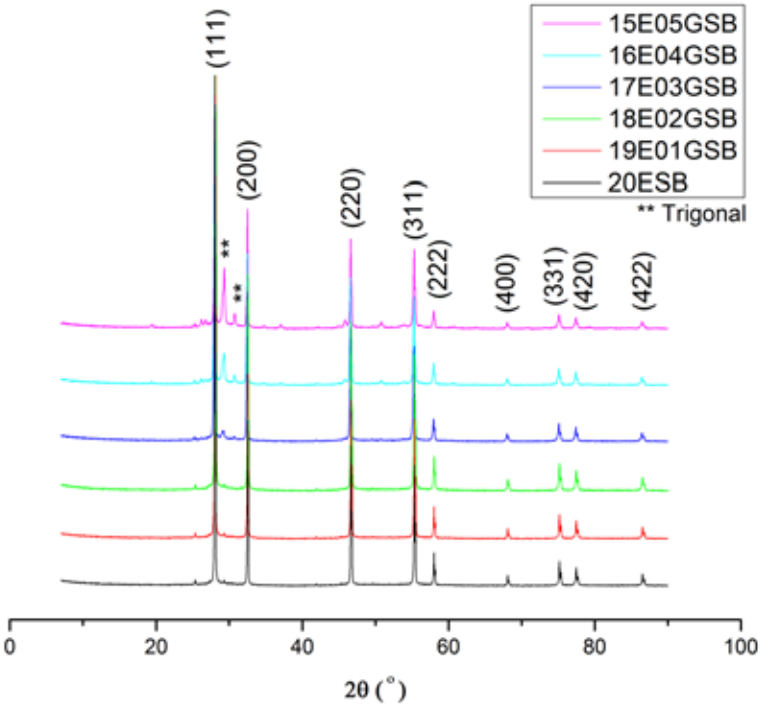
Başlangıç tozları belirlenen mol oranlarda (Tablo 1) ($Er_2O_3$ (%99.9 Alfa Aesar), $Gd_2O_3$ (%99.9 Alfa Aesar), $Bi_2O_3$ (%99.99 Alfa Aesar) tartılarak agat havanda ön öğütmeden sonra diğer sıvı katkılar ile yatay karıştırıcıda (Jarmill) belirli sürelerde öğütüldü. Etüvde kurutulan numuneler tekrar agat havanda yaklaşık 5 dakika el ile öğütüldü ve aşağıdaki ısıl işlem süreçleri uygulandı (Şekil 1). Her ısıl işlem arasında tekrar agat havan ile öğütme yapıldı.



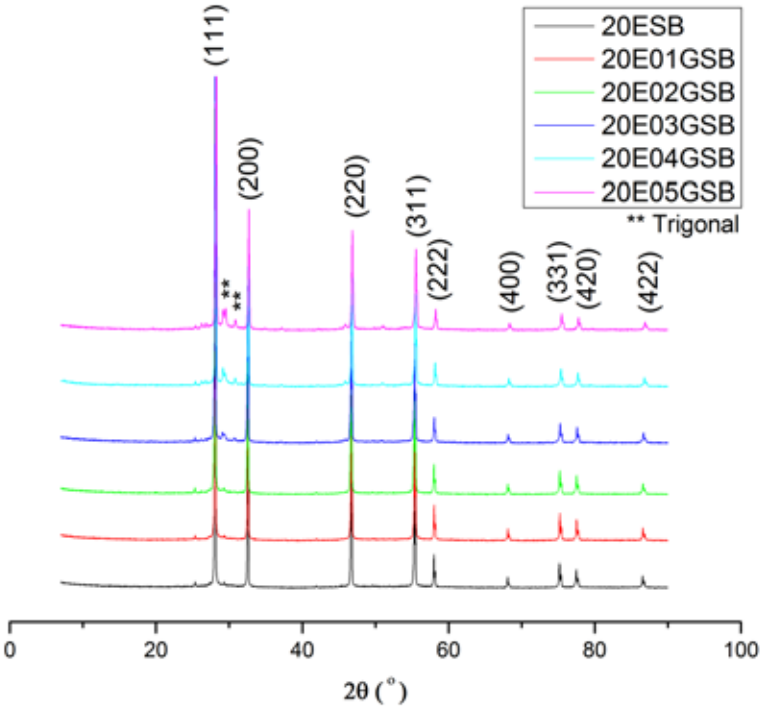

**Şekil 1** Numunelere uygulanan ısıl işem süreçleri.

Hazırlanan numunelere XRD yapıldı (Rigaku Smartlab). 800 °C üretilen kübik numuneler bilyeli değirmen (Retsch PM 100CM) ile 2 saat süreyle sıvı öğütme yapıldı. Sonrasında kurutulan tozlar manuel hidrolik preste, 10 MPa basınç uygulanarak tabletler haline getirildi. Tabletlere SEM (Zeiss Supra55) yapılarak mikroyapısı ve gözeneklilik durumları incelendi.

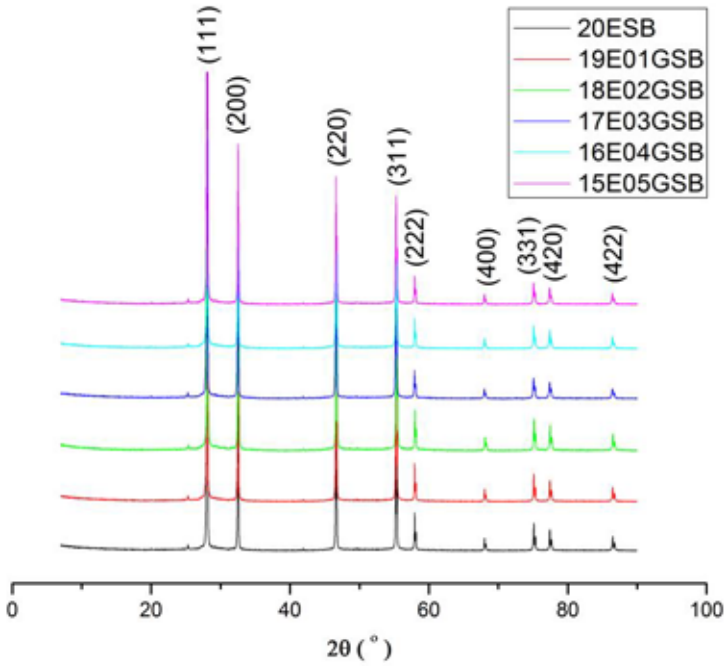
**BULGULAR VE TARTIŞMALAR**



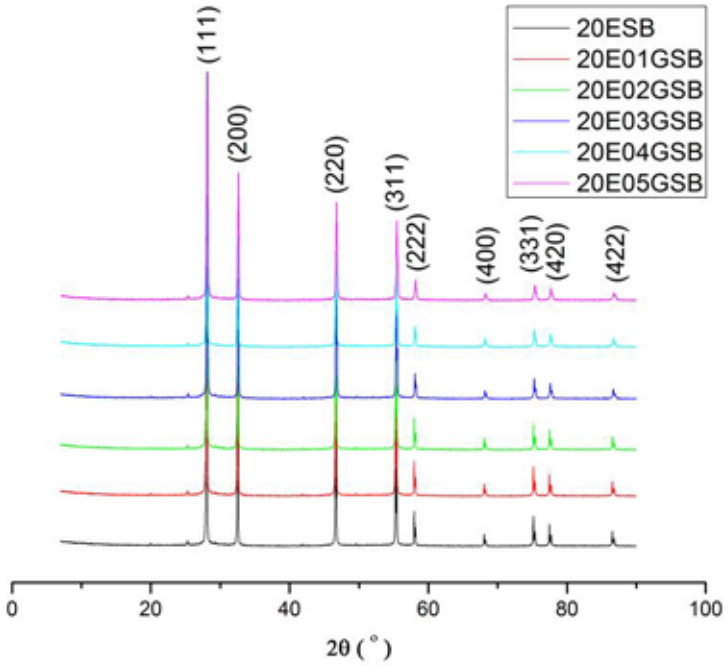

**Şekil 2** 750 °C sıcaklıkta tavlanmış toplam %20 mol katkılı numunelere ait XRD desenleri.



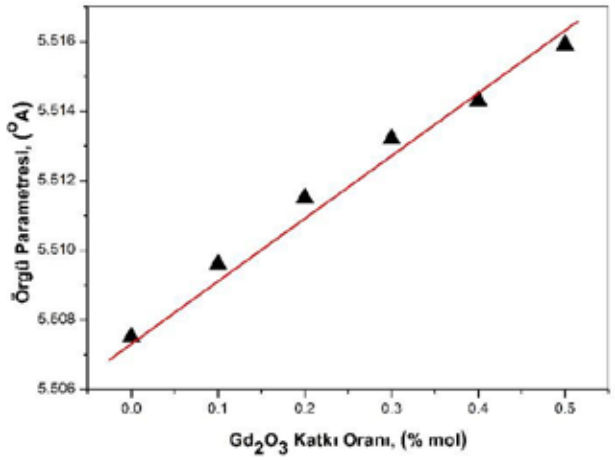

**Şekil 3** 750 °C'deki sıcaklıkta tavlanmış sabit %20 mol $Er_2O_3$ katkılı numulere ait XRD desenleri.



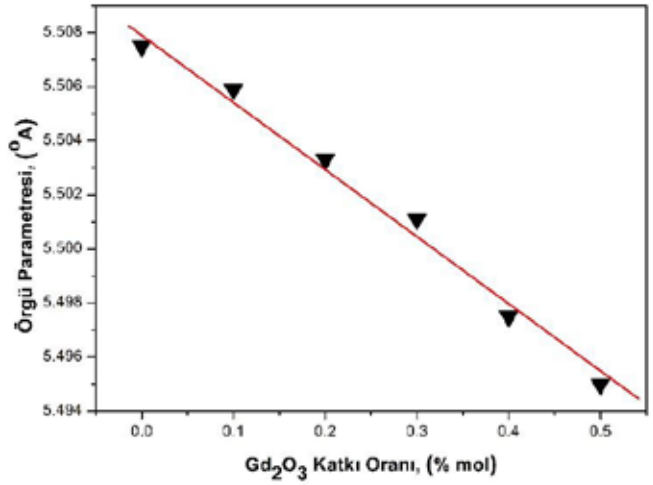

**Şekil 4** 800 °C sıcaklıkta tavlanmış toplam %20 mol katkılı numunelere ait XRD desenleri.




**Şekil 5** 800 °C sıcaklıkta tavlanmış sabit %20 mol $Er_2O_3$ katkılı numulere ait XRD desenleri.

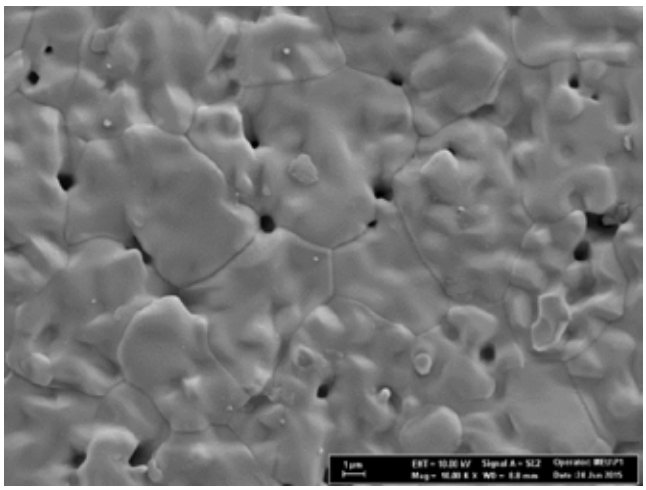



**Şekil 6** Toplam katkısı %20 mol olan numunelerin $Gd_2O_3$ katkısına bağlı örgü parametresindeki değişim.



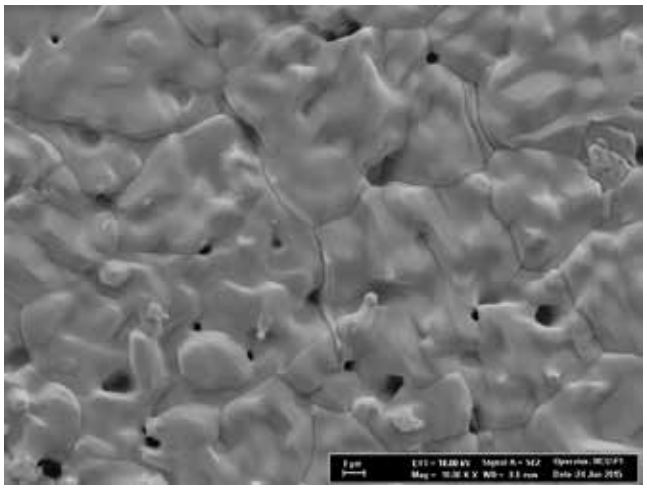

**Şekil 7** Sabit %20 mol $Er_2O_3$ katkılı numulerin $Gd_2O_3$ katkısına bağlı örgü parametresindeki değişim.

Toplam katkı %20 mol sabit iken $Gd_2O_3$ artıp $Er_2O_3$ azaldıkça grainlerin büyüdüğü görüldü (Şekil 8).



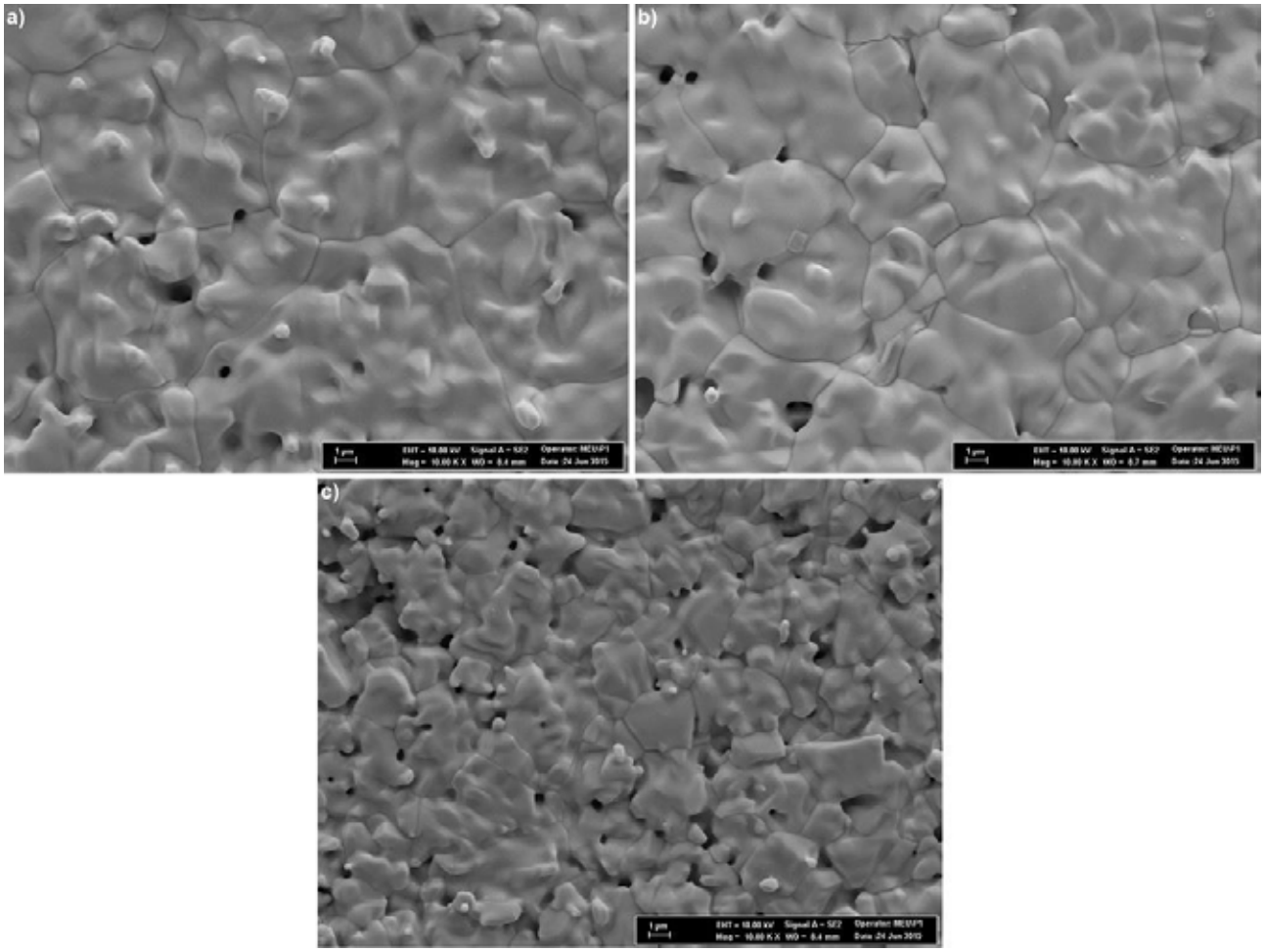
**Şekil 8** 800 °C sıcaklıkta sinterlenmiş 19E01GSB numunesine ait SEM görüntüsü.

Gözeneklilikte belirgin bir farklılık görülmedi (Şekil 9).



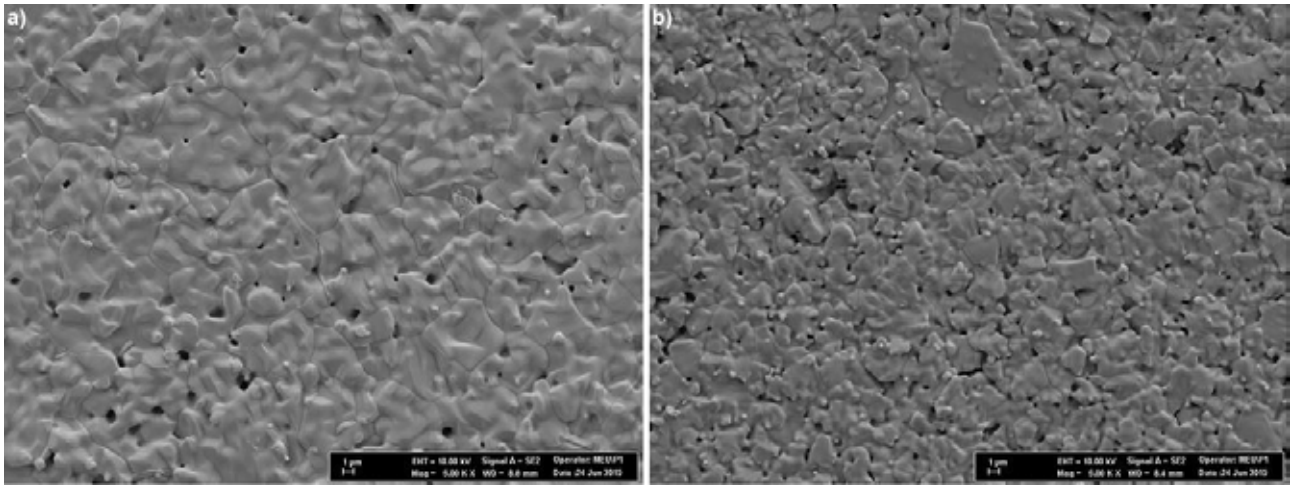
**Şekil 9** 800 $^{o}$C sıcaklıkta sinterlenmiş 15E05GSB numunesine ait SEM görüntüsü.

Toplam katkı %20 mol sabit iken $Gd_2O_3$ düzenli arttıkça dolayısıyla toplam katkı miktarı da arttığından garin oluşumlarının azaldığı, gözenek ve kırıkların arttığı gözlendi (Şekil 10).




**Şekil 10** 800 $^{o}$C sıcaklıkta sinterlenmiş **a)**20ESB **b)**20E01GSB **c)**20E05GESB numunelerine ait SEM görüntüleri.

O halde toplam katkı oranı %20 molün üzerine çıktıkça grain oluşumları olumsuz etkilenmektedir (Şekil 11).




**Şekil 11** 800 $^{o}$C sıcaklıkta sinterlenmiş **a)**15E05GSB **b)**20E05GESB numunelerine ait SEM görüntüleri.

**SONUÇLAR**

$(Er_2O_3)_x(Gd_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sisteminde δ kristal fazları tespit edildi. 750 $^{o}$C sıcaklıkta tavlanmış, düşük oranda $Gd_2O_3$ katkısında ve 800 $^{o}$C sıcaklıkta tavlanmış numunelerin tamamında δ kristal fazları tespit edildi. 800 $^{o}$C sıcaklıkta tavlanmış numunelerde toplam katkı miktarı arttıkça grain oluşumları olumsuz etkilendi ama toplam katkı %20 mol sabit iken $Gd_2O_3$ artıp $Er_2O_3$ azaldıkça grainlerin büyüdüğü görüldü.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma; Mersin Üniversitesi tarafından 2015-TP2-1024 kodlu Bilimsel Araştırma Projesi ve Tübitak tarafından, 1002 – Hızlı Destek Projesi (Proje No: 115M107) kapsamında desteklenmiştir.

**SEMBOLLER**

α $Bi_2O_3$ bileşiğinin monoklinik kristal fazı
β $Bi_2O_3$ bileşiğinin tetragonal kristal fazı
δ $Bi_2O_3$ bileşiğinin yüzey merkezli kübik kristal fazı

**KAYNAKLAR**

[1] Nakayama S., “Electrical properties of (Bi2O3)0.75(RE2O3)0.25 ceramics (RE= Dy, Y, Ho, Er and Yb)”, Ceramcis International, 2002, 28: 907-910.

[2] Sammes, N. M., Tompestt, G. A., Nafe, H., Aldinger, F., “Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity”, Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19: 1801-1826.

[3] Drache, M., Roussel, P., Wignacourt, J. P., “Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: Heritage of Bi2O3 ”, Chemical Reviews, 2007, 107: 80-96.

[4] Portefaix, N., Conflant, P., Boivin, J. C., Wignacourt, J. P., Drache, M., “New Bi-Ln-V-O anionic conductors with δ-Bi2O3 Fluorite type structure (Ln=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb)”, Journal of Solid State Chemistry, 1997, 134: 219-226.

[5] Punn, R., Feteira, A. M., Sinclair, D. C., Greaves, C., “Stabilisation of the high oxide anion conducting δ-Bi2O3 phase”, The 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, 49, 2005.

[6] Harwig, H. A., “On the structure of Bismuthsesquioxide: the α, β, γ and δ-phase”, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1978, 444: 151-166.

[7] Harwig, H. A., Gerards, A. G., “Electrical properties of the α, β, γ and δ phases of Bismuth Sesquioxide”, Journal of Solid State Chemistry, 1978, 26: 265-274.

[8] Harwig, H. A., Weenk, J. W., “Phase relations in Bismuthsesquioxide”, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie., 1978, 444: 167-177.

[9] Harwig, H. A., Gerards, A. G., “The polymorphism of Bismuth sesquioxide”, Thermochemica Acta, 1979, 28: 121-131.

[10] Medernach, J. W., Snyder, R. L., “Powder diffraction patterns and structures of the Bismuth Oxides”, Journal of The American Ceramic Society, 1978, 61: 494-497.

[11] Fruth, V., Ianculescu, A., Berger, D., Breda, S., Voicu, G., Tenea, E., Popa, M., “Synthesis, structure and properties of doped Bi2O3 ”, Journal of European Ceramic Society, 2006, 26: 3011-3016.

[12] Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., Naumovich, E. N., Tonoyan, A. A., “Stability of δ-Bi2O3-based solid electrolytes”, Material Research Bulletin, 2000, 35: 515-520.

[13] Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C. M., Jitianu, M., “Phases investigation in the Antimony doped Bi2O3 system”, Journal of European Ceramic Society, 2004, 24: 1295-1299.

# KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ ÜÇLÜ BİLEŞİĞİNİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

*Bekir Kavici[1,2,*], Serdar Yılmaz[1,2]*
[1] Mersin Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 33343 Mersin
[2] Mersin Üniversitesi, İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi, 33343 Mersin
*bekirkavici@gmail.com

**ÖZET**: Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan, zirkonya tabanlı katı oksit elektrolitlerin yüksek çalışma sıcaklıklarından dolayı, daha düşük sıcaklıklarda çalışan elektrolitler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. $Bi_2O_3$ tabanlı elektrolitler, 500–800 $^oC$ çalışma sıcaklığına sahiptir. Ayrıca, oksijen iyonik iletkenlik bakımından; zirkonya tabanlı katı oksit elektrolitlere alternatif olarak kullanılmaktadır.

Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemesi olarak kullanılan, $Bi_2O_3$ bileşiğine $Yb_2O_3$ ve $Dy_2O_3$ oksit lantanitleri Pechini yöntemi kullanılarak katkılandı. Kararlı yüzey merkezli kübik (δ) kristal fazı elde etmek için gerekli şartlar araştırıldı. Farklı tavlama sıcaklıkları için araştırmalar yapıldı. Tozların kristal yapıları, X-ışını toz kırınımı metodu ile incelendi. 700 $^oC$ sıcaklık değerinde δ-kararlı kristal fazı elde edildi. İletkenlik karakterizasyonu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanıldı. Sonuç olarak, düşük sıcaklıklarda çalışabilen, yüksek iyonik iletkenlik değerine sahip yeni tip elektrolitler üretildi.

**Anahtar Kelimler**: Bizmut oksit, Elektrolit, Katı oksit yakıt hücresi, Pechini.

## GİRİŞ

Katı oksit yakıt hücresi üzerine yapılan çalışmaların daha düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğine ve daha yüksek verime sahip yeni elektrolitlerin üretilmesi, karakterize edilmesi gibi konularda yoğunlaşıp hala günümüzde de güncelliğini koruduğu anlaşılmaktadır [1]. Yapılan çalışmalar, *α*-$Bi_2O_3$ fazı, *β*-$Bi_2O_3$, *γ*-$Bi_2O_3$ fazlarının oksijen iyonik iletkenlik değerinin, *δ*-$Bi_2O_3$ yapıdan daha düşük olduğunu göstermektedir [2]. Bu sebeblerden dolayı $Bi_2O_3$ tabanlı elektrolitler, katı oksit yakıt hücrelerinde zirkonya tipi elektrolitlerin yerine alternatif olacaktır.

## MATERYAL VE METOD

### Üçlü Bileşiklerin Sentezlenmesi

Üçlü bileşiklerin sentezlenmesi için geliştirilmiş sol-gel (Pechini) metodu kullanıldı [3-4]. $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sisteminde oluşabilecek fazları sentezlemek için başlangıç malzemeleri olarak; Bismuth(III) nitrat pentahidrat ($Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, 99.9%, Sigma Aldrich), Dysprosium(III) nitrat pentahidrat ($Dy(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, 99.9%, Alfa Aesar), Ytterbium(III) nitrat pentahidrat ($Yb(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, 99.9%, Sigma Aldrich) kimyasalları kullanıldı. Bunun için, 2≤x≤10 (x; %mol) ve 2≤y≤10 (y; %mol ) aralığındaki farklı mol oranlarında lantan nitrat bileşikleri katkılandı.

İlk olarak $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$; $HNO_3$ (Merck, 65% extra pure) ve saf su ($HNO_3$:$H_2O$, 1:8) içerisinde çözündü. Çözelti, manyetik karıştırıcıda karışırken, gerekli miktarda lantan nitratları ilave edildi. Sitrik asit (Merck, anhydrous for synthesis) ve etilen glikol (Sigma Aldrich – $M_a$:62,07g/mol) oranı; 5 gram çoğaltma için 2 gram sitrik asit ve 1 ml etilen glikol şeklinde ayarlandı (SA:EG, 2:1). Sitrik asit ve etilen glikol eklendikten sonra, çözelti karışmaya bırakıldı. Çözelti (sol), 80 $^oC$ sıcaklıkta 2 saat süre içerisinde jele dönüştü. Malzeme jelleştikten sonra; 120 $^oC$ sıcaklıkta, etüv içerisinde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Tüm bu işlemlerden sonra kuru madde, agat havanda hafifçe ezilerek öğütüldükten sonra alümina krozelere alınarak ~2 $^oC$/dk ısıtma hızıyla 550 $^oC$ sıcaklıkta 48 saat kül fırını içerisinde kalsine edildi.

Tozların kararlı bir kristal fazına sahip olması gereken ısıl işlem süreci belirleme çalışmaları yapıldı. 700 $^oC$, 750 $^oC$ ve 800 $^oC$ sıcaklık değerlerinde, 48 saatlik kalsinasyon işlemi uygulandı.

### XRD Ölçümü

Üretilen toz numunelerin kristal yapılarının ve örgü parametrelerinin tespit edilmesi için Rigaku marka, Smartlab model X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanıldı. Ölçümlerde 40kV ve 30mA' de elde edilen CuKα ışınları kullanıldı. Numuneler 0.02 derece adım aralığında, 21.6746 derece/dk tarama hızında ve $7^o \le 2\Theta \le 90^o$ açı aralığında tarandı. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Kırınım ışınları 1-boyutlu silikon detektör (D/teX Ultra 250) ile sayıldı. Ölçülen XRD desenleri PDXL2 yazılımı kullanılarak DICVOL06 metodu ile indislenerek örgü parametreleri hesaplanmıştır [5].

**İletkenlik Ölçümü**

Kristal yapı analizi sonucu, yüzey merkezli kübik (δ) kristal yapısına sahip olan numuneler tespit edilerek tek eksenli hidrolik presle, 1 gr toz kullanılarak tabletler üretildi. Üretilen tabletler daha sonra ince alümina tabaka üzerinde 700 °C sıcaklıkta ve 24 saat süre ile sinterlendi. Sinterleme sonrası yaklaşık 0.12 mm kalınlıkta ve 1.2 mm çapında tabletler elde edildi.

Bu çalışmada üretilen tüm tozlar arasında en yüksek iletkenliğe sahip olan numunenin belirlenmesi amaçlanmıştır. Üretilen tozlardan, tüm δ fazındaki numunelerin empedansları ölçüldü. Daha öncesinde, katı elektrolit tabakaların her iki tarafına da gümüş/platin karışımı akım toplayıcı yüksek iletken pasta (ESL Electroscience) sürüldü ve kurutuldu. Empedans ölçümleri için PARSTAT 2273 potansiyostat/galvanostat cihazı (Princeton Applied Research) kullanıldı. Ölçümler sıcaklığın değişimine bağlı olarak yapıldı ve bunun için özel tasarlanmış yüksek sıcaklık fırını kullanıldı. Empedans ölçümü için sıcaklık aralığı 400 °C ile 800 °C ve sıcaklık adım aralığı 50 °C olacak şekilde belirlendi. Empedans ölçümü için yine Princeton Applied Research firmasının PowerSINE adlı yazılımı kullanılarak ölçümler alındı. Ölçüm parametreleri olarak, $3x10^5$ Hz başlangıç ve $10^{-1}$ Hz bitiş frekans değerleri belirlendi. 50 mV potansiyel altında 50 data alacak şekilde ölçüm gerçekleştirildi. Elde edilen dataların analizi ve eşdeğer devre analizi için; Princeton Applied Research firmasının ZSimpWin adlı yazılımı kullanıldı. Numunelerin direnç değerleri elde edilen Nyquist diyagramında yer alan yarı-çemberlerden direk olarak okundu ve denklem 1 ile iletkenlik değeri hesaplandı.

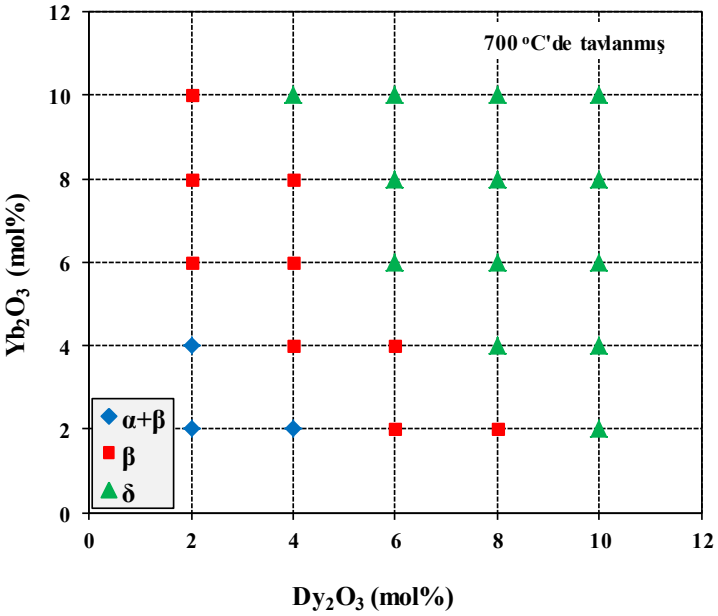
$$\sigma = \frac{1}{R}\frac{t}{S} \qquad (1)$$

Burada σ; iletkenlik, *R*; tanecik sınırı (grain boundary) direncinin ve hacimsel (bulk) direncin toplamı, *t*; numunenin kalınlığı ve *S*; numunenin yüzey alanıdır.

**BULGULAR VE TARTIŞMALAR**

**Kristal Yapı Analizi**

Numuneler için ideal ısıl işlem sürecinin 700 °C'de 48 saat olması gerektiği tespit edilmiştir. $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sistemindeki 700 °C'de 48 saat boyunca tavlanmış numunelere ait XRD analizi sonucu kristal yapıları, bir faz haritası biçiminde Şekil 1'de gösterilmektedir.



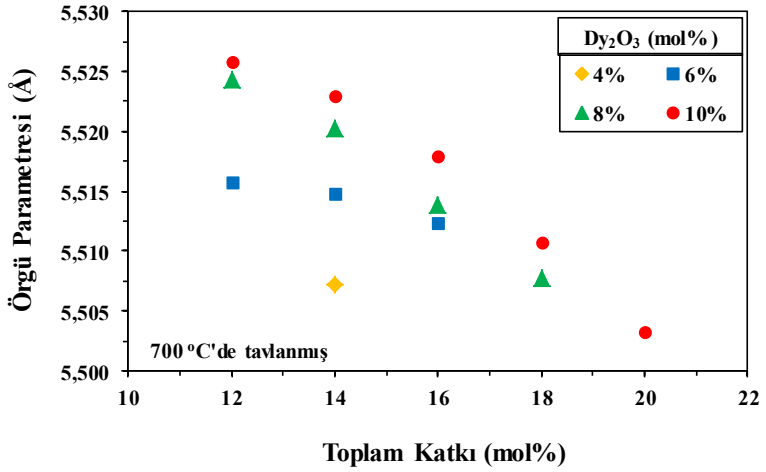

**Şekil 1** YDSB üçlü sistemine ait numunelerin kristal fazlarının haritası.

Toplam katkı oranı %6 mol ve daha altı olan 2Y2DSB, 2Y4DSB ve 4Y2DSB numuneleri; monoklinik (α) ve tetragonal (β) karışık çoklu kristal fazına sahip çıkmıştır. Toplam katkısı %8 mol ve %10 mol numunelerle birlikte, toplam katkısı %12 mol olan 8Y4DSB ve 10Y2DSB numuneleri; tetragonal (β) tekli kristal fazına sahip çıkmıştır. Bunlar dışında kalan bütün numuneler ise yüzey merkezli kübik (δ) tekli kristal fazına sahip olduğu görülmüştür. Katkı oranının ve cinsinin kristal yapı oluşumuna etkisi burada açıkça görülmektedir. δ kristal fazına sahip numunelerin örgü parametreleri ve kristal büyüklükleri ise Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1** Kübik kristal fazına sahip YDSB numunelerinin örgü parametreleri ve kristal büyüklüğü değerleri.

| Numune Adı | Örgü Parametresi (Å) | Kristal Büyüklüğü (Å) |
|---|---|---|
| 2Y10DSB | 5.5258 | *688* |
| 4Y8DSB | 5.5243 | *761* |
| 4Y10DSB | 5.5230 | *902* |
| 6Y6DSB | 5.5158 | *662* |
| 6Y8DSB | 5.5233 | *757* |
| 6Y10DSB | 5.5179 | *777* |
| 8Y6DSB | 5.5158 | *429* |
| 8Y8DSB | 5.5139 | *548* |
| 8Y10DSB | 5.5107 | *650* |
| 10Y4DSB | 5.5072 | *838* |
| 10Y6DSB | 5.5124 | *459* |
| 10Y8DSB | 5.5077 | *418* |
| 10Y10DSB | 5.5033 | *281* |

Şekil 2'de, δ kristal fazına sahip numunelerin toplam katkı oranına bağlı örgü parametresindeki değişim gösterilmiştir. $Dy_2O_3$ katkısının sabit olduğu gruplamalar yapılarak değişimin rahatlıkla görülebilmesi amaçlanmıştır. $Dy_2O_3$ katkısının sabit iken; $Yb_2O_3$ katkısı, toplam katkı oranı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Her bir grup kendi içerisinde; toplam katkı oranı arttıkça örgü parametresi düzenli bir şekilde azaldığı görülmüştür.

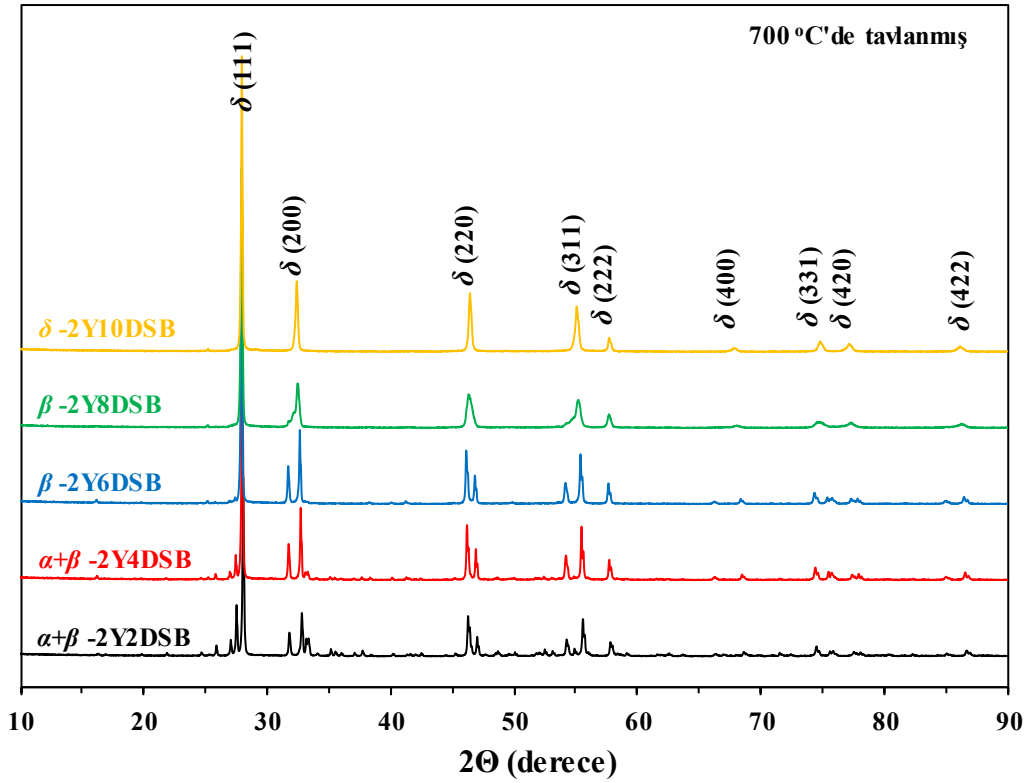



**Şekil 2** δ kristal fazındaki YDSB üçlü bileşiklerinin; toplam katkı oranına bağlı örgü parametrelerindeki değişim.

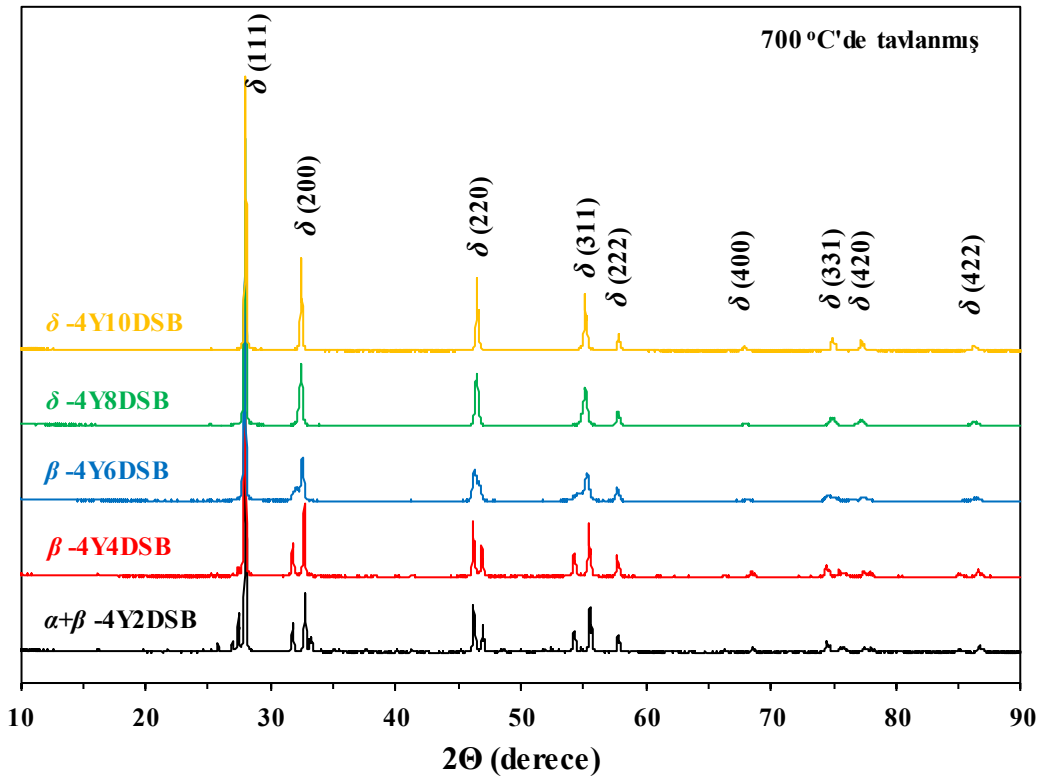
Tüm bu durum doğrudan katkılanan katkı maddelerinin iyonik yarıçaplarıyla ilgili bir durumdur. Şekil 2'de toplam katkı miktarı artarken, $Dy_2O_3$ katkı miktarının sabit olduğu grupların kendi içerisinde $Yb_2O_3$ katkı miktarı artmakta ve hücre içerindeki örgülere yerleşen $Yb^{3+}$ iyonu artmaktadır. Örgü içerisindeki $Dy^{3+}$ katyonunun iyon yarıçapı 0.912 Å'dür ve $Dy_2O_3$ katkı miktarı sabit olduğu için örgü parametresinin değişmesinde rol oynamaz. Burada; $Yb^{3+}$ katyonunun iyon yarıçapı (0.938 Å), $Bi^{3+}$ katyonunun iyon yarıçapından (1.030 Å) daha küçük olmasından dolayı örgü parametresinde bir azalma meydana gelmiştir [6]. Bundan dolayı da en genel anlamda, toplam katkının artmasıyla birlikte örgü parametresi azalır.

Sabit %2 mol $Yb_2O_3$ katkısı altında $Dy_2O_3$ katkısının değişmesiyle kristal yapıda ve XRD desenlerinde meydana gelen değişim Şekil 3'de incelenmiştir. $Dy_2O_3$ katkısı; %2 mol ve %4 mol iken çoklu heterojen bir kristal yapı varken, %6 mol ve %8 mol $Dy_2O_3$ katkılarında tekli homojen β faza geçiş olmuştur. %2 mol $Yb_2O_3$ ve %10 mol $Dy_2O_3$ katkılı 2Y10DSB numunesinde δ tekli homojen faz elde edilmiştir.

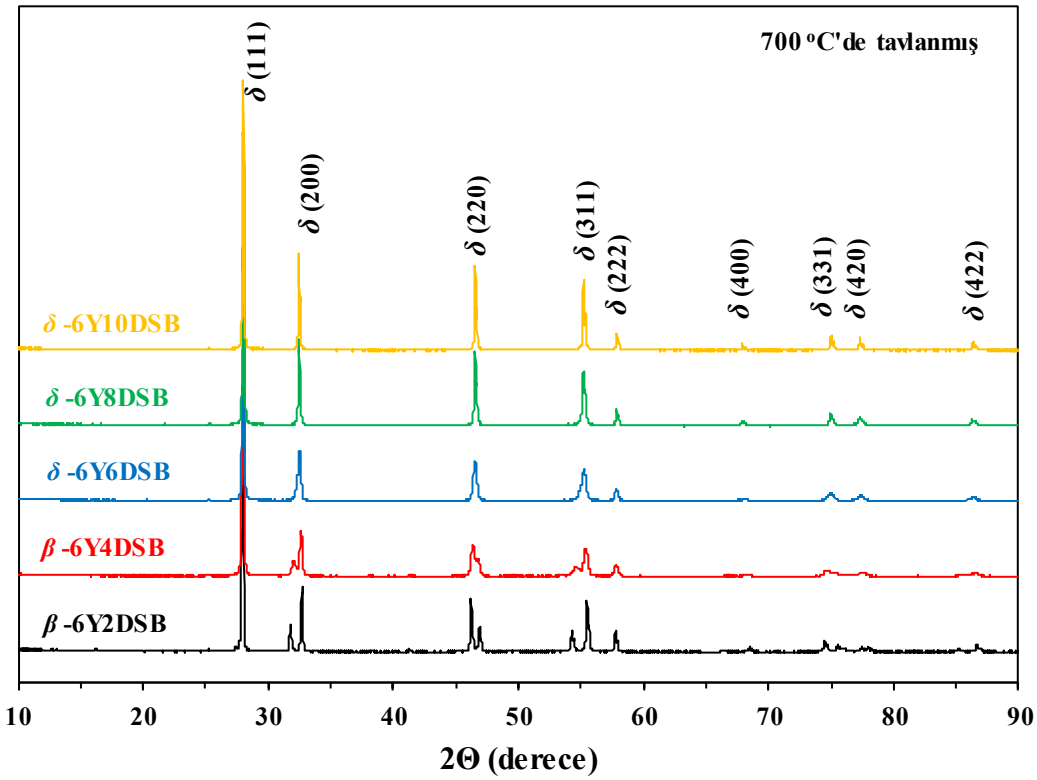
Sabit %4 mol, %6 mol, %8 mol ve %10 mol $Yb_2O_3$ katkısı altında $Dy_2O_3$ katkısının değişmesiyle kristal yapıda ve XRD desenlerinde meydana gelen değişmelerde incelenmiştir. Numunelerin kübik kristal yapısındaki yansıma düzlemleri (hkl) değerleri XRD piklerinin üzerine yazılmıştır. Genel anlamda sabit $Yb_2O_3$ katkısı altında $Dy_2O_3$ katkı miktarı arttıkça δ kristal fazına geçiş olmaktadır.



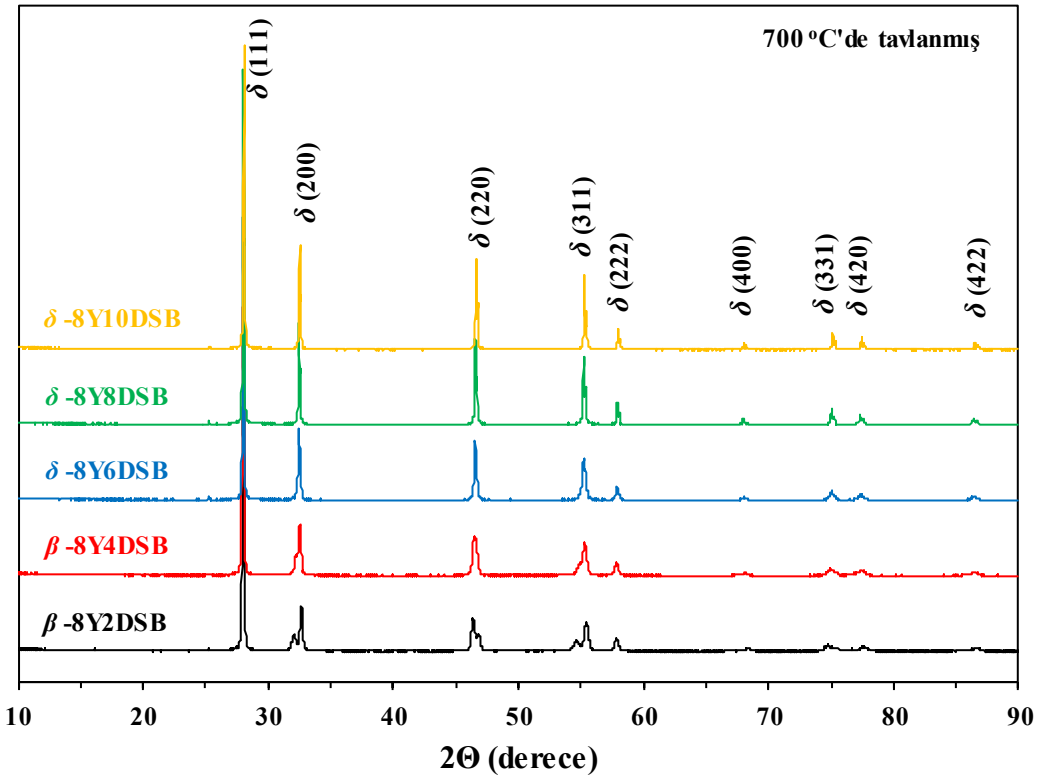

**Şekil 3** %2 $Yb_2O_3$ katkılı numunelerin XRD desenleri.



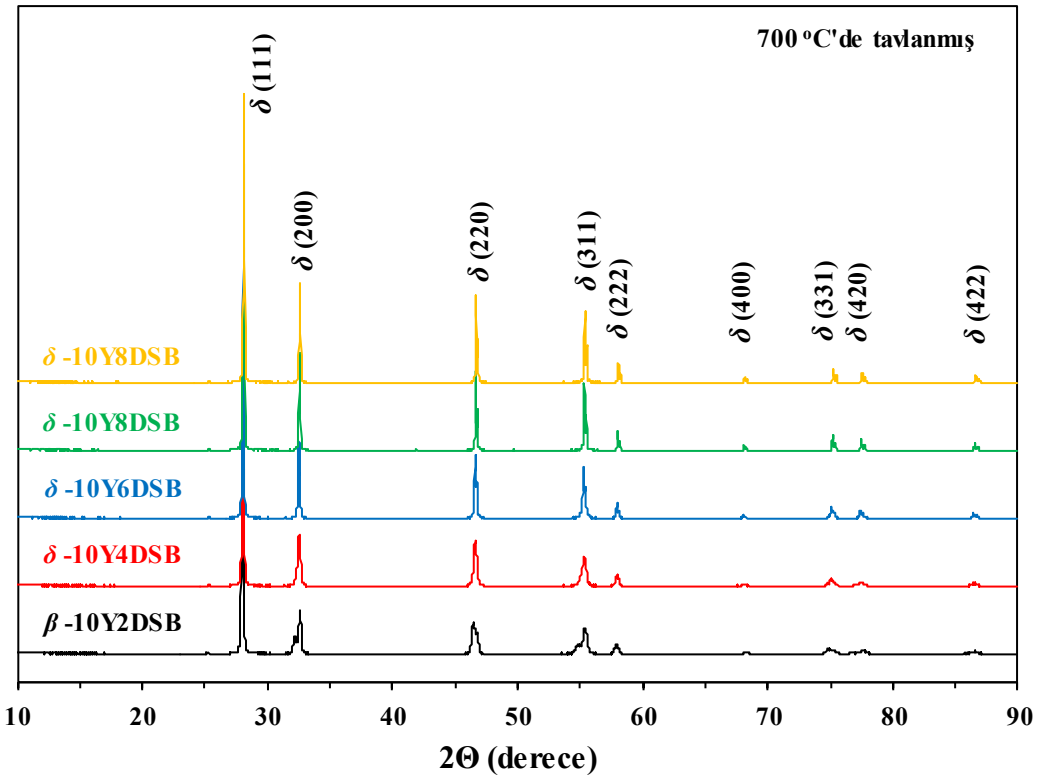

**Şekil 4** %4 $Yb_2O_3$ katkılı numunelerin XRD desenleri.




**Şekil 5** %6 $Yb_2O_3$ katkılı numunelerin XRD desenleri.




**Şekil 6** %8 $Yb_2O_3$ katkılı numunelerin XRD desenleri.




**Şekil 7** %10 $Yb_2O_3$ katkılı numunelerin XRD desenleri.

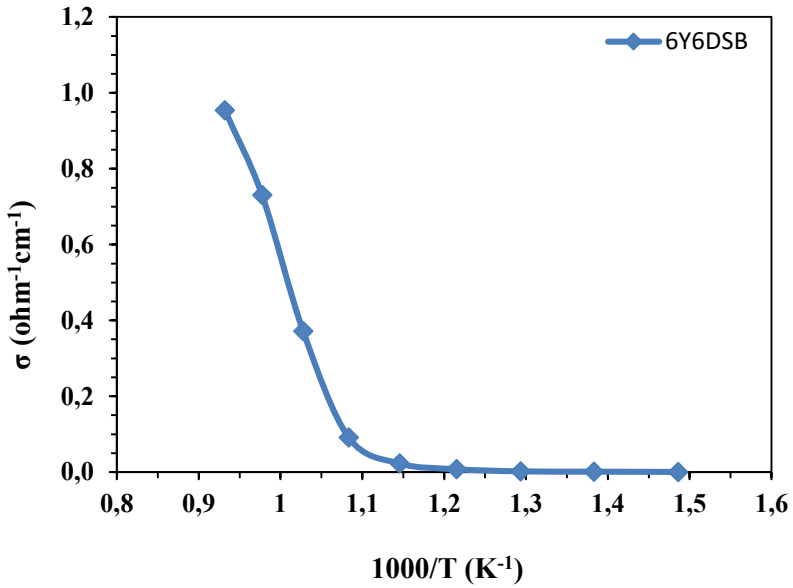
**İletkenlik Karakterizasyonu**

$Yb_2O_3$ ve $Dy_2O_3$ katkılı $Bi_2O_3$ (YDSB) sisteminde her sıcaklık değeri için ölçülen empedans değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça empedans değeri düşmekte yani iletkenlik artmaktadır.

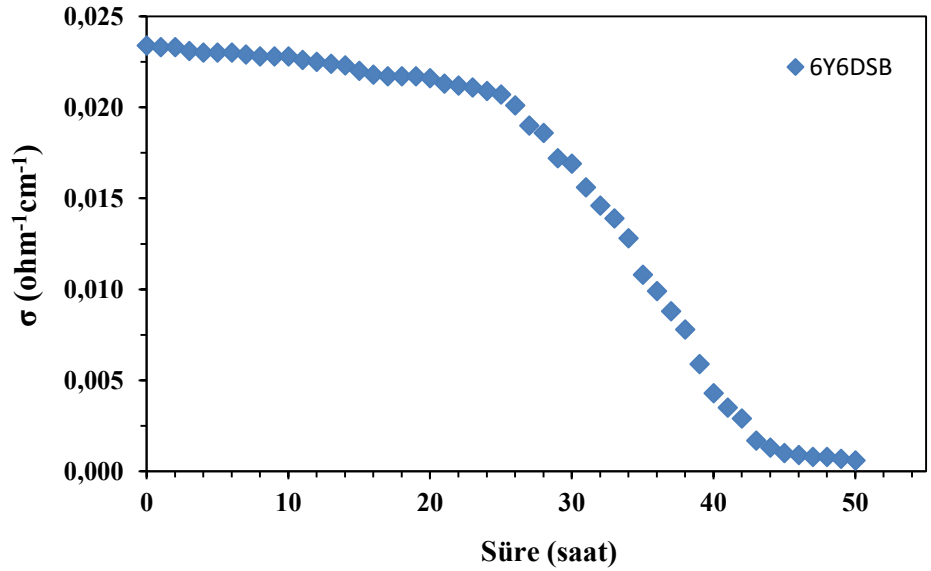
**Tablo 2** YDSB numunelerine ait sıcaklığa bağlı empedans değerleri.

| Numune | Kalınlık *(cm)* | Çap *(cm)* | Toplam Direnç | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 400 °C | 450 °C | 500 °C | 550 °C | 600 °C | 650 °C | 700 °C | 750 °C | 800 °C |
| 2Y10DSB | 0.120 | 1.145 | 300 | 100 | 60 | 16 | 5.0 | 1.5 | 0.5 | 0.35 | 0.14 |
| 4Y8DSB | 0.114 | 1.148 | 289 | 101 | 61 | 16 | 5.3 | 1.5 | 0.3 | 0.23 | 0.16 |
| 4Y10DSB | 0.115 | 1.140 | 298 | 98 | 59 | 15 | 5.0 | 1.3 | 0.3 | 0.21 | 0.14 |
| 6Y6DSB | 0.113 | 1.150 | 300 | 100 | 58 | 14 | 4.8 | 1.2 | 0.3 | 0.15 | 0.11 |
| 6Y8DSB | 0.113 | 1.142 | 295 | 109 | 62 | 18 | 7.3 | 2.7 | 0.8 | 0.22 | 0.13 |
| 6Y10DSB | 0.114 | 1.140 | 290 | 105 | 70 | 23 | 8.2 | 3.0 | 1.0 | 0.24 | 0.20 |
| 8Y6DSB | 0.113 | 1.152 | 280 | 98 | 54 | 19 | 7.6 | 2.5 | 0.8 | 0.21 | 0.16 |
| 8Y8DSB | 0.112 | 1.146 | 300 | 114 | 63 | 20 | 7.9 | 2.7 | 1.0 | 0.23 | 0.18 |
| 8Y10DSB | 0.116 | 1.136 | 290 | 125 | 104 | 17 | 18.4 | 7.4 | 1.5 | 0.31 | 0.26 |
| 10Y4DSB | 0.114 | 1.146 | 240 | 97 | 73 | 48 | 9.5 | 5.0 | 1.2 | 0.36 | 0.36 |
| 10Y6DSB | 0.120 | 1.137 | 158 | 82 | 65 | 39 | 7.5 | 2.5 | 1.0 | 0.32 | 0.26 |
| 10Y8DSB | 0.110 | 1.186 | 263 | 176 | 86 | 27 | 7.8 | 2.2 | 1.0 | 0.31 | 0.26 |
| 10Y10DSB | 0.111 | 1.182 | 549 | 136 | 88 | 42 | 10.1 | 3.4 | 2.3 | 0.44 | 0.19 |

Burada en yüksek iletkenliğe sahip numunenin 6Y6DSB olduğu belirlendi. Bu numunenin 800 °C sıcaklıktaki iletkenliği 0.974 $S/cm^{-1}$ iken 600 °C sıcaklıktaki iletkenliği 0.023 $S/cm^{-1}$ olarak hesaplandı.




**Şekil 8** 6Y6DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.




**Şekil 9** 6Y6DSB numunesine ait 600 °C sıcaklıktaki süreye bağlı iletkenlik değişim grafiği.

## SONUÇLAR

$Yb_2O_3$ ve $Dy_2O_3$ katkılı $Bi_2O_3$ bileşiğindeki kararlı δ kristal fazı tespit edilmiştir. 6Y6DSB numunesinin, 800 °C sıcaklıktaki iletkenliği 0.974 S/cm$^{-1}$ iken 600 °C sıcaklıktaki iletkenliği 0.023 S/cm$^{-1}$ olarak ölçüldü.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma; Tübitak tarafından, 3001 - Başlangıç Ar-ge Projesi (Proje No: 213M538) kapsamında desteklenmiştir.

## SEMBOLLER

**δ** $Bi_2O_3$ bileşiğinin yüzey merkezli kübik kristal fazı
**β** $Bi_2O_3$ bileşiğinin tetragonal kristal fazı
**α** $Bi_2O_3$ bileşiğinin monoklinik kristal fazı
**σ** İletkenlik, S.cm$^{-1}$

## KAYNAKLAR

[1] Wachsman, E. D., Lee K. T. “Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells”, Science, 2011, 334: 935-939.

[2] Yashima, M., Ishimura, D. “Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic $Bi_2O_3$”, Chemical Physics Letter, 2003, 378: 395-399.

[3] Li, J. Z, et.al. “Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped Bi2O3 prepared by sol–gel method”, Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16: 379–384.

[4] Gürkaynak, M.A., et.al. “Yakıt Hücre Sistemleri İçin Yeni Elektrolitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi; Katı Oksit Elektrolitler ve Polimer Elektrolitler”, Tübitak Proje Raporu, 105M051, 2007.

[5] Boultif, A., Louer, D. “Powder Pattern Indexing with the Dichotomy Method”, Journal Applied Crystallography, 2004, 37: 724-731.

[6] Shannon, R. D. “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, Acta Cryst. A, 1976, 32: 751-767.

# $Gd_2O_3$ ve $Dy_2O_3$ KATKILI $Bi_2O_3$ KATI OKSİT ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ, FAZ KARARLILIĞININ ARAŞTIRILMASI VE İLETKENLİK KARAKTERİZASYONU

*Bekir Kavici[1,2,*], Serdar Yılmaz[1,2]*
[1] Mersin Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 33343 Mersin
[2] Mersin Üniversitesi, İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi, 33343 Mersin
*bekirkavici@gmail.com

**ÖZET**: $Bi_2O_3$ tabanlı katı oksit elektrolitler, oksijen iyonik iletkenlik ve çalışma sıcaklığı bakımından; zirkonya tabanlı katı oksit elektrolitlere alternatif olarak kullanılmaktadır. Bu tip elektrolitlerin elektrokimyasal özellikleri; katkı tipleri ve çeşitleri ile birlikte, üretim şartları gibi bazı parametreler üzerinden geliştirilme çalışmaları yapılmaktadır.

$Gd_2O_3$ ve $Dy_2O_3$; lantanit grubu oksit bileşikleri $Bi_2O_3$ bileşiğine Pechini yöntemi kullanılarak katkılandı. Yüzey merkezli kübik (δ) kristal fazını kararlı olarak elde etmek için gerekli şartlar araştırıldı. Tozların kristal yapıları, X-ışını toz kırınımı metodu kullanılarak incelendi. Yüksek katkı oranlarında, δ-kararlı kristal fazı elde edildi. İletkenlik karakterizasyonu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanıldı. Bu çalışma sonucunda düşük çalışma sıcaklığına sahip, yeni tip elektrolitler üretildi.

**Anahtar Kelimler**: Bizmut oksit, Katı oksit elektrolit, Pechini.

## GİRİŞ

Günümüzde, katı oksit yakıt hücresinde kullanılan elektrolitler yüksek sıcaklıkta sentezlenmektedir. Yine bu elektrolitlerin operasyon sıcaklıkları da 900 $^oC$ gibi yüksek sıcaklıktadır. Günümüzde bu amaç için kullanılabilecek, daha düşük sıcaklıklarda sentezlenen ve kullanılabilen, daha kolay üretilebilen ve yüksek performanslı malzemeler araştırılmaktadır. $Bi_2O_3$ bileşiği son zamanlarda araştırılan alternatif bir katı oksit yakıt hücresi elektroliti konumundadır. δ-$Bi_2O_3$ fazına ait iletkenlik özelliği, diğer fazlara göre çok daha üstündür [1-2].

## MATERYAL VE METOD

### Üçlü Bileşiklerin Sentezlenmesi

Üçlü bileşiklerin sentezlenmesi için geliştirilmiş sol-gel (Pechini) metodu kullanıldı [3-4]. $(Gd_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sisteminde oluşabilecek fazları sentezlemek için başlangıç malzemeleri olarak; Bismuth(III) nitrat pentahidrat ($Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, 99.9%, SigmaAldrich), Dysprosium(III) nitrat pentahidrat ($Dy(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, 99.9%, Alfa Aesar), Gadolinium(III) nitrat hexahidrat ($Gd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, 99.9%, Sigma Aldrich) kimyasalları kullanıldı. Bunun için, 2≤x≤10 (x; %mol) ve 2≤y≤10 (y; %mol ) aralığındaki farklı mol oranlarında Lantan nitrat bileşikleri katkılandı.

İlk olarak $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$; $HNO_3$ (Merck, 65% extra pure) ve saf su ($HNO_3$:$H_2O$, 1:8) içerisinde çözündü. Çözelti, manyetik karıştırıcıda karışırken, gerekli miktarda lantan nitratları ilave edildi. Sitrik asit (Merck, anhydrous for synthesis) ve etilen glikol (Sigma Aldrich – $M_a$:62,07g/mol) oranı; 5 gram çoğaltma için 2 gram sitrik asit ve 1 ml etilen glikol şeklinde ayarlandı (SA:EG, 2:1). Sitrik asit ve etilen glikol eklendikten sonra, çözelti karışmaya bırakıldı. Çözelti (sol), 80 $^oC$ sıcaklıkta 2 saat süre içerisinde jele dönüştü. Malzeme jelleştikten sonra; 120 $^oC$ sıcaklıkta, etüv içerisinde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Tüm bu işlemlerden sonra kuru madde, agat havanda hafifçe ezilerek öğütüldükten sonra alümina krozelere alınarak ~2 $^oC$/dk ısıtma hızıyla 550 $^oC$ sıcaklıkta 48 saat kül fırını içerisinde kalsine edildi.

Tozların kararlı bir kristal fazına sahip olması gereken ısıl işlem süreci belirleme çalışmaları yapıldı. 700 $^oC$, 750 $^oC$ ve 800 $^oC$ sıcaklık değerlerinde, 48 saatlik kalsinasyon işlemi uygulandı.

Kristal yapı analizi sonucu, $(Gd_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sisteminde üretilen numunelerde çoklu kristal fazlarına rastlandı. Kübik tekli kristal fazına sahip numuneye rastlanılamadı. Bunun için yeni oranlar ve yeni ısıl işlem sıcaklıkları belirlendi. Yeni belirlenen katkı oranlarının toplam katkıları yüksek tutuldu. Bunun için toplam katkı oranları %25, %30, %36 ve %39 olarak dört farklı grup oluşturularak 12 adet daha numune üretildi. Her bir numune grubu içerisinde 1:2, 1:1 ve 2:1 oranlarda katkılama işlemi gerçekleştirildi. Bu numuneler için kalsinasyon sıcaklığı 700 $^oC$ olarak belirlendi. Ardından üretilen numunelerden XRD için bir miktar ayrıldıktan sonra 800 $^oC$ sıcaklık değerlerinde tozlar üretildi.

**XRD Ölçümü**
Üretilen toz numunelerin kristal yapılarının ve örgü parametrelerinin tespit edilmesi için Rigaku marka, Smartlab model X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanıldı. Ölçümlerde 40kV ve 30mA' de elde edilen CuKα ışınları kullanıldı. Numuneler 0.02 derece adım aralığında, 21.6746 derece/dk tarama hızında ve $7^o \leq 2\Theta \leq 90^o$ açı aralığında tarandı. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Kırınım ışınları 1-boyutlu silikon detektör (D/teX Ultra 250) ile sayıldı. Ölçülen XRD desenleri PDXL2 yazılımı kullanılarak DICVOL06 metodu ile indislenerek örgü parametreleri hesaplanmıştır [5].

**İletkenlik Ölçümü**
Krsital yapı analizi sonucu, yüzey merkezli kübik (δ) kristal yapısına sahip olan numuneler tespit edilerek tek eksenli hidrolik presle, 1 gr toz kullanılarak tabletler üretildi. Üretilen tabletler daha sonra ince alümina tabaka üzerinde 700 $^o$C sıcaklıkta ve 24 saat süre ile sinterlendi. Sinterleme sonrası yaklaşık 0.12 mm kalınlıkta ve 1.2 mm çapında tabletler elde edildi.

Bu çalışmada üretilen tüm tozlar arasında en yüksek iletkenliğe sahip olan numunenin belirlenmesi amaçlanmıştır. Üretilen tozlardan, tüm ymk fazındaki numunelerin empedansları ölçüldü. Daha öncesinde, katı elektrolit tabakaların her iki tarafına da gümüş/platin karışımı akım toplayıcı yüksek iletken pasta (ESL Electroscience) sürüldü ve kurutuldu. Empedans ölçümleri için PARSTAT 2273 potansiyostat/galvanostat cihazı (Princeton Applied Research) kullanıldı. Ölçümler sıcaklığın değişimine bağlı olarak yapıldı ve bunun için özel tasarlanmış yüksek sıcaklık fırını kullanıldı. Empedans ölçümü için sıcaklık aralığı 400 $^o$C ile 800 $^o$C ve sıcaklık adım aralığı 50 $^o$C olacak şekilde belirlendi. Empedans ölçümü için yine Princeton Applied Research firmasının PowerSINE adlı yazılımı kullanılarak ölçümler alındı. Ölçüm parametreleri olarak, $3x10^5$ Hz başlangıç ve $10^{-1}$ Hz bitiş frekans değerleri belirlendi. 50 mV potansiyel altında 50 data alacak şekilde ölçüm gerçekleştirildi. Elde edilen dataların analizi ve eşdeğer devre analizi için; Princeton Applied Research firmasının ZSimpWin adlı yazılımı kullanıldı. Numunelerin direnç değerleri elde edilen Nyquist diyagramında yer alan yarı-çemberlerden direk olarak okundu ve denklem 1 ile iletkenlik değeri hesaplandı.

$$\sigma = \frac{1}{R}\frac{t}{S}$$

Burada σ; iletkenlik, *R*; tanecik sınırı (grain boundary) direncinin ve hacimsel (bulk) direncin toplamı, *t*; numunenin kalınlığı ve *S*; numunenin yüzey alanıdır.

**BULGULAR VE TARTIŞMALAR**
**Kristal Yapı Analizi**
$(Gd_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sistemindeki numunelerin kristal yapıları Tablo 1'de verilmiştir. 700 $^o$C'de 48 saat boyunca tavlanmış numunelerden toplam katkısı %25 mol olan numunelerin, kristal yapısı rombohedral iken toplam katkısı %30 mol, %36 mol ve %39 mol olan numunelerin kristal yapısı yüzey merkezli kübik (δ) ve rombohedral fazın karışımı çoklu kristal faz olduğu gözlenmiştir. 800 $^o$C'de 48 saat boyunca tavlanmış numunelerden, toplam katkısı %30 mol, %36 mol ve %39 mol olan numuneler tek bir kristal fazına (δ) sahip iken, %25 mol toplam katkı içeren numuneler çoklu kristal fazına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca 800 $^o$C'de 48 saat boyunca tavlanmış numunelere ait bir faz haritası ise Şekil 8'de gösterilmektedir. 800 $^o$C'de tavlanmış ve δ kristal fazına sahip olan numunelerin örgü parametreleri ve kristal büyüklükleri ise Tablo 2'de verilmiştir.

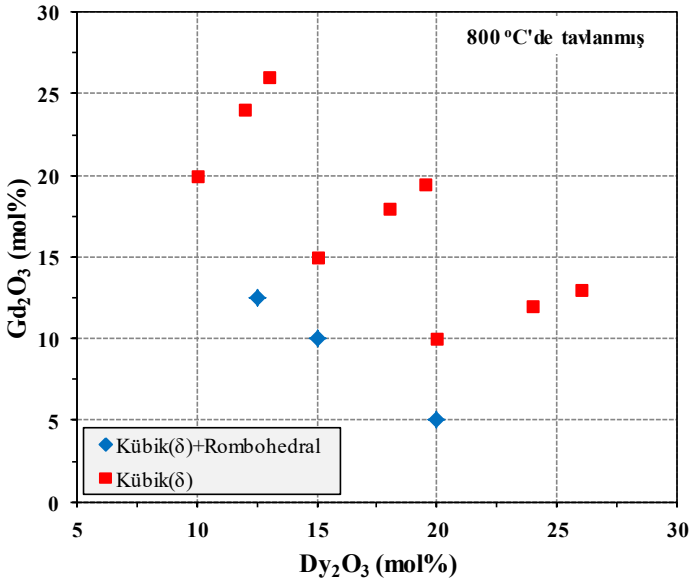
**Tablo 1** $(Gd_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ üçlü sistemine ait numunelerin kristal yapıları.

| Toplam Katkı | Katkı2 | Katkı1 | Kristal Yapı | | NumuneAdı |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Gd(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (x mol) | $Dy(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (x mol) | 700 °C'de 48 saat | 800 °C'de 48 saat | |
| 0.25 | 0.20 | 0.05 | Rombohedral | Kübik+ Rombohedral | 20G5DSB |
| 0.25 | 0.15 | 0.10 | Rombohedral | Kübik+ Rombohedral | 15G10DSB |
| 0.25 | 0.125 | 0.125 | Rombohedral | Kübik+ Rombohedral | 12.5G12.5DSB |
| 0.30 | 0.20 | 0.10 | Kübik+ Rombohedral | Kübik(δ) | 20G10DSB |
| 0.30 | 0.15 | 0.15 | Kübik+ Rombohedral | Kübik(δ) | 15G15DSB |
| 0.30 | 0.10 | 0.20 | Kübik+ Rombohedral | Kübik(δ) | 10G20DSB |
| 0.36 | 0.24 | 0.12 | Kübik+ Rombohedral | Kübik(δ) | 24G12DSB |
| 0.36 | 0.18 | 0.18 | Kübik+ Rombohedral | Kübik(δ) | 18G18DSB |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.36 | 0.12 | 0.24 | Kübik+ Rombohedral | Kübik(δ) | 12G24DSB |
| 0.39 | 0.26 | 0.13 | Kübik+ Rombohedral | Kübik(δ) | 26G13DSB |
| 0.39 | 0.195 | 0.195 | Kübik+ Rombohedral | Kübik(δ) | 19.5G19.5DSB |
| 0.39 | 0.13 | 0.26 | Kübik+ Rombohedral | Kübik(δ) | 13G26DSB |

**Tablo 2** δ kristal fazına sahip GDSB numunelerinin örgü parametreleri ve kristal büyüklüğü değerleri.

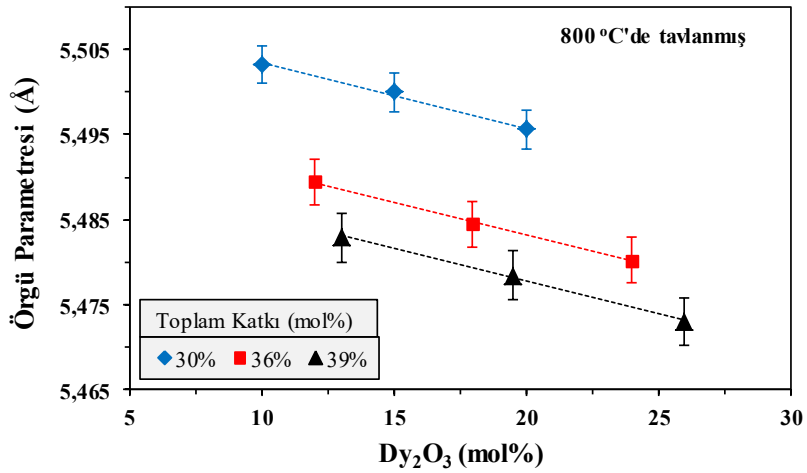
| Numune Adı | Örgü Parametresi (Å) | Kristal Büyüklüğü (Å) |
|---|---|---|
| 20G10DSB | 5.5033 | 827 |
| 15G15DSB | 5.5000 | 791 |
| 10G20DSB | 5.4956 | 821 |
| 24G12DSB | 5.4895 | 743 |
| 18G18DSB | 5.4845 | 817 |
| 12G24DSB | 5.4802 | 794 |
| 26G13DSB | 5.4829 | 838 |
| 19.5G19.5DSB | 5.4784 | 787 |
| 13G26DSB | 5.4730 | 739 |




**Şekil 1** GDSB üçlü sistemine ait numunelerin kristal fazlarının haritası.

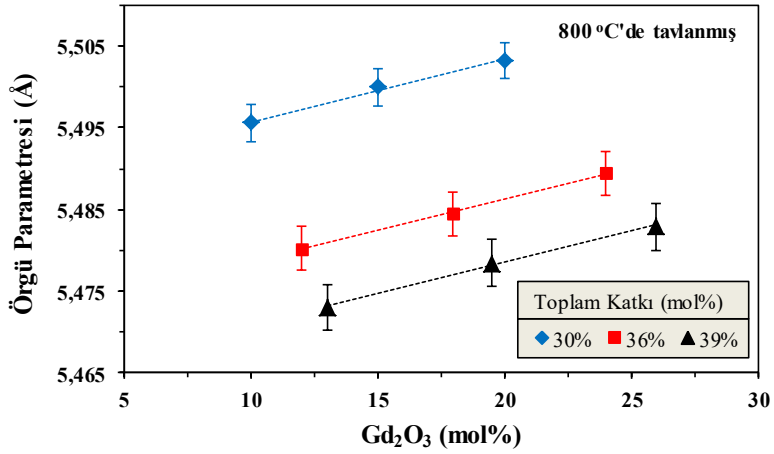
Burada ayrıca, tavlama sıcaklığının kristal faz oluşumu üzerine etkisi de araştırılmış ve tavlama sıcaklığının 700 °C'den 800 °C'ye çıkartılmasıyla oluşan kristal faz dönüşümü yine Tablo 1'de verilmiştir. Toplam katkısı %25 mol olan numunelerin; 700 °C'de tavlanması sonucu oluşan rombohedral tekli kristal fazı, 800 °C tavlama sıcaklığında δ ve rombohedral çoklu kristal fazına dönüştüğü görülmüştür. Benzer durum toplam katkısı %30 mol, %36 ve %39 mol olan numuneler içinde gözlemlenmiştir. Bu numunelerde; 700 °C'de tavlanması sonucu oluşan δ ve rombohedral çoklu kristal fazının, 800 °C tavlama sıcaklığında δ tekli kristal fazına dönüşmüştür.

Üretilen δ kristal fazına ait numunelerin, örgü parametrelerinin katkı oranına bağlı düzenli değişimi Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 2'de $Dy_2O_3$ katkısının değişimiyle birlikte örgü parametresindeki değişim incelenmiştir. Gruplamalar toplam katkı üzerinden yapılmıştır. Böylece bir grupta $Dy_2O_3$ katkısı artarken, $Gd_2O_3$ katkısı azalmaktadır. Bu grafikte $Dy_2O_3$ katkısının artmasıyla düzenli olarak örgü parametresinde bir azalma meydan gelmiştir.



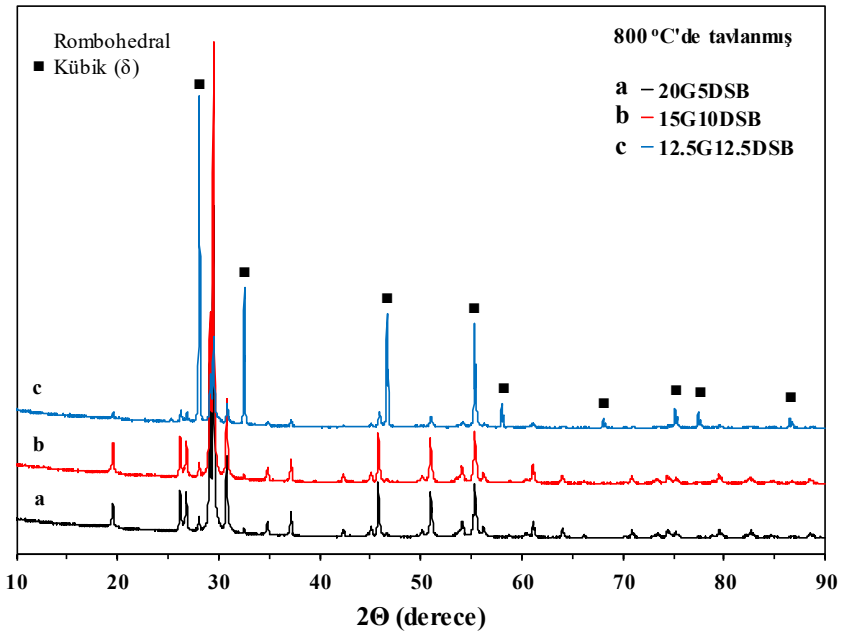

**Şekil 2** δ kristal fazına ait GDSB numunelerinin $Dy_2O_3$ katkısının değişimine bağlı olarak örgü parametrelerindeki değişim.

Şekil 3'de $Gd_2O_3$ katkısının değişimiyle birlikte örgü parametresindeki değişim incelenmiştir. Gruplamalar toplam katkı üzerinden yapılmıştır. Böylece bir grupta $Gd_2O_3$ katkısı artarken, $Dy_2O_3$ katkısı azalmaktadır. Bu grafikte $Gd_2O_3$katkısının artmasıyla düzenli olarak örgü parametresinde bir artma meydan gelmiştir (Şekil 3).



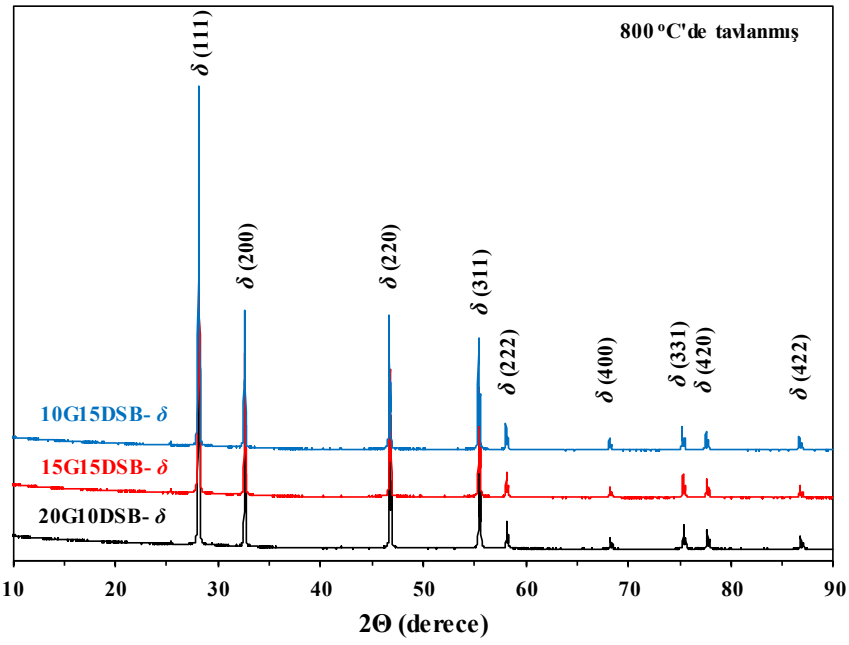

**Şekil 3** δ kristal fazına ait GDSB numunelerinin $Gd_2O_3$ katkısının değişimine bağlı olarak örgü parametrelerindeki değişim.

Tüm bu durum doğrudan katkılanan katkı maddelerinin iyonik yarıçaplarıyla ilgili bir durumdur. Şekil 2'de sabit toplam katkı altında $Dy_2O_3$ katkı miktarı artarken $Gd_2O_3$ katkı miktarı azalmakta ve hücre içerindeki örgülere yerleşen $Dy^{3+}$ iyonu artmaktadır. $Dy^{3+}$ katyonunun iyon yarıçapı (0.912 Å), $Gd^{3+}$ katyonunun iyon yarıçapından (0.938 Å) daha küçük olmasından dolayı örgü parametresinde bir azalma meydana gelmiştir. Aynı durum Şekil 3'de verilen grafikte de görülmektedir. Şekil 3'de; $Gd_2O_3$ katkı miktarı artarken $Dy_2O_3$ katkı miktarı azalmakta ve hücre içerindeki örgülere yerleşen $Gd^{3+}$ iyonu artmaktadır. $Gd^{3+}$ katyonunun iyon yarıçapı (0.938 Å) $Dy^{3+}$ katyonunun iyon yarıçapından (0.912 Å), daha büyük olmasından dolayı örgü parametresinde bir artma meydana gelmiştir. Ayrıca burada ev sahibi (temel) madde $Bi_2O_3$'dir ve $Bi^{3+}$ katyonunun iyon yarıçapı (1.030 Å) katkıların iyon yarıçapından çok daha büyüktür [6]. Bundan dolayı da en genel anlamda, toplam katkının artmasıyla birlikte örgü parametresi azalır.

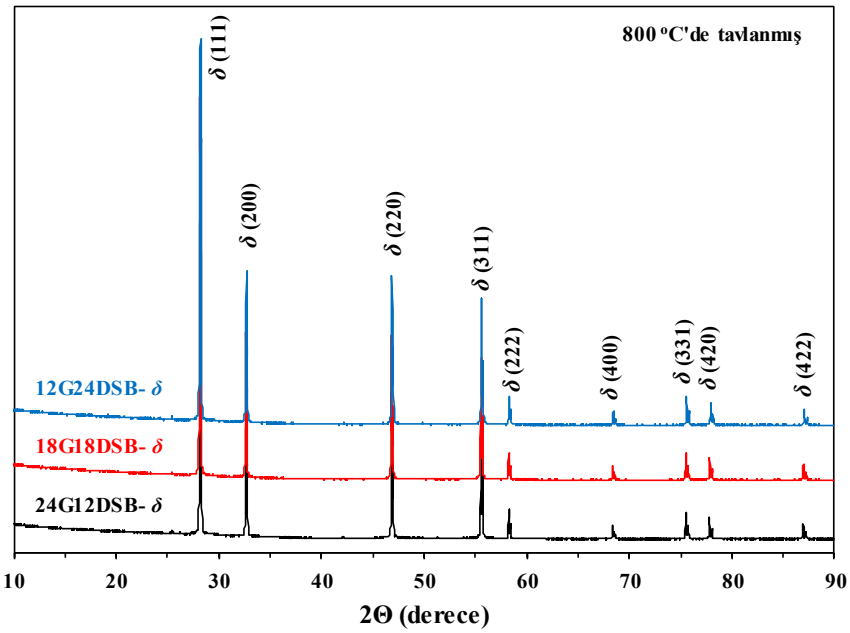



**Şekil 4** Toplam %25 mol katkılı GDSB numunelerine ait XRD desenleri

800 °C'de 48 saat boyunca tavlanmış toplam %25 mol katkılı numunelerin XRD desenleri Şekil 2.4'de verilmiştir. Bu numunelerde, δ ve rombohedral kristal fazı birlikte gözlenmiştir. Şekil 2.4'den görüldüğü gibi; 20G5DSB ve 15G10DSB numunelerindeki rombohedral kristal fazına ait XRD pikleri, 12.5G12.5DSB numunesindeki rombohedral kristal fazına ait XRD piklerinden daha şiddetlidir. Aksine 12.5G12.5DSB numunesindeki δ kristal fazına ait XRD piklerinin şiddeti de, 20G5DSB ve 15G10DSB numunelerindeki δ kristal fazına sahip XRD piklerinden daha fazladır. Yani burada $Gd_2O_3$ katkı miktarı azalmasıyla ya da $Dy_2O_3$ katkı miktarı artmasıyla birlikte δ kristal fazına ait XRD piklerinin şiddetinde artma meydana gelmiş, rombohedral kristal fazına ait XRD piklerinin şiddetinde ise azalma meydana gelmiştir.

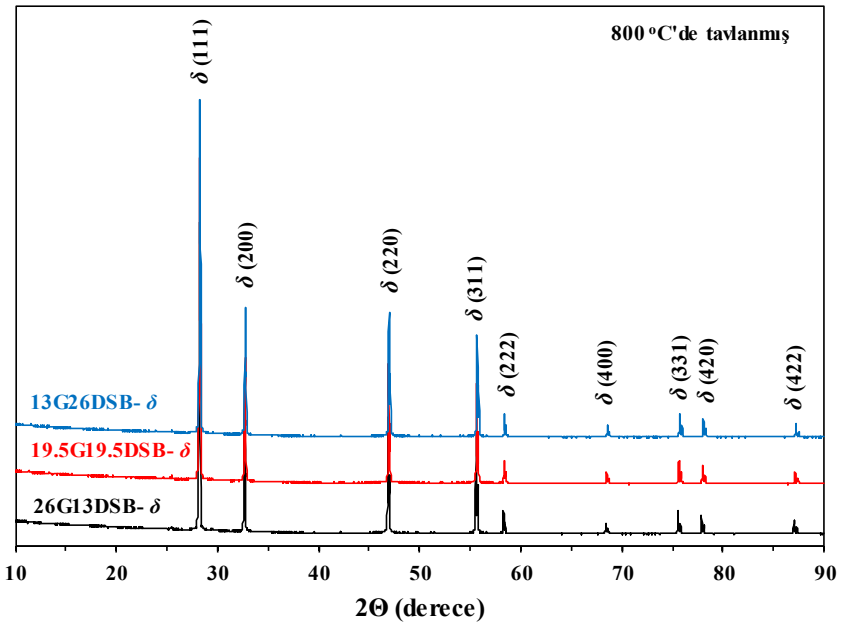



**Şekil 5** Toplam %30 mol katkılı GDSB numunelerine ait XRD desenleri.




**Şekil 6** Toplam %36 mol katkılı GDSB numunelerine ait XRD desenleri.

800 °C'de 48 saat boyunca tavlanmış toplam %30 mol,%36 mol ve %39 mol katkılı numunelerin XRD desenleri ise sırasıyla Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmiştir. Bu grupta üretilen numunelerin hepsi δtekli kristal fazına sahip çıkmıştır. XRD desenleri indislenerek yansıma düzlemleri (hkl) her bir pikin üzerinde gösterilmiştir.




**Şekil 7** Toplam %39 mol toplam katkılı GDSB numunelerine ait XRD desenleri.

**İletkenlik Karakterizasyonu**

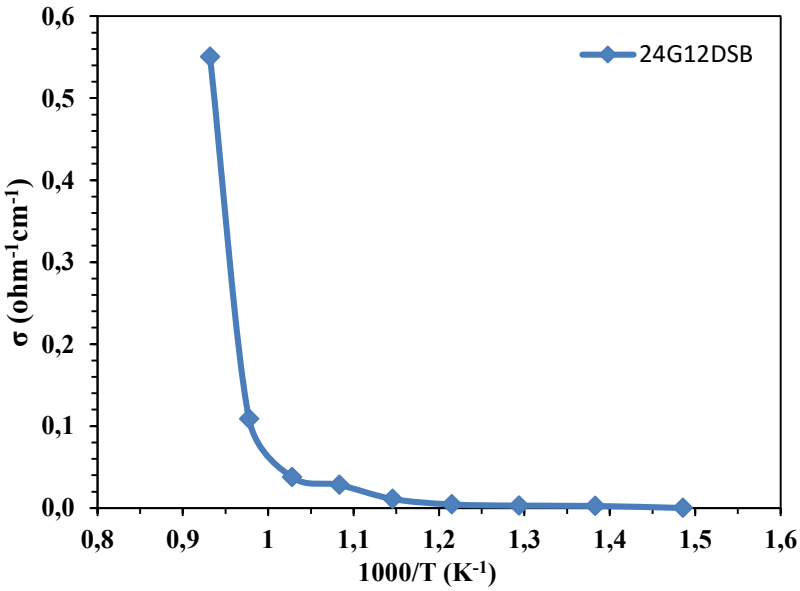
$Gd_2O_3$ ve $Dy_2O_3$ katkılı $Bi_2O_3$ (GDSB) sisteminde her sıcaklık değeri için ölçülen empedans değerleri Tablo 3'de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça empedans değeri düşmekte böylelikle iletkenlik artmaktadır.

**Tablo 3** GDSB numunelerine ait sıcaklığa bağlı empedans değerleri.

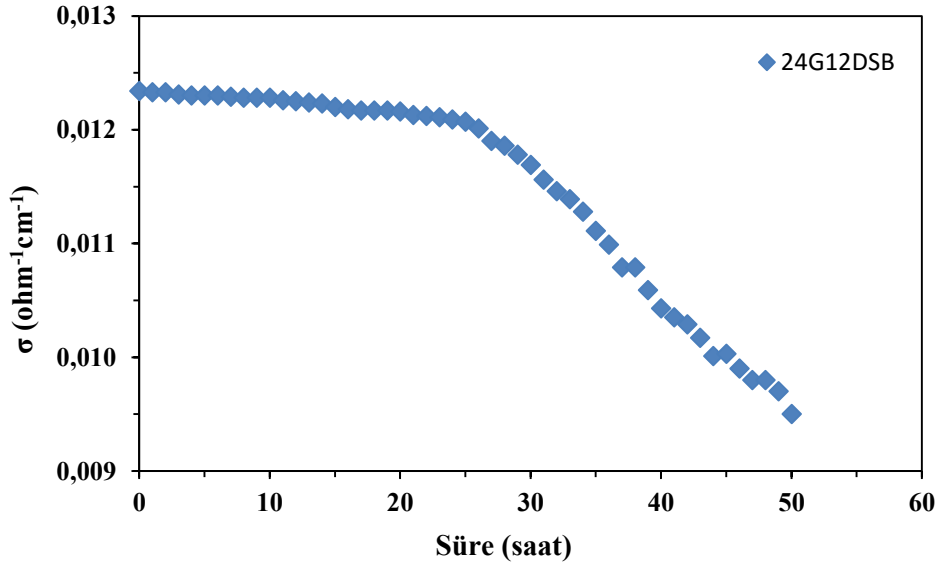
| Numune | Kalınlık *(cm)* | Çap *(cm)* | Toplam Direnç | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 400 °C | 450 °C | 500 °C | 550 °C | 600 °C | 650 °C | 700 °C | 750 °C | 800 °C |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20G10DSB | 0.121 | 1.229 | 900 | 39 | 24 | 11 | 10.4 | 3.3 | 1.9 | 1.25 | 0.39 |
| 15G15DSB | 0.121 | 1.226 | 1400 | 40 | 22 | 10 | 10.2 | 3.5 | 2.8 | 1.08 | 0.25 |
| 10G20DSB | 0.115 | 1.219 | 2200 | 44 | 23 | 22 | 10.1 | 4.1 | 3.0 | 1.11 | 0.41 |
| 24G12DSB | 0.127 | 1.212 | 1000 | 43 | 27 | 15 | 8.9 | 2.9 | 1.9 | 1.01 | 0.20 |
| 18G18DSB | 0.123 | 1.210 | 1100 | 99 | 50 | 29 | 15.4 | 4.4 | 3.6 | 1.21 | 0.28 |
| 12G24DSB | 0.127 | 1.236 | 1200 | 110 | 70 | 35 | 19.2 | 10.4 | 4.8 | 1.56 | 0.33 |
| 26G13DSB | 0.129 | 1.223 | 1000 | 120 | 85 | 41 | 17.0 | 8.6 | 5.4 | 1.87 | 0.46 |
| 19.5G19.5DSB | 0.129 | 1.258 | 2000 | 110 | 80 | 38 | 18.0 | 9.7 | 2.1 | 1.15 | 0.44 |
| 13G26DSB | 0.134 | 1.261 | 1100 | 120 | 41 | 22 | 10.5 | 5.6 | 3.0 | 1.07 | 0.22 |

Burada en yüksek iletkenliğe sahip numunenin 24G12DSB olduğu belirlendi. Bu numunenin 800 °C sıcaklıktaki iletkenliği 0.559 S/cm$^{-1}$ iken 600 °C sıcaklıktaki iletkenliği 0.021 S/cm$^{-1}$ olarak hesaplandı.




**Şekil 8** 24G12DSB numunesine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.




**Şekil 9** 24G12DSb numunesine ait 600 °C sıcaklıktaki süreye bağlı iletkenlik değişim grafiği.

**SONUÇLAR**
$Gd_2O_3$ ve $Dy_2O_3$ katkılı $Bi_2O_3$ bileşiğindeki kararlı δ kristal fazı tespit edilmiştir. En yüksek iletkenliğe sahip 24G12DSB numunesinin 800 °C sıcaklıktaki iletkenliği 0.559 $S/cm^{-1}$ iken 600 °C sıcaklıktaki iletkenliği 0.021 $S/cm^{-1}$ olarak ölçüldü.

**TEŞEKKÜR**
Bu çalışma; Tübitak tarafından, 3001 - Başlangıç Ar-ge Projesi (Proje No: 213M538) kapsamında desteklenmiştir.

**SEMBOLLER**
**δ** $Bi_2O_3$ bileşiğinin yüzey merkezli kübik kristal fazı
**β** $Bi_2O_3$ bileşiğinin tetragonal kristal fazı
**α** $Bi_2O_3$ bileşiğinin monoklinik kristal fazı
**σ** İletkenlik, $S.cm^{-1}$

**KAYNAKLAR**
[1] Sammes, N. M., Tompestt, G. A., Nafe, H., Aldinger, F. “Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity”, Journal of the European Ceramic Society, 1999,19: 1801-1826.

[2] Fruth, V., Ianculescu, A., Berger, D., Breda, S., Voicu, G., Tenea, E., Popa, M. “Synthesis, structure and properties of doped $Bi_2O_3$ ”, Journal of European Ceramic Society, 2006, 26: 3011-3016.

[3] Li, J. Z, et.al. “Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped Bi2O3 prepared by sol–gel method”, Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16: 379–384.

[4] Gürkaynak, M.A., et.al. “Yakıt Hücre Sistemleri İçin Yeni Elektrolitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi; Katı Oksit Elektrolitler ve Polimer Elektrolitler”, Tübitak Proje Raporu, 105M051, 2007.

[5] Boultif, A., Louer, D. “Powder Pattern Indexing with the Dichotomy Method”, Journal Applied Crystallography, 2004, 37: 724-731.

[6] Shannon, R. D. “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, Acta Cryst. A, 1976, 32: 751-767.

# ŞERİT DÖKÜM TEKNİĞİYLE BİZMUT OKSİT TABANLI İNCE TABAKA ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE TEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ UYGULAMASI

*Bekir Kavici[1,2,*], Serdar Yılmaz[1,2]*
[1] Mersin Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 33343 Mersin
[2] Mersin Üniversitesi, İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi, 33343 Mersin
*bekirkavici@gmail.com

**ÖZET**: Son zamanlarda, $Bi_2O_3$ tabanlı elektrolitler; yüksek iyonik iletkenlik ve düşük çalışma sıcaklıklarından dolayı katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılabilecek, alternatif bir katı oksit elektrolit konumundadır. Bu çalışmada, daha önceki çalışmalarda üretilmiş yeni tip $Bi_2O_3$ tabanlı katı oksit elektrolit tozları kullanılarak tekli katı oksit yakıt hücresi üretilmiştir. Tozların şekillendirilmesi için, yaygın yöntemlerden birisi olan şerit döküm tekniği kullanıldı. Üretilen ince tabakaların mikroyapıları, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelendi. Daha sonra ince tabakalara, ekran baskı tekniği kullanılarak anot ve katot kaplamaları yapıldı ve tekli katı oksit yakıt hücreleri üretildi. Son olarak, tekli katı oksit yakıt hücrelerinin iletkenlik karakterizasyonları yapılarak güç üretimleri test edildi.

**Anahtar Kelimler**: Bizmut oksit, Elektrolit, Katı oksit yakıt hücresi, Şerit döküm.

## GİRİŞ

Katı oksit yakıt hücrelerin verimliliğinin geliştirilmesi ve çalışma şartlarının iyileştirilmesi için öncelikli araştırma konusu, iyonik iletken elektrolitlerdir. $Bi_2O_3$ tabanlı elektrolitler elektrik iletkenlik bakımından oldukça iyi özelliğe sahiptirler [1-4]. Bu özelliklerinden dolayı endüstride bazı katı oksit elektrolitler ve membranların üretiminde ve elektrokimyasal hücrelerin üretiminde kullanılmaktadırlar. Bizmut oksit ($Bi_2O_3$) bileşiğinin fazlarının elde edilmesi, karakterizasyonu ve uygulamaları ile ilgili bilimsel araştırmalar uzun süreden beri devam etmektedir. Bilimsel çalışmaların daha düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğine ve daha yüksek verime sahip yeni elektrolitlerin üretilmesi, karakterize edilmesi gibi konularda yoğunlaşıp hala günümüzde de güncelliğini koruduğu anlaşılmaktadır [1,5-6]. Bunun için iyonik iletken elektrolit tabakaların kalınlıkların azaltılması iletkenlik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Şerit döküm tekniği, ince elektrolit tabakaların üretilmesi için yaygın kullanılan ancak bizmut tabanlı elektrolit tozları için yeni kullanılan tekniklerden birisidir.

## MATERYAL VE METOD

### İnce Elektrolit Tabakaların Üretilmesi

Bu çalışmada, daha önceki çalışmalarda üretilmiş yeni tip $Bi_2O_3$ tabanlı katı oksit elektrolit tozları kullanılmıştır. %6 mol Yb ve %6 mol Dy katkılı $Bi_2O_3$ (6Y6DSB) üçlü katı elektrolit sistemiyle birlikte %24 mol Gd ve %12 mol Dy katkılı $Bi_2O_3$ (24G12DSB) üçlü katı elektrolit sistemi üzerinde çalışıldı.

Bu süreçte şerit döküm için uygun çamur (slurry) karışımı belirlendi. Karışım için uygun çözücü, dağıtıcı, bağlayıcı ve plastikleştirici kimyasal çeşitleri ve oranları belirlendi. İlk olarak plastik şişe içerisine elektrolit tozu, etanol ve balık yağı eklenerek yatay bilyeli karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra etil selüloz ve poli etilen glikol eklenerek yatay bilyeli karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı ve döküm işlemine hazır hale getirildi.

Şerit döküm işlemi için; MTI marka MSK-AFA-III model laboratuvar tipi şerit döküm cihazı kullanıldı. Sıyırıcı bıçak 10 cm genişliğe ve 0.2 mm bıçak aralığına ayarlandı. 20 mm/sn hız ile cam üzerine şerit döküldü. Şeritler oda sıcaklığında kendiliğinden kurutuldu. Islak şeritlere, farklı kalınlıklarda ve farklı şekillerde laminasyon işlemi uygulandı. Daha sonra ince alümina tabakalar üzerinde yakma ve sinterleme işlemi gerçekleştirilerek, ince elektrolit tabakalar üretildi.

### Anot ve Katot Elektrotlarının Elektrolit Yüzeylerine Baskılanması

Bu işlem için Fuelcellmaterials firmasından temin edilen, NiO-F (yüzey alanı: 3.1 $m^2/g$) anot ve LSCF-P (5.6 $m^2/g$ ) katot tozları kullanıldı. Anot ve katot çamurlarının hazırlanması için katkı maddesi olarak belirlenen miktarlarda terpineol, etil selüloz ve aktif karbon kullanıldı. İlk olarak ayrı ayrı plastik şişelerin içerisine anot ve katot tozlarıyla birlikte Terpinol eklenerek yatay bilyeli karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra etil selüloz ve aktif karbon eklenerek yatay bilyeli karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Hazırlanan anot ve katot çamurları, MTI marka SPK-1 model manuel ekran baskı cihazı kullanılarak elektrolit yüzeyine baskılandı. Sinterleme sıcaklığı olarak, elektrolitin sinterleme sıcaklığı olan 800 $^oC$ seçildi. 3 dk/$^oC$'lik ısıtma hızıyla, 800 $^oC$ sıcaklıkta 24 saat boyunca sinterlendi ve tekli hücreler üretilmiş oldu.

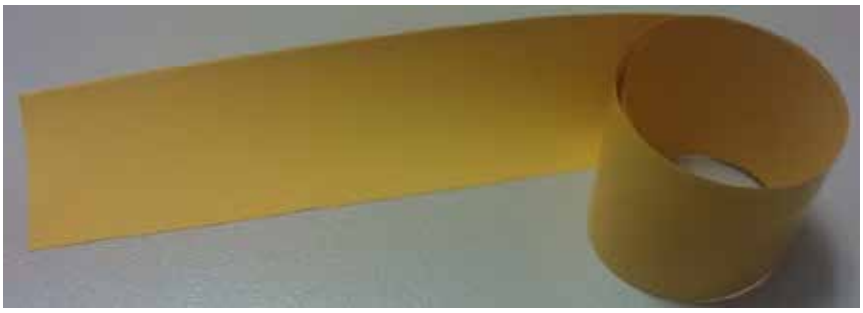
**Performans Ölçümü**

Tekli hücrelerin üretiminden sonra, performans testleri ve karakterizasyon işlemeleri için özel olarak tasarlanmış performans sistemi kullanıldı. Performans sistemi için özel olarak tasarlanmış Tegra Marka MP 1500 model yüksek sıcaklık fırını kullanıldı. Gazların kontrollü bir biçimde sisteme gönderilmesi için M+W Instrument firmasının üretmiş olduğu Mass Stream model flowmetreler ve kontrolörler kullanıldı. I-V karakterizasyonu için ise Keithley marka 2700 model multimetre kullanıldı. Sistemde ayrıca kendi özel tasarımımız olan, 1 $cm^2$ ve 1.5 $cm^2$'lik gaz reaksiyon bölgesine sahip manifoldlar kullanıldı. Sıcaklıklar manifold yakınına yerleştirilen ve multimetreden gözlenen bir termal çift yardımı ile takip edildi. Ölçümlerdeki 6Y6DSB ve 24G12DSB numuneleri 1.5 $cm^2$ aktif yüzey alanına sahiptir.

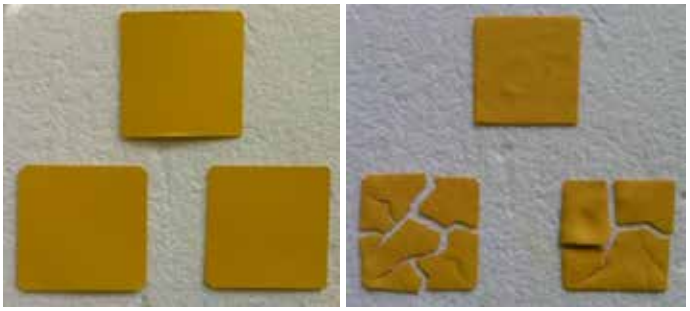
**BULGULAR VE TARTIŞMALAR**

**Tekli Hücre Üretimi**

İlk olarak laminasyon denemeleri yapıldı. 8, 10 ve 12 kat 3 cm kare şeklinde tabakaya 20 MPa laminasyon yapıldı ve gözenekli alt tabaka üzerinde üstü açık 800 $^oC$ sıcaklıkta sinterlendi. Sinterleme sonrası ince tabakaların görüntüsü şekil 2'de verilmiştir.



**Şekil 1** Bizmut tabanlı ıslak şerit.



**Şekil 2** Üstte 8 kat, altta 10 ve 12 kat ham tabakalar (solda), sinterleme işlemi sonrası ince tabakalar (sağda).




**Şekil 3** 800 $^oC$ sıcaklıkta sinterleme işlemi sonrası ince tabaka.

3 cm kare şeklide laminasyon yapılan tabakanın sinterleme sonrası boyutu; 2.3 cm (~%20 küçülme) olduğu gözlendi (Şekil 3).

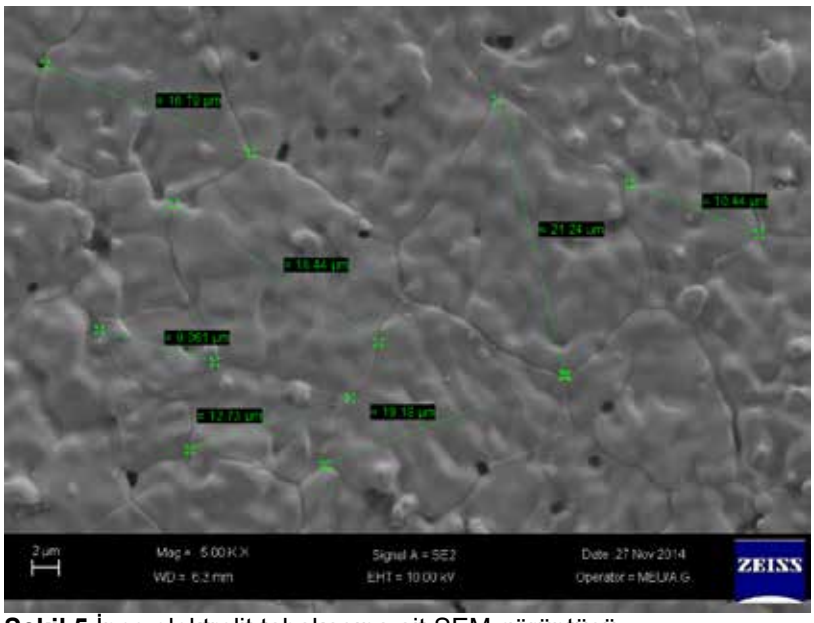
Bu çalışmalar sonucunda 8 kat 20 MPa laminasyon yapılmış tabaka üzerinde çalışmalar devam edilmiştir. 10 kat 20 MPa laminasyon yapılmış 3 adet tabaka çeşitli alttaşlar (gözenekli ve yoğun yapılı alümina)

üzerinde denemeler yapılmıştır. Yoğun alümina alttaş üzerinde yapışma meydana gelirken gözenekli alttaşta sorun oluşmamıştır.

Son olarak 4 cm çapında daire biçimindeki ince elektrolit tabakalar üzerinde denemeler yapılmıştır. Bunun için 8 kat laminasyonlu ince tabaka kullanılmıştır ve sinterleme sonrası görüntüleri ise şekil 4'de görülmektedir.

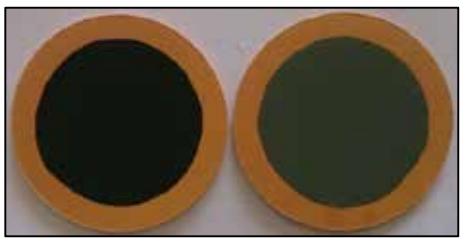


**Şekil 4** 4 cm çapında 8 kat laminasyonlu ince tabakanın sinterleme işlemi sonrası görüntüsü.




**Şekil 5** İnce elektrolit tabakasına ait SEM görüntüsü.

Tüm denemeler sonunda nihai ince elektrolit tabakalar, 4 cm çapındaki ıslak şeritler 8 kat 20 MPa basınç altında prenslenmiş, gözenekli alümina alttaş üzerinde 800 $^{o}$C sıcaklıkta 24 saat sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası son kalınlık 300 µm olarak ölçülmüştür. Son olarak ince tabakalara ekran baskı tekniği kullanılarak anot ve katot tabakaları baskılanarak tekli hücre üretilmiştir (Şekil 6).



**Şekil 6** Bizmut tabanlı tekli yakıt hücresi.

**Performans Analizi**

**Tablo 1** 6Y6DSB numunesine ait performans analiz verileri.

| Tt.c. (°C) | $H_2$ (LPM) | $O_2$ (CCM) | R (Ohm) | I (A) | V (V) | P (mW) | P.D. (mW/cm$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | - | - | OVERFLOW | - | - | - | - |
| 400 | 0.080 | 160 | 5.70E+04 | 1.51E-02 | 0.562 | 8.49 | 3.77 |
| 450 | 0.080 | 160 | 5.64E+04 | 1.10E-02 | 0.558 | 6.16 | 2.74 |
| 500 | 0.080 | 160 | 2.32E+04 | 6.00E-03 | 0.240 | 1.44 | 0.64 |
| 550 | 0.080 | 160 | 3.32E+04 | 2.20E-03 | 0.310 | 0.68 | 0.30 |
| 600 | 0.080 | 160 | 1.85E+04 | 1.13E-02 | 0.240 | 2.72 | 1.21 |
| 650 | 0.080 | 160 | 1.30E+04 | 1.11E-03 | 0.150 | 0.17 | 0.07 |
| 700 | 0.080 | 160 | 2.40E+02 | 720E-04 | 0.139 | 0.10 | 0.04 |

**Tablo 2** 24G12DSB numunesine ait performans analiz verileri.

| Tt.c. (°C) | $H_2$ (LPM) | $O_2$ (CCM) | R (Ohm) | I (A) | V (V) | P (W) | P.D. (mW/cm$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | - | - | OVERFLOW | - | - | - | - |
| 400 | 0.080 | 160 | 16.61 | 1.40E-03 | 0.0153 | 2.15E-05 | 0.0215 |
| 450 | 0.080 | 160 | 18.84 | 1.60E-03 | 0.0177 | 2.84E-05 | 0.0284 |
| 500 | 0.080 | 160 | 20.71 | 1.78E-03 | 0.0196 | 3.49E-05 | 0.0349 |
| 550 | 0.080 | 160 | 21.52 | 1.84E-03 | 0.0204 | 3.76E-05 | 0.0376 |
| 600 | 0.080 | 160 | 27.29 | 2.38E-03 | 0.0270 | 6.42E-05 | 0.0642 |
| 650 | 0.080 | 160 | 28.92 | 2.51E-03 | 0.0278 | 6.98E-05 | 0.0698 |
| 700 | 0.080 | 160 | 29.34 | 2.55E-03 | 0.0283 | 7.20E-05 | 0.0720 |
| 750 | 0.080 | 160 | 32.46 | 2.83E-03 | 0.0313 | 8.86E-05 | 0.0886 |
| 800 | 0.080 | 160 | 33.63 | 2.91E-03 | 0.0323 | 9.40E-05 | 0.0940 |

YDSB sisteminin güç değerlerinde düzensiz değişimler gözlenmiştir (Tablo 1). Fakat GDSB sisteminde sıcaklığa bağlı düzenli değişim gözlenebilmiştir (Tablo 2).

**SONUÇLAR**

Yeni tip bizmut oksit tabanlı tozlar kullanılarak ince tabaka katı elektrolitler üretilmiş ve 600 °C sıcaklıklarda çalışabilen tekli katı oksit yakıt hücresi uygulaması başarıyla gerçekleştirilmiştir.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma; Tübitak tarafından, 3001 - Başlangıç Ar-ge Projesi (Proje No: 213M538) kapsamında desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR**

[1] Wachsman, E. D., Lee, K. T. “Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells”, Science, 2011, 334: 935-939.

[2] Yashima, M., Ishimura, D. “Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic $Bi_2O_3$”, Chemical Physics Letter, 2003, 378: 395-399.

[3] Sammes, N. M., Tompestt, G. A., Nafe, H., Aldinger, F. “Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity”, Journal of the European Ceramic Society, 1999,19: 1801-1826.

[4] Fruth, V., Ianculescu, A., Berger, D., Breda, S., Voicu, G., Tenea, E., Popa, M. “Synthesis, structure and properties of doped $Bi_2O_3$ ”, Journal of European Ceramic Society, 2006, 26: 3011-3016.

[5] Zhong, G. H., Wang, J. L., Zeng, Z. “Ionic Transport Properties in Doped $\delta$-$Bi_2O_3$”, Journal of Physics: Conference Series, 2006, 29: 106–109.

[6] Jung, D. W., Lee, K. T., Wachsman E. D. “Terbium and Tungsten Co-doped Bismuth Oxide Electrolytes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, Journal of the Korean Ceramic Society,2014, 51(4): 260-264.

# PALADYUM-MODİFİYE EDİLMİŞ RANEY TİP ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE ALKALİ SUYUN ELEKTROLİZİNDE KULLANILMASI

*Ramazan Solmaz[1], Abdullah Salcı[1], Handan Yüksel[1], Mustafa Doğrubaş[2], Gülfeza Kardaş[3]*
[1]Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 12000 Bingöl
[2]Bingöl Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, 12000 Bingöl
[3]Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01330 Balcalı, Adana
rsolmaz01@gmail.com, rsolmaz@bingol.edu.tr, salciabdullah@gmail.com, gulfeza@gmail.com

**ÖZET**: Çalışma kapsamında Raney tip elektrotların katalitik etkisinin daha da artırılması, elektrot yapımında Pt grubu pahalı metal miktarlarının azaltılması ve dayanıklı elektrot geliştirilmesi için farklı bir yöntem uygulanmıştır. Bu amaçla bakır elektrot üzerine korozyon dayanımını ve kararlılığını arttırmak için öncelikle elektrokimyasal olarak ince bir nikel filmi (Cu/Ni) kaplanmıştır. Kaplanan Ni filmi üzerine kalınlık arttıkça Zn içeriği artacak şekilde ikili nikel-çinko kaplamalar (Cu/Ni/NiZn) elektrokimyasal olarak oluşturulmuştur. Hazırlanan Cu/Ni/NiZn elektrotlar derişik NaOH çözeltisi ile muamele edilerek yüzeyindeki çinko çözülerek uzaklaştırılmış ve elektrotun yüzey alanı arttırılmıştır. Yüzey alanı arttırılmış NiZn filmi üzerine, elektrotların katalitik etkinliğini daha da arttırmak amacı ile kimyasal daldırma yöntemi ile çok az miktarda Pd çöktürülmüştür (Cu/Ni/NiZn-Pd). Elektrotların yüzey yapıları taramalı elektron mikroskopu (SEM), kimyasal bileşimleri enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile incelenmiştir. Geliştirilen elektrotlar elektroliz sisteminde katot olarak kullanılmış ve hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, katodik akım-potansiyel ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, alkali çözelti ile muamele edilerek yüzey alanı arttırılmış Cu/Ni/NiZn elektrotların hidrojen gazı elde edilmesi için iyi bir katot malzemesi olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte elektrotların yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülmesinin elektrotların etkinliğini daha da arttırdığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimler**: Elektrokimyasal metal çöktürme, Elektroliz, Hidrojen üretimi, Cu/Ni/NiZn-Pd elektrot

## GİRİŞ

Hidrojen geleceğin enerji taşıyısıcı olarak gösterilmektedir [1-5]. Değişik yöntemlerle elde edilebilen hidrojen gazı en saf, sürdürülebilir ve büyük miktarlarda suyun elektrolizi ile elde edilebilmektedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajları yüksek maliyet ve kullanılan elektrotların etkinliklerinin arzu edilen düzeyde olmamasıdır. Yöntemin veriminin arttırılması ve maliyetinin düşürülmesi amacı ile çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Elektroliz sisteminde elektriksel iletkenliği sağlamak için elektrolit olarak asidik veya bazik çözeltiler kullanılabilir. Asidik çözeltiler iletkenliklerinin yüksek ve aktiflik açısından daha uygun olmalarına karşın korozif olduklarından ve bir çok metali çözdüklerinden kullanılabilecek elektrot türlerini sınırlamaktadır. Bu nedenle daha çok NaOH veya KOH çözeltileri kullanılmaktadır. Karbonat çökelmesi daha az ve elektriksel iletkenliği daha yüksek olduğundan dolayı bu amaçla en uygun elektrolit KOH çözeltisidir. Elektroliz sisteminin peformansını belirleyen en önemli parçası ise elektrotlardır.

Elektroliz sisteminde kullanılabilecek ucuz ve katalitik etkinliği yüksek uygun elektrot geliştirmek için çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Anot elektrotlarda arzu edilen performanslar hemen hemen sağlanabilmektedir. Katot ise hidrojen gazı oluşumu rekasiyonunu belirleyen en önemli sistem elemanıdır. Elekrokimyasal hidrojen gazı elde edilmesi yönteminin maliyetinin düşürülebilmesi için uygun elektrot malzemesinin seçilmesi gerekmektedir. Elektrotların etkinlikleri elektrotun gerçek yüzey alanı arttırılarak ve hidojen gazı oluşumu reaksiyonu için katalitik etkinliği yüksek uygun metaller bir ara da çöktürülerek arttırılabilmektedir. Ancak seçilecek malzemelerin yöntemin maliyeti açısından ucuz olmaları gerekmektedir.

Nikel ve nikel alaşımlarının hidrojen gazı oluşumu için yüksek etkinliğe sahip oldukları literatürde belirlenmiştir [6-9]. Metallerin Zn ile birlikte çöktürüldükten sonra Zn metalinin çözülerek uzaklaştırılmasının elektrotun yüzey alanını önemli ölçüde arttırdığı ve hidrojen oluşum reaksiyonunun hızını arttırdığı belirlenmiştir [10-14]. Pt grubu metaller (Pt, Ru, Ir vb.) hidrojen gazı oluşumunu en iyi katalizleyen metallerdir [15-18]. Ancak doğadaki miktarlarının az olması ve fiyatlarının yüksek olması nedeni ile elektroliz sisteminde elektrot olarak doğrudan kullanılmaları yöntemin maliyetini arttıracaktır. Bu metallerden elektrot hazırlanmasında doğrudan kullanılmaları yerine geniş yüzey alanına sahip yüzeylere hidrojen oluşumu için oldukça yüksek katalitik etkiye sahip metallerden çok az miktarda çöktürülerek katot malzemesinin hazırlanması elektrotun, dolayısı ile yöntemin maliyetini azaltacaktır. Bu nedenle katalitik metallerin çöktürüleceği destek malzemesi kullanılacak katalizörlerin miktarlarının azaltılması açısından önemlidir. Pt

grubu metallerin çöktürülebileceği aktiviteleri yüksek çeşitli destek malzemeler grubumuz tarafından literatüre kazandırılmıştır. [12, 13, 19, 20]. Cu yüzeyine ince bir Ni filmi kaplandıktan sonra üzerine NiZn oluşturulmuş filmler derişik alkali çözelti ile muamele edildiklerinde son derece kararlı ve aktif hale gelmektedir. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar geçiş metallerinin çöktürülmesi için son derece uygun destek malzemesidir [6]. Bu çalışmada Raney tip elektrotların (yüzey alanı arttırılmış NiZn kaplamalar) katalitik etkisinin daha da artırılması, elektrot yapımında Pd metalinin miktarının azaltılarak maliyetinin düşürülmesi ve dayanıklı elektrot geliştirilmesi için farklı bir yöntem uygulanmıştır. Pd metali hidrojen adsorpsiyon yeteneği yüksek ve hidrojen gazı oluşumu için iyi bir elektrokatalizör olduğu için seçilmiştir.

## MATERYAL VE METOD

### Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotu olarak 0.283 $cm^2$ yüzey alanına sahip bakır elektrotlar kullanılmıştır. Bakır elektrotların yüzeyleri kaplamadan önce mekanik parlatıcıda 320-1000 gritlik zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf suda yıkanmış ve peçete ile yüzeyi temizlenip kurutulduktan sonra sırası ile aseton ve tekrar saf sudan geçirilerek bekletilmeden kaplama banyosuna daldırılmıştır. Kaplama banyolarının kimyasal bileşimi ve kaplama koşulları Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1** Çöktürme banyolarının kimyasal bileşimi

| Kaplama | Banyo bileşimi |
|---|---|
| Ni | 0.1068 M $NiSO_4.7H_2O$ + 4.2 mM $NiCl_2.6H_2O$ + 20.22 mM $H_3BO_3$ |
| Zn | 5.34 mM $ZnSO_4.7H_2O$ + 0.21 mM $ZnCl_2$ + 20.22 mM $H_3BO_3$ |
| Pd | 1.0 mM $PdCl_2$ + 0.1 M HCl |

Destek elektrotun hazırlanmasında literatürde önerdiğimiz yöntem kullanılmıştır [6]. Genel olarak elektrotların hazırlanması iki aşamadan oluşmaktadır: *i*) gözenekli Cu/Ni/NiZn elektrotunun hazırlanması, *ii*) Pd metali ile modifiye edilmesi. Cu/Ni/NiZn levha elektrotlar Tablo 1'de verilen 50 mL Ni kaplama banyosuna daldırılmış ve doğru akım kaynağından 50 mA $cm^{-2}$ akım 585 s uygulanmıştır. Bu şekilde Faraday yasalarına göre teorik olarak bakır yüzeyine yaklaşık 10 µm kalınlığında bir Ni filmi oluşturulmuştur. Bu süre sonunda elektrolize aralıksız devam edilmiş ve daha önceden bir büret içerisine doldurulmuş Zn kaplama çözeltisinden yaklaşık 2 s 'de bir damla düzecek şekilde Ni kaplama banyosuna ilave edilmeye başlanmıştır. Bu işleme 2300 s boyunca devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda Cu/Ni üzerine yaklaşık 40 µm kalınlığında ikili NiZn kaplamalar oluşturulmuştur. Kaplamada Zn kullanılmasının sebebi daha sonra bu metali yüzeyden çözerek uzaklaştırmak ve elektrotun yüzey alanını arttırmaktır. Zn miktarının kaplamanın alt ve üst kısımlarında eşit olması durumunda Zn'nin çözülmesi aşamasında çukurlar alttaki daha pasif Cu metaline kadar ulaşabilir ve kaplamalar yüzeye iyi tutunamayıp dökülebilir. Ayrıca bakırın bazik ortamdaki korozyon direnci daha az olduğundan elektrotun ömrü de azalacaktır. NiZn'nin altına ince bir Ni filmi kaplanması ile hem korozyon direnci arttırılmış hem de daha katalitik destek malzeme hazırlanmıştır.

Kaplamadan sonra Cu/Ni/NiZn elektrotlar saf su ile iyice yıkandktan sonra ve 1 M NaOH çözeltisine daldırılarak Zn çözülmüştür (gaz çıkışı duruncaya kadar). Daha sonra derişik NaOH çözeltisine (%30) 1 gün boyunca bekletilmiş ve mümkün olduğunca yüzeydeki Zn çözülerek uaklaştırılmaya çalışılmıştır. Elektrot iyice yıkandıktan sonra Pd çöktürme banyosuna 1 dakika daldırılarak kimyasal çöktürme yöntemi ile yüzeyi Pd ile modifiye edilmiştir. Kimyasal çöktürme işlemi oda sıcaklığında ve çözelti manyetik balık ile karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Modifiye elektrot saf su ve sonrasında mutlak etanol ile yıkandıktan sonra azot gazı ile kurutulmuş ve deneylerde kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edilmiştir.

Hazırlanan elektrotlar 1 M KOH çözeltisine daldırılarak -1,80 V potansiyel 30 dakika uygulanarak yüzeyde oluşmuş oksitler indirgenmiş, gözeneklerdeki kirlilikler oluşan gaz ile uzaklaştırılmış ve elektrotun kararlı hale gelmesi sağlanmıştır. Bu işlem bittikten sonra beklenmeden elektrokimyasal ölçümlere başlanmıştır.

### Elektrotların Karakterizasyonu

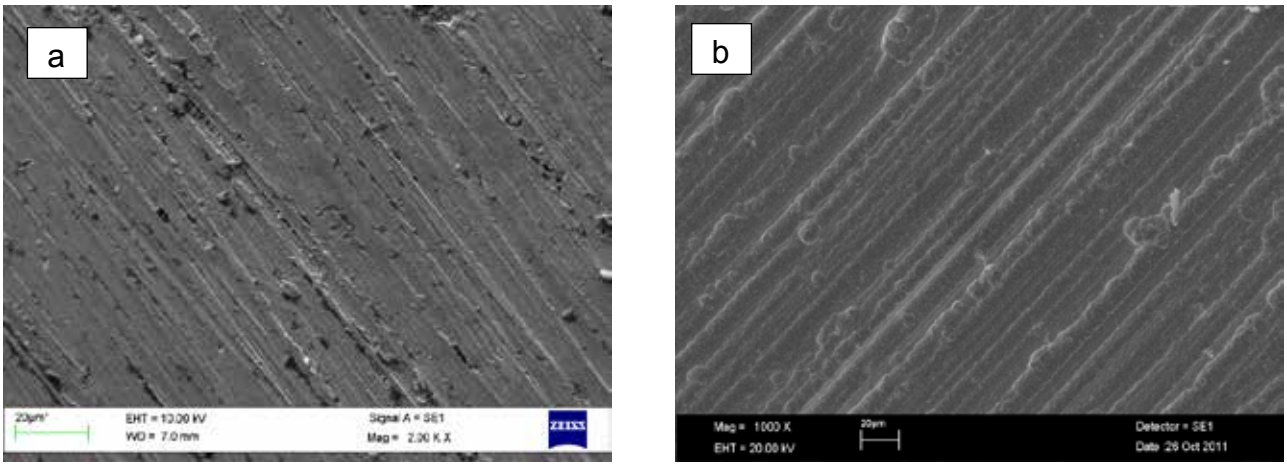
Hazırlanan elektrotların yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Katalizörün metal oranları ve belirli metallerin elektrot yüzeyindeki dağılımları (EDX-haritalama) EDX ile belirlenmiştir.

**Elektrotların Hidrojen Gazı Üretimine Katalitik Etkilerinin Belirlenmesi**

Elektrotların katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans s pektroskopisi t eknikleri i le 25°C'de incelenmiştir. Katodik akım-potansiyel e ğrileri 1 M KOH içerisinde atmosfere açık, açık devre potansiyeli ile -1,80 V potansiyel aralığında 0,005 V $s^{-1}$ tarama hızında elde edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak Ag/AgCl,$Cl^-$ (3 M KCl) kullanılmıştır. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen ve hidrojen gazının oluştuğu değişik katodik aşırı gerilimlerde 100000 Hz'den başlayarak 5 mV genlikle elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır.

**BULGULAR VE TARTIŞMA**

Bakır ve Ni/NiZn filmleri kaplanmış Cu/Ni/NiZn elektrotların SEM görüntüleri Şekil 1 v erilmektedir. Şekil 1a'dan görüldüğü gibi mekanik parlatmadan sonra bakır yüzeyinde oluşan zımpara izleri elektrokimyasal kaplamada oluşturulan filmelerin metal yüzeyine sıkı bir şekilde tutunmasına yardımcı olmaktadır. NiZn (Şekil 1b) filmleri bakır yüzeyinde oldukça sıkı bir şekilde ve çatlaksız, hemen he men bütün y üzeyde homojen bir şekilde oluşmaktadır. Filmin altındaki bakırın parlatılmasından kaynaklanan bakır izleri mevcuttur.




**Şekil 1** Cu (a) ve Cu/Ni/NiZn (alkali muameleden önce) (b) elektrotların SEM görüntüleri (x1000)

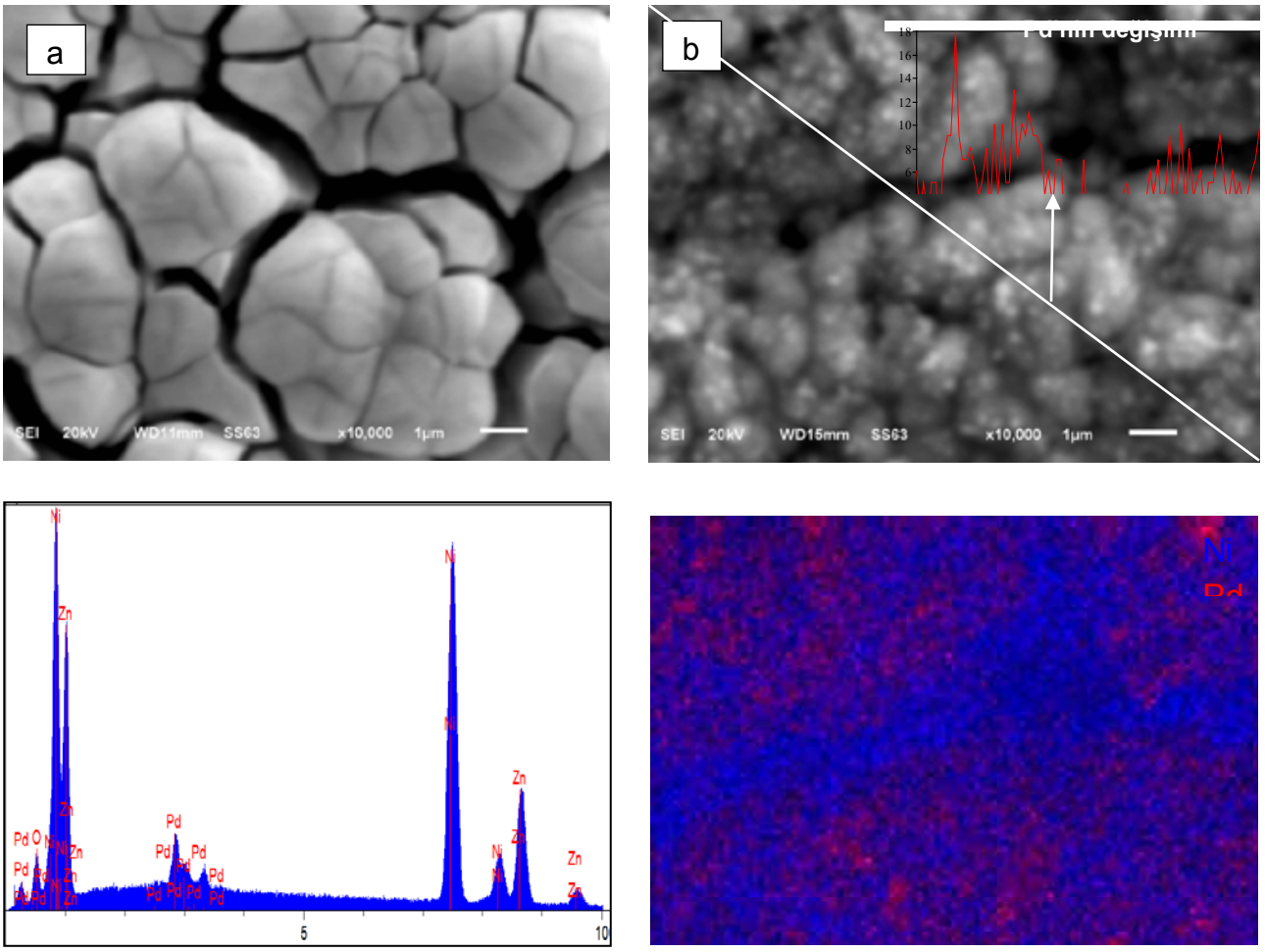
Buna karşın alkali NaOH çözeltisi ile etkileştirildikten sonra yüzeyde çok sayıda çatlak ve gözenekli yapılar oluşmaktadır (Şekil 2a). Bu yapı elektrotun gerçek yüzey alanını arttıracağından hidrojen gazı oluşum reaksiyonu için son derece avantajlar sağlamaktadır [6, 13 ]. Şekil 2b'de verilen P d-modifiye el ektrotun yüzeyi incelendiğinde nm boyutunda ve yüzeyin hemen hemen her tarafına eşit dağılmış Pd partiküllerinin oluştuğu görülmektedir. Yüzey Pd ile kimyasal olarak modifiye edildiğinde elektrot yüzeyinin gözenekliliğinin dolayısı ile gerçek yüzey alanının daha da arttığı açık bir şekilde görülmektedir.

Cu/Ni/NiZN-Pd elektrotun yüzeyinde alınmış EDX spektrumu Şekil 2c'de verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi Pd metali yüzey üzerine çöktürülmüştür. Spektrumda gözlenen O pikleri kimyasal çöktürme esnasında Ni ve/veya Zn'nin yükseltgenerek oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Üç defa yapılan tekrar ölçümlerden sonra hesaplanan ortalama metal yüzdeleri (% wt.) Tablo 2'de verilmiştir. Tablo verilerinden de görüleceği gibi alkali muameleden sonra Zn miktarı önemli ölçüde azalmıştır. Pd miktarının az olması maliyet açısından son derece önemlidir.

**Tablo 2** Filmlerin EDX ile belirlenen bileşimleri

| Elektrotlar | Ni (wt.%) | Zn (wt.%) | Pd (wt.%) | O (wt.%) |
|---|---|---|---|---|
| *Cu/Ni/NiZn | 25.1 | 74.9 | ----- | ----- |
| Cu/Ni/NiZn | 64.5 | 35.5 | ----- | ----- |
| Cu/Ni/NiZn-Pd | 56,7 | 31,4 | 7,7 | 5.2 |

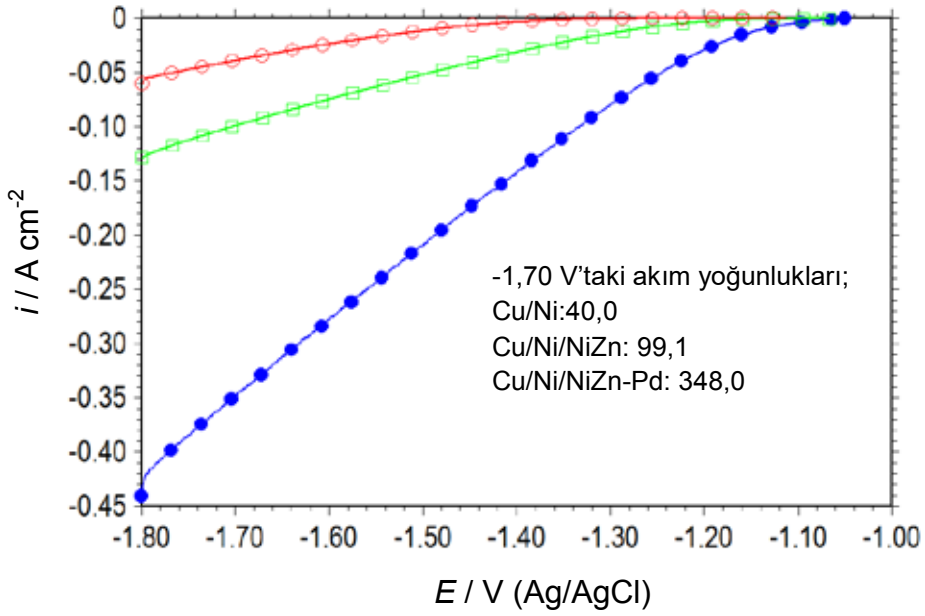
*: * Alkali muameleden önce




**Şekil 2** Cu/Ni/NiZn (alkali uameleden sonra) (x10 000 büyütülmüş) (a) ve Cu/Ni/NiZn-Pd(x1000 büyütülmüş) (b) elektrotların SEM görüntüleri, Cu/Ni/NiZn-Pd elektrotun EDX spektrumu (d), Pd ve Ni metallerinin katalizör yüzeyindeki dağılımları (EDX-haritalama) (d).

Pd metalinin aktive edimiş yüzeydeki dağılımı (EDX-haritalama) Şekil 2d'de verilmiştir. Şekilden çok açık bir şekilde görülebileceği gibi Pd yüzeyin her tarafına hemen hemen homojen dağılmıştır. EDX sonuçları SEM sonuçları ile oldukça uyumludur.

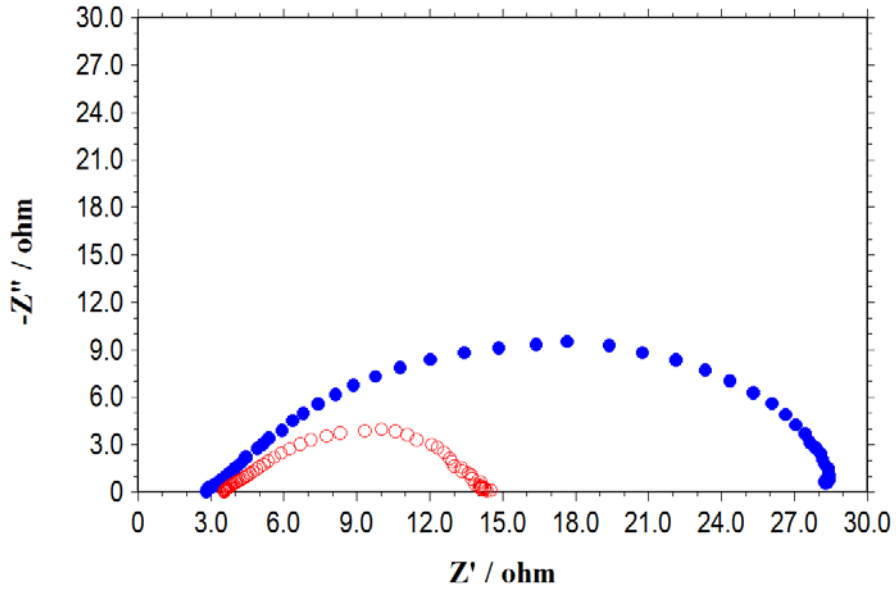
Cu, Ni/NiZn kaplı bakır ve Pd modifiye edilmiş Ni/NiZn kaplı bakır elektrotların akım-potansiyel eğrileri Şekil 3'te verilmiştir. -1,70 V'ta elektrotlarda elde edilen akım yoğunlukları kıyaslamak amacı ile aynı şekil üzerinde verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde Cu/Ni elektrotta 1,4 V (vs. Ag/AgCl)'a kadar önemli bir akım artışı olmamaktadır. Bu potansiyelden itibaren akım yoğunluğunda hızlı bir artış olmaktadır. Gözlenen akım artışı katotta hidrojen gazı oluşumundan kaynaklanmaktadır. Şekil 3'ten de görüldüğü gibi elektrot yüzeyinin Ni/NiZn ile kaplanması ve daha sonra yüzeydeki Zn'nin uzaklaştırılması ile elde edilen elektrotta ayrışma daha düşük potansiyellerde başlamaktadır. Yüzey alanı arttırılmış Cu/Ni/NiZn elektrotun yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülmesi ile hidrojen çıkışı daha düşük potansiyellere kaymaktadır. -1,70 V potansiyelde akım yoğunlukları kıyaslandığında Pd-modifiye elektrotta hidrojen gazı oluşumunun çok daha hızlı olduğu görülmektedir. Bu pot ansiyelde P d-modifiye e lektrotun P d-modifiye edilmemiş elektrota göre hidrojen gazı oluşum hızı yaklaşık 3,5 kat daha fazladır. Dolayısı ile bu elektrotun elektroliz siteminde kullanılması durumunda aynı miktarda hidrojen gazı üretmek için daha az elektrik enerjisi harcanacaktır. Pd-modifiye elektrotun yüksek performansı gerçek yüzey alanının artması ve/veya Pd metalinin yüksek katalitik etkinliği ile açıklanmıştır. Bununla birlikte bu elektrotun katalitik etkisindeki artışın gerçek yüzey alanının veya Pd'nin yüksek katalitik etkisinden (veya her iki durum) hangisine bağlı olduğunu anlamak için daha detaylı analizlerin yapılması gerekmektedir.



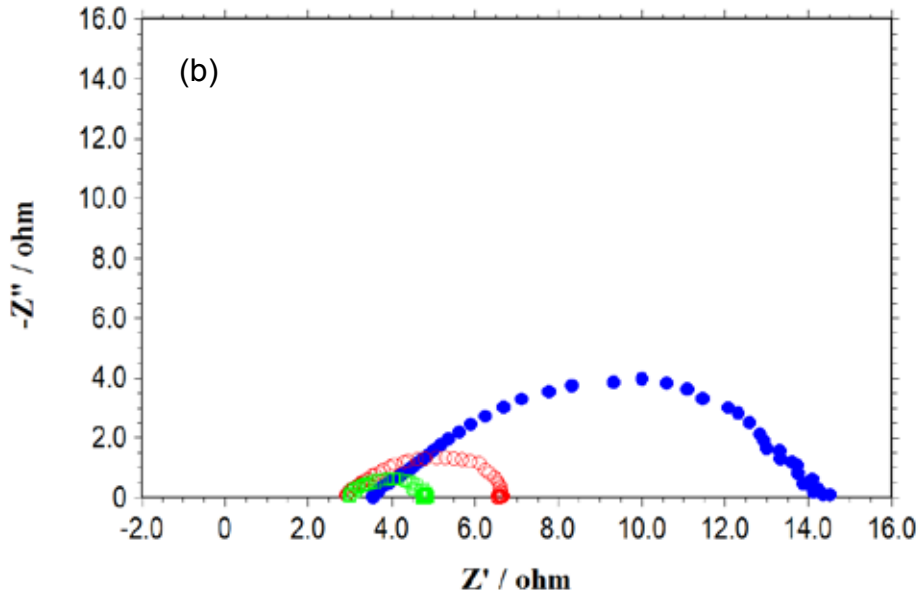

**Şekil 3** C/Ni (○), C /Ni/NiZn (□) ve C/Ni/NiZn-Pd (●) elektrotların katodik akım-potansiyel eğrileri (Bakırın aktivitesi çok düşük olduğundan burada gösterilmemiştir) (IR düşüşü hesaplanmamıştır)

Katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen değişik aşırı gerilimlerde Pd-modifiye edilmiş ve edilmemiş elektrotların EIS ölçümleri yapılmış ve elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4'te verilmiştir. Nyquist eğrilerinin yarıçapı direnci vermektedir. Dolayısı ile direncin düşük olması hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun daha hızlı gerçekleşeceği anlamına gelmektedir. Buna göre Şekil 4 incelendiğinde EIS ölçümlerinin akım-potansiyel ölçümleri ile uyumlu olduğu ve Cu/Ni/NiZn yüzeyine ç ok a z m iktarda P d'nin ç öktürülmesi i le hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen direncin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Aşırı gerilimin artması ile Ohm yasası uyarınca direnç düşmekte, reaksiyon hızı artmaktadır.

C/Ni/NiZn-Pd elektrotun değişik aşırı gerilimlerd Nyquist eğrileri elde edilmiş ve Şekil 5'te verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde doğrusal bir eğri, orta ve düşük frekans bölgelerinde ise k apasitif bi r lup oluşmaktadır. Aşırı gerilimin artması ile yüksek frekans bölgesindeki birinci eğrinin yarıçapının hemen hemen değişmemesi, bu direncin hidrojen oluşumu ile ilgili olmadığını, elektrot gözenekliliği ile ilgili olduğunu göstemektedir. Potansiyele bağlı olarak değişen ikinci lup ise hidrojen oluşumu kinetiğini gösteren yük transfer direncine karşılık gelmektedir [21-23].




**Şekil 4** C/Ni/NiZn (●) ve C/Ni/NiZn-Pd (○) elektrotların -100 mV aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri (Cu ve Cu/Ni elektrotların etkinlikleri bu iki elektrota göre çok düşük olduğundan burada gösterilmemiştir)




**Şekil 5** C/Ni/NiZn-Pd elektrotun -100 mV (●), -200 mV (○) ve -300 mV (□) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri

**SONUÇLAR**

Cu, Cu/Ni, Cu/Ni/NiZn ve Cu/Ni/NiZn-Pd elektrotlarının 1 M KOH çözeltisinde hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri elektrokimyasal yöntemler ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar alkali çözelti ile muamele edilerek yüzey alanı arttırılmış Cu/Ni/NiZn elektrotların hidrojen gazı elde edilmesi için iyi bir katot malzemesi olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte elektrotların yüzeyine az miktarda Pd çöktürülmesi elektrotların etkinliğini daha da arttırmaktadır. Pd-modifiye elektrotun yüksek performansı gerçek yüzey alanının artması ve/veya Pd metalinin yüksek katalitik etkinliği ile açıklanmıştır. Pd metali yüzeyin her tarafına hemen hemen homojen olarak dağılmıştır. Cu/Ni/NiZn-Pd elektrotunun katot olarak kullanıldığı durumda hidrojen gazı oluşumu daha düşük potansiyellerde başlamakta ve bu reaksiyona karşılık gelen direnç önemli ölçüde azalmaktadır. Bu sonuç Pd-modifiye elektrotun istemdeki aşırı gerilimleri düşürdüğünü göstermiştir. Dolayısı ile bu elektrotun elektroliz isteminde katot olarak kullanılması durumunda daha düşük direnç oluşur ve sistemde oluşan aşırı gerilimler için daha az elektrik enerjisi harcanacaktır. Pd metalinin saf ve yüksek miktarlarda elektrot malzemesi olarak kullanılması yerine yüzey alanı arttırılmış Cu/Ni/NiZn yüzeyine çok az miktarda çöktürülerek kullanılması elektrot malzemesinin maliyetini düşürecektir.

**TEŞEKKÜR**

SEM ve EDX analizleri için Bingöl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'na teşekkür ederiz. Çalışma kapsamında kullanılan kimyasalları tedarik eden Bingöl Üniversitesi Bilimsel Aratırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (BÜBAP) teşekkür ederiz.

**SEMBOLLER**

***E*** Potansiyel, V
***i*** akım yoğunluğu A $g^{-1}$ C
***-Z'*** Hayali direnç, Ω g
***Z''*** Gerçek direnç, Ω g

**KAYNAKLAR**

[1] Veziroğlu, T.N., Barbir, F. "Hydrogen: the wonder fuel" International Journal of Hydrogen Energy, 1992, 17:391–404.

[2] Barbir, F., Veziroğlu, T.N., Jr. Plass, H.J. "Environmental dmage due to fossil fuels use" International Journal of Hydrogen Energy, 1990, 15: 739-749.

[3] Contreras, A., Yigit, S., Özay, K., Veziroğlu, T.N. "Hydrogen as aviation fuel:A comparison with hydrocarbon fuels " International Journal of Hydrogen Energy,1997, 22: 1053-1060.

[4] Momirlana, M, Veziroğlu, TN. "The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet" International Journal of Hydrogen Energy, 2005,30:795-802.

[5] Bokris, J.O'M., Veziroğlu, T.N. "A solar-hydrogen economy for U.S.A." International Journal of Hydrogen Energy, 1983, 8: 323-340.

[6] Solmaz R, et al., Enhancement of electrochemical activity of Raney-type NiZn coatings by modifying with PtRu binary deposits: Application for alkaline water electrolysis, International Journal of Hydrogen Energy (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.027

[97] Rosalbino, F., Maccio, D., Angelini, E., Saccone, A., Delfino, S. "Electrocatalytic properties of Fe-R (R= rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis" Journal of Alloys Compounds 2005, 403: 275-282.

[8] Navvaro-Flores, E., Chong, Z., Omanovic, S. "Charactaerization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium" Journal of Molecular Catalysis: A-Chememical, 2005, 226: 179-197.

[9] Angelo, A.C.D. "Electrocatalysis of hydrogen evolution reaction on Pt electrode surface-modified by $S^{-2}$ chemisorption" International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 542–547.

[10] Bian, X., Zhu, J., Liao, L., Scanlon, M.D., Ge, P., Ji, C., Girault, H.H., Liu, B. "Nanocomposite of $MoS_2$ on ordered mesoporous carbon nanospheres: A highly active catalyst for electrochemical hydrogen evolution" Electrochemistry Communications, 2012, 22: 128–132.

[11] Bianchi, I., Guerrini, E., Trasetti, S. "Electrocatalytic activation of Ni for $H_2$ evolution by spontaneous deposition of Ru" Chemical Physics, 2005, 319: 192-199.

[12] Solmaz, R., Kardaş, G. "Electrochemical preparation and characterization of C/Ni–NiIr composite electrodes as novel cathode materials for alkaline water electrolysis" International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 2251-2256.

[13] Solmaz, R., Kardaş, G. "Fabrication and characterization of NiCoZn–M (M Ag, Pd and Pt) electrocatalysts as cathode materials for electrochemical hydrogen production" International Journal of Hydrogen Energy,2011, 36: 12079-12087.

[14] Raoof, J.B., Ojani, R., Esfeden, S.A., Nadimi, S.R. "Fabrication of bimetallic CuPt nanoparticles modified glassy carbon electrode and its catalytic activity toward hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 3937–3944.

[15] Kiani, A., Hatami, S. "Fabrication of platinum coated nanoporous gold film electrode A nanostructured ultra low-platinum loading electrocatalyst for hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 5202-5209.

[16] Yadav, J.B., Park, J.-W., Jung, K.-D., Joo, O.-S. "Low Pt loading, wide area electrospray deposition technique for highly efficient hydrogen evolving electrode in photoelectrochemical cell" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 6541-6548.

[17] Yadav, J.B., Park, J.-W., Cho, Y.-J., Joo, O.-S. "Intermediate hydroxide enforced electrodeposited platinum film for hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 10067-10072.

[18] A. Döner, F. Tezcan, G. Kardaş, Electrocatalytic behavior of the Pd-modified electrocatalyst for hydrogen evolution, Int J Hydrogen Energy 38 (2013) 3881–3888.

[19] A. Döner, R. Solmaz, G. Kardaş, Enhancement of hydrogen evolution at cobalt-zinc deposited graphite electrode in alkaline solution, Int J Hydrogen Energy 36 (2011) 7391-7397.

[20] Solmaz, R., Gündoğdu, A., Döner, A., Kardaş, G. "The Ni-deposited carbon felt as substrate for preparation of Pt-modified electrocatalysts Application for alkaline water electrolysis" International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 8917-8922.

[21] Herraiz-Cardona, I., Ortega, E., Vaźquez-Goźmez, L., Peźrez-Herranz, V. "Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation" International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 11578-87.

[22] L osiewicz, B., B udniok, A., R owinski, E., La giewka, E., Las ia, A. "The s tructure, m orphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes" International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29: 145-57.

[23] Jafarian, M., Azizi, O., Gobal, F., Mahjani, MG. "Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy,2007, 32: 1686-93.

# ELEKTROKİMYASAL OLARAK PLAZMONİK GÜMÜŞ NANOKUBBELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTAERİZASYONU: ELEKTROKİMYASAL UYGULAMALARI

*Handan Yüksel[1,*], Ayşe Özbay[2], Ramazan Solmaz[1], Mehmet Kahraman[2]*
[1]Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 12000 Bingöl
[2]Gaziantep Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 27310 Şehitkamil Gaziantep
*yukselhandan06@gmail.com

**ÖZET**: Daha ucuz ve basit yöntemler kullanılarak plazmonik özellikleri ayarlanabilir nanomalzemelerin hazırlanması üzerine yapılan çalışmalara ilgi giderek artmaktadır. Bu çalışmada daha ucuz, basit yöntemler kullanılarak ve yapıştırıcı tabaka kullanmadan sadece plazmonik metallerden oluşan gümüş nanokubbeler hazırlandı ve elektrokimyasal hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri incelendi. Bu amaç için, nanoküre litografi ile yumuşak litografi, plazmonik nanokubbelerin hazırlanmasında kalıp olarak kullanılacak olan nanoçukurcukların polidimetilsiloksan (PDMS) üzerinde hazırlanması için birlikte kullanıldı. Çalışma kapsamında, nanokubbeleri oluşturmak için 1,6 µm büyüklüğünde latex parçacıkları kullanılarak, PDMS yüzeyinde nanoçukurcuklar oluşturuldu. Oluşturulan çukurcuklar elektrokimyasal kaplama yöntemi ile gümüş ile doldurularak gümüş nanokubbeler (AgNDs) elde edildi. Kubbelerin arka tarafı Ni ile kalınlaştırılarak daha kolay kullanılabilecek levha şekline getirildi. Hazırlanan nanokubbeler taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile karakterize edildi. Kubbelerin elektrokimyasal davranışları 6 M KOH çözeltisinde hidrojen gazı oluşumu reaksiyonu ile karakterize edildi. Bu amaçla katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanıldı. Elde edilen sonuçlar, oldukça düzgün ve kaliteli yapıda oluşturulan Ag nanokubbelerin KOH çözeltisinde hidrojen gazı oluşum reaksiyonunu önemli ölçüde katalizlediği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimler**: Elektrokimyasal metal çöktürme, Elektroliz, Hidrojen üretimi, Gümüş nanokubbe

## GİRİŞ

Enerji bir toplumun refah düzeyini artıran, ekonomik büyümeyi sağlayan temel girdilerin başında gelmektedir. Bütün ülkeler, özellikle de gelişmekte olan ülkeler, enerji üretimlerini arttırmaya çalışmaktadırlar. Günümüzde dünya genelinde kulanılan enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Ancak fosil yakıtların yanma ürünleri insan sağlığına ve çevreye geri dönüşümü olmayan olumsuz etkileri olmaktadır. Bunun yanında artan enerji ihtiyacı ve fosil yakıtların rezervlerinin sürekli tükenmesi, araştırmacıları alternetif enerji kaynakları üzerine çalışmaya yönlendirmiştir. Hidrojen gazı insan ve çevreye olumsuz herhangi bir etkisinin olmaması, sınırsız bir şekilde üretilebilmesi, enerji içeriğinin yüksek olması gibi daha bir çok avantajı nedeni ile en önemli potansiyel enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir [1-5]. Geleceğin enerji taşıyıcısı olarak gösterilen hidrojen birçok yöntem ile elde edilebilmektedir. Suyun elektrolizi ile yüksek saflıkta ve fazla miktarda hidrojen gazı elde edilmesi öne çıkan yöntemlerden bir tanesidir. Ancak bu yöntem bugün için pahalıdır. Elektrotlarda oluşan aşırı gerilimler elektrot verimini daha da düşürmekte ve aynı miktarda hidrojen üretimi için daha fazla elektrik harcanması gerektirdiğinden maliyet de artmaktadır [6-7]. Sözkonusu dezavantajların giderilebilmesi için uygun elektrot geliştirilmesi çalışmaları devam etmektedir. Elektoliz ile hidrojen gazı üretimi yönteminin maliyetinin düşürülmesi için seçilecek malzemelerin ucuz olması gerekmektedir.

Ektroliz ile hidrojen gazı üretimi için değişik metaller veya bunların alaşımları anot veya katot malzemelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ancak kullanılan metallerin çoğu arzu edilen katalitik etkiyi gösterememektedir. Yüksek elektrokatalitik aktiviteleri, düşük aşırı gerilimleri ve yüksek kararlılıklarından dolayı Pt, Pd, Ru, Ir gibi soy metaller hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunu en iyi katalizleyen elektrotlardır [8-17]. Ancak doğadaki miktarlarının az olması ve pahalı olmaları bu metallerin pratikte yaygın kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu metaller ile ilgili yapılan çalışmalar genel olarak ya geniş yüzey alanına sahip destek malzemelerinin üzerine az miktarda çöktürerek veya daha ucuz diğer geçiş metalleri ile alaşımları oluşturularak maliyet düşürülmeye çalışılmaktadır. Elektrotların etkinlikleri, elektrotun gerçek yüzey alanının arttırılması ile arttırılabilir. Nano- boyutlarda hazırlanan metal partiküller de bu amaç için umut verici sonuçlar vermektedir. Ag metali diğer Pt grubu metallere göre daha ucuz bir metaldir. Bu nedenle bu çalışmada Ag metali seçilmiştir. Çalışmada elektrokimyasal olarak AgNDs hazırlanarak 6 M KOH çözeltisinde alkali suyun elektrolizinde katot olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

## MATERYAL VE METOD

Çalışmanın ilk basamağı poli(dimetilsiloksan) (PDMS) yüzeyinde nanoçukurcuklar oluşturabilmek için latex parçacıklarını iletim-derleme (Convective-Asssembly) yöntemi ile cam yüzeyine düzenli bir şekilde biriktirmektir. Latex parçacıklarının yüzeye düzenli bir şekilde biriktirilmesi için Şekil 1'de gösterilen hareketli iletim derleme (convective-assembly) düzeneği kullanıldı. Deney yapılırken iletim derleme düzeneğinin yanında sıcaklık ve nem ölçen cihaz bulunması gerekir. Ortamın gereğinden fazla sıcak olması latex parçacıkların erken kurumasına sebep olurken, ortamın gereğinden fazla nemli olması latex parçacıkların geç kurumasına sebep olur. Latex parçacıkların cam slayta yapışması için suyun cam üzerinde kolay dağılması gerekir. Öncelikle PDMS için kalıp (template) olarak kullanılacak latex parçacıklar iletim derleme yöntemi ile cam lam yüzeyine düzenli bir şekilde biriktirildi. Latex parçacıkların düzenli dağılımlarını sağlamak için parçacık derişiminin, iletim derleme düzeneğinin hızının ve iki cam arasına damlatılan parçacıkların hacminin optimizasyonu yapıldı.

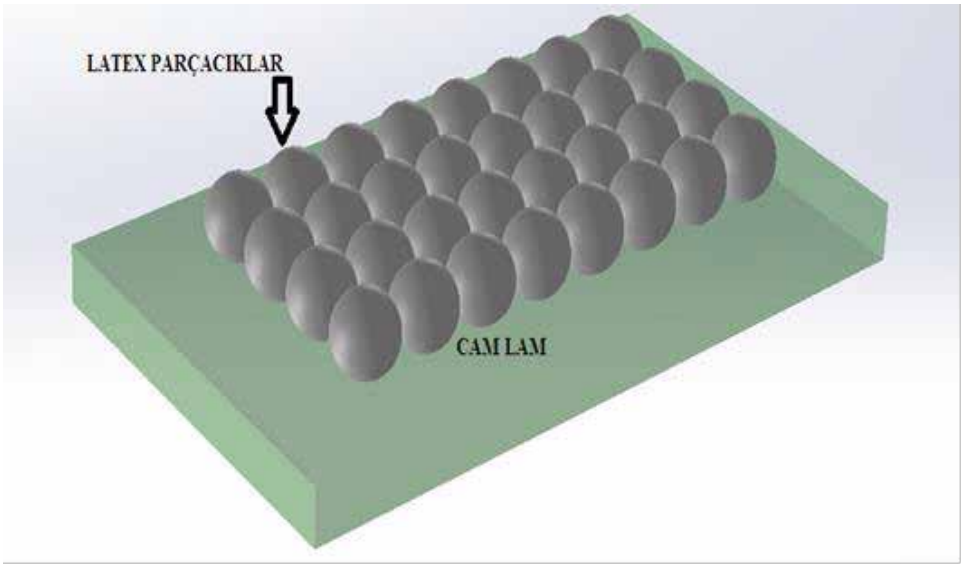


**Şekil 1** İletim-derleme düzeneğinin genel görüntüsü.

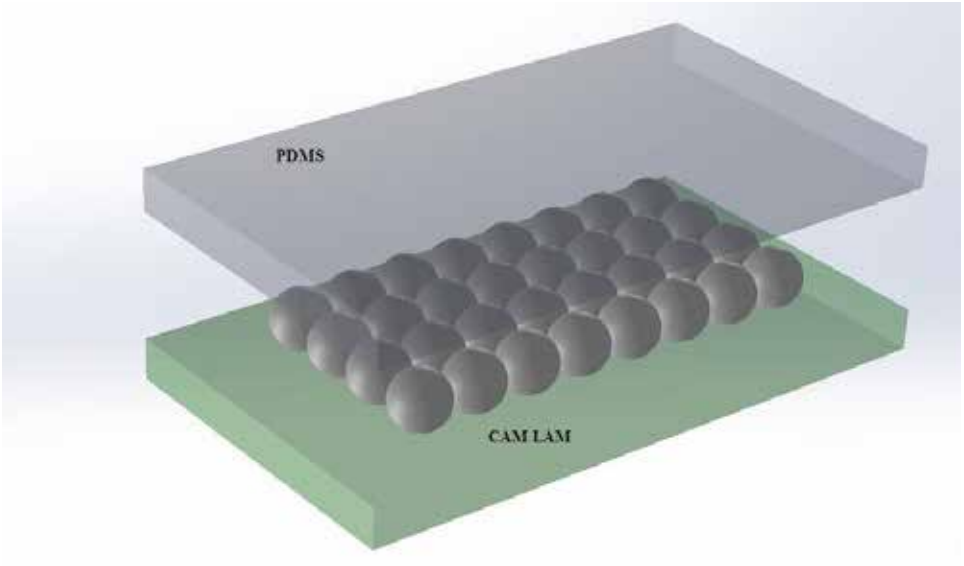
Deney düzeneği Şekil 1'de görüldüğü gibi kuruldu. İletim derleme düzeneği bilgisayara bağlanarak yazılım ile kontrol edildi.

Metalik nanokubbeler için kalıp olarak kullanılacak olan nanoçukurcukları PDMS yüzeyinde oluşturmak için nano küre litografi (nanosphere lithography) ve yumuşak litografi (soft lithography) yöntemleri kullanıldı. Nanaoküre litografi yukarıda bahsedilen latex parçacıklarının yüzeye biriktirilmesidir. Yumuşak litografi ise PDMS polimerinin kullanılarak yapılan litografik yöntemlerdir. Öncelikle çalışmanın ilk aşaması, latex parçacıkların yüzeye homojen ve düzenli bir şekilde biriktirilmesidir. İstenen homojen ve düzenli yüzey Şekil 2'de gösterildiği gibi olması gerekmektedir.

İletim derleme yöntemini etkileyen tüm parametreler optimize edildiğinde yukarıda görülen şekildeki gibi hem homojen hem de düzenli paketlenme sağlanacaktır. Yüzeye biriktirilen latex parçacıkları üzerine PDMS dökülerek PDMS yüzeyinde nanoçukurcuklar oluşturuldu. Şekil 3'te cam yüzeye düzenli şekilde biriktirilen latex parçacıklar üzerine PDMS'nin dökülmesi şematik olarak gösterilmektedir.

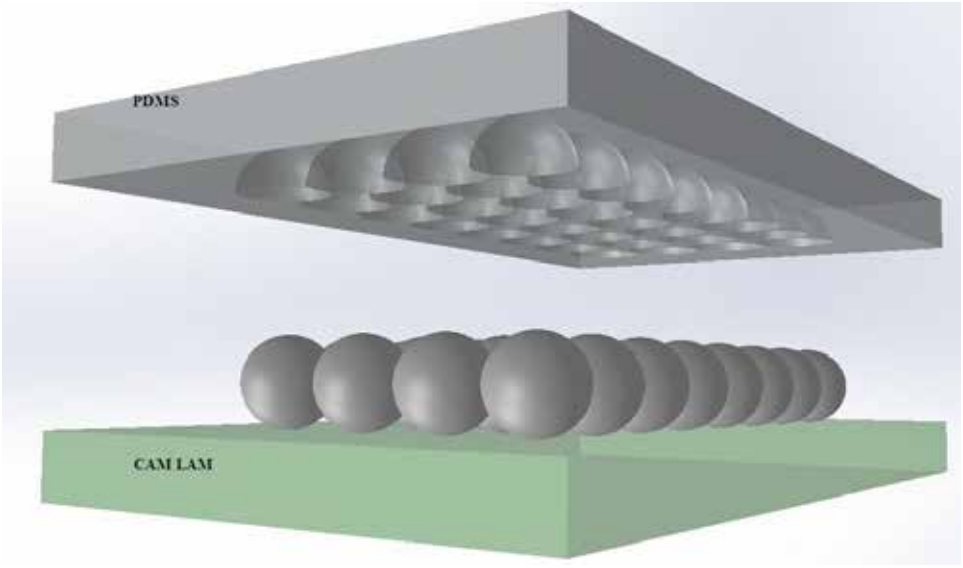



**Şekil 2.** İletim derleme yöntemiyle latex parçacıkların cam lam yüzeye biriktirilmesi.



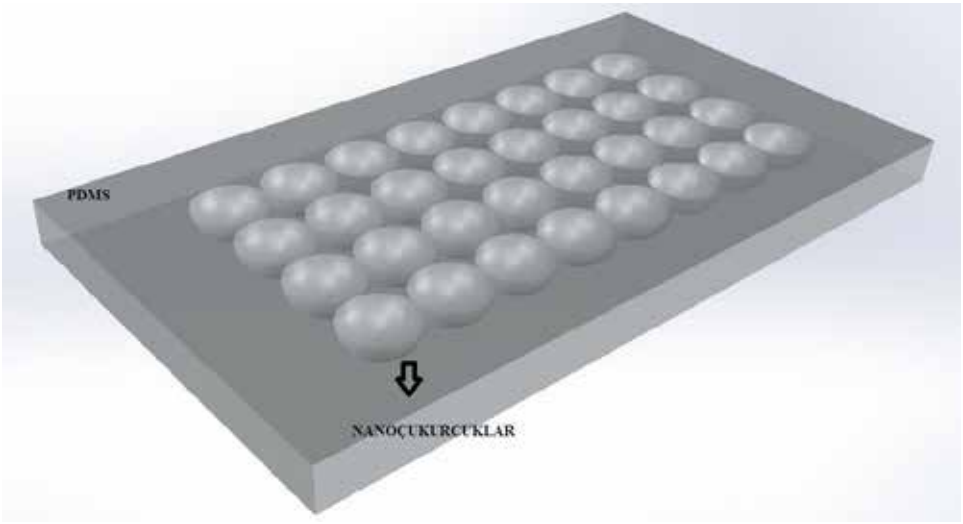

**Şekil 3** Yüzeye düzenli bir şekilde biriktirilen latex paçacıklar üzerine PDMS'nin dökülmesinin şematik gösterimi

PDMS latex yüzeyine döküldükten ve sıcaklıkla polimerleştirildikten sonra latex yüzeyinden sökülmesinin şematik gösterimi ise Şekil 4'te verilmektedir.




**Şekil 4.** Polimerleşen PDMS'nin latex yüzeyinden sökülmesinin şematik gösterimi.

Kullanılan latex parçacıkların büyüklüğüne bağlı olarak PDMS yüzeyinde oluşan nanoçukurcukların oluşumunun şematik gösterimi Şekil 5'te verilmektedir.




**Şekil 5.** Kullanılan latex parçacıkların büyüklüğüne bağlı olarak PDMS üzerinde farklı derinlik ve büyüklükte nanoçukurcukların oluşumunun şematik gösterimi.

PDMS yüzeyinde farklı derinlik ve genişlikte nanoçukurcuklar oluşturmak için cam yüzeyine biriktirilen latex parçacıkları üzerine PDMS ve %10 oranında başlatıcı eklenerek bir süre karıştırıldıktan sonra cam slaytlar üzerine döküldü. 70°C etüvde 1 saat bekletilerek polimerleşme sağlandı. PDMS latex yüzeyinden söküldükten sonra diklorometan ile yıkanarak PDMS yüzeyinde kalan latex parçacıkları çözüldü ve nanoçukurlar elde edildi.

Elektrokimyasal çöktürme için substratın iletken olması gerekmektedir. PDMS iletken olmadığından fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi kullanılarak PDMS yüzeyleri öncelikle çok ince (10 nm) Cr ile kaplandı. Cr metali metallerin yüzeylere tutturulması için yapıştırıcıya benzer çok iyi bir tutucudur (adhesive). Daha sonra üzerine elektrokimyasal olarak Ag kaplanarak nanoçukurcukarın dolması sağlandı. Ag kaplamalar aşağıda bileşimi verilen Ag kaplama banyosunda 3,5 mA akım uygulanarak yapılmıştır. Bu amaçla Ag/AgCl referans elektrot ve Pt karşı elektrot olacak şekilde üç elektrot tekniği kullanılmıştır. Faraday yasalarından teorik olarak hesaplamalar yapılarak PDMS üzerinde yaklaşık 4 mikrometre Ag oluşacak şekilde elektroliz yapılmıştır. Bu durumda en derin nanoçukurcukların dahi Ag ile tam olarak dolduğundan emin olunmuştur. Yaklaşık 4 mikrometre Ag çöktürüldükten sonra elektrot Ag banyosundan çıkarılarak saf su ve etanol ile iyice

yıkanmış ve sonra Ni kaplama banyosuna daldırılmıştır. Ag nanokubbeleri yüzeyden sökülmesini sağlamak için üzerine elektrokimyasal olarak birkaç mikrometre kalınlığında Ni filmi oluşturulmuştur. Ni kaplama banyosunun bileşimi aşağıda verilmiştir.

Ag KAPLAMA BANYOSU: 0,1 M $AgNO_3$ + 0,1 M $KNO_3$ + 1 M $NH_3$

Ni KAPLAMA BANYOSU: %30 $NiSO_4.7H_2O$ + %1 $NiCl.6H_2O$ + %1,25 $H_3BO_3$

Nikel kaplama iki elektrot tekniği kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla PDMS-Ag katot, Ni levha anot olarak kullanılmıştır. Kaplama esnasında çözelti magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Kaplamalar doğru akım kaynağından sabit akım uygulanarak yapılmıştır. Akımın daha hassas okunabilmesi için sisteme bir multimetre seri olarak bağlanmıştır.

Bilindiği gibi Ag oldukça yumuşak ve kırılgan bir metaldir. Saf Ag filmler PDMS üzerinden sökülmeye çalışıldığında kırılmakta ve sökülememektedir. Ni ise oldukça sert ve dayanıklı bir metaldir. Kalınlaştırılmış Ag üzerine ince bir Ni filmi kaplandığında PDMS üzerine çöktürülmüş Ag filmi kırılmadan ve zarar görmeden sökülebilmektedir. Bu şekilde elde edilen ince metal filmi kolaylıkla taşınabilmekte ve analizlerde kullanılabilmektedir.

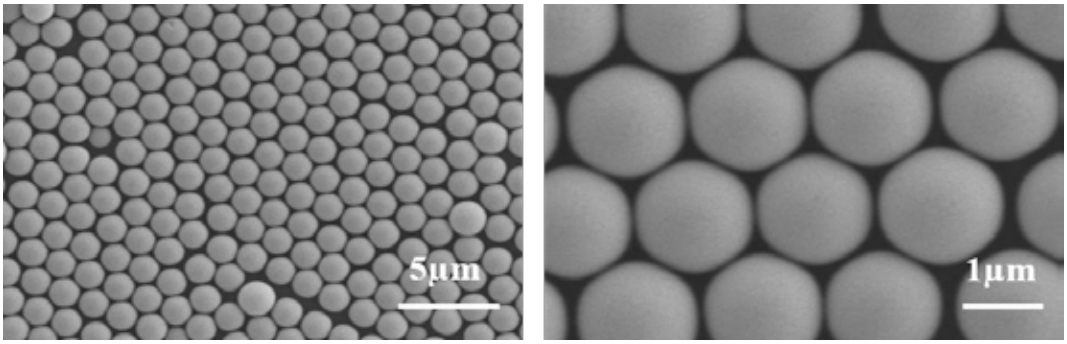
Ni kaplama banyosunda Ag filmi üzerine ince bir Ni tabakası oluşturmak için önce 2,5 mA (hidrojen gazının oluşumunu önlemek için düşük bir akım) 30 dakika uygulanmış, sonrasında akım 10 mA'e çıkarılarak 90 dakika uygulanmıştır. Kaplamadan sonra elektrot saf su ve etanol ile iyice yıkandıktan sonra azot gazı ile kurutulmuş ve desikatörde muhafaza edilmiştir. Ölçümlerden hemen önce PDMS yüzeyindeki metal filmi neşter ve pens yardımı sökülmüş, ve uygun kimyasal ile muamele edilerek kubbeler üzerindeki Cr çözülmüş ve tekrar yıkanarak kurutulmuştur. Metal film, kubbelerin olduğu bölgelerden nejter ile kesilerek kullanılmıştır.

Hazırlanan Latex yüzeyleri, nanuçukurlar ve Ag nanokubbeleri karakterize etmek için AFM ve SEM kullanıldı. Latex yüzeyler JEOL marka 6510 model SEM cihazı ile 10 kV hızlandırma potansiyelinde ve Park Systems marka XE-100E model AFM cihazı kullanılarak 0.5 Hz tarama hızında ve non-contact modda karakterize edildi.

Elektrotların katalitik etkileri katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile 6 M KOH çözeltisinde 25°C'de incelenmiştir. Ölçümlerden önce 100 mA $cm^{-2}$ katodik akım sisteme uygulanarak Ag nanoubbelerin yüzeyi elektrokimyasal olarak temizlenmiş ve yüzeyin kararlı hale gelmesi sağlanmıştır. Katodik akım-potansiyel eğrileri açık devre potansiyeli ile -1,80 V potansiyel aralığında 0,005 V $s^{-1}$ tarama hızında elde edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak Ag/AgCl,$Cl^-$ (3 M KCl) kullanılmıştır. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen ve hidrojen gazının oluştuğu değişik katodik aşırı gerilimlerde 100000 Hz'den başlayarak 5 mV genlikle elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır.

**BULGULAR VE TARTIŞMA**

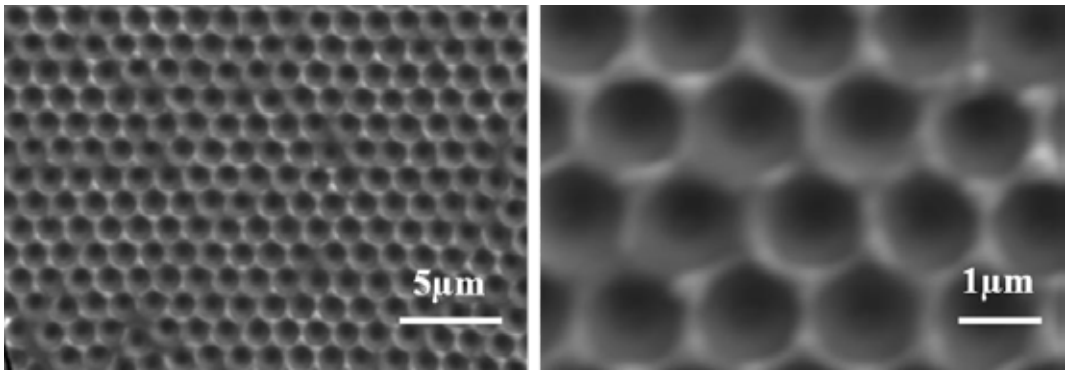
İlk olarak %0,8 derişiminde ve 1μm $s^{-1}$ hızında 1600 nm büyüklüğünde sülfat latex parçacıklar kullanılarak yüzeyler oluşturuldu. Hareketli düzenek belirli biz hızda gider iken en arkada kalan kısımdan zamanla kuruyarak yüzeye paketlenmektedir. Düzenek ve üstüne yapıştırılan cam slayt sol yöne doğru hareket ederken, üstündeki spora tutturulan cam slayt ise hareketsizdir. Fakat, alttaki cam slayt sol tarafa doğru hareket ettikçe, sabit olan cam slayt sağ tarafa hareket eder. Bundan dolayı iki camın slaytın soluna paketlenme olur. Çalışmanın en önemli aşamalarından biri latex parçacıkların yüzeye homojen ve düzenli bir şekilde biriktirilmesidir. Şekil 6'da %0,8 derişiminde ve 1600 nm büyüklüğünde latex parçacıkların 1μm $s^{-1}$ hızında iletim derleme düzeneği ile yüzeye biriktirilen yüzeyinin SEM görüntüleri verilmektedir.



**Şekil 6.** %0,8 derişiminde ve 1600 nm büyüklüğündeki latex parçacıkların 1µm $s^{-1}$ hızında iletim derleme düzeneği ile biriktirilen yüzeyinin SEM görüntüleri.

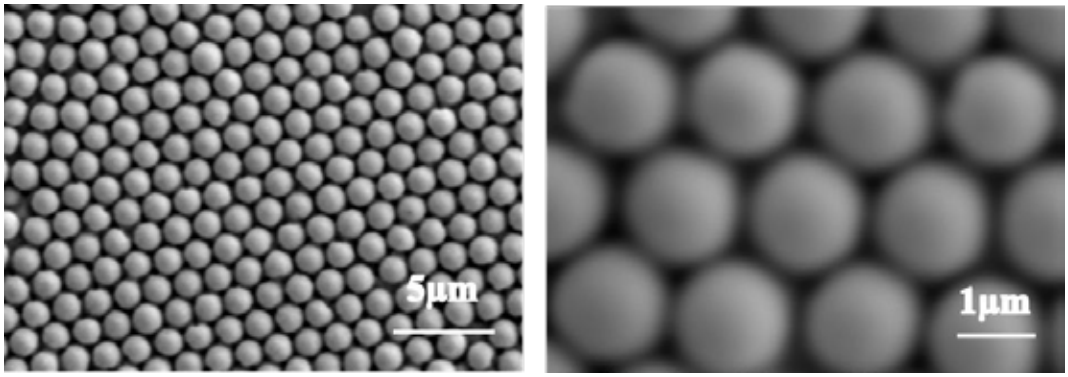
SEM'de sadece iki boyutlu görüntüler elde edildiğinden 3 boyutlu görüntüler almak ve derinlik büyüklük analizi yapmak için AFM kullanıldı. AFM analizleri ile yapıla derinlik ve büyüklük analizleri sonucu latex parçacıkların ortalama büyüklüğü 1547 nm, derinliği ise 500 nm olarak ölçülmüştür.

Şekil 7'de PDMS yüzeyinde 1600 nm büyüklüğündeki latex parçacıklar kullanılarak oluşturulan nanoçukurcukların SEM görüntüleri verilmektedir.



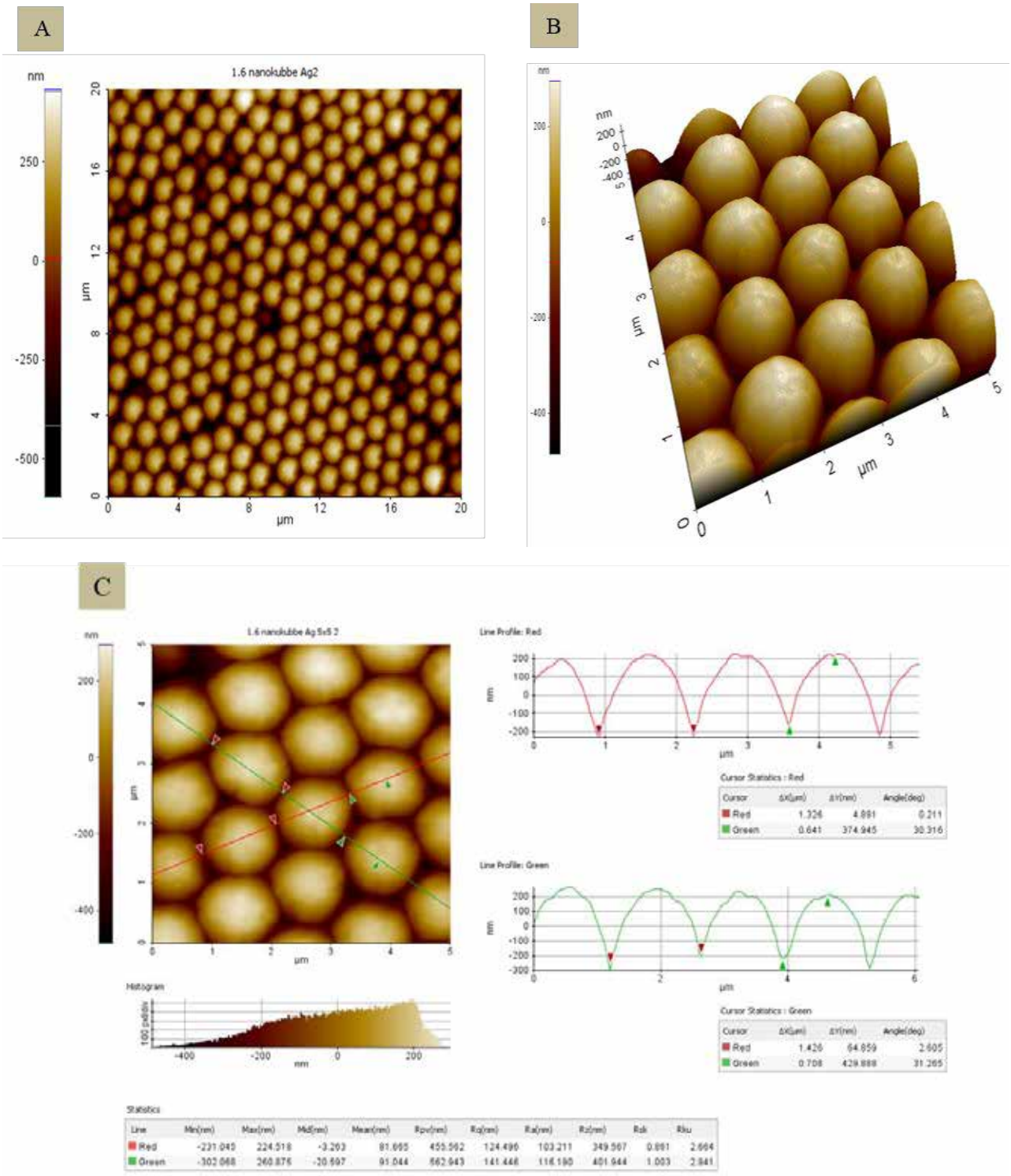

**Şekil 7.** PDMS yüzeyinde 1600 nm büyüklüğündeki latex parçacıklar kullanılarak oluşturulan nanoçukurcukların SEM görüntüleri.

SEM görüntüleri incelendiğinde hazırlanan nanoçukurcukların PDMS üzerinde geniş alanda düzenli bir şekilde oluştuğu görülmektedir. AFM cihazının software programı ile derinlik ve büyüklük analizi yapılmtır. Analizler sonucunda nanoçukurcukların ortalama genişliği 1535 nm, derinliği ise 485 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 8'de 1600 nm büyüklüğündeki latex parçacıkları kullanılarak hazırlanan AgNDs SEM görüntüleri verilmektedir.



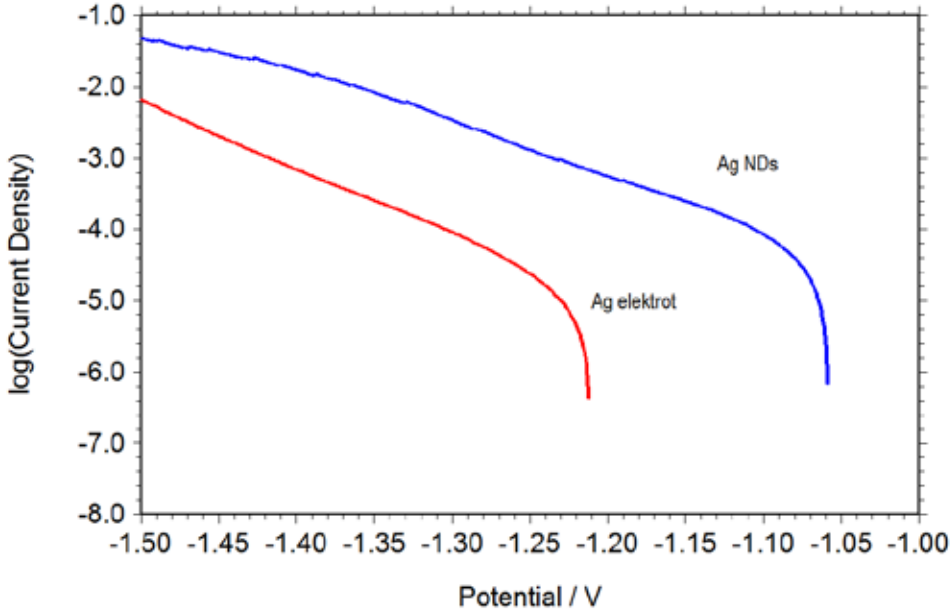

**Şekil 8.** 1600 nm büyüklüğündeki latex parçacıkları kullanılarak hazırlanan AgNDs SEM görüntüleri.

Şekil 9'da 1600 nm büyüklüğündeki latex parçacıklar kullanılarak oluşturulan AgNDs AFM görüntülerileri verilmektedir.



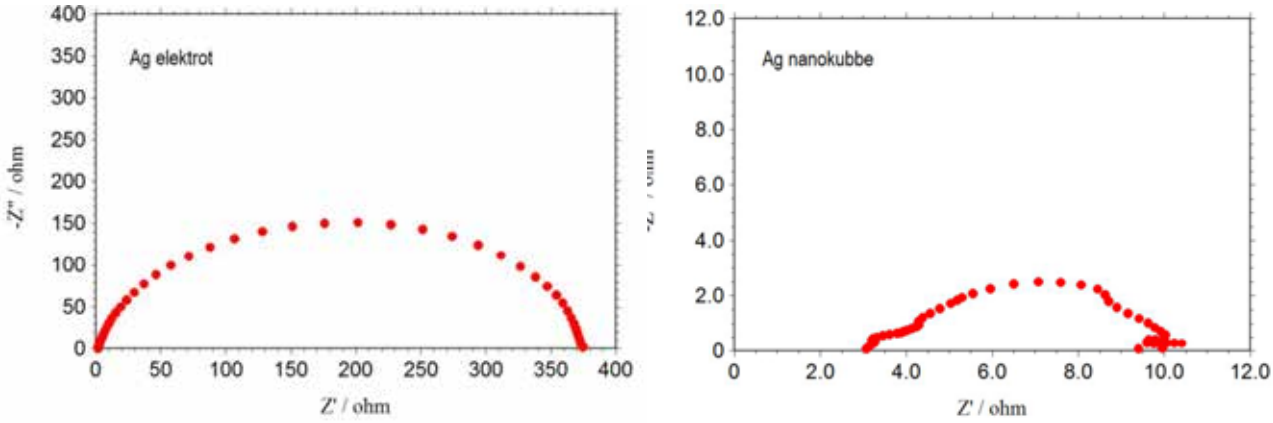

**Şekil 9.** 1600 nm büyüklüğündeki latex parçacıklar kullanılarak oluşturulan AgNDs AFM görüntüleri A) 20x20 µm, B) 5x5 µm C) çizgi analizi.

Hem SEM (Şekil 8) hem de AFM (Şekil 9) görüntüleri incelendiğinde hazırlanan AgNDs geniş alanda düzenli bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Şekil 8 C'de görüldüğü gibi AFM cihazının software programı ile derinlik ve büyüklük analizi yapılmtır. Yapılan analizler sonucunda AgNDs ortalama genişliği 1400 nm, yüksekliği ise 450 nm olarak ölçülmüştür.




**Şekil 10** Ag elektrot ve Ag nanokubbelerin 6 M KOH çözeltisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (IR düşüşü hesaplanmamıştır)

Çalışma elektrotlarının 6 M KOH çözeltisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 11'de verilmiştir. Kıyaslama amacı ile Ag elektrot için de ölçümler yapılmış ve aynı grafikte verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde Ag elektrot ile kıyaslandığında Ag nanokubbelerde hidrojen gazı oluşumu çok daha düşük potansiyellerde başlamaktadır. AgNDs elektrotlarda belirli bir potansiyelde hidrojen gazı oluşumu ile orantılı akım yoğunluğu çok daha yüksektir. Örneğin -1,40 V potansiyeldeki akım yoğunlukları kıyaslandığında Ag nanopartiküllerin katalitik etkisinin Ag elektrota göre yaklaşık 25 kat daha yüksektir.




**Şekil 11** Ag elektrot ve Ag nanokubbelerin 6 M KOH çözeltisinde -1,40 V potansiyelde elde edilmiş Nyquist eğrileri.

Ag elektrot ve Ag nanokubbelerin -1,40 V'ta elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 11'de verilmiştir. Eğrilerden de açık bir şekilde görülebileceği gibi Ag elektrotta direnç 375 Ω iken bu değer Ag nanokubbelerden hazırlanmış elektrotta yaklaşık 7 Ω'a düşmüştür. Nyquist eğrilerinin yarıçapı direnci vermektedir. Dolayısı ile direncin düşük olması hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun daha hızlı gerçekleşeceği anlamına gelmektedir. Ag nanokubbelerin Nyquist eğrisinde yüksek frekans bölgesinde gözlenen doğrusallık yüzey gözenekeliliği ile ilgilidir.

**SONUÇLAR**

1600 nm büyüklüğünde latex parçacıkları kullanılarak PDMS yüzeyinde oluşturulan nanoçukurcuklar içerisine elektrokimyasal olarak son derece homojen ve kaliteli Ag nanokubbeler hazırlanmıştır. Kubbelerin 6 M KOH çözeltisinde hidrojen gazı oluşumu reaksiyonuna katalitik etkileri elektrokimyasal teknikler ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Ag ile kıyaslandığında Ag nanokubbelerin KOH çözeltisinde hidrojen

gazı oluşum reaksiyonunun hızını önemli ölçüde arttırmıştır. Artan etkinlik nanomalzemelerin özellikleri ve genişleyen gerçek yüzey alanı ile açıklanmıştır.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje No: 114Z414). Desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

**SEMBOLLER**

***E*** Potansiyel, V
***i*** akım yoğunluğu A $cm^{-2}$
***Z'*** Hayali direnç, Ω
***-Z''*** Gerçek direnç, Ω

**KAYNAKLAR**

[1] Veziroğlu, T.N., Barbir, F. "Hydrogen: the wonder fuel" International Journal of Hydrogen Energy, 1992, 17:391–404.
[2] Barbir, F., Veziroğlu, T.N., Jr. Plass, H.J. "Environmental dmage due to fossil fuels use" International Journal of Hydrogen Energy, 1990, 15: 739-749.
[3] Contreras, A., Yigit, S., Özay, K., Veziroğlu, T.N. "Hydrogen as aviation fuel:A comparison with hydrocarbon fuels " International Journal of Hydrogen Energy,1997, 22: 1053-1060.
[4] Momirlana, M, Veziroğlu, TN. "The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet" International Journal of Hydrogen Energy, 2005,30:795-802.
[5] Bokris, J.O'M., Veziroğlu, T.N. "A solar-hydrogen economy for U.S.A." International Journal of Hydrogen Energy, 1983, 8: 323-340.
[6] Yazıcı, B., Kardaş, G., Galip G., Erbil, M. "Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis" International Journal of Hydrogen Energy, 1995, 20: 957–965.
[7] Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M. "Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chloride solution" International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28: 1213–1218.
[8] Bianchi, I., Guerrini, E., Trasetti, S. "Electrocatalytic activation of Ni for $H_2$ evolution by spontaneous deposition of Ru" Chemical Physics, 2005, 319: 192-199.
[9] Solmaz, R., Kardaş, G. "Electrochemical preparation and characterization of C/Ni–NiIr composite electrodes as novel cathode materials for alkaline water electrolysis" International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 2251-2256.
[10] Solmaz, R., Kardaş, G. "Fabrication and characterization of NiCoZn–M (M Ag, Pd and Pt) electrocatalysts as cathode materials for electrochemical hydrogen production" International Journal of Hydrogen Energy,2011, 36: 12079-12087.
[11] Raoof, J.B., Ojani, R., Esfeden, S.A., Nadimi, S.R. "Fabrication of bimetallic CuPt nanoparticles modified glassy carbon electrode and its catalytic activity toward hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 3937–3944.
[12] Kiani, A., Hatami, S. "Fabrication of platinum coated nanoporous gold film electrode A nanostructured ultra low-platinum loading electrocatalyst for hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 5202-5209.
[13] Yadav, J.B., Park, J.-W., Jung, K.-D., Joo, O.-S. "Low Pt loading, wide area electrospray deposition technique for highly efficient hydrogen evolving electrode in photoelectrochemical cell" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 6541-6548.
[14] Yadav, J.B., Park, J.-W., Cho, Y.-J., Joo, O.-S. "Intermediate hydroxide enforced electrodeposited platinum film for hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 10067-10072.
[15] Pletcher, D., Li, X., Wang, S. "A comparison of cathodes for zero gap alkaline water electrolysers for hydrogen production" International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 7429-7435.
[16] Abbaspour, A., Norouz-Sarvestani, F. "High electrocatalytic effect of Au–Pd alloy nanoparticles electrodeposited on microwave assisted sol–gel-derived carbon ceramic electrode for hydrogen evolution reaction" International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 1883-1891.
[17] Paunovic, P., Radev, I., Dimitrov, A.T., Popovski, O., Lefterova, E., Slavcheva, E., Jordanov, S.H. "New nano-structured and interactive supported composite electrocatalysts for hydrogen evolution with partially replaced platinum loading" International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 2866–2873.

YAZAR İNDEKSİ

Abbas Alpaslan Koçer 140, 149
Abdullah Mat 40, 64, 160
Abdullah Salcı 435
Adnan Midilli 161, 290, 297,365
Ahmet Cücen 103
Ali Kılıçarslan 271
Anılcan Türkmen 5
Arif Hepbaşlı 168
Atıf Koca 188, 195, 314, 348, 383
Aydın Canbaşa 5
Ayşe Elif Sanlı 233, 239
Ayşe Özbay 443

Bahar Taban 398
Bekir Kavici 414, 423, 431
Bekir Zühtü Uysal 239
Belkıs Canan 233
Berker Fıçıcılar 327
Berna Sezgin 54, 94
Betül Erdör Türk 1, 5
Beycan İbrahimoğlu 103
Bora Timurkutluk 32, 36, 40, 64
Burag Agopcan 188, 195, 348, 383

Can Özgür Çolpan 202, 220
Canan Acar 277
Cevat Sarıoğlu 188, 195, 348, 383
Çiğdem Çelen 407
Çiğdem Karadağ 1, 5
Çiğdem Timurkutluk 32, 36, 40
David Ouellette 202
Derya Koçak 314
Didem Balun Kayan 314
Dilara Gülçin Çağlayan 54, 94
Dursun Ali Köse 272
Duygu Akyüz 188, 195, 348, 383
Duygu Karaalp 398

Ebru Çokay 375
Ekrem Çengelci 1, 5
Emin Okumuş 1, 5
Emine Kayahan 252
Erhan Atay 45
Eyüp Yılmaz 233, 239
Ezgi Onur Şahin 356

Faruk Atacan 202
Fatih Pişkin 346
Fatih Yilmaz 334
Fatma Gül Boyacı San 1, 5
Fatma Karaca Albayrak 188, 195, 348, 383
Fikret Kargı 347, 375
Gökçe S. Avcıoğlu 327
Göksel Günlü 233, 239
Gülfeza Kardaş 435
Gülşen Albayrak Arı 196
Güngör Tuncer 45
Handan Yüksel 435, 443
Hans Aage Hjuler 65
Harun Koku 252
Hasan Ozcan 283
Hasan Özdemir 114
Hector Rodrigo Garcia 65
Hidayet Argun 50
Hüseyin Deligöz 196
Hüseyin Devrim 11, 65

Ibrahim Dincer 168, 246, 262, 271, 277, 283, 297, 357

İlgi Karapınar Kapdan 319
İnci Eroğlu 11, 54, 65, 94,252,327, 364

Kevser Dincer 24
Kübra Arslan 398
Kübra Pehlivanoğlu 11, 65, 85

M. Faruk Öksüzömer 114
M. Zeki Yılmazoğlu 103
M.Kasım Şener 188, 195, 348, 383
M.Tolga Balta 334
Mehmet Aydemir 188, 195, 348, 383
Mehmet Kahraman 443
Mehmet Karakilcik 262, 357
Mehmet Suha Yazıcı 1, 5, 201
Meltem Sarp 376
Meral Hacıoğlu 114
Mert Ozbasan 297
Merve Gördesel 239
Merve İlhan 314
Metin Çavdar 5
Murat Canavar 64, 160
Murat Kılıç 1, 5
Murat Öztürk 118, 130, 140, 149
Mustafa Doğrubaş 435
Mustafa Erçelik 220
Mustafa Erden 262, 357
Münir Taner Güler 40
Müzeyyen Çiloğulları 357

Nader Javani 378
Nevzet Kaya 161
Nurhan Üregen 17, 390
Nuri Azbar 398

Onur Boybey Hastekin 304
Onur Şahin 272
Osman Okur 1, 5
Ömer Erdemir 65
Ömer Faruk Selamet 75
Ömer Genç 64
Ömer Yurdakul 272
Önder Turan 161

Pelin Gökfiliz 319

Ramazan Solmaz 181, 435, 443

YAZAR İNDEKSİ

Sadık Ata 24
Selahattin Çelik 40
Semra Tan 356
Serdar Yılmaz 407, 414, 423, 431
Serkan Eker 376
Serkan Paçalı 374
Serkan Toros 64, 160
Serpil Özmıhçı 374
Sertaç Samed Seyitoğlu 271
Siaka Dao 50
Sudi Apak 45
Süleyman Kürşat Özden 239

T. Hikmet Karakoç 161
Tanay Sıdkı Uyar 389
Tayfur Ozturk 356
Tayfur Öztürk 346
Tevfik Yiğit 75
Thomas Steenberg 65
Tuba Gürkaynak Altınçekiç 114
Tugay Pehlivan 114
Tuğba Keskin-Gündoğdu 398

Uğur Akbulut 365
Uğur Gençalp 220

Yağmur Özdemir 17, 390
Yelda Akdeniz 32
Yılser Devrim 11, 17, 54, 65, 85, 94, 390

Yildiz Kalinci 168
Yunus Emre Yüksel 118, 130
Yusuf Bicer 246
Yüksel Kaplan 32, 36, 40, 160

Zehra Özcan 196
Zehra Yumurtacı 378
Zeynel Öztürk 272

# Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi

**20-23 Aralık 2015**
Yıldız Teknik Üniversitesi
Beşiktaş / İstanbul

**ORGANİZASYON SEKRETERYASI**

**BROS KONGRE**
Cumhuriyet Mah. Tavukçu Fethi Sok. Köşe Palas Apt. No:28/3
Osmanbey - Şişli - İstanbul / TURKEY
**Tel:** + 90 212 296 66 70 - 119 / **Fax:** + 90 212 296 66 71
bilge.yuksel@brosgroup.net / www.brosgroup.net

www.uhtek2015.org

**ISBN: 978-605-66381-0-7**