

# PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN (PEM) YAKIT HÜCRESİNDE TERMODİNAMİK ANALİZLER

Battal Doğan<sup>1</sup>, Nisa Nur Atak<sup>2</sup>

## 1. GİRİŞ

Günümüzde nüfusun ve endüstrileşmenin hızla artması, enerji gereksinimini önemli ölçüde artırmaktadır. Enerji gereksiniminin artışı, var olan enerji kaynaklarının sınırlılığı ve fosil yakıtlar kullanılarak üretilen enerjinin çevre üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle büyük bir zorluk oluşturmaktadır. Fosil yakıtların yaygın kullanımı, atmosfere salınan zararlı karbondioksit gazlarına neden olurken, sera etkisi ve küresel ısınma gibi ciddi çevresel sorunlara da yol açmaktadır [1]. Artan sıcaklıklar, iklim değişikliği ve ekosistemlere zarar verme potansiyeli taşımaktadır. Bu sorunların üstesinden gelmek ve temiz bir çevre sağ-

lamak için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artması giderek daha fazla önem kazanmaktadır [2].

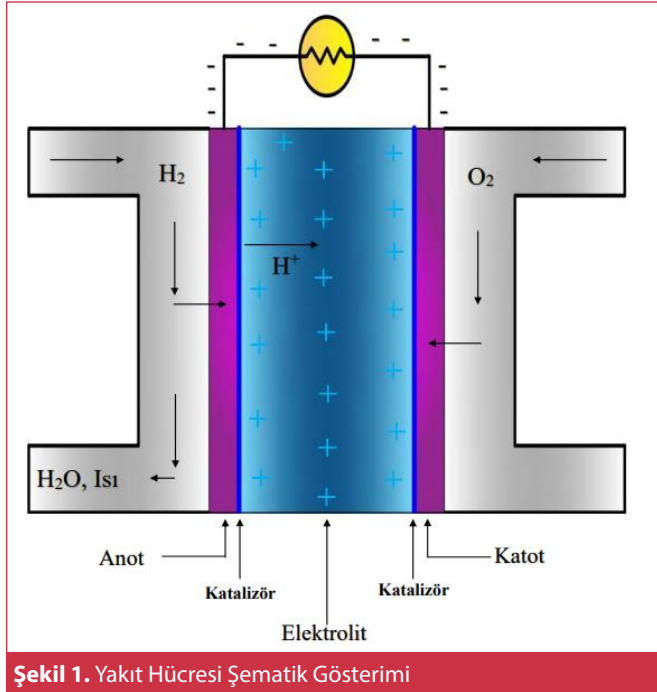
Yakıt hücreleri çevre dostu, verimli ve yenilikçi bir enerji kaynağı olarak bu konuda ön plana çıkmaktadır. Temel çalışma ilkeleri oldukça basit ve gizil yararları büyük olan yakıt hücreleri, enerji üretiminde sürdürülebilir ve temiz bir yaklaşım sunarak, gelecekteki enerji üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Yakıt pilleri, kimyasal tepkimeler aracılığıyla enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmektedir [3]. Bunun yanı sıra, bu teknoloji tarafından üretilen enerjinin yan ürünleri arasında sadece elektrik değil, aynı zamanda küçük bir miktar ısı ve temiz su gibi önemli bileşenlerin de üretimi sağlanmaktadır.

<sup>1</sup> Doç. Dr., Gazi Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği - [battaldogan@gazi.edu.tr](mailto:battaldogan@gazi.edu.tr)

<sup>2</sup> Araştırmacı, Gazi Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği - [nisaatak28@gmail.com](mailto:nisaatak28@gmail.com)

## 2. YAKIT PİLLERİ

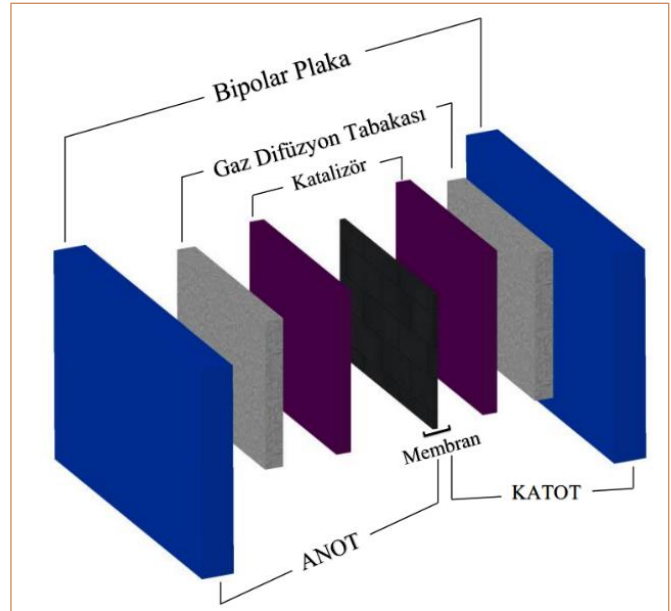
Yakıt pili, kimyasal tepkimeler aracılığıyla elektrik enerjisi ve ısı gibi kullanılabilir enerji oluşturabilen enerji üretim aygıtıdır. Bu sistemin çalışma düzeni, suyun elektrolizinin tersi olarak tanımlanabilir. Yakıt hücresinde, anot elektrotunda yakıt (genellikle hidrojen gazı) okside edilir ve işlem sırasında hidrojen molekülleri protonlara (H<sup>+</sup>) ve elektronlara (e<sup>-</sup>) ayrıştırılır (Şekil 1). Aynı anda, katot elektrotunda oksijen gazı ile bu protonlar reaksiyona girer ve su oluşur. Bir yakıt hücresinin içinde, protonlar anottan katoda, yani elektrolitin içinden hareket ederken, elektronlar dış devre üzerinden anottan katoda doğru ilerlemektedir. Elektronların dış devre üzerinden geçişi ile potansiyel fark olduğundan, elektrik enerjisi üretimi sağlanmaktadır [4].



Şekil 1. Yakıt Hücresi Şematik Gösterimi

### 2.1 Proton Değişim Membran (PEM) Yakıt Pili

Yakıt hücreleri, farklı uygulamalarda ve tasarımlarda kullanılmak üzere genellikle elektrolit tipine göre sınıflandırılır. Bir PEM yakıt hücresi, anot ve katot olmak üzere iki elektrot ve aralarında bulunan polimer elektrolit membrandan oluşmaktadır (Şekil 2). Proton değişim membran (PEM) yakıt hücresi elektrotlarının yapısal bileşenlerinin, oldukça özel özellikleri vardır. Bu hücrelerde elektrotlar, gözenekli bir yapıdadırlar ve bu gözenekli yapıya destek olması için karbon kullanılmaktadır. Elektron transferi için ise platin gibi katalitik malzemeler yeğlenmektedir [5].



Şekil 2. PEM Yakıt Hücresi

## 3. TERMODİNAMİK ANALİZ

Yakıt pilinde gerçek performans, çalışma sırasında oluşan omik, aktivasyon ve konsantrasyon kayıplarının ideal performanstan çıkarılmasıyla hesaplanmaktadır. Yakıt hücresinin denge potansiyeli (E) hesaplanırken aşağıdaki Nernst eşitliği kullanılır [6].

$$E = E_0 + (RT/2F) \ln[P_{H_2}/P_{H_2O}] + (RT/2F) \ln[P_{O_2}^{1/2}] \quad (1)$$

Eşitlikte, ideal standart potansiyel  $E_0$ , kısmi basınçlar ( $P_{H_2}$ ,  $P_{O_2}$  ve  $P_{H_2O}$ ), ideal gaz sabiti R, sıcaklık T ve Faraday sabiti F ile gösterilmektedir. Yakıt hücresinin performansı, sabit basınç altında yüksek sıcaklıklarda daha iyi olacaktır [7].

PEM yakıt hücresinde, yararlı iş, belirli bir akım düzeyinde elektrik enerjisi üretilen kısımdır. Yakıt pillerinde görülen başlıca kayıplar, omik ( $v_{ohm}$ ), aktivasyon ( $v_{act}$ ) ve konsantrasyon ( $v_{conc}$ ) kayıplarıdır. Bu kayıplar sonucunda, ideal potansiyelden (E) daha düşük bir hücre potansiyeli (V) elde edilmektedir. Yakıt hücresinde yaşanan kayıplar, elektrik üretiminde bir azalmaya yol açmaktadır.

Tek bir hücredeki potansiyel, aşağıda verilmektedir [8].

$$V_{cell} = E - v_{act} - v_{ohm} - v_{conc} \quad (2)$$

Nernst eşitliği, tersinir termodinamik potansiyel tepkimesi için aşağıdaki gibi belirtilebilir.

$$E = 1,229 - 0,85 \times 10^{-3} (T - 298,15) + 4,3085 \times 10^{-5} [\ln(P_{H_2}^*) + 1/2 \ln(P_{O_2}^*)] \quad (3)$$

Yakıt hücresindeki aktivasyon kaybı, aşağıdaki eşitlikte verilmektedir [9].

$$v_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T [\ln(C_{O_2}^*)] + \xi_4 T [\ln(I)] \quad (4)$$

Burada  $\xi_i$  yarı ampirik sabitlerdir. Yakıt hücresinde oluşan aktivasyon kayıplarında, anot ve katottaki su konsantrasyon miktarı büyük bir öneme sahiptir. Anot ve katot tarafındaki etkin hidrojen konsantrasyonu, aktivasyon kayıplarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler ile belirlenebilir.

$$C_{H_2}^* = \frac{P_{H_2}^*}{1,09 \times 10^6 \exp\left(\frac{77}{T}\right)} \quad (5)$$

$$C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}^*}{5,08 \times 10^6 \exp\left(\frac{-498}{T}\right)} \quad (6)$$

Aşağıdaki eşitlik, anottaki hidrojen gazı ve katottaki oksijen gazının kısmi basınçlarını belirlemek için kullanılır.

$$P_{H_2} = x_{H_2} \cdot P_A \quad (7)$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} \cdot P_C \quad (8)$$

Hidrojen ve oksijen mol kesirleri  $x_{H_2}$  ve  $x_{O_2}$  olmak üzere Rowe ve Li tarafından aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [10]:

$$x_{H_2} = \frac{1 - x_{H_2O,A}}{1 + (x_A/2) (1 + \zeta_A / (\zeta_A - 1))} \quad (9)$$

$$x_{O_2} = \frac{1 - x_{H_2O,C}}{1 + (x_C/2) (1 + \zeta_C / (\zeta_C - 1))} \quad (10)$$

Anot ( $x_{H_2O,A}$ ) ve katottaki ( $x_{H_2O,C}$ ) suyun mol kesirleri suyun doyma basıncının ( $P_{sat}$ ) anot ve katot basınçlarına bölünmesi ile aşağıdaki şekilde bulunmaktadır:

$$x_{H_2O,A} = \frac{P_{sat}}{P_A} \quad (11)$$

$$x_{H_2O,C} = \frac{P_{sat}}{P_C} \quad (12)$$

Omik kayıplar, akım ve iç direnç bağlı olarak aşağıdaki eşitliklerden belirlenmektedir [9].

$$v_{ohm} = -IR^{int} \quad (13)$$

$$R^{int} = \frac{r_M l}{A} \quad (14)$$

Eşitlik 15 kullanılarak Nafion özdirenci hesaplanmaktadır.

$$r_M = \frac{181,6 \left[ 1 + 0,03(I/A) + 0,062(T/303)^2 (I/A)^{2,5} \right]}{\left[ 14 - 0,634 - 3(I/A) \right] \exp\left(4,18 \left[ \frac{T-303}{T} \right]\right)} \quad (15)$$

Konsantrasyon kaybı, hücredeki elektrokimyasal tepkimeler nedeniyle oksijen ve yakıtın konsantrasyonlarının azalması sonucu oluşmaktadır. Sabit  $a$  ve  $b$  katsayılarına, akım yoğunluğuna ( $i$ ), bağlı olarak aşağıdaki eşitlikten belirlenmektedir.

$$v_{conc} = a^* e^{b^* i} \quad (16)$$

$$a = 1,1 \times 10^{-4} - 12 \times 10^{-6} (T - 273) \quad (17)$$

$$b = 8 \times 10^{-3} \quad (18)$$

Yakıt hücresi için verim, elektrik gücünün yakıt girdisine bölünmesi ile hesaplanmaktadır.

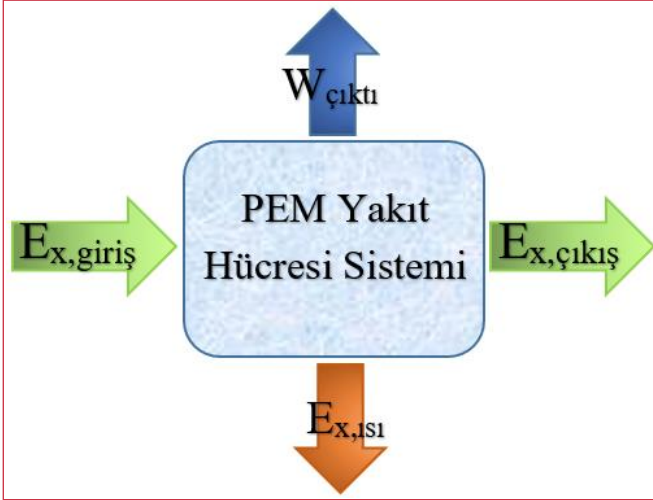
$$\eta_{fc} = \frac{W}{F_{in}} \quad (19)$$

Güç yoğunluğunun, akımın potansiyelle çarpımı olarak aşağıdaki eşitlikte belirtilir.

$$W = V \times i \quad (20)$$

### 3.1 Ekserji Analizi

Yakıt hücresinin ekserji analizi, enerji dönüşüm süreçlerini ve verimliliğini değerlendirmek için önemli bir termodinamik hesaplamadır. Bu analiz, hücrenin iş yapabildiğini ve enerji kayıplarını inceleyerek, hücrenin başarımını belirlemektedir. Ekserji, termodinamiğin ikinci yasasını kapsayan bir kavramdır. Şekil 3'de yakıt hücre sisteminin ekserji dengesi verilmiştir. Burada,  $E_{x,in}$  giren,  $E_{x,out}$  çıkan ekserji,  $W_{output}$  iş çıktısı,  $E_{x,heat}$  ise, hücre kayıplarından kaynaklanan ekserji kaybıdır [11].



Şekil 3. PEM Yakıt Hücresi İçin Ekserji Dengesi

Yakıt hücrelerinin ekserji verimi, eşitlik 21'de verildiği gibi hücrenin girişindeki kullanılabilir enerji miktarının, çıkışındaki kullanılabilir enerji miktarına oranlanmasıyla, hesaplanır [12]. Yüksek bir ekserji verimi değeri, yakıt hücrelerinin daha fazla kullanılabilir enerji ürettiğini gösterir.

$$\varepsilon = \frac{\text{Electrical Energy Output}}{(\text{Exergy})_R - (\text{Exergy})_P} \quad (21)$$

$$\varepsilon = \frac{\dot{W}}{(\dot{E}_{O_2,R} + \dot{E}_{H_2,R}) - (\dot{E}_{O_2,P} + \dot{E}_{H_2O,P})} \quad (22)$$

Birim kütle başına toplam ekserji, bir sistemdeki maddenin, birim kütle başına sahip olduğu iş yapabilme kapasitesini yansıtır. Toplam ekserji transferi, her reaktan ve ürün için birim kütle başına düşen fiziksel ve kimyasal ekserjilerin birleşiminden meydana gelir [13]:

$$e = e^{CH} + e^{PH} \quad (23)$$

Yakıt hücrelerinde, kimyasal reaksiyonlara giren ve çıkan maddelerin sıcaklık ve basınçlarına bağlı olarak fiziksel ekserji hesaplanabilir. Fiziksel ekserji entalpisinin (h), entropi (s) ve sıcaklığa (T) bağlı değeri aşağıdaki eşitlikte sunulmuştur [14]:

$$e^{PH} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (24)$$

Elektrokimyasal bir reaksiyon sonucunda üretilen havanın kimyasal ekserjisi karışımdaki her bileşenin mol kesri (x) kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır [15].

$$e^{CH} = \sum x_n e_n^{CH} + RT_0 \sum x_n \ln x_n \quad (25)$$

$$e^{CH} = RT_0 \ln \frac{P_0}{P_i} \quad (26)$$

Yakıt hücrelerinde reaktanların ve ürünlerin debileri hesaplanırken aşağıdaki denklemler kullanılır. Larminie ve Dicks'in denklemleri, reaktanların ve ürünlerin debisini, hava stoikiyometrisi  $\lambda$ , güç çıkışı  $\dot{W}$  ve voltaj  $V$  ile ilişkilendirmektedir [16]:

$$\dot{m}_{O_2,R} = 3.57 \times 10^{-7} \left( \frac{\lambda \dot{W}}{V} \right) \quad (27)$$

$$\dot{m}_{H_2,R} = 1.05 \times 10^{-8} \left( \frac{\dot{W}}{V} \right) \quad (28)$$

$$\dot{m}_{O_2,P} = 3.57 \times 10^{-7} \left( \frac{\lambda \dot{W}}{V} \right) - 8.29 \times 10^{-8} \left( \frac{\dot{W}}{V} \right) \quad (29)$$

Yakıt hücreleri tarafından üretilen su miktarı, aşağıdaki eşitlik ile belirlenebilir:

$$\dot{m}_{H_2O,P} = 9.34 \times 10^{-8} \left( \frac{\dot{W}}{V} \right) \quad (30)$$

Daha sonra, reaktanların ve ürünlerin toplam ekserjisi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$\dot{E}_{H_2,R} = \dot{m}_{H_2,R} e_{H_2,R} = \dot{m}_{H_2,R} (e^{CH} + e^{PH})_{H_2,R} \quad (31)$$

$$\dot{E}_{O_2,R} = \dot{m}_{O_2,R} e_{O_2,R} = \dot{m}_{O_2,R} (e^{CH} + e^{PH})_{O_2,R} \quad (32)$$

$$\dot{E}_{H_2O,P} = \dot{m}_{H_2O,P} e_{H_2O,P} = \dot{m}_{H_2O,P} (e^{CH} + e^{PH})_{H_2O,P} \quad (33)$$

$$\dot{E}_{O_2,P} = \dot{m}_{O_2,P} e_{O_2,P} = \dot{m}_{O_2,P} (e^{CH} + e^{PH})_{O_2,P} \quad (34)$$

#### 4. SONUÇ

Yakıt hücreleri sıfır emisyonlu enerji üretimi ile gelecek ve günümüz için enerji dönüşümü alanında önemli bir konumu olan, çevre dostu bir teknolojidir. Bu yüzden yakıt hücrelerinin performansını ve verimliliğini artırmak için araştırmalar ve hesaplamalar yapılmaktadır. PEM yakıt pilinde basıncın sabit tutulması ile çalışma sıcaklığının artması hücre potansiyelini ve ısı verimi artırmaktadır. Ancak sıcaklığın artması hücre performansında belirgin görülür şekilde etki ederken, basınç artışının etkisi sınırlıdır.

Yıkılan ekserji, yakıt hücresinin kimyasal reaksiyonları sırasında oluşan enerji kaybını temsil etmektedir. Düşük çalışma sıcaklıklarında ve yüksek çalışma basınçlarında, yıkılan ekserji genellikle artış göstermektedir. Yakıt hücresinin ekserji verimi, çalışma sıcaklığı, basınç ve akım yoğunluğu gibi etkenlere bağlı olarak değişim göstermektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda, daha düşük entropi üretimi ve daha yüksek ekserji verimi elde etmek olasıdır. Çünkü yüksek sıcaklıklar, elektrokimyasal tepkimelerin hızını artırarak hücrenin ekserji verimini yükseltmektedir. Bu nedenle, yakıt hücresi başarımını en üste çıkarmak için sıcaklık, basınç ve akım yoğunluğu gibi çalışma koşullarını özenle ayarlamak oldukça önemlidir.

Sonuç olarak, yakıt hücreleri çevre dostu enerji üretimi için büyük bir potansiyeli olan, umut veren bir teknolojik sistemdir. Bu nedenle, yakıt hücrelerinin performansını ve verimliliğini artırmak amacıyla yapılan çalışmalar kritik bir öneme sahiptir.

## KAYNAKÇA

1. **Işıklı, F.** 2020, "Pem Yakıt Piliinin Modellenmesi ve Bir Araç Üzerinde Performansının İncelenmesi" Doctoral dissertation, Bursa Uludag University (Turkey).
2. **Oun, B., Mohamed, M. F.** 2021, "Yakıt Pili Sistemlerinde Güç Verimliliğini Artırmak İçin Maksimum Güç Noktası Takip Algoritmasına Yönelik Yeni Bir Yaklaşım", Doctoral dissertation, Kastamonu Üniversitesi.
3. **Çavuşoğlu, A.** 2006, "Yakıt Pilleri Ve Kullanım Alanları" , Doctoral dissertation, Bursa Uludag University (Turkey).
4. **Bilen, E. N., Taşkesen, E., Alahmad, H.,**"Yakıt Pillerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Çeşitleri İncelenmesi".
5. **Gülcan, M.** 2014, "İNORGANİK/ORGANİK HİBRİT PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLARININ DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRELERİ (DMYH) İÇİN GELİŞTİRİLMESİ", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, İstanbul.
6. **Amphlett, JC, Baumert, RM, Mann, RF, Peppley, BA, Roberge, PR ve Harris, TJ,** 1995, "Ballard Mark IV Katı Polimer Elektrolit Yakıt Hücresinin Performans Modellemesi I. Mekanistik Model Geliştirme", Journal of the Electrochemical Society , p.142 (1), 1.
7. **Yilanci, A., Dincer, I., & Ozturk, H. K.** 2008, "Performance analysis of a PEM fuel cell unit in a solar-hydrogen system", International Journal of Hydrogen Energy, 33(24), p. 7538-7552.
8. **Haji, S.** 2011, "Analytical modeling of PEM fuel cell i-V curve", Renewable Energy, 36(2), p. 451-458.
9. **Mann, R. F., Amphlett, J. C., Hooper, M. A., Jensen, H. M., Peppley, B. A., Roberge, P. R.** 2000, "Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell", Journal of power sources, 86(1-2), p. 173-180.
10. **Rowe, A., Li, X.** 2001, "Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells", Journal of power sources, 102(1-2), p. 82-96.
11. **Atak, N. N., Dogan, B., & Yesilyurt, M. K.** 2023, "Investigation of the performance parameters for a PEMFC by thermodynamic analyses: Effects of operating temperature and pressure", Energy, p.282, 128907.
12. **Özgür, T., Yakaryılmaz, A. C.** 2018, "A review: Exergy analysis of PEM and PEM fuel cell based CHP systems", International Journal of Hydrogen Energy, 43(38), p. 17993-18000.
13. **Barbir F.** " Progress in PEM fuel cell system development", Hydrogen energy system. NATO ASI Series E, vol. 295, 1995. p. 203-13.
14. **Li, D., Li, Y., Ma, Z., Zheng, M., Lu, Z.** 2022, "Exergetic performance coefficient analysis and optimization of a high-temperature proton exchange membrane fuel cell", Membranes, 12(1), p.70.
15. **Kazim, A.** 2004, " Exergy analysis of a PEM fuel cell at variable operating conditions", Energy conversion and management, 45(11-12), 1949-1961.
16. **Larminie, J., Dicks, A., McDonald, M. S.** 2003, " Fuel cell systems explained", Chichester, UK: J. Wiley, p. 207-225.