



**AMONYAK YAKITLI KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNİN SAYISAL
MODELLEMESİ**

Molla Asmare ALEMU

**DOKTORA TEZİ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**

MART 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Molla Asmare ALEMU

24/03/2022

AMONYAK YAKITLI KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNİN SAYISAL MODELLEMESİ

(Doktora Tezi)

Molla Asmare ALEMU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2022

ÖZET

Bu çalışmada COMSOL Multiphysics programı aracılığıyla doğrudan amonyak yakıtlı silindirik katı oksit yakıt pilinin üç boyutlu sayısal modeli geliştirilmiştir. Ayrıca, modeli doğrulamak ve amonyak yakıtlı pillerin performansını karakterize etmek için deneysel bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmanın ana amacı amonyak yakıtlı oksijen iletimli elektrolit performansının proton iletken elektrolit pillerle karşılaştırmaktır. Model performansı aynı çalışma parametreleri altında hidrojen yakıtı ile de karşılaştırılmıştır. Buna göre, bulgular amonyakla çalışan proton iletken pilin oksijen iletimli yakıt piline göre 1073K'nın altında daha yüksek performansa sahip olduğunu göstermektedir. Öte yandan, oksijen iletken elektrolite sahip yakıt pili performansı 1073K'nın üzerindeki sıcaklıklarda proton iletken pilden daha üstündür. Ayrıca, model doğrulaması da gerçekleştirilerek deneysel ve sayısal çalışmaların birbiri ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Farklı elektrolitler kullanılarak çeşitli değişkenlerin silindirik yakıt pilleri üzerindeki etkilerini incelenmek için parametrik analizler yapılmıştır. Sonuçlar sıcaklık, basınç, silindir uzunluğu, silindir iç çapı, reaktant konsantrasyonu, elektrot ve elektrolit kalınlığının pil performansında büyük etkileri olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, elektrot gözenekliliği, anot ve katot basınç düşüşünün yakıt pili performansı üzerinde önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Aynı zamanda, silindirik yakıt pil çapının pil katmanlarının dışında inşa edilen anot elektrotunun tüm desteklerde daha iyi performansa sahip olduğu gözlenmiştir. Bu arada, anot elektrot pilin iç çapında olduğunda elektrolit, anot ve katot destekli doğrudan amonyak besleme yakıt pillerinin maksimum güç yoğunlukları sırasıyla 36,75, 89,64 ve 126,94mW/cm²'dir. Ancak, anot elektrot yakıt pilinin dış çapına yerleştirildiğinde sırasıyla elektrolit, anot ve katot destekli yakıt pili için 44,1, 124,4 ve 142,68mW/cm² güç yoğunluğu bulunmuştur. Bu yüzden, anot pozisyonunun performans üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Benzer çalışma koşullarında, farklı destekler ve elektrolitler kullanılarak amonyak ve hidrojen yakıtları kullanılan pillerin performansı sayısal olarak karşılaştırılmıştır. Katot destekli silindirik yakıt pilleri hem elektrolit hem de anot destekli yakıt pillerine kıyasla daha üstün performans göstermiştir. Diğer dikkat çekici sonuç ise anot destekli pillerin güç performansının, anot elektrot tabakasının silindirin dış kısmında inşa edildiğinde diğer tüm desteklerden daha iyi bir iyileşme göstermesidir. Elektrolit destekli yakıt pillerinin performansının tüm çalışma koşullarında daha düşük performansa sahip olduğu da bulunmuştur. Bulgulara göre doğrudan amonyak yakıtlı pilleri tüm anot ve elektrolit yapılarında hidrojen yakıtlı pillerden daha iyi performans göstermiştir.

Bilim Kodu : 91408
Anahtar Kelimeler : Modelleme, Amonyak, Elektrolit, Silindirik Katı Oksit Yakıt Pili
Sayfa Adedi : 142
Danışman : Prof. Dr. Mustafa İLBAŞ

NUMERICAL MODELLING OF AMMONIA FUELLED SOLID OXIDE FUEL CELL

(Ph. D. Thesis)

Molla Asmare ALEMU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

March 2022

ABSTRACT

In this work, a 3D numerical model of a direct ammonia-powered tubular solid oxide fuel cell has been developed using COMSOL Multiphysics and an experimental study was carried out to validate the model. The main focus of this study is to investigate the performance characteristics of ammonia-fuelled oxygen-anion-conducting electrolyte cells and compare their performance to proton-conducting electrolyte cells. The performance of the model is also compared with the hydrogen-fuelled cell at the same operating variables. Accordingly, the findings revealed that ammonia-powered proton-conducting cell has outstanding performance over oxygen-anion conducting cells below 1073K. Conversely, the oxygen-anion electrolyte is superior to the proton-conducting cell above 1073K. Thus, the oxide-ion conducting cells are promising for higher operating temperatures. Likewise, model validation has been performed and a nice agreement has been found. The result also demonstrates that simultaneous experimental and numerical studies make a great contribution to minimizing biases due to literature data during model validation. Parametric sweep analysis has been also studied to investigate the effects of variables on cells using different electrolytes. Related to this, results confirm that temperature, pressure, tube length, tube inner diameter, reactant concentration, electrode, and electrolyte thickness have huge effects on cell performance. However, electrode porosity, the anode, and the cathode pressure drop have no significant effects. This work also examines the effect of the fuel electrode setup on the performance of cells. The outcome of the study revealed that an anode electrode built at the outside layer of the cell has better performance in all supports. Meanwhile, when the anode position is the inner diameter of the tube, the maximum possible power densities for the electrolyte, anode, and cathode supported direct ammonia powered cells are 36,75, 89,64 and 126,94mW/cm², respectively. Yet, when the position of the anode is reversed, a power density of 44,15, 124,45 and 142,68mW/cm² is realized for electrolyte, anode, and cathode supported cell, congruently. This shows that the position of the anode has a great influence on the performance of the cell. The findings also conclude that the cathode-supported cell has superior performance compared to all supports of both electrolytes and anode sites. Yet, the other remarkable result found in this study is that the power performance of anode-supported cells has been shown a better improvement than all other supports when the anode electrode is constructed at the outside portion of the tubular cell. The finding also reveals that direct ammonia-fueled tubular cells outperform hydrogen-fueled cells in all conductive electrolyte cell and anode settings.

Science Code : 91408
 Keywords : Modelling, Ammonia, Electrolyte, Tubular solid oxide fuel cell
 Page Number : 142
 Supervisor : Prof. Dr. Mustafa İLBAŞ

TEŞEKKÜR

Her şeyden önce bana bu dünyada yaşamayı nasip eden ve çalışmalarımı ortaya koyan yüce Allah'a şükrediyorum. Bu tez çalışmasının başarıyla tamamlanmasında birçok kişinin katkısı bulunmaktadır. Öncelikle bu uzun yolculukta değerli rehberliği, desteği, yönlendirmesi ve inancı için danışmanım Prof. Dr. Mustafa İLBAŞ'a yürekten teşekkür etmek istiyorum. Bu tez, onun rehberliği ve farklı yönlerden destekleri olmadan gerçekleşemezdi. Saygıdeğer hocam benim sadece akademik danışmanım değil, aynı zamanda bana farklı konularda destek ve tavsiyelerde bulunan kıymetli bir büyüğümdür. Özellikle, sevgili babamın ölümünü duyduğum için derinden üzüldüğüm ve endişelendiğim zamanda Etiyopya'ya dönüşümü kolaylaştırmada katkısı unutulmazdır. Profesör, ölene kadar babam olarak her zaman kalbimdedir.

Dahası, eğitimime devam etmem için beni her zaman motive eden babama da minnettarım. Babam 7Aralık 2019'da doktoramı bitirmeden vefat ettiği için ne yazık ki şanslı değilim. İkinci olarak, bu tez süresince destekleri için Gazi Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği bölümünde çalışan tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, Gazi Üniversitesinde araştırma görevlileri olan Berre KÜMÜK ve Fethi Mustafa ÇİMEN'e de dil baskı ve düzeltmeleri konusundaki destekleri ve değerli katkıları için teşekkür ederim. Ek olarak, Türkiye'de doktora yapmam için bana inanan ve desteğini esirgemeyen Yurt dışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığına teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, bu tezin deneysel kısmını gerçekleştirmem için iş birliklerinden dolayı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Araştırma Merkezi ve ekibine şükranlarımı sunuyorum.

Son olarak, yaş sırasıyla Fikireselam ve Eyob adlı güzel ve yakışıklı oğulları vermenin yanı sıra sabrı, anlayışı ve duygusal desteği için eşim Dr. Mulugojam WONDYFRAW'a teşekkür ederim. Sevgili kardeşlerime (Sinshat, Medanit, Fikiraddis, Melak, Yibeltal, Masresha, Dessie, Dawit) babamı özlediğimde beni derin bunalım ve endişeden kurtarmak için verdikleri destek, sevgi, cesaret, teşvik ve bağlılıktan dolayı teşekkürlerimi sunarım. Babama, kardeşlerim ile bana kattığın hayata farklı açılardan bakma yeteneği için tekrar teşekkür ederim. Onların desteği olmadan tezimi tamamlayarak hayalinizi gerçekleştiremezdim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	13
2.1. Yakıt Hücreleri.....	15
2.1.1. Yakıt hücresi türleri.....	16
2.1.2. Katı oksit yakıt hücresi ve çalışma prensibi	18
2.2. Katı Oksit Yakıt Pilleri Bileşenleri ve Malzemeleri	26
2.2.1. Yakıt elektrotları(Anot)	27
2.2.2. Elektrolitler.....	28
2.2.3. Hava elektrotları(Katot).....	30
2.3. Katı Oksit Yakıt Pillerinin Temel Terimleri ve Polarizasyonu.....	32
2.3.1. Isıtma gerilimi (UH).....	32
2.3.2. Gibbs serbest enerjisi	33
2.3.3. Termodinamik voltaj (E_o).....	33
2.3.4. Nernst gerilimleri.....	34
2.3.5. Aktivasyon polarizasyonu	36
2.3.6. Ohmik polarizasyonu	40

Sayfa

2.3.7. Konsantrasyon polarizasyonu	41
2.4. Gözenekli Ortamlardaki Gazların Dağılımı	42
2.5. Nikel Bazlı Anot Elektrotu Kullanılarak Amonyakın Ayrışması	44
2.6. Yakıt Pili Verimlilik Analizleri.....	46
2.6.1. Yakıt- Oksidan kullanımı	48
2.7. Yakıt Pilleri için Yeşil Yakıt Seçimi olarak Amonyak.....	49
2.7.1. Amonyakla güçlendirilmiş polimer elektrolit membran yakıt pilleri	51
2.7.2. Doğrudan amonyak güçlendirilmiş alkalın ve alkali membran yakıt pilleri.....	53
2.7.3. Katı oksit yakıt pili için doğrudan karbonsuz yakıt olarak amonyak	54
2.7.4. Doğrudan amonyak yakıtlı katı oksit yakıt pilli için matematiksel modelleme	56
3. MATERYAL VE METOT	65
3.1. Yakıt Pillerinin Sayısal Modellemesi için COMSOL Multiphysics Uygulaması	65
3.2. Doğrudan Amonyak Yakıtlı Katı Oksit Yakıt Pili için Sayısal Modellenmesi	67
3.2.1. Sayısal modellemede kabul edilen temel varsayımlar ve sınır koşulları	69
3.3. Temel Matematiksel Denklemler	70
3.4. Sayısal Metot.....	75
3.5. Modelin Ağ Yapısı	78
3.6. Model Doğrulanması.....	79
3.7. Deneysel Araştırması	82
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	85
4.1. Silindirik Katı Oksit Yakıt Pili için Sayısal Analiz ve Sonuçları	85

Sayfa

4.2. Deneysel Çalışmas ile Model Doğrulaması	92
4.3. Katı Oksit Yakıt Pilinin Sayısal Parametrik Analizleri.....	93
4.3.1. Çalışma sıcaklıklarının silindirik katı oksit yakıt pili performansına etkileri.....	95
4.3.2. Çalışma basıncının katı oksit yakıt pil performansına etkileri	96
4.3.3. Elektrot gözenekliliğinin silindirik katı oksit yakıt pil performansına etkileri.....	99
4.3.4. Amonyak ve oksijen miktarının silindirik katı oksit yakıt performansına etkileri.....	100
4.3.5. Silindir uzunluğunun silindirik katı oksit yakıt pil performansına etkileri.....	102
4.3.6. Silindir iç çapının katı oksit yakıt pil performansına etkileri	103
4.3.7. Destek kalınlığının katı oksit yakıt pili performansına etkileri.....	104
4.4. Doğrudan Amonyak Yakıtlı Protonik ve Oksijen İyon İletken Katı Oksit Yakıt Pilinin Sayısal Modellemesi ve Karşılaştırmalı Analizi	107
4.4.1. Farklı elektrolitler kullanılarak doğrudan amonyakla güçlendirmiş silindirik katı oksit yakıt pillerinin sayısal modellenmesi	114
4.5. Proton İletken Elektrolit Kullanan Doğrudan Amonyakla Güçlendirilmiş Silindirik Katı Oksit Yakıt Pilinin Parametrik Analizi	121
4.5.1. Çalışma sıcaklıklarının katı oksit yakıt pili performansına etkisi.....	121
4.5.2. Elektrot gözeneklilerinin katı oksit yakıt pili performansı etkisi.....	123
4.5.3. Reaktan akış hızının katı oksit yakıt pili performansına etkisi	124
4.5.4. Çalışma basıncının katı oksit yakıt pili performansına etkisi.....	125
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLERİ.....	127
5.1.Çalışmanın Sonucu.....	127
5.2. Gelecek Çalışmalar İçin Öneriler	130
KAYNAKLAR	131
ÖZGEÇMİŞ	141

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan başlıca yakıt hücrelerinin özellikleri ve performansı	17
Çizelge 2.2. Amonyak ve hidrojen gazlarının termodinamik verileri	24
Çizelge 2.3: Silindirik ve düzlemsel şeklindeki KOYP'ler arasında karşılaştırma	25
Çizelge 2.4. Elektrolit malzeme parametreleri	26
Çizelge 2.5. Ara bağlantı malzeme parametreleri.....	26
Çizelge 2.6. Farklı yakıtların ısıtma gerilimi	32
Çizelge 2.7. Standart koşullarda farklı yakıtlar için ideal gerilim değerleri.....	34
Çizelge 2.8. Farklı çalışmasının sonuçlarına dayanan üstel faktör ve aktivasyon değerleri	39
Çizelge 2.9. Fuller'ın gözenek medyasındaki gazların difüzyon hacmi	44
Çizelge 2.10. Hidrojen ekstraksiyonunun farklı sistemlerle ekonomik karşılaştırılması.....	51
Çizelge 2.11. Amonyak yakıtlı protonik elektrolitler katı oksit yakıt pilin güç yoğunluğu	64
Çizelge 3. 1. Silindirik katı oksit yakıt pili modellemesinde kullanılan geometrik boyutlar.....	67
Çizelge 3.2. T-KOYP simülasyonu için kullanılan değişkenleri ve operasyon koşulları.....	68
Çizelge 3. 3. Sınır koşullarının ve varsayımların matematiksel formülasyonu.....	69
Çizelge 3. 4. Temel denklemleri.....	74
Çizelge 3.5. Model doğrulaması için kullanılan geometrik boyutlar.....	82

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Katı oksit yakıt pillerinin anot, elektrolit ve katot destekli yapılandırması [78].....	21
Şekil 2.2. Tek bir pil için KOYP-O ⁻² ve KOYP-H ⁺ çalışma ilkelerini gösteren şematik diyagram [63].....	22
Şekil 2.3. Katı oksit yakıt pilinin farklı konfigürasyonları [83]	24
Şekil 2.4. Bir yakıt hücresinin polarizasyon eğrisinin şematik diyagramı	42
Şekil 2.5. Nernst potansiyeli ile pil sıcaklığı arasındaki ilişki.....	47
Şekil 3.1. Anot destekli silindirik katı oksit yakıt pil modelinin şematik çizimi.....	67
Şekil 3.2. Katı oksit yakıt pili modellemesinde kullanılan algoritma şeması	76
Şekil 3.3. Ayırıklaştırma şeması/çözüm algoritması	77
Şekil 3.4. Anot destekli silindirik şeklindeki katı oksit yakıt pil ağ yapısı.....	79
Şekil 3.5. Sayısal çalışma ile [6,8,101] deneysel çalışma sonuçları arasındaki model doğrulaması	81
Şekil 3.6. Bu sayısal çalışmayla Y. Yoo ve diğ., [105]., Zhang ve diğ., [106] deneysel sonuçları arasındaki model doğrulaması	82
Şekil 3.7. Mikro-silindirik katı oksit yakıt pillerinin şematik çizimleri	83
Şekil 4.1. Oksit iyon iletken elektrolit kullanan doğrudan amonyak yakıtlı AS-T-KOYP'in polarizasyonu ve güç yoğunluğu eğrileri	86
Şekil 4.2. Anot silindirin iç çapında yerleştirildiğinde farklı destekli T-KOYP'nin performans karşılaştırılması	87
Şekil 4.3. Anot, silindirin dış çapında yerleştirildiğinde farklı destekli T-KOYP'nin performans karşılaştırması	87
Şekil 4.4. Anot pozisyonunun bir fonksiyonu olarak farklı desteklenen silindirik hücrelerin performans karşılaştırması	88
Şekil 4.5. Anot silindir iç çapı üzerine yerleştirildiğinde farklı destekler kullanılarak NH ₃ ve H ₂ -T-KOYP'nin sayısal simülasyon sonuçlarının performans karşılaştırması.....	90

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. Anot dış çapına yerleştirildiğinde NH_3 ve H_2 -T-KOYP sayısal simülasyon sonuçlarının performans karşılaştırması.	91
Şekil 4.7. Hidrojen ve amonyak yakıtlı AS-MT-KOYP'in sayısal ve deneysel çalışması arasında performans karşılaştırması.....	93
Şekil 4.8. Sıcaklığının geliştirilen doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP modelin performansı üzerindeki etkisi	96
Şekil 4.9. Çalışma basıncının doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP performansı üzerindeki etkileri.....	97
Şekil 4.10. Anot basıncı düşüşünün doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP performansı üzerindeki etkileri	98
Şekil 4.11. Katot basıncı düşüşünün doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP performansı üzerindeki etkileri	98
Şekil 4.12. Elektrot gözenekliliğinin doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP performansına etkileri	100
Şekil 4.13. Amonyak konsantrasyonunun T-KOYP performansı üzerindeki etkileri	101
Şekil 4.14. Oksijen konsantrasyonunun doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP performansı üzerindeki etkileri	102
Şekil 4.15. Üçlü faz sınırında hava ve yakıt elektrotu üzerindeki oksijen ve amonyak konsantrasyonu dağılımları	102
Şekil 4.16. Silindirik uzunluğunun doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP üzerindeki etkileri	103
Şekil 4.17. İç çapın doğrudan amonyak yakıtlı silindirik katı oksit yakıt pili üzerindeki etkisi	104
Şekil 4.18. Anot elektrot kalınlığının doğrudan amonyak yakıtlı silindir şeklindeki katı oksit yakıt pili üzerindeki etkisi	105
Şekil 4.19. Katot elektrot kalınlığının doğrudan amonyak yakıtlı silindir şeklindeki katı oksit yakıt pili üzerindeki etkisi	106
Şekil 4.20. Elektrolit kalınlığının doğrudan amonyak yakıtlı silindir şeklinde katı oksit yakıt pili üzerindeki etkisi.....	107
Şekil 4.21. Çalışma koşullarında protonik iletken elektrolit NH_3 -AS-T-KOYP'in polarizasyonu ve güç yoğunluğu eğrileri.....	115

Şekil	Sayfa
Şekil 4.22. Farklı iletken elektrolitlerin fonksiyonu olarak $\text{NH}_3\text{-AS-T-KOYP}$ 'in polarizasyon ve güç eğrileri	116
Şekil 4.23. Anot konumunun bir fonksiyonu olarak farklı destekler kullanan $\text{NH}_3\text{-T-KOYP-H}$ 'nin performansının karşılaştırması	117
Şekil 4.24. Anot tabakasının silindirin iç çapına yerleştirilen farklı elektrolitler kullanılan $\text{NH}_3\text{-T-KOYP}$ 'in performans karşılaştırması.....	118
Şekil 4.25. Anot tabakası dış çapına yerleştirilmesiyle farklı elektrolitler kullanılan T-KOYP 'in performans karşılaştırması	119
Şekil 4.26. Anot tabakası iç pozisyonuna yerleştirildiğinde hidrojen ve amonyak beslemesi T-KOYP-H^+ performans karşılaştırması	120
Şekil 4.27. Anot tabakası dış konumuna yerleştirildiğinde hidrojen ve amonyak beslemesi T-KOYP-H 'ın performans karşılaştırması	120
Şekil 4.28. Doğrudan amonyak yakıtlı AS-T-KOYP-H^+ 'nin farklı sıcaklıklarda performans karşılaştırmalı.....	122
Şekil 4.29. Elektrot gözenekliliğinin fonksiyonu olarak $\text{NH}_3\text{-AS-T-KOYP-H}^+$ 'in performansı	123
Şekil 4.30. Farklı oksidan kütle fraksiyonları kullanılan AS-T-KOYP-H^+ performansı	124
Şekil 4.31. Farklı amonyak kütle fraksiyonları kullanılarak AS-T-KOYP-H^+ performansı	125
Şekil 4.32. Basıncın $\text{NH}_3\text{-AS-T-KOYP-H}^+$ performansı üzerindeki etkileri	126

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Ni	Nikel
δ	İletkenlik
$\emptyset$	Elektrik potansiyeli
i	Akım yoğunluğu

Açıklamalar

Kısaltmalar

Açıklamalar

AS	Anot destekli
AS-P-KOYP	Anot destekli düzlemsel katı oksit yakıt pili
AS-T-KOYP	Anot destekli silindirik katı oksit yakıt pili
CS	Katot destekli
CS-P-KOYP	Katot destekli düzlemsel katı oksit yakıt pili
CS-T-KOYP	Katot destekli silindirik katı oksit yakıt pili
ES	Elektrolit destekli
ES-P-KOYP	Elektrolit destekli düzlemsel katı oksit yakıt pili
ES-T-KOYP	Elektrolit destekli silindirik katı oksit yakıt pili
KOYP	Katı oksit yakıt pili
KOYP-H⁺	Protonik iletken katı oksit yakıt pili
KOYP'ler	Katı oksit yakıt pilleri
KOYP-O⁻²	Oksijen- anyon iletken katı oksit yakıt pili
LSM	Lanthanum Stronsiyum Manganit
MS	Metal destekli
MT-KOYP	Mikro silindirik katı oksit yakıt pili
NH₃-AS-KOYP-O⁻²	Amonyak yakıtlı oksijen-anyon iletken AS-T- KOYP
NH₃-AS-T-KOYP-H⁺	Doğrudan amonyak yakıtlı protonik iletken AS-T- KOYP
NH₃-CS-T-KOYP-H⁺	Doğrudan amonyak yakıtlı protonik iletken CS-T- KOYP

Kısaltmalar**Açıklamalar**

NH₃-ES-T-KOYP-H⁺	Doğrudan amonyak yakıtlı protonik iletken ES-T-KOYP
NH₃-ES-T-KOYP-O⁻²	Amonyak yakıtlı oksijen-anyon iletken ES-T- KOYP
NH₃-T-KOYP	Doğrudan amonyak yakıtlı silindirik katı oksit yakıt pili
NH₃-T-KOYP-H⁺	Amonyak yakıtlı protonik iletken silindirik katı oksit yakıt pili
NH₃-T-KOYP-O⁻²	Doğrudan amonyak yakıtlı oksijen-anyon iletken T- KOYP
Ni-YSZ	Nikel-zirkonyum Sermet
T- KOYP-H⁺	Protonik iletken silindirik katı oksit yakıt pili
T- KOYP-O⁻²	Oksijen anyon ileten silindirik katı oksit yakıt pili
T-KOYP	Silindirik katı oksit yakıt pili
YSZ	Yatırlı sabitleştirilmiş zirkonyum

1. GİRİŞ

Literatür Araştırması

Enerji, sürdürülebilir ekonomik kalkınmayı sağlamak ve herhangi bir ülke için vatandaşların yaşam kalitesini arttırmak için en önemli ön koşullardan biridir. Hızlı sanayileşmeler, nüfus artış ve kentleşmelerin büyümesi, sonlu ham petrol nedeniyle kömür ve diğer karbon bakımından zengin olan yakıtlar için farklı sorunlar bulunmaktadır. Sonuç olarak, fosil yakıtların tüketimi ve karbon bakımından zengin yakıt talebinde meydana gelen artış sebebiyle fosil yakıt rezervi hızlı bir şekilde tükenmektedir. Dahası, fosil yakıtlar çevre üzerinde oldukça zararlı etkisi bulunan sera gazlarının ana kaynağıdır. Bu nedenle, alternatif bir yeşil ve temiz yenilenebilir enerji kaynağı bulmak, enerji sistemlerini temiz enerji kaynaklarına dönüştürmek, enerji sistemi verimliliğini arttırmak ve çevreye olan zararlı etkileri azaltmak oldukça önemli çalışma konularıdır.

1990'larda, büyüyen yakıt hücresi teknolojisi ve çevre kirliliği sorunlarıyla bağlantılı olarak hidrojen ekonomisi düşüncesi ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, hidrojeni doğrudan yakıt pillerinde kullanmak için bazı önemli sorunlar bulunmaktadır. Bu sorunlardan birisi hidrojenin saf haliyle doğal olarak bulunmamasıdır. Ayrıca, küçük moleküler boyutu ve düşük hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle hidrojeni depolamak ve taşımak zordur [1].

Bugün, temiz enerji üretimi ve iklim değişimleri mücadele etmek zorunda kaldığımız en önemli sorunlardır. Hidrojen enerjisi sabit, mobil ve ulaştırma uygulamaları açısından oldukça fazla avantaja sahip olmakla birlikte, hidrojen depolaması ve ulaştırma altyapısı ile ilgili problemler uygulamalarda karşılaşılan önemli dezavantajlardır. Ancak hidrojen, amonyak, metanol, etanol ve diğer ilgili hidrojen bileşikleri şeklinde depolanabilir özelliklere sahiptir [2]. Amonyak (NH_3) nihai tüketicilerde hidrojen gibi karbon üretimine neden olmamaktadır, ancak karbon dioksitin (CO_2) salınımı her iki üretim için kullanılan enerji kaynaklarına bağlıdır. Bu nedenle, bu tür zorlukların üstesinden gelmek için amonyak teşvik edici bir yeşil yakıttır. Amonyak için mevcut alt yapılar yeterli olduğunda taşımak ve sentezlemek oldukça kolaydır.

Günümüzde, amonyak ekonomisi düşüncesi daha fazla dikkat çekmeye başlamıştır [1,3,4]. Bunun nedeni, hidrojen gibi amonyağın da çeşitli enerji kaynaklarından üretilen karbonsuz bir enerji taşıyıcısı olmasıdır. Hidrojenle kıyaslandığında, amonyak, sağlam bir şekilde kurulmuş alt yapılar kullanılarak güvenli depolama ve taşımının yanı sıra bazı önemli avantajlara da sahiptir. Bunlar, oda sıcaklığında 8-10bar arasında kolayca sıvılaştırılabilmesi, propan gibi ticari olarak mevcut yakıtlara benzer şekilde eklenebilmesi ve pahalı kriyojenik depolamaya ihtiyaç duyulmamasıdır [2,5-7]. Geleneksel yakıtlarla karşılaştırılan amonyağın en önemli dezavantajı, düşük enerji yoğunluğu ve kokusudur. Bu nedenle zehirli olarak kabul edilir [8,9]. Yine de, güvenli konsantrasyon seviyelerinde (<1ppm) bile gaz kaçağını ayırt etmek için iyimser bir fırsat olarak kullanılabilir [6]. Yanıcı olmadığı kabul edildiğinden ulaşım için uygundur. Bu durum, tespit edilemeyen bir alevle güçlü bir şekilde yanan hidrojene kıyasla havanın hacmi bakımından daha dar bir alevlenebilir aralığa (%16-25) sahip olmasının sonucudur [1,7].

Küresel olarak, amonyak çeşitli kullanımlar için sülfürik asitten sonra en temel ve en çok üretilen endüstriyel kimyasaldır [1]. Buna göre, küresel amonyak üretim kapasitesinin 2018'deki yaklaşık 230 milyon metrik tondan 2023'te yaklaşık 280 milyon metrik tona yükselmesi beklenmektedir [10]. Bu durum, beş yıl içinde %21,7'lik bir artışa yol açacaktır. Buna paralel olarak, kimya endüstrisinde üretilen hidrojenin %50'den fazlası özellikle tarım amaçlı olarak amonyak üretimi için kullanılır [2,11]. Bu durum genellikle amonyağın taşıma alt yapısının güvenilir olmasının bir sonucudur. Ancak, bugüne kadar, hidrojen yakıt pilleri için ideal bir yakıt olarak tanımlansa bile henüz alt yapısı olgunlaşmamıştır. Hidrojen yakıtı temiz bir kaynak olması ile birlikte konvansiyonel yanma teknolojilerinden çok daha verimlidir. Bununla birlikte, düşük hacimsel enerji yoğunluğu, yüksek uçuculuğu, hafif olması ve düşük parlama noktaları nedeniyle hidrojenin taşınması ve depolanması ekonomik açıdan uygun değildir. Bu nedenle, hidrojen için emniyet soruları daha fazla araştırma gerektiren kritik bir konudur. Tüm bunlar, hidrojen yakıtlı teknolojileri işlevsel hale getirmek için dünyanın karşılaştığı en önemli zorluklardır. Bunun nedeni, ticarileştirilecek bir yakıttan beklenen ekonomik açıdan uygulanabilir, kolay bulunabilir, güvenli depolanabilir ve taşınabilir olma özellikleridir. Ancak hidrojen, yakıt pilleri için enerji kaynağı olarak kullanılmak üzere amonyaktan elektroliz, elektro oksidasyon veya termal katalitik kırılma işlemi yoluyla üretilir. Bununla birlikte, en son araştırmalar, iki aşamalı bir prosesle yakıt hücresinde bağımsız bir reaktör olmadan doğrudan oksitlenebileceğini göstermektedir. Bunun nedeni, amonyağın

ağırlık olarak %17,5 hidrojen içermesi ve uygun alt yapılara sahip olmasıdır. Böylece, amonyak ekonomisi hidrojen ekonomisinde karşılaşılmış zorlukları çözebilir.

Son tahminlere göre 2020 yılında 7,78 milyar olan dünya nüfusunun 2030 yılında 8,5 milyara ulaşacağı ve yıllık büyüme oranının %1 olacağı tahmin. Bu artış büyük ölçüde, gelecekte mevcut olan enerji talebinin üç katından veya daha fazlasının gerçekleşeceği Afrika ve Asya başta olmak üzere gelişmekte olan ülkelerden beklenmektedir. Bu da mevcut enerji talebinin üç ya da daha fazla katına ihtiyaç duyulmasına neden olacaktır. Bu yüzden, alternatif bir enerji kaynağı önemli ölçüde dikkat çekmediği ve sürdürülebilir şekilde kullanılmadığı takdirde enerji sorunu yaşanabileceği öngörülmektedir. Bunun nedeni nüfus ve ekonomik büyümenin küresel enerji talebinin eğilimi ve büyüklüğü üzerinde önemli bir etkiye sahip olmasıdır. Bu doğrultuda, yıllık küresel enerji talebinin 2007'den 2030'a %1,5 artması öngörülmektedir. Enerji güvenliği kritik bir konu olmaktadır çünkü dünyamızın başlıca enerji kaynakları yenilenemeyen ve çevre dostu olmayan enerji kaynakları olan fosilden oluşmaktadır. Fosil yakıt kaynaklar sınırlı ve ülkeler arasında eşit şekilde dağıtılıp kullanılamaz durumdadırlar.

Farklı çalışmalara göre, küresel CO₂ emisyonlarının %23'ünden fazlası fosil yakıtlarla çalışan araçlardan salınmaktadır [11]. Aksine, elektrikli araçları çalıştırmak için hidrojenle çalıştırılan yakıt pillerini kullanmak karbonsuzdur. Hidrojen yakıtının son egzozu sadece su olduğundan son tüketicide hiçbir kirletici emisyonu yoktur. Fakat yerleşik hidrojen depolanması ve dağıtım alt yapıları ciddi zorluk olmaya devam etmektedir. Öte yandan, hidrojen karbonsuz bir enerji taşıyıcısı olan amonyakta dolaylı olarak da biriktirebilir. Amonyak, taşımacılık sektörü için alternatif bir çözüm olarak kullanılabilir [12]. Lipman ve Shah'ın [13] çalışmasına göre doğal gaz reformlarının hidrojen ekstraksiyonu için büyük ölçekte en yüksek maliyet-rekabet yaklaşımı olduğu ortaya koyulmuştur. Ancak, amonyak ayrışması işlemi kullanılarak yapılan hidrojen üretiminin özellikle doğal gazın küçük bir ölçekte reforma edilmesi yoluyla diğer hidrojen üretim tekniklerine göre önemli ekonomik faydaları bulunduğu gösterilmiştir.

Bugünlerde, karbon bakımından zengin yakıtlar, insanlara güç sağlamak için uygulanan temel enerji kaynağıdır ve önümüzdeki birkaç on yıl boyunca da devam etmeleri beklenmektedir. Bununla bağlantılı olarak, modern ve verimli enerji teknolojileri, yenilenebilir enerji gelişimine ek olarak, mevcut sınırlı fosil yakıtı, çevresel etki

olmaksızın veya önemsiz bir çevresel etki olmaksızın verimli bir şekilde faydalı enerjiye dönüştürmek için çok önemlidir. Her tür güç üretim sistemi arasında, orta ila yüksek sıcaklıklarla çalışan KOYP'ler, kimyasaldan elektrik enerjisine dönüşüm verimliliği, yakıt çeşitliliği ve ihmal edilebilir çevresel etki konularında öncü olarak ortaya çıkmaktadır.

Yakıt hücreleri, yakıt ve oksitleyiciyi bir araya getirip ara ürünlere yol açmadan yakıtların kimyasal enerjisinden elektrik enerjisinin doğrudan elde edilmesini sağlayan sessiz ve verimli elektrokimyasal pillerdir [8]. Potansiyel olarak çeşitli uygulamalarda kullanılabilen verimli bir teknolojidir. Dahası, yakıt ve oksijen ya da hava ilgili elektrotlara ulaştığı sürece sürekli olarak çalışırlar. Bu çalışma prensipleri bir enerji depolama formu olan ve sınırlı bir çalışma süresinden sonra atılan sıradan bataryadan ayrılan yakıt pilinin benzersiz bir özelliğidir.

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP) çok sayıda yakıtın (gaz, gazlaştırılmış, sıvı) kimyasal enerjisini doğrudan elektriğe dönüştürmek için icat edilmiş ve güç üretimi için geliştirilmiş en verimli elektrokimyasal teknolojilerinden biridir [12]. KOYP'ler kolayca ölçeklenebilir (farklı boyutlarda), yakıt kullanımında esnek, pahalı katalizörlerin kullanımını ortadan kaldırması ve hareketli parçaları olmaması nedeniyle tercih edilmektedirler. Titreşimsiz çalışabilen sessiz katı hal cihaz olduğundan dolayı geleneksel güç üretim sistemlerinde yaygın olarak oluşan gürültü problemini ortadan kaldırır. Dahası, yapılan farklı çalışmalar, ısı motorlarıyla birlikte çalışan KOYP'lerin bugüne kadar kurulan güç üretim cihazlarında daha yüksek verimlilik sağladığını göstermektedir [14-16]. Bunun sebebi, doymuş gazlardan gelen ve geri kazanılabilir yüksek kaliteli atık ısıya sahip olmasıdır.

Buna ek olarak, karbon içeren yakıtlar kullanılsa bile geleneksel enerji üretim sistemleriyle karşılaştırıldığında ihmal edilebilir sera gazı emisyonlarına sahiptir. Sonuç, KOYP'ler potansiyel olarak konut, ticari, sanayi ve askeri gibi hizmetlerde kullanılmaktadır [14]. Bu nedenlerden dolayı daha fazla tercih edilen ve kapsamlı elektrik gücü üretim uygulamaları için birincil potansiyel aday olacaktırlar.

Günümüzdeki, farklı yakıtlar (hidrokarbonlar, hidrojen, doğal gaz, biyogaz, metanol, etanol, vb.) yakıt pilleri için olası enerji kaynakları olarak araştırılmıştır. Bunlar arasında hidrojen, enerji yoğunluğu ve çevresel görünümünden bakımından mükemmel bir yakıt seçeneğidir ancak üretim, depolama ve dağıtım açısından sahip olduğu farklı zorluklar hala

araştırılması gereken kritik konulardır. Bununla bağlantılı olarak, hâlihazırda, önceden ayrıştırılmış ve doğrudan amonyakla çalışan yakıt pilleriyle farklı çalışmalar yapılmıştır ancak bunların çoğu düzlemsel tasarımda gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda çalışan düzlemsel tasarımlar üzerinde daha önce yapılan çalışmalardan bazıları doğrudan amonyakla beslenen polimer elektrolit membran yakıt pilleri [17], KOH [18], NaOH-KOH [19] ve erimiş hidroksit [20] elektrolitli yakıt pilleri kullanılarak doğrudan amonyak beslenen alkali yakıt pilleri ve alkali yakıt hücreleri için amonyak hidrojen taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır [12].

Yüksek sıcaklıklarda çalışan amonyak beslemeli düzlemsel katı oksit yakıt pilleri(NH_3 -P-KOYP'ler) ile ilgili sayısal modelleme ve deneysel çalışmalar literatürden incelenmiştir [7,22-34]. Benzer şekilde, silindirik katı oksit yakıt pilleri(T-KOYP'ler) daha yüksek hacimsel güç yoğunluğuna, mekanik olarak kararlı yapıya, yüksek termal şok direncine sahiptir ve sızdırmazlık sorunu olmadığından hidrojen ve hidrokarbon yakıtlarla çalışan anot destekli (AS), elektrolit destekli (ES) ve katot destekli (CS) sayısal modelleri üzerinde literatürde bulunan çalışmalar da incelenmiştir [35-45]. Ancak literatürde, şu anda, doğrudan amonyakla çalışan silindirik katı oksit yakıt pilinin (NH_3 -T-KOYP) üç boyutlu(B) sayısal modellenmesi ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bununla birlikte, yakıt olarak doğrudan amonyak kullanılan T-KOYP'lerin 1B, 2B gibi sayısal modeli ve deneysel inceleme araştırılmıştır ve literatürde yayınlanmışlardır [8,46-48].

Günümüze kadar, literatürde hangi tip elektrolit iletken KOYP'lerin en iyi performans gösterdiği konusunda net bir çalışma yoktur [49]–[53]. Dolayısıyla, sayısal modellemeye, deneysel çalışma yapmayı planlamadan önce doğrudan amonyak beslemeli protonik (NH_3 -T-KOYP- H^+) ve oksit-iyonu iletkenliğinin (NH_3 -T-KOYP- O^{2-}) performansını incelemek gereklidir. Çalışma, bilimsel toplulukların sorunlarla ilgili karşılaştıkları zorlukların üstesinden gelmek için gerçekleştirilmiştir.

Problemin Tanımı

Küresel olarak, rezervlerle sınırlı olan ve çevre üzerinde olumsuz etkileri olan fosil yakıtlara yönelik enerji talepleri hızla artmaktadır. Bu nedenle, küresel ısınma, fosil yakıt yanması tarafından oluşturulan sera gazı emisyonlarının (GHG'ler) artmasının doğrudan bir sonucu olarak insanoğlunun karşılaştığı önemli sorunlardan birisidir. İklim değişikliğinin

etkilerini azaltma konusundaki çalışmalar dünyayı karbon açısından zengin yakıt tüketimini azaltarak sera gazı emisyonlarını azaltacak önlemler almaya teşvik etmektedir. Böylece, mevcut enerji üretim zorlulukları ile başa çıkmak için karbon zengin olan yakıtlardan alternatif bir yeşil enerji kaynağına dönüşüm yukarıdaki belirtilen sorunlar için umut verici çözüm olacaktır.

Ayrıca, verimli ve temiz enerji erişimini gerçekleştirmenin itici gücü artan elektrik kullanımıyla bağlantılı olarak yakıt fiyatlarının ve çevresel tahribatın artmasıdır. Bunun nedeni nüfus artışı ile yaşam kalitesinin zaman içinde yükselmesi ve ekonomik gelişmelerdir. Sonuç olarak insanlar, farklı temiz ve alternatif yenilenebilir enerji kaynakları aramaktadırlar. Bunun yanı sıra, yakıt hücreleri için potansiyel enerji olarak farklı yakıtlar (hidrojen, amonyak, metanol, etanol ve diğer hidrojen ihtiva eden bileşikler kimyasal formu) da araştırılmaktadır. Bunların arasında hidrojen, yakıt hücreleri için mükemmel bir yakıt seçeneğidir ve enerji yoğunluğu ve çevresel görünüm gibi artan enerji taleplerini karşılama potansiyeline sahiptir. Ancak üretim, depolama ve dağıtımına bağlı olarak yaşanan aksaklıklar tam operasyon için çözüme kavuşturulacak kritik konulardır. Bunun aksine, amonyak en ucuz karbon-nötr enerji kaynağıdır ve hidrojenden daha fazla hacimsel depolama enerjisine sahiptir. Amonyakın birim hacimsel enerji maliyeti hidrojenin biraz üzerinde olsa bile kütleli başına enerjisi bakıldığında amonyak en uygun maliyetli ve ekonomik olan enerji tedarik yöntemidir. Sonuç olarak amonyak, mevcut altyapılar yoluyla üretmek, depolamak ve taşımak için kolay bir yol sunan ve yenilenebilir enerji üretiminin dalgalanmasını çözdüğünden umut verici ve uygun maliyetli yeşil enerji taşıyıcısı olarak bulunur. Dahası, taşımacılık ve geleneksel enerji üretim sektörlerini karbondan arındırmak için önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, küresel enerji talebini karşılamak için daha verimli teknolojilerle temiz ve karbon içermeyen amonyak gibi yakıtlar üzerinde araştırmalar yapılması tartışılmaz gereklidir.

Bugün, KOYP'leri yüksek verimlilikleri ve daha fazla yakıt çeşitliliğine sahip olması nedeniyle alternatif bir enerji dönüştürme cihazı olarak düşünülmektedir. Ancak, KOYP'lerin ilerlemesinde karşılaştığımız başlıca zorluklar çalışma sıcaklıklarını düşürmek ve iyonik iletkenlerin iletkenliğinin artırılmasıdır. Bunun nedeni, düşük sıcaklıkta çalışan KOYP'lerin yüksek iletkenliğe sahip olan katı elektrolitler gerektirmesi ve amonyak gazının bu sıcaklıkta dönüşümünün oldukça düşük olmasıdır. Yüksek çalışma sıcaklıklarında ise istenmeyen reaksiyonlar hızlanabilir ve malzeme problemlerine yol

açabilir. Bununla birlikte çalışma sıcaklıklarını azaltmak için farklı çalışmalar yapılmıştır. Ancak, Yttria stabilize zirkonyanın (YSZ) iyonik iletkenliği, ohmik aşırı potansiyelinin artması nedeniyle azalan sıcaklıklarla önemli ölçüde azalmaktadır. Sonuç olarak, proton iletken seramik elektrolit denenmiş ve baryum serate (BaCeO_3), baryum zirkona (BaZrO_3) ve stronsiyum serate (SrCeO_3) ile Ni bazlı kompozit anot kullanılarak ara sıcaklıklarda bir şekilde iyi iyonik iletkenlik elde edilmiştir. Elektrolitlerin iyonik iletkenliğini ve perovskite yapının kimyasal stabilizesini arttırmak için farklı metalik ve metalik olmayan elementlerle katılanmıştır. Ancak, Yttria katkılı baryum serate ($\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$; BCY) ve baryum zirkona (BZY) elektrolitleri ile birlikte en sık kullanılan katot elektrotları $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC), ve $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF). Bu nedenle, iki aralık arasında en uygun çalışma sıcaklığının incelenmesi çok önemlidir. Teknolojinin diğer bir zorluğu ise bölmeler arasında mükemmel bir gaz geçirmez sızdırmazlık sistemleri elde edilmemektedir. Dolayısıyla, gaz kaçağıyla sonuçlanan ve sonuçta özellikle düzlemsel yapıdaki KOYP'lerde hasar oluşturabilmesidir ancak bu sorun silindirik yapıda çözülebilir.

KOYP'leri, diğer yakıt hücrelerine kıyasla maliyet açısından en uygun elektrokimyasal cihazlardır. Tamamen katı seramik elektrolitleri kullanıldığından fosforik asit yakıt hücresi (PAFC) ve erimiş karbonat yakıt pilinde (MCFC) var olan elektrolit yönetimi zorluklarını ortadan kaldırıp daha yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle elektrot, elektrolit ve katalizör için düşük maliyetli malzemelerin kullanılmasına izin vermektedir. Kojenerasyon ve trijenerasyon birleşik KOYP hibrit sistemleri mümkün olduğundan atık ısıyı geri kazanmak için ek fırsatlar sunmaktadır. Bununla uyumlu olarak, farklı analizleri, birleşik ısı ve güç sistemleri ile bütünleşmiş edilmiş pillerinin (KOYP-CHP) verimliliklerinin %90'a kadar ulaşabildiği gösterilmiştir. Elektrolit tabakası katı halde olduğundan yanma işlemi gerçekleşmeden güç üretmek için icat edilip geliştirilmiş en verimli cihazlardır ve çalışma sırasında kullanılan geleneksel güç üretim metotlarında olan titreşim ve gürültüden arındırılmıştır.

KOYP'lerde amonyak kullanımının hidrojene karşı önemli bir faydası vardır. Bunlar düşük maliyet, kolay depolama, kolayca sıvılaştırılabilme, iyi kurulmuş ulaşım altyapıları, yanıcı olmama ve daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğudur. Birim kütle başına göre, hidrojenin enerji yoğunluğu tüm tipik yakıtlardan yüksektir. Diğer taraftan, hidrojen gazının hacimsel enerji yoğunluğu daha düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı tüm yakıtlardan daha

düşüktür. Basınçlı amonyağın enerji yoğunluğu sıkıştırılmış doğal gaz (CNG) ve hidrojen gazından hemen hemen daha fazladır. Ancak sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ve benzinden daha düşüktür. Amonyağın birim başına enerji maliyeti hidrojenin biraz üzerindedir ama amonyak hidrojenden daha fazla hacimsel depolanmış enerjiye sahiptir. Bu yüzden, enerji birimi başına göre, amonyak en uygun maliyetli ve ekonomik enerji kaynağıdır. Sonuç olarak, elektrokimyasal teknolojiler için umut verici ve uygun maliyetli bir alternatif yeşil yakıt olarak bulunur. Buna ek olarak, nikel (Ni), KOYP'leri için yakıt elektrotu veya katalizör olarak en ekonomik ve etkili adaydır. Bunun sebebi Ni'in amonyağı kimyasal elementlere ayrıştırma gücüne sahip olmasıdır. Ayrıca, art arda yapılan ve maliyet azaltmada kritik bir rol oynayan elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla hidrojeni oksitlemektedir. Nikel sermet anotlarından yapılan KOYP'leri daha yüksek yüzey alanları ve diğer bileşenler ile uyumluluk özellikleri nedeniyle etkilidir.

Günümüzde, KOYP'leri genellikle hidrokarbon yakıtlarla (sentez gazı, biyogaz, biyoetanol, biyometanol, vb.) kullanılmaktadır. Bununla birlikte, anot yüzeyinde karbon birikmesi sebebiyle nikel anot elektrotları olan ve yakıt olarak hidrokarbon kullanılan yakıt hücreleri daha düşük performansına ve erken bozulmasına sahip olmaktadır. Dolayısıyla, gelecekteki araştırma çalışmaları ya karbon birikimini önleyen yenilikçi anot malzemelerinin geliştirilmesine ya da hücrenin dayanıklılığını artırmak için karbonsuz alternatif yakıtların araştırılmasına odaklanmalıdır. Sonuç olarak, bu tez çalışmasında, amonyak koklaşma ve hızlı hücre performansının bozulmasını önlemede olağanüstü bir rol oynayan karbon nötrlüğü nedeniyle ana yakıt seçeneği olarak araştırılmıştır. Yine de, nikel anot elektrotu yüzeyindeki nitrürleme da KOYP'lerde bir diğer kritik sorundur. Bunun nedeni, amonyak tamamen ayrışmadığında ohmik polarizasyonları ve hücreler delaminasyonunun artmışlar olmasıdır. Bununla bağlantılı olarak, silindirik KOYP'lerde yakıt elektrotunun yüzeyinde nitridasyon olasılığı düzlemsel türe göre daha düşüktür. Dolayısıyla, doğrudan amonyak beslemeli silindirik oksit yakıt pilleri yukarıda belirtilen sorunların üstesinden gelmek için en uygun tasarımıdır.

Ek olarak, yakıt pillerinin performansı elektrotlar, elektrolitler, hücre tasarımları ve üretim süreçleri olarak kullanılan malzemenin özelliklerinden etkilenir. Daha önce araştırılan çeşitli çalışmalara ve denemelere göre, KOYP'lerin destekleyici ve ana bileşeni olarak farklı malzemeler araştırılmıştır ve uygulanmıştır. Buna bağlı olarak, KOYP için Nikel Sermet-Zirkonyum(Ni-YSZ), Yttria Stabilize Zirkonyum (YSZ) ve Lanthanum Stronsiyum

Manganit (LSM) genellikle anot, elektrolit ve katot materyalleri olarak kullanılır. Bu yüzden, KOYP bileşenleri olarak kullanılacak düşük üretim maliyeti ve malzeme mevcudiyetini içermeleridir. Özetle, KOYP'nin bileşen malzemesi olarak kullanılacak her türlü malzeme yüksek elektronik ve iyonik iletkenliğe, uyumlu termal genleşme katsayısına (TEC), elektrolit ve ara bağlantı bileşenleriyle kimyasal ve termal uyumluluğa, gazların katot-katot, anot-anot, katot-elektrolit ve anot-elektrolit ara yüzleri aracılığıyla yayılmasını sağlamak için yeterli gözenekliliğe sahip olmalıdır. Bu materyaller yukarıdaki belirtilen faydaları göz önünde bulundurarak bu tez için de kullanılmıştır.

Yakıt hücresinin modellenmesi karmaşık ve zordur çünkü içinde farklı fiziksel ve kimyasal süreçleri bulundurmaktadır. Deneysel çalışmalar esas olarak olası pozitif elektrotu-elektrolit-negatif elektrotu (PEN) malzemeleri ve yakıtlarının karakterizasyonu ve değerlendirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak, sayısal çalışmalar esas olarak hücrede meydana gelen fiziksel ve kimyasal olaylar ile birlikte elektrokimyasal modellere odaklanmaktadır. İşte bu nedenle, sayısal modelleme, deneysel çalışmalar planlanmadan önce pillerde meydana gelen olayların anlaşılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Çalışma literatürde bulunan birkaç sayısal model diğer deneysel çalışmalarda bildirilen parametreler kullanılarak doğrulanmıştır. Bu durum, farklı geometrik boyutlar ve analiz teknikleri nedeniyle uygunsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Buna ek olarak, çoğu zaman deneysel sonuçlar grafik olarak verildiğinden net bir tablo biçiminde yayınlanmaz. Sonuç olarak, tablo, sayısal ya da diğer biçimlere dönüştürmek için dijitalleştirildiğinde sapmalar meydana gelebilir. Dolayısıyla, bu tezde sapmaları önlemek için hem sayısal modelleme hem de deneysel inceleme aynı anda yapılmıştır.

Literatürde, hidrojen ve hidrokarbon yakıtlarıyla çalışan AS, ES ve CS- düzlemsel ve T-KOYP'ler sayısal modelleri üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Ancak, karbon içermeyen yakıt kaynağı olarak doğrudan amonyakın T-KOYP üzerindeki kullanımı için çok az çalışma bulunmaktadır. Ayrıca literatürde, doğrudan amonyakla güçlendirilmiş T-KOYP 3B sayısal modelleri ve uygun değer çalışma parametrelerini doğrulayan herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Farklı çalışmalara göre, hidrojen beslemesi AS-KOYP'inde eş zamanlı olarak güç performansı ve malzemelerin maliyetini objektif bir fonksiyon olarak dikkate alındığında CS ve ES pillerinden daha yaygın bir çözümdür. Bunun sebebi, ES'in nispeten yüksek direnç göstermesidir. Dolayısıyla bu direnci azaltmak için yüksek sıcaklıklar veya yüksek iyonik iletken elektrolit uygulaması zorunludur. Ayrıca, uygun

sinterleme sıcaklığı ihtiyacı nedeniyle CS üretim için zordur. Dahası, katot malzemeleri diğer malzemelerden daha pahalıdır. Bununla birlikte, literatürde doğrudan amonyak T-KOYP'lerde karbonsuz bir yakıt olarak kullanmak için hangi tür destek yapısının kullanılacağını gösteren bir çalışma bulunmamaktadır.

Üstelik doğrudan amonyak ile beslenen T-KOYP'lerin pratik hale getirmek için uygun değer çalışma sıcaklıklarını, basınçlarını, reaktif akış hızlarını, kullanım hava kalitesi, elektrot gözeneklerini, destek kalınlık, anot pozisyon, pil uzunluğunu ve silindir iç çapını belirlenmesi gibi performansı etkileyen parametrelerde daha fazla iyileştirme yapılması gerektirmektedir. Bu nedenle, doğrudan amonyak yakıtlı silindirik katı oksit yakıt pillerinin sayısal modellemesi geliştirilmiş ve farklı destekler (AS, ES, CS) kullanılarak performans karşılaştırması deneysel çalışmalara başlamadan önce en uygun parametreleri belirlemek için yapılmıştır.

Ayrıca literatürde, T-KOYP'nin elektrolitlerinin protonik ya da oksijen-iyonu iletkenlik özelliklerine göre hangisinin daha iyi performansa sahip olduğu sonucuna varılmamıştır. Dolayısıyla, bu tezin isteklendirme gücü bilimsel toplulukların bu konudaki zorluklarını yenmek için doğrudan amonyak beslemeli protonik ve oksit-iyonun performansını inceleme ve karşılaştırma amacını da taşımaktadır. Bu yeni çalışmanın sonuçları deneysel araştırmayı planlamadan önce doğrudan amonyak yakıtlı proton iletken silindirik katı oksit yakıt pili ($\text{NH}_3\text{-T-KOYP-H}^+$) ve doğrudan amonyak yakıtlı oksit-iyonu iletken silindirik katı oksit yakıt pili ($\text{NH}_3\text{-T-KOYP-O}^{2-}$) performanslarının çözümlenmesi için tercih edilmiştir.

Çalışmanın Amacı

Temiz enerji kaynaklarının ve yakıt pilleri teknolojilerinin mevcudiyeti ve karşılanabilirliği ülkeler arasında büyük farklılıklar gösterse de temel belirleyici parametrelerin, yapıların, kullanılan malzemenin ve yakıt özelliklerinin anlaşılması sayısal modelleme ve yakıt pilin deneysel araştırması için zorunludur. Bu yüzden, tez çalışmasında doğrudan amonyak yakıtlı silindirik katı oksit yakıt pilinin üç boyutlu sayısal modellemesi COMSOL Multiphysics yazılımında bulunan bataryalar ve yakıt pili modülüne göre geliştirilmiştir. Bunun yanı sıra, sayısal modelleme sırasında elde edilen teorik değerleri doğrulamak için dikkatlice seçilen optimal değer çalışma parametreleri kullanılarak deneysel bir çalışma

gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, bu tezin temel amacına ulaşmak için gerçekleştirilen adımlar aşağıdaki gibidir:

- Daha ileri çalışma için bir ölçüt olarak kullanmak üzere katı oksit yakıt teknolojilerinin mevcut durumunu gözden geçirmek.
- Farklı destek yapıları kullanılarak doğrudan amonyakla beslenen silindirik katı oksit yakıt pilinin sayısal modelini geliştirmek.
- En iyi performans gösteren destek yapısını seçmek için doğrudan amonyakla beslenen AS-, ES ve CS-T-KOYP'leri arasındaki performans karşılaştırmasını araştırmak.
- Farklı destek yapısı ve silindirik yapı içerisinde anot konumu kullanılarak amonyakla beslenen silindirik katı oksit yakıt pilinin performansının hidrojen yakıtı kullanılması ile karşılaştırmak.
- Doğrudan amonyakla beslenen silindirik katı oksit yakıt pili performansı üzerindeki farklı çalışma parametrelerinin etkilerini sayısal olarak incelemek.
- Doğrudan amonyakla beslenen proton ve oksijen-iyonu ileten pilinin performansını farklı destek yapıları ve çalışma parametreleri kullanarak karşılaştırmak.
- Sayısal analiz sonuçlarından elde edilen uygun değer teorik parametrik değerleri doğrulamak için doğrudan amonyakla beslenen silindirik katı oksit yakıt pilinin performansını deneysel olarak araştırmak.

Tez Çalışması Planı

Bu tez incelemesi ardışık beş temel bölüm üzerinden sunulmakta ve açıklanmaktadır. Buna göre, ilk bölüm, literatür araştırması, problemin tanımı, çalışmasının amacı ve tez çalışması planı alt başlıklarından oluşan giriş bölümüdür. İkinci bölüm, katı oksit yakıt pili teknolojileri hakkında detaylı bir literatür incelemesini kapsamaktadır. Bu bölümde, diğer yakıt pilleri ve yakıt türlerine kıyasla amonyakla beslenen katı oksit yakıt pili ile ilgili son gerçekleştirilen sayısal modelleme ve deneysel çalışmalar hakkında detaylı incelemeler yer almaktadır. Bu çalışmada kullanılan malzeme ve yöntemler ise üçüncü bölümde verilmektedir. Bu bölüm ayrıca sayısal modelleme prosedürü, ekipman ve deneysel çalışmalar sırasında kullanılan malzemeler hakkında detaylı bilgi sunmaktadır. Bulgular ve Tartışma olarak adlandırılan dördüncü bölüm ise bu araştırma çalışmasının kalbidir. Sayısal modelleme ve deneysel sonuçlardan elde edilen sonuçları ve detaylı açıklamaları içerir. Sonuç ve Öneriler ise bu tezin son bölümüdür. Bu bölümde, çalışmanın önde gelen bulguları, gelecek araştırmacılar için araştırılabilir önerilerle birlikte detaylı bir şekilde sonuçlandırılmıştır. Beşinci bölümden sonra, kullanılan tüm yayınlanmış ve yayımlanmamış destekleyici materyalleri içeren bir kaynaklar listesi de sunulmuştur. Bu tez çalışmasının son sayfasında özgeçmiş de yer verilmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Enerji, sürdürülebilir ekonomik kalkınmayı sağlamak ve ülkede yaşayan vatandaşların yaşam kalitesini artırmak için en önemli ön koşul araçlarından birisidir. Birkaç on yıl önce, hızlı sanayileşme ve büyüyen kentleşmeler başladığından ham petrol, kömür ve diğer fosil yakıtlar üzerinde büyük bir baskı vardır. Bu yakıtlar sınırlı ve sonlu kaynaklar olduğundan yakın gelecekte bitmiş olabilirler. Sonuç olarak, fosil yakıt tüketiminin ve karbon zengin yakıt talebinin artması fosil yakıt rezervinin hızla tükenmesine yol açmaktadır. Ayrıca, karbon zengin olan yakıtlar çevre üzerinde olumsuz sonuçlara neden olan sera gazlarının başlıca kaynağıdır. Bu nedenlerden dolayı, alternatif bir yeşil ve temiz yenilenebilir enerji kaynağı ve verimli teknolojileri bulmak için bir araştırmacının mevcut enerji sistemini incelemesi, verimliliğini arttırması ve çevreye olan zararları en aza indirmesi önemli sorumluluklardır.

1990 yıllarında, hidrojen ekonomisi düşüncesi yakıt hücresi teknolojilerinin büyümesi ve çevre kirliliği sorunları ile iç içe geçmiştir. Yine de yakıt hücrelerinde doğrudan hidrojen kullanmak için büyük engeller bulunmaktadır. Bu durum genellikle hidrojenin elementler durumunda doğal olarak bulunmamasından kaynaklanmaktadır ve küçük bir moleküler boyuta ve düşük hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle hidrojeni depolamak veya taşımak zordur [1]. Bugün, gündemimizde önümüzdeki süreçte üzerinde oldukça çalışılması gereken temiz enerji üretimi ve iklim değişiklikleriyle mücadele vardır. Hidrojen ekonomisi sabit, mobil ve ulaşım uygulamaları için oldukça avantajlı olsa da depolama ve ulaşım altyapısı ile ilgili sorunlar uygulama için oldukça önemli bir noktadadır. Hidrojen amonyak, metanol, etanol ve diğer hidrojen içeren kimyasal formlarda depolanabilir ve bu formlar enerji taşıyıcı olarak kullanılır [2]. Amonyak üretimi için kullanılan enerji kaynaklarının türlerine bağlı olarak sürüm salınımı olsa bile son tüketicinin kullandığı hidrojen karbon nötrdür. Ancak, benzer enerji kaynakları her iki üretim için de kullanılmaktadır.

Günümüzde amonyak daha tercih edilen bir enerji taşıyıcısı olmuştur [1,2]. Bunun nedeni hidrojen gibi amonyakın da farklı enerji kaynaklarından elde edilebilen karbon nötr bir kaynak olmasıdır. Hidrojenle karşılaştırıldığında, amonyak depolama ve taşıma açısından önemli avantajlara sahiptir. Amonyak oda sıcaklığında 8-10bar arasında basınç değerlerinde kolayca sıvılaştırılabilir, propan gibi ticari olarak kullanılabilir, yakıtlar ile

benzer şekilde işlenir ve hidrojen gibi pahalı kriyojenik depolama gerektirmez [2,5,6]. Bu nedenle, amonyak hidrojen üzerinde güvenli bir şekilde bileşik oluşturarak depolanabilir. Geleneksel yakıtlarla karşılaştırıldığında amonyağın en önemli dezavantajı kokusudur ve bu nedenle toksik olarak kabul edilir [8]. Bu durum, gaz sızıntısını güvenli konsantrasyon seviyelerinde bile ayırt etmek için olumlu bir fırsat olarak kullanılabilir ($<1\text{ppm}$) [6]. Yanıcı olmayan da kabul edildiğinden ulaşım için uygundur. Bu genellikle tespit edilemeyen bir alevle şiddetle yanan hidrojenle karşılaştırıldığında daha dar bir yanıcı aralığına (%16-%25) sahip olmasının bir sonucudur [1].

Küresel olarak amonyak, sülfürik asitin yanında en önemli ve yaygın olarak üretilen endüstriyel kimyasaldır [1]. Buna göre, amonyak küresel üretim kapasitesinin 2018 yılında yaklaşık 230 milyon metrik tondan 2023 yılına kadar yaklaşık 280 milyon metrik tona kadar genişlemesi beklenmektedir [10]. Buna uygun olarak, kimya endüstrisinde üretilen hidrojenin %50'sinden fazlası amonyak üretimi için kullanılmaktadır [2,11]. Bu durum amonyağın taşıma alt yapısının sağlam bir şekilde kurulması sonucunda meydana gelmektedir. Aksine, bugüne kadar hidrojen tüketim teknolojilerinde bir yakıt olarak hidrojen kullanmak için en önemli zorluklardan birisi dağıtım sistemleri bulunmamasıdır. Hidrojen, yakıt pillerinde bir enerji kaynağı olarak kullanılmak için elektro-oksidasyon ya da termal katalitik ayrışma işlemiyle amonyaktan imal edilebilir. Bunun sebebi amonyağın ağırlığına göre %17,5 hidrojen içermesidir. Ancak, farklı araştırmalar amonyağın bir yakıt pilinde doğrudan kullanılmasının bağımsız bir reaktör olmadığını göstermektedir. Bu yüzden, amonyak ekonomisi, hidrojen ekonomisinde karşılaşılan zorlukları çözme konusunda daha fazla şanslıdır.

Yakıt hücreleri, çeşitli uygulamalarda potansiyel olarak kullanılabilen verimli bir şekilde elektrik enerjisi üreten elektrokimyasal teknolojilerdir. Bu teknolojiler konut, ticari binalar ve APU gibi uygulamalarda kullanılabilmesi için yerinde ya da hareketli olarak elektrik enerjisi üretimi yoludur. Prensip olarak, bataryalar ve yakıt pilleri işlevi çok benzerdir. Her ikisi de anot ve katot elektrotlar arasında sandviç bir elektrolit tabakasından oluşan yakıtın kimyasal enerjisinin elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Ancak, yakıt pillerinde, elektrotlar, elektrolit ve gaz fazının birbiriyle temas ettiği üçlü faz sınırlarında (TPB) spesifik elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. İyonik akım transferi elektrolit üzerinden gerçekleşir ve elektronlar devreyi tamamlamak için harici bir yol üzerinden hareket ederler. Batarya ve yakıt pilleri az miktar akım ve voltaj oluşturduğundan yeterli miktarda

voltaj elde etmek için birkaç hücre paralel veya seri olarak birleştirilir. Bu işleme istifleme ya da yığılma denir. Ayrıca, batarya ve yakıt pilleri arasındaki dikkate değer farklardan birisi anot ve katot tabakalarının doğası üzerinde bulunmaktadır. Bataryalar da elektrotlar metaldir ve batarya yapısının ayrılmaz bir dilimini oluşturur. Bataryalarda elektrot malzemeleri elektrik akımı oluşturmak için elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında tükenirler ve ömürleri sabit bir süreyle sınırlıdır. Ancak, yakıt hücrelerinde yakıt ve gaz elektrotları asla tüketilmez ve elektrotlara girdiler eklendiği sürece sürekli olarak elektrik üretilir. Kısacası, bataryalar kimyasal enerji depolama yöntemi, yakıt pilleri ise reaktant olarak sürekli bir güç üretimi biçimidir.

1893 yılında, Sir William Groove bir yakıt hücresi düşünce öncüsü oldu. Bu tarihten sonra, çalışma sıcaklığı aralığına, elektrolit ve yakıt türlerine göre çeşitli elektrokimyasal teknolojiler geliştirilerek sınıflandırılmıştır [9]. Bunlar, polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMFC) [80°C , H^{+}], doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC) [80°C , H^{+}], alkali yakıt hücresi (AFC) [150°C , OH^{-}], fosforik asit yakıt hücresi (PAFC) [220°C , H^{+}], erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC) [700°C , CO_3^{2-}], oksijen ve proton iyonu iletken katı oksit yakıt pilleri (KOYP) [650°C , H^{+}], [900°C , O^{2-}]'dir [9]. Bu bölümde, genel olarak, yakıt hücreleri için doğrudan veya dolaylı olarak alternatif yeşil yakıt kaynağı olan amonyağın çeşitli uygulamalarda kullanılması incelenmiştir. Ayrıca, bu çalışmanın temel amacı deneysel çalışma planlamadan önce amonyağın karbon-nötr bir kaynak olarak T-KOYP'lerde tüketilmesi için mevcut istihdam boşlukları, sorunları, fırsatları ve gelecek bakışlarını tespit etmek için deneysel araştırma, matematiksel modelleme ve simülasyon üzerinde yapılmış katı oksit yakıt pilleri araştırma çalışmaları ile ilgili çalışma amacına uygun olarak literatüre taraması yapılmaktadır.

2.1. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri, yakıt ve oksidan yanma olmadan elektrokimyasal tepkimeler yoluyla bir araya getirerek yakıtın kimyasal enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü için kullanılan kirsiz, temiz ve verimli teknolojilerdir. Bu teknoloji çeşitli uygulamalarda potansiyel olarak kullanılabilir ve yakıt ve saf oksijen ya da oksidan olarak hava elektrotlarına sağlandığı sürece sürekli olarak çalışır. Aynı zamanda girdilerin elektrotlara beslendiği sürece çalışan yüksek verimli bir enerji dönüşüm teknolojisi olarak da karakterize edilirler. Bu, çalışma prensibinin enerji depolama formu olan bataryadan ayrılan yakıt hücresinin

benzersiz bir özelliğidir. Tek bir hücrenin ana bileşenleri, gözenekli anot ve katot elektrotları, elektrotlar arasında sıkışmış gözeneksiz bir elektrolit, yakıt ve hava beslemesi kanalları, akım toplama için ara bağlantılardan oluşmaktadır.

Günümüzde, yüksek verimlilik, düşük emisyon, kompaktlık, modülerlik ve yakıt esnekliği gibi birçok avantajı nedeniyle yakıt hücrelerinin popüleritesi hızla artırmaktadır. Yakıt hücrelerinde yakıtın kimyasal enerjisi doğrudan yanma dahil bir ara aşama olmadan elektriğe dönüştürülür. Karşılıklı motorlar, buhar ve gaz türbinleri gibi konvansiyonel enerji dönüşüm sistemleriyle karşılaştırıldığında çeşitli avantajlar sağlamaktadırlar. Termodinamik olarak, geleneksel elektrik enerjisi dönüşümünün verimi Carnot verimliliği tarafından yönetilir. Yakıt hücresinin verimliliği ise var olan Gibbs serbest enerjisi tarafından belirlenir. Bu nedenle, yakıt hücresi verimliliği ısı motorlarının termodinamik bir sınırlama olan Carnot verimliliği ile sınırlı değildir. Ayrıca, Gibbs enerjisi yakıt hücresi verimliliği ve yakıt kullanımının ayrıntılı analizini yapabilmek için kullanılır.

2.1.1. Yakıt hücresi türleri

Giriş kısmında bahsedildiği gibi 1893 yılında İngiliz bir kimyacı olan Sir William Grove yakıt pili kavramının öncüsüdür. Hidrojen üretmek için yaptığı deneysel elektroliz çalışması sırasında, elektrik ve su üretmek için süreci tersine çevirmeyi düşünerek denemeler yaptı. Bulgusu başarılı oldu ve bugüne kadar yakıt hücresi ilerlemesi ve gelişimi için temel taş olarak kullanıldı. Daha sonra, çeşitli yakıt hücreleri farklı çalışma parametrelerine göre yenilendi ve sınıflandırıldı. Çalışma sıcaklık aralığı göz önüne alındığında; düşük sıcaklık (450-500°C), orta sıcaklık (500-800°C) ve 800°C üzerindeki yüksek sıcaklık yakıt pilleri bulunmaktadır. Buna ek olarak, elektrolit türleri ve özelliklerine göre; sulu, sıvı, polimerik ve seramik olarak sınıflandırılmaktadır. Elektrot reaksiyonlarını ve elektrolitin içinden geçen yük taşıyıcı iyonlarına göre ise şu şekilde sınıflandırılır: PEMFC, DMFC, AFC, PAFC, MCFC, KOYP-H⁺, KOYP-O²⁻.

Düşük ve orta sıcaklıkta çalışan AFC, PEMFC ve PAFC, yüksek sıcaklıklarda çalışan MCFC ve KOYP'lere kıyasla daha düşük elektrik verimine sahiptir. Hızlı bir şekilde başlatılabilmelerinin bir sonucu ve daha az ısı ve mekanik gerilmelere sahip olmaları nedeniyle düşük ve orta sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri, otomotiv ve taşınabilir elektrik sistemleri için oldukça uygundur [14]. Yüksek sıcaklıklarda çalışan yakıt hücreleri ise

nispeten daha yüksek elektriksel verime sahip olmaktadır. Bu yüzden, hareketsiz uygulamalarda elektrik enerjisi üretimi için uygundur ve kojenerasyon amacıyla kullanılabilecek yüksek kalite de atık ısıya sahiptirler. Ancak, uzun başlangıç sürelerine ve periyodik bakıma ihtiyaçları vardır. Yüksek sıcaklıkta çalışan hücrelere kıyasla, düşük ve orta sıcaklıkta çalışan pillerin maliyeti daha yüksektir. Bunun nedeni, düşük kaliteli yakıt kullanımında karşılaşılan sorunlar nedeniyle aktivasyonu arttırmak için Rubin ve Platinum gibi değerli asil metal katalizörlerine ihtiyaç duymalarıdır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıktaki yakıt hücreleri, Ni gibi az pahalı katalizör malzemelerle çalışabilmektedir. Ayrıca yakıt tüketiminde de çok esneklerdir. Buna paralel olarak, yüksek verimlilik, düşük emisyon, kompaktlık, modülerlik ve yakıt çeşitliliği gibi birçok avantaja sahip olması nedeniyle KOYP'lerin popülaritesi hızla artmaktadır.

Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan başlıca yakıt hücrelerinin özellikleri ve performansı

Yakıt pili	Elektrolit	Yük taşıyıcı	Katalizör	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Yakıt türleri	Ana Hücre Bileşen	Reformasyonu	Verim
PEMFC	Polimerik membran	H ⁺	Platin	40-80	Saf H ₂ , CO bağnaz	Karbon bazlı	Evet	%35-45
AFC	Potasyum hidroksit	OH ⁻	Platin	65-220	Saf H ₂ , CO bağnaz	Grafit bazlı	Evet	
PAFC	Fosforik asit	H ⁺	Platin	150-205	Yaklaşık saf H ₂	Grafit bazlı	Evet	%40
MCFC	Erimiş karbonat	CO ₃ ²⁻	Ni / Elektrot malzemesi	650	Esneklik	Paslanmaz Çelik	Hayır	>%50
KOYP	Seramik	O ²⁻ /H ⁺	Perovskitler/ Elektrot malzemesi	600-1000	Esneklik	Seramik	Hayır	>%65

Yukarıdaki çizelge, daha yüksek sıcaklıklarda çalışan KOYP'lerin daha düşük sıcaklıklarda çalışan yakıt hücrelerine göre çok sayıda avantajı olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, yüksek sıcaklıklarda elektrokimyasal reaksiyon miktarının hızla artması ve Nikel gibi uygun fiyatlı katalizörleri kullanma fırsatı vermesidir. Elektrolitin iyonik iletkenliği de sıcaklık arttıkça artmaktadır ve dolayısıyla ohmik polarizasyon azalmaktadır. Bunun yanı sıra, kirletici yakıtlar, geri kazanılabilen yüksek kaliteli atık ısı, katalitik çatlama olasılığı, çeşitli yakıtların ön işlem süreci olmadan iç ve dış reform yapma imkânı da dahil olmak üzere çok çeşitli yakıtlarla çalışma yeteneği KOYP'lerin genel performansını diğer hücrelere göre daha üstün hale getirmektedir.

2.1.2. Katı oksit yakıt hücresi ve çalışma prensibi

Günümüzde, karbon açısından zengin olan yakıtlar toplumu güçlendirmek için kullanılan başlıca enerji kaynaklarıdır ve önümüzdeki yıllarda da kullanımlarının devam etmesi beklenmektedir. Bununla bağlantılı olarak, modern enerji teknolojileri, mevcut sınırlı fosil kaynakları ve diğer yeşil alternatif yakıtlarını verimli şekilde faydalı enerjiye dönüştürmek için çok önemlidir. Bütün güç üretim sistemleri arasında orta ve yüksek sıcaklıkla çalışan KOYP'leri kimyasaldan elektriksel dönüşüm verimliliğinde, yakıt çeşitliliğinde ve ihmal edilebilir çevresel etkilerde öncü olarak ortaya çıkmaktadır.

KOYP'leri, temelde bir hava içeren oksidan veya saf oksijenle çok sayıda yakıtın (gaz, sıvı, gazlaştırılmış) bir araya gelmesiyle yakıtın kimyasal enerjisini ara ürünler olmadan doğrudan elektriğe verimli şekilde dönüştüren elektrokimyasal cihazdır [12]. Bunlar 500 ila 1000°C sıcaklık aralığında çalışan yeşil güç üretimi için tamamen seramik cihazlardır [54]. Ayrıca, yüksek verimli, kolay ölçeklenebilir, yakıt esnekliği, hareketli parçalar olmaması ve farklı boyutlarda inşa edilebilme avantajlarına sahiptirler. Kojenerasyon uygulamalarıyla geri kazanılabilen atık ısı kalitesi de sağlamaktadır [55]. Buna ek olarak, eğer karbon serbest yakıtlar kullanılırsa, kirletici ve sera gazı emisyonlar yoktur. Karbon bakımından zengin yakıtlar kullanılsa bile sıfır veya minimum sera gazı emisyonuna sahiptir. Daha yüksek işletme sıcaklıklarına (800-1000°C) sahip olduğu için yüksek oksijen iyon iletkenliği sayesinde daha iyi yakıt adaptasyonu, NO_x ve SO_x gibi daha düşük emisyon seviyelerine sahip seramik oksit elektrolit olarak da karakterize edilirler [14]. KOYP'leri yanma olmadan elektrik enerjisi üretimi için icat edilmiş ve geliştirilmiş en verimli elektrokimyasal cihazlardır. Dahası, titreşimsiz çalışan sessiz cihazlardır. Bundan dolayı, geleneksel güç üretim sistemlerinde yaygın olarak duyulan gürültü sorununu ortadan kaldırır. Bu nedenle, oldukça dikkat çeken bir yakıt pili türüdür.

Yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle doğal gaz gibi bazı hidrokarbon yakıtları hücre stack yapıları içerisinde reform edebilmektedirler. Bu yüzden, pahalı dış reform ihtiyacını ortadan kaldırır. Ayrıca, gaz türbinleri gibi konvansiyonel ısı makineleri atık ısıyı dışarı atılan gazlardan geri kazanmak için KOYP'leri ile birlikte kullanılabilirler. Buna paralel olarak, farklı çalışmalar KOYP'lerin gaz türbinleri ve ısı makineleriyle birlikte kullanıldığında bugüne kadar kullanılan herhangi bir enerji üretim sisteminden daha yüksek verimlilikle çalıştığını göstermektedir [14]. Singhal [55], Chan ve ark., [56] göre

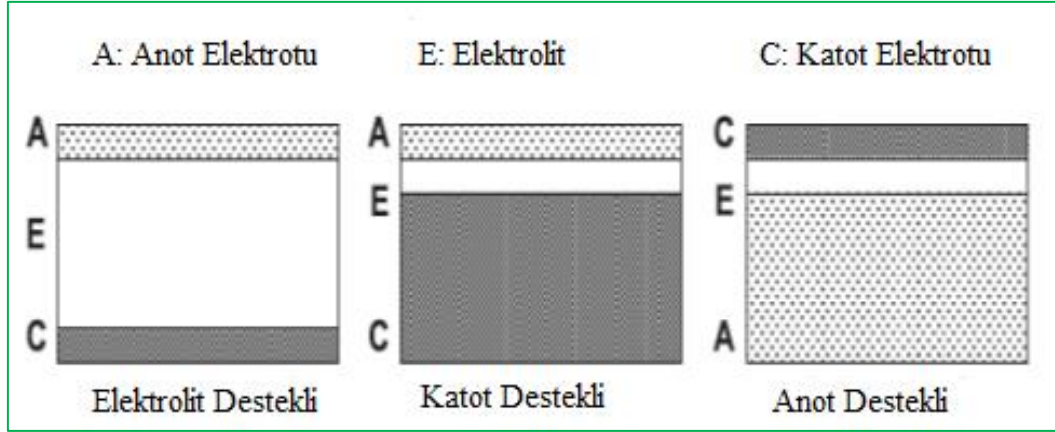
konvansiyonel hibrit KOYP-gaz veya buhar türbini güç sistemlerinin verimliliği %70 olarak tahmin edilmektedir ve modern ısı geri kazanım sistemleriyle entegre edildiğinde verimleri yaklaşık sıfır kirlilik ile %90'ın üzerinde olmaktadır [57]. Bunun nedeni, hidrojen veya karbon içermeyen yakıtlarla çalışan hücrelerden çıkan egzoz ürününün yalnızca su ya da buhar olmasıdır. Buna rağmen, hücrenin dayanıklılığı operasyon sırasındaki bozulmasıyla sınırlıdır.

Katı oksit yakıt hücreleri konut, ticari, endüstriyel ve askeri hizmetler gibi birçok uygulama alanında potansiyel olarak uygulanabilir ve kullanılmaktadır [14]. Şu anda, PEMFC ile karşılaştırıldığında, otomotiv ve APU uygulamaları için daha avantajlıdır. Bunun nedeni, yavaş başlama süresine rağmen, kojenerasyon ve iç reform olanaklarına, su yönetimi probleminin ve asil katalizör kullanımının olmamasına, basit reform teknolojisine, yüksek elektrik verimliliğine, düşük ses ve yakıt esnekliğine sahip olmalarıdır. Ancak, KOYP teknolojisinin ticarileştirilmesi için pil maliyetleri dikkate değer ölçüde azaltılmalıdır.

Genel olarak literatürde destek türüne göre dört çeşit KOYP konfigürasyonu vardır. Bunlar, anot, elektrolit, katot veya metal destekli hücreler olarak ayırt edilen silindirik (mikro-silindirik, yüksek yoğunluklu güç, düz), düzlemsel, monolitik veya eş düzlemsel tasarımlardır. Bu KOYP türleri kayma dökümü, ekstrüzyon elektroforetik biriktirme (EPD), fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve elektrokimyasal buhar biriktirme (EVD) gibi ıslak seramik işlemeden çok sayıda teknikte üretilirler [20,43]. Düzlemsel yapılar genellikle ince tabakaya kolayca ulaşılabilen ve hücreyi oluşturmak için birleştirilebilen bant dökümü uygulamasıyla üretilmektedir. Aynı zamanda, ince bir elektrolit ve katot tabakalarının kaydırmalı döküm tarafından hazırlanan anot yüzey üzerine kaplandığı spreyle kaplama ile de üretilebilir. Ekran baskı ve fırça boyama da anot destekli düzlemsel hücreler için ince elektrolit ve katot tabakası üretmek için alternatif ve ekonomik tekniklerdir. Diğer taraftan, silindirik şekilli KOYP'leri temel olarak 0,4 mm düşük çaplara kadar ekstrüzyon işlemi tarafından üretilebilirler. Alternatif olarak, fonksiyonel kaplama seramik üretimi için sıklıkla kullanılan basit ekipman ve kolay işlemle kaplamak için spreyle veya daldırma kaplama tekniği kullanılır [32,45]. KOYP'lerin üretim teknikleri ve yöntemlerine dair detaylı bilgiler literatürde sunulmuştur.

Günümüzde silindirik ve düzlemsel tip konfigürasyonlar KOYP'lerinin en gelişmiş ve en araştırılmış tasarımlarıdır [47]. Buna uygun olarak, silindirik hücreler anot destekli [44,58-69], katot destekli [15,70-75] ve elektrolit destekli [42,45,69,76,77] yapılar olarak inşa edilmiştir. Elektrolit destekli KOYP'lerinde, yakıt ve hava elektrotlarının kalınlığı 50 μ m'ye kadar ince olmalıdır ve 100 μ m'den fazla elektrolit kalınlığına entegre edilmelidir. Elektrot destekli KOYP'lerde ise tüm hücreler için bir destek olarak işlev sağlandığından elektrot kalınlıklarının 0,3 ila 1,5 mm arasında olması gerekir ve elektrolit kalınlığı 10 μ m'ye kadar ince olmalıdır [12]. Silindirik yapı genellikle elektrolit tabakası ile desteklenirken, monolitik ve düzlemsel ya da planar yapılar çoğunlukla anot destekli olarak tasarlanmıştır [78]. Ancak, şu anda, gözenekli bir katot destek yüzeyi üzerinde yoğun bir elektrolit kaplama hazırlama zor olduğundan ve elektrolit destekli yapıda nispeten yüksek sıcaklık gerekmesi nedeniyle anot destekli silindirik KOYP'ler en sık tercih edilen yapılardır. Ayrıca, iyonik iletkenin kalınlığı arttıkça ohmik kaybı da yükselir, bu nedenle elektrolit mümkün olduğunca ince olmalıdır. Monolitik konfigürasyonda, yakıt ve hava elektrotları üç katmanın her iki tarafına da bir yakıt ve hava kanalları oluşturmak için olukludur [12].

Günümüzde, KOYP'lerinin en önemli zorluklarından biri, düzlemsel tasarım için kesinlikle zorunlu olan uygun sızdırmazlık malzemelerinin geliştirilmesidir [79]. Sızdırmazlık maddeleri hem bir ayırıcı hem de olağanüstü sıcaklıklarda mekanik bütünlüğü sağlamak için yapısal bir bileşen olarak işlev görmektedir. Aksine, silindirik şeklindeki hücrelerde elektrotların içinden geçen akım yolları düzlemsel hücre tasarımı ile karşılaştırıldığında daha uzundur [80]. Bu nedenle düzlemsel bir yapının güç yoğunluğu (1-2W/cm²) silindirik (0,1-1W/cm²) olandan daha fazladır. Ancak, silindirik hücreler düzlemsel hücrelerden termal olarak daha kararludur [29,34,38,81,82]. Şekil 2.1 elektrolit, katotlar veya anotların mekanik destek olarak hizmet edebileceği kendi kendini destekleyen pil yapılandırmaları gösterilmektedir. Kalın bir elektrolit ve katot tabakası sırasıyla büyük ohmik dirençlere ve polarizasyona neden olur. Bu yüzden, düşük hücre performansı ile sonuçlanır. Bunun yerine, anot destekli yapılandırma küçük bir katot kalınlığı ve özellikle elektrolit nedeniyle daha yüksek performans sunar. Sonuç olarak, anot destekli tasarlanmışlardır ancak anot arızalarını önlemek için potansiyel indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları kontrol edilmelidir.



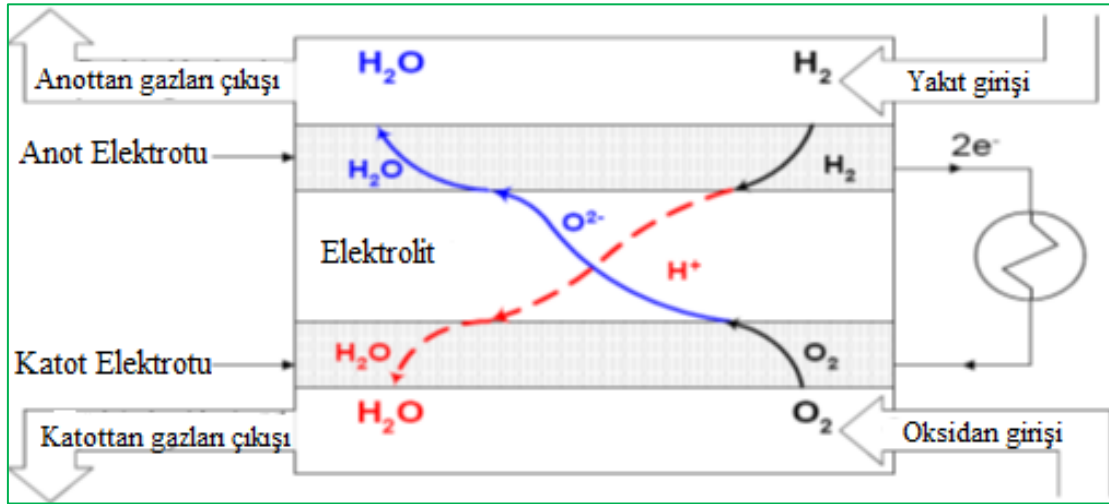
Şekil 2.1. Katı oksit yakıt pillerinin anot, elektrolit ve katot destekli yapılandırması [78]

KOYP'leri yakıt ve hava elektrotlarını ayıran katı seramik elektrolitten yapılmıştır ve şekil 2.2'de gösterildiği gibi yüksek sıcaklıkta çalışır. Negatif iyonize oksijen ve pozitif olarak iyonize edilmiş hidrojen iyonlarının iletkenidir. Bu nedenle, elektrolitler üzerinden yük taşıyıcıların türlerine göre oksijen-anyon iletkeni (KOYP-O²⁻) ve proton iletkeni (KOYP-H⁺) olarak sınıflandırılırlar. Elektrik gücü, yakıt elektrotundan çıkan elektronlar harici bir tel üzerinden katotlara iletilindiğinde üretilir. Daha sonra, hava elektrotuna bir oksidan, genellikle oksijen verilir ve hava elektrotu harici bir devre aracılığıyla anot elektrotundan elektronları kabul edip iyonize oksijen oluşturur ve yakıt elektrotuna doğru hareket eder.

Yukarıda açıklandığı gibi, KOYP-O²⁻'de, katotta üretilen oksijen iyonları gözenekli iyon iletken seramik elektrolit boyunca doğrudan anoda doğru hareket eder. Anot-elektrolit ara yüzünde, yakıtla birleşir ve potansiyel farklar nedeniyle elektrik gücü sağlayan harici bir devre aracılığıyla akan elektronlar üretir ve ardından katoda girer. Ek olarak, anotta, yakıt oksijen iyonlarıyla birleştiğinde su üretilir ve elektrolitte oksijen potansiyel gardiyanı oluşur. Benzer bir zamanda, atmosferik oksijenin katoda doğru taşınması motive edilir. Yakıt ve hava iletkeni arasında bir basınç farkı olduğunda oksijen akışı mümkündür. Bu durum, harici devre boyunca elektrik akımı üretmek için itici güç olabilir. Bu nedenle, oksijen iyonlarının anot bölmesine akışını artırarak pratik pil voltajı geliştirmek için anot yan tarafındaki kısmi oksijen basıncının hava elektrot bölmesine kıyasla çok düşük olması gerekir. Proton ileten KOYP'de ise çalışma prensibi tam tersidir. Proton iyonları yakıttan hava elektrotuna göç eder, sonuç olarak, kırmızı kesik çizgiyle şekil 2.2'de gösterildiği gibi katotta su oluşur. Yine de hangi tip iletken KOYP'lerin daha yüksek performans gösterdiğine dair net bir sonuç literatürde bulunmamaktadır [49,53]. Proton ileten

elektrolitlerin kullanıldığı T-KOYP'nin ayrıntılı bir açıklaması dördüncü bölümde de sunulmuştur.

Şekil 2.2, elektriksel olarak bağlanmış ve bir elektrolit ile ayrılmış iki elektrotu kapsayan bir pilin temel yapısını göstermektedir. Çalışma prensibi, iletken iyonlar (pozitif veya negatif) elektrolit üzerinden aktarılırken, harici bir devre yoluyla yakıttan hava elektrotlarına elektron akışına uygundur. Elektrolit, yalnızca iyonize yakıt veya oksitleyicinin geçmesine ve içinden yayılmasına izin veren bir iyon iletkeni olarak çalışır. İyon iletkenlerinde kullanılan malzemeler sıfıra yakın elektronik iletimi garanti ettiğinden, elektronlar, hava iletkeni yönünde ara konektör ve dış yük yoluyla hareket etmek zorunda kalır ve bunun sonucunda elektrik döngüsünü tamamlar.

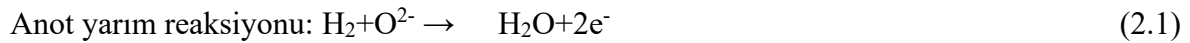


Şekil 2.2. Tek bir pil için KOYP-O²⁻ (mavi katı çizgi) ve KOYP-H⁺ (kırmızı kesik çizgi) çalışma ilkelerini gösteren şematik diyagram [63]

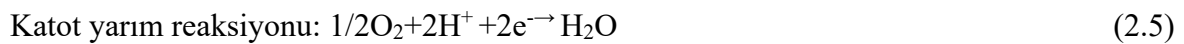
Şekil 2.2'de açıkça görüldüğü gibi, KOYP'leri üç ana bileşenden oluşur. Bunlar bir yakıt elektrotu (anot), iki elektrotun ortasına sıkıştırılmış katı bir elektrolit ve bir hava elektrotudur (katot). İki elektrot, elektronların katodun pozitif voltaj tarafından çekildiği ara bağlantılarla bağlanır ve elektrokimyasal indirgeme reaksiyonunu kullanan oksijen iyonları üretmek için oksijen ya da hava ile birleşirler. Perovskites katalizör olduğundan katot-elektrolit ara yüzeyinde elektrik yükü altında oksijen iyonlaşma sağlanmaktadır. Prensip olarak, KOYP'ler hidrojen, metanol, etanol, hidrokarbonlar, amonyak, biyogaz vb. gibi çeşitli yakıtlarla çalışabilir. Bununla birlikte, mevcut araştırma, KOYP'ler için ana yakıt olarak hidrokarbonların kullanılmasına odaklanmaktadır. Bunun nedeni, hidrojenin bir enerji taşıyıcısı olarak birincil bir enerji kaynağı olmamasıdır.

Bugün, KOYP'leri amonyak bazlı yakıtlar kullanan elektrokimyasal teknoloji için birincil adaydır. Bunun sebebi, hidrojen oksidasyonu reaksiyonu (HOR) sırasında üretilen ısıyı kullanarak endotermik olarak hidrojen ve nitrojene ayrışmak için pilde Ni bazlı anot elektrotları kullanması ve böylece tüm konfigürasyon sistemini basitleştirmesi ve maliyetleri en aza indirmesidir. Sonuç olarak, amonyak yakıtlı KOYP'in sıcaklığı ve akım dağılımı hidrojen beslemesiyle kıyaslandığında oldukça farklıdır. Amonyağın endotermik ayrışması nedeniyle yakıt pili sıcaklığı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bununla birlikte, KOYP için alternatif bir yeşil yakıt olarak amonyak önemli avantajlara sahiptir. Bunlar arasında kimyasal bağlarında daha fazla hidrojen depolaması, karbonsuz emisyonlar, sıvılaşmayı ve depolamayı kolaylaştırmak yer almaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonu, yakıt ve oksitleyicinin esas olarak bir yakıt piline katılan havanın indirgenme-yükseltgenme reaksiyonudur. Hidrojen ve amonyak yakıt olarak kullanıldığında elektrokimyasal reaksiyon işlemi sırasında meydana gelen farklı elektrolitler kullanan KOYP'lerin anodik ve katodik yarı pil reaksiyonunun bir örneği aşağıda verilmiştir.

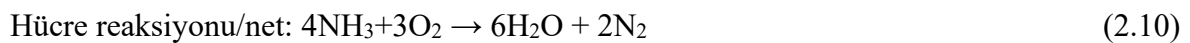
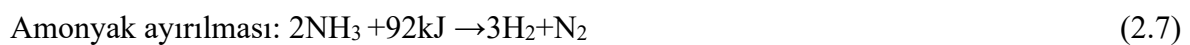
Hidrojen Yakıtlı KOYP- O^{2-}



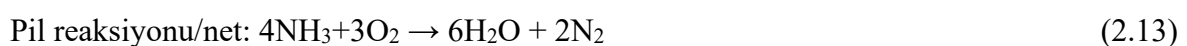
Hidrojen Yakıtlı KOYP- H^+



Amonyak Yakıtlı KOYP- O^{2-}



Amonyak Yakıtlı KOYP- H^+

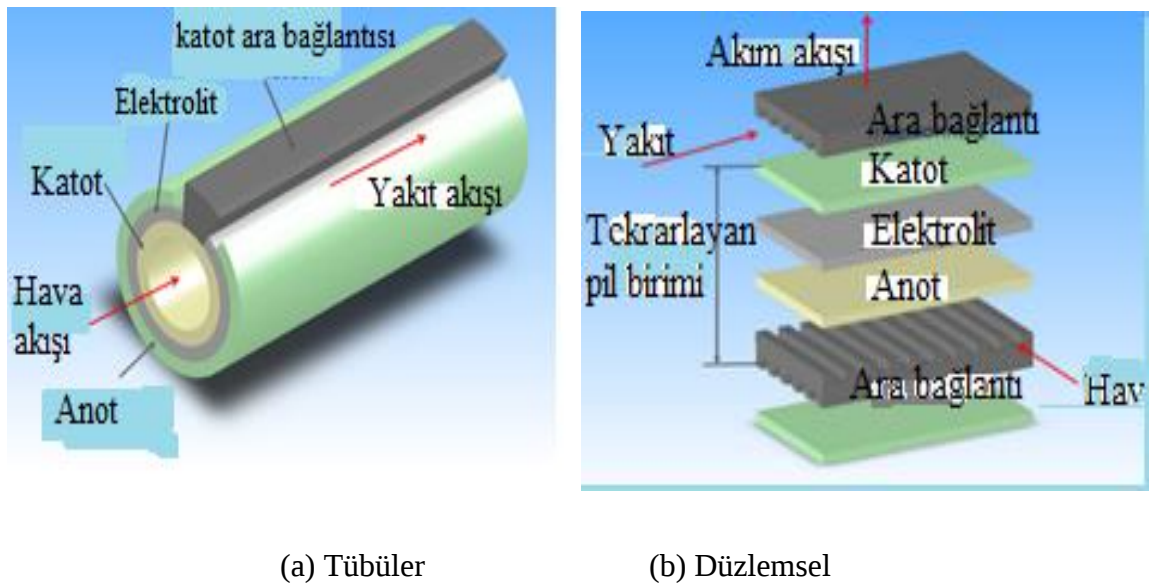


Termodinamik verilere göre, amonyak ve hidrojen gazlarının termodinamik verilerinin karşılaştırmaları çizelge 2.2'de verilmiştir [6]. Çizelgeden açıkça görülebileceği gibi, sıcaklık arttıkça serbest Gibbs enerjisi ve hidrojene göre amonyağın standart potansiyeli de artar. Bu da sıcaklığın amonyağın elektrokimyasal reaksiyonlarında ne kadar büyük bir rol oynadığını göstermektedir.

Çizelge 2.2. Amonyak ve hidrojen gazlarının termodinamik verileri

Oksitlenme Reaksiyonu	G°_{298K} (kJ/ mol)	G°_{1123K} (kJ/ mol)	E°_{298K} (V)	E°_{1123K} (V)
$2NH_3 + 1,5O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2$	-652,8	-772	1,13	1,33
$H_2 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O$	-228,6	-179	1,19	0,93

Yukarıda açıklandığı gibi, en çok ortaya çıkan ve geliştirilen iki KOYP yapılandırması düz ve silindirik şeklindeki tasarımlardır. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, düzlemsel dizaynın bileşenleri düz yığımlarda monte edilirken, silindirik içi boş tüp yapısında monte edilir [83]. Tek pil, şekilde gösterildiği gibi, düzlemsel ve silindirik yapı yaygın olarak kullanılan hücre yığınının temel parçasıdır. Yığın, yeterli miktarda güç sağlamak için akım toplayıcılarla paralel veya seri olarak bağlanan bağımsız hücrelerin toplamıdır. Bunun nedeni, tek bir hücrenin yeterli miktarda gerilim sağlayamamasıdır.



Şekil 2.3. Katı oksit yakıt pilinin farklı konfigürasyonları [83]

Her iki konfigürasyonun da bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Çizelge 2.3, iki yapı arasındaki farkın kısa bir açıklamasını vermektedir. Bununla birlikte, uygun optimum çözümü belirlemek zordur. Dinamik operasyon perspektiflerinden bakıldığında, sıcaklık değişimleri ile birlikte termal gerilimler en zorunlu belirleyicilerdir.

Çizelge 2.3: Silindirik ve düzlemsel şeklindeki KOYP'ler arasında karşılaştırma

Tübüler	Düzlemsel
Sızdırmazlık maddeleri gerekli değildir, bu nedenle istifleme, mühürleme ve Mâni katlama için kolay bir tasarım şansı verir	Sızdırmazlık maddeleri zorunludur
Daha uzun akım yolları	Daha kısa akım yolları
Düşük güç yoğunluğu (0,1-1 W/cm ²)	Daha yüksek güç yoğunluğu (1-2 W/cm ²)
Termal şoklara karşı mükemmel dayanıklılık	Termal olarak hafif dengesiz
Hızlı başlatma/kapatma yeteneği	Uzun başlama ve kapanma süresi
Yüksek mekanik bütünlük	Oldukça düşük mekanik bütünlük
Üretim maliyeti daha yüksek	Üretimi kolay ve ucuz
Yüksek hacimsel yoğunluk	Düşük hacimsel güç yoğunluğu
Taşınabilir uygulamalar için tercih edilir	Sabit uygulamalar için tercih edilir
İstifleme için Orta düzey	İstifleme için daha kolay
Daha yüksek aktif yüzey alanı	Alt aktif yüzey alanı

Yapısına göre yakıt hücreleri anot, elektrolit, katot ve metal destekli olarak üretilir. Şu anda, anot katman desteği, malzeme maliyeti ve güç yoğunluğunu nesnel bir fonksiyon olarak ele alırken eş zamanlı olarak CS veya ES hücrelerine kıyasla daha düşük elektrik kayıpları nedeniyle en yaygın çözümdür. ES tasarımı nispeten yüksek dirençle sonuçlanmaktadır. Sonuç olarak, bu direnci azaltmak için daha yüksek çalışma sıcaklıkları gereklidir. Düzlemsel pil yapıları daha kompakt olduğundan küçük kayıplarla çalışabilirler. Yine de hidrokarbon iç reformu sırasında silindirik şeklindeki pillere kıyasla daha yüksek sıcaklık gradyanlarına sahiptirler. Ayrıca, silindirik yapılarda sızdırmazlık sorunları düzlemsel hücre yapısına göre çok daha basit yöntemlerle çözülebilmektedir. Geometrik özelliklerden bağımsız olarak, KOYP-O² için en sık kullanılan (teknoloji sanatının durumu) malzemeler sırasıyla anot, elektrolit ve katot olarak Ni-YSZ, YSZ ve LSM-YSZ'dir. Malzemelerin termal genleşme katsayıları (TEC'ler) aynı olmadığından, termal gerilim ve TEC'nin yanlış hizalanması nedeniyle KOYP'lerin mekanik arıza meydana gelebilir [78,35]. Bu nedenle, arızaları en aza indirmek için hemen hemen aynı TEC'lere sahip mümkün olduğunca iyi malzemeler kullanılmalıdır.

Çizelge 2.4. Elektrolit malzeme parametreleri

Parametre	YSZ	Birim
Isıl iletkenlik	2-8,1	w/(m · K)
Isı kapasitesi	500	J/kg/K
Termal genleşme katsayısı	$10,5 \times 10^{-6}$	($\Delta L/L$)/K
Kütle yoğunluğu	5,88-5,959	g/cm

Çizelge 2.5'te özellikleri verilen lantan kromit (LaCrO_3) ara bağlantı malzemesi için en çok kullanılan malzemedir. Bunun nedeni, yakıt hücresi ortamlarında oldukça kararlı kimyasallara sahip olması, nispeten yüksek elektronik ve termal iletkenliğe sahip olmasıdır. Ayrıca hidrojen ve oksijen geçişlerine karşı düşük geçirimli veya geçirimsiz yapıdadır. Aynı zamanda, iyi bir yüksek sıcaklık dayanımına ve sürünme direncine sahiptir, kolayca üretilir ve mikro yapı ve termal genleşme gibi hücrelerin diğer bileşenleri ile üstün uyumluluğa sahiptir. Buna ek olarak, yalnızca yakıt ve hava elektrotları arasında bir elektrik bağlantısı görevi görmekle kalmaz, aynı zamanda hava ve yakıtla ilgili elektrot konumlarını tutmak için fiziksel bir bariyer görevi görür.

Çizelge 2.5. Ara bağlantı malzeme parametreleri

Parametre	LaCrO_3	Birim
Termal iletkenlik	25	W/ (m · K)
Isı kapasitesi	100- 150	J/ (mol · K)
Kütle yoğunluğu	3-8	g/cm
Molekül ağırlığı	239	g/mol

2.2. Katı Oksit Yakıt Pilleri Bileşenleri ve Malzemeleri

Bir yakıt pilinin temel bileşenleri anot, elektrolit, katot ve ara bağlantıdır. Bununla birlikte, bir yakıt pilinin bileşenleri, çalışma ortamları ile kimyasal ve termal olarak uyumlu ve stabil olmalıdır. Ayrıca, kabul edilebilir elektrik iletkenliğine ve neredeyse aynı TEC'lere sahip olmalıdır. Gazların karışmasını önlemek için yoğun elektrolitler (yalnızca iyonik iletken) ve ara bağlantılar (yalnızca elektronik iletken) zorunludur. Ancak, elektrotlar karışık (iyonik ve elektronik) iletkenler olabilir. Bu nedenle, aşağıda açıklandığı gibi bir hücrenin temel malzeme ihtiyacını karşılamaları gerekir. Bu nedenle, yakıt pillerinin performansı esas olarak elektrotlar ve elektrolit olarak kullanılan malzemenin özelliklerinden etkilenir. Pil tasarımları ve üretim süreçlerinden de etkilenir. Daha önce araştırılmış çeşitli çalışmalara ve denemelere göre, KOYP'lerin destekleyici ve ana bileşeni olarak farklı malzemeler incelenmiş ve uygulanmıştır.

2.2.1. Yakıt elektrotları(Anot)

Anot, yakıt oksidasyonunu ve elektronların elektrolit ya da elektrot ara yüzünden kendisine doğru transferini kolaylaştıran KOYP'lerin ana bileşenlerinden birisidir. Bununla bağlantılı olarak, anot bileşeninde kullanılan malzeme yakıt oksidasyonu polarizasyon kayıplarını azaltmak için minimum elektronik iletkenlik değeri, yeterli elektro-katalitik kapasite, kimyasal sabitleştirilmiş ve diğer bileşenleriyle termal uyumluluk sağlamalıdır[35]. Ek olarak, bu ara yüz yakıtların yayılmasına izin vermeli ve yüksek sıcaklık egzoz gazları çevresel etkileri azaltmalıdır.

Gözenekli Ni/YSZ (Nikel-zirkona) sermet, yüksek elektrokimyasal performans, yüksek çalışma sıcaklıklarında kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti ve TEC'nin YSZ-elektrolite yakın olması nedeniyle KOYP sistemleri için en yaygın anot malzemesidir. Daha da önemlisi, Ni/YSZ sınırındaki elektro-katalitik aktivite ile bağlantılı baz yük transfer direnci düşüktür. Ayrıca, reaktant ve ürün gazlarının taşınmasını kolaylaştırmak için hacimce %30'luk sürekli ve düzgün gözeneklilik gereklidir. Nikel ve 8mol %YSZ sırasıyla 10.5 ve $13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ TEC'ye sahiptir. Ni/YSZ sermetinin %30 hacim Ni, %30 hacim porozite ve %40 hacim YSZ bileşik anot ve elektrolit malzemeler ile entegrasyonu yaklaşık $12,5 \times 10^{-6}$ TEC'ye sahiptir. Ayrıca, Nikel hidrojen oksidasyon reaksiyon için mükemmel bir reform katalizörü görevi görür. Anot için mükemmel elektronik iletkenlik sağlamaktadır. YSZ, Ni parçacıklarının dağılımı için bir çerçeve oluşturur ve hem konsolidasyon hem de çalışma sırasında Ni tozlarının kabalaştırılması için bir inhibitör görevi görür. Genel iletkenliğe iyonik katkının önemli bir kısmını da sunar [2].

Şu anda, Ni ve YSZ esasen birbiriyle karışmadığından ve çok geniş bir sıcaklık aralığında reaktif olmadığından, Ni/YSZ sermet tercih edilen bir anottur. Bu, geleneksel sinterleme yoluyla bir NiO-YSZ kompozitinin hazırlanmasını ve ardından yakıt gazlarına maruz kalmanın azaltılmasını sağlar. Ancak, Ni/YSZ anodunun ana dezavantajları zayıf redoks kararlılığı, düşük kükürt toleransı ve uzun bir çalışma süresi için Nikelin yığılma eğilimidir. Karbon birikimi de bu malzemeyi karbonca zengin yakıtlar için dezavantajlı hale getirmektedir. KOYP'de doğrudan amonyak kullanımının oksitlenmesi, anot metal bileşimine büyük ölçüde bağlıdır ve çoğunlukla Nikel-Demir'in atomik oranı 4:6'dır.

Literatür raporlarına göre KOYP'in farklı anot elektrotunun elektronik($\delta_{e,an}$) ve iyonik($\delta_{io,an}$) iletkenliği aşağıda sunulan farklı deneysel sonuçlardan formüle edilmiş ampirik bir formül kullanılarak belirlenir:

$$\text{Ni/ YSZ kompozit anot elektrotu için: } \delta_{io,an} = 3.34 * 10^4 \exp\left(\frac{-10300}{T}\right) \quad (2.14)$$

$$\delta_{e,an} = \frac{9.5*10^7}{T} \exp\left(\frac{-1150}{T}\right) \quad (2.15)$$

$$\text{Saf Nikel için: } \sigma_{Ni} = 3.27 * 10^6 - 1065.3T \quad (2.16)$$

$$\text{Ni/ScSZ anot elektrotu için: } \delta_{io,an} = 6.92 * 10^4 \exp\left(\frac{-9681}{T}\right) \quad (2.17)$$

$$\delta_{e,an} = \frac{6.92*10^4}{T} \exp\left(\frac{-9681}{T}\right) \quad (2.18)$$

Dahası, yakıt elektrotunun etkin elektronik ($\delta_{e,an}^{ef}$) ve iyonik ($\delta_{io,an}^{ef}$) iletkenliği, elektrotların gözeneklilik ve yapıya bağlı kıvrımlılığının bir fonksiyonu olarak belirlenir;

$$\delta_{io,an}^{ef} = \left[\frac{1-\varepsilon}{\tau}\right] \delta_{io,an} \quad (2.19)$$

$$\delta_{e,an}^{ef} = \left[\frac{1-\varepsilon}{\tau}\right] \delta_{e,an} \quad (2.20)$$

2.2.2. Elektrolitler

Bir elektrolit, protonları, oksitleri veya karışık iyonları aktarmaya yarayan ve gözenekli elektrotlar arasına sığan bir yakıt hücresinin kalbi olarak tanımlanır. Elektrotlar arasında kısaltılmış olarak hizmet verir ve çözelti, membran veya katı yapıda kullanılabilir. Elektrolitler, yalnızca bir elektrotta üretilen iyonik maddelerin ilgili elektrotlara geçişine izin verir. Sonuç olarak, elektron akışı ve elektrik devresi arasındaki yük dengesi düzgün çalışmaktadır [35]. Yakıtın havayla, özellikle oksijenle doğrudan oksidasyonunu önlemek için fiziksel araçlar olarak hizmet ederler. Dahası, içinden geçen akımı engeller ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında oksitlenen ve indirgenen yakıt ve oksitleyiciyi ayırır. Bu nedenle, KOYP'lerin elektroliti tarafından karşılanması gereken temel gereksinimler,

hızlı iyonik taşıma, yüksek iyonik iletkenlik, önemsiz elektronik iletim, hava geçirmezlik ve elektrotlarla termal olarak kararlı olmasıdır. Değişken bir sıcaklık aralığında termodinamik olarak stabilize olması beklenirken indirgeyici ve oksitleyici atmosferler altında sabitleştirilmiş olması beklenir. Bunun nedeni, elektrolitin iletkenliğinin KOYP'lerin çalışma sıcaklığını yönetmesidir.

KOYP'leri için en yaygın kullanılan elektrolit Zirkonyum bazlı tiplerdir. Bunlar arasında 8YSZ, geniş bir sıcaklık aralığında termodinamik kararlılığı, kısmi oksijen basıncı ve iki elektrot ara yüzü ile kararlılığı nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır [84]. Yttria stabilize zirkona (YSZ), KOYP'de elektrolitler için kullanılan son teknoloji ürünü bir malzemedir. Ancak, farklı malzemeler araştırılmış ve alternatif elektrolit olarak kullanılmaya çalışılmıştır. KOYP elektrolitlerinin çeşitli olası bileşikleri arasında, Scandia stabilize zirkona (ScSZ: $\text{Sc}_{0.17}\text{Ce}_{0.08}\text{ZrO}_2$) elektrolitik bölgede en yüksek elektrik iletkenliği değerine sahiptir. Yüksek maliyeti ve kullanılabilirliği sınırlı olması nedeniyle Scandia'nın bir yakıt hücresine uygulanamamaktadır [85]. Gadolinia-doped seria (CGO), orta sıcaklıkta çalışan KOYP için birçok araştırmacının dikkatini çeken bir başka elektrolit materyalidir. Bunun nedeni, orta sıcaklıkta çalışan YSZ'den dört ila beş kat daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması ve bunun da iyi yakıt hücresi performansı sağlamasıdır. Yine de 800°C'nin üzerinde bir sıcaklıkla çalışan KOYP olduğunda karışık iletkenlik doğasına sahiptir. Sonuç olarak, elektrolit yoluyla elektronik sızıntıya neden olur ve bu da kısa devre ve düşük hücre gücü performansı ile sonuçlanır [86]. Stronsiyum (Sr) ve Manganit (Mg) katkılı LaGaO_3 (LSGM) elektrolit, düşük oksijen kısmi basıncında ve sıcaklığında (<400 °C) iyi performans göstermektedir. Lanthanum molbdliyum oksit ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) YSZ, CGO ve LSGM ile iyi ve rekabetçi oksit iyon iletkenliğine sahiptir. Ancak malzemelerin stabilizesi araştırılmaktadır [87].

Aşağıda gösterildiği gibi çeşitli yakıtlarla beslenen KOYP üzerinde farklı deneysel araştırmaların bulgularına dayalı olarak, elektrolitin ($\delta_{io,ely}$) iyonik iletkenliğini diğer elektrotlar gibi tahmin etmek için ampirik bir formül geliştirilmiştir;

$$\text{YSZ elektrolit için: } \delta_{io,ely} = 3.34 * 10^4 \exp\left(\frac{-10300}{T}\right) \quad (2.21)$$

$$\text{ScSZ elektrolit için: } \delta_{io,ely} = 6.92 * 10^4 \exp\left(\frac{-9681}{T}\right) \quad (2.22)$$

$$\text{CGO elektroliti için: } \delta_{io,ely} = 2.24 * 10^{-1} \exp\left(\frac{16054}{RT}\right) \quad (2.23)$$

Elektrolitin etkin iyonik iletkenliği ($\delta_{io,ely}^{ef}$) elektrotların gözenekliliği ve elektrotların kıvrımlılığının bir fonksiyonu olarak belirlenir. Değeri ayrıca, elektrolitin malzeme hacim oranı ve elektrotların işkencesi kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$\delta_{io,ely}^{ef} = \left[\frac{1-\varepsilon}{\tau}\right] \delta_{io,ely} \quad (2.24)$$

$$\delta_{io,ely}^{ef} = \left[\frac{\tau_{YSZ}}{\tau_{YSZ}}\right] \delta_{ely} \quad (2.25)$$

2.2.3. Hava elektrotları(Katot)

Katot elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla oksijen indirgenmesi yaşanan yerdir. Bu nedenle, atmosferik havayı oksitlemek için yüksek sıcaklıklarda stabil olmalı, uygun katalitik aktiviteye ve yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmalıdır. Ayrıca, oksijen gazı taşınmasını sağlamak için uygun gözenekli yapı kullanılmalıdır. Anot destekli KOYP yapılarında, üst sınır mekanik kuvvet yerine elektriksel iletkenlik gerekliliğiyle ayarlanır [88]. Bu nedenle, katot elektrotu, hücre operasyonu sırasında elektrolit ve ara bağlantıları yapısal ve kimyasal olarak uyumlu olmalıdır.

YSZ elektrolitinden oluşan lantan stronsiyum mangan oksit (LSM; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$) katot malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. LSM'nin termal genleşme katsayısı $12.0\text{-}12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olup, 8YSZ ($10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) değerine yakındır [89]. Bu da LSM ve YSZ karışımının termal katsayısının elektrolitle daha iyi eşleştiğini göstermektedir. Ancak, oksijen redüksiyonunun çok adımlı reaksiyonları için genişletilmiş bir reaksiyon alanı (TPB) sağlar [88]. Bu iletken ağırlıklı olarak çalışma koşullarında elektronik iletkenidir. Katot katmanının en iyi işlevsel performansı, LSM: YSZ için 1:1 ağırlık oranında elde edilir [89].

Ayrıca, oksijenin azaltılması için etkili bir kataliz olan asal metaller (Pd, Pt ve Co) eklenerek katot performansı artırılabilir. Bu nedenle polarizasyon kayıpları düşürülerek pozitif hücre performansı gözlenmektedir. Buna paralel olarak, katot malzemesi olarak

LSM, katalizörler kullanılarak 800°C'nin altındaki düşük operasyon sıcaklıklarında daha fazla dikkat çeker. Dahası, LSFC((La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}CoO_{3-δ}) gibi farklı alternatif Perovskite katot malzemeleri araştırılmış ve denenmiştir. Bulgular daha yüksek performans elde edildiğini ve alternatif katot malzemeleri olarak kullanılabileceğini ancak pahalı olduğunu göstermektedir [89]. Yakıt elektrotlarına benzer şekilde, katot elektrotunun elektronik ($\delta_{io,ca}$) ve iyonik ($\delta_{e,ca}$) iletkenliği aşağıda sunulduğu şekilde belirlenir;

$$\text{LSM/YSZ katot elektrotu için: } \delta_{io,ca} = \frac{4.3 \cdot 10^4}{T} \exp\left(\frac{-1200}{T}\right) \quad (2.26)$$

$$\delta_{e,ca} = 4.3 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{-1150}{T}\right) \quad (2.27)$$

$$\text{LSM/ScSZ katot elektrotu için: } \delta_{io,ca} = 6.25 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{-10300}{T}\right) \quad (2.28)$$

$$\delta_{e,ca} = 1.23 \cdot 10^4 \cdot \exp\left[-\frac{600}{T}\right] \quad (2.29)$$

$$\delta_{e,ca} = 1.23 \cdot 10^4 \cdot \exp\left[-\frac{500}{T}\right] \quad (2.30)$$

Hava elektrotunun etkili elektronik ($\delta_{e,ca}^{ef}$) ve iyonik ($\delta_{io,ca}^{ef}$) iletkenliği, aşağıdaki gibi anot elektrotuna benzeyen elektrotların gözenekliliği ve elektrotların kıvrımlılığının bir fonksiyonu olarak belirlenir;

$$\delta_{io,ca}^{ef} = \left[\frac{1-\varepsilon}{\tau}\right] \delta_{io,ca} \quad (2.31)$$

$$\delta_{e,ca}^{ef} = \left[\frac{1-\varepsilon}{\tau}\right] \delta_{e,ca} \quad (2.32)$$

2.3. Katı Oksit Yakıt Pillerinin Temel Terimleri ve Polarizasyonu

2.3.1. Isıtma gerilimi (U_H)

Isıtma gerilimi, elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında yakıtların daha yüksek veya daha düşük ısıtma değerlerinde belirlenebilen reaksiyon entalpinin potansiyeli olarak tanımlanır. Bir yakıtın ısınma değeri, yakıt birim kütlesi tamamen yandığında ya da elektrokimyasal reaksiyonlara karıştığında ne kadar enerji salındığının bir ölçüsüdür. Daha yüksek ısıtma değeri (HHV) ve daha düşük ısıtma değeri (LHV) olarak sınıflandırılabilir. Aralarındaki temel fark, yanma işlemi sırasında su buharı yoğunlaşmasının gizli ısıdır. HHV'de yanma veya elektrokimyasal reaksiyonu sırasında üretilen su buharı oda sıcaklığına soğutulurken LHV'de egzoz su buharının atmosfere kaçmasına izin verilir. Buna paralel olarak ısıtma gerilimi yakıtın ısıtma değerine doğrudan bağlıdır ve aşağıdaki gibi belirlenebilir:

$$U_H = \frac{-\Delta H}{nF} \quad (2.33)$$

Burada, ΔH , yakıtların HHV ya da LHV değeridir[J/mol], F, Faraday'in sabitidir (96485 C/mol) ve n, elektrokimyasal reaksiyon başına katılan elektronların sayısıdır.

Çizelge 2.6. ısıtma değerlerine göre hesaplanan hidrojen, amonyak, metanol, etanol ve metan için ısıtma gerilimlerinin değerini göstermektedir.

Çizelge 2.6. Farklı yakıtların ısıtma gerilimi

Yakıt	Isıtma değeri yakıt miktarı [KJ/mol]		Katılan elektron sayısı(n)	U(V)
Hidrojen	HHV	286,06	2	1,48
	LHV	241,54	2	1,25
Metan	HHV	888	8	1,14
	LHV	600 ton	8	1,04
Amonyak	HHV	382,6	3	1,32
	LHV	317,56	3	1,097
Metanol	HHV	726	6	1,25
	LHV	631,5	6	1,09
Etanol	HIV	1.367	12	1,18
	LHV	1.230,1	12	1,03

2.3.2. Gibbs serbest enerjisi

Gibbs serbest enerjisi, sabit basınçta kimyasal bir reaksiyon sırasında elektrik enerjisine dönüştürülebilecek ideal miktarda kimyasal enerjidir. Kimyasal reaksiyon sırasında elektrik enerjisine aktarılabilecek belirli bir enerji miktarı vardır, geriye kalan enerji ısı olarak görünür. Termodinamik denge reaksiyonları, elektrik işi için mevcut enerjiyi ifade etmek açısından çok önemlidir ve matematiksel olarak aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$G = H - T\Delta S \quad (2.34)$$

G, Gibbs serbest enerjisi (KJ/mol), T, çalışma sıcaklığı (K) ve ΔS ise değişim entropisidir (KJ/molK).

Bir reaksiyon sırasında meydana gelen serbest Gibbs enerji değişimi farklı şartlarda ölçülebilir. Ölçüm standart koşullarda (1atm, 25°C) gerçekleştirilirse Gibbs serbest enerjisi standart Gibbs serbest enerjisi haline gelir (G^0) ve denklem (2.34) aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir:

$$G^0 = H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.35)$$

Gibbs serbest enerjisinin (ΔG) değişimi, denklem (2.36)'de gösterildiği gibi termodinamik denge altında akım akışı olmadığında açık hücre gerilimi (V_{oc}) ve Nernst hücre voltajından (E_{Nernst}) da belirlenir.

$$\Delta G = -nFV_{OC} = -nFE_{Nernst} \quad (2.36)$$

2.3.3. Termodinamik voltaj (E_0)

Termodinamik voltaj aynı zamanda ideal voltaj, tersinir ya da standart potansiyel olarak adlandırılır. Sıfır iç dirençle elektrik enerjisine aktarılabilen standart koşullarda ölçülen maksimum enerjidir. Termodinamik voltaj doğrudan Gibbs'in enerji değişimine bağlıdır. İdeal voltaj, matematiksel olarak Gibbs enerjisinin ve reaksiyonda transfer edilen elektron sayısının bir fonksiyonu olarak denklem (2.37)'de ifade edilir:

$$E_0 = \frac{-\Delta G(T)}{nF} \quad (2.37)$$

Sıcaklık 300K ile 1500K arasında olduğunda JANAF çizgeleri (2.38) denkleminde göre kolayca hesaplanabilir.

$$E_0 = 1.274 - 2.79 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (2.38)$$

Çizelge 2.7 hidrojen, amonyak, metanol, etanol ve metan için ideal gerilimlerin standart koşullarda (25°C, 1 atm) hesaplanan değerini gösterir.

Çizelge 2.7. Standart koşullarda farklı yakıtlar için ideal gerilim değerleri

Yakıt	Yakıtın ısınma değeri (KJ/mol)		Yakıtın Gibbs Serbest Enerji değerindeki değişim (KJ/mol)	katılan elektronlar (n)	E ₀ (V)
Hidrojen	HHV	286,06	237,34	2	1,23
	LHV	241,54	192,32	2	0,997
metan	HIV	890	817,6	8	1,06
	LHV	802,75	730,35	8	1,04
Amonyak	HHV	382,6	338,2	3	1,168
	LHV	317,56	237,3	3	0,939
Metanol	HHV	726	584,69	6	1,01
	LHV	631,5	486,28	6	0,84
Etanol	HIV	1.367	1076,77	12	0,93
	LHV	1.230,1	903,09	12	0,78

2.3.4. Nernst gerilimleri

Bir yakıt pilinin elektrokimyasal performansı gömülü akım toplayıcının etkisini belirlemek için voltaja karşılık akım yoğunluk grafikleri ile incelenir. Denklem(2.37)'inde de görülebileceği gibi, ideal gerilim standart koşullarda belirlenir. Ancak, herhangi bir yakıt hücresi her zaman standart sıcaklığın üzerinde çalışır. Dolayısıyla bu farklılık, yüksek sıcaklıklarda çalışan yakıt pillerinde daha fazladır. Ayrıca, reaktan konsantrasyonu ve operasyon basıncı standart şartlardan sapabilir. Bu nedenle, bu sapmaları dikkate almak için (2.37) denkleminde ek bir terim dahil edilmiştir:

$$E_{\text{Nernst}(T,P)} = \frac{-\Delta G(T)}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(P_i)^{V_{\text{ürünler}}}}{(P_i)^{V_{\text{girdiler}}}} \right) \quad (2.39)$$

Burada, P_i ve V_i, sırasıyla bir kimyasal reaksiyona katılan girdilerin ya da ürünlerin kısmi basıncı ve mol sayısıdır.

Yakıt pillerinde, harici bir yüke bağlanmadıkça hücre dışında akım akışı yoktur. Bu nedenle, çalışma voltajı V_{OC} 'ye eşittir. V_{OC} 'nin tipik olarak genel elektrokimyasal reaksiyonu için denge Nernst potansiyeli olduğu varsayılmaktadır. Uygulamada, ölçülen V_{oc} kontrolsüz tersinmezlikler (yakıt ve akım kaçakları) nedeniyle Nernst voltajından biraz daha düşüktür. Örneğin, (2.10) denkleminde gösterilen elektrokimyasal reaksiyona göre reaksiyonlara sadece üretilen hidrojenin katıldığı varsayıldığında Nernst gerilimi aşağıdaki formüllerle verilir.

$$E_{Nernst} = \frac{-\Delta G}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}} \right) \quad (2.40)$$

Denklem (2.40), reaksiyon bölgelerindeki hidrojen, oksijen, su buharı kısmi basıncının ve pil sıcaklığının bir fonksiyonudur ve aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir:

$$E_{Nernst} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0} \right) \cdot \left[\frac{P_{O_2}}{P^0} \right]^{0.5}}{\left(\frac{P_{H_2O}}{P^0} \right)} \right] \quad (2.41)$$

Diğer taraftan, Nernst gerilimi, anot elektronik potansiyelinin sıfır olduğu varsayıldığında, hava elektrotundaki denge gerilimine eşittir ve [90]'e göre de hesaplanabilir.

$$E_{Nernst} = 1.253 - \frac{T}{4079} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P_{H_2} [P_{O_2}]^{0.5}}{P_{H_2O}} \right] \quad (2.42)$$

Yakıt pili harici bir yüke akım sağladığında, denge durumu değişir ve dahili yük transferi, iletim ve difüzyon süreci ile bağlantılı tersinmezlikler nedeniyle çalışma voltajı düşer. Bu nedenle, operasyon pili gerilimi (V_{cell}), (2.43) denkleminde gösterilen çeşitli kayıplar nedeniyle her zaman Nernst (açık devre) geriliminden daha düşüktür. Bu kayıplar bağımsız olarak aktivasyon (elektrokimyasal reaksiyonun direnci), konsantrasyon (kütle taşımalarının direnci) ve ohmik (temas, elektronik ve iyonik yük aktarımı direnci) olarak karakterize edilir. Pil voltajı çıkışını belirleyen baskın faktörlerdir ve voltaj kaybı ($V_{kayıp}$) olarak kabul edilirler. Buna göre, V_{cell} şu şekilde ifade edilebilir.

$$V_{cell} = E_{Nernst} - V_{loss} \quad (2.43)$$

$$V_{\text{loss}} = \eta_{\text{ohmic}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{con}} \quad (2.44)$$

Burada, η_{act} , η_{ohm} , ve η_{con} sırasıyla anot ve katot elektrotlarında aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon polarizasyonudur.

2.3.5. Aktivasyon polarizasyonu

Tüm kimyasal reaksiyonlar gibi, elektrokimyasal reaksiyon da türlerin reaksiyona girmesiyle çözülmesi gereken bir enerji bariyeri içerir. Bu enerji bariyerine, iyonik ve elektronik iletkenler arasındaki yük transferi nedeniyle aktivasyon veya şarj transferi kaybıyla sonuçlanan aktivasyon enerjisi denir [56]. Büyük ölçüde her elektrottaki elektrokimyasal reaksiyonların aktivasyon bariyerinden kaynaklanır. Aktivasyon kayıpları esas olarak elektrot kinetiğiyle ilgilidir ve elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların gevşekliği nedeniyle oluşur. Bunun nedeni elektrokimyasal reaksiyon direnci ve elektronik ve iyonik iletkenler arasındaki yüklerin aktarılmasıdır, bu da doğrusal değildir ve analitik olarak ifade etmesi zordur.

Yakıt pillerinde, aktivasyon kaybı ideal olarak mevcut elektromotive kuvvetten çıkarılır. Ancak genellikle ısı olarak verilir ve dağıtılır. Genellikle, aktivasyon polarizasyonları girdilerin malzeme özelliklerine, mikro yapısına, sıcaklığına, akım yoğunluğuna ve basıncına bağlıdır [91,27,16]. Katot elektrotu, aktivasyon kayıplarının ana nedenidir çünkü katottaki oksijen indirgeme hızı anottaki hidrojen oksidasyon reaksiyonunun hızından daha yavaştır. Aktivasyon aşırı potansiyeli, elektrot kinetiği tersinmezlikleri nedeniyle bir yakıt hücresinde meydana gelen güç kaybıdır. Küçük akımlar veya hızlı kütle transferi sırasında elektrot-elektrolit ara yüzlerinde görülen yavaş şarj transferi reaksiyonlarından kaynaklanan akım (I) ve yoğunluğu (i) ile korelasyon gösterir. Bulter-Volmer (B-V) denklemi, anot ve katot üçlü faz sınırındaki (TPB) akım tüketimini veya üretimini belirlemek için temel bir denklemdir ve genellikle bir hücrede meydana gelen aktivasyon polarizasyonunu tanımlamak için kullanılır. Aynı zamanda gerçek (kapalı devre) ve geri tersinir (açık devre) potansiyel arasındaki fark olarak da ifade edilir. Buna göre, katot ve anot için B-V denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$i = i_{0,j} \left[\exp \left(\frac{n\alpha F \eta_{\text{act},j}}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha)nFj}{RT} \right) \right], j = a, c \quad (2.45)$$

Burada, α elektrik potansiyelinin neden olduğu ileri-geri aktivasyon bariyerinin oranını temsil eden yük transfer katsayısıdır. Sayısal değeri sıfır ve bir arasındadır. Deneysel değeri neredeyse 0,5 olarak bulunur ve $i_{0,j}$, anot ($j=a$) ve katottaki ($j=c$) değişim akım yoğunluğudur. Ayrıca, B-V denklemi aşağıdaki gibi hiperbolik sinh fonksiyonu kullanılarak karakterize edilir[56];

$$i = 2i_{0,j} \sinh \left[\frac{nF\eta_{act}}{\alpha RT} \right] j = a, c \quad (2.46)$$

Benzer şekilde, etkinleştirme polarizasyonu yukarıdaki denklemden aşağıdaki gibi türetilebilir:

$$\eta_{act,j} = \frac{\alpha RT}{nF} \sinh^{-1} \left[\frac{i}{i_{0,j}} \right] j = a, c \quad (2.47)$$

Sıradan ve Knudsen gaz difüzyonları B-V denkleminde açıkça yer alırken, değiştirilmiş B-V denklemi Knudsen gaz difüzyonunu gözenekli elektrot aracılığıyla yok sayar. Konsantrasyon polarizasyonu altında gaz yayılımı hakkında detaylı bir tartışma sunulmuştur. Bu nedenle, denklem (2.46) basitleştirilebilir ve aktivasyon polarizasyon derecesine göre Tafel denklemi (2.48) ve lineer akım-voltaj ilişkisi denklemi (2.49) olarak değiştirilebilir. Tafel denklemi, ikinci terim ihmal edilerek daha yüksek aktivasyon potansiyelinde elde edilir. Bunun sebebi, birinci üstel terimin ikinci üstel terimden çok daha büyük olmasıdır. Tam tersi, Taylor serisi formülü kullanılarak üstel terimler genişletilerek daha düşük aktivasyon polarizasyonunda lineer akım-voltaj ilişkisi elde edilir. Buradaki, $\frac{n\alpha F\eta_{act,j}}{RT}$ değeri birin altında kabul edilir ve birinci dereceden fazla olan terim yok sayılarak aşağıdaki gibi olmasıdır;

$$\eta_{act,j} = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_{0,j} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i \quad (2.48)$$

$$\eta_{act,j} = \frac{RT}{nFi_{0,j}} i \quad (2.49)$$

Chan ve ark. [56] sonucuna göre, $\eta_{act} > 0.28$ ise Tafel denklemi, $\eta_{act} < 0.1$ ise lineer bağıntı kullanılabilir. Ancak lineer bağıntının ve Tafel denkleminin hatası B-V denkleminde

göre %5'in altındadır. Normalde, KOYP için (2.48 ve 2.49) denklemi genellikle sırasıyla katot ve anot kayıplarını hesaplamak için kullanılır. Değişim akımı yoğunluğu, bir elektrotun denge potansiyelinde ileri ve geri elektrokimyasal reaksiyonu hızıyla ilerlemeye hazır olmasıdır. Yapıya, anot katot malzemesine, yakıt türlerine, operasyon sıcaklığına ve reaksiyon bölgesinin uzunluğuna bağlı olan denge potansiyelindeki elektronların aktivitesini göstermektedir. Hızlı elektrokimyasal reaksiyon oranı nedeniyle, daha yüksek bir değişim akım yoğunluğunda cazip bir yakıt hücresi performansı tahmin edilebilir [56]. Farklı çalışmalar, anot ve katot taraflarındaki değişim akım yoğunluğunu belirlemek için deneysel çalışmalarından yola çıkarak farklı ampirik formüller formüle etmektedir. Bu doğrultuda, değişim akımı yoğunluğu, amonyak yakıtlı P-KOYP'de üzerindeki sayısal çalışması kullanılarak aşağıdaki gibi belirlenir [27] :

$$i_{0,a} = 31.4 p_{H_2,TPB}^{-0.3} * p_{H_2O,TPB}^{0.4} * \exp \left[-\frac{152000}{RT} \right] \quad (2.50)$$

$$i_{0,c} = 1.47 * 10^6 p_{O_2,DPB}^{0.2} * \exp \left[-\frac{85900}{RT} \right] \quad (2.51)$$

Ağırlıklı olarak, her iki elektrottaki değişim akım yoğunluğu, konsantrasyon ve sıcaklığın bir fonksiyonudur ancak değişim akım yoğunluğunu sadece aşağıdaki gibi bir sıcaklık fonksiyonu olarak değerlendirmek de mantıklıdır [91];

$$i_{0,an} = \gamma_{an} \exp \left[-\frac{E_{act,a}}{RT} \right] \quad (2.52)$$

$$i_{0,ca} = \gamma_{ca} \exp \left[-\frac{E_{act,c}}{RT} \right] \quad (2.53)$$

Aşağıda sunulan gibi elektrokimyasal aktif alanı dahil ederek, T-KOYP'in Almutairi [92] sayısal çalışmasında da değiştirilmiş bir denklem kullanılır;

$$i_{0,an} = 0.25 * \gamma_{an} A \exp \left[-\frac{E_{act,a}}{RT} \right] \quad (2.54)$$

$$i_{0,ca} = 0.25 * \gamma_{ca} A \exp \left[-\frac{E_{act,c}}{RT} \right] \quad (2.55)$$

Ayrıca, yukarıdaki formül TPB’de kısmi basıncın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde değiştirilmiştir;

$$i_{0,an} = \gamma_{an} * p_{H_2O,TPB} * p_{H_2,TPB} * A \exp \left[-\frac{E_{act,a}}{RT} \right] \quad (2.56)$$

$$i_{0,ca} = \gamma_{ca} p_{O_2,TPB}^{0.4} * A * \exp \left[-\frac{E_{act,c}}{RT} \right] \quad (2.57)$$

Bu inceleme için T-KOYP sayısal modellemesinde küçük değişiklik yapılmış yukarıdaki formül kullanılarak değişim akım yoğunluğu hesaplanmış ve aşağıdaki şekilde yeniden yazılmıştır.

$$i_{0,an} = \gamma_{an} * \pi D_{in} L_{an} * \exp \left[-\frac{E_{act,a}}{RT} \right] \quad (2.58)$$

$$i_{0,ca} = \gamma_{ca} * \pi D_{out} L_{ca} \exp \left[-\frac{E_{act,c}}{RT} \right] \quad (2.59)$$

Burada, γ_{an} , ve γ_{ca} sırasıyla anot ve katot elektrotunun üstel faktörü iken $E_{act,an}$ ile $E_{act,ca}$ sırasıyla anot ve katot elektrotlarının aktivasyon enerjisidir. Çizelge 2.8’de görülebileceği gibi, kullanılan yakıtlara, bileşen malzemesinin özelliklerine, geometrik şekillere ve boyutlara göre farklı değerler vardır. Çizelge 2.8, farklı çalışmaların sonuçlarına dayanan bir üstel faktör ve aktivasyon enerji değerleri göstermektedir.

Çizelge 2.8. Farklı çalışmanın sonuçlarına dayanan üstel faktör ve aktivasyon değerleri

Yakıt	Tasarım	γ_a [A/m^2]	γ_c [A/m^2]	$E_{act,a}$ [kJ/mol]	$E_{act,c}$ [kJ/mol]	Referans
Y ₂	Tübüler	3,68*10 ⁹	1,39*10 ¹⁰	120	120	[91]
NH ₃	Düzlemsel	1,87*10 ⁷	2,77*10 ⁵	81,6	45,3	[93]
Y ₂	Düzlemsel	$6.54 * 10^{11} \frac{RT}{nF}$	$2.35 * 10^{11} \frac{RT}{nF}$	140	137	[54]
NH ₃	Düzlemsel	3,608 *10 ⁵	1,004*10 ¹³	79,587	54,409	[94]
Y ₂	Tübüler	7*10 ⁹	7*10 ⁹	110	120	[92]

2.3.6. Ohmik polarizasyonu

Ohmik kayıp, hücre malzemelerinin ohmik direncinin neden olduğu akım ve akım yolunun doğrusal bir denklemdir. Her elektrottaki elektronik kayıpların ve elektrolitteki iyonik polarizasyonun toplam etkilerinden kaynaklanan bir voltaj düşüşüdür. Çeşitli hücre bileşenlerinin sınırındaki bir temas direnci kayıpları da voltaj kaybı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu yüzden, bir pilin ohmik direnci, elektrotların ve elektrolitlerin doğasına büyük ölçüde bağlıdır [39,54]. Bu tür polarizasyon, son derece iletken malzemeler, ince elektrolitler, artan hücre sıcaklıkları ve daha iyi performanslı ara bağlantılar kullanılarak azaltılabilir. Elektrolit ve elektrotlar Ohm yasasına uyar, dolayısıyla ohmik kayıplar denklem (2.60) ile matematiksel olarak ifade edilebilir:

$$\eta_{ohm} = I \sum R_i = i\rho L \quad (2.60)$$

Toplam hücre direnci (R_i), sıcaklığın güçlü bir fonksiyonu olan spesifik kesit aktif alanın (A), karakteristik/akış uzunluğunun (L) ve malzeme direncinin (ρ) bir fonksiyonu olarak belirlenir.

$$R_i = R_{electronic} + R_{ionic} + R_{contact} = \frac{\rho L}{A} \quad (2.60a)$$

Burada, bileşen teması ohmik direnci nedeniyle oluşan polarizasyon (η_{ASR}) aşağıdaki gibi spesifik alan temas direncinin (R_{ASR}) ve lokal akım yoğunluğunun (i) bir fonksiyonu olarak değerlendirilir;

$$\eta_{ASR} = iR_{ASR} \quad (2.60b)$$

Ayrıca, ohmik kayıp, P-KOYP performansında elektrolit etkisi üzerinde gerçekleştirilen Ni [95] bulgusu kullanılarak PEN kalınlığının ve iletkenliğinin bir işlevi olarak hesaplanabilir. Matematiksel ifade, elektrolit iyonik direncinin baskın aşırı potansiyel olduğu varsayıldığında aşağıda gösterildiği gibi sunulur.

$$\eta_{ohm} = i \left[\frac{\delta_{ely}}{\delta_{io_{ely}}} + \frac{\delta_{an}}{\delta_{e_{an}}} + \frac{\delta_{ca}}{\delta_{e_{ca}}} \right] = i \frac{\delta_{ely}}{\delta_{io_{ely}}} \quad (2.61)$$

Burada, δ_{io_ely} , [S/m or $\Omega^{-1}m^{-1}$] sırasıyla elektrolit, anot ve katot elektrotlarının iyonik ve elektronik iletkenliğidir ve PEN kalınlıkları da sırasıyla δ_{ely} , δ_{an} , and δ_{ca} , [S/m or $\Omega^{-1}m^{-1}$], kullanılarak temsil edilir.

2.3.7. Konsantrasyon polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonu, gaz türlerinin elektrotlardaki direncinin yayılması nedeniyle ortaya çıkan voltaj kaybıdır. Konsantrasyon polarizasyonu, yığın gaz basıncının reaksiyon bölgelerindeki gazın kısmi basıncından daha düşük olduğunda önemlidir. Normalde, KOYP'e giren gazlar elektrotların üzerinden laminer bir şekilde akar. Yakıt tükendiğinde, buna bağlı olarak anot ve katotta hidrojen ve oksijenin kısmi basıncı düşer. Tükenme hızı, hücreden çekilen ortalama akım yoğunluğuna bağlıdır. Kısmi basınçlar düştükçe akım yoğunluğu artar, dolayısıyla elektrotlara taşınan reaktanların sayısı yetersiz kalır. Aktivasyon aşırı potansiyeline benzer şekilde, konsantrasyon polarizasyonunun ana kaynağı yine katottur. Bunun nedeni, oksijen difüzyonunun, daha büyük oksijen molekülü boyutu nedeniyle hidrojeninkinden anlamlı şekilde daha düşük olmasıdır. Dolayısıyla, toplam konsantrasyon polarizasyonu, kütle transfer direncinden kaynaklanan yakıt ve hava elektrot kayıplarının toplamıdır. Jiayu ve diğerlerine göre, [39] matematiksel olarak şu şekilde hesaplanabilir;

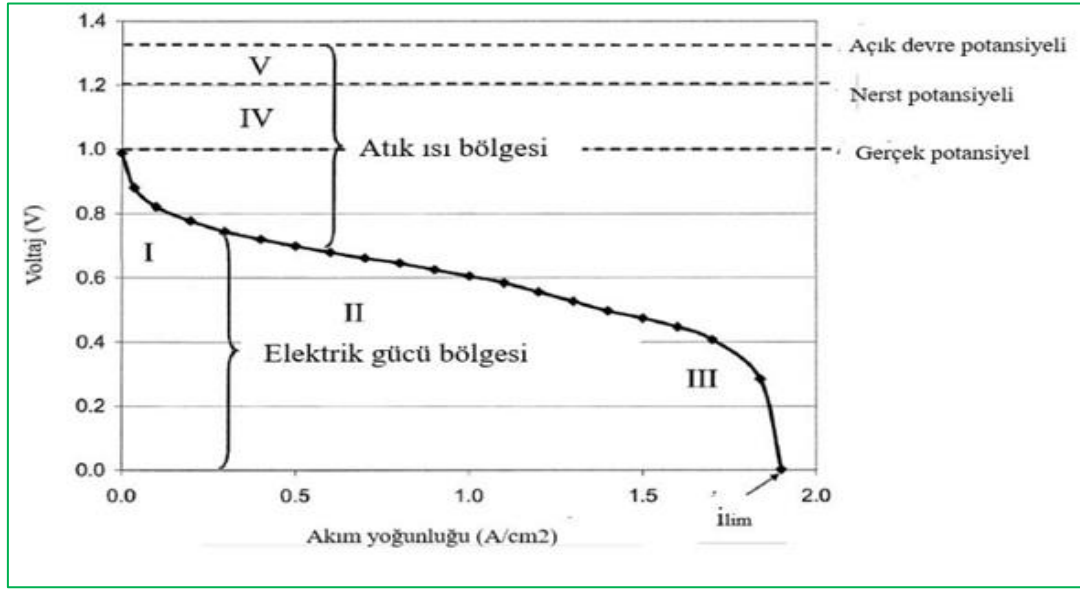
$$\eta_{con_a} = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[p_{H_2O}^{TPB}]^*[p_{H_2}]}{[p_{H_2}^{TPB}]^*[p_{H_2O}]} \right] \quad (2.62)$$

$$\eta_{con_c} = \frac{RT}{nF} \left[\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{TPB}} \right]^{0.5} \quad (2.63)$$

Burada, p_{H_2} , ve p_{H_2O} anot-yakıt kanalı ara yüzündeki hidrojen ve su buharının kısmi basıncıdır ve üçlü faz sınırında (TPB) ise $p_{H_2}^{TPB}$, $p_{H_2O}^{TPB}$ kısmi basıncıdır. Benzer şekilde, p_{O_2} ve $p_{O_2}^{TPB}$ sırasıyla katot-hava kanalı ara yüzündeki ve katot-elektrolit ara yüzünün TPB oksijenin kısmi basıncıdır.

Genellikle, kütle taşıma tepkimesinin katılan türlerin sıcaklık, basınç ve konsantrasyonun bir fonksiyonudur. Elektrotların mikro yapısı ve tasarımı da yük karışımlarını gözenekli anot ve KOYP'lerdeki katot yoluyla dağıtmak için çok önemlidir. Şekil. 2.4, pil voltajının akım

yoğunluğuna karşı çizildiği bir yakıt pilinin polarizasyon eğrisini göstermektedir. Daha yüksek akım yoğunlukları daha yüksek kayıplara neden olur. Ohmik kayıplar, merkezi akım aralığına hakimken, aktivasyon ve konsantrasyon kaybı sırasıyla düşük ve yüksek akım yoğunluklarında baskındır. Buna göre, Ohmik kayıp, akımın merkezi aralığını oluştururken, düşük akım yoğunluklarında aktivasyon ve yüksek akım yoğunluklarında konsantrasyon kayıp baskındır. Bu yüzden, daha yüksek akım yoğunlukları daha yüksek kayıplara neden olur.



Şekil 2.4. Bir yakıt hücresinin polarizasyon eğrisinin şematik diyagramı

2.4. Gözenekli Ortamlardaki Gazların Dağılımı

Prensip olarak, gözenekli ortamlarda gaz difüzyonu, normal ve Knudsen difüzyonu kullanılarak açıklanabilir. Normal difüzyon gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu malzeme gözenek çapından küçükken Knudsen difüzyonu gaz molekülünün ortalama serbest yolu malzeme gözeneklerine göre daha geniş olduğunda meydana gelir. Knudsen difüzyonunda, moleküller kendi aralarından çok sık duvar gözenekleriyle çarpışmaktadırlar. Çarpışma sırasında moleküller duvar yüzeyi tarafından anında emilir, ardından difüzyon yoluyla serbest bırakılır, dolayısıyla molekülün geçişi gecikir. Knudsen difüzyon katsayısını tahmin etmek için, gazın ortalama serbest yolu ve gözenek çapıyla birleştirilmiş bir kinetik gaz teorisi kullanılır (D_K).

$$D_K = \frac{v \cdot r_p}{6} \quad (2.64)$$

Yuvarlak ve düz gözenekli i türünün difüzyon katsayısı aşağıdaki şekilde belirlenir.

$$D_{K_i} = 97 * r_p \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (2.64a)$$

Ortalama gözenek yarıçapı (r_p), gözenekli katı yüzey alanından (s_p), gözeneklilikten (ε) ve yığın yoğunluğundan (ρ_b) aşağıdaki gibi tahmin edilebilir;

$$r_p = \frac{2\varepsilon}{s_p * \rho_b} \quad (2.64b)$$

Ayrıca, i türü için etkin Knudsen difüzyon katsayısı ($D_{ki_{eff}}$), molekülün gözenekliliğinin ve molekülün kıvrımlı yolunun bir fonksiyonu olarak belirlenir.

$$D_{ki_{eff}} = D_k \left[\frac{\varepsilon}{\tau} \right] = \left[97 * r_p \sqrt{\frac{T}{M_i}} \right] \left[\frac{\varepsilon}{\tau} \right] \quad (2.65)$$

Gazların ikili Knudsen difüzyonu (D_{ki}) da aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanır:

$$D_{ki} = r_p * \frac{2}{3} * 10^{-4} * \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{ij}}} = 48.5 * 10^{-4} * d_p \sqrt{\frac{T}{M_{ij}}} \quad (2.65a)$$

Benzer şekilde, etkin olağan difüzyon katsayısı (D_{ij}) (2.66) denkleminde tahmin edilebilir:

$$D_{ij} = \frac{k_d T^{1.75}}{P [M_{ij}]^{\frac{1}{2}} \left[v_i^{\frac{1}{3}} + v_j^{\frac{1}{3}} \right]^2} = \frac{k T^{1.75}}{P \left[\frac{2M_i M_j}{M_i + M_j} \right]^{\frac{1}{2}} \left[v_i^{\frac{1}{3}} + v_j^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (2.66)$$

Hem sıradan hem de Knudsen difüzyonunun birleşik etkisi ($D_{i_{eff}}$) düşünüldüğünde, etkin difüzyon katsayısı şöyle yazılabilir:

$$\frac{1}{D_{i_{eff}}} = \frac{1}{D_{i_{eff}}} + \frac{1}{D_{ki_{eff}}} = \left(\frac{\tau}{\varepsilon}\right) \left[\frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{ki}}\right] \quad (2.66a)$$

Burada, $M_{ij} = \frac{2}{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}}$, M, kg/kmol cinsinden molekül ağırlığıdır, v Çizelge 2.9'da sunulan özel Fuller'ın difüzyon hacmidir, k_d referans difüzyon sabitidir (m^2/s), T, K olarak mutlak sıcaklıktır ve P, Pa'daki basınçtır.

Çizelge 2.9. Fuller'ın gözenek mediasındaki gazların difüzyon hacmi

Gazlar	Molekül Kütlesi(M)	Boyutsuz Fuller difüzyon hacmi (v)
H ₂	2,04	6,03
N ₂	28	17,3
O ₂	32	16,7
NH ₃	17,03	14,9
H ₂ O	18,04	16,3

Gözenekli elektrotun geçirgenliği Kozeny-Carman ilişkisi kullanılarak şu şekilde hesaplanır;

$$B_{\theta} = \frac{4\varepsilon^3 r_p^2}{72\tau[1-\varepsilon]^2} \quad (2.67)$$

Bu sayısal çalışmada, gazların moleküler dağılımı, Fuller'ın denklemi olarak (2.66) ifade edilen korelasyon kullanılarak hesaplanmıştır.

2.5. Nikel Bazlı Anot Elektrotu Kullanılarak Amonyakın Ayrışması

Amonyak, uygun bir katalizör, dahili veya harici ayrıştırıcı kullanılarak ayrışma reaksiyon denkleminde (2.7) görülebileceği gibi endotermik olarak serbest hidrojen ve nitrojene parçalanır. Bununla birlikte, harici ayrıştırıcı, sürdürülebilir bir amonyak bozunuma hızı sağlamak için ekstra maliyet ekleyen bir ısı kaynağına ihtiyaç duyar. Nikel, gözenekli bir anot elektrotunun yüzeyinde amonyağı tamamen hidrojen ve nitrojene ayırtmak için etkili bir katalizördür. Hidrojen, yakıt elektrotundaki elektrokimyasal reaksiyonun tek katılımcısıdır. Ancak azot, orta ve yüksek sıcaklıklarda anot egzoz gazı olarak verilir. Ayrıca, Nikel'in katalitik aktivitesi nitrojen gazı konsantrasyonundan etkilenmez, ancak hidrojen gazından güçlü bir şekilde etkilenir. Amonyakın Nikel katalizörü kullanılarak

ayrışması da esas olarak gaz türlerinin (hidrojen, amonyak) konsantrasyonuna ve nikel gözenekli ara yüzey alanına güçlü bir şekilde bağlıdır [4].

Günümüzde, amonyak bozunuma hızını belirlemek için farklı modeller geliştirilmiş ve test edilmiştir. Bunlar arasında, daha yüksek sıcaklık için Tamaru modeli ve orta sıcaklık için Temkin-Pyzhev modeli, amonyak ayrışma hızının en temel prensipleridir. Daha yüksek sıcaklıklarda (800-1000°C) çalışan doğrudan amonyak yakıtlı KOYP için Tamaru modeli uygulanırken, Temkin-Pyzhev amonyak ayrışma modeli esas olarak 400 ila 700°C arasındaki orta sıcaklıklar için kullanılır. İki model arasındaki temel farklılık, birinci modelin amonyağın ayrışmasının birinci dereceden olduğunun varsaymasıdır. Sonuç olarak, hidrojenin amonyak bozunuma hızı üzerindeki inhibisyon etkisi dikkate alınmamıştır. Ancak ikinci model hem amonyak hem de hidrojen kısmi basınçlarının etkilerini dikkate almak için kimyasal oran denklemini kullanır [90]. Tamaru modeli, amonyağın daha yüksek çalışma sıcaklıklarında Nikel katalizörü kullanılarak anottun gözenekli yüzeyinde termal olarak tamamen ayrıştığını ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle, Tamaru modeline dayalı olarak amonyak bozunuma oranı(r_{NH_3}), Ni [22] 'e göre belirlenir;

$$r_{NH_3} = 4.0 \times 10^{15} \exp \left[\frac{-19200.0}{RT} \right] P_{NH_3} \quad (2.68)$$

Burada, P_{NH_3} amonyağın kısmi basıncıdır.

Ni [22], amonyak oluşumunun entalpi değişimini ($\Delta H_{f,NH_3}$) veya onu 600-1200K sıcaklık aralığında parçalamak için termal enerji talebini belirlemek için ampirik bir formül geliştirmiştir.

$$\Delta H_{f,NH_3} = 40265.095 + 24.33214T + 0.00946T^2 \quad (2.68a)$$

Ayrıca, amonyak ayrışma hızının Temkin-Pyzhev modeli, sırasıyla ara sıcaklıkta çalışan KOYP'in yakıt ve hava elektrotuna saf amonyak ve hava beslendiğinde kullanılabilir.

$$\gamma_{NH_3} = (6 * 10^7) \exp \left(-\frac{95600}{RT} \right) \left(\frac{p_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{0.209} \quad (2.69)$$

Amonyakın ayrışması endotermik bir reaksiyon olduğundan sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Yukarıdaki denklemden de anlaşılabileceği gibi, amonyak bozunma hızı, çalışma sıcaklığı ve amonyakın kısmi basıncı ile doğru orantılıdır, ancak hidrojenin kısmi basıncı ile ters orantılıdır. Temel olarak, Nikel içeren bir yakıt elektrotunda amonyakın termal ayrışması genellikle birbirini takip eden üç adımda gerçekleştirilir. Bunlar,

Adım 1: Amonyak katalizör yüzeyi tarafından adsorbe edilir,

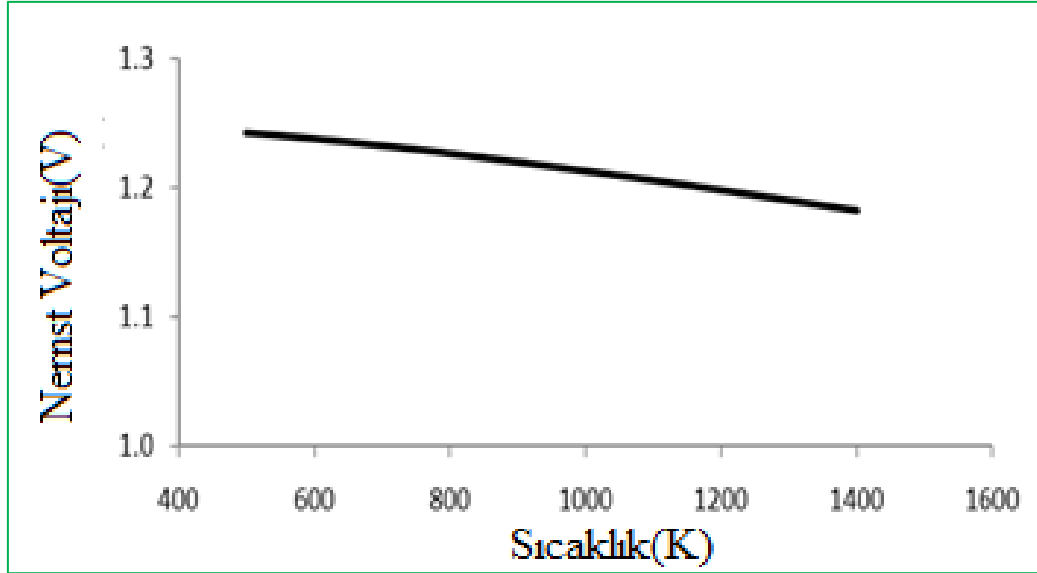
Adım 2: Adsorplanmış amonyak içindeki nitrojen-hidrojen (N-H) bağı bölünür,

Adım 3: Katalizör yüzeyinden hidrojen ve nitrojen moleküllerinin desorpsiyonu ve hidrojen, elektrokimyasal reaksiyonlara katılmak için anot-elektrolit ara yüzeyine hareket edilir.

2.6. Yakıt Pili Verimlilik Analizleri

Termodinamik prensipler ve yasalar, bir yakıt pilinin performansını incelemek için çok önemlidir. Amonyakın doğrudan elektrokimyasal oksidasyonu AFC kullanılarak mümkündür [9,20,21] ancak pilin performansı kötüdür. Bu, CO₂'nin hidroksit elektrolit ile reaksiyona girmesi ve hücre performansına zarar veren ve düşüren karbonat oluşturabilmesi gerçeğidir. Bununla birlikte, KOYP'lerde amonyakı doğrudan kullanmak için amonyak TPB'ye ulaşmadan önce anot yüzeyinde serbest hidrojen ve nitrojene ayrıştırılması zorunludur. Bu nedenle, anodik oksidasyon reaksiyonundaki tek katılımcının hidrojen olduğu varsayılır.

Temel olarak KOYP'nin verimliliği termodinamik, voltaj ve akım verimliliği olarak karakterize edilebilir. Bunlar arasında termodinamik verim, hücrenin Nernst voltajına bağlı olan baskın olanıdır. Nernst voltajı ve çalışma sıcaklığı, Şekil 2.5'te açıkça gösterildiği gibi doğrusal olmayan bir ilişkiye sahiptir. Yine de bir yakıt hücresinin genel termodinamik verimliliği, azaltılmış omik kayıp ve eş zamanlı olarak artan elektrolit iyonik iletkenliği nedeniyle daha yüksek çalışma sıcaklıklarında daha fazladır. Ayrıca, voltaj verimliliği, Şekil 2.4'deki polarizasyon eğrisinde erişilebilen aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıplarının bir fonksiyonudur. Buna karşılık, akım verimliliği, reaktanların, daha düşük akım çıkışı ile sonuçlanan istenmeyen ürünlere dönüştürüldüğünde meydana gelmiştir. Bu nedenle, bir yakıt hücresinin toplam verimliliği, tüm bireysel verimliliğin toplamıdır.



Şekil 2.5.Nernst potansiyeli ile pil sıcaklığı arasındaki ilişki

Amonyak besleme yakıt hücrelerinin termodinamik verimliliği (η_{therm}), elektriksel iş çıkışının (W_{ele}) ve amonyağın, LHV_{NH_3} ve kütle akım miktarının ($\dot{m}_{NH_3}$) bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\eta_{therm} = \frac{W_{ele}}{\dot{m}_{NH_3} LHV_{NH_3}} \quad (2.70)$$

Katı oksit yakıt pilleri, yakıtların kimyasal enerjisinden elektrik enerjisi çıkarma gücüne sahip elektrokimyasal cihazlardır. Aynı şekilde verim ve yakıt kullanımı açısından da öncelikli olarak performansları değerlendirilmektedir. Böylece, diğer yakıtlara benzer şekilde, amonyak besleme yakıt pilinin verimliliği, üretilen (ΔP) elektrik gücünün ve yakıtların (η_{th}) termal verimliliğinin bir oranı olarak belirlenir. Bir yakıt pilinin termal verimliliği şu şekilde hesaplanır;

$$\eta_{th} = \frac{\Delta P}{\Delta H_{fuel}} * 100\% \quad (2.71)$$

Burada, ΔH_{fuel} yakıtların entalpi oluşumu veya termal enerji talebidir ancak bu değer amonyak için, denklem (2.68a)'ya göre hesaplanmıştır.

Denklem (2.72), elektrokimyasal pilin veriminin, çalışma pili voltajının (V_{cell}) ve Nernst voltajının (E_{Nernst}) bir fonksiyonu olarak da tanımlanabileceğini gösterir. Nernst voltajı, Denklem (2.23)'e göre sunulan katot ve anot arasındaki standart potansiyel da farkıdır.

$$\eta_{cell} = \frac{V_{cell}}{E_{Nernst}} * 100\% \quad (2.72)$$

Yakıt pilin verimliliği de yakıt kullanım miktarından etkilenir. Teorik yakıt kullanımı maksimum verimlilikle %100'e kadar çıkarılabilse de pratik çalışmada yaklaşık %85 ila %90 arasında değişir. Bu nedenlerle Larminie ve Dicks[13] bir elektrokimyasal pilin yakıt kullanımı (U_f) açısından verimliliğini aşağıda verilen şekilde tanımlamıştır:

$$\eta_{cell} = U_f * \left[\frac{V_{cell}}{E^0} \right] * 100\% \quad (2.73)$$

Burada, termonötral potansiyel (E^0), yakıtın mevcut tüm enerjisinin, herhangi bir tersinmezlik olmaksızın elektrik enerjisine dönüştürülmesiyle elde edilecek maksimum pil voltajıdır. Termonötral potansiyel değeri farklı yakıtlar için farklıdır. Örneğin hidrojen yakıtı için değer 1,48, amonyak yakıtı için değer 1,32'dir. Matematiksel olarak aşağıdaki şekilde belirlenir;

$$E^0 = \frac{\Delta H_{HHV}}{nF} \quad (2.74)$$

2.6.1. Yakıt- Oksidan kullanımı

Yakıt-Oksidan Kullanımı, tüketilen reaktan miktarının sağlanan reaktant miktarına oranı olarak ifade edilebilir. Amonyakın yakıt olarak kullanımı (U_f), denklem (2.7)'de sunulan amonyak ayrışma reaksiyonuna göre amonyakın tamamen serbest hidrojen ve nitrojene dönüştürüldüğü varsayılarak belirlenir. Dolayısıyla, diğer yakıtlara benzer şekilde, yakıt pilinde amonyak kullanımı, elektrokimyasal reaksiyona katkıda bulunan hidrojen miktarının hücreye giren toplam amonyak miktarına oranı olarak tanımlanır. Bu nedenle, diğer yakıtlara benzer şekilde, yakıt hücresinde amonyak kullanımı, elektrokimyasal reaksiyona katkıda bulunan hidrojen miktarının, hücreye verilen toplam amonyak miktarına oranı olarak tanımlanır. Yine de polarizasyonu en aza indirmek için stokiyometrik amonyaktan daha fazlası sağlanır. Böylece, elektrokimyasal reaksiyonun bir

yan ürünü olarak hidrojen ve oksijen tüketimi ve su üretimi oranı kullanılarak, yakıt kullanımı (U_f) aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$U_f = \frac{r_{H_2}}{NH_{3,in}} = \frac{i \cdot A}{nF \cdot NH_{3,in}} = \frac{I}{nF \cdot NH_{3,in}} \quad (2.75)$$

Eşdeğer bir tanım, oksidan kullanımı için şu şekilde verilebilir:

$$\text{Saf oksijen için, } U_{ox} = \frac{r_{O_2}}{O_{2,in}} = \frac{i \cdot A}{nF \cdot O_{2,in}} = \frac{I}{nF \cdot O_{2,in}} \quad (2.76)$$

$$\text{Hava kullanımı için, } U_{ox} = \frac{r_{O_2}}{0.21O_{2,in}} = \frac{i \cdot A}{nF \cdot 0.21O_{2,in}} = \frac{I}{nF \cdot 0.21O_{2,in}} \quad (2.77)$$

2.7. Yakıt Pilleri için Yeşil Yakıt Seçimi olarak Amonyak

Katı oksit yakıt pilleri, gelecekteki sabit ve hareketli güç sistemleri için birincil güç sistemleri olarak iyi düşünülmüştür. Nispeten yüksek sıcaklıkta çalışabilmeleri çok çeşitli yakıtların kullanımına imkân tanır. Hidrojen, doğal gaz, biyogaz, metanol, etanol ve hidrokarbonlar gibi farklı yakıtların hepsi yakıt hücreleri için potansiyel enerji kaynağı olarak araştırılmıştır [17,19,30,50,52,76,100]. Bunların arasında hidrojen, çevresel görünüm ve enerji yoğunluğu açısından mükemmel bir yakıt seçimidir, ancak üretim, depolama ve dağıtım arasındaki bağlantı sorunları günümüzde operasyon için kritik sorulardır [19,23].

Amonyak, küresel olarak sülfürik asitten sonra en gerekli ve yaygın olarak üretilen endüstriyel kimyasallardır. Sonuç olarak, yıllık amonyak üretiminin 2018'de yaklaşık 230 milyon metrik tondan 2023'e kadar kabaca 280 milyon metrik tona yükselmesi beklenmektedir [10]. Buna paralel olarak kimya endüstrisinde üretilen hidrojenin %50'den fazlası amonyak üretimi için kullanılmaktadır [2,11]. Ayrıca, amonyağın taşıma ve dağıtım altyapısı da iyi yapılandırılmıştır. Aksine, hidrojen hala, özellikle hidrojen teknolojileri için en önemli zorluklardan biri olan boru dağıtım veya ağ sistemlerinde mevcut değildir. Ancak Hidrojen, elektro-oksidasyon ya da termal katalitik parçalama işlemi vasıtasıyla amonyaktan üretilmektedir. Ayrıca, yakıt hücrelerinde ayrılmış bir reaktör olmadan doğrudan oksitlenebilir. Bu nedenle, amonyak ekonomisi benzer geri ödemeleri gerçekleştirebilir ve hidrojen ekonomisinde karşılaştığımız zorlukları çözebilir.

Hidrojen enerjisinin birim başına kütlesi herhangi bir tipik yakıttan yüksek olsa bile, çizelge 2.10'da verilen düşük yoğunluk nedeniyle gazın hacimsel enerji yoğunluğu hidrokarbon ve amonyağa kıyasla son derece düşüktür [1,2,5]. Bununla birlikte, basınçlı amonyak enerji yoğunluğu, sıkıştırılmış doğal gaz (CNG) ve hidrojen gazından hemen hemen daha yüksekken, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ve benzinden daha düşüktür. Amonyağın hacimsel enerji maliyeti, hidrojen enerjisi maliyetinin biraz üzerindedir. Yine de, amonyak hacim başına hidrojenden daha fazla depolanmış enerjiye sahiptir. Dolayısıyla, birim enerji maliyetine göre, amonyak çizelge 2.10'da gösterildiği gibi en uygun maliyetli veya ekonomik enerji kaynağıdır [1,2,5]. Bu değerler, bu enerjilerin kıymetli sistemlere dönüştürülmesi için hesaba katılmayan yakıtın HHV değerine göre. Ayrıca, amonyak ömrü döngüsü üretim maliyetinin metanol için 3,8 ABD\$/kWh ve hidrojen için 25,4 ABD\$/kWh'ye kıyasla 1,2 ABD\$/kWh olması beklenmektedir [1]. Bu yüzden, amonyak, elektrokimyasal teknolojiler için son derece mümkün ve uygun fiyatlı bir yakıt olarak bulunur.

Çizelge 2. 10. Çeşitli yakıtların enerji depolama kapasitesi [1,6]

Yakıt Depolama Sistemi	P (bar)	Enerji Yoğunluğu (GJ/m ³)	Hacim Başına maliyet (\$/m ³)	Enerji maliyet (\$/GJ)
Amonyak gazı / basınçlı tank	10	13,6	181	13,3
Hidrojen / metal hibrit	14	3,6	125	35,2
Benzin (C ₈ H ₁₈) / sıvı tank	3	34,4	1000	29,1
LPG (C ₃ H ₈) / basınçlı tank	14	19,0	542	28,5
CNG (CH ₄) / entegre depolama	250	10,4	400	38,3
Metanol (CH ₃ OH) / sıvı	3	3	11,4	693

Ayrıca, amonyak farklı uygulamalarda kullanılabilen ana hidrojen kaynağıdır. Serbest azot ve hidrojen, elektroliz, elektro-oksidasyon, termal veya katalitik ayrılması yoluyla uğrayabilir. Kullanılan kataliz türlerine göre, amonyak bozunumu için gereken aktivasyon enerjisi 17 ila 22 kcal/mol arasında değişir [96]. Termal ayrılma, amonyaktan hidrojen elde etmenin en sık kullanılan yöntemlerinden birisidir. Bunun nedeni, amonyağın yüksek sıcaklıklarda istikrarlı olmaması, dolayısıyla 200°C'de elementse yapılara ayrışmaya başlamasıdır. Denklem (2.7)'de gösterildiği gibi, amonyağın parçalanmasının endotermik bir reaksiyon olması nedeniyle iki mol amonyağı nitrojen ve hidrojene parçalamak için 92,4kJ enerji gereklidir [5]. Bunun sonucunda, basıncın etkisi zıtken reaksiyon sıcaklığı arttıkça amonyak bozunuma hızı artmaktadır. Termodinamik olarak amonyağın %98-99'u 425 °C'ye yakın bir sıcaklıkta hidrojene dönüştürülebilir. Bununla birlikte, pratik olarak amonyağın dönüşüm oranı sıcaklığa ve katalizöre bağlıdır. Lipman ve Shah [13], doğal gaz

reformunun 1000m³/Saat'ten daha büyük bir ölçeğe hidrojen üretiminin en uygun maliyet-rekabetçi yaklaşımı olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Yine de, amonyak kırma yöntemini kullanan hidrojen üretimleri, diğer hidrojen üretim tekniklerine göre, özellikle 10m³/Saat'in altındaki küçük ölçekli doğal gaz reformasyonundan kayda değer ekonomik faydalara sahiptir. Çizelge 2.11, uygun şekilde su, doğal gaz, metanol ve amonyaktan hidrojen ekstraksiyonunu elektroliz, doğal gaz reformu, metanol reformu ve amonyak ayırma yöntemiyle göstermektedir.

Çizelge 2.10. Hidrojen ekstraksiyonunun farklı sistemlerle ekonomik karşılaştırılması

Hidrojen jenerasyonunun boyutu [m ³ /saat]	Hidrojen nesil fiyatı, Amerikan doları / (m ³ /saat)			
	Su	Doğalgaz	Metanol	Amonyak
10	0,943	0,390	0,380	0,343
100	0,814	0,261	0,285	0,279
1000	0,739	0,186	0,226	0,241

2.7.1. Amonyakla güçlendirilmiş polimer elektrolit membran yakıt pilleri

Hidrojen enerjisine geçişin temel amacı, CO₂ gibi sera gazı emisyonlarını azaltarak küresel iklim değişikliğiyle mücadele etmektir. Farklı araştırmalara göre, küresel CO₂ emisyonlarının %23'ünden fazlası fosil yakıtlarla çalışan araçlardan yanma nedeniyle salınmaktadır [11]. Tam aksine, elektrikli araçları çalıştırmak için hidrojen yakıt kullanan yakıt hücreleri karbon içermez ve son tüketicide kirletici emisyonu yoktur. Bu, hidrojen yakıtının son egzozunun sadece su olmasından kaynaklanabilir. Bununla birlikte, yerleşik hidrojen depolama ve dağıtım altyapısı önemli bir sorun olmaya devam etmektedir. Yukarıdaki dezavantajlara ek olarak, hidrojen yakıtı ve hava ile çalışan PEMFC'nin ticarileştirilmesi için kritik zorluklar maliyet ve dayanıklılıktır. Ayrıca, hücrede kalıcı hasar oluşturan hücre ters çevrilmesi nedeniyle yük değişimi, reaktan açlığı ve düşük katalizör performansı gibi sorunlar meydana gelir. Bu nedenle, yakıt pilinin kullanım süresi kısalmaktadır [97]. Öte yandan, hidrojen de amonyak, metanol, etanol, metan vb. içinde dolambaçlı bir şekilde biriktirebilir. Bunlar arasında amonyak, taşıma sektörü için alternatif çözüm olan hidrojen gibi karbonsuz bir enerji taşıyıcısıdır [12].

1982'de L. Green Jar, düşük karbon ekonomisi için mükemmel bir enerji taşıyıcısı olarak amonyağın kullanılmasını tavsiye edenlerin başında geliyordu [11]. Diğer hidrojen kaynaklarıyla karşılaştırıldığında, amonyağın ikincil bir enerji vektörü olarak

kullanılmasının sayısız faydası vardır. Bunlar düşük fiyat, iyi kurulmuş ulaşım altyapıları, kolay depolama, yanıcı olmaması ve karbon emisyonuz olmasıdır. Günümüzde, buhar reformu, doğal gazdan hidrojen üretimi için en sık kullanılan yöntemdir. Ancak açığa çıkan CO₂ yakalanıp depolanmadıkça çevre kirliliğinden arındırılmış değildir. Bununla birlikte, Pt/C elektrotlu PEMFC'ler yakıtı duyarlıdır ve hidrojen ile kirlenmiş olarak bulunan önemsiz miktardaki karbon monoksitten (CO) olumsuz etkilenir. Bunun nedeni, saf formda doğal olarak bulunmadığı için hazır hidrojen elde etmenin imkânsız olmasıdır.

Halseid ve diğerleri,[17] hidrojenle karşılaştırıldığında, PEMFC performansında amonyağın bir yakıt olarak etkisini incelemişlerdir. Deneysel bulguları, hücrenin elektrolit membranının bozulmasından dolayı daha yüksek omik direnç olduğunu doğrulamıştır. Ayrıca hem yakıtın oksidasyonu hem de oksijen reaksiyonunun azalması da amonyak tarafından gözle görülür biçimde daraltılmıştır. Bu doğrultuda, PEMFC'lerde hidrojen beslemesi olarak amonyağın kullanılması önerilmiştir. Bununla birlikte, amonyak iç ayrışma için düşük sıcaklıklarda termodinamik olarak olumsuzdur ve Nafion membranının asidik yapısı nedeniyle PEMFC'lerle uyumsuzdur. Buna göre, amonyak, PEMFC'ler için saf hidrojen sağlamak için harici olarak bileşen elementlerine daha yüksek sıcaklıklarda ayrıştırılmalıdır. Bunun nedeni, karakteristik olarak PEMFC'lerde kullanılan Nafion membranlarının eser miktardaki amonyaktan güçlü şekilde etkilenmesidir. Amonyak anoda yakıt olarak verildiğinden, anot kaplama katalizörünü katot kaplama katalizöründen daha fazla etkiler. Ayrıca, Pt/C elektrotlara sahip PEMFC'lerin dayanıklılığı ve performansı, karbon birikiminden ve eser miktarda amonyaktan güçlü bir şekilde etkilenir [11]. Bu nedenle, hidrojen üretmek yerine doğrudan amonyak ile beslenen KOYP'ler en ümit verici enerji üretim yöntemidir.

Ek olarak, PEMFC'ler için amonyaktan ekstrakte edilen hidrojenin sağlanması için dönüştürülmemiş eser amonyağın hücrelere maruz bırakılmadan önce temizlenmesi gerekir. Bunun nedeni, asitli Nafion membranının eser miktarda (0,1ppm) bile amonyakla uyumlu olmamasıdır. Bu, baz amonyak ile reaksiyona giren asidik Nafion ve hücre direncini hızla artırabilecek tuzlar oluşturmanın bir sonucu olabilir. Bu nedenle, harici bir amonyak ayrıştırıcı ve yerleşik hidrojen depolama sistemi zorunludur. Ayrıca, amonyak ayrışması endotermik bir reaksiyon olduğundan önemli miktarda enerji girdisine ihtiyaç vardır. Amonyak ayrıştırması için ek fiyatlar nedeniyle yerleşik uygulamalara daha az uygulanabilir olmasını sağlar.

2.7.2. Doğrudan amonyak güçlendirilmiş alkalın ve alkalın membran yakıt pilleri

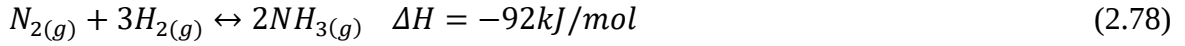
1960 yılında, Cairns ve diğerleri [9], yakıt olarak amonyakla çalışan KOH çözeltisi destekli elektrolit yakıt pillerini tanımladılar. Çalışma ayrıca, amonyağın KOH elektrolitleri kullanılarak doğrudan alkalın yakıt pillerine uygulanabileceğini de fark etti. Buna göre, daha sonra, Hejze ve diğerleri [21] alkali yakıt pilleri için hidrojen taşıyıcı olarak amonyak üzerinde deneysel bir araştırma yapmışlardır. Elde edilen sonuçlar, alkali yakıt pillerinin amonyak toleranslı olduğunu ve yakıt olarak düşük konsantrasyonlarda amonyak içeren hidrojen gazı sağlandığında PMEFC'lere kıyasla hücre performansı üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığını doğruladı. Bunun nedeni, amonyağın hidrojene değişiminin basit ve CO_x emisyonlarından arındırılmış olmasıdır. Ancak, KOH bazlı elektrolit amonyak yakıt pillerinin sağlamlığı, hala geleneksel alkalın yakıt pillerine benzer ciddi bir sorundur. Bunun nedeni, atmosferik havadan gelen CO_2 ve elektrolit olan KOH arasındaki reaksiyondur [9]. Ayrıca, amonyakla çalışan alkalın yakıt hücresi performansı çok düşüktür, dolayısıyla verimliliği de düşüktür.

Ayrıca, Yang ve diğerleri, [19] 200-220°C çalışma sıcaklığında, erimiş bir NaOH-KOH iyonik iletkende Pt elektrot kullanılarak doğrudan amonyakla beslenen erimiş hidroksit yakıt pilini incelemişlerdir. Kütle spektrometresi ve döngüsel voltametriyi incelemesi, Pt elektrotunun bir elektrokimyasal reaksiyon yoluyla erimiş hidroksit iyonik iletkenlerdeki amonyağın oksidasyonunda olağanüstü bir rol oynadığını ortaya çıkarmıştır. 220°C'de 16mW/cm²'lik bir güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Oysa diğer pillerle karşılaştırıldığında pilin güç yoğunluğu çok düşüktür. Bunun nedeni, hücre performansına polarizasyon kayıplarının hâkim olmasıdır. Bu nedenle, sonuçları iyileştirmek için ya çalışma sıcaklıkları yükseltilmeli, daha aktif malzemeler kullanılmalı ya da bunları seramikle değiştirmek gereklidir. Bu değer, aynı elektrotlar ve 550°C'de çalışan elektrolitler kullanan doğrudan karbon yakıt kullanılarak elde edilen değerden çok daha azdır.

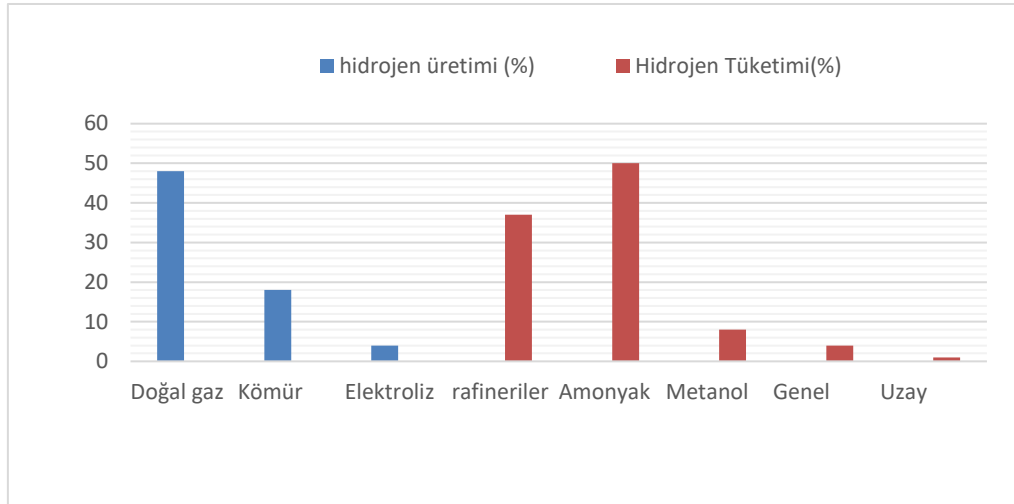
Ganley ve diğerleri, [20] 200-450°C çalışma sıcaklığı aralığında doğrudan amonyak ile tedarik edilen erimiş hidroksit elektrolit alkalın yakıt pilleri de incelenmiştir. Yapılan Çalışmanın bulgusu, amonyağın bu pil için bir yakıt kaynağı olarak kullanılabileceğini ve her iki elektrotta da Ni kullanılarak 450°C'de 40mW/cm² verilebileceğini ortaya çıkardı. Buna rağmen, hücre performansı ohmik kayıpların egemenliğindedir.

2.7.3. Katı oksit yakıt pili için doğrudan karbonsuz yakıt olarak amonyak

Haber, amonyak sentezinin öncüsü olması nedeniyle 1918 yılında Nobel Ödülünü kazanmıştı. Haber-Bosch süreci, metal katalizörler kullanarak hidrojen ve azotu doğrudan birleştirerek amonyak üretimi için kullanılan en tipik uygulama yöntemidir. Reaksiyon, aşağıdaki reaksiyonda sunulduğu gibi ortalama 250bar basınçta ve 450°C sıcaklıkta gerçekleştirilir.



Amonyak oluşumu ekzotermik bir reaksiyondur; bu nedenle, amonyak kırma işlemi sırasında tüketilen aynı miktarda ısıyı serbest bırakır, ancak bunun tersi büyüklüktedir. Her iki reaksiyon da sıcaklık ve basınç değerlerine bağlıdır. Le-Chatelier'in prensibine göre, amonyak verimini artırmak için sıcaklığın etkisi zıt olduğunda basınç artırılmalıdır. Küresel olarak fosil yakıtlardan büyük miktarda amonyak üretilir. Doğal gazın buhar reformasyonu, amonyak üretiminin yaklaşık %77'sini oluşturan en yetkin yöntemdir [98]. Aynı zamanda doğal gazdan amonyak üretimi %60-65 enerji verimliliği sunar, bu da aynı gazdan hidrojen üretiminin (%65-75) biraz altındadır [11]. Sonuç olarak, CO₂ emisyonu, karbon açısından zengin yakıtlar nedeniyle ciddi bir zorluk olarak kalmaya devam etmektedir. Ancak amonyak hava, su, temiz ve çevre dostu enerji kaynaklardan da sentezlenebilir. Amonyak, biyokütle, fosil yakıtlar, biyosentez, fotosentez ve diğer yenilenebilir kaynaklardan hidrojen için uygulanan benzer bir yöntemle üretilir [5]. Şekil 2.6, 2002'de hidrojenin %96'sının karbon bakımından zengin yakıtlardan, özellikle doğal gazdan, yalnızca %4'ünün elektrolizden üretildiğini göstermektedir. Bundan dolayı, hidrojenin %50'si öncelikle gübrelerden amonyak üretimi için kullanılmıştır [2,11]. Bu, doğal gaz reformu maliyetlerinin nispeten çok düşük olması ve benzinli içten yanmalı motorlu araçlardan daha düşük emisyonlara sahip olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 2.6. Küresel hidrojen üretimi ve tüketimi

Son zamanlarda, KOYP'ler için olası bir hidrojen kaynağı olarak amonyak keşfedildi. Bu çoğunlukla amonyak üreten kimyasal bağların ağırlıkça %17,5 hidrojen içermesi sonucunda ortaya çıkmıştır. Yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından amonyak, anot gözenekli elektrotunda serbest azot ve hidrojen kimyasal elementlerine ayrılabilir. Bu nedenle, KOYP'ler için alternatif bir temiz yakıt olarak amonyak uygulamak için, metan gibi hidrokarbonla ilgili yakıtlar için normal olan dış dönüştürücü gerekli değildir.

Buna ek olarak, farklı pil sıcaklık aralığında laboratuvar ölçeğinde proton ve oksijen iyonu ileten elektrolitler kullanılarak KOYP'lerde amonyak uygulanmıştır. Sıcaklık arttıkça, amonyakla çalışan pilin performansı da hidrojenle beslenen pile yaklaşıyor. Bu genellikle yüksek sıcaklığın bir sonucudur, amonyak hızla kendi temel bileşenlerine ayrılır [13]. Bundan başka, amonyak hidrojen depolamada kullanılan güçlü araçlardan birisidir. Bununla birlikte, hidrojen üretimi sırasında amonyak kırıldığında, beslemede eser miktarda ayrışmamış amonyak ve NO_x olabilir. Bu bazen yakıt pillerinde, özellikle membran bazlı elektrolitte amonyak kullanmak için uygun değildir. Mesela, amonyak, PEMFC'lerde Nafion zarına zarar verebilir. Bu nedenle, harici olarak ayrılmış bir reaktöre ihtiyaç vardır. Öte yandan, daha yüksek bir sıcaklıkta çalışan KOYP'ler, amonyak, anot gözenekli elektrotta veya paketlenmiş bir yatak katalizörü kullanılarak doğrudan nitrojen ve hidrojene parçalanabilir. Böylece, harici bir reaktör talebini ortadan kaldırarak teknolojinin toplam maliyetini düşürür [8].

2.7.4. Doğrudan amonyak yakıtlı katı oksit yakıt pilli için matematiksel modelleme

Yakıt pilleri için temiz yakıt kaynağı olarak amonyak üzerine literatürde belirtilen araştırma ve incelemelerin çoğu deneysel çalışmalardır. Yine de, deneysel sonuçlar net bir şekilde tablo halinde değildir. Bunu paralel olarak, amonyakla çalışan yakıt pillerinin modellenmesine yönelik çalışmalar da bulunmaktadır. Matematiksel modelleme, doğrudan yerinde ölçmenin mümkün olmayacağı yakıt pilleri hakkında net bilgi elde etmek için etkili bir bilimsel araçtır. Dahası, yakıt pillerinin modellenmesi teknoloji geliştirmede önemli bir rol oynamıştır. Mikro ölçekli geometriler ve yüksek yan oranlar nedeniyle, potansiyelleri, tür konsantrasyonlarındaki farklılıkları, sıcaklıkları ve akım yoğunluklarını deney yoluyla ölçmek pratik değildir. Bu nedenle matematiksel veya hesaplamalı modelleme, deneysel çalışmayı planlamadan önce pil içinde meydana gelen olayların öngörülmesinde vazgeçilmez bir rol oynamıştır.

Günümüzde, amonyakla çalışan KOYP'lerin birçok modeli incelenmiştir ve bunların çoğu düzlemsel konfigürasyonlar üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak, şimdiye kadar literatürde açıklanan birkaç model, diğer deneysel çalışmalarda bildirilen parametre olarak kullanılmıştır. Bu, farklı geometrik boyutlar ve analiz teknikleri nedeniyle uygun olmayan sonuçlara yol açabilir. Bu yüzden, eşzamanlı olarak sayısal modelleme geliştirmek ve amonyak yakıtlı KOYP'in deneysel bir araştırmasını yürütmek, yukarıda belirtilen zorlukların üstesinden gelmek için çok önemlidir.

Ni [22], elektrokimyasal reaksiyonları, amonyağın termal ayrışmasını, yakıt akış hızını, kütleyi ve ısı transferini incelemek için amonyakla güçlendirilmiş düzlemsel KOYP için iki boyutlu bir termo-elektrokimyasal model geliştirilmiştir. Bu çalışma ile giriş gazının hızı 1m/s'den 10m/s'ye yükseldiğinde amonyakla çalışan KOYP'lerin performansının biraz düştüğü görülmüştür. Yine de, sıcaklık alanı önemli ölçüde etkilenmiştir. Giriş gazının hızı 0,2 m/s'ye düşürüldüğünde sıcaklık gardiyanı hızlı bir şekilde azalır. Bu nedenle, gardiyanı azaltmak için tüm çözümlerden biri giriş gazı hızını uygun şekilde azaltmaktır. Bunun nedeni, amonyak ayrışmasının, hidrojen ve nitrojene ayrılırken sıcaklığı keskin bir şekilde düşüren endotermik bir reaksiyon olmasıdır. Bu sıcaklık farkı, yüksek termal streslerde artabilir. Sonuç olarak, malzemeler fiziksel olarak hasar görebilir. Farklı simülasyonlar, içeri akış hızlarının azalmasının sıcaklık değişimlerinin azalmasına katkıda bulunabileceğini ortaya koymaktadır. Yine de, en iyi sonuçlar 700°C giriş sıcaklığından

5mm mesafe boyunca 67°C'lik bir sıcaklık düşüşüne ve sadece %15'lik bir yakıt kullanım faktörüne işaret etmektedir [90]. Bu sebep, anot çıkışının tekrar kullanılması sıcaklık düşüşünü önemli ölçüde minimize edecek ve ayrıca yakıt kullanımını artıracaktır.

Kishimoto ve ark., [27] amonyak yakıtlı düzlemsel KOYP için 2B sayısal bir model kullanılarak pil içindeki sıcaklık, kimyasal tür, akış ve elektrokimyasal reaksiyonun yayılmasını araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar, doğrudan amonyak ve önceden ayrıştırılmış amonyak ile çalışan KOYP'in karşılaştırılabilir bir performansa sahip olduğunu ortaya koydu. Dahası, Tan [28], performanslarını araştırmak için yakıt olarak dahili amonyak kullanan düzlemsel KOYP'ler için bir 3B sayısal simülasyon üzerinde çalışmıştır. Çalışmanın bulgusu, akım yoğunluğunun zayıf dağılımının esas olarak hava kanalındaki gaz konsantrasyonunun zayıf dağılımından kaynaklandığını ortaya koydu. Benzer şekilde, ayrıştırılmış amonyakla güçlendirilmiş düzlemsel KOYP üzerindeki en-boy oranı etkisini de incelediler. Simülasyon sonucu, en yüksek en/boy oranına sahip pilin, çalışma sırasında en yüksek hücre performansını elde ettiğini ortaya koymaktadır. Öte yandan, 0,67'lik bir maksimum voltaj verimliliği durumunda, en/boy oranı 0,750 olan bir hücre, 0,80 yakıt verimliliği ile amonyak kırılcıyı korumak için yan duvar ısı radyasyonu kullandığını göstermektedir [13].

Ek olarak, Ni ve ark., [49], 800°C'de çalışan KOYP-H⁺ ve O⁻²'in teorik performansını ilişkilendirmek amacıyla düzlemsel konfigürasyon için termodinamik bir model gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucu, KOYP-H⁺ 'nin denge potansiyelinin ve verimliliğinin sırasıyla 1000mV ve %72 olduğunu doğruladı. Bu değerler KOYP-O⁻²'ye (850mV ve %61) göre daha yüksektir. Dahası, çalışmada sırasıyla %80 ve %20 yakıt ve oksijen kullanımında NO_x oluşumu olmaksızın %100 amonyak dönüşümü varsayılmıştır. Bunun nedeni, hidrojenin kısmi basıncının KOYP-O⁻²'ye kıyasla daha yüksek, buhar kısmi basıncının ise daha düşük olmasıdır. Ayrıca, KOYP-H⁺ anodunda su üretilmez, bu nedenle hidrojen seyreltilmez ve NO_x oluşum olasılığı ihmal edilebilir. Yine de KOYP-O⁻² ile karşılaştırıldığında daha pahalı baryum sera elektrolitlerine ihtiyaç duyar [99].

Ni ve ark., [49] farklı elektrolitler kullanarak amonyakla güçlendirilen KOYP'in elektrokimyasal performansını incelemek için bir matematiksel model de geliştirmiştir. Bununla, çalışmalarının sonuçları, amonyakla çalışan KOYP-H⁺'in belirli performansının, önceki termodinamik analiz raporlarından tamamen farklı olan KOYP-O⁻²'den önemli

ölçüde daha düşük olduğunu doğruladı. Bu genellikle öncelikle protonik elektrolitin daha yüksek omik aşırı potansiyeli ile ilgilidir. Benzer şekilde, Ishak ve diğerleri, [53], farklı elektrolitler kullanılarak doğrudan amonyak sağlanan P-KOYP'in termodinamik analizini tanımlamıştır. AS-KOYP- H^+ ve O^{2-} 'in termodinamik ve elektrokimyasal performansları, açık ve kapalı devre koşullarında karşılaştırıldı. Bulguya göre, 1atm'de, Ni ve diğerleri [100] tarafından bildirilen sıcaklıktan daha düşük olan 427°C'lik bir sıcaklıkta tam amonyak dönüşümü sağlanır. Ayrıca, toplam pil performansının, sıcaklığa, iyonik ve elektronik iletken katmanların özelliklerine güçlü bir şekilde bağlı olduğu elde edilmiştir. Amonyak beslemeli protonik pilin ortalama maksimum güç yoğunluğu, oksit iyonu ileten pillere göre %20-30 daha yüksektir [100]. Bu nedenle, şu anda KOYP- H^+ ve KOYP- O^{2-} arasında hangisinin daha iyi performans gösterdiği konusunda net bir anlaşma yoktur.

İnce elektrolitlerle hem KOYP- H^+ hem de KOYP- O^{2-} 'de maksimum güç yoğunlukları elde edilmiştir. KOYP- H^+ ile kıyaslandığında, KOYP- O^{2-} , YSZ elektrolit iletkenliğini artırmak için esas olarak 800-1000°C aralığında nispeten yüksek çalışma sıcaklıklarına ihtiyaç duyar. Bunun nedeni, oksit-iyon elektrolitlerinin iletkenliğinin, 400-600°C'den bir ara sıcaklıkta anlamlı bir şekilde azalmasıdır. Sonuç olarak, daha ince protonik iletken elektrolitler bu sorunu çözmek için olası bir çözümdür. Bu genellikle, KOYP'lerde yaygın olarak kullanılan protonik elektrolitlerinin ($BaCeO_3$ ve $SrCeO_3$) orta sıcaklıklarda YSZ'den daha iyi iyonik iletkenliğe sahip olmasının bir sonucudur. Böylece, orta sıcaklıklarda çalışan alternatif bir pildir. Ayrıca, KOYP- H^+ 'da NO_x oluşum olasılığı neredeyse sıfırdır. Bu, oksijen iyonlarının elektrolit yoluyla yakıt elektrotuna taşınmamasıdır. Bununla birlikte, Amonyak ve hidrojen yakıtı kullanan KOYP'in performans karşılaştırması, anlamlı bir güç yoğunlukları farkı gösterilmemiştir. Bununla birlikte, bazı çalışmalar KOYP- O^{2-} 'nin anodunda bir NO_x oluşumu olduğunu bildirmiştir. Ancak pratikte tespit edilememiştir. Yüksek amonyak ayrışması ve oksijen akış hızı olduğunda, amonyak yakıtlı KOYP- O^{2-} 'de yüksek akım yoğunluklarında ve sıcaklıkta NO_x oluşumu beklenir.

Ma ve ark., [32] çalışmalarına göre, 800 °C'ye kadar NO emisyonu tespit edilmemiştir. Buna paralel olarak, Zhang ve diğerleri, [46] ince bir YSZ elektrolit kullanan amonyak yakıtlı AS-KOYP- O^{2-} gaz kromatografisi çalışmaları incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, amonyakın TPB'ye ulaşmadan önce Ni katalizörü kullanılarak hidrojen ve azot kimyasal elementlerine tamamen ayrıştırıldığını doğrulamıştır. Bu nedenle, NO_x oluşum olasılığı ihmal edilebilir. Ayrıca, farklı çalışmaların bulunması, amonyaktan hidrojen çıkarmanın,

düşük sıcaklıklarda çalışan yakıt pilleri için ideal bir çözüm olmadığını fark ettik. Bununla birlikte, doğrudan amonyak ve ilgili kimyasallarla güçlendirilmiş KOYP'ler diğer pillere kıyasla daha yetkin ve ekonomik çözümlerdir [11].

Leung ve diğerleri, [24] güç üretimi için amonyakla çalışan KOYP- H^+ ve O^{2-} 'nin çeşitli çalışmalarını gözden geçirmiştir. İncelemeleri, amonyağın hem ekonomik hem de teknik olarak uygulanabilir olduğunu kanıtlamaktadır. Bu nedenle, KOYP'lerin doğrudan tedariki için umut verici bir aday yakıttır. Ayrıca, çalışmaları, amonyak beslemeli KOYP'in performansının, hidrojen beslemeli olanla karşılaştırılabilir olduğunu doğrulamaktadır. Buna paralel olarak, amonyak küçük ölçekli KOYP'ler için uygundur [14,80]. Bu genellikle, bir elektrikli araca güç sağlamak için doğrudan amonyakla çalışan KOYP'leri kullanmak için çok uzun olan başlatma süresinin bir sonucudur. Bu, KOYP'lerin yüksek çalışma sıcaklığı gerekliliğiyle örtüşmektedir. Ancak APU'da otobüs, kamyon, gemi veya uçak için uygulanabilirler. Farhad ve Hamdullahpur [29] amonyakla sağlanan portatif anot destekli 3D düzlemsel KOYP de inceledi. Buna göre 0,8 litre amonyak, 0,73V ve 800°C'de 100W KOYP kullanarak yaklaşık on saat sürekli güç sunabildiği görülmüştür. Bunun nedeni, amonyağın yüksek sıcaklıklarda kolayca kırılmasıdır. Bu nedenle, içinde kullanılan seramik elektrolitlere bulaşma görevi görmez. Ayrıca, %80, %70 ve %60 yakıt kullanımında en düşük hücre voltajı sırasıyla 0,566V, 0,573V ve 0,575V olarak kaydedilmiştir.

Wojcik ve diğerleri, [8] 800°C'de dolgulu yatak demir katalizörlü veya katalizörsüz YSZ elektrolit, Ag ve Pt elektrotları kullanarak doğrudan amonyak besleme T-KOYP üzerinde deneysel çalışmalar yürütmektedir. Çalışmaları, herhangi bir katalizör olmadan Platin elektrotları kullanan amonyak ile çalışan bir hücrenin performansının, hidrojenle çalışan bir hücreyle neredeyse aynı olduğunu doğruladı. Bu genellikle, amonyağı tamamen nitrojen ve hidrojen kimyasal elementlerine ayrıştırma gücünü ekleyen anot mikro yapısı içinde çok şaşırtıcı bir yüzey alanına ve yüksek gözenekliliğe sahip olan Pt'nin bir sonucudur. Ancak, Pt çok pahalı olduğundan ticarileştirilmesi mümkün değildir. Sonuçlar ayrıca, doğrudan amonyak ve hidrojenle beslenen T-KOYP'in performansının karşılaştırılabilir olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, daha yüksek bir sıcaklıkta neredeyse %100 amonyak dönüşümünün gerçekleşmesidir.

Ayrıca Nikelin amonyak ayrışmasını kolaylaştırmak için hem anot malzemeleri hem de katalizörler olarak kullanılabileceğini de tavsiye ettiler. Ek olarak, çalışmaları aşağıda verilen denklem (2.54)'de gösterildiği gibi katalizör yoksa anotta NO oluşumu olasılığının olabileceğini öne sürdü. Bunun nedeni, seçici katalizörlerin, amonyağı NO oluşumundan daha hızlı bir şekilde hidrojene ayrıştırmak için çok gerekli olmasıdır.



Ek olarak, Ni-YSZ / YSZ/ Ag PEN yapısına sahip KOYP'in performansı direkt amonyak kullanılarak test edilmiştir. Bunun yanı sıra, Fournier ve diğerleri [101], doğrudan amonyak yakıtlı pillerin performansını araştırmıştır. Çalışma, 500 ila 800°C sıcaklık aralığında %8 mol YSZ elektrolitleri, nikel sermet yakıtı elektrotu ve Ag tabanlı bir hava elektrotunda gerçekleştirilmiştir. Buna göre, 1mm ve 0,4 mm kalınlığında elektrolite uyumlu olarak gözlemlenen maksimum güç yoğunluğu 10mW/cm² ve 75mW/cm²'dir. Deneysel çalışma, 2000A/cm² akım yoğunluğunda ve 800°C çalışma sıcaklığında düzlemsel tasarım kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu, elektrolitin kalınlığı azaldıkça pil performansının arttığını gösterir. Sonuç da amonyağın 700°C'nin üzerindeki sıcaklıkta hidrojen beslemesinden daha iyi performansa sahip olduğunu da ortaya koydu.

Ma ve diğerleri, [32] yakıt olarak doğrudan ticari sıvılaştırılmış amonyakla beslenen sırasıyla Ni-BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.9} (BCGO)/BCGO/ La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}(LSCO)-BCGO anot, katot ve elektrolite sahip KOYP üretilmişlerdir. Pilin performansı 600°C sıcaklıkta 1.102V_{OC}'de ve 750°C'de 0.985V_{OC}'de incelenmiştir. Bu çalışmasında, sıvı amonyak ve hava kullanılarak 700°C'de en yüksek güç yoğunluğunun 355mW/cm² olduğunu bildirdi. Çalışma ayrıca, amonyak yerine hidrojen uygulandığında, aynı sıcaklıkta sırasıyla saf oksijen ve hava ile 371 ve 324 mW/cm²'lik bir güç yoğunluğunun elde edildiğini ortaya çıkardı. Bu yüzden, amonyak, hava kullanarak hidrojene göre iyi bir performansa sahiptir. Buna ek olarak, Dekker ve Rietveld [30], pil voltajını akım, sıcaklık ve amonyak akışının bir fonksiyonu olarak araştırmak için anot ve elektrolit destekli NiO-YSZ/YSZ/LSM sistemlerini kullanarak amonyağın yüksek verimli dönüşümünü uygulamışlardır. Araştırmanın sonucunda, amonyakla çalışan elektrik pili verimliliğinin saf hidrojene kıyasla %13 arttığı gözlemlenmiştir. Çalışmanın bulgusu da AS için 800°C'de LHV kullanılmasının sırasıyla 0,35A/cm² ve 0,6A/cm²'de %70 ve %60'a varan elektrik pili verimlerinin sağlanabileceğini ortaya koymuştur. Dahası, ES için 950°C'de LHV

kullanıldığında, sırasıyla $0.35\text{A}/\text{cm}^2$ ve $0.6\text{A}/\text{cm}^2$ 'de %60 ve %53 elektrik pili verimliliği rapor edilmiştir. Amonyak varlığından pil bozulması da gözlenmemiştir. Yani, elektrokimyasal pil reaksiyonunun hidrojen tükettiği ve 800°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda %100 amonyak dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu çalışmaya göre, sıcaklık arttıkça çıkışta NO_x emisyonu olasılığı da artmaktadır. Bu emisyonlar 1000°C üzerinde daha belirgindir ve 4ppm'e ulaşır. Ayrıca amonyak dönüşümü için kabul edilebilir minimum 700°C sıcaklığa ihtiyaç duyulduğunu da bildirmişlerdir.

Amonyakla çalışan KOYP'leri, karbon içeren yakıtlara kıyasla nispeten uygundur. Bunun nedeni, karbon birikimini önlemek için yakıt nemlendirmesinin zorunlu olmamasıdır. Amonyak çatlamasının endotermik doğası nedeniyle daha az katot akışı da mümkündür. Amonyak beslenmesi KOYP'lerinde ayrıca diğer piller üzerinde küçük parazitlik güç kayıpları olan küçük bir ısı eşanjörüne ihtiyaç duyuyordu. Bunun yanı sıra, S.S. Shy ve diğerleri [33], çeşitli basınç ve sıcaklıklarda basınçlı bir NH_3 -AS-P-KOYP'lerin ($530\mu\text{m}$ -Ni-YSZ/ $3\mu\text{m}$ -YSZ/ $15\mu\text{m}$ -LSC-GDC) güç performansını ve elektrokimyasal empedansını incelemiştir. Elde ettikleri sonuçlar, çalışma sıcaklığı ve basıncı arttığında NH_3 -KOYP'in güç yoğunluklarının doğrusal olarak iyileştiğini ortaya koydu. Sonuçlar da amonyağın hidrojenle eşdeğer performansa sahip olduğunu göstermektedir. Ek olarak, 750°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, amonyak saf hidrojen ve azot içine %100 ayrıştırılacaktır.

Amonyak ayrışma için Ni'in performansı Boersma ve Sammes tarafından 500 - 800°C arasında deneysel olarak incelenmiştir [80]. Çalışma, Ni'in Ag ve Pt ile karşılaştırıldığında 800°C 'de %90 amonyak dönüşümüyle çok iyi bir performansa sahip olduğunu ortaya koymuştur. Buna paralel olarak, Goodman ve Choudhary [96], Ni 'den hazırlanan elektrotların Ag ve Pt ile karşılaştırıldığında 5-10 kat daha fazla güç yoğunluğu üretebileceğini fark etmişlerdir. Son zamanlarda, çalışmaların çoğu ES-hücrelerine adanmıştır, ancak omik polarizasyon yüksektir. Buna göre en üst güç yoğunlukları $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 'den fazla olamaz. Zhang ve diğerleri [102], anot destekli (NiO-YSZ) T-KOYP ekstrüzyon yöntemiyle imal etmişlerdir. Ayrıca, $15\mu\text{m}$ YSZ elektrolitleri, vakum destekli bir daldırma kaplama yöntemi kullanılarak anot substratı üzerine kaplanır. Sonuçlar, yakıt olarak doğrudan amonyak kullanımının NO_x emisyonu olmadan 800°C 'de $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 'lik bir tepe güç yoğunluğuna ulaştığını doğruladı. Değer, hidrojenle sağlanan ($202\text{mW}/\text{cm}^2$) ile hemen hemen aynıdır. Ma ve diğerleri [34]' kuru presleme yöntemiyle üretilen $30\mu\text{m}$ YSZ elektrolitli sıvı amonyak yakıtlı AS-SOFC üzerinde deneysel araştırmalar yapmıştır.

Araştırmanın bulguları, yüksek sıcaklığa duyarlı 750°C ve 850°C'deki güç yoğunluğunun sırasıyla 299 ve 526mW/cm² olduğunu doğruladı. Ek olarak, bir V_{OC} analizi çalışması, amonyak oksidasyonunun iki ardışık aşamada (amonyak kırma ve hidrojen oksidasyonu) gerçekleştiğini göstermiştir. Bu çalışmasına göre hidrojen ve amonyak pillerinin elektrolit dirençleri aynıdır. Öte yandan, amonyakla çalışan KOYP'ler daha büyük bir ara yüz direnci gösterir. Bu sebebiyle 750°C'den daha düşük bir sıcaklıkta daha yüksek aşırı potansiyeli sonuçlanır. Amonyak yakıtlı KOYP-O⁻² için sıcaklık ve elektrolitin kalınlığına göre güç yoğunluğunun performans karşılaştırması çizelge 2.12'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.12. Amonyak yakıtlı oksit iyonu ileten katı oksit yakıt pilin güç yoğunluğu

Anot/Elektrolit/Katot Bileşeni	Elektrolit Kalınlığı (μm)	Sıcaklık (°C)	Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)
Pt-YSZ/YSZ/Ag	200	1000	125
		900	90
		600	50
Ni-YSZ/YSZ/Ag	400	600	75
Ni-YSZ/YSZ/Ag- Tübüler	1000		10
NiO-YSZ/YSZ/Ag	400	600	60
NiO-YSZ/YSZ/LSM	150	700	55
Ni-YSZ/YSZ/YSZ-LSM	30	750	299
		850	526
Ni-YSZ/YSZ/YSZ-LSM	15	600	200
Ni-SDC/SDC/SSC-SDC	50	500	65
		600	168
		700	253
NiO-SDC/SDC/SSC-SDC	24	650	467
Ni-SDC/SDC/BSCF	10	650	1199

Liu ve ark [103], NiO-SDC anot, 24μm SDC elektrolit ve Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (SSC)-SDC katot kullanılarak doğrudan sıvı metanol tarafından tahrik edilen KOYP'nin performansını inceledi. Sıvı metanol, amonyak ve hidrojen yakıtı arasında da bir performans karşılaştırması yapılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, 650°C'de hidrojen, metanol ve amonyakın tepe güç yoğunluklarının sırasıyla 870mW/cm², 698mW/cm² ve 467mW/cm² olduğunu doğruladı. Ayrıca, anot elektrotunda dikkate değer bir bozulma ve karbon birikimi olmaksızın metanol performansının amonyaktan daha yüksek olduğunu bulmuştur. Karşıt tarafta, Meng ve diğerleri [31], amonyak ve hidrojenle çalışan 10μm kalınlığındaki SDC elektrolit KOYP'in performansı üzerine karşılaştırmalı bir çalışma yürütmüştür. Bir glisin-nitrat işlemi kullanılarak katot bileşeni olarak Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(BSCF) ile nikel bazlı anot destekli (Ni-SDC) üretildiler.

Çizelge 2.12'de gösterildiği gibi, doğrudan yakıt olarak hidrojen ve amonyak kullanan KOYP'in en yüksek güç yoğunluğu sırasıyla 1190 mW/cm^2 ve 1872 mW/cm^2 'dir ve karşılık gelen sıcaklık 650°C 'dir. Katot bileşeni ve elektrolitin kalınlığı farklı olsa da amonyak ile sağlanan KOYP'nin performansı, sık kullanılan sıvı yakıttan ve metanol ile çalışandan daha üstündür. Bu sonuç, Liu ve ark.'nın [104] raporunun tersidir. Önceki çalışmaların aksine, bu çalışma hidrojenin ilgili sıcaklıklarda amonyak üzerinde önemli bir farkla daha iyi performansa sahip olduğunu da ortaya koydu. Bundan başka, hidrojenle beslenen pillerle karşılaştırıldığında, amonyağın güç yoğunluğu değişimi, düşük çalışma sıcaklıklarında oldukça büyüktür. Bunun nedeni genellikle amonyak bozunumunun gerçek pil sıcaklığının termokupl ile okunmasından daha düşük olmasına neden olan endotermik bir reaksiyon olmasıdır. Bununla birlikte, şimdiye kadar, güç yoğunluğu literatürde bildirilen en büyük yoğunluktur. Bu, elektrolitin kalınlığı ve iyonik iletkenlik ile ilgili olabilir.

Hajimale ve ark., [48], amonyak bozunuma reaksiyonu, elektrokimyasal reaksiyonlar, difüzyon, taşıma (ısı ve kütle transferi), empedans, aktivasyon ve elektrot konsantrasyonu kayıplarını incelemek için amonyak ile güçlendirilmiş silindirik KOYP'nin dinamik bir modelini geliştirdi. Yakıt pili-tüp sıcaklığı, dinamik çıkış voltajı ve farklı giriş yakıt akış basınçlarına bağlı verimliliği göz önünde bulundurarak tasarım parametrelerinin hücre performansı üzerindeki etkilerini de dikkate aldılar. Elde ettikleri sonuçlar, çalışmada dikkate alınan parametreler arasında silindir iç çapının verimlilik üzerinde en büyük etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Çalışma katot gözenekliliğinin pil performansı üzerinde anot gözenekliliğinden daha büyük bir etkiye sahip olduğunu da gösterdi. Ek olarak, yakıt pilinin uzunluğunun değiştirilmesi, mikro ve makro yapıların boyutu üzerinde daha büyük bir etkiye sahiptir. Amonyakla çalışan KOYP'in performansının, hidrojenle çalışan KOYP'in performansıyla hemen hemen aynı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, amonyak hidrojen yerine kullanmak için uygun bir yakıt adayıdır.

KOYP- H^+ ile karşılaştırıldığında, KOYP- O^{2-} YSZ elektrolit iletkenliğini artırmak için esas olarak $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ aralığında nispeten yüksek çalışma sıcaklıklarına ihtiyaç duyar. Bunun sebebi, oksit-iyon elektrolitlerin iletkenliğinin $400\text{-}600^\circ\text{C}$ orta sıcaklıkta önemli ölçüde azalmasıdır. Sonuç olarak, bu sorunu çözmek için daha ince bir protonik elektrolit kullanılır. Bu genellikle KOYP- H^+ 'de yaygın olarak kullanılan BaCeO_3 ve SrCeO_3 elektrolitlerinin orta sıcaklıklarda YSZ'den daha iyi iyonik iletkenliğe sahip olmasının bir sonucudur. Bu nedenle, orta sıcaklıklarda çalışan piller için iyi görünümlü bir alternatiftir.

KOYP-H⁺'da oksijen iyonları elektrolit yoluyla yakıt elektrotuna taşınmadığından NO_x oluşma olasılığı sıfıra yakındır. Çizelge 2.13, farklı sıcaklıklarda, kalınlıklarda ve elektrolit türlerinde çalışan KOYP-H⁺'in performansını gösterir. Sonuçlar, daha kalın bir elektrolitin daha yüksek bir sıcaklık gerektirdiğini ortaya çıkardı; böylece KOYP'lerin performansı da artıyor.

Çizelge 2.11. Amonyak yakıtlı protonik elektrolitler katı oksit yakıt pilin güç yoğunluğu

Anot/Elektrolit/Katot bileşenleri	Elektrolit Kalınlığı (μm)	Sıcaklık (°C)	Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)
Pt/BCGP/Pt//Pt/BCG/Pt	1300	700	35
Pt/BCE/Pt	1000	700	25
Ni-BCE/BCGP/Pt	1000	600	32
Ni-BCG/BCG/LSCO	50	700	23
Ni-BZCY/BZCY/BSCF	35	700	355
Ni-CGO/BCG/BSCF	30	450 600	135
NiO-BCNO/BCNO/LSCO	20	700	420

Genel olarak, doğrudan amonyakla çalışan KOYP, değerli olmayan metal katalizörlerin yerleştirilmesine izin verdiği için önemli avantajlara sahiptir. Farklı çalışmalar, nikelin proton ve oksit iyon transferi KOYP için en ekonomik ve etkili anot katalizör adayı olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni, Ni'in amonyağı elementlere ayrıştırma ve hidrojeni sürekli bir elektrokimyasal süreçle oksitleme kabiliyetine sahip olmasıdır, bu da maliyetleri düşürmede önemli bir rol oynar. Bu nedenle, yakın gelecekte, nikel bazlı yakıt elektrotlu KOYP, doğrudan amonyak için en iyi seçim olacaktır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Yakıt Pillerinin Sayısal Modellemesi için COMSOL Multiphysics Uygulaması

Katı oksit yakıt pilleri, bir ara ürün olarak yanma ve mekanik (ısı) enerjiye neden olmadan doğrudan çeşitli yakıtların kimyasal enerjisinden elektrik enerjisi üretme yeteneğine sahip olan elektrokimyasal pildir. Yakıt pili operasyonu sırasında, bazı parametrelerin (fizikokimyasal miktarlar) doğrudan pillerin içinde ölçülmesi çok sorunludur. Bu nedenle, KOYP'lerde neler olup bittiğinin net bir şekilde anlaşılabilmesi için sayısal analizler çok önemlidir. Sayısal modelleme, yakıt pilleri içinde meydana gelen olayların anlaşılması ve doğrudan ölçüm yapılamayan parametreler ile ilgili net bilgi almak için kullanılan modern ve etkili bir bilimsel araçtır. Mikro ölçekli geometriler ve yüksek en boy oranları dolayı potansiyelleri, türlerin konsantrasyonlarındaki uzamsal farklılıkları, sıcaklıkları ve akım yoğunlukları bir deneyle ölçmek mümkün değildir. Dahası, optimum çalışma koşullarını bulmak için sistemdeki sıcaklığın, reaktif gazların ve şarj transfer dağılımını araştırmak için sayısal modellenme çok hayatidir. Pildeki gazların elektrokimyasal reaksiyonları hakkında net bir bilgi de verir. Bu yüzden, sayısal modelleme, sorunların üstesinden gelmek için büyük bir rol oynamıştır.

Pil içindeki farklı fiziksel ve kimyasal süreçler olduğundan dolayı yakıt pilinin modellenmesi karmaşık ve zordur. Son yıllarda, KOYP'in farklı yakıtlar ve elektrolitler kullanarak gerçekleştirilen birçok deneysel ve sayısal modellemesi üzerinde çalışılmış, yayınlanmış ve deneyimler paylaşılmıştır. Ancak, bu çalışmaların çoğu düzlemsel konfigürasyonlarında yoğunlaşmıştır. Deneysel çalışmalar esas olarak olası PEN malzemelerinin, yakıtlarının karakterizasyonu ve değerlendirilmesi üzerine odaklanmıştır. Öte yandan, sayısal çalışmalar esas olarak pilde meydana gelen fiziksel ve kimyasal olaylar ile birlikte elektrokimyasal modele odaklanır. Bunun nedeni, deneysel çalışmayı planlamadan önce piller içinde meydana gelen olayların anlaşılmasında sayısal modellemenin vazgeçilmez bir rol oynamasıdır. Ancak, literatürde şu ana kadar açıklanan çeşitli modeller diğer deneysel çalışmalarda bildirilen parametreler kullanılarak araştırılmış ve doğrulanmıştır. Sonuç olarak, farklı geometrik boyutlar ve analiz teknikleri nedeniyle uygunsuz sonuca yol açabilmiştir. Dahası, yayınlanan deneysel sonuçların çoğu açık bir tablo biçiminde olmayıp grafikler olarak rapor edilen sonuçların tabloya, sayısala ve

herhangi bir forma dijitalleştirilmesi sapma meydana getirmektedir. Bu nedenle, aynı anda, sayısal modelleme geliştirmek ve amonyak yakıtlı KOYP üzerinde deneysel bir araştırma yürütülmesi yukarıda bahsedilen zorlukların üstesinden gelmek için doğal olarak çok önemlidir.

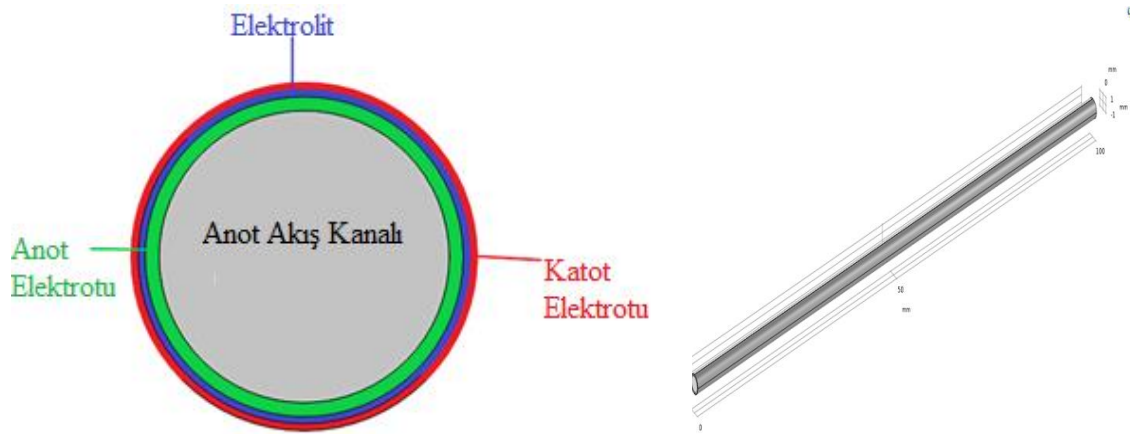
Bununla bağlantılı olarak, COMSOL Multiphysics farklı yakıt pilleri sayısal modelleme geliştirmek için kullanılan araçlar arasında önemli üstelik bir rol oynamıştır. Bu nedenlerden dolayı, elektrokimyasal pillerdeki potansiyel ve akım dağılımlarında ohmik, aktivasyon ve kütle taşımacılığının etkisini tahmin etmek için farklı fizik ara yüzleri içeren yakıt pillerinin sayısal modellemesine yönelik en son temel araçlardan birisidir. Birincil akım dağıtım ara yüzünde yer almayan aktivasyon polarizasyonu içeren ikincil bir akım dağıtım ara yüzü kullanılmıştır. Ayrıca, iyi bilinen Butler-Volmer denklemi kullanarak şarj transferi ile kayıplar arasındaki bağlantılar da açıklanmıştır. B-V denklemi, anot ve katot TPB'deki akım tüketimini veya akım üretimini belirlemek için esastır ve bir pilde meydana gelen aktivasyon polarizasyonunu tanımlamak için yaygın olarak kullanılır. Aynı zamanda, gerçek (kapalı devre) ve geri döndürülebilir (açık devre) potansiyel arasındaki fark olarak da ifade edilir. Denklem basitleştirilebilir ve etkinleştirme polarizasyonunun derecesine göre Tafel denklemi (2.48) ve lineer akım-gerilim ilişkisi (2.49) olarak değiştirilebilir. Tafel denklemi, daha yüksek aktivasyon potansiyelinde türetildiğinde ikinci terim ihmal edilmiştir. Diğer taraflarındaki, lineer akım-gerilim ilişkisi, Taylor serisi formülü kullanılarak üstel terimlerin genişletilmesiyle daha düşük aktivasyon polarizasyonunda elde edilir.

Yazılım da konsantrasyona bağlı akım dağılımlarını aydınlatmak için kütle taşıma modelleme ara yüzleri kullanıldı. Ek olarak, COMSOL 'da, gözenekli bir ortamın içerisinden geçen bir gazın veya sıvının akışını ve kimyasal bileşimini incelemek için reaksiyona giren akış kullanılır. Ayrıca COMSOL Brinkman denklemini ve konsantre tür ara yüzlerinin taşınmasını birleştirir. Brinkman denklemi, gözenekli elektrotlardaki gaz akışını çözmek için kullanılır. Reaksiyona giren akış Multifizik akışkan akışını ve otomatik olarak da eklenen kütle taşımacılığını birleştirmektedir. Tür taşımacılığı, hem konsantrasyonların karşılaştırılabilir bir büyüklük sırasına sahip olduğu hem de düşük konsantrasyonun bir çözücü içinde çözünenler bir karışımı destekler. Ohm yasası elektrotlar ve elektrolitlerdeki akımların iletkenliğini tanımlamak üzere bir yük dengesi ile birlikte uygulanmaktadır. Bu yüzden, COMSOL, sonlu eleman yöntemini kullanarak

elektrokimyasal pilin modellemesi için Multiphysics ara yüze sahip güçlü bir araç ve kısmi diferansiyel denklem çözücüdür. Dahası, yazılım sabit, zamana bağlı, frekans alanı vb. gibi farklı çalışma seçenekleri içerir. Bu tez incelemesi için alan değişkenlerinin zamanla değişmediği varsayıldığından sabit bir çalışma kullanılmıştır.

3.2. Doğrudan Amonyak Yakıtlı Katı Oksit Yakıt Piliin Sayısal Modellemesi

Bu çalışma için, COMSOL Multiphysics ticari yazılımı kullanılarak, programda bulunan bataryalar ve yakıt pili modülüne göre doğrudan amonyak tedarikli T-KOYP'in üç boyutlu sayısal modeli geliştirilmiş ve simüle edilmiştir. Ayrıca aynı çalışma koşullarında hidrojene kıyasla ana yakıt olarak amonyak kullanan kendinden destekli T-KOYP'ler arasında performans karşılaştırması yapılmıştır. Bu incelemede geliştirilen T-KOYP bir ara bağlantı, elektrolit, yakıt ve hava elektrotlarından oluşmaktadır. Tepkimeye giren gazların birlikte akışı da düzenlenmiştir. Şekil 3.1, Sayısal analiz için kullanılan AS-T-KOYP'in geliştirilen modelinin geometrik yapısını göstermektedir. Boyutlar, giriş parametreleri, bağlantı parçası ve operasyon şartları sırasıyla çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Anot destekli silindirik katı oksit yakıt pil modelinin şematik çizimi

Çizelge 3.1. Silindirik katı oksit yakıt pili modellemesinde kullanılan geometrik boyutlar

	ES-T-SOFC	AS-T-SOFC	CS-T-SOFC
Anot Kalınlığı	50 μ m	180 μ m	50 μ m
Elektrolit Kalınlığı	150 μ m	20 μ m	20 μ m
Katot Kalınlığı	50 μ m	50 μ m	180 μ m
İç Çap	2 mm		
Hücre Uzunluğu	10 cm		

Çizelge 3.2. T-KOYP simülasyonu için kullanılan değişkenleri ve operasyon koşulları

Parametreler	Simgeler	Değerler
Giriş Sıcaklığı	T	800C
Hava viskozitesi	μ	3e-5[Pa*s]
Anoda basınç düşüşleri	dp_{an}	2[Pa]
Katotta basınç düşüşleri	dp_{ca}	6[Pa]
Anot 'ta akım yoğunluğunu değiştirin	J_{0_an}	$0.25\gamma_{an} A * \exp\left(-\frac{E_{act-an}}{RT}\right) \left[\frac{A}{m^2}\right]$
Katotta akım yoğunluğunu değiştir	J_{0_ca}	$0.25\gamma_{ca} A * \exp\left(-\frac{E_{act-ca}}{R * T}\right) \left[\frac{A}{m^2}\right]$
Anottun özel yüzey alanı	Sa_{an}	1e6[1/m]
Katottun spesifik yüzey alanı	Sa_{ca}	1e7[1/m]
İlk pil polarizasyonu	V_{pol}	0,05V
Anottun Geçirgenliği	kp_{an}	1e-10[m ²]
Katot geçirgenliği	kp_{ca}	1 1e-10[m ²]
Anot denge gerilimi	$\Phi_{el,an}$	0V
Katot denge gerilimi	$\Phi_{el,ca}$	1V
Pil Voltajı	V_{pil}	$\Phi_{el,ca} - \Phi_{el,an} - V_{pol}$
Anot tarafında elektrolit etkin iletkenliği	$kleff_{an}$	$\frac{\varepsilon_{por}}{\tau} \times \delta_{io,ely} \quad [S/m]$
Anodun sağlam ve etkin iletkenliği	$kseff_{an}$	$\frac{\varepsilon_{por}}{\tau} \times \delta e_{,an} \quad [S/m]$
Katot tarafında elektrolit etkin iletkenliği	$kleff_{ca}$	$\frac{\varepsilon_p}{\tau} \times \delta_{io,ely} \quad [S/m]$
Katot sağlam ve etkin iletkenliği"	$kseff_{ca}$	$\frac{\varepsilon_p}{\tau} \times \delta e_{,ca} \quad [S/m]$
T-KOYP-O ⁻² için elektrolit iletkenliği	$\delta_{io,ely}$	$\frac{\delta_0}{T} * \exp\left(\frac{E_{el}}{RT}\right) \quad [S/m]$
T-KOYP-H ⁺ için elektrolit iletkenliği	$\delta_{io,ely}$	0.009T-6.157[S/m]
Elektrolit iletkenliğinin ön faktörü	δ_0	3.67*10 ⁷ [S/m]
Elektrolit aktivasyon enerjisi	E_{el}	80[kJ/mol]
Akım toplayıcı iletkenliği	k	5000[S/m]
NH ₃ Molar Kütlesi	M_{nh_3}	17[g/mol]
O ₂ mol kütlesi,	Pzt_2	32[g/mol]
N ₂ molar kütlesi	M_{n_2}	28[g/mol]
H ₂ O molar kütlesi	M_{h_2o}	18[g/mol]
NH ₃ kinetik hacmi ₃	V_{nh_3}	14,9e-6
O ₂ kinetik hacmi	vo_2	16,6e-6
N ₂ kinetik hacmi	vn_2	17,9e-6
H ₂ O kinetik hacmi	vh_2o	12,7e-6
Referans difüzivite	Kd	3,16e-8[m ² /s]
Porozite	ε	0,4
Üstel öncesi faktör	γ_{an}	7*10 ⁹
Üstel öncesi faktör	γ_{an}	7*10 ⁹
Katot Aktivasyon Enerjisi	E_{act-ca}	120 [kJ/mol]
Anot Aktivasyon Enerjisi	E_{act-an}	110[kJ/mol]
Katodik elektrik iletkenliği	$\delta_{e,ca}$	$\frac{4.3*10^7}{T} \exp\left(\frac{-1200}{T}\right) \quad [S/m]$
Anodik elektrik iletkenliği	$\delta_{e,an}$	$\frac{9.5*10^7}{T} \exp\left(\frac{-1150}{T}\right) \quad [S/m]$
Elektrotların tortuositesi/Burgman düzeltmeleri	τ	$\varepsilon_{por}^{-\frac{1}{2}}$
Anot giriş bileşimi	Saf amonyak gazı (%100)	
Katot giriş kompozisyonu	Hava (%21 O ₂ , %79 N ₂)	

3.2.1. Sayısal modellemede kabul edilen temel varsayımlar ve sınır koşulları

COMSOL Multiphysics, batarya ve yakıt pili modülüne göre matematiksel modelleme, sayısal formülasyonu ve simülasyon analizleri için kullanılır. Bununla uyumlu olarak, bu tez için aşağıda sıralanan bazı temel sınır koşulları göz önünde bulundurulmuştur: geçirimsiz duvardaki hız için kaymamazlık, gaz akışı için sınır katmanları ilgili yarıçapla karşılaştırıldığında ihmal edilebilir, elektrotların ve elektrolitlerin akısı sıfırdır, elektrot veya gaz kanalı ara yüzünde potansiyel ve tür konsantrasyonları tekdüze olarak kabul edilir, iyi yalıtılmış olarak kabul edildiğinde sınırdaki değişkenin kısmi türevi sıfırdır, yakıt ve hava tarafındaki ara bağlantının elektrik potansiyeli sıfırdır ve ara bağlantının tabanında akım yoğunluğu sabittir. Ayrıca, bu çalışmada uygulanan temel varsayımlar; çok küçük yarıçap boyutundan dolayı her bir alt sistemde sıcaklık dağılımının sabit olması, akışkan hızı ve kısmi basınçlar her alt sistemde ve her yönde ortalama eşit olması, her alt sistemdeki akışkan viskozitesinin aynı olmasıdır.

Aynı şekilde, sistemler aracılığıyla yakıt ve hava akışı sırasında hidrojen ya da amonyak ve oksijen tüketiminin yoğunluklarını önemli ölçüde azalmadığı kabul edilir, elektrokimyasal reaksiyonda sadece hidrojen kullanıldığından amonyakın doğrudan oksidasyonu olmamıştır, kullanılan hava akışı sıkıştırılamaz ve idealdir, sabit durumda çalışır, akışkan özellikleri sabittir ve her iki kanalda da kimyasal reaksiyonlar oluşmamaktadır. Ayrıca, akım kolektörlerin anot dış yüzeyleri ve katot difüzyon elektrotları üzerindeki etkilerinin ihmal edilebilir olduğu varsayılmaktadır. Buna göre, Çizelge 3.3 sınır koşullarının ve varsayımların özetlenmiş matematiksel formülü açık şekilde gösterir.

Çizelge 3.3. Sınır koşullarının ve varsayımların matematiksel formülasyonu

Kalem	Gaz akış kanalı Girişi	Gaz akış kanalı çıkışı
Sıcaklık	$T = T_{in}$	$n \cdot (-\lambda \nabla T) = 0$
Akış	$u = u_{in}, v = w = 0$	$P = P^0$
Kütle fraksiyonu	$Y_i = Y_{i,in}$	$n \cdot (-\rho D_{ij} \nabla Y_i) = 0$
Duvar	Yalıtım	$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0, -n \cdot i_{io} = -n \cdot i_{el} = 0, n \cdot (-\rho D_{ij} \nabla Y_i + \rho u Y_i) = 0$
	Kimyasal türler	$\frac{\partial Y_i}{\partial x} = \frac{\partial Y_i}{\partial y} = \frac{\partial Y_i}{\partial z} = 0$
	Akış hızı	$u = v = w = 0$
İç akım akışı		$-n \cdot i = i \cdot n$
Eklektik potansiyel	$\Phi_{el,an} = 0, \Phi_{el,ca} = V_{cell}$	
Elektrolit potansiyeli		$\Phi_{io} = 0$
Akım toplayıcı	$\phi_{an} = 0$	
Simetrik sınır		$\frac{K \nabla P}{\mu} \cdot n = 0$

3.3. Temel Matematiksel Denklemler

Bir yakıt pilini simüle etmek için farklı birleştirme denklemleri dikkate alınmalıdır. Hesaplamalı denklemler, KOYP modelleme süreçlerinde yer alan tüm ilgili parametreleri ve değişkenleri özetler ve birbirleriyle ilişkilerini tanımlar. Bunun sebebi, KOYP modellemesinde farklı birleştirilmiş değişkenlerin aynı anda analiz edilmesidir. Bu yüzden, bu sayısal analizde kullanılan temel yönetim denklemleri kütle, momentum, kimyasal türleri ve enerjinin korunum yasalarıdır.

Yükün korunumu denklemi: Hem anot hem de katot tabakasının tamamen üçlü faz sınırlarından oluştuğu varsayılır, böylece reaksiyonlar elektrotların içindeki her yerde gerçekleşir. Elektrokimyasal reaksiyon sırasında akım ve su üretilirken hidrojen ve oksijen tüketilir. Elektrik akımının taşınması bir yük koruma denklemiyle tanımlanır. Denklem iyonların ve elektronların hareketini incelenmek için de uygulanır. Buna göre, elektrolit ve gözenekli elektrotlardaki iyonların transferini incelenmek için omik yasası kullanılır. Ayrıca, akım toplayıcı ve elektrotlardaki elektronik iletim de omik yasasıyla modellenmiştir. Elektrot-elektrolit ara yüzünde anot (hidrojen iyonu/protonun göçünden dolayı) ve katot (oksit iyonunun göçünden dolayı) arasındaki yük korunumu dengesi denklem (3.1)'de gösterilmektedir.

$$\nabla(-\delta_{i,e} \nabla \phi_{i,e}) = S_{i,e} = A_v, i \quad (3.1)$$

Burada, $S_{i,e}$ elektrik(e) ve iyonik(i) akım kaynağıdır ancak her iki elektrotta da sıfırdır, $A_v[\frac{1}{m}]$ yüzey alanı-hacim oranıdır, $\delta_{i,e}$ elektrotların ve elektrolitlerin elektronik ya da iyonik iletkenliktir (S/m), $\nabla \phi_{i,e}$ elektrotların ve elektrolitlerin elektronik veya iyonik potansiyelidir.

Elektrolit yalnızca iyonik yüklerin geçişine izin verir, dolayısıyla iyonize olmayan gazlara karşı geçirimsizdir. Sonuç olarak, elektrolitin tüm yüzeylerine dik kütle akısı ve hızı sıfırdır. Ek olarak, elektrolitler içinde elektrik veya iyonik akım üretilmez. Dolayısıyla, denklem (3.1)'in sağ tarafı sıfırdır ve aşağıdaki gibi yeniden yazılır;

$$\nabla(-\delta_{i,e} \nabla \phi_{i,e}) = 0 \quad (3.2)$$

Kimyasal türlerin Korunumu: Bir yakıt hücresinin gözenekli elektrotları elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği yerdir. Dahası, gözenekler yoluyla aktif reaksiyon bölgelerine doğru gazın taşınmasını veya difüzyonunu kolaylaştırırlar. Elektrokimyasal reaksiyonlarda tüketilen türler (yakıt ve genellikle hava) depolama, üretilen türleri ise kaynak olarak alınır. Serbest akış kanalındaki ve gözenekli elektrotlardaki kimyasal türlerin dengesi sırasıyla (3.3 ve 3.4) denklemleri kullanılarak belirlenir. Bununla bağlantılı olarak, üçlü faz sınırında, sırasıyla tüketilen hidrojen ve oksijeni belirlemek için denklemler (3.5 ve 3.6) kullanılabilir. Ek olarak, üretilen su için denklem (3.7) kullanılmaktadır.

$$\nabla \cdot (\rho u \omega_i) = -\nabla j_i + S_i \quad (3.3)$$

$$S_i = S_{H_2} = -\frac{MH_2}{2F} i_a \quad (3.4)$$

$$S_i = S_{O_2} = -\frac{MO_2}{4F} i_c \quad (3.5)$$

$$S_i = S_{H_2O} = +\frac{MH_2O}{2F} i_a \quad (3.6)$$

ω_i , her türün kütle fraksiyonudur, S_i , elektrotlar için sıfır olarak ayarlanan tür üretimi veya tüketimi için kaynak veya depolama terimidir ve ∇j_i , gözenekli ortamda çok bileşenli kütle akışı için difüzyonel akı vektörüdür.

Çok bileşenli akış için difüzyonel akı vektörü, genelleştirilmiş Fick yasası kullanılarak ifade edilir. D_{ij} aşağıda belirtildiği gibi i ile j türlerinin difüzyon katsayısıdır;

$$j_i = \sum_{j=1}^N \rho \omega_j D_{ij} \quad (3.7)$$

Karışımın yoğunluğu, ρ aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$\rho = \frac{P}{RT} \sum_{i=1}^N X_i * M_i \quad (3.8)$$

Türlerinin yoğunluğu (ρ_i) da aşağıda gösterildiği gibi ideal gaz denklemlerinden hesaplanır;

$$\rho_i = \frac{PM_i}{RT} \quad (3.9)$$

Momentumun Korunumu: Bu çalışmada, T-KOYP'in elektrokimyasal modelinde akım yoğunluk dağılımı incelenmiştir. Bunun nedeni, akış kanalındaki ve gözenekli elektrotlardaki momentum ve kütle dengesinin tam bir eşleşmesini içeren akım yoğunluğu dağılımıdır. Elektrolit ve elektrotların sırasıyla iyonik ve elektronik akım dengesini de içerir. Buna göre, elektronik ve iyonik yük dengesi Omik yasası kullanılarak belirlenirken yük transferi veya reaksiyon kinetiği B-V denklemi kullanılarak değerlendirilir.

Momentumun dengesi akış kanallarında ve gözenekli elektrotlarda belirlenir. Açık bir kanalda gaz akışı durumunda, Navier-Stokes denklemi kullanılarak momentum tahmin edilir. Açık bir kanalda gaz akışı durumunda, momentum Navier-Stokes denklemi kullanılarak tahmin edilir. Yine de, Brinkman denklemi, viskoz kuvvetlerin konvektif kuvvetlere hâkim olması nedeniyle Darcy Yasasından türetilen gözenekli ortamdaki akış için kullanılır. Sonuç olarak, konvektif terim ihmal edilir ve gözenekli ortamdaki gaz akışının neden olduğu basınç düşüşü Darcy yasası kullanılarak dahil edilir. Darcy yasası, hız vektörünün basınç gradyanının, gözenekli ortamın yapısının ve sıvının viskozitesinin bir fonksiyonu olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle, basınç gradyanı, gözenekli ortamdaki akışın tek itici gücüdür. Ayrıca, elektrolitlerde akışkanlar dinamiği ile ilgili durumun meydana gelmediği varsayılmaktadır. Brinkman denklemi, akışkanının gözenekli malzemelerden akışını tanımlar. Çoğunlukla, momentum dengesi türlerin taşınım denklemiyle birleştirilir. Dahası, momentum denklemi ile eş zamanlı olarak çözülen kütle dengesini ifade etmek için süreklilik denklemi kullanılır. Bu denklemlerin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\text{Süreklilik; } \rho \varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla(\rho u) = S_m \quad (3.11)$$

S_m kütle kaynağı terimidir.

Navier-Stokes;

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho(u_i \cdot \nabla)u_i = -\nabla P + \nabla \cdot \left[\mu(\nabla u_i + (\nabla u_i)^T) - \frac{2}{3}\mu(u_i) \right] + F \quad (3.12)$$

Brinkman;

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{p}{\varepsilon} (u \cdot \nabla) u = -\varepsilon \nabla P + \nabla \cdot \varepsilon \left[\mu (\nabla u_i + (\nabla u_i)^T) - \frac{2}{3} \mu (u_i) \right] + \varepsilon F \quad (3.13)$$

Burada, u_i 3B için hız vektörüdür (m/s), P basınçtır (Pa) ve μ akışkanın viskozitesidir (kg/ms). Ayrıca F , Navier-Stokes denkleminde sıfır olan gözenekli ortamda hareket eden akışkanının momentum kaybını tanımlayan bir momentum kaynağı terimidir, Brinkman denkleminde ise Darcy yasası kullanılarak hesaplanır.

$$F = \left(-\frac{u\mu}{kp} \right) \quad (3.14)$$

kp elektrotların geçirgenliğidir (m^2). Dahası, atalet terimi (Brinkman denkleminin sol tarafındaki denklemleri) de ihmal edilir.

Kütlenin Korunumu: Kütlenin korunumu, birim hacim için süreklilik denklemleri olarak sağlanır. Gaz difüzyonu ve konveksiyonun KOYP performansı üzerindeki önemli etkisinden dolayı kütle transferi çok zorunludur. Bununla birlikte, açık kanallarda ve gözenekli elektrotlarda gaz fazının kütle dengesini değerlendirmek için Maxwell-Stefan difüzyon ve konveksiyon denklemleri uygulanır.

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial t} + \rho (u \cdot \nabla) \omega_i = \nabla \cdot \left(\rho w_i \sum_j^N D_{ij} d_j + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right) + R_i \quad (3.15)$$

Burada, $D_{ij} [\frac{m^2}{s}]$ denklem (2.66) kullanılarak hesaplanan Maxwell-Stefan difüzyon katsayısıdır, R_i kütle kaynağıdır ve $\nabla T/T$ terimi termal difüzyon katsayısını $[kg/ms]$ ifade eder. Dahası, d_j , i türü tarafından j türü üzerindeki difüzyon itici güç ya da difüzyon sürüklenme kuvveti aşağıda gösterildiği gibi tanımlanır;

Enerjinin korunumu: Enerji denklemleri, modelin tüm etki alanlarındaki sıcaklığı belirlemek için kullanılır. Denklemin (3.16) sağ tarafı konveksiyonla ısı transferini gösterir ve parametreler pilin belirli bölgelerindeki akışkan ortama karşılık gelir. Elektrolitler için denklemin sağ tarafı sıfırdır. Enerji denklemleri, sırasıyla akışkan hızını ve kütle difüzyon akışını temsil eden u_i ve N_i değişkenleri ile momentum ve kütle dengelerine bağlanmıştır.

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \nabla(k \nabla T) + Q = \rho C_p u_i \nabla T + \nabla(\sum_i h_i N_i) \quad (3.16)$$

C_p [kJ/molK] and h [kJ/mol] sırasıyla sıcaklığın işlevleri olan spesifik ısı ve entalpıdır, k ısı iletim katsayısıdır and Q is elektrolitin ve elektrotlar iletim direnci nedeniyle ısı kaynağıdır veya ohmik ısıtmadır. Isı iletim katsayısının değeri, anot, katot ve akım toplayıcıda etkin bir ısı iletim katsayısı haline gelir. Matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir;

$$k = \varepsilon k_f + (1 - \varepsilon) k_s \quad (3.16a)$$

k_f akışkan ısı iletim katsayısıdır, k_s ise katı ısı iletim katsayısıdır ve ε , elektrotların gözenekliliğidir.

Genel olarak, hesaplama alanlarının bir fonksiyonu olarak temel yönetim denklemleri, kısa ve özet bir biçimde çizelge 3.4'te sunulmaktadır.

Çizelge 3.4. Temel denklemleri

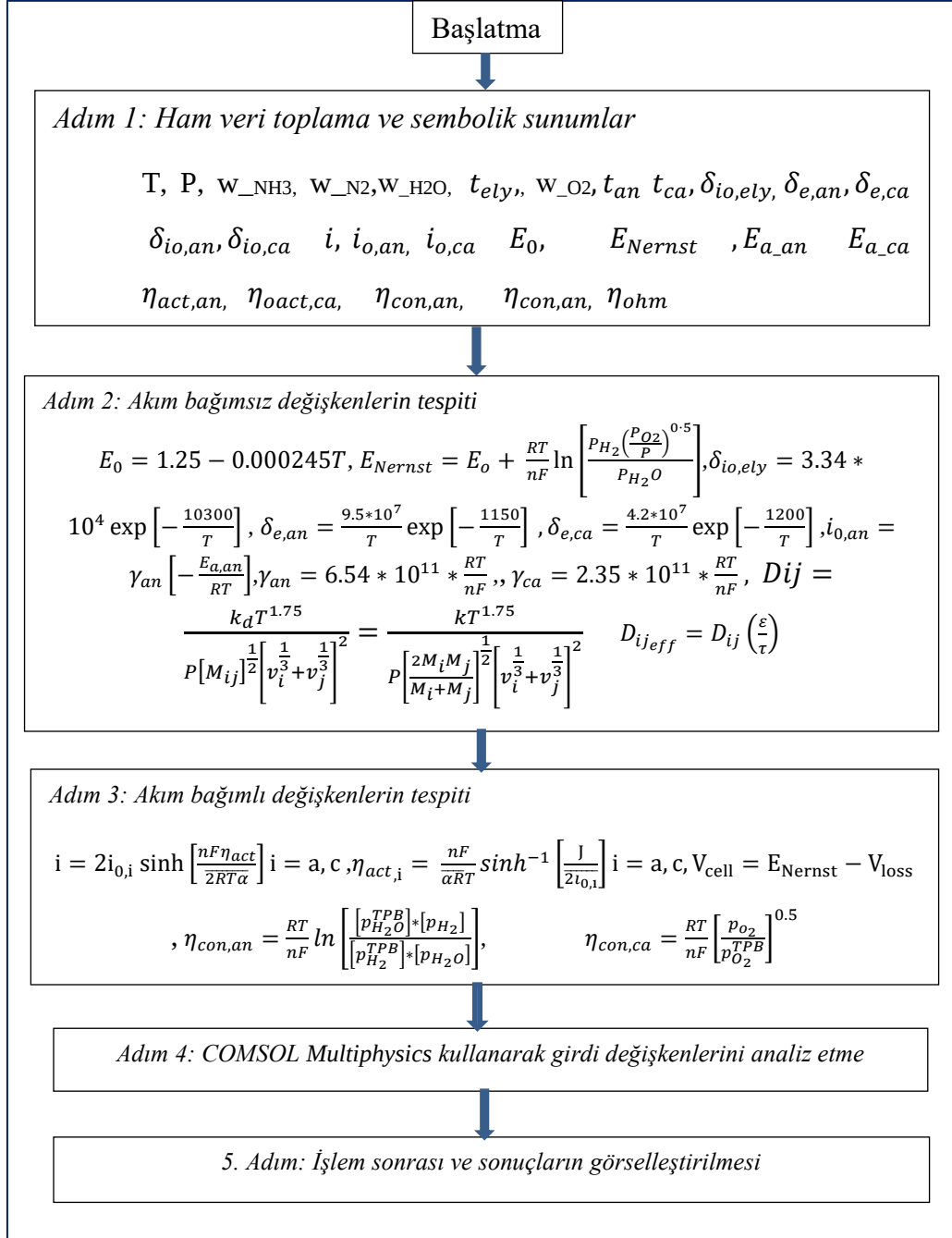
Etki Alanları	Model denklemleri	Kaynak Terimler
Gaz akış kanalı	$\nabla(\rho u) = S_m$ $\rho(u \cdot \nabla)u = -\nabla P + \mu \nabla^2 u + F$ $\nabla \cdot (\rho u w_i) = -\nabla j_i + S_i$	$S_m = 0$ $F = 0$ $S_i = 0$
Anot elektrot	$\nabla(\rho u) = S_m$ $\rho(u \cdot \nabla)u = -\nabla P + \mu \nabla^2 u + F$ $\nabla(-\delta_{i,e} \nabla \phi_{i,e}) = S_{i,e}$ $\nabla \cdot (\rho u \omega_i) = -\nabla j_i + s_i$	$S_m = 0$ $F = \left(-\frac{u\mu}{kp}\right)$ $S_{i,e} = 0$ $S_i = 0$
Anot-Elektrolit arayüzü (TPB)	$\nabla(\rho u) = S_m$ $\rho(u \cdot \nabla)u = -\nabla P + \mu \nabla^2 u + F$ $\nabla(-\delta_{i,e} \nabla \phi_{i,e}) = S_{i,e}$ $\nabla \cdot (\rho u \omega_i) = -\nabla j_i + s_i$	$S_m = S_{H_2} + S_{H_2O}$ $F = \left(-\frac{u\mu}{kp}\right)$ $S_{i,e} = -i_a$ $S_i = S_{H_2} = -\frac{MH_2}{2F} i_a$ $S_i = S_{H_2O} = +\frac{MH_2O}{2F} i_a$
Elektrolit	$\nabla(-\delta_{i,e} \nabla \phi_{i,e}) = S_{i,e}$	$S_{i,e} = 0$
Katot Elektrot	$\nabla(\rho u) = S_m$ $\rho(u \cdot \nabla)u = -\nabla P + \mu \nabla^2 u + F$ $\nabla(-\delta_{i,e} \nabla \phi_{i,e}) = S_{i,e}$ $\nabla \cdot (\rho u \omega_i) = -\nabla j_i + s_i$	$S_m = 0$ $F = \left(-\frac{u\mu}{kp}\right)$ $S_{i,e} = 0$
Katot-Elektrolit arayüzü (TBP)	$\nabla(\rho u) = S_m$ $\rho(u \cdot \nabla)u = -\nabla P + \mu \nabla^2 u + F$ $\nabla(-\delta_{i,e} \nabla \phi_{i,e}) = S_{i,e}$ $\nabla \cdot (\rho u \omega_i) = -\nabla j_i + s_i$	$S_m = S_{O_2} + S_{N_2} = S_{O_2} = \frac{MO_2}{4F} i_c$ $F = \left(-\frac{u\mu}{kp}\right)$, $S_{i,e} = i_c$, $S_i = 0$

3.4. Sayısal Metot

İkinci bölümde açıklandığı gibi, temel olarak literatürde üç ana gaz difüzyon modeli mevcuttur. Bu nedenle, bu çalışma için, COMSOL'de bulunan Maxwell-Stefan yayılma modeli(2.66)'da sunulan Fuller-Schelter-Gridding'in moleküler kütle taşınım denklemlerine göre kullanılmıştır. Model denklemlerini çözmek için FEM yöntemi kullanıldığından, her bir düğümde bilinmeyen tüm değişkenler hesaplanır.

Model denklemlerini çözmek için FEM yöntemi kullanıldığından, her bir düğümde bilinmeyen tüm değişkenler hesaplanır. Buna göre, hücre voltajı, anot dış yüzey voltajı sıfır olarak ayarlanarak katodun dış yüzeyinde belirlenir. Ayrıca, yük korunumu denklemi kullanılarak, her bir düğümde akım hesaplandığında ohmik kayıp dikkate alınır. Kütle taşıma modeli, her bir düğümdeki basınç dağılımını tahmin etmek için kullanılır ve akım, konsantrasyona göre hesaplanır. Özünde, sayısal analiz için COMSOL tabanlı FEM kullanıldığında, ohmik ve konsantrasyon polarizasyonu için açık ifade zorunlu değildir. Ancak, bunlar modelin ayrılmaz bir parçasıdır.

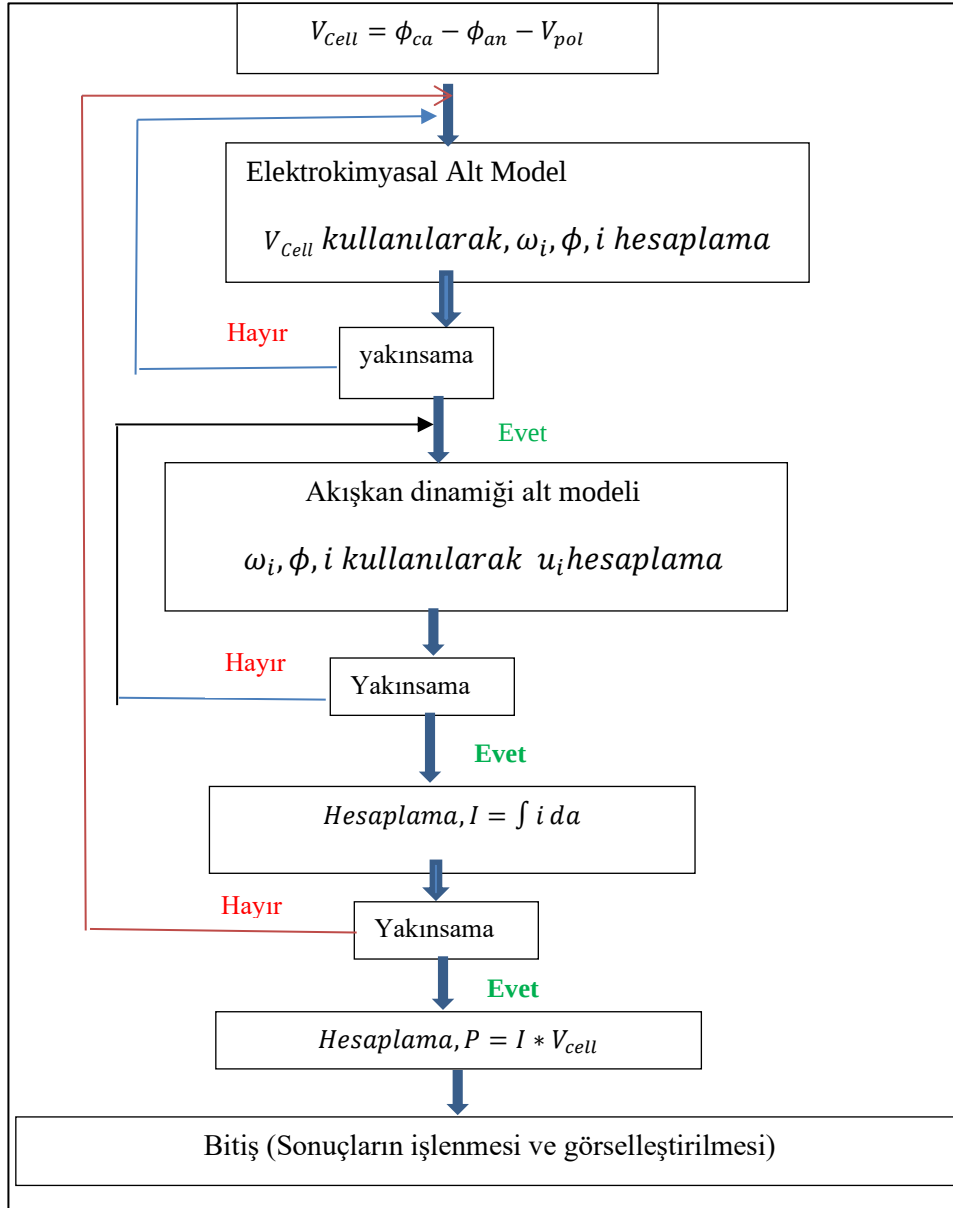
Genellikle, bu tezin nihai amacı, T-KOYP modeli için voltaj-akım ve güç yoğunluğu eğrisini geliştirmektir. Bu, verimliliği, güç yoğunluğunu, aktivasyon aşırı voltajını vb. hesaplama olanağı verir. İlk olarak, her bir elektrotun voltajının Nernst denklemi kullanılarak belirlendiği varsayılır, ardından modelin ortalama akım yoğunluğu hesaplanır. İstenilen sonuçlara ulaşmak için modelin tüm temel denklemleri çözülür. Sonuç olarak, bu çalışmanın sayısal modelleme ve simülasyon analizleri, aşağıda verilen akış şemasında oluşturulan algoritmik çözüm prosedürünü takip etmektedir.



Şekil 3.2. Silindirik katı oksit yakıt pili modellemesinde kullanılan algoritma şeması

Ayrıklaştırma şeması da formüle edilmiştir. Bunun sebebi koruma yasalarının sıklıkla PDE'ler cinsinden ifade edilmesi, ancak PDE'lerin analitik olarak çözülmemesidir. Bu yüzden, daha uygun simülasyon sonuçları elde etmek için model, sonlu elemanlar metot (FEM) kullanılarak sonlu sayıda DOF ile küçük geometrik şekillere ayrılmalıdır. FEM, PDE'lerin çözülebilir sayısal model denklemlerine dönüştürülmesinde önemli bir rol oynar.

Özünde, COMSOL'daki FEM, doğrusal olmayan PDE'leri çözmek için ayrılmış adımlar ve tam birleştirilmiş yöntemlerle çalışır. Ayrılmış adım yöntemi, dikkate alınan her fiziksel model için bir dizi cebirsel denklem oluştururken, tam olarak birleştirilmiş olan, modeller için tek bir cebirsel denklem seti oluşturur. Şekil 3.3'te gösterildiği gibi yakınsamaya ulaşılan kadar yinelemeli bir şema tekrarlanmıştır.



Şekil 3.3. Ayırıklaştırma Şeması/Çözüm Algoritması

Buna göre, yöneten PDE'leri elektrotların hız alanı ve kütle fraksiyonu, elektrik ve elektrolit potansiyelleri gibi beş adıma ayrılmıştır. Ayrılmış adımlar, 0.001 yakınsama nispi toleransında doğrudan doğrusal sistem çözücü (MUMPS) ile parametrik doğrusal olmayan sabit ayrılmış çözücü kullanılarak hücre voltajının bir fonksiyonu olarak

hesaplanır. Voltaj ve akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tam bir polarizasyon eğrisi oluşturmak için bir parametrik model aracılığıyla 0,05V'luk bir düşüşte 0,95V ila 0,2V arasında değişen hücre voltajında çözümler yapılmıştır.

3.5. Modelin Ağ Yapısı

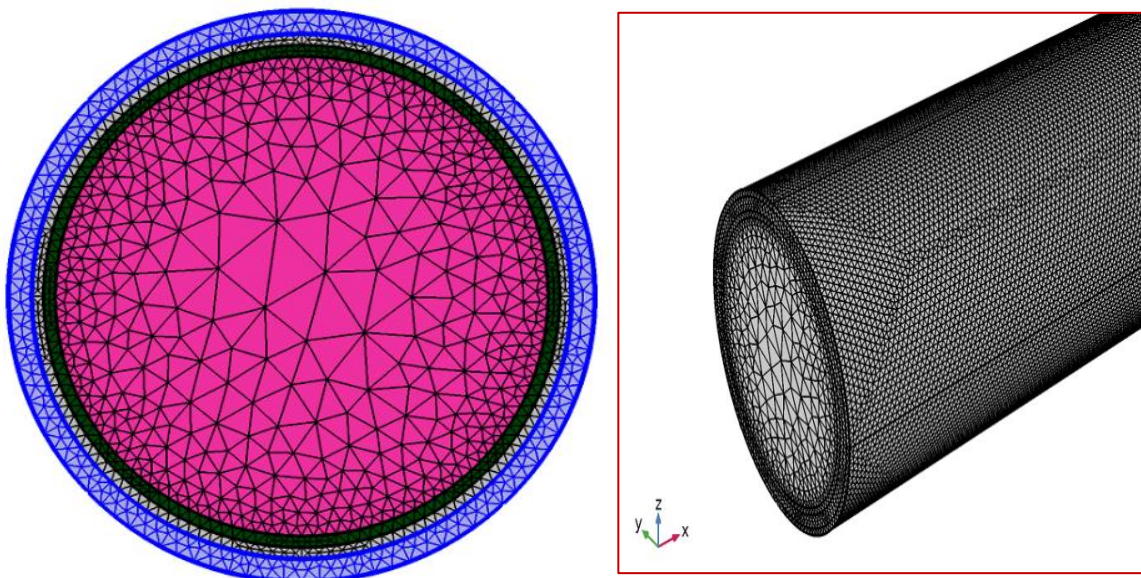
Bu çalışmada, COMSOL Multiphysics kullanılarak AS-, ES ve CS- T-SOFC arasında ağ karşılaştırma analizi yapılmıştır [27 Nisan, 2020, 1:32 PM]. Bunun nedeni meshleme yakınsama hesaplamasına kabul edilebilir bir süre içinde izin veren makul sayıda ağ sayısı elde etmek için önemli bir yaklaşımdır. Bunun yanı sıra, öncelikle, normal eleman boyutuyla otomatik olarak ağ üreten fizik kontrollü ağ uygulanmıştır. Buna göre, tam ağ 9289 etki alanı, 3636 sınır ve 928 kenar ögesinden oluşur. Ayrıca, çözülen serbestlik derecesi sayısı 12756'dır (artı 10322 dahili DOF), bu da geometriyi çözmek için oldukça iyidir. İkinci olarak, silindirik pillerin performansını polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrisinin bir fonksiyonu olarak araştırmak için şebeke bağımsızlığı gerçekleşene kadar ince, daha ince ve ekstra ince seviyeler için ağ analizi çalışılmıştır. Bu nedenle, çeşitli yöneten ve sistematik kısmi diferansiyel denklemleri (PDE'ler) çözerek kararlı simülasyon sonuçlarını gerçekleştirmek için ağ analizleri esastır.

Ağ analizi sonuçlarına göre, daha ince ağ oluşturma işleminden sonra eleman boyutlarının sayısı teorik simülasyon sonuçlarını etkilememekte ve ortalama akım ve güç yoğunluğunda önemli bir değişikliğe sebep olmamaktadır. Benzer şekilde, daha ince ağ yapılarının hesaplama süresi, ekstra ince ağ yapısından daha kısadır ve fiziksel kontrol teknikleri ile kullanıcı tanımlı hataları azaltılabilir. Sonuç olarak, şekil 3.4'de gösterildiği gibi tüm sayısal simülasyon analizleri için daha ince bir ağ kullanılmıştır.

Kesinleşmiş ağ yapısı geometrisinin 4 etki alanı, 24 kenarlık, 48 kenar ve 32 köşesi vardır. Bununla bağlantılı olarak, AS-T-KOYP'in tam ince ağı 144557 alan ögesi, 46468 sınır ögesi ve 4152 kenar ögesinden oluşurken, CS-T-KOYP'in tam ağı 132441 alan ögesi, 42468 sınır ögesi ve 4144 kenar elemanlarına sahiptir. Dahası, ES-T-KOYP'in ağ yapısı 138184 etki alanına, 4444 sınırlara ve 4144 kenar elemanlarına sahiptir. Ağ analizine göre, tüm ağ elemanlarında elektrolit desteği anot ve katot desteğine göre daha yüksektir. Ek olarak, CS ve AS silindirik tasarımında karşılaştırılabilir ağ elemanları bulunur. Spesifik olarak, ağ analizi, eşit boyutta anot ve katot destekleri nedeniyle ES-T-KOYP'in daha

yüksek ağ elemanlarına sahip olduğunu ancak ES'nin diğer desteklere kıyasla daha düşük performansa sahip olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmaya göre CS-T-KOYP diğer desteklere göre daha iyi performansa sahiptir. Bunun nedeni, ES-T-KOYP'in daha büyük etki alanı öğelerine sahip olsa bile kalınlaştığında daha yüksek ohmik polarizasyondan sahip olmasıdır. Bu, AS silindirik hücresindeki ince katodun, CS muadillerine kıyasla daha küçük etkili reaksiyon bölgesine ve daha büyük katot omik kayıplarına yol açması gerçeğiyle açıklanabilir.



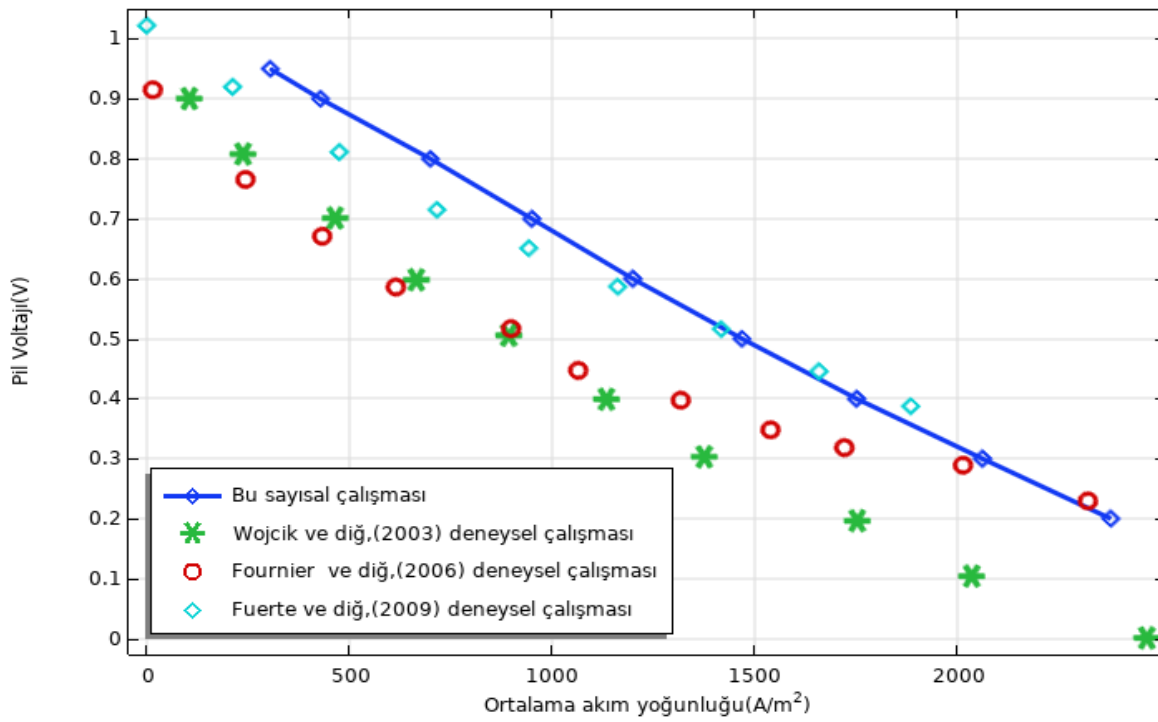
Şekil 3.4. Anot destekli silindirik şeklindeki katı oksit yakıt pil ağ yapısı

3.6. Model Doğrulanması

Farklı elektrolitler kullanılarak doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP için model doğrulanması yapılmıştır. Bu amaçla, literatürde elde edilen benzer bulguların deneysel sonuçları kullanılmıştır. Oksit iyonu iletken model, Wojcik ve diğ.,[8] 800°C'de demir yataklı paket katalizörlü ve katalizörsüz Pt ve Ag anot elektrotları kullanılarak doğrudan amonyakla çalışan T-KOYP deney sonuçlarıyla doğrulanmış ve açıklanmıştır. Aynı zamanda, Ni/YSZ, LSM ve YSZ'den oluşan PEN düzeneğine sahip MT-KOYP üzerinde amonyakın performansını incelemek için yürütülen Fuerte ve diğ., [6] deneysel çalışmasıyla da doğrulanmıştır. Bu Çalışma 700-900°C sıcaklığı aralığında yapılmıştır. G.G.M Fournier ve ark., [101] ayrıca amonyak yakıtı kullanan YSZ bazlı silindirik şeklindeki katı oksit

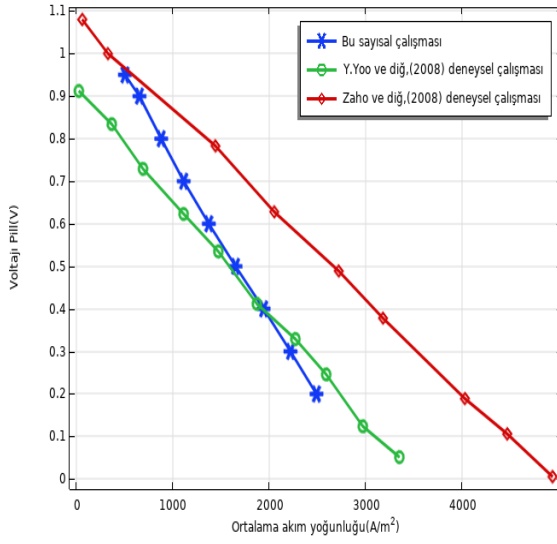
yakıt hücrelerinin performansını karakterize etmek için deneysel bir çalışma 800°C'de yürütmüştür. Çalışmalarının sonuçları da model doğrulaması için kullanılmıştır. Bunun nedeni, şu ana kadar literatürde bu çalışmanın aynı ya da neredeyse aynı modeline sahip amonyak güçlendirmiş T-KOYP için gerçekleştirilen açık bir şekilde deneysel çalışmanın olmamasıdır.

Buna göre, Şekil 3.5'ten açıkça görülebileceği gibi, çalışmanın sonuçları, sayısal polarizasyon eğrisinin Fuerte ve ark., [6]'nın deneysel değerleriyle uyumlu olduğunu, ancak Wojcik ve ark., [8]'nin ve Fournier et al., [101]'nin deneysel araştırmasından daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Deneysel çalışmalar arasında da önemli performans değişiklikleri gözlemlendi. Ancak bu modelin performansı hepsinden daha iyidir. Bir eğimin eğilimi veya modeli, geliştirilen model polarizasyon eğrisi Fuerte ve diğerleri, deneysel değerlerden biraz farklı olsa da benzerdir. Bu farklılık PEN elemanının geometrisi, kalınlığı ve tipi ile ilgili olabilir. Çalışma ortamı, yakıt hücresi üretim yöntemleri ve kurulumu da güç değişimlerine katkıda bulunmuştur. Sadece bu değil, aynı zamanda amonyağın ayrışmasını kolaylaştırmak için pahalı katalizörler de kullanılırlar. Ancak bu çalışmada katalizör ve anot elektrotu olarak sadece nikel kompozit anot kullanılmıştır. Bu, Ni 'nin amonyak ayrışması için en uygun maliyetli katalizör olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, literatür verileri kullanılarak model doğrulama sürecinde yanlılığı azaltmak için sayısal ve deneysel çalışmalar aynı anda yapılmalıdır. Bununla bağlantılı olarak, bu tezde hem deneysel hem de sayısal çalışmalar aynı zamanda yürütülmektedir ve bir sonraki konuda detaylandırılmaktadır.

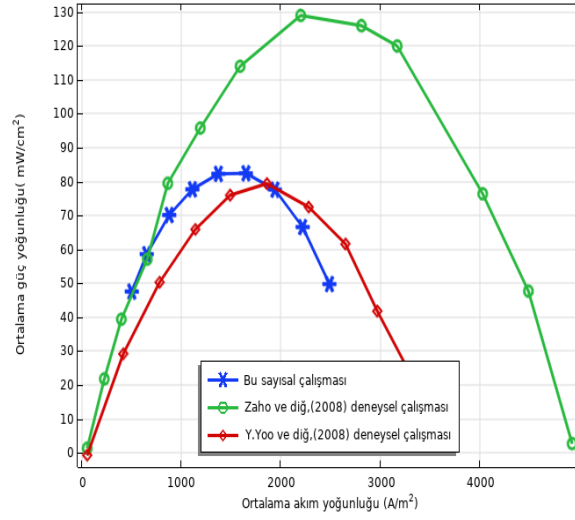


Şekil 3.5. Sayısal çalışma ile [6,8,10] deneysel çalışma sonuçları arasındaki model doğrulaması

Bu çalışmada, literatür verileri kullanılarak protonik iletken doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP için model doğrulaması da yapılmıştır. Böylece, bu sayısal araştırma için, proton iletken elektrolit kullanılan amonyak yakıtlı AS-P-KOYP üzerinde Y. Yoo ve ark., [105] ve Zhang ve diğ., [106]'in deneysel incelenmeleriyle ile doğrulanmış ve açıklanmıştır. Ancak geometrik boyutlar (PEN yapısının kalınlığı) ve şekli bu çalışmadan oldukça farklıdır. Bunun sebebi, henüz literatürde protonik iletken elektrolitler kullanılan doğrudan amonyak beslemesi T-KOYP ile ilgili hiçbir deneysel çalışma olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu doğrultuda, Şekil 3.6'de görülebileceği gibi, bu çalışmanın sonucunda, sayısal polarizasyon ve güç yoğunluğunu eğrilerinin Yoo ve diğ., [105] ile benzer olduğu teyit edilmiştir ancak Zhang ve diğ., [106]'den daha düşük değerler elde edilmiştir. Bu durumla ilişkilendirilen en önemli neden, özellikle Zhang ve ark., [106] tarafından yapılan çalışmada geometri ve kullanılan elektrolit türlerinin farklılığıdır. Düzlem yapının silindirik pillere göre daha yüksek performansının olduğu açıktır.



(a) Polarizasyon eğrisi



(b) Güç yoğunluğu eğrisi

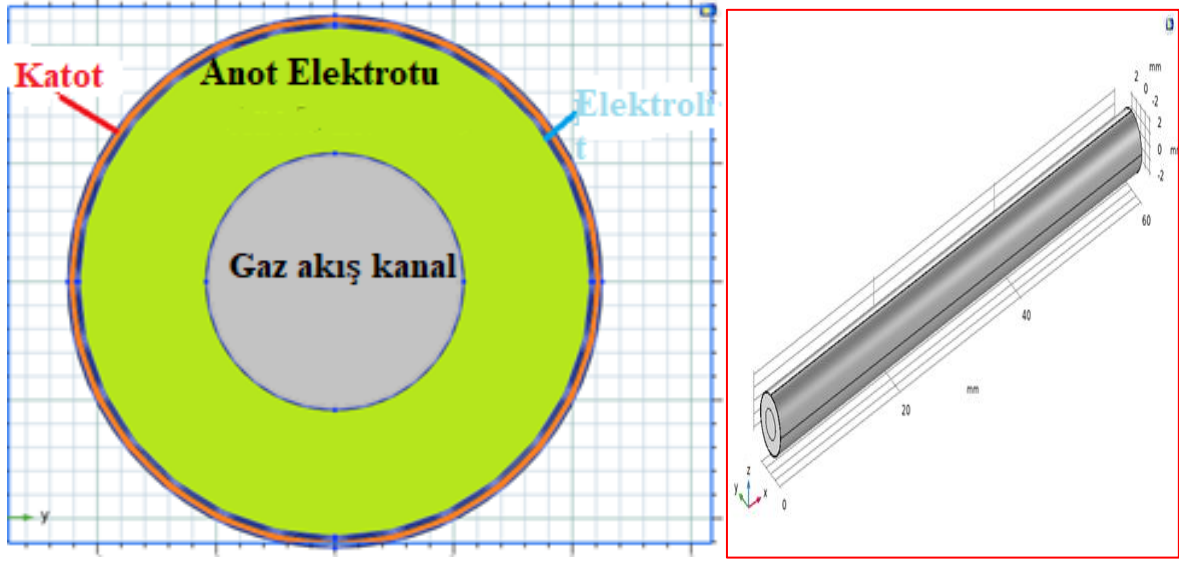
Şekil 3.6. Bu sayısal çalışmayla Y. Yoo ve diğ., [105]., Zhang ve diğ., [106] deneysel sonuçları arasındaki model doğrulaması .

3.7. Deneysel Araştırma

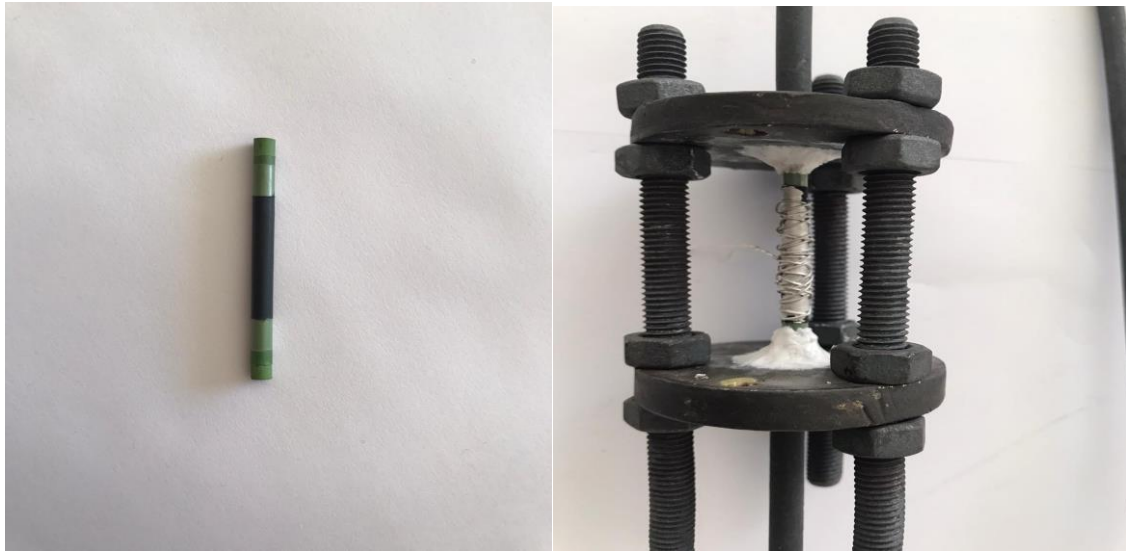
Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi'nde üretilen, ana bileşen olarak Ni-YSZ yakıt elektrot, YSZ elektrolit ve LSM hava elektrotlu mikro- silindirik katı oksit yakıt pili (MT-KOYP) deneysel inceleme için kullanılmıştır. Ancak tezde kullanılan modelin geometrik parametreleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi'nde bulunan MT-KOYP'den oldukça farklıdır. Sonuç olarak üç boyutlu AS-MT-KOYP modeli, yalnızca model doğrulaması için COMSOL Multiphysics yazılımı kullanılarak geliştirilmiştir. Deneysel çalışması için kullanılan geliştirilmiş model ve üretilen pilleri sırasıyla şekil 3.7(a) ve (b) şematik olarak gösterilmektedir. Model doğrulaması için kullanılan geometrik boyutlar da çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Model doğrulaması için kullanılan geometrik boyutlar

Boyut	ES-T-KOYP	AS-T-KOYP	CS-T-KOYP
Anot Kalınlığı	160 μ m	2.14mm	160 μ m
Elektrolit Kalınlığı	2mm	20 μ m	20 μ m
Katot Kalınlığı	160 μ m	160 μ m	2.14mm
İç Çap	2.2mm		
Pil Uzunluğu	60mm		



(a) Sayısal model



(b) Üretilen hücre ve deneysel sistem

Şekil 3.7. Mikro-silindirik katı oksit yakıt pillerinin şematik çizimleri

Giriş bölümünde açıklandığı gibi, bu tez kapsamında doğrudan amonyak ile üç boyutlu bir T-KOYP sayısal modeli geliştirilerek model performansını doğrulamak için deneysel bir çalışma yapılmıştır. Bu nedenle, bu deneysel çalışma, farklı çalışma parametreleri altında T-KOYP tarafından sağlanan doğrudan amonyakın performansını araştırmak ve karakterize etmek için yürütülen tezin ikinci aşamasını oluşturmaktadır.

Deneysel araştırmanın amacı sayısal analizde elde edilen teorik değerleri doğrulamak ve üçgenleme yapmaktır. Bununla birlikte, amonyak yakıt kullanımının depolanması ve ek

malzemelerinin yokluğu nedeniyle hidrojen yakıtı kullanılarak model doğrulaması yapılmıştır. Hidrojen gazının miktarı, elektrokimyasal reaksiyon denklem[2.7]inde sunulduğu gibi amonyağın tamamen hidrojen ve azot elementel formlarına kırıldığı varsayımına göre hazırlanmıştır. Sonuç olarak, anot elektrotta saf hidrojen 0,8 SLM akış hızında beslenirken katot elektrotta normal hava 1,6SLM akış hızında normal hava ile beslenir. Pilin performansı, 800°C çalışma sıcaklığı ve 1atm basınç altında polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca, yakıt ve havanın ortak akış düzeni de düzenlenmiştir. Hem katotta hem de anotta akım toplayıcı olarak gümüş tel kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

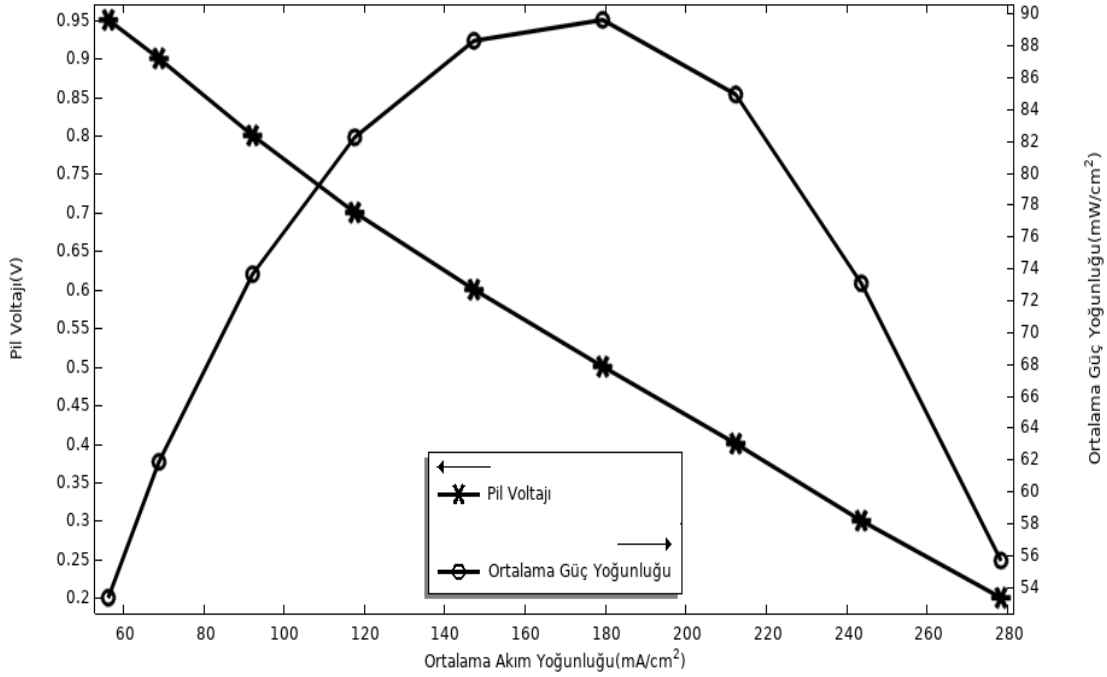
4.1. Silindirik Katı Oksit Yakıt Pili için Sayısal Analiz ve Sonuçları

Bu tez çalışmasında, çok ölçekli güç üretimi kullanımları için hidrojene kıyasla farklı destekler kullanarak T-KOYP’inde karbon nötr bir enerji vektörü olarak doğrudan amonyak potansiyeli araştırılmıştır. Bunun nedeni, amonyağın çok amaçlı kullanımlar için daha yüksek verimlilikte, geri kazanılabilir atık ısı kalitesi ve elektrik enerjisi üretme kapasitesine sahip olmasıdır. Aynı zamanda, enerji yoğunluğu da hidrojene göre daha yüksektir. Bu çalışma için bataryalar ve yakıt pili modülüne göre sayısal model geliştirme ve simülasyon analizi için kısmi diferansiyel denklem çözücü olan COMSOL kullanılmıştır. Farklı temel ve sistem denklemlerini çözmek için bir sonlu elemanlar yöntemi de kullanılmıştır. Ayrıca, 0,05V’lik ilk polarizasyon basamaklarında polarizasyon gerilim değerleri 0,05’ten 0,8V’a değiştiğinde, voltaj-akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak kapsamlı bir polarizasyon eğrisi ve akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak güç eğrisi oluşturmak için 0,2 ila 0,95V arasında farklı hücre gerilimleri aralığında parametrik bir analiz gerçekleştirilmiştir.

Çalışma da daha ileri deneysel araştırmalar için en iyi performans gösteren konfigürasyonu dikkatli bir şekilde seçmek için saf amonyak beslemeli AS-, ES- ve CS-T-KOYP’in sayısal bir performans karşılaştırması sunulmuştur. Polarizasyon eğrisi, herhangi bir çalışma akımında elektrokimyasal verimliliği göstererek yakıt pilinin performansını belirler. Akım akışı olmadığında açık devrede maksimum voltaj çıkışı elde edilir. Sayısal sonuçlar, sıcaklık ve akım yoğunluğu dağılımlarının amonyak akışı tarafından kontrol edildiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, giriş sıcaklığı arttığında modelin performansının arttığı, ancak sıcaklık ve reaktan konsantrasyonunun etkisi altında açıklandığı gibi daha yüksek katot kayıpları nedeniyle oksidan kullanımının daha yüksek olmasının performansı kötü etkilediği gözlemlenmiştir.

Buna göre şekil 4.1, 1073K sıcaklıkta doğrudan amonyak ile beslenen geliştirilen modelin polarizasyon (I–V) ve güç yoğunluğu (I–P) eğrilerinin sayısal simülasyon sonuçlarını göstermektedir. Şekilde görülebileceği gibi akım yoğunluğu arttığında farklı kayıplardan dolayı gerilim çıkışı düşmektedir. Eğri ayrıca, 0,6V’luk bir hücre voltajında ve

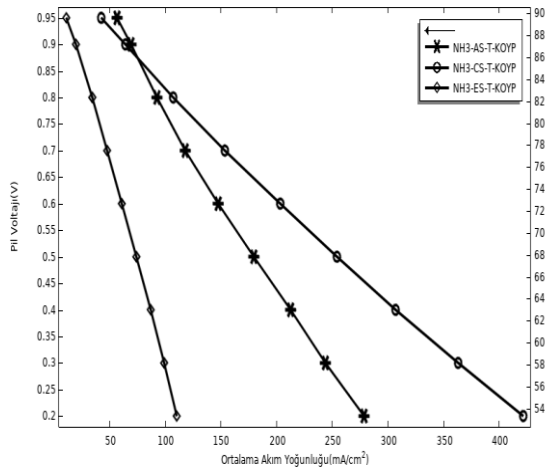
1494A/m²'lik bir akım yoğunluğunda 89,64mW/cm² maksimum güç yoğunluğunun kaydedildiği görülmektedir.



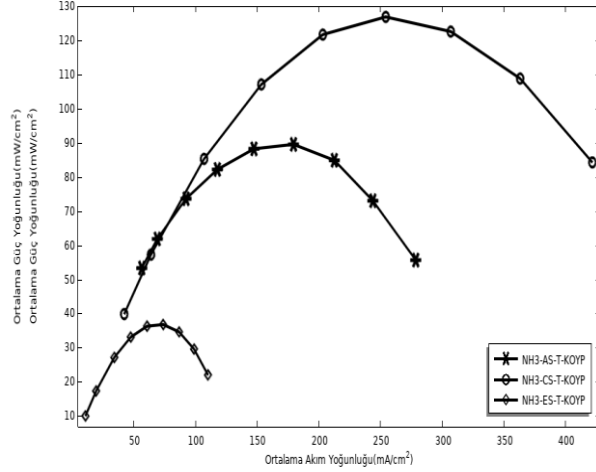
Şekil 4.1.Oksit iyon iletken elektrolit kullanan doğrudan amonyak yakıtlı AS-T-KOYP'in polarizasyonu ve güç yoğunluğu eğrileri

Anot, silindirin iç ve dış çapına yerleştirildiğinde, kendini destekleyen farklı T-KOYP'lerin performansı karşılaştırılmıştır. Şekil 4.2 ve 4.3, geliştirilen modelin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrilerinin sayısal simülasyon sonuçlarını göstermektedir. Modeldeki farklı destekler ve anot konumları arasında önemli bir güç yoğunluğu değişimini de açıkça göstermiştir.

Şekillerde görülebileceği gibi, özellikle elektrolit ve anot desteklerinde aktivasyon, konsantrasyon ve omik kayıplar nedeniyle akım yükseldiğinde voltaj çıkışı keskin bir şekilde azalır. Buna göre, CS-T-KOYP'nin benzer parametreler altında çalışan elektrolit ve AS yakıt pillerinden daha üstün bulunur. Buna ek olarak , AS-T-KOYP'nin performansı elektrolit tarafından desteklenenden daha iyidir.

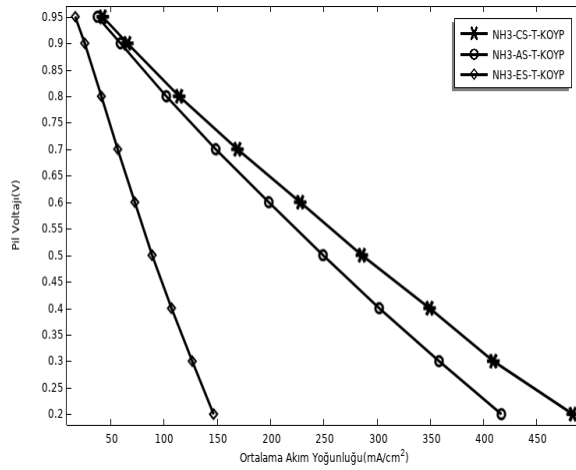


(a) Polarizasyon eğrisi

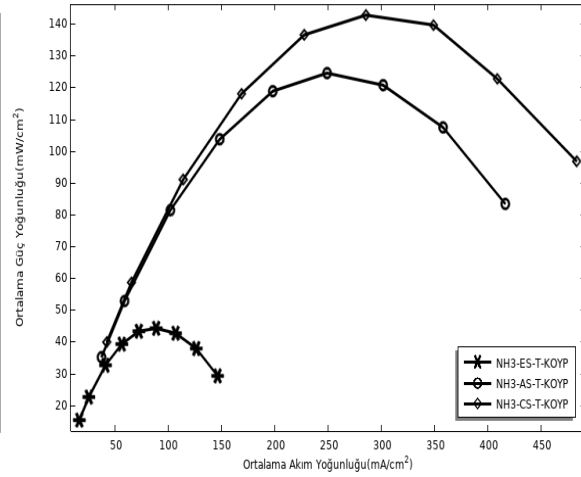


(b) Güç yoğunluğu eğrisi

Şekil 4.2. Anot silindirin iç çapında yerleştirildiğinde farklı destekli T-KOYP'nin performans karşılaştırılması



(a) Polarizasyon eğrisi



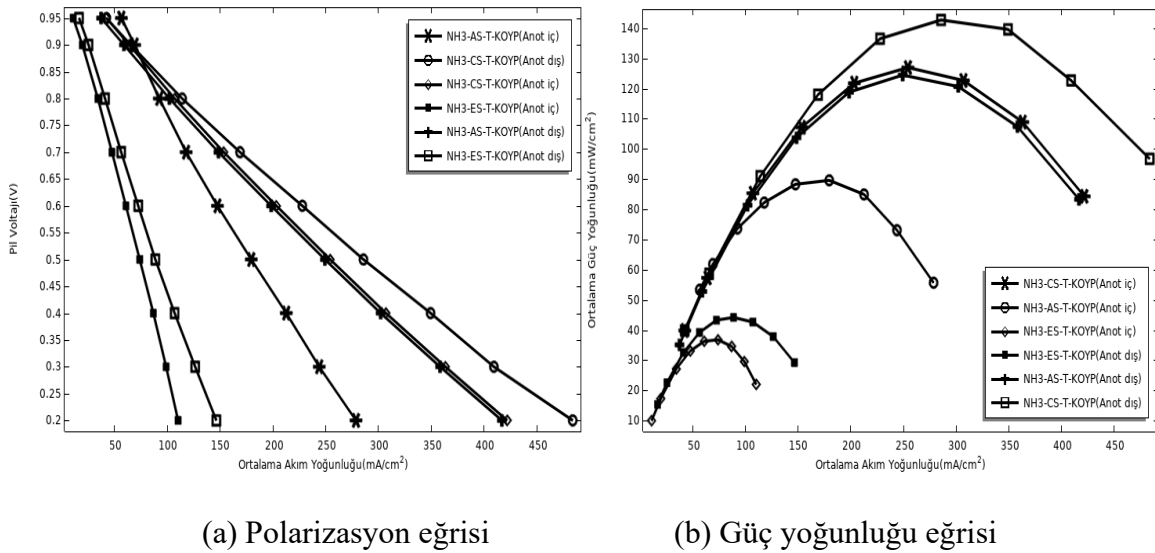
(b) Güç yoğunluğu eğrisi

Şekil 4.3. Anot, silindirin dış çapında yerleştirildiğinde farklı destekli T-KOYP'in performans karşılaştırması

Anot pozisyonunun doğrudan amonyak beslemeli T-KOYP'nin performansı üzerindeki etkileri de bu çalışmanın odak noktasıdır. Bu nedenle, farklı destek yapıları kullanılarak performans anot pozisyonunun fonksiyonu olarak incelenmiştir. Şekil 4.4, yakıt elektrotu silindirik pilin iç ve dış çapına ayarlandığında doğrudan amonyakla çalışan AS-, ES- ve CS-T-KOYP arasındaki performans karşılaştırmalarını göstermektedir. Bulgulara göre, anot elektrotun içeride bulunmasının dışarıda bulunmasından daha iyi performansa sahip olduğu doğrulanmıştır. Dahası, sonuçlar bir kez daha CS-T-KOYP'nin performansının

anottun tüm konumlarında AS-ve ES-T-KOYP'den daha iyi olduğunu ortaya koymaktadır. AS'nin elektrolit destekliden daha iyi performansa sahip olduğu da bulunmuştur. ES hücresinin daha düşük performansının ana nedeni, daha yüksek bir ohmik dirence sahip olması ve bu nedenle daha yüksek bir çalışma sıcaklığı gerektirmesidir.

Bunun yanı sıra, daha düşük akım yoğunluğunda ($<1000\text{A/m}^2$) CS ve AS-T-KOYP neredeyse üst üste binmektedir. Bu, destek kalınlığının pil performansı üzerindeki etkisinin düşük akım yoğunluğunda önemsiz olduğunu, yüksek akım yoğunluklarında ise önemli olduğunu göstermektedir. Fakat AS ve CS- pil, anot ayarı sırasıyla silindirik şeklindeki pilin dış ve iç yapısında oluşturulduğunda her iki akım yoğunluğunda da neredeyse eşdeğer performansa sahiptir. Ayrıca, şekilden de kolayca görülebileceği gibi, bu çalışmanın bulguları, anot pozisyonunun güç performansını ve kutuplaşma eğrilerini iyileştirmede sınırsız bir rol oynadığını da teyit etmektedir. Bu durum, hava elektrotu silindirik hücrenin iç çapından içeri girdiğinde, verilen oksijenin artması olasılığıyla ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte, katot bölmesinde havanın yavaş difüzyonu nedeniyle anot pozisyonu silindirik hücrenin iç çapındayken yüksek konsantrasyon kayıpları ortaya çıkabilir.



(a) Polarizasyon eğrisi

(b) Güç yoğunluğu eğrisi

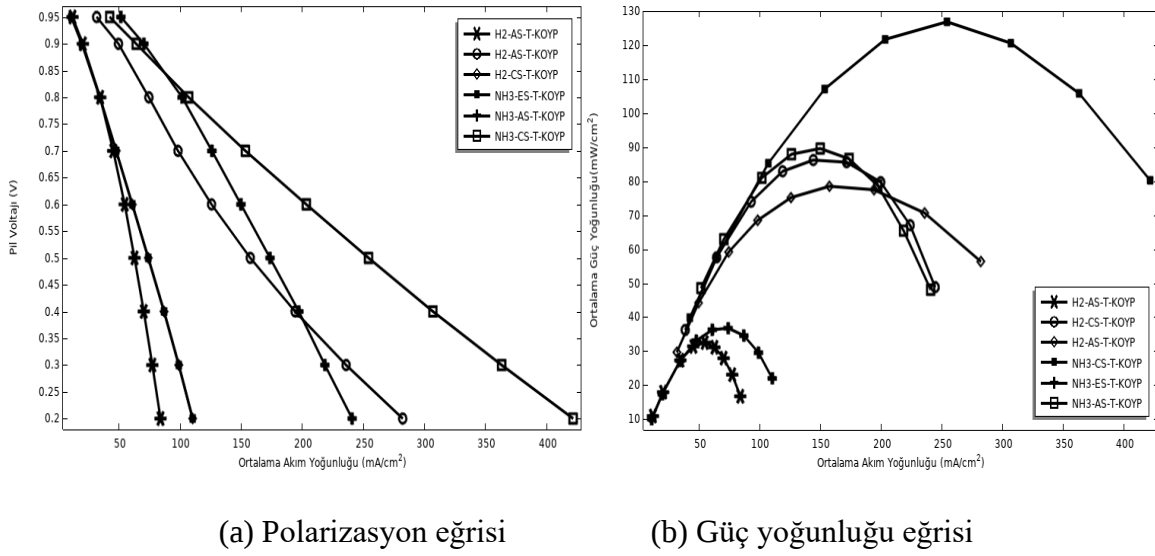
Şekil 4.4. Anot pozisyonunun bir fonksiyonu olarak farklı desteklenen silindirik hücrelerin performans karşılaştırması

Buna göre, yakıt elektrotu silindirik hücrenin iç çapına yerleştirildiğinde, simülasyon sonuçları AS-, ES ve CS-T-KOYP'nin maksimum güç yoğunluklarının 89,64, 36,75 ve 126,94mW/cm² olduğunu gösterdi. Geliştirilen modeldeki anot elektrot konumu tersine çevrildiğinde, elde edilen tepe güç yoğunluğu şekil 4.4(b)'de gösterildiği gibi AS-, ES-ve

CS-T-KOYP için sırasıyla 124,45, 44,15 ve 142,68mW/cm²'dir. Ayrıca, anot konumu silindirin iç kısmından dışına doğru değiştiğinde, AS, ES ve CS-T-KOYP'nin performansı sırasıyla %38,83, %20,13 ve %12,39 oranında artmaktadır. Anot silindir şeklindeki yakıt pillerin dış çapına yerleştirildiğinde AS-T-KOYP'nin daha iyi performansı gösterdiği gözlemlenmiştir. Sayısal değer AS hücresinde önemli bir güç değişimini belirttiğini ve bu da diğer desteklere göre avantaj sağladığını gösterir. Bu nedenle, tüm destekleyici konfigürasyonlar arasında, amonyak ile çalışan CS-T-KOYP en iyi performansı gösterir ve anot elektrotu silindir şeklindeki hücrenin dışına takıldığında en yüksek güç fark edilir. Yine de, malzeme maliyeti, mekanik ve kimyasal sabitleştirilmiş görünümleri açısından, anot destekli silindir şekilli hücre, katot tarafından desteklenen hücreye göre daha fazla tercih edilir.

Bu çalışmada geliştirilen amonyak ve hidrojen yakıtlı T-KOYP'nin performans karşılaştırmaları aynı çalışma ortamında sayısal olarak incelenmiştir. Farklı çalışmalar, hidrojenle çalışan KOYP'nin benzer çalışma ortamlarında amonyak üzerinde yüksek performansa sahip olduğunu doğrulamıştır. Bununla birlikte, bu çalışmaya göre, ana yakıt olarak doğrudan amonyak kullanılan CS-T-KOYP'nin performansı, ilgili hidrojen yakıtlı olandan daha iyidir. Bunun nedeni, amonyağın tamamen ayrışması sırasında daha fazla hidrojen konsantrasyonu üretilecek ve böylece güç yoğunluğu çıkışı artıracaktır. CS-T-KOYP, iyonize gazın elektrolit yoluyla iletkenliğini artırabilen ve ohmik polarizasyonu düşürebilen daha ince bir elektrolite de sahiptir.

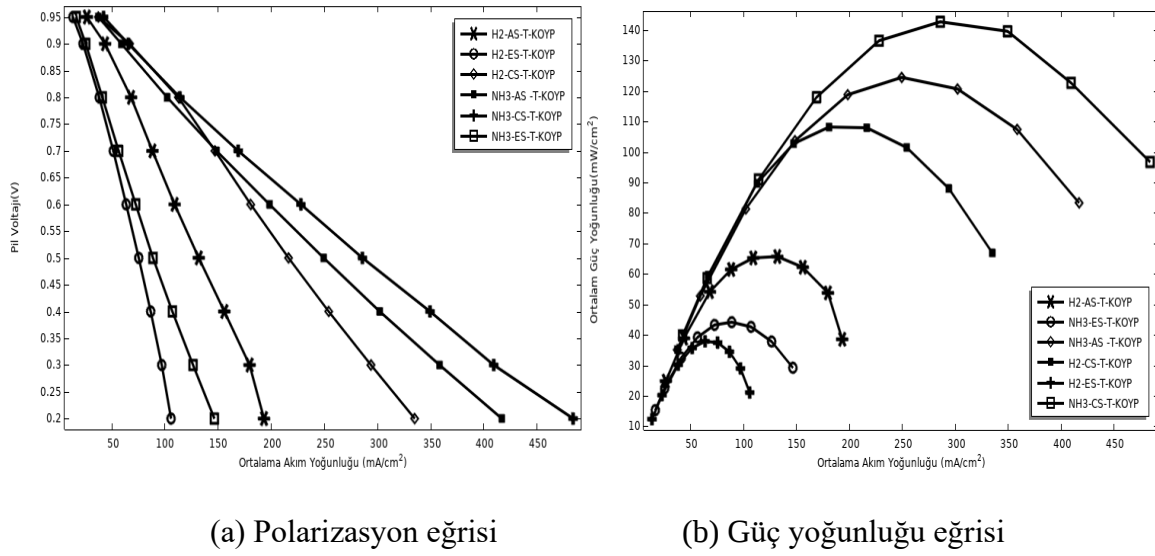
Benzer şekilde, daha ince bir yakıt elektrotu aktivasyon, konsantrasyon ve ohmik polarizasyon etkilerini en aza indirmede çok büyük bir rol oynayabilir. Öte yandan, daha kalın hava elektrotu, amonyağinkinden daha büyük konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle hidrojen yakıtı üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Ek olarak, amonyak ve hidrojen beslemeli ES-T-KOYP'nin performansı, şekil 4.5 ve 4.6'dan anlaşıldığı gibi anodun tüm pozisyonlarında karşılaştırılabilir. Yine de, NH₃-AS-T-KOYP, her iki anot pozisyonunda anot destekli hidrojen yakıtlı silindirik yapıli hücreden daha yüksek performansa sahiptir.



Şekil 4.5. Anot silindir iç çapı üzerine yerleştirildiğinde farklı destekler kullanılarak NH_3 ve H_2 -T-KOYP'nin sayısal simülasyon sonuçlarının performans karşılaştırması

Anottun konumu da hidrojen yakıtlı T-KOYP'nin performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Şekillerden de görülebileceği gibi katodun tüp içindeki konumu dışarıdan içeriye doğru tersine çevrildiğinde hücrenin performansı artmıştır. Amonyak beslemeli T-KOYP'de olduğu gibi, hidrojenle çalışan CS-T-KOYP, diğer desteklerden daha üstün bir performansa sahiptir. Çalışmada ayrıca hidrojenle beslenen AS-T-KOYP'nin elektrolit destekli olandan daha üstün olduğu bulunmuştur. Buna göre, anot elektrotun silindir şeklindeki pilin içerisine yerleştirildiğinde ES, AS ve CS-T-KOYP'leri için bulunan maksimum güç sırasıyla 32,53, 78,52 ve 86,24mW/cm²'dir. Sayısal değer, anottun konumu silindir şeklindeki pilin içinden dışına doğru değiştiğinde, AS, CS ve ES pilin performansı sırasıyla 23,58mW/cm²(%30), 21,93mW/cm²(%25,43) ve 5,34mW/cm²(%16,41) oranında arttığını göstermiştir.

Diğer destekleriyle karşılaştırıldığında anot pozisyonunun anot destekli pilin performansı üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğu da gözlemlenmiştir. Bu nedenle, doğrudan amonyak beslemeli T-KOYP'nin performansı, yakın zamanda çok amaçlı enerji üretim sistemleri için alternatif bir yeşil yakıt olarak uygulanması konusunda yeni ufuklar ve enerjik fırsatlar meydana getirmektedir.



Şekil 4.6. Anot silindirin dış çapına yerleştirildiğinde farklı destekler kullanılarak NH_3 ve H_2 -T-KOYP sayısal simülasyon sonuçlarının performans karşılaştırması.

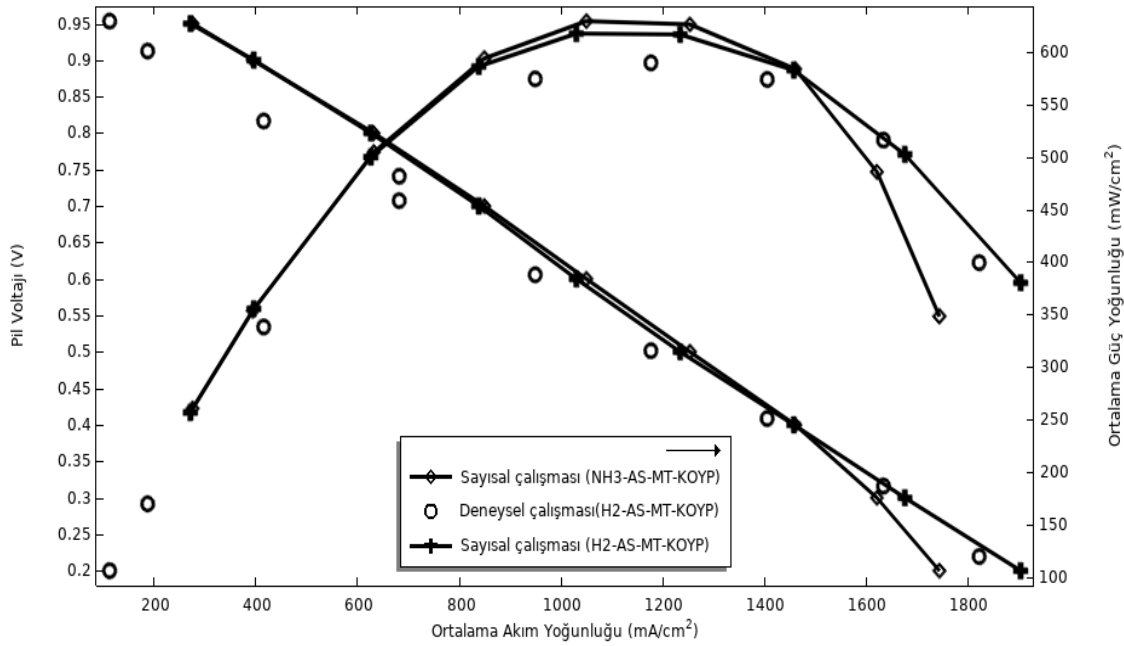
Şekil 4.5 ve 4.6, farklı anot konfigürasyonları kullanılarak, voltaj ve akım yoğunluğunun bir işlevi olarak doğrudan amonyak ve hidrojen yakıtlı T-KOYP'in polarizasyonunu ve güç yoğunluğu çıkışını göstermektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi, AS- ve ES-T-KOYP sırasıyla daha yüksek aktivasyon ve ohmik kayba sahiptir. Sonuç olarak, 800°C sıcaklıkta saf amonyak ve hidrojen anot elektrotu içine ve normal atmosferik hava katot elektrotuna beslendiğinde polarizasyon eğrisi dik bir şekilde azalmaktadır. Bu da CS-T-KOYP ile karşılaştırıldığında düşük güç yoğunluğuna neden olur. Bu yüzden, saf amonyakla beslenen AS- ve ES-T-KOYP'nin elektrokimyasal reaksiyonunu teşvik etmek ve böylece en iyi güç yoğunluğunu elde etmek için çalışma sıcaklığını mümkün olduğunca artırmak esastır.

Elektrotun aktif yüzey alanı da pil performansının artmasında ölçülemez bir rol oynamıştır. Aktif yüzey alanı elektrot-elektrolit ara yüzünde elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği alandır. Bunun nedeni, geniş yüzey alanının daha fazla reaksiyon bölgesini teşvik edecek olması ve sıcaklığın elektrolitin iyonik iletkenliğini artırarak ohmik kaybı en aza indirmesidir. Sayısal analiz, katot elektrotunun aktivasyon ve konsantrasyon kayıplarının ana nedeni olduğunu da doğrulamaktadır. Ancak, yeterli hava beslemesi ve katot desteğinin kalınlaştırılması ile bu sorun çözülebilir. Bunun nedeni genellikle oksijen indirgeme reaksiyon hızının hidrojen oksidasyon reaksiyonundan daha yavaş olmasıdır. Oksijenin daha büyük moleküler boyutu nedeniyle, oksijenin difüzyon hızı da hidrojeninkinden önemli ölçüde daha düşüktür. Bu yüzden, güç üretimini artırmak için sağlanan oksijen miktarı maksimize edilmelidir.

4.2. Deneysel Çalışma ile Model Doğrulaması

Bu tez çalışmasında hem literatür verileri hem de deneysel çalışma sonuçları ile doğrulama yapılmıştır. Literatür ile yapılan doğrulama çalışmalarına üçüncü bölümde yer verilmiştir. Bu bölümde ise sadece deneysel çalışma sonuçları ve oluşturulan tez modeli doğrulanmıştır. MT-KOYP'nin sayısal simülasyonu ve deneysel nitelemesi aynı geometrik yönelimler ve boyutlar kullanılarak sistematik olarak araştırılmıştır. Elektrokimyasal performans testi, teorik modelleme sıcaklıklarıyla aynı olan atmosferik basınç altında 800°C'de gerçekleştirilir. Anot tabakası 0,8SLM akış hızında saf hidrojenle beslenirken katot tabakası 1,6SLM akış hızında normal hava ile beslenir. Benzer şekilde, sayısal simülasyon analizi için eşdeğer akış hızı kullanılmıştır. Buna göre, deneysel incelemede gerçekleştirilen açık devre gerilimi 1,02V'dir. Ayrıca, deneysel olarak 0,5V'da elde edilen tepe güç yoğunluğu 589,28mW/cm²'dir. Aynı çalışma voltajıyla, yakıt olarak saf hidrojen ve amonyak kullanılarak sayısal olarak elde edilen maksimum güç 622,29 ve 628,92mW/cm²'dir. Çalışmanın sonuçlarına göre, H₂-MT-KOYP'nin sayısal ve deneysel çalışması arasındaki maksimum güç değişiminin ihmal edilebilir olduğunu görülmektedir. Bu yüzden, sayısal simülasyonlar ve deneysel çalışmalar üzerinde eşzamanlı çalışmanın, model doğrulaması sırasında oluşabilecek farkları azaltmada faydalı bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.7'de gösterildiği gibi, H₂-MT-KOYP'nin deneysel çalışması ve sayısal polarizasyon eğrileri birbiri ile neredeyse aynıdır. Ancak, doğrudan amonyak yakıtlı MT-KOYP ile karşılaştırıldığında şekilde gösterildiği gibi küçük bir fark meydana gelmektedir. Bu fark, amonyağın daha fazla hidrojen molekülü taşıması nedeniyle meydana gelmektedir. Amonyak, hidrojen yakıtı üretimi, nakliyesi ve depoları hakkındaki dezavantajlarından da üstesinden gelmektedir. Benzer bir sonuç, amonyak için maksimum güç yoğunluğunun hidrojenle elde edilenden biraz daha yüksek olduğunu gösteren güç yoğunluğu eğrilerinde de gözlenmektedir. Bu sayısal modellemenin maksimum güç yoğunluğu sağlamasının öngörülen nedeni anot desteği ve anot fonksiyonel katmanları olmak üzere iki temel katmana sahip olmasıdır. Anot fonksiyonel kaplama, elektrokimyasal reaksiyonun aktive olmasında ve elektrot ile elektrolit arasındaki temasın yumuşatılmasında ve böylece aşırıpotensiyel kayıplarının azaltılmasında olumlu bir rol oynar. Ayrıca, uygun anot bir fonksiyonel tabakasının silindirik yakıt pillerinin mekanik mukavemeti üzerinde ölçülemez bir katkısı olduğu unutulmamalıdır.



Şekil 4.7 Hidrojen ve amonyak yakıtlı AS-MT-KOYP'nin sayısal ve deneysel çalışması arasında performans karşılaştırması

Bulgular, deneysel sonuçların, şekil 4.7'den anlaşılacağı gibi çalışmanın sayısal simülasyon sonuçlarıyla iyi bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla geliştirilen model deneysel sonuçlar ile doğrulanmıştır. Çalışma aynı zamanda eş zamanlı olarak yürütülen sayısal ve deneysel çalışmanın, diğer deneysel sonuçlarla model doğrulama ve açıklama yapmaktan daha uygun, kabul edilebilir ve doğru olduğunu doğrulamıştır.

4.3. Silindirik Katı Oksit Yakıt Pilinin Sayısal Parametrik Analizleri

Parametrik analiz, yakıt pillerinin sayısal modellemesi için doğrudan amonyak yakıtlı silindirik pillerin deneysel karakterizasyonu için optimum çalışma değişkenlerini dikkatlice seçmek için temeldir. Bundan dolayı geliştirilen modelin performansı farklı çalışma parametreleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Buna göre, çalışma sıcaklığını (873-1273K), anot basınç düşüşünün (2~10pa), katot basınç düşüşünün (4~12Pa), çalışma basıncının (1~11atm), elektrot gözenekliliğinin (0,2~0,6), elektrot kalınlığının(0,1~0,3mm) ve tüp uzunluğunun(50mm-150mm) etkisini araştırmak için sayısal parametrik analizler yapılmıştır. Reaktan konsantrasyonunun hücre performansı üzerindeki etkisini incelenmek için oksijen ve amonyak gazlarının giriş kütle fraksiyonları da 0,1'den 1'e değiştirilerek araştırılmıştır. İç çapın boyutunun (1,4~2,2mm) etkileri de incelenmiştir.

Destek, hücre tasarımının mekanik dayanım sağlayan omurgası ve en kalın kısmıdır. Bu nedenle, anot, elektrolit ve katot katmanlarının tümü, KOYP'nin yapısal desteği olarak kullanılabilir. Anot ve elektrolit destekli KOYP en sık sık kullanılan pillerdir. Katot tarafından desteklenen KOYP, üretim sırasında gerekli olan yüksek malzeme işleme sıcaklıkları nedeniyle daha yüksek güç çıkışına sahip olsa bile, katot destekli hücre yerine anot ve elektrolit destekli konfigürasyonlar tercih edilir. Genellikle yoğun zirkonya elektrolitleri, zirkonyanın sıradan katot malzemeleriyle reaksiyona girdiği sıcaklıktan daha yüksek olan 1300°C'lik bir minimum sinterleme sıcaklığı gerektirir. Bu sebeple, en iyi performansa sahip destek ünitesini seçmek için konfigürasyonun avantaj ve dezavantajların farklı perspektiften değerlendirmek doğru sonuca ulaşılmasını destekleyecektir.

Destek yapısı olarak bir anot ile inşa edilen silindirik şeklindeki hücreler, ince bir elektrolitten yararlanır. Bu, elektrolitin kalınlığından kaynaklanan ohmik kaybı önemli ölçüde azaltır, böylece nispeten daha düşük çalışma sıcaklığı ve daha yüksek performans elde edilir. Çalışma sıcaklığının düşürülmesi pil bozulmasını önemli ölçüde azalttığından çalışma ömrünü uzatır. Buna ek olarak, ince bir katot tabakası, performansı artırmak veya çeşitli uygulamalarda elektrokimyasal direnç sağlamak sırasında özel katot malzeme formülasyonları için fırsatlar sağlar.

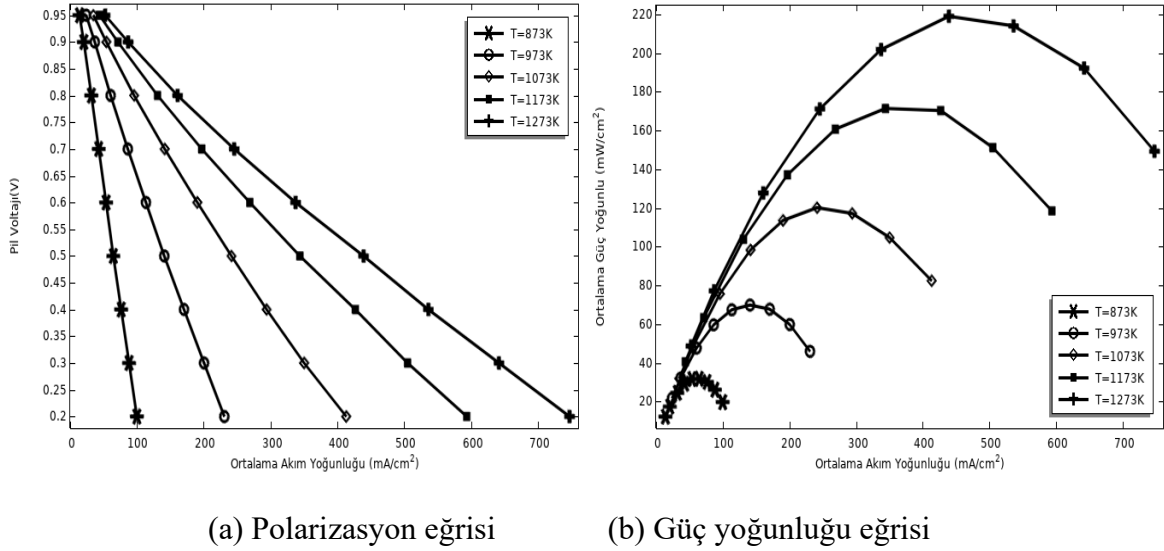
Elektrolit destekli hücreler, anot destekli hücrelerin aksine, yoğun elektrolite, ince anot ve katot elektrotlarına sahiptir. Yoğun elektrolit, hücrenin çevresinde daha iyi sızdırmazlık sağlar ve reaktan sızıntısı nedeniyle verimlilik kayıplarını azaltır. Difüzyon direnci, ince bir anot elektrot kullanılarak büyük ölçüde azaltılır. Geliştirilmiş sızdırmazlık ile birlikte bu faydalar, anot destekli hücrelerde elde edilmeyen tek geçişli yüksek yakıt kullanımına izin verir. Ayrıca, ES tasarımı ince anot ve katot katmanlarına sahiptir, bu nedenle her iki malzemenin de çeşitli kullanımlar için optimizasyonuna izin verir. Bu nedenle, gelişmiş performans ya da kimyasal olarak dirençli anot ve katot formülasyonları geliştirmek için önemli bir rol oynayabilir. Ancak, ES için kritik olan konu, kalın elektrolitlerin ohmik kayıpları artırması ve dolayısıyla güç yoğunluğunun azaltılmasıdır. Sonuç olarak, eşdeğer performans elde etmek için daha yüksek bir çalışma sıcaklığı gerektirir ama çoğu malzeme daha yüksek çalışma sıcaklıkları altında stabil değildir. Ayrıca, yüksek çalışma sıcaklıkları yüksek maliyetlere yol açar, spesifik sızdırmazlık ve karmaşık ara bağlantılar gerektirir ve türlerin aktif difüzyonu nedeniyle hücrenin zayıf dayanıklılığına neden olabilir. Çalışma sıcaklığını özellikle 1073K'ın altında düşürmek için ince bir elektrolit tabakasına sahip

anot destekli bir yakıt hücresi ile çalışılmalıdır. Bu nedenle, bu tez çalışması için, anot tabakasının silindirin dış çapına yerleştirildiği AS-T-KOYP kullanılarak parametrik analizler yapılmıştır. Bu durumda AS-T-KOYP'nin yukarıda sunulan açıklamaya dayalı olarak diğer desteklere göre en iyi performans gösteren hücreler elde etmesinin bir sonucudur. Ayrıca, tüm parametre değerleri beş aralığa eşit olarak bölünmüştür. Böylece, adım adım ayrıntılı bir açıklama sunulmuştur.

4.3.1. Çalışma sıcaklıklarının silindirik katı oksit yakıt pili performansına etkileri

Çalışma sıcaklıklarının pil performansı üzerindeki etkisini karşılaştırmak için sayısal bir simülasyon yapılmıştır. Şekil 4.8, farklı çalışma sıcaklıklarında akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak doğrudan saf amonyak yakıtlı AS-T-KOYP'in hücre voltajını ve güç yoğunluğunu gösterir. Model verilen sıcaklık aralığında daha iyi hücre akım yoğunluğu ve performans gösterdi. Şekilde de açıkça görülebileceği gibi, sıcaklık arttıkça ortalama hücre gücü yoğunluğu ve polarizasyon eğrileri iyileşir. Bunun nedeni, elektrolitin iletkenliğinin artması ve yüksek sıcaklıklarda ohmik direncin önemli ölçüde azalmasıdır.

Benzer şekilde, T-KOYP'lerin performansı daha yüksek bir sıcaklıkta çalıştırıldığında yükselir. Bunun sebebi, yayılmaların ve aktivasyon enerjilerinin performansının daha yüksek sıcaklıklarda artmasıdır. Bununla bağlantılı olarak simülasyon sonucu, saf amonyakla çalışan T-KOYP'nin 1273K'da $218,91 \text{ mW/cm}^2$ maksimum ortalama hücre güç yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Bu değer 1073K sıcaklıkta elde edilen maksimum hücre güç yoğunluğundan ($124,45 \text{ mW/cm}^2$) daha büyük bulunmuştur. Bu sayısal değer, sıcaklığın model performansı üzerinde büyük bir etkisi olduğunu gösterir. Sonuç olarak, modelin 1273K'daki güç yoğunluğu, 1073K'da elde edilen değerden %75,9 daha yüksektir. Bunun nedeni, amonyağın tamamen ayrışmasının daha yüksek bir sıcaklıkta, özellikle 1073K'nın üzerinde gerçekleştirilmesidir. Böylece doğrudan amonyak yakıt pilinde elektrokimyasal reaksiyonun tek katılımcısı olan hidrojen üretiminin artmasıdır.



Şekil 4.8.Sıcaklığının geliştirilen doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP modelin performansı üzerindeki etkileri

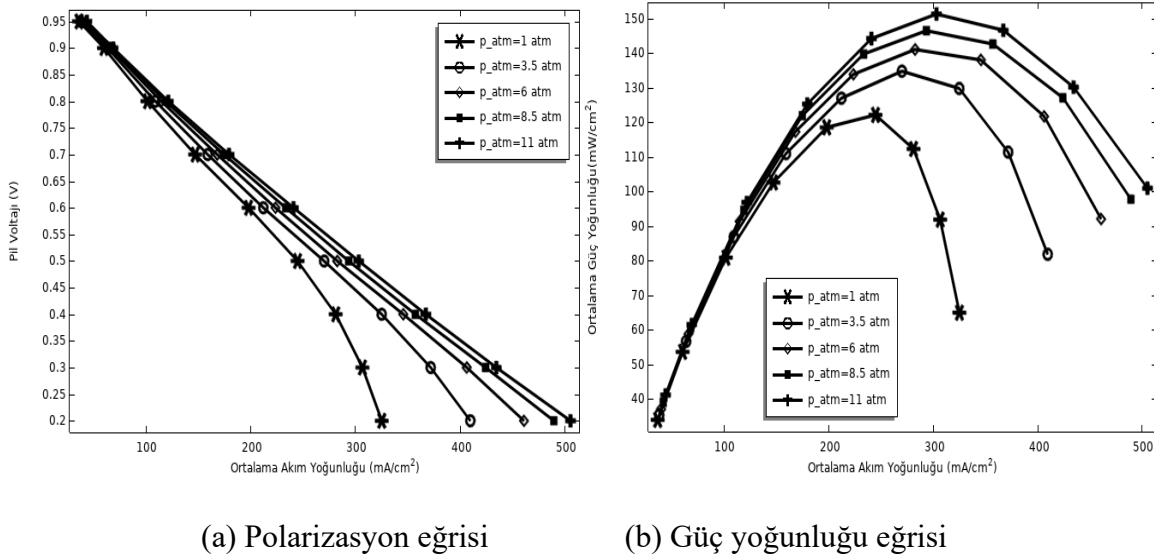
Ayrıca, çalışma sıcaklıkları reaksiyon kinetiğini ve elektrolitin iyonik iletkenliğini etkileyen en önemli faktördür. Bunun sebebi, reaksiyon kinetiğinin daha hızlı olması ve daha yüksek sıcaklıkta daha fazla akım üretilmesidir. Ancak daha yüksek bir sıcaklıkta elektrolit yoluyla akım kaçağı, termal şok (termal kararsızlık) ve PEN malzemesinin yan reaksiyonu (kimyasal kararsızlık) daha baskındır. Sıcaklık amonyak yakıtlı T-KOYP'ler üzerinde olağanüstü bir etkiye sahiptir. Bu yüzden, optimum çalışma sıcaklığını seçmek için kritik bir dikkat gerektirir. Bunun nedeni, sıcaklığın etkisinin birden fazla olmasıdır; elektrotun değişim akımı yoğunluğu, reaksiyonun doğası ve bileşen malzemelerinin iyonik iletkenliği üzerinde olumlu bir etkisi vardır. Buna göre, PEN malzemesinin zorluklarını ve amonyak bileşenlerine ayrışmasını göz önünde bulundurarak, 1073K doğrudan amonyak yakıtlı silindirik katı oksit yakıt pili için optimum çalışma sıcaklığı olarak kabul edilir.

4.3.2. Çalışma basıncının silindirik katı oksit yakıt pil performansı üzerindeki etkileri

Tek bir pilin performansını tahmin etmek için her elektrottaki basınç düşüşü ile birleşen reaktan akış basıncının etkisi de araştırılmıştır. Şekil 4.9, 1-10atm aralığında farklı çalışma basınçları için AS-T-KOYP simülasyon sonuçlarını ve performansını göstermektedir. Çalışmanın bulgusu, reaktan akış basınçları arttıkça güç yoğunluğunun da hafifçe arttığını doğruladı. Bu, basınç arttıkça, gözenekli elektrot boyunca difüzyonun ve reaktant türlerinin elektrot yüzey kaplamasının arttığından polarizasyon direncinin azalması ile açıklanabilir. Bu durum, basınç arttıkça, gözenekli elektrot boyunca difüzyonun ve kullanılan reaktant

türlerinin elektrot yüzey kaplamasının artması, dolayısıyla polarizasyon direncinin artması gerçeğidir.

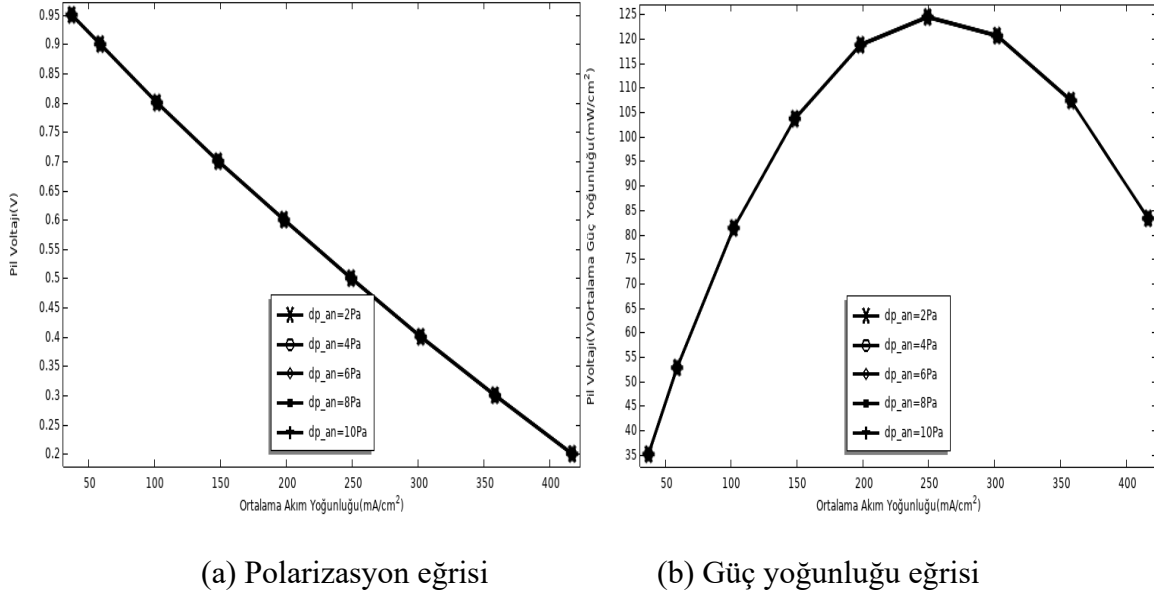
Ek olarak, çalışma basıncı arttıkça açık devre voltajı da biraz yükselmiştir. Yine de, güç yoğunluğundaki büyük çeşitlilik, özellikle 1 ile 5 atm arasındaki daha düşük çalışma basınçlarında elde edilmiştir. Buna göre, sırasıyla 1 atm ve 5 atm çalışma basıncı altında $124,85 \text{ mW/cm}^2$ ve $130,55 \text{ mW/cm}^2$ maksimum güç yoğunluğu elde edilir. Eğriler daha düşük yoğunlukta üst üste biner ve daha yüksek akım yoğunluğunda ise ayrı ayrı azalır. Ancak basınç değişikliğinden kaynaklanan güç değişiklikleri, sıcaklık etkilerinden dolayı böyle değildir. Genel olarak, daha yüksek çalışma basıncı KOYP sisteminin performansını artırmak için faydalıdır. Ancak, yüksek işletme basıncı nedeniyle yakıt pili yatırım maliyeti artmaktadır. Bu nedenle, KOYP tasarlanırken uygun çalışma basıncı dikkate alınmalıdır.



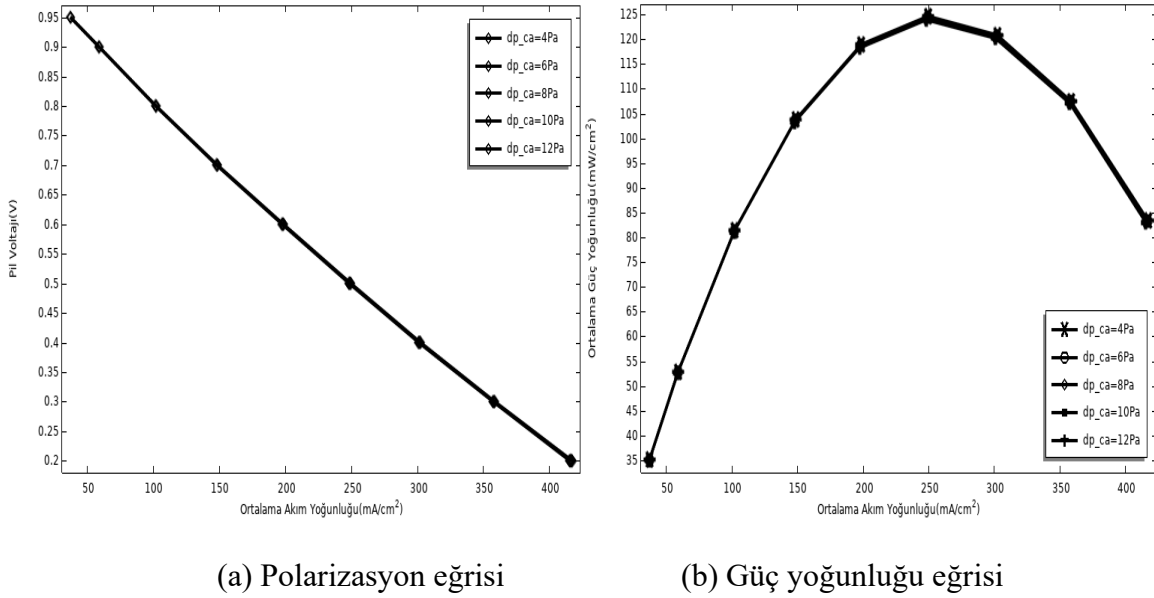
Şekil 4.9. Çalışma basıncının doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP performansı üzerindeki etkileri

Basınç düşüşü voltaj kaybının ana nedenlerinden birisidir. Sonuç olarak, basınç düşüşü arttığında, güç yoğunluğunun azalması beklenir. Olası olmayan bir şekilde, ile ilgili elektrottaki yakıt ve hava basınç düşüşlerinin, şekil 4.10 ve 4.11'da görülebileceği gibi hücre performansı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı gözlenmektedir. Sonuçlar da belirli bir basınç aralığında yakıt basıncının hemen hemen aynı performansa sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu, polarizasyon ve güç eğrilerinin hem düşük hem de yüksek akım yoğunluğunda kesinlikle örtüştüğü anlamına gelir. Akım yoğunluğunun basınç düşüşünden etkilenmediğini de gösterir. Yine de, katot basınçlarının belirli bir basınç aralığında hücre

performansı üzerinde küçük bir etkisi vardır ve anot basıncı düşüşü üzerinde biraz daha az hücre güç yoğunluğuna sahiptir.



Şekil 4.10. Anot basıncı düşüşünün doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP performansı üzerindeki etkileri



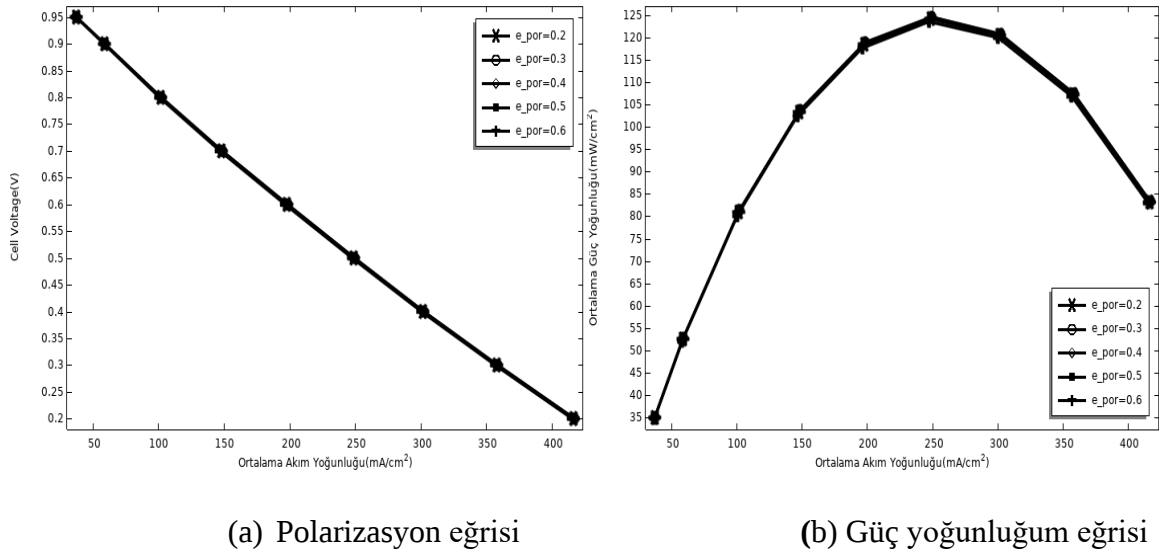
Şekil 4.11. Katot basıncı düşüşünün doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP performansı üzerindeki etkileri

4.3.3. Elektrot gözenekliliğinin silindirik katı oksit yakıt pil performansına etkileri

Gözeneklilik, elektrotlarda reaktan gazların iletiminin açıklanmasında olağanüstü bir rol oynayan önemli bir parametredir. Bununla ilgili, elektrot gözenekliliğinin pil performansı üzerindeki etkisi 0,2 ile 0,6 aralığında incelenmiştir. Şekil.4.12'de gösterildiği gibi, elektrot gözenekliliğinin pil performansı üzerinde çok az etkisi vardır. Gözenekliliği arttırmak, güç yoğunluğunu sadece biraz artırır, ancak etki açık değildir. Bunun başlıca nedeni, kütle ve difüzyon taşıma kalitesinin nedeniyle elektrot kayıplarının azalmasıdır. Öte yandan, elektrotar gözenekliliğinin 0,2'ye düşürülmesi, elektrottaki difüzyon kayıpları nedeniyle güç yoğunluğunda hafif bir azalmaya neden olur.

Gözeneklilikteki artış elektrottaki kütle transferini iyileştirmesine rağmen, çok yüksek gözenekliliğinin düşük yakıt kullanımına neden olduğu belirtilmelidir. Sebebi ise anot tarafında üretilen su buhar miktarının artmasıdır. Akım yoğunluğu arttıkça, reaktanların reaksiyon bölgesine difüzyonunu/konveksiyonunu engelleyen çok fazla su üretilir, bu da reaktanların kullanımında azalmaya neden olur. Sonuç olarak, performans ve gerekli gözeneklilik arasında bir ilişki vardır. Böylece, gözeneklilik 0,3 olduğunda $124,50 \text{ mW/cm}^2$ maksimum güç yoğunluğu elde edilir, bu da 0,4 değerinde elde edilen $124,45 \text{ mW/cm}^2$ güç yoğunluğu ile hemen hemen aynıdır. Bu nedenle, 0,4'lük gözeneklilik değeri optimal değer olarak kabul edilir.

Elektrotun kalınlığı arttıkça konsantrasyon kaybının da arttığı doğrulanmıştır. Genel olarak, elektrotun gözenekliliği ne kadar yüksek olursa, polarizasyon konsantrasyonunu azaltmak ve akım yoğunluğunu arttırmak için faydalı olan reaktif gaz difüzyon oranı o kadar hızlıdır. Bu gerçek bu çalışmada gözlenmedi, ancak katı olmayan elektrolitlere sahip olan bir yakıt pilinde çalışılarak gözlemlenebilir.



Şekil 4.12. Elektrot Gözenekliliğin doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP performansına etkileri

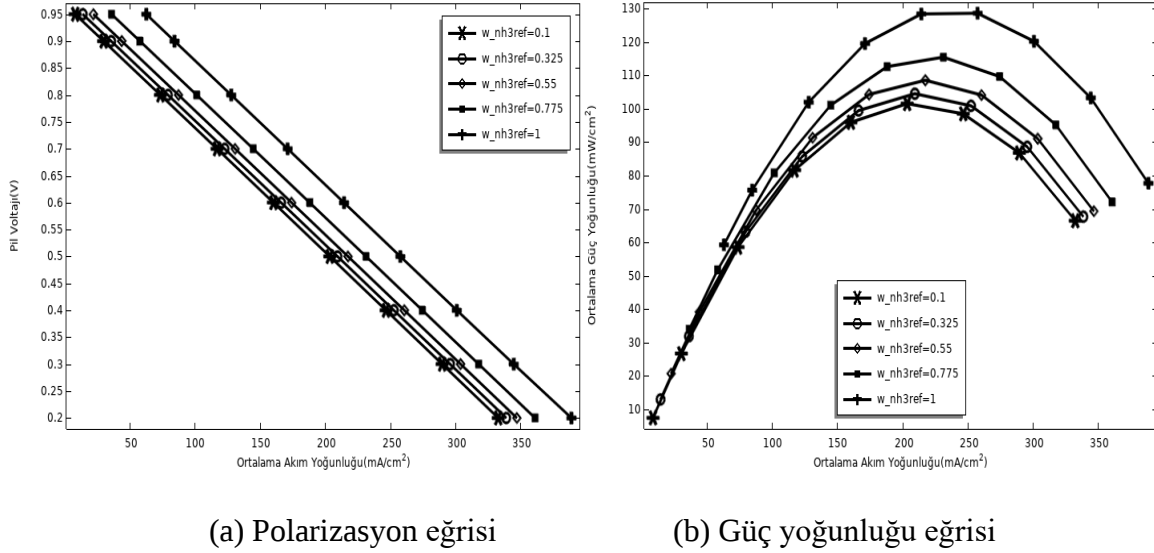
4.3.4. Amonyak ve oksijen miktarının silindirik katı oksit yakıt performansına etkisi

Bu çalışmada reaktan gazların akış hızı da incelenmiştir. Şekil 4.13 ve 4.14, aynı çalışma ortamları altında farklı giriş amonyak ve hava kütle fraksiyonlarının sayısal simülasyon sonuçlarını göstermektedir. Çalışmanın parametrik analizi, reaktan gazların akış oranı arttığında hücre performansının arttığını ortaya koydu. Yine de, amonyak akış oranı, özellikle yüksek konsantrasyonlarda pilin performansını olumsuz yönde etkiler. Bunun nedeni, yüksek bir amonyak akış hızında, akım yoğunluğu arttığında hücre potansiyelinin ve çalışma sıcaklığının daha hızlı düşmesidir.

Teorik olarak, amonyak ayrışması yoluyla bir mol hidrojen üretmek için en az 0,67 mol amonyak gereklidir. Gerekli gaz miktarı, elektrokimyasal reaksiyon denkleminde(2.7) sunulduğu gibi amonyağın tamamen hidrojen ve azot gazları formuna ayrıldığı varsayımına göre hesaplanır. Amonyak akış hızının modelin performansına etkisi polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri açısından şekil 4.13'de sunulmuştur. Buna göre, amonyağın giriş kütle fraksiyonu 0,1'den 1'e yükseltildiğinde, çıkış güç yoğunluğu sırasıyla 110,11'den 124,45mW/cm²'ye yükselmiştir.

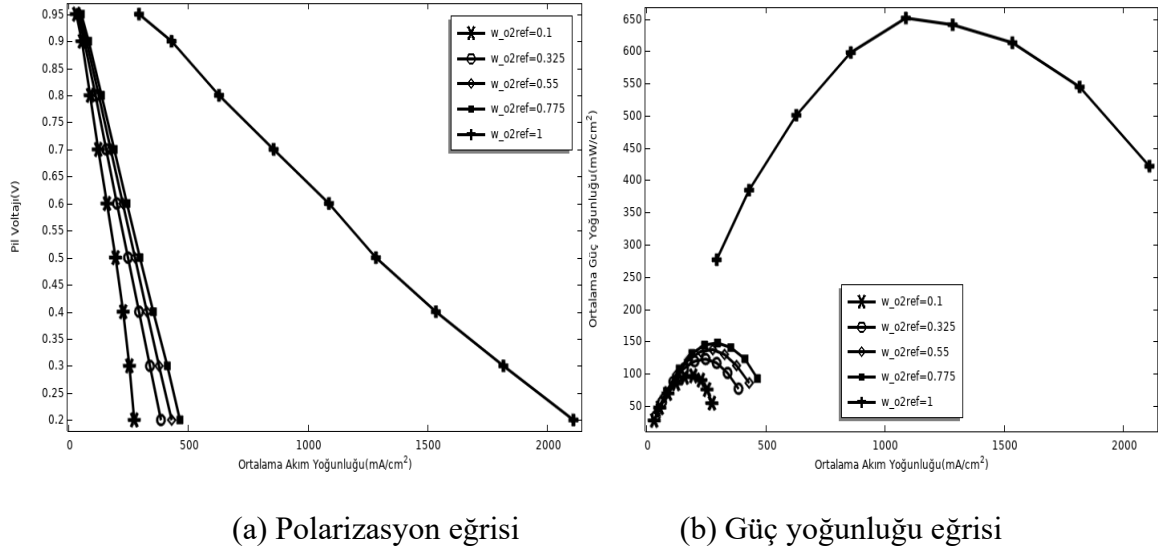
Amonyağın akış hızı optimal değerine arttırıldığında, hidrojen aktif yüzey alanı tüketimi kapasitesinin ötesinde üretilir. Dahası, daha yüksek amonyak konsantrasyonu, amonyak

ayrışması endotermik bir reaksiyon olduğundan sistemlerin sıcaklık dağılımını olumsuz etkiler. Egzoz çıkış gazlarında daha fazla hidrojen ve ayrışmamış amonyak bulunabilir, dolayısıyla yakıt maliyetini artırır. Ancak pratikte yakıt hücresine stokiyometrik oranından daha fazlasının teslim edilmesi önerilir.

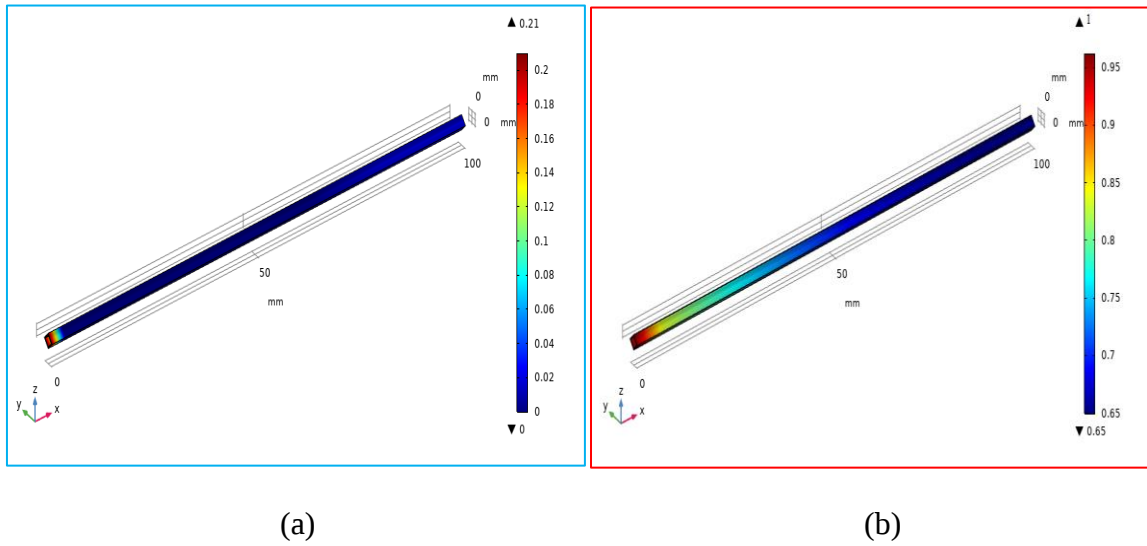


Şekil 4.13. Amonyak konsantrasyonunun T-KOYP performansı üzerindeki etkileri

Oksidan akış hızı eğilimi, yakıt gazlarınıninkine benzerdir. Çalışmanın sonuçları da oksijenin 0,1 ve 1 giriş kütle fraksiyonunda sırasıyla 118,08 mW/cm² ve 161,26mW/cm² maksimum güç elde edildiğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, katot akış hızı, özellikle daha yüksek konsantrasyonlarda hücre performansı üzerinde baskın bir etkiye sahiptir. Bunun nedeni, daha yüksek bir hava akış hızında akım yoğunluğunun hücre potansiyelinden daha hızlı azalması, düşük hava konsantrasyonlarında ise şekil 4.15'te gösterildiği gibi yüksek oksijen tükenmesinin gözlenmesidir. Şekil 4.14'te açıkça görüldüğü gibi, hava akışının pil performansı üzerindeki etkilerinin yakıt akış hızına kıyasla daha baskın olduğu bulunmuştur. Bu yüzden, girdi reaktan gazlarının konsantrasyonu, elektrokimyasal işlem sırasında ve egzoz gazlarında minimum reaktan besleme kaybıyla optimum güç üretmek için baştan sona ayarlanmalıdır.



Şekil 4.14. Oksijen konsantrasyonunun doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP performansı üzerindeki etkileri



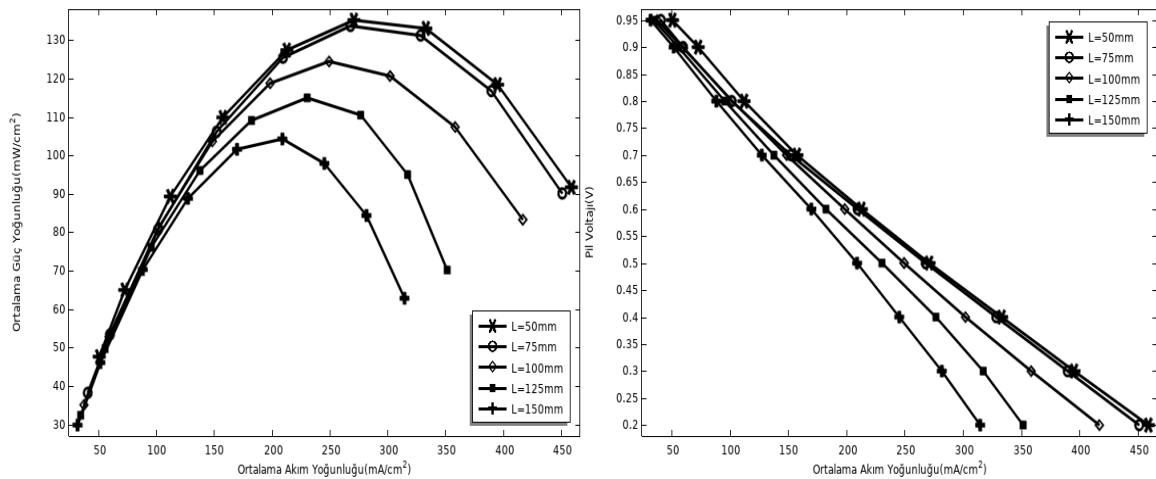
Şekil 4.15. Üçlü faz sınırında hava ve yakıt elektrotu üzerindeki (a)oksijen ve (b)amonyak kütle dağılımları

4.3.5. Silindir uzunluğunun silindirik katı oksit yakıt pil performansına etkileri

Silindirik uzunluğunun pil performansı üzerindeki etkisi pilin uzunluğunu 25mm'lik artışlarla 50 ile 150mm arasında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 4.16'te gösterildiği gibi silindirik katı oksit yakıt pillerinin performansı, polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri açısından değerlendirilmektedir. Analiz sonuçlarına göre, tüpün uzunluğun T-KOYP performansı üzerindeki etkisinin düşük akım yoğunluğunda ($<1250\text{A/m}^2$) önemsiz olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, birbiriyle oldukça yakın olan eğriler gözlenmektedir. Ancak,

daha yüksek akım yoğunlukları için voltaj ve güçte eğrisel düşüş gözlemlenmiştir. 50mm'de elde edilen maksimum güç yoğunluğu $137,5 \text{ mW/cm}^2$ 'dir. Bu değerin, 150mm'den %29,7 daha fazla olduğu görülmektedir. Daha düşük kayıplar nedeniyle, uzunluğu daha kısa bir T-KOYP daha yüksek güç yoğunluğu üretirken, daha uzun bir T-KOYP, daha yüksek polarizasyon nedeniyle daha düşük güç yoğunluğu sağlayarak pil performansında keskin bir düşüşe neden olmaktadır.

Dahası, bu sayısal araştırma sonuçlarında, 100mm'nin üzerindeki bir uzunlukta güç yoğunluğunda önemli bir düşüş gözlemlenmiştir. Geliştirilen modelin güç yoğunluğu, pil uzunluğu 100'den 150mm'ye değiştiğinde %16,2 oranında azalmaktadır ve 100'den 75mm'e düşürüldüğünde ise %7,4 oranında artmaktadır. Elde edilen maksimum güç yoğunluğu ise 50mm'de $137,5 \text{ mW/cm}^2$ 'dir ve bu değer 100mm'de elde edilen değerden %8,62 daha fazladır. Bulgular, silindirik uzunluğunun hücre performansı üzerinde olağanüstü bir etkiye sahip olduğunu doğrulamaktadır. Bu nedenle, MT-KOYP'nin optimal uzunluğu 75mm'den büyük olmalıdır. Bu da, daha kısa bir-KOYP üretmenin zor olması ve daha uzun bir pilin daha düşük performans göstermesidir.



(a) Polarizasyon eğrisi

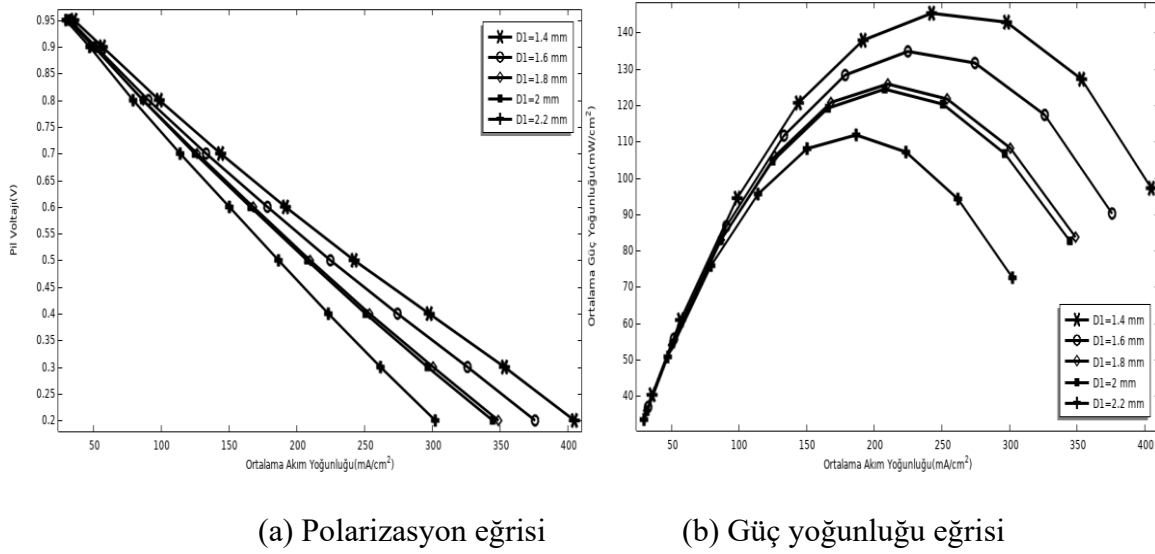
(b) Güç yoğunluğu eğrisi

Şekil 4.16. Silindirik uzunluğunun doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP üzerindeki etkileri

4.3.6. Silindirik iç çapının silindirik katı oksit yakıt pil performansına etkileri

Silindirik katı oksit yakıt pilin performansı, benzer çalışma koşulları ve PEN kalınlığı altında 1,4 ila 2,2mm arasında değişen farklı iç çapların bir fonksiyonu olarak

incelenmiştir. Sayısal simülasyon sonuçları, silindirik pilin performansının boru çapından önemli ölçüde etkilendiğini ortaya koydu. Pilin çapını genişletirken hacimsel güç yoğunluğunun hafifçe düştüğü gözlemlenmiştir. Sonuçlar, daha küçük iç çaplı silindirik pilin performansının, daha büyük iç çaptan çok daha iyi performans gösterdiğini göstermektedir. Diğer bir kritik neden ise, silindirik pilin iç çapı arttıkça genel çalışma sıcaklığının azalmasıdır. Sonuç olarak, daha düşük güç çıkışına neden olan anodik ve katodik aktivasyon kayıpları da artmaktadır. Geliştirilen modelin iç çapı 2'den 2,2mm'ye değiştirildiğinde pilin hacimsel güç yoğunluğu %20 oranında azalmaktadır. Öte yandan, silindir iç çapı 2'den 1,4mm'ye değiştiğinde %50 artar. Şekil 4.17'da belirtildiği gibi iç pil çapının boyutunun ve polarizasyonun doğrusal olarak ilişkili olmasıdır. Bundan dolayı, T-KOYP modellemesinde uygun bir geometrik boyut dikkate alınmalıdır.

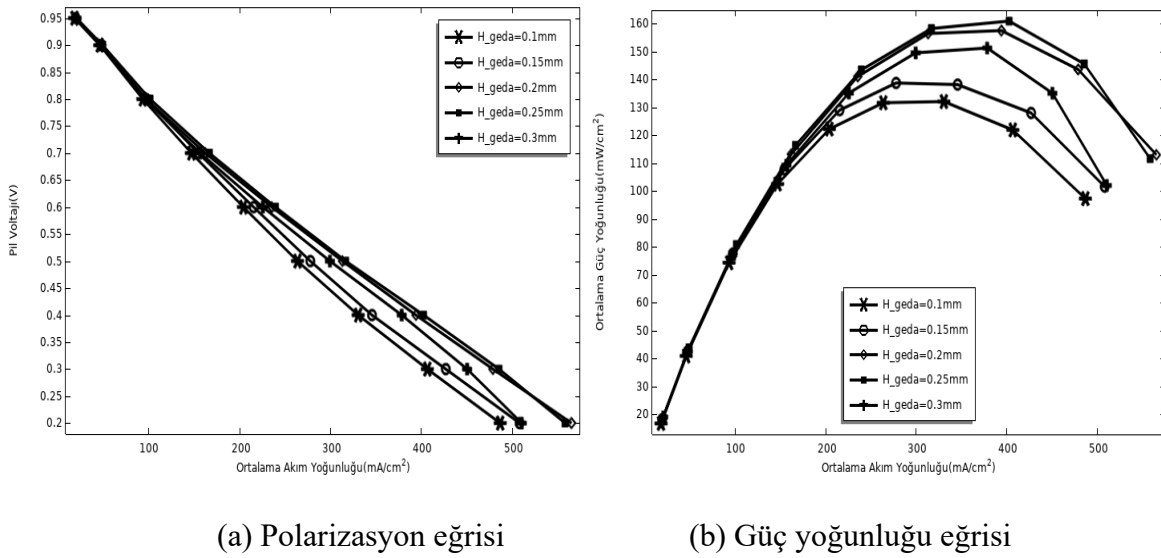


Şekil 4.17. Silindir iç çapın doğrudan amonyak yakıtlı silindirik katı oksit yakıt pili üzerindeki etkisi

4.3.7. Destek kalınlığının silindirik katı oksit yakıt pili performansına etkileri

Doğrudan amonyakla beslenen AS, ES ve CS-T-KOYP için destek kalınlığı değişiminin etkisi de araştırılmıştır. Çalışma, diğer bileşenlerin kalınlığı ve çalışma parametreleri değişmeden kalırken elektrot ve elektrolit desteğinin kalınlığı 0,1'den 0,3mm'ye değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Silindirik KOYP'nin performansı, farklı anot kalınlıkları kullanılarak incelenmiştir. Sayısal analizlerin sonucu, anot kalınlığının pil performansı üzerindeki etkisinin önemli olduğunu göstermektedir. Şekil 4.18'te gösterildiği gibi anot kalınlığı 0,25mm'ye kadar arttıkça hücrelerin performansı artırır. Ancak 0.25mm anot

kalınlığından büyükten sonra hücrenin performansı daha yüksek konsantrasyon ve omik polarizasyon kayıplarına sahip olduğu için düşer. Bundan başka, anot elektrotun kalınlığı arttıkça hacimsel enerji yoğunluğu azalır. Bunun sebebi, yakıt pilleri tasarımı için kritik kriterlerden biri olan sitokimyasal reaksiyon bölgesinin artmasıdır. 0,5V'ta elde edilen maksimum güç yoğunlukları sırasıyla 0,25, 0,2, 0,3, 0,15 ve 0,1mm kalınlığında 162, 158,14,152,36, 138.65 ve 131,5mW/cm²'dir.

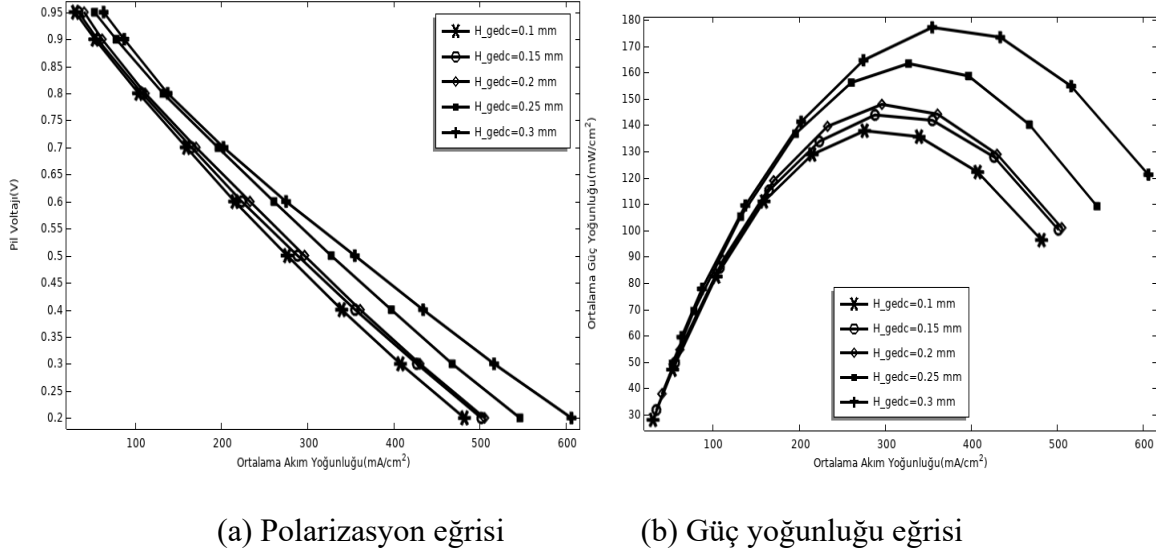


Şekil 4.18. Anot elektrot kalınlığının doğrudan amonyak yakıtlı silindirik şeklindeki katı oksit yakıt pili üzerindeki etkileri

Aynı şekilde katot kalınlığının etkisi de incelenmiştir. Katot tabakasının kalınlığı 0,1 ile 0,3mm arasında değiştirilmiştir. Sayısal analizlerin sonucu, T-KOYP'in performansının katot kalınlığından önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri, daha düşük akım yoğunluklarında (<1300A/m²) birbirine yakın eğrilerin olduğunu göstermiştir. Daha yüksek akım yoğunluklarında ise daha küçük katot ohmik kayıplına sahip olması nedeniyle, eğri diğerleri ile benzerlik göstermemektedir.

Katot tabakasının kalınlığının arttırılması sonucu daha yüksek bir akım yoğunluğu elde edilmesinin sebebi elektrolit tabakasında oluşan ohmik polarizasyonu oldukça düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Anot destek ile karşılaştırıldığında, CS daha yüksek akım yoğunluğu üzerinde küçük bir etkiye sahipken, AS güç yoğunluğu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Buna ek olarak, Şekil 2.19'te gösterildiği gibi, katot tabakasının kalınlığının daha düşük bir akım yoğunluğu (1250A/m²) güç eğrilerinde bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir. Aynı şekilde, 0,3, 0,25, 0,2, 0,15 ve 0,1mm

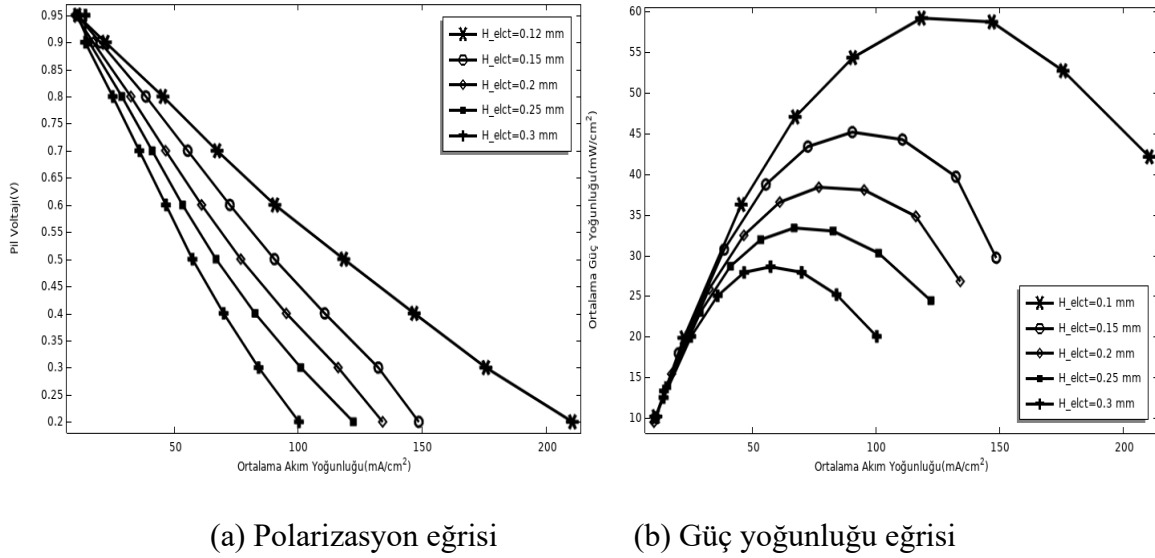
katot tabakası kalınlığında 0,5V'de elde edilen maksimum güç yoğunlukları sırasıyla 176,162,45, 145, 137,2 ve 135 mW/cm²'dir. Bu sonuçlara göre, katot tabakası kalınlığının yakıt hücresi modellemesi üzerinde anot tabakası kalınlığından daha baskın bir parametre olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19. Katot elektrot kalınlığının doğrudan amonyak yakıtlı silindirik şeklindeki katı oksit yakıt pili üzerindeki etkileri

Son olarak, şekil 2.20'de gösterildiği gibi elektrolit kalınlığının doğrudan amonyak ile çalışan T-KOYP üzerindeki etkisi de voltaj-akım ve güç-akım eğrilerinin bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Sayısal sonuç, her iki akım yoğunluğunda da elektrolit kalınlığının artmasıyla ES-T-KOYP'in performansının önemli ölçüde düştüğünü göstermiştir. Güç yoğunluğundaki bu düşüş, daha kalın katmanları nedeniyle daha büyük ohmik kayıplara bağlıdır. Aynı voltajı için CS, AS ve ES-T-KOYP'den daha iyi performans göstermiştir.

Ayrıca, AS-T-KOYP'in performansının ES'den daha iyi olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde, 0,5V'de elde edilen maksimum güç sırasıyla 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 ve 0,3mm elektrolit kalınlığında 58, 45, 37,8, 32,2 ve 27,5mW/cm²'dir. Buna göre, elektrolit kalınlığı azaldıkça, yakıt hücrenin performansının arttığı görülmüştür. Bu sayısal sonuçlara göre elektrolit kalınlığının model üzerindeki katot ve anot kalınlıklarından daha etkili olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.20. Elektrolit kalınlığının doğrudan amonyak yakıtlı silindirik şekilde katı oksit yakıt pili üzerindeki etkileri

4.4. Doğrudan Amonyak Yakıtlı Protonik ve Oksijen İyon İletken Silindirik Katı Oksit Yakıt Piliin Sayısal Modellemesi ve Karşılaştırmalı Analizi

Küresel olarak, enerji taleplerinin başlıca etkileri ticaret piyasasındaki dalgalanmalar, periyodik ekonomik döngüler ve nüfus artışıdır. Bu faktörler, uzun vadeli perspektifler açısından enerji kaynaklarının geliştirilmesine ilişkin temel sorunlardır. Buna göre, verimli enerji üretimi ve dağıtımı ile birbirine kenetlenmiş sürdürülebilir ve çevre dostu bir enerji arzı, vatandaşlar ve hükümetler için sürekli büyüyen bir ihtiyaçtır. Bu yüzden, KOYP'lerin çeşitli yakıtlar kullanılarak çalıştırılan umut verici ve çevre dostu elektrokimyasal cihazlar olarak tanındığı açıktır. Daha yüksek verimlilikte orta sıcaklıktan daha yüksek sıcaklık aralığına kadar mobil ve sabit elektrik üretimi için da uygundur [107]. Yakıtların kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen bir tür elektrokimyasal hücrelerdir. Ayrıca, daha düşük sıcaklıklarda çalışan hücrelere kıyasla kayda değer bir geri ödemeleri vardır. Bunun nedeni, daha yüksek çalışma sıcaklıklarında elektrolitin iyonik iletkenliğinin artacağı ve CO gibi zararlı yakıt da dahil olmak üzere yakıt esnekliğini sağlayacağıdır. Aynı zamanda nikel gibi değerli olmayan metal katalizörlerin kullanımına imkân sağlamakta ve kojenerasyon ve trijenerasyon için geri dönüştürülebilir atık ısı kalitesi sağlamaktadır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda çalışan KOYP'lerin karşılaştığı mevcut teknik zorluklar, en iyi malzemelerin seçimi, katalizör sinterleme ve farklı bileşenler arasındaki termal genleşmedeki uyumsuzluktur [107,108].

Bunun yanı sıra, çalışma sıcaklıklarının düşürülmesi için farklı çalışmalar yapılmıştır [49]. Ancak, yükselen ohmik kayıplar nedeniyle sıcaklıkların düşmesiyle birlikte YSZ'nin iyonik iletkenliği önemli ölçüde azalıyor. Sonuç olarak, proton ileten seramik elektrolitler denenmiş ve ara sıcaklıklarda bir şekilde iyi iyonik iletkenlikler elde edilmiştir. En sık kullanılan proton ileten elektrolitler baryum sera (BaCeO_3), baryum zirkona (BaZrO_3), ve stronsiyum sera (SrCeO_3) Ni bazlı kompozit anottur [105,106,109-116]. Elektrolitlerin iyonik iletkenliğini ve perovskite yapısının kimyasal kararlılığını artırmak için farklı metalik ve metalik olmayan elementlerle katkılanmıştır. Ancak, itriyum katkılı baryum serate ($\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$; BCY) ve baryum zirkona (BZY) elektrolitleri ile birlikte en sık kullanılan katot elektrotları $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC), $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, (BSCF) [109, 117].

Protonik iletken elektrolitlerin ilgili oksit iletken KOYP üzerinde tipik olarak görülebilen yararları, düşük fiyatlı ara bağlantı malzemeleri, daha güvenilir ve daha kolay sızdırmazlıktır. Proton transfer elektrolitlerinin diğer ek faydaları, malzeme olasılığının düşük bozulması ve yüksek dayanıklılık ile birlikte ekonomik çekicilikleridir. Bundan dolayı, şu anda karşılaştığımız maddi zorlukları çözebilir. Dahası, daha yüksek dönüşüm verimliliğine, uzun vadeli stabilize ve daha düşük aktivasyon enerjisine sahiptirler. Sonuç olarak, ara sıcaklıkta iyi iyonik iletkenlerdir. Başlatma ve kapatma süreleri de daha hızlıdır [105, 106, 109, 110, 112-116]. Bu nedenle, orta sıcaklıklarda çalışan katı oksit yakıt pilleri proton elektrolitler için oksit iyon elektrolitlerine göre daha uygundur. Protonik elektrolitler daha yüksek iyonik iletkenlik sunar. Bunun nedeni, katotta buhar oluşması ve dolayısıyla yakıt çevrim maliyetlerini düşüren daha iyi yakıt kullanımına sahip olmasıdır. Ayrıca, orta çalışma sıcaklığı aralığında oksit iyon elektrolitlerden daha düşük ohmik dirence sahiptir [116, 117].

Hossain ve diğerleri, [109], BaCeO_3 ve BaZrO_3 elektrolitleri kullanan orta sıcaklıkta protonik ileten KOYP hakkında bir inceleme de gerçekleştirmiştir. İncelenen sonuçlar, BCY'nin, CO_2 ve su gazı (H_2O) bakımından zengin atmosferik havayla düşük kimyasal stabilizeye sahip olmasına rağmen proton transferi performansından daha üstün olduğunu göstermiştir. Aynı şekilde, Norman ve diğerleri, [115] hidrojenle yakılan KOYP'ler için farklı protonik iletken elektrolitlerin performansı incelenmiştir. Bulguları, proton transferi için kullanılan elektrolitlerin mükemmel sinterlenebilirlik, yüksek kimyasal stabilize ve iyonik iletkenlik özelliklerine sahip olması gerektiğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte,

KOYP'nin kaplamalı veya kapsülsüz protonik elektrolitleri de SrCeO_3 , BaZrO_3 ve BaCeO_3 'tür. Bunların arasında BaCeO_3 , CO_2 açısından zengin atmosferlerde kimyasal olarak daha fazla iletkenliğe ve iyi sinterlemeye sahiptir. Aksine, BaZrO_3 bazlı elektrolitler suda ve CO_2 açısından zengin atmosferde kimyasal olarak stabil olmalarına rağmen sinterlenebilirlikleri düşüktür. SrCeO_3 'ün taşınan proton miktarı daha düşüktür, dolayısıyla iyonik iletkenliği daha düşüktür. Bu nedenle, farklı malzemeler ile katkılı BaCeO_3 'ün iyonik iletkenliği, protonik iletken elektrolit olarak kullanılmak için yeterince yüksektir. KOYP'de, özellikle 300-1000°C arasında çok çeşitli sıcaklıklarda uygulanabilir.

Ni et al., [118] farklı elektrolitler kullanarak hidrojen yakıtlı KOYP'in performansını da incelediler. Proton ileten KOYP'nin daha düşük bir anot ve daha yüksek katot difüzyon polarizasyonuna sahip olduğunu buldular. Ni ve diğ., [119] sentez gazı yakıtlı KOYP- H^+ 'nın 2B sayısal bir modelini geliştirmiştir. Çalışmada, pildeki elektrokimyasal reaksiyon, sıvı akışı, kütle ve ısı transferi incelenmiştir. Sonuç olarak, sentez gazında bulunan CO hidrojen konsantrasyonu seyreltilir. Böylece protonik iletken KOYP'lerin performansı azalır. Cao ve diğ., [120] katoda giren gaz türlerinin rolüne odaklanmış ve termodinamik, ekonomik ve çevresel açılarından değerlendirilmiştir. Yakıt hücresi yapısındaki iki farklı elektrolitin performansını da karşılaştırmıştır. Proton iletken KOYP'nin performansının termodinamik, ekserji-ekonomik ve çevresel bakış açılarından daha düşük olduğunu bulmuşlardır. Ni ve diğ., [121] proton ve oksijen iyonu iletken elektrolitler kullanarak metanla çalıştırılan KOYP'nin performansını sayısal olarak karşılaştırdı. Metanla beslenen proton ileten KOYP'nin gerçek performansının oksijen iyonu ileten olandan daha düşük olduğu bulundu.

Temelde, farklı geometrik tasarımlardaki hidrojen ve doğal gaz yakıtlı KOYP modelleri iyi geliştirilmiş ve ticarileşmiştir. Bununla birlikte, doğrudan amonyak yakıtı kullanılma deneyimi hidrojen yakıtlı olandan farklıdır. Bu genellikle, amonyakın endotermik olarak ayrışılmasının bir sonucudur ve bu da çalışma sıcaklıkları, elektrik ve gaz türlerinin nakliye prosesinin verimi üzerinde önemli etkilere sahiptir [122]. Ayrıca, farklı çalışmalar, daha yüksek geri döndürülebilir potansiyellerinden dolayı, protonik elektrolitlerin oksit-iyon elektrolitlerine göre avantajlı olduğunu ortaya koymuştur. Ancak tersinir potansiyelin her zaman gerçek potansiyelden daha yüksek olduğu açıktır. Bu, elektrokimyasal reaksiyon dirençleri (aktivasyon kayıpları) ve gazlı türlerin gözenekli ortam yoluyla taşınma direnci (konsantrasyon kayıpları) nedeniyle enerjilerin kaybolması gerçeğidir. Elektronik iletken

bileşenlerin doğası gereği elektronların direnci ve iyonların elektrolit yoluyla göçü (ohmik aşırı potansiyel) de voltaj kaybının ana endişesidir.

Hidrojen, günümüzdeki küresel enerji talebi ve fosil yakıt ateşlemelerinden kaynaklanan çevresel tahribat yarışmaları için kapsamlı bir çözümdür. Enerji yoğunluğu ve çevresel görünüm açısından yakıt hücreleri için birincil yakıttır. Ancak, depolama, üretim maliyeti ve yakıt ikmali ile ilgili altyapı kesintileri de hidrojen ekonomisinin karşılaştığı başlıca zorluklardır. Bunun yanı sıra amonyak, yakıt hücreleri için enerji vektörü olarak kullanılabilen umut vaat eden karbon nötr hidrojen taşıyıcılarından biridir [108]. Aynı zamanda, sırasıyla 25°C ve -33°C sıcaklıklarda yaklaşık 10atm ve 1atm altında rahatlıkla sıvılaştırılabilir. Amonyakın üretim, depolama ve dağıtım bağlantılı altyapısının sağlam bir şekilde da kurulduğu [49,107, 108].

Günümüzde, doğrudan amonyak yakıtlı oksijen-anyon iletkeninin ($\text{NH}_3\text{-P-KOYP-O}^{-2}$) farklı düzlemsel tasarımları sayısal ve deneysel olarak araştırılmıştır. Dahası, literatürde doğrudan amonyak yakıtlı protonik iletkenlik ($\text{NH}_3\text{-P-KOYP-H}^+$) hakkında az sayıda deneysel ve sayısal çalışmalar bulunmaktadır. Dolayısıyla, henüz protonik iletken elektrolitler kullanan düzlemsel çalışmalar için bile yeterli kaynaklar bulunmamaktadır. Buna bağlanan, Ni ve diğ., [100] $\text{NH}_3\text{-P-KOYP-O}^{-2}$ ve $\text{NH}_3\text{-P-KOYP-H}^+$ 'nin performans karşılaştırmalı analizi yapılmıştır. Elde edilen araştırma sonuçları, KOYP-H^+ 'in KOYP-O^{-2} benzerlerinden üstün olduğunu ortaya koydu. Bunun nedeni, anot elektrotunun buhar oluşma şansının olmamasıdır, dolayısıyla hidrojenin kısmi basıncı nispeten daha yüksektir.

Ni ve diğ., [49] güç yoğunluğu ve voltajını karşılaştırmak için 1atm ve 1073K'da sırasıyla YSZ ve BCSm elektrolitleri kullanılarak $\text{NH}_3\text{-P-AS-SOFC-O}^{-2}$ ve $\text{NH}_3\text{-P-KOYP-H}^+$ matematiksel bir model geliştirilmiştir. Bulguları KOYP-O^{-2} 'in protonikten daha yüksek bir performansa sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum daha önce kendisi tarafından [100] ve Ishak ve diğ., [53] incelenen SOFC-H^+ ve KOYP-O^{-2} sonuçlarının termodinamik analizi ile tamamen çelişmektedir. Bulguları, ohmik kaybını azaltmada üstün bir role sahip olan daha ince elektrolitler nedeniyle AS hücresinin güç yoğunluğunun olağanüstü olduğunu da vurgulamaktadır. Oksit-iyon iletken elektrolitle karşılaştırıldığında, protonik olanın sırasıyla yakıt ve hava elektrotunda daha düşük ve daha yüksek konsantrasyon kayıplarına sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, protonik iletken elektrolitin (BCSm) daha yüksek bir ohmik kayba sahip olması ve katot-elektrolit reaksiyon kısımlarına oksijen

taşınmasını bloke eden su buhar oluşması nedeniyle hava elektrotunda konsantrasyon aşırı geriliminin daha yüksek olmasıdır. Çalışmaların sonuçları, farklı akış modellerinde metanolla beslenen KOYP-H⁺ ve KOYP-O²⁻'in performans karşılaştırmalı analizi üzerinde çalışılmış Assabumrungrat ve diğerlerinin [50] bulgusundan da farklıdır. Ayrıca, Biesheuvel ve Geerlings [51] tarafından bildirilen metan ve bütanın doğrudan iç reforme edilmesiyle yakıt hücresi şarjı ileten proton ve oksijen iyonunun termodinamik analiz sonuçlarından da farklıdır.

Ishak ve diğ., [53] açık ve kapalı devre ayarlarında elektrokimyasal performansı incelemek için farklı elektrolitler kullanarak NH₃-AS-KOYP'in termodinamik analizini çalışmışlardır. Çalışmaları, doğrudan amonyak yakıtlı protonik pillerin performansının, oksit-iyon ileten pilden %20-30 daha yüksek olduğu sonucuna varmıştır. Mojaver ve ark., [52] ekonomik, ekserji, enerji ve çevrenin bir objektif fonksiyonu olarak protonik ile oksijen-iyon iletimi arasındaki termik-ekonomik analiz üzerinde de çalışılmıştır. Bulguları, protonik pilin güç performansının oksijen-anyonu ileten olandan daha üstün olduğunu doğruladı. Sonuçları, Ni ve diğ., [100], Assabumrungrat ve diğ., [50], Biesheuvel ve Geerlings [51] ve Ishak ve diğ., [53]'nin termodinamik analizine benzerdir. Ancak bu, Ni ve ark.'nın [49] elektrokimyasal modelinin sonuçlarıyla çelişmektedir.

Yoo ve diğ., [123] 50µm kalınlıkta BCY elektrolit, NiO-BCY anot ile BSCF katot olan AS-KOYP üretilmiştir ve 600-700°C sıcaklık aralığındaki önceki ayrılmış amonyakla test edilmiştir. Araştırmanın bulguları, en yüksek güç yoğunluklarının sırasıyla 160, 190 ve 220mW/cm² 600, 650 ve 700°C'de elde edilmiştir. Aynı PEN (Pozitif elektrot, Elektrolit, Negatif elektrot) yapısında ve operasyon şartlarında, farklı elektrolit kalınlıkları (10-15µm) kullanılmasının dışında benzer bir çalışma gerçekleştirilmiştir [105]. Bu çalışma, 600°C ve 0,7 V'de 400mW/cm² tepe güç yoğunluğu görülmüştür. Dahası, Ni-BCSO/(BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{2,9}; BCSO)/ BSCF 600 ve 700°C'de geliştirilmiş ve test edilmiştir [116]. Belirli bir sıcaklıkta, 130 ve 350 mW/cm² bir en yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir. Farklı elektrolit kalınlıklarıyla benzer bir çalışma da Ranran ve ark., [111] 600 ve 700°C sıcaklıkta en yüksek güç yoğunluğu olarak sırasıyla 132 ve 340 mW/cm² bulunmuştur. Ranran ve ark., [111]'nin bulgusuna göre, BCSO elektrolitlerinin iyonik iletkenlikleri 500, 600 ve 700°C'de sırasıyla 0,416, 0,662 ve 0,938 S/m olarak bulunmuştur.

Zhang ve diğeri tarafından üretilmiş P-SOFC-H⁺ 600 ve 650°C sıcaklıkta sıvılaştırılmış amonyakla test edilmiştir [106]. Membran elektrot grubu (MEA) anottan (Ni-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}; Ni-CGO), elektrolit (BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-δ}; BCGO), ve katot (BSCF-CGO) olandan yapılmıştır. Sonuçları, sırasıyla 600°C'de amonyak ve ıslak hidrojen kullanılarak maksimum 147 ve 172 mW/cm² güç yoğunluğunun kaydedildiğini göstermiştir. Bunun yanı sıra, elektrolit omik aşırı potansiyellerinin üstesinden gelmek için çoğunlukla 800 ve 1000°C arasındaki daha yüksek sıcaklıklarda çalışan bir anyon iletken elektrolit kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [107,108,116]. Dolayısıyla, yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme, yan reaksiyon ve yalıtkan fazların oluşumu ile birlikte kimyasal ve termal kararsızlık bağlantılı problemler, teknolojinin gerçekleştirilmesi için yüksek maliyete ve kabul edilemez dayanıklılığa yol açtı. Buna karşılık, KOYP-H⁺ çalışma sıcaklığının 600-700°C önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır [116].

Özünde, KOYP'in temel bileşenleri, anot ve katodun gözenekli elektrotu arasına sıkıştırılmış yoğun ve elektronik yalıtkan elektrolitlerdir. Elektrolit ayrıca KOYP'lerin kalbi olarak tanımlanır, bu nedenle hücrenin performansı esas olarak ona bağlıdır. KOYP-O²⁻ için, YSZ elektrolitiyle birlikte sırasıyla nikel sermet (Ni-YSZ) ve lantanyum manganit katkılı stronsiyum(LSM) en yaygın olarak kullanılan yakıt ve hava elektrot malzemeleridir. Öte yandan, KOYP-H⁺ için BCY elektrolitiyle birleştirilmiş lantan kobalt florit katkılı stronsiyum (LSCF) katot ve nikel oksit (NiO-BCY) anot olarak en sık kullanılan malzemeleridir. Bu nedenle, yukarıda belirtilen tüm avantajları göz önünde bulundurarak bu yeni çalışmada itriyum katkılı BaCeO₃ (BCY) proton ileten elektrolit kullanılmıştır. COMSOL Multiphysics kullanılarak sayısal simülasyonu için kullanılan PEN grubu NiO-BCY /BCY/BSCF-BCY'dir. Bunun nedeni, ana yakıt kaynağı olarak amonyak gibi azot içeren yakıtlar kullanıldığında NO_x oluşumunu ortadan kaldıracak en uygun ve etkili elektrolittir [105]. Ayrıca, Nikel'in BCY elektrolitten yayılması benzer sinterleme sıcaklıklarındaki BCG'ye göre çok düşüktür ve BSCF elektrotu düşük kısmi oksijen basıncında daha kararlıdır [123].

Ayrıca, hidrojen yakıtlı P-KOYP'in protonik elektrolitler kullanılarak yapılmış birçok deneysel ve sayısal çalışma literatürde vardır. Literatürde, hidrojen yakıtlı T-KOYP'in protonik elektrolitler kullanan birkaç deneysel araştırması da bulunmaktadır. Bununla birlikte, C. Chen ve ark., [124] ateşleme ve daldırma kaplama yöntemiyle bir proton ve oksit-iyon karışımı iletken elektrolitler kullanılarak AS-T-KOYP üretilmiştir. Hücre %3

nemlenmiş hidrojen ile test edilmiştir. Böylece, sırasıyla 600, 650, 700 ve 750°C'de 0,53, 0,63, 0,81 ve 1,13W/cm² maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan PEN gurubu 680µm of Ni-BZCYYb/ 25µm of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-d} (BZCYYb)/90µm of LSCF-BZCYYb' den oluşmaktadır. Benzer şekilde, Hanifi ve ark., [39] Ni-BZCYYb (200µm) anot ve LSCF-BZCYYb (12µm) katot ile entegre edilmiş BZCYYb (15µm) protonik elektroliti kullanılarak AS-T-KOYP üretilmiştir. Nemlendirilmiş %3 hidrojen ile test edilmiş ve sırasıyla 600, 650 ve 700°C'de 331, 362 ve 416mW/cm² yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir. İki çalışma, sadece PEN kalınlığı ve üretim süreci açısından farklılık göstermiştir. Bu yüzden, PEN kalınlığındaki çeşitliliğin pil performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Araştırma da, baryum sermet bazlı protonik elektrolitlerin, karbon birikimi oluşumu nedeniyle hidrokarbonla çalışan piller için uygun değildir. Ancak, doğrudan amonyak beslemesi protonik iletken silindirik katı oksit yakıt pili henüz literatürde çalışılmamıştır.

Ayrıca, günümüze kadar, rapor edilen literatürde hangi tip KOYP elektrolit iletkeninin en iyi performansı gösterdiği konusunda net bir sonuç yoktur. Bu nedenle, bu tezin ek motivasyon gücü, doğrudan amonyak besleme protonik ve oksit-iyonu ileten KOYP'in performansını üçgenleme ve çapraz kontrol etmektir. Bu, çalışmanın sürekli artan küresel enerji talebini karşılamada ve iklim değişikliğini azaltmada bilim topluluklarının karşılaştığı zorlukların üstesinden gelmede sınırsız bir rol oynadığı gerçeğidir. Güvenli ulaşım, düşük sıcaklık depolama ve enerji yoğunluğunu artırmak için yüksek basınç gereksinimi gibi hidrojen teknolojisi uygulamasının altyapı ile ilgili şüphelerinin üstesinden gelmek için de çalışmalar sürdürülebilir. Bir bütün olarak, bu yeni çalışmanın sonuçları deneysel araştırma yapmayı planlamadan önce KOYP-H⁺ ve KOYP-O⁻² bilim topluluklarına yönelik ortak bir anlayışı geliştirmede ikame edilemez bir rol oynayabilir. Çalışmanın bu kısmının amacı, COMSOL Multiphysics kullanarak NH₃-T-KOYP-⁺H'nin 3B sayısal modeli geliştirmek ve performansını NH₃-T-KOYP-O⁻² ile karşılaştırmaktır. Hücrenin performansını da karşılık gelen hidrojen yakıtlı protonik iletken elektrolit piliyle kıyaslamıştır. Bu tezde geliştirilen modelin performansı NH₃-T-KOYP-O⁻²'nin sayısal modellemesinde yapılan gibi farklı çalışma parametreleri kullanılarak da araştırılmıştır.

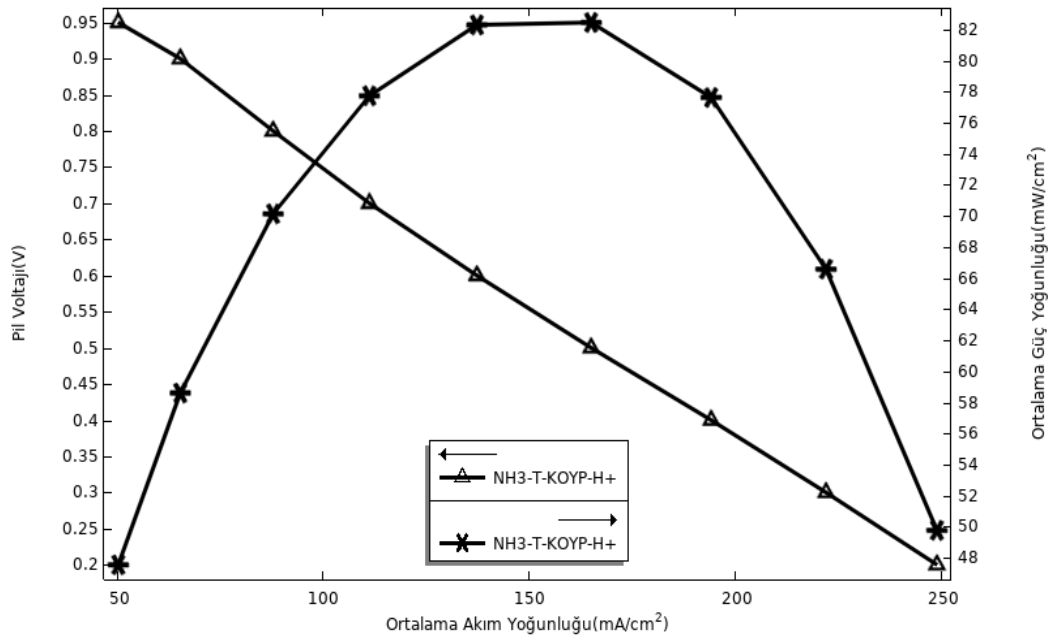
4.4.1. Farklı elektrolitler kullanılarak doğrudan amonyakla güçlendirmiş silindirik katı oksit yakıt pillerinin sayısal modellenmesi

Bu çalışmada, proton ve oksijen iyonu iletken elektrolitler kullanılarak T-KOYP'in karşılaştırmalı sayısal analizi yapılmıştır. Bu modelin performansı doğrudan amonyak ve hidrojen yakıtı kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonlu eleman tabanlı(FEM) COMSOL Multiphysics, çeşitli temel ve sistem denklemlerini çözmek için kullanılır. Kapsamlı bir polarizasyon ve güç eğrisi oluşturmak için 4.1'de açıklanan oksit iletken elektrolitinkine benzer parametrik analiz yapılmıştır. Buna ek olarak, bu tez, benzer çalışma koşulları ve geometrik tasarım altındaki farklı elektrolitler kullanılan doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP'in performans karakteristiğini araştırmıştır. Bunun nedeni, amonyağın daha yüksek verimliliklerde elektrik enerjisi üretilen ve çevre dostu olan umut verici bir karbon nötr aday yakıt olmasıdır. Ayrıca, amonyağın enerji yoğunluğu hidrojen ile karşılaştırıldığında çekicidir. Amonyak yakıtlı KOYP sistemleri da trijenerasyon ve kojenerasyon uygulamaları için uygulanabilecek başka bir ek varlık olan geri kazanılabilir atık ısı kalitesi sağlar.

Farklı deneysel ve sayısal araştırmaya göre amonyağın tam ayrışmasının KOYP'in proton iletken elektrolit yapılarında 500°C'in [49]ve oksit-iyon iletken elektrolit yapılarında 800°C'in üzerindeki bir sıcaklıkta gerçekleştirildiğini bildirmiştir. Bundan dolayı, bu çalışmada, yüksek ve orta pil sıcaklıkların alt ve üst sınırlarını dâhil etmek için sayısal analizi için ortalama 1073K sıcaklık alınmıştır. Parametrik analiz daha düşük ve daha yüksek çalışma sıcaklığı aralıklarını içeren bir aralıkta (500-1000°C), çalışma basıncı ise 1 ila 11 atm kullanılan yakıt elektrotu konumunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu simülasyon çalışmasında, kullanılan malzemelerin özellikleri dışında, parametrik analiz için kullanılan diğer tüm çalışma değişkenleri, silindirik KOYP'nin oksit iyonu ileten elektrolitlerinkineyle aynıdır. Bu simülasyon çalışmasında, kullanılan malzemelerin özellikleri dışında, parametrik analiz için kullanılan diğer tüm çalışma değişkenleri oksit iyon iletken elektrolit çalışan T-KOYP ile aynıdır.

Şekil 4.21, 1073K sıcaklıkta doğrudan amonyakla beslenen proton ve oksijen iyon iletken T-KOYP'in sayısal analiz sonuçlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. Sonuçlar, aynı çalışma koşulları ve geometrisi altında düşük bir çalışma sıcaklığında T-KOYP-H⁺'in performansının T-KOYP-O²⁻'den daha iyi olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte,

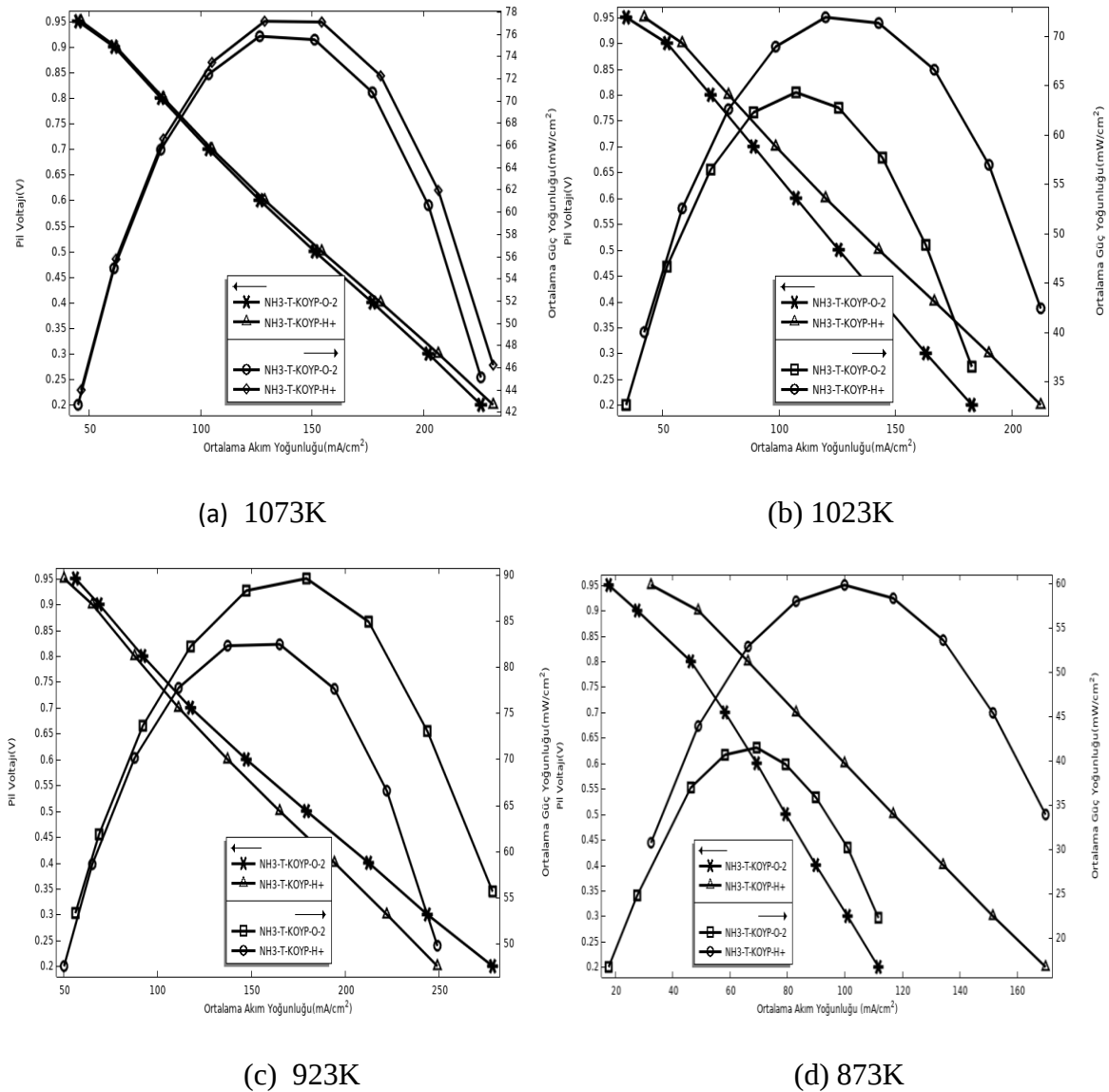
sıcaklığın etkisi altında tartışılacağı gibi, 1073K'in üzerindeki sıcaklıklarda oksit iyon elektrolitlerinin iletkenliği proton elektrolitinkinden daha iyidir. Buna göre, $\text{NH}_3\text{-T-KOYP-O}^{2-}$, daha yüksek sıcaklıklarda karşılık gelen protonik iletken hücre üzerinde olağanüstü performansa sahiptir. Bu, sıcaklıkların fonksiyonu olarak elektrolitlerin iletkenliğiyle ilişkilendirilebilir. Sonuç olarak, sıcaklık arttıkça elektrolitlerin iletkenliği artar, dolayısıyla toplam kayıpları azalır. Bu nedenle, bu tez çalışmasının bulgusu Ni ve ark., [49] 'nın vardığı sonuçla uyumludur. Ancak, Ishak ve diğ., [53] ve Ni ve diğ., [100]'nın 1073K sıcaklıkta termodinamik analizinin bulgusunun tam tersidir.



Şekil 4.21. Çalışma koşullarında protonik iletken elektrolit kullanılan $\text{NH}_3\text{-AS-T-KOYP}$ 'nin polarizasyonu ve güç yoğunluğu eğrileri

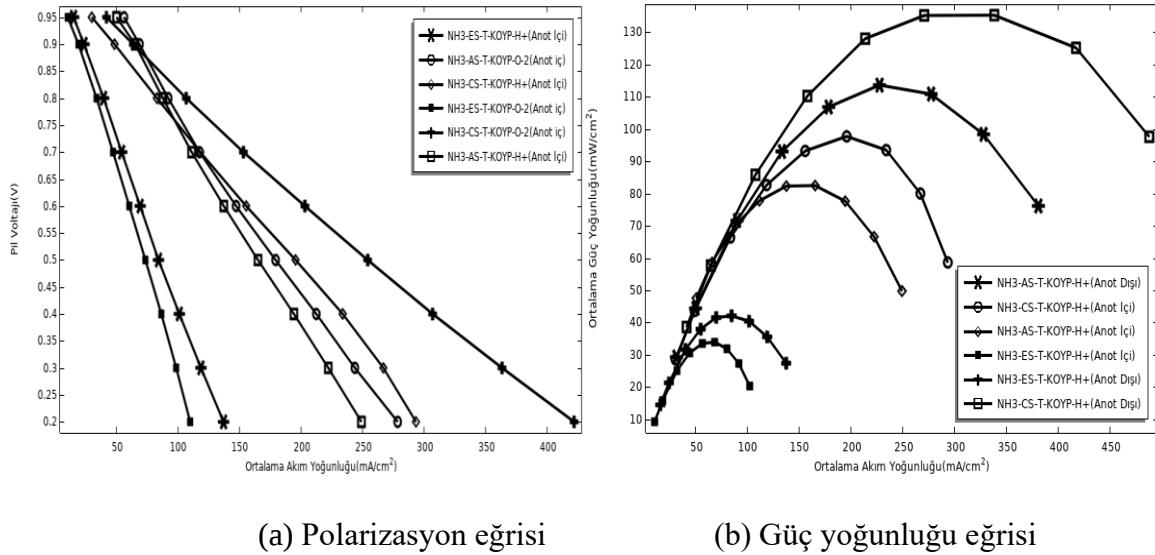
Ayrıca, Şekil 4.22'da görülebileceği gibi, bu araştırmada elde edilen $\text{NH}_3\text{-T-KOYP-H}^+$ 'nin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrilerine karşılık gelen $\text{NH}_3\text{-T-KOYP-O}^{2-}$ 'den daha yüksek konsantrasyon ve daha düşük ohmik kayıplarına sahiptir. Proton iletken elektrolit kullanan T-KOYP, özellikle 750°C'nin altındaki düşük çalışma sıcaklıklarında mükemmel performansa sahiptir. Buna göre, protonik iletken elektrolit kullanılarak 82,44mW/cm²'lik ortalama güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu değer, 1073K çalışma sıcaklığında ve 0,5V'de karşılık gelen oksijen-anyon iletken elektrolitlerin (89,57mW/cm²) değerinden daha (%7,69) düşüktür. Buna karşılık, 1023K ve 0,5V'de proton iletken elektrolit pil kullanılarak elde edilen en çok güç yoğunluğu 77,13mW/cm²'dir. Sonuç, aynı çalışma ortamında birincil yakıt olarak doğrudan amonyak kullanan oksit iletken elektrolitin güç

yoğunluğundan ($75,47\text{mW/cm}^2$) %2,2 daha yüksektir. Benzer olarak, 973K sıcaklıkta ve $0,5\text{V}$ pil voltajında, protonik iletken T-KOYP'in güç yoğunluğu, oksit ileten silindirik pilden daha iyi performansa sahiptir. Dahası, 873K ve $0,5\text{V}$ 'de, proton transferi kullanan T-KOYP'in performansının ($58,33\text{mW/cm}^2$) oksit iletken pilinkinden ($41,5\text{mW/cm}^2$) %28,85 daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sıcaklık ve hücre voltajının çalışma aralığında, sıcaklık 1073K 'dan 873K 'ya düştüğünde, oksit iletken silindir şeklindeki pilin güç yoğunluğu değişimi $48,07\text{mW/cm}^2$ (%53,66) azalır. Proton iletken pilin güç yoğunluğu değişimi ise $24,11\text{mW/cm}^2$ (%29,24) oranında azaltılır. 873K 'da güç yoğunluğu değişimindeki farkın daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu yüzden, bu değer doğrudan hücre performansını etkileyen ana faktörün sıcaklık olduğunu gösterir.



Şekil 4.22. Farklı iletken elektrolitlerin fonksiyonu olarak $\text{NH}_3\text{-AS-T-KOYP}$ 'nin polarizasyon ve güç eğrileri

Ek olarak, benzer çalışma koşullarında, proton iletken elektrolit kullanan T-KOYP'nin performansı silindirdeki anot pozisyonunun bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Bu modelin performansı, şekil 2.23'de gösterildiği gibi polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri ile gösterilmiştir. Oksijen-anyonu ileten elektrolitinki gibi, $\text{NH}_3\text{-CS-T-KOYP-H}^+$ da tüm anot konumlarında diğer desteklerden üstün bulunmuştur. Ancak sonuçlar, anot konumu iç çaptan dış çapa değiştirildiğinde $\text{NH}_3\text{-CS-T-KOYP-H}^+$ performansının temel olarak $\text{NH}_3\text{-CS-T-KOYP-O}^{2-}$ 'ye göre iyileştiğini doğruladı. Bunun nedeni, anot elektrotunun kalınlığı arttıkça, boru şeklindeki hücrenin genel performansının da artmasıdır. Ayrıca, anot silindirin iç çapına yerleştirildiğinde yakıt açığının meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Ancak katot akış hızı düşebilir, dolayısıyla daha yüksek konsantrasyon potansiyeli meydana gelebilir. Öte yandan anot, silindirin dış çapına yerleştirildiğinde yeterli miktarda oksijen verme imkânı artar. Sonuç olarak, anot destekleyici hücrelerin performansı artırılır. Ayrıca, katot elektrotu boru şeklindeki hücrenin iç kısmında oluşturulduğunda sıcaklığın etkisi azalabilir.

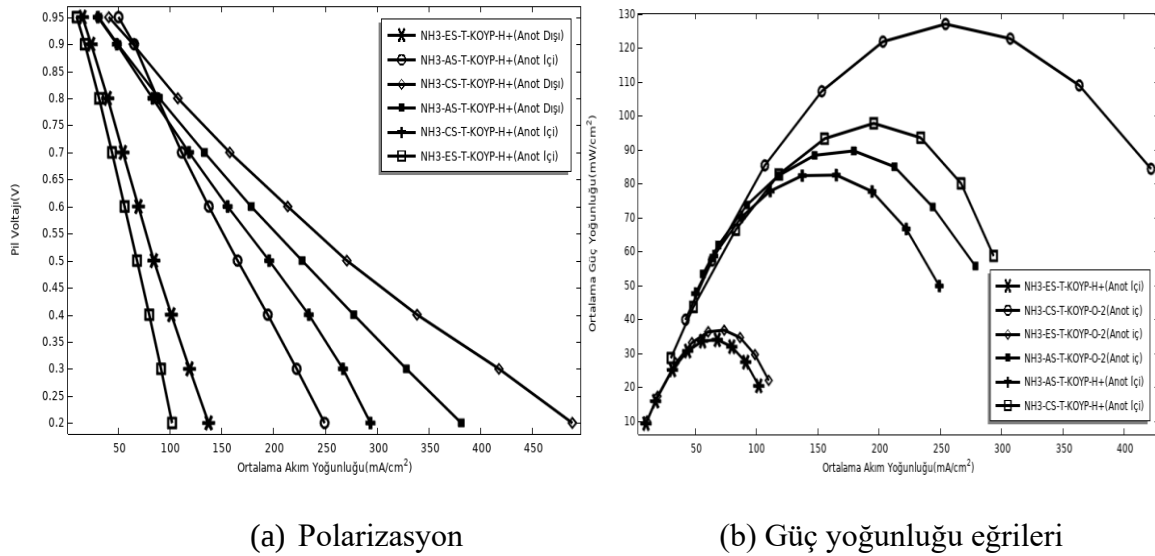


Şekil 4.23. Anot konumunun bir fonksiyonu olarak farklı destekler kullanan $\text{NH}_3\text{-T-KOYP-H}$ 'nin performansının karşılaştırması

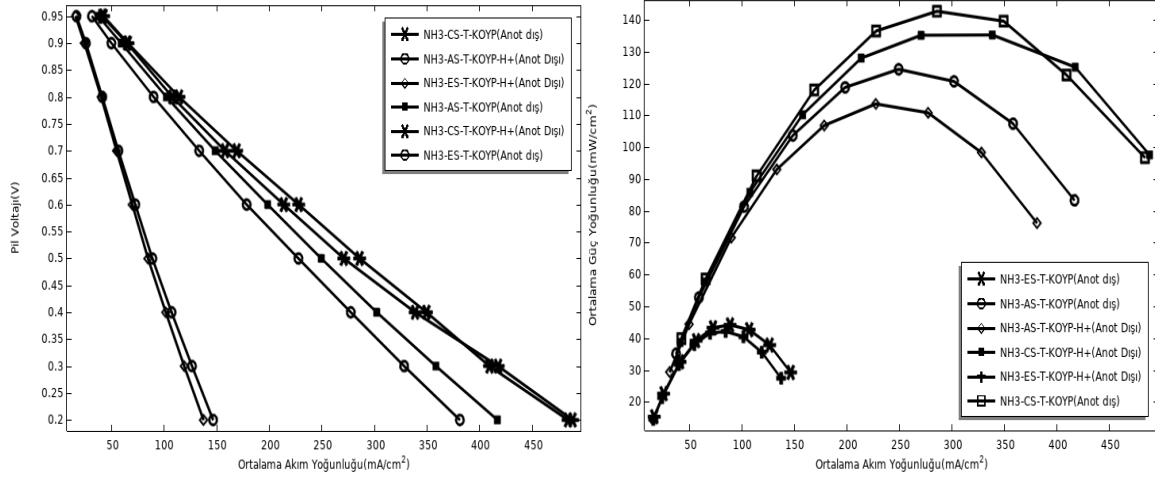
Ek olarak, Şekil 4.24 ve 4.25'te gösterildiği gibi, benzer çalışma koşulları altında proton ve oksit iyonu ileten elektrolitler kullanılarak amonyak beslemeli T-KOYP'in sayısal performans karşılaştırması incelenmiştir. Bu şekiller, çalışma koşullarında farklı destekler kullanarak protonik ve oksit iyonu ileten T-KOYP'in performansını açıkça göstermektedir. Buna göre, sayısal simülasyon sonuçları, $\text{NH}_3\text{-AS-T-KOYP-O}^{2-}$ 'in performansının, karşılık gelen $\text{NH}_3\text{-AS-T-KOYP-H}^+$ ve $\text{NH}_3\text{-ES-T-KOYP-H}^+$ 'dan daha iyi performans gösterdiğini

doğruladı. Bu, hava elektrotu ve elektrolitler incelidikçe katot konsantrasyon kaybının azalması gerçeğidir. Bu nedenle, genel hücre performansı geliştirilmiştir. $\text{NH}_3\text{-CS-T-KOYP-O}^{2-}$ 'in benzer geometrik şekil ve çalışma koşulları altındaki karşılık gelen $\text{NH}_3\text{-CS-T-KOYP-H}^+$ 'dan üstün olduğu da bulunmuştur. Ana sebep, $\text{NH}_3\text{-CS-T-KOYP-H}^+$ 'nın elektrolitin omik aşırı potansiyeli ve katodik konsantrasyon kaybı $\text{NH}_3\text{-CS-T-KOYP-O}^{2-}$ 'den önemli ölçüde daha yüksek olmasıdır. Bu duruma başka bir sebep ise T-KOYP-H^+ 'in katodunda üretilen buharın, yalnızca tepken gaz türlerinin konsantrasyonunu seyreltmekle kalmayıp, aynı zamanda başta oksijen olmak üzere tepken türlerinin taşınmasını da yavaşlatmasıdır.

Bu çalışmanın sonuçları, farklı elektrolitlerin kullanımının T-KOYP'in farklı elektrokimyasal özelliklerine yol açacağını göstermektedir. Şekillerden de net olarak anlaşılacağı üzere ES destekli T-KOYP hem elektrolit hem de anot ayarlarında daha düşük performansa sahiptir. Aynı çalışma parametreleri altında ve 1073K'de, proton transfer pilinin performansı karşılık gelen oksijen-anyon iletken elektrolitinden daha düşük performansa sahiptir.



Şekil 4.24. Anot tabakasının silindirin iç çapına yerleştirilen farklı elektrolitler kullanılan $\text{NH}_3\text{-T-KOYP}$ 'in performans karşılaştırması(a)



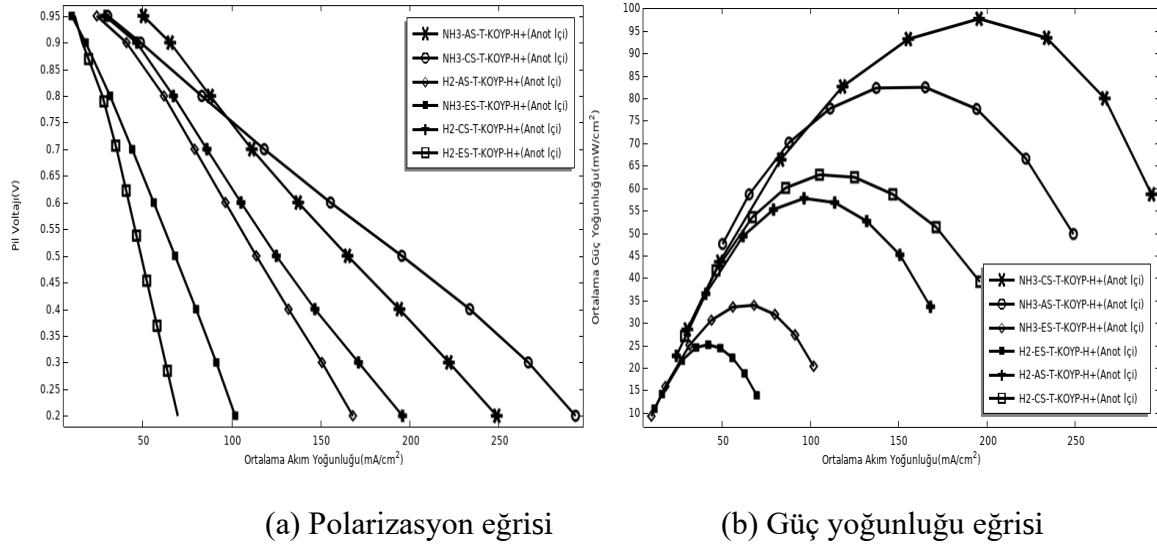
(a) Polarizasyon eğrisi,

(b) Güç yoğunluğu eğrisi.

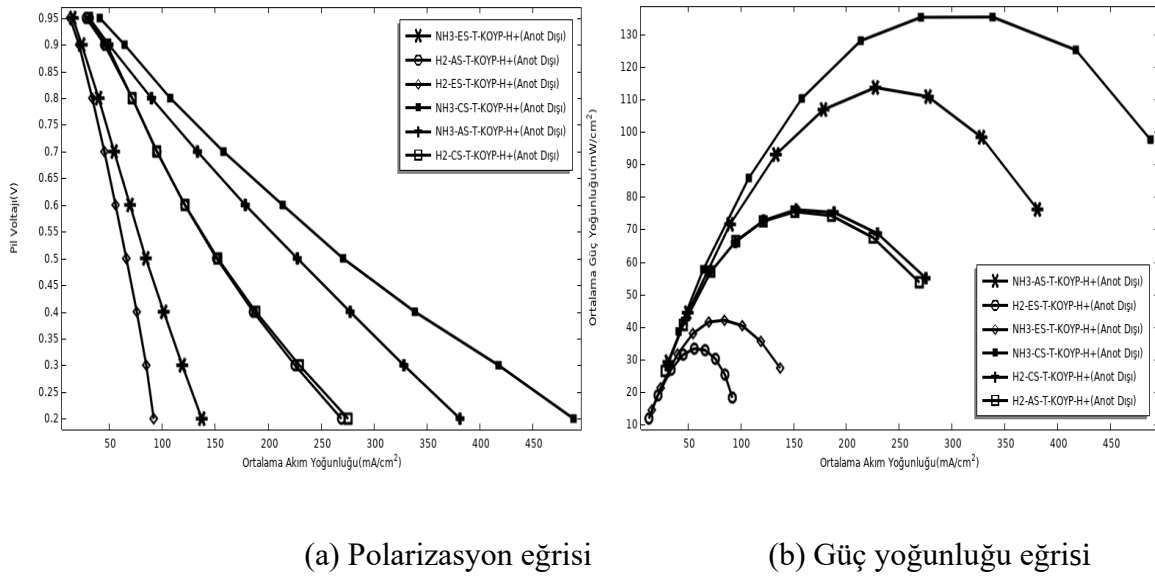
Şekil 4.25. Anot tabakasının silindirin dış çapına yerleştirilmesiyle farklı elektrolitler kullanılan T-KOYP'in performans karşılaştırması

Ayrıca, Şekil 4.26 ve 4.27'de gösterildiği gibi, benzer çalışma koşulları altında proton iletken elektrolitler kullanılarak hidrojen ve amonyak beslemeli T-KOYP arasındaki sayısal performans karşılaştırması incelenmiştir. Bu modelin performansı da farklı desteklerin bir fonksiyonu olarak değerlendirilmektedir. Sayısal sonuçlara göre, NH₃-AS-T-KOYP-H⁺'nin hidrojen beslemesinden daha iyi performans gösterdiğini ortaya çıkardı.

Oksit yükü taşıyıcılarının gibi, NH₃-CS-T-KOYP-H⁺'nin de tüm hidrojen desteklerinden üstün olduğu bulunmuştur. Ayrıca, ES destekli hidrojen yakıtlı T-KOYP, şekillerde de görüldüğü gibi doğrudan amonyak beslemeli pillere göre daha düşük bir performansa sahiptir. Bu çalışmanın bir diğer şaşırtıcı sonucu, tüm elektrolit türlerinde, hidrojen yakıtı T-KOYP'nin performansının orantılı yakıt ve hava beslemesi kullanan doğrudan amonyak yakıtından daha düşük olmasıdır.



Şekil 4.26. Anot tabakası iç pozisyonuna yerleştirildiğinde farklı destekler kullanılarak hidrojen ve amonyak beslemesi T-KOYP-H⁺ performans karşılaştırması



Şekil 4.27. Anot tabakası dış konumuna yerleştirildiğinde farklı destekler kullanılarak hidrojen ve amonyak beslemesi T-KOYP-H 'in performans karşılaştırması

Özetlemek gerekirse, farklı çalışmalar benzer çalışma ortamlarında protonik ve oksit iyonu ileten elektrolitler kullanılan hidrojen beslemeli KOYP'in amonyak beslemesine göre önemli performansa sahip olduğunu açıklanmıştır. Ancak, bu yeni çalışmanın bulgusuna göre, doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP, eşdeğer hidrojen yakıtı sağlayan yakıttan daha üstün güç performansına sahiptir. Ek olarak, nemlendirme ve karbon birikimi ile ilgili herhangi bir problem olmadığı için amonyakla beslenen yakıt pilleri, karbon içeren yakıtla beslenen yakıt pillerine göre daha uygundur. Hidrojen yakıt pillerine kıyasla, amonyak

besleme pillerinin yığını soğutmak için daha az katot akışı gerektirdiği de gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, yakıt elektrotundaki amonyağın ayrışmasının pilde salınan ısının bir kısmını kullanan endotermik olmasıdır. Bu nedenle, amonyak beslemesi T-KOYP parazittik güç kaybı düşüktür. Bunun yanı sıra, $\text{NH}_3\text{-T-KOYP-O}^{-2}$, proton iletken pillerden üstün performansa sahiptir. Bu, amonyağın hidrojenen daha yüksek bir hacimsel güç yoğunluğuna sahip olması ve yakıt elektrotunun yüzeyinde amonyağın tamamen ayrışması sırasında daha yüksek bir hidrojen miktarının üretilmesi gerçeğidir. Bulgu da, orta sıcaklıkta ve benzer çalışma koşullarında doğrudan amonyakla çalışan AS-T-KOYP-H' in eşdeğer doğrudan amonyak beslemeli AS-T-KOYP-O⁻²'ye göre daha üstün performanslara sahip olduğunu ortaya koydu. Antagonistlik olarak, daha yüksek çalışma pili sıcaklığındaki, AS-T-KOYP-O⁻², karşılık gelen protonik elektrolit pilinden daha üstündür. Bu yüzden, $\text{NH}_3\text{-T-KOYP}$, daha yüksek performansa sahiptir, bu da amonyağı gelecek çok amaçlı uygulamalar için yeşil bir alternatif yakıt olarak kullanmak için fırsatlar sunar.

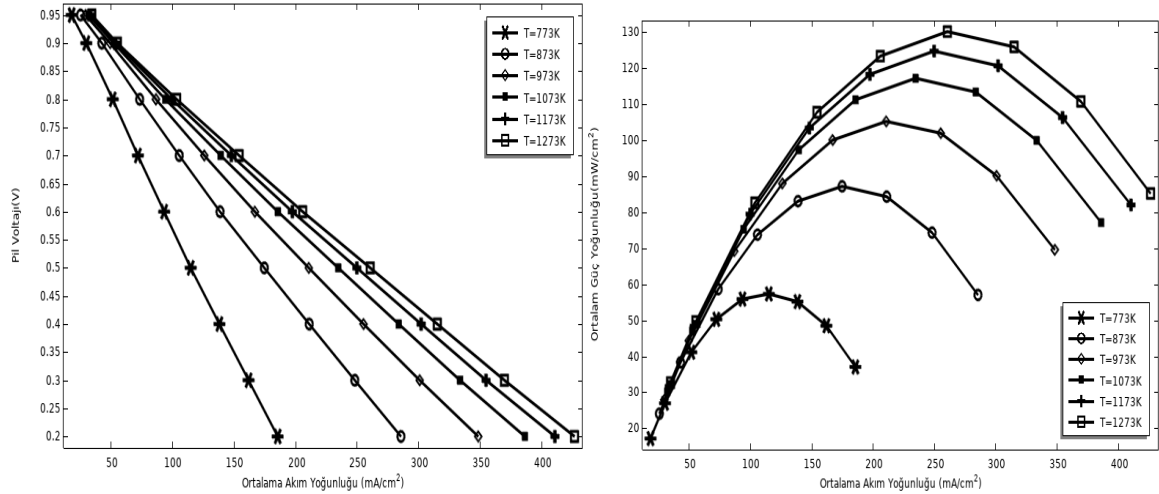
4.5. Proton İletken Elektrolit Kullanan Doğrudan Amonyakla Güçlendirilmiş Silindirik Katı Oksit Yakıt Pilinin Parametrik Analizi

Bu çalışma için protonik ve oksit iyon iletken elektrolitlerin güç performansını incelemek için farklı parametrik sayısal analizler yapılmıştır. Ancak burada yalnızca farklı etkileri olan parametreler sunulmuştur çünkü birkaç parametrik faktör yukarıda T-KOYP altında oksijen-anyonu ileten hücreler kullanılarak analiz edilmiş ve tartışılmıştır. Bundan dolayı, daha az etkiye sahip parametreler burada tekrar edilmemiştir. Ek olarak, oksit iletken silindirik pillerde bilgilendirilmiş olarak anot pozisyonu silindirin dış çapı üzerine yerleştirildiğinde parametrik çalışma yürütülmüştür. Simülasyon analizi için kullanılan tüm tarama parametreleri, T-KOYP-O⁻² modelleme işlemiyle aynı beş aralığa sahiptir.

4.5.1. Çalışma sıcaklıklarının silindirik katı oksit yakıt pili performansına etkisi

Normalde, KOYP'ler özellikle oksijen-anyonu ileten elektrolitler için daha yüksek sıcaklıklarda çalışır. Bu sayısal modelde, çalışma sıcaklıklarının hücre performansı üzerindeki etkileri incelenmiş ve tüm çalışma sıcaklıklarını karşılamak için 500-1000°C arasında simüle edilmiştir. Bunun sebebi, daha düşük ve orta sıcaklıkların protonik iletken elektrolitler için daha elverişli olmasıdır. Modelin performansı, şekil 2.28'da tespit edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri ile açıklanmıştır.

Sayısal simülasyon sonuçları, protonik iletken elektrolitlerin performansının belirli bir sıcaklık aralığında arttığını açıkladı. Sıcaklıkların etkisi çoğunlukla elektrolitlerin ve elektrotların ohmik dirençleri, iyonik ve elektronik iletkenlikleri ile ilişkilidir. Şekil 4.28'da gösterildiği gibi çalışma sıcaklıkları azalmaktayken katı elektrotların ohmik direnci hızla artmaktadır. Bu yüzden, çalışma sıcaklığı düştükçe pil dirençlerinin artması, reaksiyon ve kütle transferi oranının da düşmesidir. Yine de, artan çalışma sıcaklıklarının antagonistik sonucu, malzemelerin korozyonunu, gözenekli elektrotların yeniden kristalleşmesini, katalizör sinterleşmesini, malzemelerin ve elektronların bozunmasını hızlandırmaktadır. Sonuçlar da, çalışma sıcaklıkları artarken oksijen-anyonu ileten elektrolitlerin performansının da arttığını doğruladı. Bu genellikle reaktan türlerinin etkili difüzyon katsayılarının bir sonucudur ve sıcaklık artırıldığında reaksiyon kinetiği önemli ölçüde artırılmıştır. Paradoksal olarak, oksijen-anyonu ileten elektrolitin performansı, amonyağın tam bir ayrışmasının sağlanamaması nedeniyle daha düşük hücre sıcaklıklarında azalır. Bu nedenle, üçlü faz sınırındaki yakıt tüketimi ve ürün üretiminin dengesizliği nedeniyle yakıt açlığı yaşanılmıştır. Şekil 4.22'de açıkça görüldüğü gibi 1073K'nın üzerindeki protonik pilin performansı oksit iletken pilden daha düşüktür. Bu yüzden, çalışma sıcaklığının pil gücü performansı üzerindeki etkisi her iki elektrolit için de önemlidir.



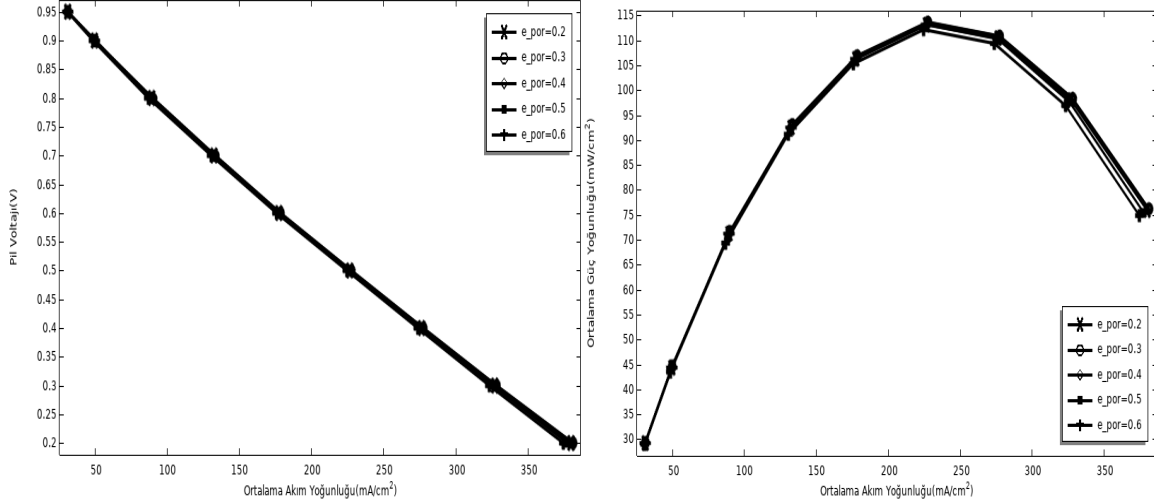
(a) Polarizasyon eğrisi

(b) Güç yoğunluğu eğrisi

Şekil 4.28. Doğrudan amonyak yakıtlı AS-T-KOYP-H+'nın farklı sıcaklıklarda performans karşılaştırmalı (a) polarizasyon eğrisi (b) güç yoğunluğu eğrileri

4.5.2. Elektrot gözeneklilerinin katı oksit yakıt pili performansı üzerindeki etkisi

Elektrotların gözenekliliği, üçlü faz sınırının reaksiyon bölgesi alanını belirli bir sınıra kadar maksimize etmek için vazgeçilmez bir parametredir. Birçok çalışma, yükselen anot direncini ortadan kaldırmak için elektrot gözenekliliğinin maksimum değerinin %55'in altında olması gerektiğini önermektedir. Hücrelerin mekanik mukavemeti de daha yüksek gözeneklilikte daha düşüktür. Bu çalışma için literatürde bildirilen maksimum gözeneklilik değeri 0,55 olduğu göz önüne alınarak elektrot gözeneklilik değeri 0,2'den 0,6'ya değiştirilmiştir. Buna göre, sayısal simülasyonun sonuçları, elektrotların gözenekliliğinin pil performansı üzerinde çalışmada ele alınan diğer faktörler veya değişkenlerden daha düşük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, modelin performansı 0,40'ın üzerinde bir porozite değerinde çok az miktarda değişmiştir. Analiz, şekil 4.29'da sunulduğu gibi elektrotların gözenekliliğinin $\text{NH}_3\text{-T-KOYP-H}^+$ üzerinde gözle görülür etkileri olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Ancak $\text{NH}_3\text{-T-KOYP-O}^{-2}$ üzerinde görünür bir etkisi yoktur.



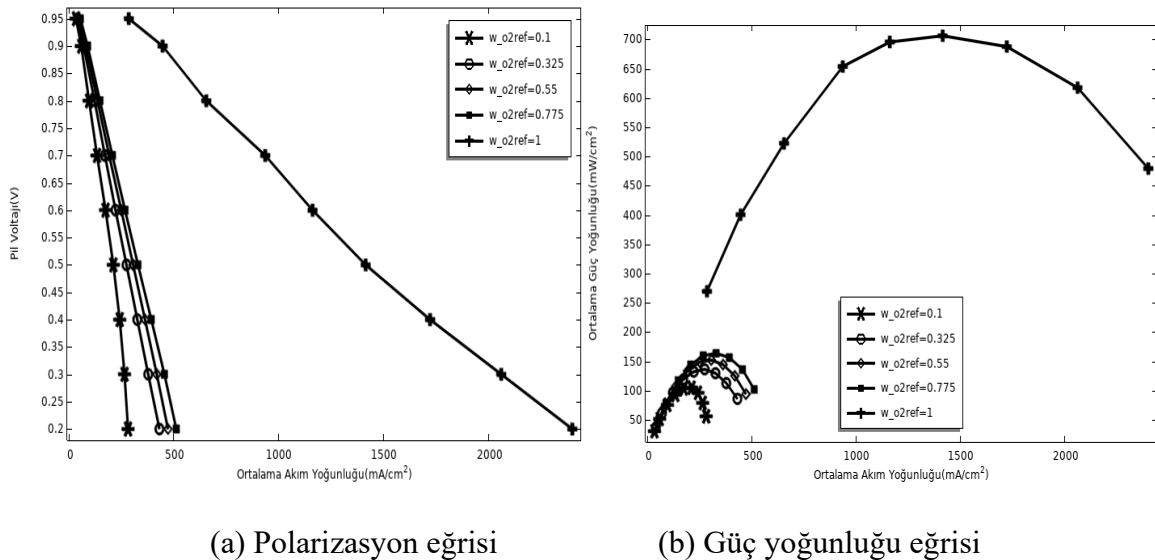
(a) Polarizasyon eğrisi

(b) Güç yoğunluğu eğrisi

Şekil 4.29. Elektrot gözenekliliğinin fonksiyonu olarak $\text{NH}_3\text{-AS-T-KOYP-H}^+$ 'ın performansı

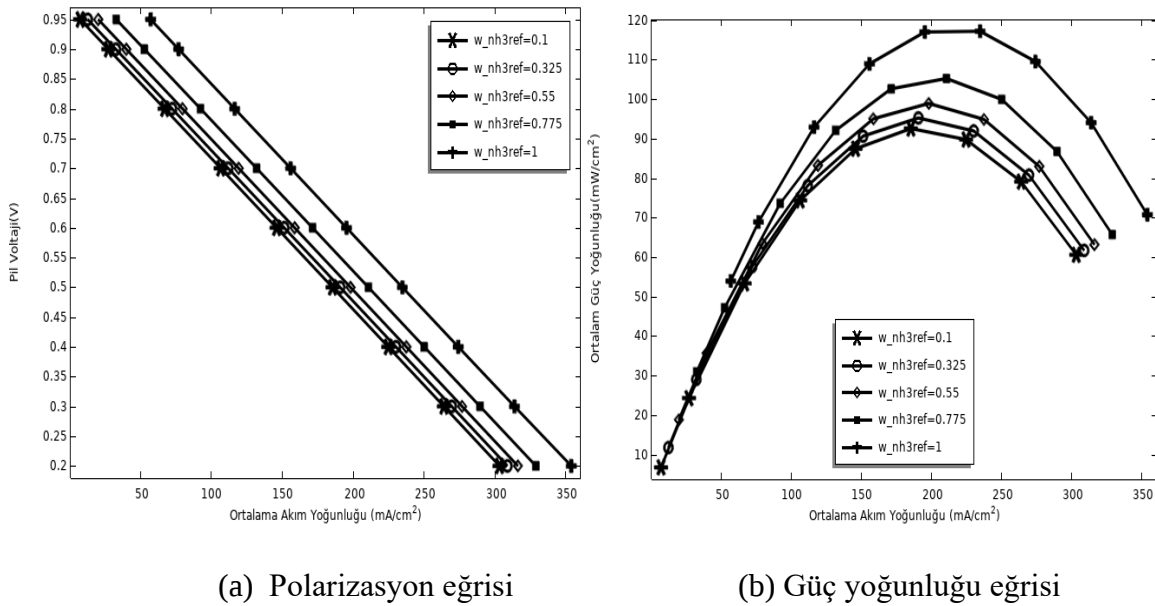
4.5.3. Reaktan akış hızının silindirik katı oksit yakıt pili performanslarına etkisi

Geliştirilen modelin performansını incelemek için bir reaktan akış hızı çalışması da yapılmıştır. Şekil 4.30'da gösterildiği gibi, katot besleme kütle oranı 0,1'den 1'e değiştirildiğinde modelin performansı artırılmıştır. Buna göre maksimum güç yoğunluğu, çalışma koşullarında havanın kütle oranı 1 olduğunda bulunur. Pilin performans ve polarizasyonu eğrileri, optimal değerlerden sonra akış hızları çok yüksek olduğundan düz şekilde bulunmamıştır. Bu yüzden, 0,775'in üzerindeki katot akış hızı, polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri üzerinde negatif etkilere sahiptir. Paradoksal olarak, daha düşük akış hızları, zayıf hücre performansına neden olur. Bu sayısal çalışmanın bulgusuna göre, katot elektrotundaki toplu molar konsantrasyonu kontrol etmek için gerekli optimum hava akış hızı sağlanmalıdır. Bunun nedeni, oksijen miktarı çok fazla olduğunda, yakıt pilin maliyetinin de artması ve yakıt pili dayanıklılığının da azalmasıdır. Dayanıklılık, teknolojinin sürdürülebilir ticarileştirilmesinin temel parametrelerinden biridir. Hava akışını kontrol etmek, yakıt hücresi sisteminin kararlılığını ve güvenilirliğini korumak için en önemli ayar yöntemlerinden biridir. Bunun nedeni, hava akışının kontrolünün hava elektrotundaki oksijenin açlığını ve doygunluğunu önleyebilmesidir. Fazla oksijen oranı genellikle hava akışının durumunu belirtmek için kullanılır. Ayrıca, aşırı oksijen, oksitleyicinin kullanım oranını azaltacak ve böylece sistemin genel verimliliğini azaltacaktır. Tersine, fazla oksijenin azaltılması genel verimlilik üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir.



Şekil 4.30. Farklı oksidan kütle fraksiyonları kullanılan AS-T-KOYP-H+ performansı

Çalışmada aynı zamanda, yakıt akış hızının performans üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Şekil 4.31, model performansını 0,1 ila 1 kütle fraksiyonu arasındaki yakıt akış hızının bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Çalışmada, yakıt akış hızı artarken pilin performansının da bir miktar arttığı da bulunmuştur. Ancak etkiler, katot akış hızından daha az belirgindir. Bu nedenle model, sabit bir hücre performansını sürdürmek için gereken optimum amonyak akış hızının gerekli oksijen miktarına eşdeğer olması gerektiğini öngörmektedir. Diğer sonuç ise polarizasyon eğrisinin çoğunlukla 0,55'in üzerinde daha yüksek amonyak akış hızlarında önemli ölçüde etkilenmesidir. Bu çalışmanın bulgusu ayrıca, silindirik şeklindeki pilin güç performansının, her iki elektrolitte de yakıt akış hızından daha fazla hava akış hızın çok etkilendiğini kanıtladı.

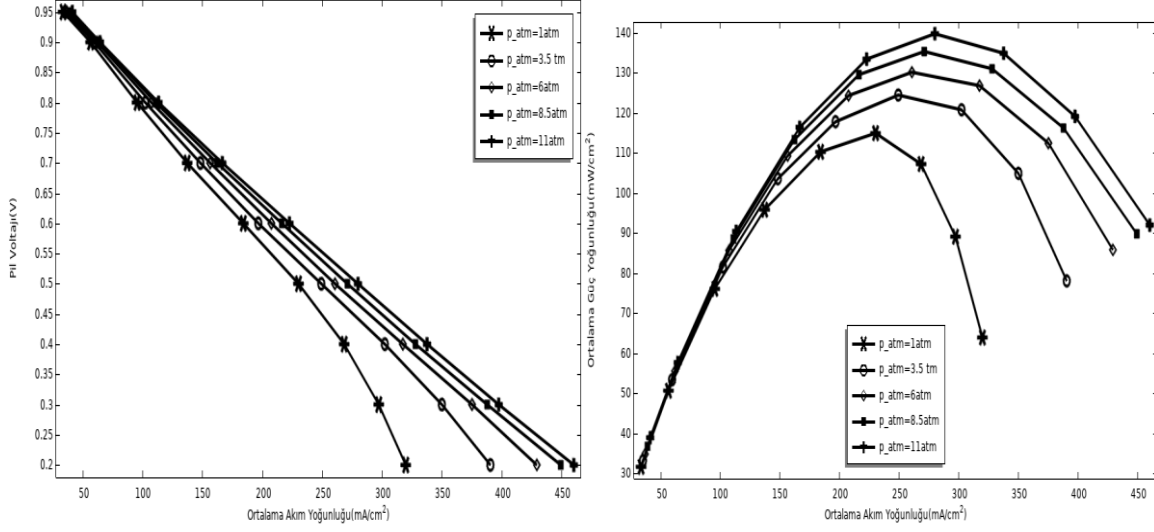


Şekil 4.31. Farklı amonyak kütle fraksiyonları kullanılarak AS-T-KOYP-H+ performansı

4.5.4. Çalışma basıncının katı oksit yakıt piller performansları üzerindeki etkisi

Şekil 4.32, çalışma basıncının modelin performansı üzerindeki etkisini göstermektedir. Pil basıncı arttığında modelin performansının büyük bir gelişme gösterdiği bulunmuştur. Yakıt pillerinin performansı doğrudan çalışma basıncı ile bağlantılıdır. Bunun nedeni, daha yüksek basınçta Nernst voltajının, reaktan konsantrasyonunun ve tür difüzyonunun artmasıdır.

Sonuç olarak, çalışma basıncı arttırdığında reaktan gaz türlerinin kısmi basıncını, kütle akış hızı ve çözünürlüğü de artmaktadır, dolayısıyla yakıt pilinin performansı da iyileşir.



(a) Polarizasyon eğrisi

(b) Güç yoğunluğu eğrisi

Şekil 4.32. Basıncın $\text{NH}_3\text{-AS-T-KOYP-H}^+$ performans üzerindeki etkileri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLERİ

5.1. Çalışmanın Sonucu

Şu anda, çevre ve enerji kapsamında karşılaştığımız en bilinen zorluklar temiz ve yeşil enerji üretimi ve küresel iklim değişiklikleriyle mücadeledir. Bunun nedeni, fosil yakıtların doğası gereği insanların yaşam standardını iyileştirmek için kullanılan ana enerji kaynağı olmasıdır. Ayrıca önümüzdeki yıllarda da devam etmesi beklenmektedir. Bu nedenle, orta ila yüksek sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler, mevcut sınırlı karbonca zengin yakıtları ve diğer yeşil alternatif enerjileri sıfır veya önemsiz çevresel izlenimlerle verimli bir şekilde dönüştürmek için esastır. Kimyasaldan elektrik enerjisine dönüşüm verimliliğinde öncü olarak ortaya çıkarak daha yüksek verimlilikte ihmal edilebilir çevresel etkiye sahip her şeyi kapsayan yakıt çeşitlerinin kullanılmasına izin veriyorlar. Buna ek olarak, farklı geometrik yönlerde tasarlanan KOYP'ler, karbon monoksit gibi bulaşıcı yakıtlar da dâhil olmak üzere farklı yakıtlar kullanarak çalışan en temiz, sessiz ve verimli yakıt pillerinden biridir. Farklı yakıt konfigürasyonları arasında, silindir şeklindeki pil tasarımları anot, elektrolit, katot ve metal destekli olarak ayırt edilebilecek en gelişmiş olanlardır. Bu genellikle, teknolojinin ticarileştirilmesi için düzlemsel tasarımın kronik sorunları olan daha yüksek hacimsel güç yoğunluğu, mekanik stabilite, yüksek termal şok direnci, sızdırmazlık sorunu olmayan, hızlı başlatma ve kapatma süresine sahip T-KOYP'ler sayesinde. Ayrıca, enerji talebi olduğunda her yerde kullanılabilen portatif yapıya sahiptir.

Hidrojen, mobil ve sabit uygulamalar için bol yararları olan yukarıda bahsedilen zorlukları çözmek için mükemmel bir yakıt seçimidir. Bununla birlikte, hidrojen teknolojisinin uygulanması, nakliye, üretim ve depolama bağlantılı altyapı sorunları nedeniyle kritik bir engelle karşı karşıya kalmaktadır. Ancak hidrojen, en ucuz karbon nötr enerji kaynağı olan ve yakıt hücreleri için olası bir seçim enerji vektörü olarak kullanılan amonyak formunda depolanabilir. Ayrıca amonyak hidrojenden daha fazla depolanmış enerjiye sahiptir. Bu nedenle, amonyak, enerji açlığını, sera gazı emisyonlarını ve şu anda karşı karşıya olduğumuz hidrojen depolama zorluklarını hafifletmek için T-KOYP için umut verici ve fiyat açısından etkin bir yeşil alternatif yakıt olarak bulunur.

Bu çalışma için, karbon nötr yakıt olarak saf amonyak T-KOYP'in 3B sayısal modeline doğrudan uygulanmıştır. Farklı destekler kullanılarak doğrudan amonyak ve hidrojen sağlanan T-KOYP'nin performans karşılaştırması benzer çalışma parametrelerinde sayısal olarak yapılmıştır. Ayrıca, aynı çalışma koşulları ve geometrik tasarım kullanılarak en iyi performans gösteren doğrudan amonyak besleme borulu hücreyi seçmek için AS-, ES- ve CS-T-KOYP arasında sayısal bir analiz çalışılmıştır. Bununla uyumlu olarak, çalışmanın sonuçları, NH_3 - CS-T-KOYP'nin karşılık gelen hidrojen ve amonyak yakıtlı AS-ve ES-silindirik pil üzerinde olağanüstü performansa sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni, elektrolit desteklinin nispeten yüksek dirence sahip olmasıdır, dolayısıyla bu direnci azaltmak için yüksek sıcaklıklar ya da yüksek iyonik iletken elektrolit uygulaması zorunludur. Bununla bağlantılı olarak, benzer durumlarda çalışan amonyak ve hidrojen beslenmesi CS-T-KOYP için $126,68\text{mW/cm}^2$ ve $86,24\text{mW/cm}^2$ maksimum güç yoğunluğu elde edilir. Bunun nedeni, amonyağın hidrojenden daha yüksek güç yoğunluklarına sahip olmasıdır ve amonyağın tamamen ayrışması ile yüksek bir hidrojen konsantrasyonu elde edilmesidir.

Dahası, daha ince bir anot ve elektrolitin güç performansını artıran aktivasyon, konsantrasyon ve ohmik polarizasyonun azaltılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Ancak, doğrudan amonyakla çalışan AS-ve ES-T-KOYP hidrojenle çalışanlardan biraz yüksek performansa sahiptir. Esasen, amonyak besleme silindirik piller nemlendirme ve karbon birikimi ile ilgili problemlerden muaftır. Bu nedenle, karbonu kavrayan yakıt besleme pillerine göre daha uygundur. Hidrojen yakıtlı pilin, amonyak besleme pillerine kıyasla soğutma amacıyla daha fazla katot akışına ihtiyaç duyduğu da gözlenmiştir. Bunun sebebi, amonyağın serbest hidrojen ve nitrojene ayrışmasının pilde salınan ısının bir kısmını kullanan endotermik olmasıdır.

Bu çalışmada, proton iletken elektrolitler kullanılarak NH_3 -T-KOYP'nin 3B sayısal modeli de geliştirilmiş ve teorik performansını NH_3 -T-KOYP- O^{2-} ve hidrojen yakıtlı benzerleri ile karşılaştırmak için sayısal analizler yapılmıştır. Buna göre, benzer çalışma koşulları ve geometrik tasarımlar altında çalıştırıldığında NH_3 -T-KOYP- H^+ 'nin gerçek performansının ara sıcaklıkta ($<800^\circ\text{C}$) NH_3 -T-KOYP- O^{2-} 'den daha iyi olduğunu bulunmuştur. Bunun sebebi sırasıyla daha düşük ve daha yüksek ohmik kayba sahip olan protonik ve oksit iyonu ileten elektrolitlerdir. Bununla birlikte, NH_3 -T-KOYP- O^{2-} 1073K 'nin üzerindeki karşılık gelen NH_3 -T-KOYP- H^+ 'dan üstündür. Bunun nedeni, oksit iyon elektrolitinin

iletkenliğinin artması ve daha yüksek çalışma sıcaklıklarında ohmik polarizasyonun azalmasıdır.

Bu çalışmanın sonuçları da, doğrudan amonyakla beslenen T-KOYP'in her iki elektrolit ileten silindirik hücrede bir tane sağlayan eşdeğer hidrojen yakıtına göre üstün güç performansına sahip olduğunu da doğruladı. Bunun nedeni, amonyağın hidrojenden daha fazla hacimsel güç yoğunluğuna sahip olması ve amonyağın yakıt elektrotunda tamamen ayrışması sırasında daha yüksek bir hidrojen konsantrasyonunun oluşmasıdır.

Gerçekleştirilen deneysel çalışma ile model doğrulaması yapılmış ve birbiri ile uyumlu sonuçlar bulunmuştur. Mikro-T-KOYP'nin performansının sayısal ve deneysel olarak incelenmesi eş zamanlı olarak yapılmıştır. Deneysel çalışma için saf hidrojen kullanılmış ve sayısal simülasyon için amonyak doğrudan anot tabakasına beslenmiştir. NH_3 -MT-KOYP'nin performansı hidrojen gazı kullanılarak açıklanmış ve doğrulanmıştır. Her iki çalışma için de katot elektrotu atmosferik hava ile beslenmiştir. Dolayısıyla, bu çalışmanın sonuçları, eş zamanlı deneysel ve sayısal incelenmelerin model doğrulaması sırasında literatür verilerinden kaynaklanan farklılıkları en aza indirmeye büyük katkı sağladığını göstermektedir. Aynı geometrik boyutları, PEN malzemeleri ve çalışma parametrelerinde, doğrudan amonyak ve hidrojen gazı kullanılarak yapılan sayısal ve deneysel çalışmalarda elde edilen maksimum olası güç yoğunlukları hemen hemen eşdeğerdir.

Bu çalışmada, farklı çalışma parametrelerinin etkisini araştırmak için farklı elektrolitler kullanılarak MT-KOYP üzerinde parametrik analizi de yapılmıştır. Bulgulara göre, sıcaklığın, basıncın, reaktan konsantrasyonunun, PEN kalınlığının, tüpün uzunluğunun ve iç çapının doğrudan amonyak yakıtlı T-KOYP'in performansı üzerinde olağanüstü bir etkiye sahip olduğunu doğrulamaktadır. Bununla birlikte elektrotun gözenekliliği, anot basıncı ve katot basınç düşüşünün doğrudan amonyak sağlanan T-KOYP üzerinde önemli bir etkisi yoktur.

Ayrıca, bu çalışmada yakıt elektrotu pozisyonunun amonyak beslemeli T-KOYP üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Çalışmanın sonucu, silindir şeklindeki pil çapının dışında inşa edilen bir anot elektrotunun tüm desteklerde daha iyi bir performansla sahip olduğunu ortaya koydu. Bu arada, anot konumu pilin iç çapı olduğunda ES, AS ve CS-doğrudan amonyak besleme pillerinin mümkün olan tepe güç yoğunlukları sırasıyla 36,75,

89,64 ve 126,94mW/cm²'dir. Ancak, anot elektrotu tersine çevrildiğinde sarsıyla ES, AS ve CS-T-KOYP için 44,15, 124,45 ve 142,68mW/cm² güç yoğunluğu bulunmuştur. Bu yüzden, anot pozisyonunun güç performansı ve polarizasyon eğrileri üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Bu sebebi hava elektrotu silindir pilin iç çapına ulaştığında artan oksijen fırsatı ile ilişkilendirilebilir. Fakat katot bölmesindeki havanın yavaş difüzyonu nedeniyle anottun konumu silindir pilin iç çapın olduğunda yüksek konsantrasyon kaybı meydana gelmiş olabilir. Ayrıca, katot, silindirik şeklindeki pilin dış tabakasında oluşturulduğunda, katot elektrotu sıcaklıktan güçlü bir şekilde etkilenir. Ancak, tersine çevrildiğinde, katot giriş akış havası, maksimum akış şansına sahip olduğu için bir soğutma sistemi olarak da oynayabilir, böylece pilin performansı artar. Bu nedenle, doğrudan amonyak, yakında çok amaçlı uygulama için silindirik piller kullanarak yeşil ve temiz yakıt olarak kullanmak için güzel görünümlü ve enerjik bir fırsat getiren daha yüksek bir performansa sahiptir.

5.2. Gelecek Çalışmalar İçin Öneriler

Gelecekte araştırmacılar, teknolojinin başarılı ve sürdürülebilir bir şekilde ticarileştirilmesi için daha yüksek termal dirençli, yakıt ve hava elektrotlarıyla kimyasal olarak kararlı, herkes için daha düşük maliyetle erişilebilir ve dayanıklı malzeme üretimine odaklanmalıdır. Ayrıca sayısal modelleme ve deneysel karakterizasyonu paralel olarak yürütülmelidir. Bu çalışmanın deneysel sonuçları ve literatürde bulunan deneysel sonuçlar kullanılarak model doğrulaması sırasında büyük bir sapma gözlemlendiği görülmektedir. Sorunun ana kaynağı, PEN malzemeleri varyasyonu ve bileşenlerinin kalınlığıdır. Geometrik tutarsızlık, güç performansı varyasyonlarında da önemli bir rol oynamaktadır. Günümüze kadar yapılan çalışmaların çoğu farklı yakıt pili modellerinde yakıt karakterizasyonu üzerinedir. Elbette bunlar yakıt pili performansı üzerinde önemli konulardır ancak gelecek çalışmalarda PEN malzemeler karakterizasyonu ve üretim, fonksiyonel katmanlar kalınlığı ve onun performansı ile ilgili, yakıt depolama ve yakıt hücresi verimliliği artışına odaklanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Cheddie, D. (2012). Ammonia as a hydrogen source for fuel cells: A Review. In *Hydrogen Energy – Challenges and Perspectives, INTECH open science*, 333–362.
2. Lan, R., and Tao, S. (2014). Ammonia as a suitable fuel for fuel cells. *Frontiers in Energy Research*, 3–6.
3. Choon,W., Hiroshi, I., Kishimoto,M. and Grzegorz, B. (2018). Numerical analysis on effect of aspect ratio of planar solid oxide fuel cell fueled with decomposed ammonia. *Journal of Power Sources*, 384,367–378.
4. Choon, T. W. (2018). Numerical investigation of ammonia-fueled planar sofc stack— internal and external cooling effects, Kyoto University.
5. Zamfirescu, C., and Dincer, I. (2008). Using ammonia as a sustainable fuel. *Journal of Power Sources*, 185(1), 459–465.
6. Fuerte, A., Valenzuela, R. X., Escudero, M. J. and Daza, L. (2009). Ammonia as efficient fuel for SOFC. *Journal of Power Sources*, 192(1), 170–174.
7. Kalinci, Y. and Dincer, I. (2018). Analysis and performance assessment of NH₃ and H₂ fed SOFC with proton-conducting electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(11), 5795–5807.
8. Wojcik, A., Middleton, H., Damopoulos, I., Van, J. and Van, J. (2003). Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 118, 342–348.
9. Ahmed, A., Radenahmad, N., Cheok, Q., Shams, S. and Kim, J. H. (2016). Ammonia-fed fuel cells : a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60, 822–835.
10. Gubán, D., Vieten, J., Roeb, M. And Sattler, C. (2019). Sustainable ammonia production from sun , air and water Ammonia and fertilizer production. The Ammonia Energy Conference, Orlando, Florida, United States.
11. Lan, R., Irvine, J. T. S. and Tao, S. (2012). Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1482–1494.
12. Kakaç, S., Pramuanjaroenkij, A. and Zhou, X. Y. (2007). A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 761–786.
13. Lipman, T. and Shah, N. (2007). Ammonia as an alternative energy storage medium for hydrogen fuel cells: Scientific and technical review for near-term stationary power demonstration projects, final report. *Institute of Transportation Studies, Research Reports, Working Papers, Proceedings*.

14. Singhal, S. C. (2002). Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics*, 152-153, 405–410.
15. Su, S., Zhang, Q., Gao, X., Periasamy, V. and Kong, W. (2016). Effects of changes in solid oxide fuel cell electrode thickness on ohmic and concentration polarizations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(36), 16181-16190.
16. Siddiqui, O., and Dincer, I. (2018). A review and comparative assessment of direct ammonia fuel cells. *Thermal Science and Engineering Progress*, 5, 568–578.
17. Halseid, R., Vie, P. and Tunold, R. (2006). Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 154(2), 343–350.
18. Peng, H., Li, Q., Hu, M., Lu, J. and Zhuang, L. (2018). Alkaline polymer electrolyte fuel cells stably working at 80°C. *Journal of Power Sources*. 390(30), 165-167.
19. Yang, J., Muroyama, H., and Eguchi, K. (2014). Development of a direct ammonia-fueled molten hydroxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 245(1), 277-282.
20. Ganley, J. C. (2008). An intermediate-temperature direct ammonia fuel cell with a molten alkaline hydroxide electrolyte. *Journal of Power Sources*, 178, 44–47.
21. Hejze, T., Besenhard, J. O., Kordesch, K., Cifrain, M. and Aronsson, R. (2008). Current status of combined systems using alkaline fuel cells and ammonia as a hydrogen carrier. *Journal of Power Sources*, 176, 490–493.
22. Ni, M. (2010). Thermo-electrochemical modeling of ammonia-fueled solid oxide fuel cells considering ammonia thermal decomposition in the anode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4), 3153–3166.
23. Ni, M., Leung, D. and Leung, M. (2008b). An improved electrochemical model for the NH₃ fed proton conducting solid oxide fuel cells at intermediate temperatures. *Journal of Power Sources*, 185(1), 233-240.
24. Ni, M., Leung, M. and Leung, D. (2009). Ammonia-fed solid oxide fuel cells for power generation: a review. *International Journal of Energy Research*, 33, 943–959.
25. Molouk, A. F. S., Yang, J., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T. and Eguchi, K. (2016). Comparative study on ammonia oxidation over Ni-based cermet anodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 305, 72–79.
26. Rizzuto, E., Palange, P., & Del Prete, Z. (2014). Characterization of an ammonia decomposition process by means of a multifunctional catalytic membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(22), 11403-11410.
27. Kishimoto, M., Kume, T., Iwai, H., & Yoshida, H. (2017). Numerical Analysis of Ammonia-Fueled Planar Solid Oxide Fuel Cells. *The Electrochemical Society*, 78(1), 2845–2853.

28. Tan, W. Y. (2014). Numerical simulation on the performance of a solid oxide fuel cell with direct ammonia internal decomposition. *Energy Sources*, 36(21), 2410–2419.
29. Farhad, S. and Hamdullahpur, F. (2010). Conceptual design of a novel ammonia-fuelled portable solid oxide fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 195(10), 3084–3090.
30. Dekker, N. J. J. and Rietveld, G. (2017). Highly efficient conversion of ammonia in electricity by solid oxide fuel cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 3, 499–502.
31. Meng, G., Jiang, C., Ma, J., Ma, Q. and Liu, X. (2007). Comparative study on the performance of a SDC-based SOFC fueled by ammonia and hydrogen. *Journal of Power Sources*, 173, 189–193.
32. Ma, Q., Peng, R. R., Tian, L. and Meng, G. (2006). Direct utilization of ammonia in intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 8(11), 1791–1795.
33. Shy, S. S., Hsieh, S. C. and Chang, H. Y. (2018). A pressurized ammonia-fueled anode-supported solid oxide fuel cell: Power performance and electrochemical impedance measurements. *Journal of Power Sources*, 396, 80–87.
34. Ma, Q., Ma, J., Zhou, S., Yan, R., Gao, J. and Meng, G. (2007). A high-performance ammonia-fueled SOFC based on a YSZ thin-film electrolyte. *Journal of Power Sources*, 164(1), 86–89.
35. Li, J., Kong, W. and Lin, Z. (2013). Theoretical studies on the electrochemical and mechanical properties and microstructure optimization of micro-tubular solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 232, 106–122.
36. Heo, Y., Lee, J., Lee, S., Lim, T., Park, S., Song, R., ... Shin, D. (2010). Redox-induced performance degradation of anode-supported tubular solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 797–804.
37. Sarkar, P., Yamarte, L., Rho, H. and Johanson, L. (2007). Anode-supported tubular micro-solid oxide fuel cell. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4(2), 103–108.
38. Daniel J. L., Atkinson, A., Nigel, P. and Stephen J. (2008). Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 1568–1578.
39. Amir, R., Navjot, K., Thomas, H., and Jing, P. (2017). Fabrication and characterization of a tubular ceramic fuel cell based. *Journal of Power Sources*, 341, 264–269.
40. Jamil, S. M., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., and Li, K. (2015). Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(1), 1–22.

41. Zakrzewska, B., Oprych, P. P. and Jaworski, Z. (2013). Multiscale modelling of microtubular solid oxide fuel cell system. *Chem. Ing. Tech*, 86(7), 1029–1043.
42. Panthi, D., Choi, B. and Tsutsumi, A. (2015). Fabrication and evaluation of a micro-tubular solid oxide fuel cell with an inert support using scandia-stabilized zirconia electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), 1555–1560.
43. Kendall, K. (2010). Progress in microtubular solid oxide fuel cells. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7(1), 1–9.
44. De La Torre, R., Avila-Paredes, H. J., and Sglavo, V. M. (2013). Comparative performance analysis of anode-supported micro-tubular SOFCs with different current-collection architectures. *Fuel Cells*, 13(5), 729–732.
45. Panthi, D. and Tsutsumi, A. (2014). Micro-tubular solid oxide fuel cell based on a porous yttria-stabilized zirconia support. *Scientific Reports*, 4, 5754.
46. Limin, Z., You, C., Weishen, Y., and Liwu, L. I. N. (2007). A Direct Ammonia Tubular Solid Oxide Fuel Cell. *Chinese Journal of Catalysis*, 28(9), 749–751.
47. Yu, Z., Liu, S., Zheng, F., & Ding, Y. (2016). Effects of the different supported structures on tubular solid oxide fuel cell performance. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(12), 10210–10222.
48. Hajimolana, S. A., Hussain, M. A., Daud, W. M. A. W. and Chakrabarti, M. H. (2012). Dynamic modelling and sensitivity analysis of a tubular SOFC fuelled with NH_3 as a possible replacement for H_2 . *Chemical Engineering Research and Design*, 90(11), 1871–1882.
49. Ni, Meng, Leung, D. Y. C., and Leung, M. K. H. (2008). Mathematical modeling of ammonia-fed solid oxide fuel cells with different electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20), 5765–5772.
50. Assabumrungrat, S., Sangtongkitcharoen, W., and Laosiripojana, N. (2005). Effects of electrolyte type and flow pattern on performance of methanol-fuelled solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 148(15), 18–23.
51. Biesheuvel, P. M., & Geerlings, J. J. C. (2008). Thermodynamic analysis of direct internal reforming of methane and butane in proton and oxygen conducting fuel cells. *Journal of Power Sources*, 185(2), 1162–1167.
52. Mojaver, P., Chitsaz, A., Sadeghi, M. and Khalilarya, S. (2020). Comprehensive comparison of SOFCs with proton-conducting electrolyte and oxygen ion-conducting electrolyte: Thermoeconomic analysis and multi- objective optimization. *Energy Conversion and Management*, 205(1), 112455.
53. Ishak, F., Dincer, I. and Zamfirescu, C. (2012). Thermodynamic analysis of ammonia-fed solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 202, 157–165.

54. Etemadi, A., Ghorbani, S., Masoumpour, M. and Dadkhah, M. (2016). The Numerical analysis of an anode-supported high temperature DIR- PSOFC operating conditions with considering the maximum allowable temperature difference. *Journal of Heat and Mass Transfer Research*, 1(2), 15–25.
55. S.C Singhal. (2000). Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135(1–4), 305–313.
56. Chan, S. H., Khor, K. A. and Xia, Z. T. (2001). A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources*, 93, 130–140.
57. Choudhury, A., Chandra, H., & Arora, A. (2013). Application of solid oxide fuel cell technology for power generation- A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 430–442.
58. Suzuki, T, Yamaguchi, T., Fujishiro, Y., Awano, M. and Funahashi, Y. (2010). Recent Development of Microceramic Reactors for Advanced Ceramic Reactor System. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 7(3), 031005.
59. Jamil, S., Othman, M., Rahman, A., Jaafar, J. and Ismail, A. (2017). Anode supported micro-tubular SOFC fabricated with mixed particle size electrolyte via phase-inversion technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(14), 9188-9202.
60. Santori, G., Brunetti, E., and Polonara, F. (2011). Experimental characterization of an anode-supported tubular SOFC generator fueled with hydrogen, including a principal component analysis and a multi-linear regression. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(14), 8435–8449.
61. Sammes, N., Du, Y. and Bove, R. (2005). Design and fabrication of a 100 W anode supported micro-tubular SOFC stack. *Journal of Power Sources*, 145(2), 428-434.
62. Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M. (2008). Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for advanced ceramic reactors. *Journal of Alloys and Compounds*, 145(1), 632-635.
63. Sammes, N., Smirnova, A., Mohammadi, A., Serincan, F., Xiaoyu, Z., Pusz, J., ... Funahashi, Y. (2007). The properties and performance of micro-tubular anode supported solid oxide fuel cells. *Materials Science and Technology Conference and Exhibition*.
64. Funahashi, Y., Shimamori, T., Suzuki, T., Fujishiro, Y., & Awano, M. (2007). Fabrication and characterization of components for cube shaped micro tubular SOFC bundle. *Journal of Power Sources*, 163(2), 731-736.
65. Cherng, J. S., Ho, M. Y., Yeh, T. H., and Chen, W. H. (2012). Anode-supported micro-tubular SOFCs made by aqueous electrophoretic deposition. *Ceramics International*, 38(10), 477-S480.

66. Yin, Y., Yang, N.-T., Ma, Z.-F., Tan, X., & Meng, X.-X. (2009). Fabrication of Anode Supported Micro Tubular SOFCS by Dip-Coating Process on NiO/YSZ Hollow Fibers. *Frontiers in cermaic science*, 1, 881–888.
67. Liu, M., Peng, R., Dong, D., Gao, J., Liu, X. and Meng, G. (2008). Direct liquid methanol-fueled solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 185, 188–192.
68. Dong, J., Finnerty, C., Zuo, C., Lankin, M., Sharp, R., Cheekatamarla, P., ... Du, Y. (2009). Advanced Anode-supported Micro-tubular SOFC Development. *The Electrochemical Society Transactions*. 17(1), 103–110.
69. Droushiotis, N., Grande, F., Dzarfan Othman, M. H., Kanawka, K., Doraswami, U., Metcalfe, I. S., ...Kelsall, G. (2014). Comparison between anode-supported and electrolyte-supported Ni-CGO-LSCF MT-SOFCs. *Fuel Cells*, 14(2),200-211.
70. Huang, K. and Singhal, S. C. (2013). Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review. *Journal of Power Sources*, 237, 84–97.
71. Yamaguchi, T., Shimizu, S., Suzuki, T., Fujishiro, Y. and Awano, M. (2008). Fabrication and evaluation of cathode-supported small scale SOFCs. *Materials Letters*. 62(10),1518-1520.
72. Meng, X., Yang, N., Gong, X., Yin, Y., Ma, Z. F., Tan, X., ... Liu, S. (2015). Novel cathode-supported hollow fibers for light weight micro-tubular SOFCs with an active cathode functional layer. *Journal of Materials Chemistry A*. 3,1017-1022.
73. Zhao, C., Liu, R., Wang, S., Wang, Z., Qian, J., & Wen, T. (2009). Fabrication and characterization of a cathode-supported tubular solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 192(2), 552–555.
74. Zhou, J., Ye, X. F., Shao, L., Zhang, X. P., Qian, J. Q. and Wang, S. R. (2012). A promising direct carbon fuel cell based on the cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology. *Electrochimica Acta*, 74, 267–270.
75. Suwanwarangkul, R., Croiset, E., Pritzker, M. D. D., Fowler, M. W. W., Douglas, P. L. L., Entchev, E., ... Fowler, M. (2007). Modelling of a cathode-supported tubular solid oxide fuel cell operating with biomass-derived synthesis gas. *Journal of Power Sources*, 166(2), 386–399.
76. Kilbride, I. P. (1996). Preparation and properties of small diameter tubular solid oxide fuel cells for rapid start-up. *Journal of Power Sources*, 61(1),167-171.
77. Suzuki, Toshio, Zahir, M. H., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y., Awano, M. and Sammes, N. (2010). Fabrication of micro-tubular solid oxide fuel cells with a single-grain-thick yttria stabilized zirconia electrolyte. *Journal of Power Sources*, 195(23), 7825–7828.
78. Fang, X., Zhu, J. and Lin, Z. (2018). Effects of electrode composition and thickness on the mechanical performance of a solid oxide fuel cell. *Energies*, 11(1735), 1–13.

79. Fergus, J. W. (2005). Sealants for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 147(2), 46-57.
80. Sammes, N. M., & Boersma, R. (2000). Small-scale fuel cells for residential applications. *Journal of Power Sources*, 86(1), 98–110.
81. Woo, H. S. and Chung, Y.-C. (2011). Performance Simulation of Planar Solid Oxide Fuel Cells Characteristics: Computational Fluid Dynamics. *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 7(2), 69–79.
82. Bujalski, W., Dikwal, C. M., and Kendall, K. (2007). Cycling of three solid oxide fuel cell types. *Journal of Power Sources*, 171(1), 96-100.
83. Yoon, C. (2010). *Computational Design, Fabrication, and Characterization of Microarchitected Solid Oxide Fuel Cells with Improved Energy Efficiency. Doctoral Thesis*, Georgia Institute of Technology, USA.
84. Tsipis, E. V, and Kharton, V. V. (2008). Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells : a brief review. 1039–1060.
85. Sharma, P., Kl, S. and Ap, S. (2016). A Study on the Present Status of Zirconia based Electrolytes for Solid Oxide. *Fuel Cell*, 4(3), 23–26.
86. De La Torre, R. (2011). *Production of Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells. Doctoral Thesis*, University of Trento, Italy.
87. Bharadwaj, S. R., Varma, S., and Wani, B. N. (2012). Electroceramics for Fuel Cells , Batteries and Sensors. *Functional Materials*, 639-674.
88. Sun, C., Hui, R. and Roller, J. (2010). Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(7), 1125–1144.
89. Casarin, M. (2013). *Production and Characterization of Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells. Doctoral Thesis*, University of Trento, Italy.
90. Cheddie, D. F. (2013). *Modelling of ammonia-fed solid oxide fuel cells*. Proceeding of the COMSOL conference, Boston.
91. Xu, H., Chen, B., Tan, P., Cai, W., He, W., Farrusseng, D. and Ni, M. (2018). Modeling of all porous solid oxide fuel cells. *Applied Energy*, 219, 105–113.
92. Almutairi, G. (2020). A simple model for solid oxide fuel cells. *Energy Transitions*, 4(2), 163–167.
93. Appari, S., Maier, L., Tischer, S., Jayanti, S., Deutschmann, O. and Janardhanan, V. M. (2011). Micro-kinetic modeling of NH₃ decomposition on Ni and its application to solid oxide fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 66(21), 5184–5191.

94. Luo, Y., Shi, Y., Liao, S., Chen, C., Zhan, Y., Au, C. and Jiang, L. (2019). Coupling ammonia catalytic decomposition and electrochemical oxidation for solid oxide fuel cells : A model based on elementary reaction kinetics. *Journal of Power Sources*, 423, 125–136.
95. Ni, Meng. (2013). The effect of electrolyte type on performance of solid oxide fuel cells running on hydrocarbon fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(6), 2846–2858.
96. Choudhary, T. V, Sivadinarayana, C., & Goodman, D. W. (2001). Catalytic ammonia decomposition : CO x -free hydrogen production for fuel cell applications. *Catalysis Letters*, 72(3), 197–201.
97. Qin, C., Yang, D., Zhang, C., Li, B., & Wang, J. (2016). Proton Exchange Membrane Fuel Cell Reversal: A Review. *Catalysts*, 6, 197.
98. International Energy Agency. (2009). Tracking Industrial Energy Efficiency and CO₂ Emissions: [//library.villanova.edu/Find/Record/1313042/Details](http://library.villanova.edu/Find/Record/1313042/Details).
99. Pelletier, L., McFarlan, A., & Maffei, N. (2005). Ammonia fuel cell using doped barium cerate proton conducting solid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 145, 262–265.
100. Ni, Meng, Leung, D. Y. C. C., & Leung, M. K. H. H. (2008a). Thermodynamic analysis of ammonia fed solid oxide fuel cells : Comparison between proton-conducting electrolyte and oxygen ion-conducting electrolyte. *Journal of Power Sources*, 183(2), 682–686.
101. Fournier, G. G. M., Cumming, I. W. and Hellgardt, K. (2006). High performance direct ammonia solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 162(1), 198–206.
102. Zhang, Lan, Jiang, S. P., Wang, W. and Zhang, Y. (2007). NiO/YSZ, anode-supported, thin-electrolyte, solid oxide fuel cells fabricated by gel casting. *Journal of Power Sources*, 159(2), 1158–1161.
103. Liu, M., Peng, R., Dong, D., Gao, J. and G. Meng. (2008). Direct liquid methanol-fueled solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 185, 188–192.
104. Joshua, W., Teng, H. , Claudia, W., Torben, R., Fei Chang , ... Chen, W. (2019). Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage : Recent progress. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(4), 194–214
105. Yoo, N. Lim, M. Phongaksorn, A. McFarlan, N. (2008). High Performance Direct Ammonia Fueled Solid Oxide Fuel Cells Based on Proton Conducting Solid Electrolytes. *ECS Transactions*, 12(1), 691–700.
106. Zhang, Limin, & Yang, W. (2008). Direct ammonia solid oxide fuel cell based on thin proton-conducting electrolyte. *Journal of Power Sources*, 179(1), 92–95.

107. Molla, A. and Ilbas, M. (2020). Direct ammonia fueled solid oxide fuel cells: A comprehensive review on challenges, opportunities and future outlooks. *International Journal of Energy Technology*, 2, 70–91.
108. Ilbas, M., Kumuk, B., Alemu, M. A. M. A., & Arslan, B. (2020). Numerical investigation of a direct ammonia tubular solid oxide fuel cell in comparison with hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 1101–1121.
109. Hossain, S., Abdalla, A. M., Noorazeen, S., Jamain, B., and Hj, J. (2017). A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 750–764.
110. Szcz, A. (2014). The reduced order model of a proton-conducting solid oxide fuel cell. *Journal of Power Technologies*, 94(2), 122–127.
111. Ranran, P., Yan, W., Lizhai, Y. and Zongqiang, M. (2006). Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFCs based on proton conducting Sm-doped BaCeO₃ electrolyte thin film. *Solid State Ionics*, 177, 389–393.
112. Baral, A. K., Choi, S., Kim, B. K. and Lee, J. (2014). Processing and characterizations of a novel proton-conducting composite for anode-supported IT-SOFC. *Mater Renew Sustain Energy*, 3(35), 1–9.
113. Szab, L., Bernat, R., Milewski, J. and Szcze, A. (2020). Key Parameters of Proton-conducting Solid Oxide Fuel Cells from the Perspective of Coherence with Models . *Fuel Cells*, 1–9.
114. Paper, C., Deseure, J., Doche, O., and Bultel, Y. (2011). First 3D-modeling of proton-conducting sofc ' s interconnect. *ECS Transactions*, 35(1), 2571–2579.
115. Norman, N. W., Somalu, M. R., & Muchtar, A. (2018). A short review on the proton conducting electrolytes for solid oxide fuel cell applications. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 2(2), 115–122.
116. Lefebvre, F., Gauthier, G. & Mougín, J. (2009). Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 535–543.
117. Wang, Z., Yang, W., Bi, L., Wang, Z., Peng, R., ... Lu, Y. (2015). A high performance cathode for proton conducting solid oxide fuel cells. *Fuel Cells* 8405–8412.
118. Ni, M, Leung, M. K. H. and Leung, D. Y. C. (2007). Mathematical modelling of proton- conducting solid oxide fuel cells and comparison with oxygen-ion- conducting counterpart. *Fuel Cells*, (4), 269–278.
119. Ni, Meng, Shao, Z. and Chan, K. Y. (2014). Modeling of Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Fueled with Syngas. *Energies*, 7(7), 4381–4396.

120. Cao, Y., Dhahad, H., Sun, Y., Abdollahi, M., Delpisheh, M., Athari, H., and Farouk, N. (2021). The role of input gas species to the cathode in the oxygen-ion conducting and proton conducting solid oxide fuel cells and their applications: Comparative 4E analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(37), 19569–19589.
121. Ni, Meng, Leung, D. Y. C. and Leung, M. K. H. (2008c). Modeling of methane fed solid oxide fuel cells: Comparison between proton conducting electrolyte and oxygen ion conducting electrolyte. *Journal of Power Sources*, 183(1), 133–142.
122. Ni, Meng.(2010). 2D CFD Modeling of Ammonia Fueled Solid Oxide Fuel Cells With Proton Conducting Electrolyte. *Fuel Cells*, 25-33.
123. Yoo, Y., Tuck, M., Lim, N., McFarlan, A. and Maffei N. (2007). Fabrication of anode supported direct ammonia solid oxide fuel cells based on proton conducting Y-doped BaCeO₃ electrolyte. *ECS Trans.* 7, 2305.
124. Changcheng, C., Liu, M., Yaohui, B., Lei, Y. and Erqing, M. (2011). Anode-supported tubular SOFCs based on BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} electrolyte.. *Electrochemistry Communications*, 13, 615–618.



GAZİ GELECEKTİR