

İMİLE EDİLEN VE TİCARİ PEM TİPİ YAKIT
HÜCRELERİNİN PERFORMANSLARININ

KIYASLANMASI

Resül KAPLAN

Yüksek Lisans Tezi

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Termodinamik Bilim Dalı

Kasım - 2008

**İMİAL EDİLEN VE TİCARİ PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNİN
PERFORMANSLARININ KIYASLANMASI**

Resül KAPLAN

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisans Üstü Yönetmeliği Uyarınca
Makina Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nimeti DÖNER

Kasım - 2008

KABUL ve ONAY SAYFASI

Resül KAPLAN'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “İMAL EDİLEN VE TİCARİ PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNİN PERFORMANSLARININ KIYASLANMASI “ başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../2008

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nimeti DÖNER

Üye : Yrd. Doç. Dr. Alper TAPAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Serdar TUNABOYLU

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../2008 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

İMAL EDİLEN VE TİCARİ PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNİN PERFORMANSLARININ KIYASLANMASI

Resül KAPLAN

Makina Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, 2008

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nimeti Döner

ÖZET

Yakıt pilleri elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve yüksek verime sahip temiz, çevreye zarar vermeyen enerji dönüşüm araçlardır. Bir yakıt pili temel olarak iki elektrot arasına yerleştirilmiş bir elektrolitten oluşur. Proton değişim Membran (PEM) yakıt pili elektrotları genellikle, platin katalizörlü veya karbon destekli platin katalizörden oluşur. Yakıt hücresi hazırlamak henüz standartlaşmış bir yöntem değildir yani maliyet/verim kıyaslandığında kritik noktaya gelinememiştir. Bu sonucu etkileyen çeşitli faktörler mevcuttur. Yakıt hücrelerinde seçilen katalizörün; hidrojeni enerjiye dönüştürme kapasitesi, yakıt pilinin performansını ve verimini doğrudan etkilediğinden bu sistemlerde katalizörün önemi çok büyüktür. Bu çalışmada, membran için Nafion 115, katalizör için elektrik iletkenliği yüksek olan bakır plaka ve anot-katot malzemesi olarak 304 paslanmaz iletken metalik tel kullanılarak PEM yakıt hücresi elde edildi. Bu yakıt hücresinin katalizör ve elektrotunun verime etkisi incelendi. Ayrıca elimizde kurulu bulunan PEM tipi yakıt hücresi deney seti ile imal ettiğimiz PEM yakıt hücresi verimleri karşılaştırıldı.

Anahtar kelimeler: Farklı katalizör malzemeleri, Membran boyutunun etkileri, Pem yakıt hücresi.

PERFORMANCE COMPARISON OF A MANUFACTURED PEM TO A COMMERCIAL PEM FUEL CELL

Resül KAPLAN

Mechanical Engineering, M. S. Thesis 2008

Thesis Supervisor: Asst. Prof. Nimeti Döner

SUMMARY

Fuel cells are energy conversion devices which transfer the electrochemical energy to electrical energy. They are clean, environment friendly and have high efficiency. A fuel cell basically consists of two electrodes which are inserted in to an electrolytic fluid. Proton exchange membrane (PEM) type fuel cell electrodes are generally formed by platinum catalyst or carbon catalyst . To prepare a fuel cell has not yet been standardized method and there are various factors that effect the result. Since the capacity of chosen catalyst in fuel cells to convert hydrogen to energy directly influences the performance and efficiency of fuel cell, the catalyst has an important role in these systems. In this study, PEM fuel cell has been obtained by using Nafion 115 for membrane, copper sheet whose electrical conductivity is high and 304 stainless conductive metallic wire as anode-cathode material. The effect of this fuel cell's catalyst and electrode upon the efficiency has been examined. And finally, the efficiencies of commercial PEM type fuel cell and PEM fuel cell that we have produced have been compared.

Key words: Different catalyst materials, Effect of membrane dimension, Pem fuel cell.

TEŐEKKÜR

Bu alıőmada bana yardımcı olan başta danışman hocam Yrd. Do. Dr. Nimeti DÖNER'e desteğini hep yanımda hissettiğim ve deney düzeneğinin hazırlanmasında bana yardımcı olan babam Nuri KAPLAN ve annem Fatma KAPLAN'a, deney malzemelerinin tedariki sırasında yardımcı olan kardeőlerim Ercan KAPLAN ve Numan KAPLAN'a, deneylerin yapımı sırasında yardımcı olan eőim Fatma KAPLAN'a ve emeiği geçen herkese teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJENİN ÖZELLİKLERİ VE ELDE EDİLMESİ	3
2.1. Hidrojen Keşfi	3
2.2. Yakıt Olarak Hidrojen	3
3. HİDROJEN VE YAKIT PİLLERİ	6
3.1. Yakıt Pillerinin Tarihçesi	7
3.2. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi.....	7
3.3. Yakıt Pili Elemanları	8
3.3.1. Elektrolit	8
3.3.2. Elektrot	8
3.3.3. Membran.....	9
3.3.4. Katalizör	9
3.4. Yakıt Pillerinin Çeşitleri	10
3.4.1. Alkali Yakıt Pili (AYP)	12
3.4.2. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	15
3.4.3. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP).....	18
3.4.4. Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP)	22
3.4.5. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP).....	24
3.4.6. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP).....	25
3.4.6.1. Katalizör	27
3.4.6.2. Gaz Difüzyon Tabakası.....	28
3.4.6.3. Membran.....	28
3.4.6.4. Günümüzde PEM Yakıt Pili Üzerine Yapılan Çalışmalar	28
3.4.6.5. PEM Yakıt Hücresi Otomotiv Uygulamaları	29
3.5. Yakıt Pili Performans Parametreleri	29

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devamı)

	<u>Sayfa</u>
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
4.1. 10'lu Yığın PEM Yakıt Hücresi	32
4.2. Deney Düzenegın Çalıştırılması.....	32
4.3. İmal Edilen Yakıt Hücresinin Hazırlanması ve Çalıştırılması.....	35
5.SONUÇLAR	43
KAYNAKLAR.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Yakıt pili çalışma prensibi	8
3.2. Yakıt pillerine göre oluşan reaksiyonların şematik gösterimi	13
3.3. Sabit elektrolitli alkali yakıt pili.....	14
3.4. Çevrimli elektrolitli alkali yakıt pili.....	15
3.5. Fosforik asit yakıt pilinin gösterimi	17
3.6. Erimiş karbonat yakıt pili şematik gösterimi	19
3.7. Doğrudan iç yakıt dönüştürücülü erimiş karbonat yakıt pili	20
3.8. Dolaylı iç yakıt dönüştürücülü erimiş karbonat yakıt pili.....	21
3.9. Katı oksitli yakıt pili şematik gösterimi	23
3.10. Doğrudan metanol yakıt pili şematik gösterimi	25
3.11. Polimer elektrot membranlı yakıt pili şematik gösterimi.....	27
4.1. 10'lu yığın PEM yakıt hücresi deney seti	32
4.2. Yapılan deneylerde elde edilen verilerin ekran görüntüleri.....	33
4.3.a. Güç akım grafiği.....	34
4.3.b. Güç gerilim grafiği.....	34
4.4. H-tec firmasından alınan 10'lu yığın yakıt hücresi polarizasyon eğrisi.....	35
4.5. İmal edilen yakıt hücresinin fiziksel tasarım modeli	36
4.6. Pleksiglasın kullanıma hazır hali	36
4.7. Katalizör olarak hazırlanmış bakır plaka	37
4.8. Yakıt hücresi montajı	38
4.9. Aktif alanı 2 cm ² olan yakıt hücresinin güç-akım grafiği	39
4.10. Aktif alanı 2 cm ² olan yakıt hücresinin güç-gerilim grafiği.....	39
4.11. Aktif alanı 2 cm ² olan yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi	40
4.12. Aktif alanı 4 cm ² olan yakıt hücresinin güç-akım grafiği	41
4.13. Aktif alanı 4 cm ² olan yakıt hücresinin güç-gerilim grafiği.....	41
4.14. Aktif alanı 4 cm ² olan yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi.....	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Hidrojen özellikleri	4
2.2. Hidrojen ve diğer yakıtlarla karşılaştırılması	5
3.1. Yakıt piline bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar	11
3.2. Yakıt pillerinin türleri, işletim sıcaklıkları, önemli uygulamaları	12
3.3. Tipik bir matriks destek malzemesinin bileşimi.....	20

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PEMYP	Polimer elektrolit membranlı yakıt pili
DMYP	Doğrudan metanol yakıt pili
AYP	Alkali yakıt pili
FAYP	Fosforik asit yakıt pili
HFK	Hava fazlalık katsayısı
EKYP	Erimiş karbonat yakıt pili
KOYP	Katı oksitli yakıt pili

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun varlığından günümüze kadar, sayısal olarak artması, ihtiyaçlarının artması, bunun yanında iyi yaşam istekleri ve yaşam standartlarını artırma isteklerinden dolayı enerji tüketimi giderek artmıştır. Kullanılan fosil enerji kaynaklarının (kömür, doğalgaz, petrol) azalması ve yakın gelecekte bitecek olması; insanoğlunu enerji ihtiyacını karşılayabilmesi için, alternatif enerji kaynaklarına yönelmek zorunda bırakmıştır. Doğada en çok bulunan elementlerden biri olması, yanma ürünlerinin çevreyi kirletmemesi ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle hidrojen, üzerinde en çok durulan enerji taşıyıcısı ve kaynağıdır.

Hidrojen, doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Hidrojen gazı, farklı yöntemlerle elde edildiği gibi su, güneş enerjisi veya onun türevleri olarak kabul edilen rüzgar, dalga ve biyokütle ile de üretilmektedir. Hidrojen, petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakittir. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında, su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisi artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir.

Yapılan araştırmalar, hidrojen enerjisinin temiz ve tekrar kullanılabilen iyi bir alternatif olabileceğini göstermektedir. Yüksek alev hızı ve tutuşma yeteneği, düşük ateşleme enerjisi gerektirmesi, geniş tutuşturma ve yanma sınırları, yüksek ısı değer ve ısı verimi, kirletici egsoz gazı emisyonlarının azlığı, hidrojen enerjisini çekici kılmaktadır [1, 2]. Bu kaynaktan yararlanmak için yakıt hücresi teknolojisinin gelişmesi gerekmektedir.

1950'lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt pilleri, son yıllarda özellikle ulaştırma sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde başarı ile kullanıma sunulmuştur. Yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabilirdiği gibi elektrik santralleri için de uygun güç sağlayıcılarıdır. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmuşlardır.

PEM yakıt hücrelerinin, küçük boyutta uygulanabilirlikleri, düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen bu sıcaklıklardan kolayca yüksek güç üretimine geçebilmeleri gibi avantajları mevcuttur. Yüksek verimde çalışmaları, % 40-50 seviyesinde maksimum teorik voltaj üretebilmeleri ve güç ihtiyacındaki değişikliklere hızlı cevap verebilmeleri nedeniyle de PEM yakıt hücrelerini tercih edilir duruma getirmektedir.

Yapılan literatür çalışmalarında, katalizör olarak platinyum (Pt) içeren karbon elektrotlar ve hidrojeni difüzleyen ve diğer gazların geçişine izin vermeyen paladyum yada paladyum-gümüş katalizörler kullanıldığı görülmüştür. Platin, saf haldeyken gümüşümsü beyaz renklidir. Korozyona dayanıklıdır. Platin grubu metallerin altı üyesinin de (rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum, ve platin) katalitik özellikleri çok üstündür. Bu nedenle platin, otomobillerin egzoz sistemlerindeki katalitik konverterlerde ve bujilerin uçlarında kullanılır. Yapılan literatür çalışmalarında, PEM tipi yakıt hücrelerin membranları üzerine; membran geçirgenliği, komposit membran malzemeleri, yüksek sıcaklıklarda kullanılacak polimer değiştiren membranlar, çapraz bağlanmış polivinil alkol / poli akrilik asit / silika hibrit membranlar, nanokompozit membranlar, polivinil alkol / silika organik inorganik komposit membranlar gibi çeşitli malzemeler denenerek en iyi membran özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Benzer şekilde, katalizör malzeme özellikleri üzerine yapılan çalışmalar halen devam etmektedir.

Bu çalışmamızda, hidrojen enerjisinin kullanılabilirliğinin ve elektrik enerjisine dönüşümünün kendi imal ettiğimiz PEM tipi yakıt hücresinde sağlanması amaçlanmıştır.

Bu bakış açısıyla, h-tec firmasından (Almanya'dan) alınan PEM yakıt hücresi deney seti ile farklı boyutlarda ve farklı bileşenlerden imal ettiğimiz PEM yakıt hücrelerini aynı çalışma koşullarında deneyerek yapmış olduğumuz performans analiz çalışmalarını karşılaştırdık. Özellikle, yakıt hücresi bileşenlerinden katalizörü yukarıda bahsi geçen platin ve diğer pahalı malzemelerin yerine daha ucuz ve elde edilmesi daha kolay olan bakır malzemedan oluşturduğumuz katalizörü kullanarak performans ölçümlerini gerçekleştirdik.

2. HİDROJENİN ÖZELLİKLERİ VE ELDE EDİLMESİ

Hidrojen, (Yunanca su yapan kelimesinden gelir) sembolü H olan 1 atom kütle sayılı elementtir. Standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz, metalik olmayan, tatsız, oldukça yanıcı bir atomik gazdır (H_2). Atomik kütlesi 1,00794 g/mol ile hidrojen en hafif elementtir. Hidrojen, evrenin %75'ni oluşturan, en çok bulunan elementtir. Ana hatta bulunan yıldızların çoğunluğu plazma halinde olan hidrojenden oluşur. Elementel hidrojen dünyada az bulunur. Endüstride hidrojen, metan gibi hidrokarbonlardan üretilbildiği gibi, pahalı olsa da suyun elektrolizinden de üretilir. Hidrojenin en yaygın doğal izotopu, protium (1 proton, 0 nötron) olarak bilinir. Hidrojen, pek çok elementle bileşik verilebilir, suda ve pek çok organik molekülde bulunur. Su, çözünür moleküller arasındaki asit - baz reaksiyonlarında önemli rol oynar. Schrödinger denkleminin analitik olarak çözülebildiği tek nötral molekül olduğu için, hidrojen atomunun enerji basamakları ve bağ özellikleri, kuantum mekaniğinin gelişmesinde önemli rol oynamıştır.

2.1. Hidrojenin Keşfi

Hidrojen gazı, sentetik olarak ilk defa T. Von Hohenheim (ayrıca Paracelsus, 1493 – 1521, olarak da bilinir) tarafından güçlü asitlerle metallerin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Bu kimyasal reaksiyon sonucu elde edilen bu yanıcı gazın yeni bir element olduğunun farkına varamamıştır. 1671 yılında hidrojen Robert Boyle tarafından demir çubuk ve seyreltik asit çözeltilerinin reaksiyonu sonucu üretilerek yeniden keşfedilmiştir. 1766 yılında Henry Cavendish, metal asit reaksiyonuyla elde edilen, havada yanan, yandığı zaman su açığa çıkaran hidrojenin ayrı bir element olduğunun farkına varmıştır. Cavendish'in hidrojenle tanışması, cıva ve asitlerle yaptığı deneyler zamanında olmuştur. Başlangıçta hidrojenin cıvayı oluşturan birimlerden olduğunu, cıvanın asitle reaksiyonundan ortaya çıktığını düşünmüş, buna rağmen hidrojenin pek çok önemli özelliğini gerçekçi şekilde tasvir edebilmiştir. 1783'te Antonie Lavoiser Laplace ile Cavendish'in bulduklarını tekrarlarken, yandığı zaman su üreten bu gaza hidrojen adını vermiştir. Hidrojenin ilk kullanım yerlerinden biri, balonlar ve daha sonraları zeplinlerdir. Bu amaçlar için hidrojen metalik demir ve sülfürik asidin reaksiyona girmesiyle elde edilmiştir.

2.2. Yakıt Olarak Hidrojen

Özellikle içten yanmalı motorlar için büyük önem taşıyan yakıtların, bazı özelliklere sahip olması istenir. Bu özellikler idealize edilecek olursa şöyle sıralanabilir:

- Kolaylıkla ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli
- Her yerde (sanayide, evlerde, taşıtlarda) kullanılabilmesi, depolanabilmesi
- Birim kütle başına yüksek ısı değerinde, temiz, güvenli, hafif olmak
- Isı, elektrik ve mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli
- Yüksek verimle enerji üretilebilmesi ve ekonomik olması

İdeal şartlarda yukarıdaki özellikler istenir. Gerçekte bu özelliklerin tamamına sahip bir yakıt yoktur. Fakat denilebilir ki hidrojen, bu kategoriye en uygun olan yakıttır [3]. Çizelge 2.1’de hidrojenin özellikleri tablo halinde rakamsal olarak verilmektedir.

Çizelge 2.1. Hidrojenin özellikleri

Özellikler		Birimi
Molekül Ağırlığı	2.016	Kg/Kmol
Yoğunluğu	0.0838	Kg/m ³
Üst Isıl Değer (Kütlesel)	141.9	MJ/Kg
Üst Isıl Değer (Hacimsel)	11.89	Mj/m ³
Alt Isıl Değer (Kütlesel)	119.9	MJ/Kg
Alt Isıl Değer (Hacimsel)	10.05	Mj/m ³
Kaynama Sıcaklığı	20.3	K
Sıvı Yoğunluğu	70.8	Kg/m ³
Kritik Noktadaki Sıcaklık	32.94	K
Kritik Noktadaki Basınç	12.84	Bar
Kritik Noktadaki Yoğunluk	31.40	Kg/m ³
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı	858	K
Havada Tutuşma Limitleri	4–75	% Hacimsel
Havadaki Stokiyometrik Karışım	29.53	% Hacimsel
Havadaki Alev Sıcaklığı	2318	K
Difüzyon Katsayısı	0,61	Cm ² /s
Özgül Isısı	14.89	KJ/Kg.K

Hidrojen, çok hafif bir gaz olması nedeniyle herhangi bir olağanüstü durumda ortamdan uzaklaşır ve tehlike riskini azaltır. Uygun şartlar sağlandığında, sıvı ve gaz fazında depolanabileceği gibi, tankerler ve boru hatlarıyla da sevk edilebilecek bir yakıttır. Hidrojen ve diğer yakıtlarla karşılaştırılması, Hidrojenin kimyasal yapısı itibariyle karbon ve kükürt içermemesi, zararlı atıklar olarak bilinen CO, CO₂ ve SO₂ oluşumunu da önler. Yalnızca havada yer alan azot nedeniyle NO_x oluşumu söz konusu olmaktadır. Geniş bir aralıkta tutuşabilir olması, geniş bir aralıkta düzgün olarak yanmasını sağlar. (HFK 0,15 – 4,35 değerlerine çıkmaktadır.) Hidrojende NO_x oluşumunu minimum düzeye indirebilmek için fakir karışımda bir yanma sağlanabilir. Hidrojenin yüksek bir alev hızına sahip olması, ideale yakın bir yanma sağlayarak ısı verimi artırır. Düşük alev parlaklığı ile yanıyor olması, radyasyon yolu ile gerçekleşen ısı transferini de azaltacaktır. Hidrojenin en yüksek yanma sıcaklığı olan 2318°C'ye, % 29 hacimsel hidrojen/hava karışım oranında ulaşılır. Şayet oksitleyici olarak hava yerine oksijen kullanılırsa bu değer, 3000 °C'ye çıkar ki; bu sıcaklık değeri bugünkü yakıtlarda da yaklaşık bu seviyededir. Hidrojenin kendiliğinden tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna karşın, hidrojen-hava karışımlarının tutuşturulabilmesi için gerekli enerji miktarı diğer yakıtlara oranla oldukça düşüktür. Kütleli olarak bakıldığında, ısı değerce rakipsiz denilebilecek hidrojen, hacimsel olarak oldukça düşük ısı değerindedir [4]. Hidrojenin yakıt olarak özellikleri ve diğer yakıtlar ile karşılaştırması aşağıda çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Hidrojen ve diğer yakıtlarla karşılaştırılması

Özellik	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluk (kg/m ³)	4.4	0.65	0.0838
Hava içindeki difüzyonu (cm ² /s)	0.05	0.16	0.61
Sabit basınçtaki özgül ısısı (kJ/kg.K)	1.20	2.22	14.89
Havada ateşlenme sınırı (% hacim)	1.0 – 7.6	5.3 – 15.0	4 – 75
Havada ateşlenme enerjisi (mJ)	0.24	0.29	0.02
Ateşlenme sıcaklığı (°C)	228 – 471	540	585
Havada alev sıcaklığı (°C)	2197	1875	2045
Alev yayılması (emisivitesi) (%)	34 – 43	25 – 33	17 – 25
Isı kapasitesi (MJ/kg)	45.5	50	141.9
(MJ/m)	38.65	23	11.89
Patlama enerjisi (grTNT/kJ)	0.25	0.19	0.17

3. HİDROJEN VE YAKIT PİLLERİ

Hidrojen enerjisinin, insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra sudan ve biyokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından, ısınmaya; sanayiden, mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir.

Hidrojen, içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanı sıra, katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim, hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır.

Araştırmalar, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat daha pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının, hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Bununla birlikte, günlük veya mevsimlik periyotlarda oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin, hidrojen olarak depolanması günümüz için de geçerli bir alternatif olarak değerlendirilebilir. Bu tarzda depolanan enerjinin, yaygın olarak kullanılabilmesi, örneğin toplu taşıma araçları için yakıt piline dayalı otomotiv teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır.

Klasik ısı makinelerinde, yakıtın kimyasal enerjisi, yanma prosesi sonucu mekanik enerjiye dönüşmektedir. Isı makinalarında en yüksek proses sıcaklığı 1200 - 1250 °C, en düşük proses sıcaklığı 25 °C seviyesinde olacak ve teorik Carnot verimi, azami yüzde 80 - 85 seviyesi ile sınırlanmış olacaktır. Gerçekte ısı makinalarının verimi daha düşüktür. Yakıt pillerinde kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesi nedeni ile ısı makinelerindeki teorik limit ortadan kalkmış olmaktadır. Fosil kökenli sıvı yakıtların yanması sonucunda, kilogram başına 40 – 43 (MJ) enerji açığa çıkmakta, alt ısı değer ve kütleli yakıt debisinin çarpımı olarak ifade edilebilmektedir.

Çevre ile gerçekleşen ısı transferi, ısı makinalarındakinden daha düşük olacağı için yakıt pillerinin verimi daha yüksektir. Bunun yanı sıra, yakıt işleme prosesi, yardımcı sistemler ve elektriksel dönüşüm (DC/AC) nedeni ile kayıplar gündeme gelecektir. Gerçekte elektrikli araç üzerinde kullanılacak bir yakıt pili, işletme koşulları sistem verimi ile doğrudan ilişkilidir. Akım yoğunluğu ve reaksiyonlara ait termodinamik koşullar, sistemin performansını etkileyecektir. Çünkü yakıt pili gerilimi, çekilen akım miktarına bağlı olarak değişmektedir.

3.1. Yakıt Pillerinin Tarihçesi

Yakıt hücreleri, ilk defa 19. yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. İlk pratik yakıt hücreleri, Apollo uzay programı için 1960'larda yapılmıştır. Gemini uzay programı 1960'lı yıllarda ilk PEM yakıt hücresini kullanmıştır [5].Günümüzde de hala uzay projelerinde yakıt hücrelerinin kullanımı devam etmektedir. 1839 yılında Sir William Grove, seyreltik sülfirik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde, hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek oluşturduğu bir sistemde, daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır.

Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889'da Ludwing Mond ve Charles Langer tarafından Grove'un çalışmaları tekrarlanarak ortaya konmuştur. Mond ve Longer, oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1.5 watt güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir. 1894'de Wilhwm Oswald, kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır. 1932'de Francis T. Bacon, ilk başarılı yakıt hücresini geliştirmiştir. 1952'de Bacon ve arkadaşları 5 kW'lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring, 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan traktör dizayn etmişlerdir. Bu buluş, günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinaların başlangıcı olmuştur.

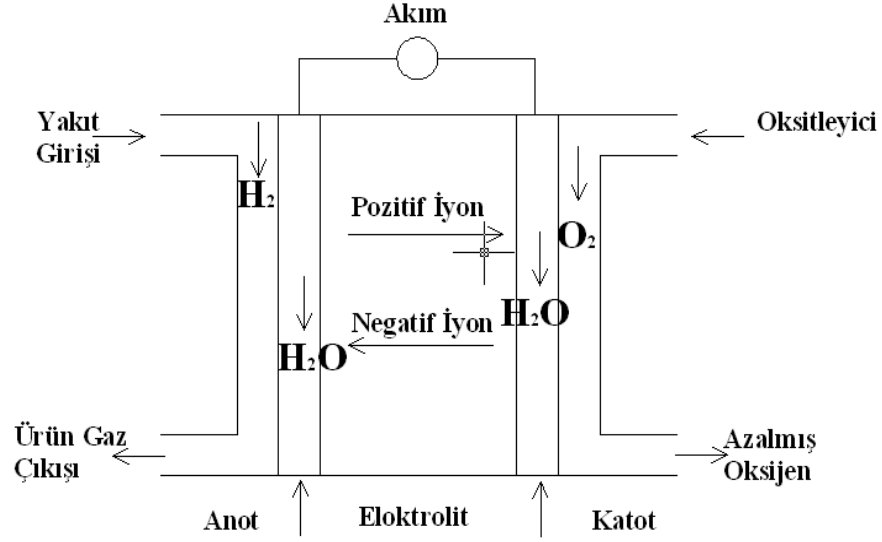
1960'lı yıllarda NASA, yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreme, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında, General Elektrik tarafından üretilen proton değişim membran yakıt hücresi kullanılmıştır.

1970'li yıllarda General Motor, "Elektrovan" adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970'li yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuarları kurulmuştur.

3.2. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi

Yakıt pilinin bir tarafından yakıt (hidrojen), diğer tarafından oksitleyici (oksijen) girer. Yakıt piline giren hidrojen, platin yüklü karbon arasından geçerek, proton geçirgen zar olan NAFİON 115'e ulaşır. Membran üzerinde proton ve elektronlarına ayrılan hidrojenin, protonlarına geçiş izni verilir, elektronların geçişine izin verilmez. Membran üzerinden geçen proton, oksitleyici tarafından gelen oksijenle birleşerek eksi kutbu ve atık gazı yani suyu

oluşturur. Geçiş izni verilmeyen elektronlar ise anot üzerinden geçiş yolu bularak, hidrojen tarafında bulunan katoda ulaşır ve devreyi tamamlayarak istemiş olduğumuz enerjiyi sağlar [6]. Yakıt pillerinin çalışma prensibi şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Yakıt Pili Çalışma Prensibi.

3.3. Yakıt Pili Elemanları

3.3.1. Elektrolit

Elektrolidin iki görevi vardır: Çözünmüş olan reaksiyon gazlarının, elektroda taşınmasını bir de iyonik yüklerin elektrotlar arasında taşınmasını sağlar. Ayrıca elektrolit yakıt ve oksitleyici gaz akımlarının doğrudan taşınmasını önleyecek fiziksel bir engel görevi de görmektedir. Elektrolit, yakıt pillerine göre sıvı, nemli, katı polimerler ve ergiyik yapılarında bulunabilir. Bu özelliklere göre çalışma sıcaklığı da değişmektedir. Örneğin; sulu ve polimer elektrolitli pillerde 80 – 200 °C (düşük ve orta sıcaklıklı yakıt pilleri) civarındadır.

3.3.2. Elektrot

Yakıt pillerinde kullanılan elektrotların yapısı gözeneklidir. Bunun sebebi ise reaksiyon hızını sınırlayan, kullanılacak reaksiyon alanıdır. Gözenekli elektrotlar, yüksek yüzey alanına sahip olduklarından daha yüksek akım yoğunlukları elde edilebilmektedir.

Gözenekli elektrodun yakıt pilinde üç görevi vardır: Gaz / sıvı iyonizasyon veya deiyonizasyon reaksiyonların gerçekleşebileceği yüzey alanını sağlamak, reaksiyondan sonra üç fazlı yüzeyden iletmek; elektrolidi, yakıt gaz fazı ile ayıracak fiziksel engel görevi yapmaktır.

Reaksiyonun daha verimli ve daha hızlı olabilmesi için elektrodun gözenekli, iletken ve katalizör özelliğine sahip yapıya sahip olması gerekmektedir. Reaksiyon hızı limit sıcaklığa kadar, sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişim göstermektedir. Reaksiyon hızının artırılması için katalizör özelliği kullanılmaktadır. Gözenekli elektrotların, elektrolidi ve gazları geçirebilmesi; ancak elektrolit taşınmasına ya da gazların kurumasına bağlıdır [7].

3.3.3. Membran

1970'li yıllarda DuPont firması perflorosülfonik asit membranı geliştirdi ve Nafion olarak isimlendirdi. Kısa sürede Nafion, PEM tipi yakıt hücreleri için standart haline geldi ve günümüze kadar kullanımı devam etti. Nafion membranlar birçok üstün özellik göstermektedir. Mekanik dayanımları, kimyasal kararlılıkları ve yüksek iletkenlik özellikleri nedeniyle yüksek enerji yoğunluğuna sahip hücrelerin yapılmasına olanak sağlarlar. Ancak Nafion'un yüksek maliyetinden ve yüksek sıcaklıklarda kullanılamamasından dolayı birçok alternatif membran çalışmaları da yürütülmektedir [8].

3.3.4. Katalizör

Platin ve karbon her ikisi de elektronları iyi iletir ve dolayısıyla elektronlar, elektrot boyunca serbestçe hareket edebilir. Yaklaşık 2 nanometre çapındaki küçük platin parçalar geniş alanlarda gaz moleküllerinden faydalanılmasını sağlar. Bu sebeple, katalizörler hafif ağırlıklı, dayanıklı, gaz geçirmez ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip malzemelerden yapılır [9]. PEM yakıt pillerinde kullanılan hidrojenin saflığının oldukça büyük olması gerekir. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde belli bir yüzde oranında safsızlığa müsaade edilmektedir. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde karbonmonoksit miktarı oldukça küçük olmalıdır. Çünkü CO miktarındaki küçük bir artış bile katalizörün etkisini azaltır. PEM yakıt pillerinin CO'ya karşı duyarlılığı, CO'nun platin üzerinde bloke olmasından ve reaksiyon hızını bununla birlikte yakıt pili gerilimini azaltmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle verim düşüşüne sebep olmaktadır.

Yakıt pillerinin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Doğrudan enerji dönüşümü (kompleks yanma mekanizması yok)
- Hızlı yük takip edebilme özelliği

- Ölçü / boyut esnekliği
- Enerji dönüştürücüde hareketli parça yok. Dolayısıyla gürültü ve kayıplar az.
- Uzaktan işletim
- Enerji kullanımının ve emisyon yayılımının çok düşük olması
- Yükü ve güvenilirliğine uygun modüller kurabilme özelliği
- Düşük sıcaklık birimlerinin mümkün olması
- Yakıt esnekliği vb...

Yakıt pillerinin dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Pazara giriş maliyeti yüksek olması
- Hidrojen için bir dağıtım altyapısının olmaması
- Yüksek sıcaklık birimlerinin güvenilirliğinin gösterilmemiş olması
- Güç üretim endüstrisi için tanıdık olmayan bir teknoloji olmaması
- Teknik problemlerinin tamamen çözümlenememiş olması durumlarıdır.

3.4. Yakıt pillerinin Çeşitleri

Hidrojen enerjisi çalışmalarında birçok yakıt pili türü vardır. Bunlar oksitleyici türü, yakıt ve yakıt pilinin dışında veya içinde işlenişi, işletim sıcaklığı, elektrolit tipi, yakıtın besleme biçimi gibi özelliklerine bağlı olarak gruplandırılır. Hücrenin içinde kullanılan elektrolidin tipine göre yapılan sınıflandırmaya göre 6 tane yakıt pili çeşidi vardır.

Bunlar;

- Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP)
- Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)
- Alkali yakıt pili (AYP)
- Fosforik asit yakıt pili (FAYP)
- Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)
- Katı oksitli yakıt pili (KOYP)

Bu yakıt pillerinde elektrolit, elektrot, iç bağlantıları ve akım kollektörleri gibi hücrenin bileşenleri için kullanılan malzemenin fizikokimyasal ve ısı – mekanik özellikleri, hücrenin işletim sıcaklığını ve ömrünü belirler.

Katı polimer ve sulu elektrolitler, yüksek sıcaklıktaki hızlı bozulma ve yüksek buhar basıncından dolayı 200°C ve daha düşük sıcaklıkla sınırlıdır. Yüksek sıcaklık yakıt pilinin işletim sıcaklığı elektrolitin erime noktası (EKYP) veya iyonik iletkenlik gereksinimleri (KOYP) ile belirlenir.

Düşük sıcaklık yakıt pillerinde (AYP, FAYP, PEMYP, DMYP) elektrolitte proton veya hidroksil iyonları başlıca yük taşıyıcılarıdır. Oysa yüksek sıcaklık yakıt pillerinde (EKYP, KOYP) erimiş karbonat ve katı oksit elektrolitlerde karbonat ve oksit iyonları sırasıyla yük taşıyıcılarıdır.

Sulu elektrolit kullanılan düşük sıcaklık yakıt pilleri, yakıt olarak hidrojen kullanımı ile sınırlıdır. CO ve S içeren gazların varlığı, anot zehirlenmesinden dolayı yakıt pili performansını düşürmektedir. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde diğer yakıtlar da kullanılabilir.

Aşağıdaki çizelge 3.1’de yakıt piline bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar ile çizelge 3.2’de yakıt pili türleri, işletim sıcaklıkları, uygulama alanları ve geliştirici firmalar gösterilmektedir [4-7].

Çizelge 3.1. Yakıt piline bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar.

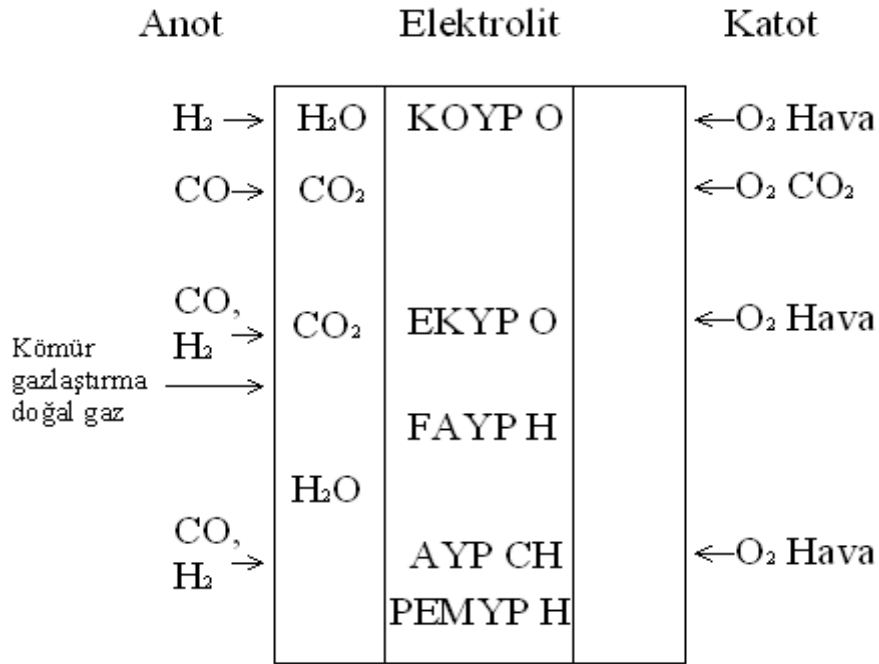
Yakıt Pili	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu
PEMYP	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
DMYP	$C_2H_5OH \rightarrow 5H^+ + CO_2 + 2e$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
AYP	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e$	$1/2 O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2(OH)^-$
FAYP	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
EKYP	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e \rightarrow CO_3^{2-}$
KOYP	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e$	$1/2 O_2 + 2e \rightarrow O^{2-}$

Çizelge 3.2. Yakıt pillerinin türleri, işletim sıcaklıkları, önemli uygulamaları.

Yakıt Pili	Elektrot	İşletim Sıcaklığı (°C)	Güç Verimi (%)	Sistem Verimi (%)	Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)	Önemli Uygulamaları	Bazı Geliştirici Kuruluşlar
Alkali (AYP)	Potasyum hidroksit	50–100	40–50	26–31	100–200	Uzay	İnternational fuell cells
Polimer elektrolit membranlı	Katı polimer	50–125	40–50	32–40	350	Uzay, taşıma	Dow chemical, H- power
Fosforik asit (FAYP)	Ortofosfori k asit	180–210	40–45	36–45	100	Kojenarasyon sabit güç taşıma	İnternational fuell cells, fuel Corp.Of ABD.
Erimiş Karbonat (EKYP)	Lityum-Potasyum karbonat	630–650	50–60	43–56	100	Kojenarasyon sabit güç	M-C Power, İnternational Corparation
Katı Oksitli (KOYP)	Katı hale getirilmiş zirkon	900–1000	50–60	43–55	240	Kojenarasyon sabit güç	Allied Signal Aerospace
Doğrudan Metanol (DMYP)	Sülfirik Asit veya polimer	50–120	30–40	—40	40	Taşıma, bilgisayar, cep telefonu	İnternational fuell cells

3.4.1. Alkali Yakıt Pili (AYP)

Alkali yakıt pilinde (AYP) düşük sıcaklık uygulamalarında (<120 °C işletim sıcaklığında) elektrolit olarak %35 -50 KOH kullanılmaktadır. Uzay aracı Apollo' da kullanılan yüksek sıcaklık alkali yakıt pilinde ise elektrolit olarak %85 KOH (250°C'de) kullanılmıştır. Şekil 3.2'de bir alkali yakıt pili (AYP), anot ve katot reaksiyonlarıyla birlikte şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Alkali Yakıt Pillerine göre oluşan reaksiyonların şematik gösterimi.

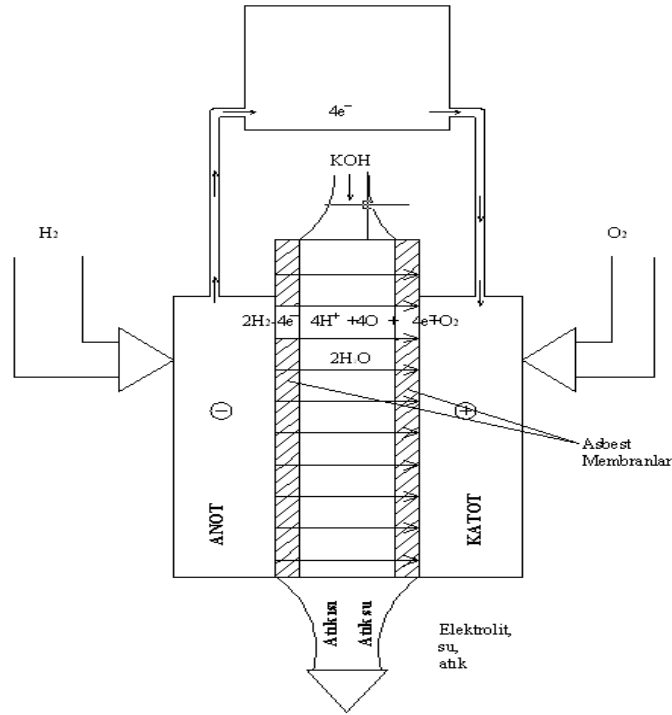
Bu yakıt pillerinin iki türü bulunmaktadır:

- Sabit Elektrolitli Alkali Yakıt Pili (AYP) : Elektrolit olarak KOH ile doyurulmuş asbest membran kullanılmaktadır. Şekil 3.3’de sabit elektrolitli alkali yakıt pilinin çalışma prensibi gösterilmektedir.

- Çevrimli Elektrolitli Alkali Yakıt Pili (AYP) : Bu türde KOH çözeltisi sürekli olarak çevrilmektedir. Çevrimli sistemlerde elektrolitler elektrotlardan gaz girdi kaçağına karşı kullanışlı bir engel görevi görmektedir. Elektrolit temizleme ortamı olarak da kullanılabilir. Biriken safsızlıklar ve karbonatlar kolayca uzaklaştırılabilir. En önemli avantajı ise elektrolitin soğutma ortamı ve su uzaklaştırma aracı olarak kullanılmasıdır. Girdiler bu sistemlere sürekli beslenebilir; ancak zamanla safsızlıkların birikmesi söz konusu olduğundan karışan gazların periyodik veya sürekli olarak elektrolitten uzaklaştırılması gerekmektedir. Şekil 3.4’de çevrimli elektrolitli alkali yakıt pili çalışması prensibi gösterilmektedir.

Düşük sıcaklıklı alkali sistemler, oda sıcaklığında da çalışabilir ve diğer tüm yakıt pili sistemleri arasında en yüksek voltaj verimine sahiptir. Hücre ve elektrotlar, düşük maliyetli

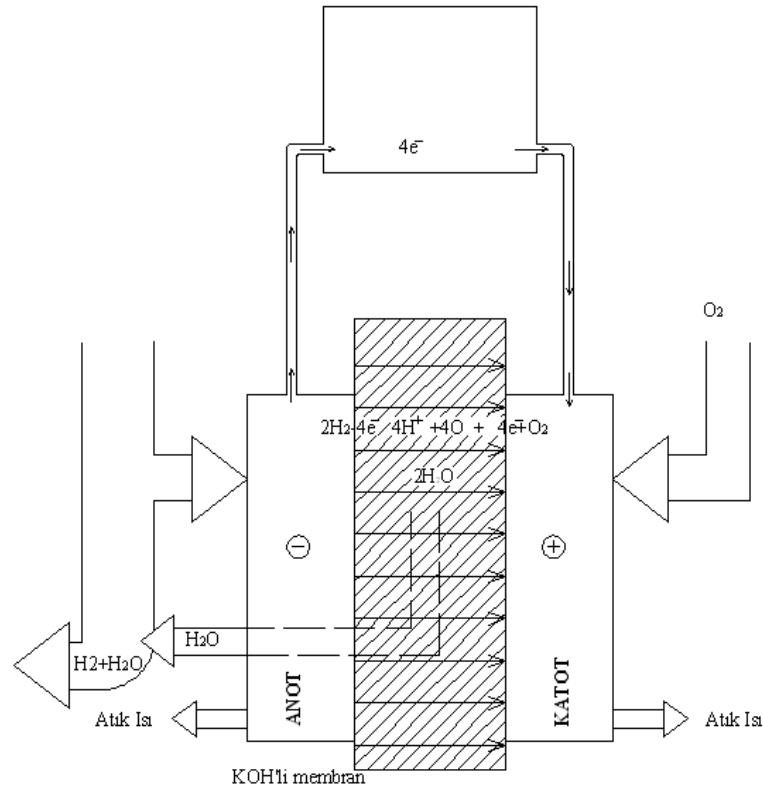
karbon ve plastiklerden üretilebilir. Birçok malzemeye iyi uyum sağlayabildiğinden alkali yakıt pilleri, uzun işletim ömrüne sahiptir (15.000 saat gözlenmiştir).



Şekil 3.3. Sabit elektrolitli alkali yakıt pili.

Alkali yakıt pilleri için bulunabilecek katalizör seçeneği (Ni, Ag, metal oksitler, sipineller ve soy metaller) asidik yakıt pillerinden (şimdilik Pt grubu metaller ve tungsten karburler ile sınırlıdır) daha fazladır.

Alkali elektrolitli oksijen indirgeme kinetiği, asit elektrolitlerden daha hızlıdır ve soy metal olmayan elektro katalizörlerin kullanılabilmesi, alkali yakıt pilini ekonomik kılmaktadır. En önemli dezavantajı elektrolidin CO₂ gibi asidik safsızlıkların ortamda bulunmasına izin vermemesidir. Çünkü alkali ortamda CO₂, KOH ile reaksiyona girerek karbonat (KCO) oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil 3.4. Çevrimli Elektrolitli Alkali Yakıt Pilleri

Bu ise elektrolit içindeki gazların geçtiği yol izlerinin ve gözeneklerin tıkanmasına yol açmaktadır. Yeni araştırmalar Ni ve Ag elektrotların kullanıldığında bu etkenin azaldığını göstermiştir. Yakıt işlemciden gelen hidrojen zengin yakıt, metal (Pd/Ag) bir membrandan geçirilerek temizlenen saf kullanılarak bu metal membrandan geçmektedir. Ancak, membrandan geçiş için belirgin bir basınç farkına ihtiyaç vardır ve metal membran çok pahalıdır. Sadece yakıt H akımının içindeki CO₂ değil, oksijenleyici O₂ kaynağı olarak kullanılan ortam havasının içinde bulunan az miktardaki CO₂ 'nin tamamen giderilmesi gerekmektedir. Bu nedenle günümüzde alkali yakıt pillerinin kullanımı, saf hidrojen ve oksijenin kullanıldığı özel uygulamalarla sınırlıdır.

3.4.2. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

Eğer uzay uygulamalarında kullanılan alkali yakıt pili (AYP) sayılmazsa günümüzde ticarileşmeye en yakın yakıt pili, fosforik asit yakıt (FAYP) pildir. Elektrolit olarak %100'lük fosforik asidin kullanıldığı bu yakıt pili, 150 – 200 °C' de çalışmaktadır. Şekil 3.5'de fosforik

asit yakıt pilinin çalışma ilkesi görülmektedir. Elektrolit olarak görev yapan fosforik asit, elektrotlar arasında gözenekli bir tabakada sabitlenmiştir.

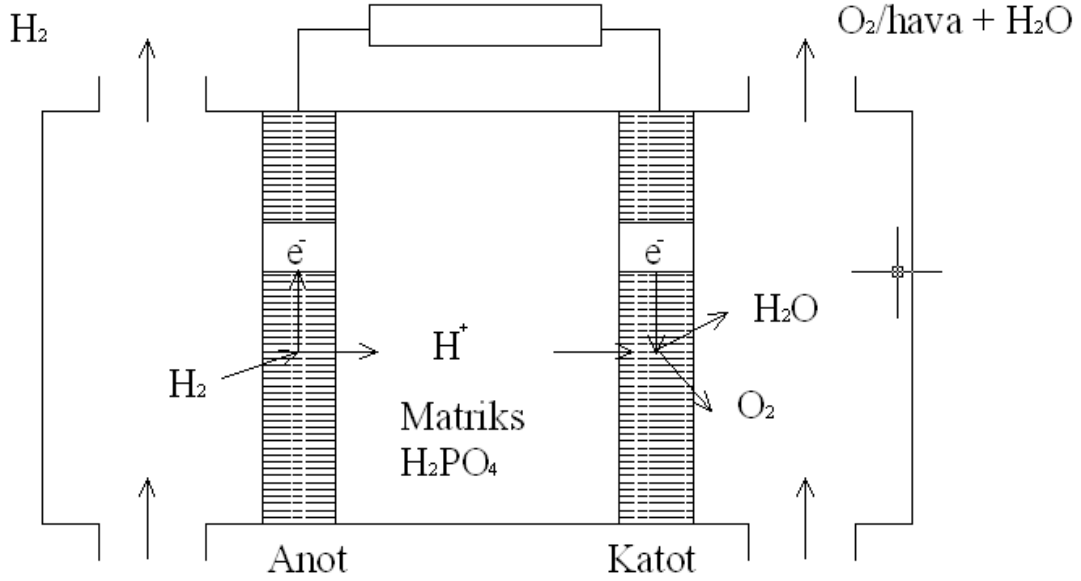
Hem anot hem de katot gaz difüzyon elektrotlarıdır. Gözenekli grafit, katalizör tabakası için destek olarak kullanılır. Katalizör tabakası PTFE bağlı, yüksek yüzey alanlı, küçük Pt parçacıkları ile aktive edilmiş, karbon siyahıdır. Optimum Pt miktarı/yüzey alanını oranını sahip olması için parçacıkların çapı genellikle nanometreden küçüktür.

Bu yakıt pilinde çalışma sıcaklığı ne olursa olsun üretim teknolojisi aynıdır ve folyo teknolojisi kullanılmaktadır. Folyo teknolojinin kullanılmasının iki avantajı vardır. Bunlar; düşük maliyetle geniş elektrot alanları sağlanabilmesi, büyük ölçekte üretim teknolojisine sahip olması; gözenek ve kalınlıkla ilgili ince ayarlamalar sayesinde akışının düzenlenmesinin mümkün olmasıdır. Anot, katot ve elektrolit içeren matris folyolar şeklinde üst üste koyulur ve çok incedirler. Hücreler, bipolar plakalar ile ayrılırlar.

Fosforik asit, yüksek sıcaklıklarda verimin yüksek olmasından dolayı hücre, yüksek sıcaklıklarda çalıştırılır. Anottaki Pt. CO zehirlenmesi, bu yakıt pilinin en büyük sorunlarından biridir.

Fosforik Asit Yakıt Pilinde (FAYP) doğal gaz, lpg gibi temiz yakıtlar kullanılır.

Fosforik Asit Yakıt Pilinde (FAYP) performansı sınırlayan faktörlerden biri ise oksijen indirgeme reaksiyonunun kinetiğinin yavaş olmasıdır. Alkali elektrolitlerde, asit elektrolitlere göre bu kinetik daha hızlıdır.



Şekil 3.5. Fosforik asit yakıt pilinin gösterimi.

Sonuç olarak fosforik alkali yakıt pilinde (FAYP) soy metal elektrokatalizör kullanmak gerekmektedir. Bu dezavantajının yanı sıra fosforik asit, bir elektrolit olarak birçok avantaj da sağlamaktadır.

Bunlar:

- Mükemmel ısıl, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığının olması
- 150 °C'nin üzerinde, diğer inorganik asitlerden göreceli olarak daha düşük uçuculuğa sahip olmasıdır.

Bu yakıt pilinin bir başka avantajı ise diğer düşük sıcaklık yakıt pillerinde olduğu gibi karbon, PTFE ve SİC kullanılarak kolay kurulabilmesidir. Ana bileşenler ayrıca doğal gazdan (metan) elektrik üretimi için çok uygun olan bu yakıt pilinin toplam enerji verimi yüksektir. Sistemin öncelikle metanı, sentez gazı olan % 80 H₂ ve % 20 CO₂'ye dönüştürecek ilave bir gaz dönüştürücü birimine sahip olması gerekir. Ancak alkali yakıt pillerinde olduğu gibi membrana ve membrandan geçiş, için belirgin bir basınç farkına ihtiyaç duyulmamaktadır. Havadaki CO₂'in tutulması da gerekmemektedir.

Bu yakıt dönüştürme işlemiyle birlikte fosforik asit yakıt pili (FAYP) sistemlerinin elektrik verimi (doğal gazın LHV değeri esas alındığında) % 37-42'den fazladır. Hücrede açığa çıkan ısı, atmosferik basınçla çalışan sistemlerdeki hava ve suyu ısıtmaya yetecek kadar

yüksektir. Fosforik asit yakıt pillerinde (FAYP) bir miktar buhar zaten çıkmaktadır ve bu kojenerasyon uygulamaları için anahtar noktadır.

Bir yakıt pilinin performansı; basıncın, sıcaklığın, girdi gaz bileşimi tüketiminin fonksiyonudur. Bunlara ilave olarak performansı, yakıt ve oksitleyici gazlardaki safsızlıklardan da olumsuz yönde etkilenir. Tipik fosforik asit yakıt pili (FAYP) genellikle $100-400 \text{ mA/cm}^2$ ($600-800 \text{ mV/ hücre}$)'de çalışır. 800 mV 'nin üzerindeki hücre potansiyelinin üzerinde karbon parçaların ve Pt korozyonundan kaynaklanan voltaj ve güç sınırlamaları ortaya çıkmaktadır. Bu sınırlamalar diğer yüksek sıcaklık yakıt pillerinin (EKYP ve KOYP) gelişmesini de hızlandırmıştır.

Pazara en yakın iki uygulama üzerinde durulmaktadır:

a) Dağıtılmış, güç santralleri; 5-20 MW AC gücünde ve yakıt olarak doğal gaz gibi yakıtlar kullanılmaktadır.

b) Yerinde kojenerasyon üniteleri; 5-1000 kW AC gücünde; doğal gazdan elektrik üretiminde; apartmanlar ve sitelerde kullanılmak üzere, artık enerjinin de su ve ısıtma amacıyla kullanılması planlanmaktadır.

Her ne kadar bu teknoloji pazara sunulacak kadar olgunlaşmış gibi görünüyorsa da problemler hala vardır. Karbon veya grafit, fosforik asit yakıt pilinin elektrot koşullarında ve gaz atmosferde termodinamik olarak kararlı değildir. Katot ömrü ve karbon kararlılığı, fosforik asit yakıt pili teknolojisinin en önemli problemleridir. İşletim süresi için yapılan denemelerde 24000 saate kadar ulaşılabilmiştir; ancak üreticiler 40000 saate kadar yakıt pillerinin (% 5-7'yi geçmeyen verim kaybıyla) çalışacağını söylemektedirler. Üretici, 40000 saatten sonra fosforik asit yakıt pili katodundaki karbon miktarının % 20 azaldığını belirtmektedir. Kararlı pilin ömrünü uzatacak ve akım yoğunluğunu arttıracak destek malzemelerine yönelik araştırmalar halen devam etmektedir.

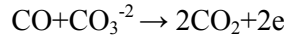
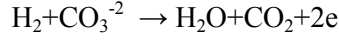
3.4.3. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP), $600-650 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta çalışır ve son dönemlerde geliştirilen ikinci jenerasyon yakıt pillerindedir. Bu ise ticarileştirilmeden önce, daha fazla geliştirilmeye ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.

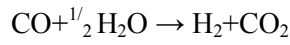
Şekil 3.6'da erimiş karbonat yakıt pilinin (EKYP) işleyişi şematik olarak gösterilmektedir. Negatif yükler, katottan gelen karbonat anyonları ile erimiş elektrolitten

anota taşınır. Şekilde de görüldüğü gibi erimiş karbonat yakıt pili, yakıt dönüştürücüden çıkan H_2 ve CO karışımını kullanabilmektedir. Elektrot reaksiyonları ise aşağıdaki gibidir:

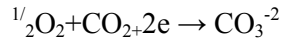
Anot reaksiyonları:



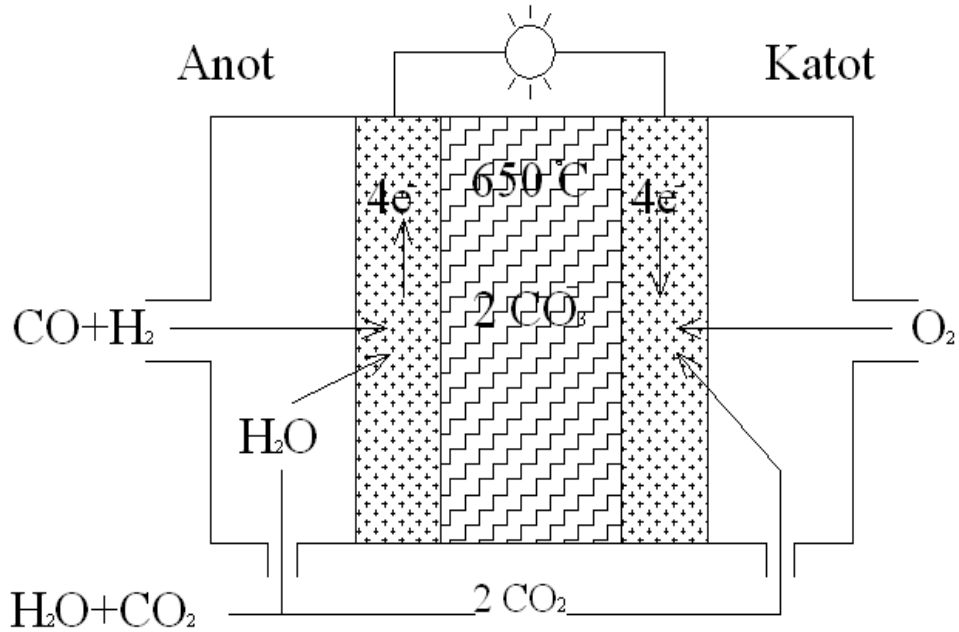
Su gazı değişim reaksiyonu:



Katot reaksiyonu:



Anot malzemesi olarak önceleri Pt, Pd, veya Ni kullanılırken günümüzde Ni- %10 Cr içeren, 3-6 mm gözenek çaplı, % 50-70 oranında gözenekli, kalınlığı 0.5-1.5 mm ve birim alanı 0.1-1 m^2/g olan anotlar kullanılmaktadır. Katot ise 7-15 μm gözenek çaplı, % 70-80 başlangıç gözenekliliğine sahip, kalınlığı 0.5-0.75 mm ($0.5 m^2/g$) olan Li-Ni oksittir.



Şekil 3.6. Erimiş karbonat yakıt pili şematik gösterimi.

Elektrolit olarak alkali karbonatların karışımı, örneğin (Na ve K) veya $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ karışımı kullanılmaktadır. Bu elektrolit seramik bir matrikse tutturulmuştur. Tipik bir matriks destek malzemesinin bileşimi Çizelge 3.3 de gösterilmektedir.

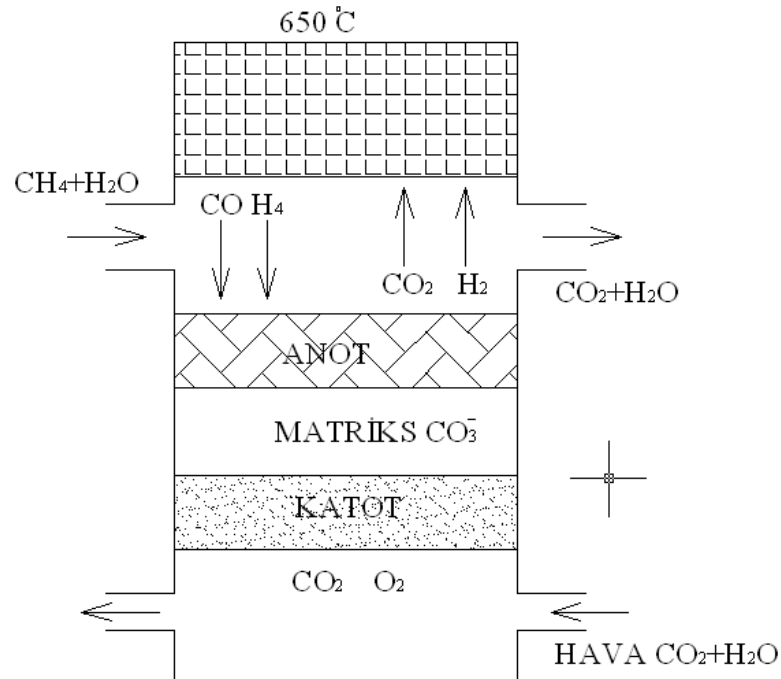
Çizelge 3.3. Tipik bir matriks destek malzemesinin bileşimi.

	Madde	Boyut (μm)	Miktar (%)
İnce Tanecik	$\gamma\text{-LiAlO}_2$	0,1	55
İri Tanecik	A- Al_2O_3	100	30
Elyaf	A- Al_2O_3	5	15

Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP), yakıt dönüşüm şekline göre iki gruba ayrılır:

- İç yakıt dönüşümlü yakıt pili
- Dış yakıt dönüşümlü yakıt pili

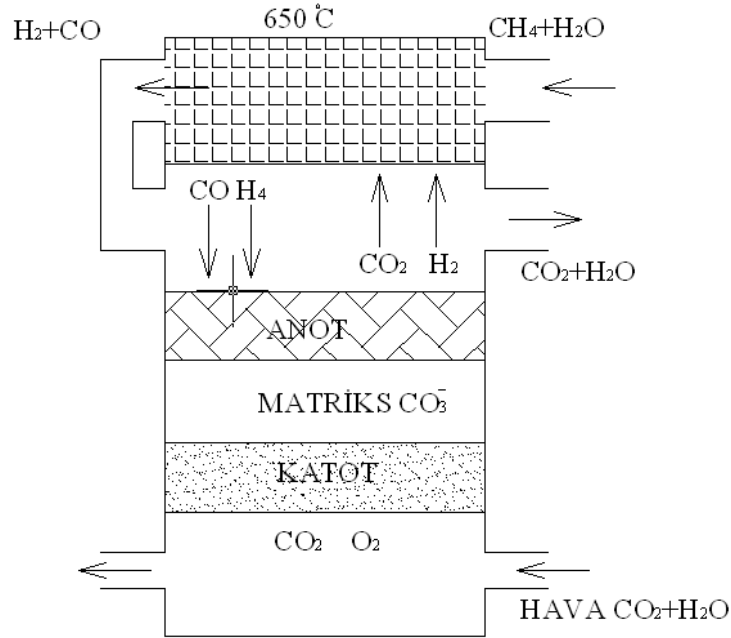
İç yakıt dönüşümlü erimiş karbonat yakıt pilleri de kendi içinde “doğrudan” ve “dolaylı” olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.



Şekil 3.7. Doğrudan iç yakıt dönüştürücülü erimiş karbonat yakıt pili.

Yüksek sıcaklık sistemlerinde düşük ve orta sıcaklıktaki sistemlerin sorunları giderilmiştir; çünkü yüksek sıcaklıklar, kimyasal ve fiziksel işlemleri hızlandırarak polarizasyon kayıplarının azalmasına (gerçek verimin artmasına), dolayısıyla da elektrokatalizör olarak daha ucuz malzemelerin kullanılmasına olanak tanımaktadır.

Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP), yüksek işletim sıcaklığı ve elektrolidin yapısı nedeniyle fosforik asit yakıt pillerinden ayrılır. Yüksek sıcaklık, erimiş karbonat yakıt pillere daha yüksek toplam sistem verimlerini ve var olan yakıtların kullanımında daha fazla esneklik sağlamaktadır. Ancak erimiş karbonat yakıt pillerinin (EKYP) bazı dezavantajları da azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 3.8. Dolaylı iç yakıt dönüştürücülü erimiş karbonat yakıt pili.

Erimiş karbonat yakıt pilinin bazı avantajları:

- Hücre reaksiyonlarında pahalı olan değerli metal katalizörler yerine, Ni katalizör yeterli olmaktadır.
- CO doğrudan kullanılabilen bir yakıt türüdür.
- Biyo-yakıtlardan elde edilmiş, gaz yakıtlarda olduğu gibi CO₂ içeren yakıtlarla da verimli bir şekilde işletilebilmektedir.

d) Hücrede açığa çıkan ısı, buhar türbinlerinde veya kojenerasyon uygulamalarında kullanılabilir kadar yüksektir.

e) Yakıt dönüştürme, gerekli katalizörün ilave edilmesiyle hücrenin içinde (iç yakıt dönüşümü) gerçekleştirilebilir ve böylece büyük verim kazancı sağlanabilir.

f) Hücre, yaygın olarak bulunabilen metal levhalardan baskı tekniği ile üretilebilir.

Karbonat iyonun oluşturulması için CO₂ kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır.

CO elektrokimyasal oksidasyon için doğrudan kullanılmamakta ancak su ile birleştiğinde ilave H₂ üretmektedir.

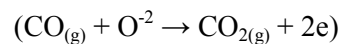
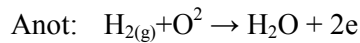
Dezavantajlardan bir başkası da işletimde hücrenin destek malzemesi olarak metalik malzemelerin kullanılmasının gerekliliğidir. Yüksek sıcaklıklar özellikle mekanik kararlılık gibi ömrü etkileyen malzeme sorunlarını artırmaktadır.

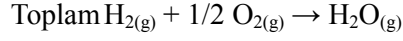
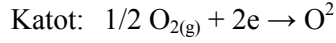
Erimiş karbon yakıt pili (EKYP), 21. yüzyılda parlak bir geleceğe sahip ve kömür yakmalı elektrik üretim santrallerinin yerini alacak gibi gözükmektedir. Ancak bunun için birkaç MW'lık küçük güç üniteleri üretilip alan testinde kendini kanıtlaması gerekmektedir. Yaklaşık olarak 5 yılda fosforik asit yakıt pilinin ardından, erimiş karbonat yakıt pillerinin de ticarileşmesi beklenmektedir. Bunun için teknik problemlerin çözülmüş olması gereklidir. Ancak bu alanda araştırma ve bilgi eksikliği bulunmaktadır.

Erimiş karbonat yakıt pilinde (EKYP) elektrolit / gaz ara yüzeyinde denge kapiler basınçlarla sağlanmaktadır. Elektrottaki gözenek çaplarının uygun koordinasyonu ile matrisin tamamen ergimiş karbonat ile dolması sağlanmaktadır. Erimiş karbonat yakıt pillerinde yüksek performansı sağlamak için, ergimiş karbonatın farklı hücre bileşenlerinde optimum dağıtılmasının sağlanması yani elektrolit yönetimi en kritik noktadır.

3.4.4. Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP)

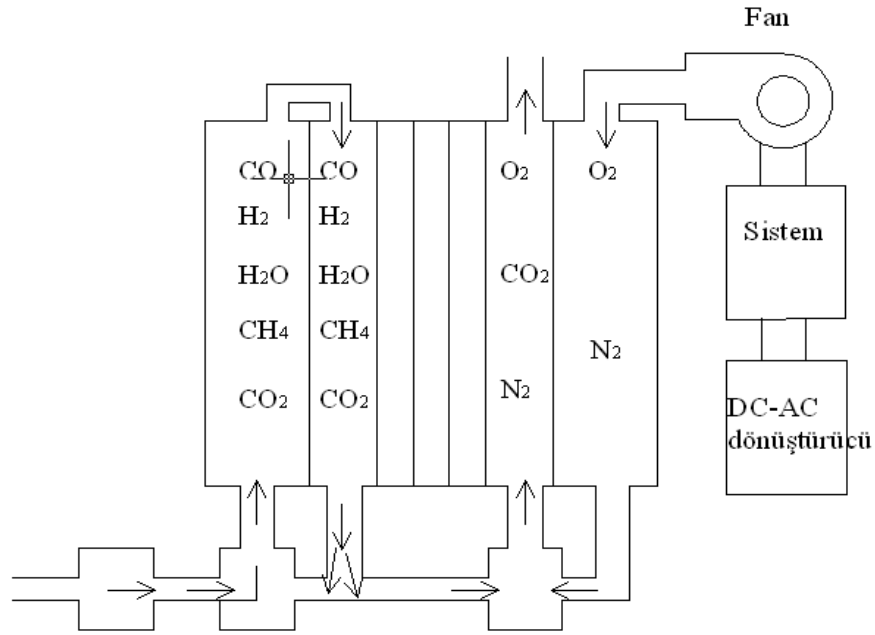
Katı oksit elektrolidin bazı özel yararları nedeniyle endüstriyel uygulamalar için bu tür yakıt pili çekici olmaktadır. Katı oksitli yakıt pilinde (KOYP) negatif iyonlar katot tarafından (O²⁻) anota elektrolitten geçerek iletilirler. Şekil 3.9'da katı oksitli yakıt pillerinin çalışma ilkesi gösterilmektedir. Hücre reaksiyonları aşağıda verilmektedir.





Bu yakıt pilinde de diğer yakıt pillerinde olduğu gibi gözenekli gaz difüzyon elektrotları kullanılmaktadır. Anot ve katot olarak önceleri gözenekli Pt kullanılmaktayken son dönemlerde anot olarak Ni – ZrO₂ (Y₂O₃ içeren) veya Co - ZrO₂ katot olarak ise Sr yüklenmiş, LaMnO₃ kullanılmaktadır.

Elektrolit olarak gözeneksiz metal oksitler, % 8-10 (mol) Y₂O₃ içeren ZrO₂ kullanılmaktadır. Saf zirkonya yalıtkan olduğu halde, Y₂O₃ ilavesiyle iletkenlik özelliği göstermektedir. ZrO₂ yerine CeO₂ kullanımı, işletim sıcaklığını düşürebilecektir.



Şekil 3.9. Katı oksitli yakıt pili şematik gösterimi.

Temel olarak geliştirme çalışmaları devam eden ve sadece hücre geometriği bakımından farklı dört türü bulunmaktadır.

Çok yüksek sıcaklıklara (1000 °C) çıkmak mümkün olduğundan, düşük sıcaklık uygulamalarındaki gibi pahalı katalizör kullanımına gerek kalmadan yakıt doğrudan yakıt pilinde kullanılabilir. Gaz geçişi düşük, elektrolidin elektronik iletkenliği yüksek olduğu için katı oksitli yakıt piller açık devrede teorik voltajın en az % 96'sını verebilmektedir. Erimiş

karbonat yakıt pillerinde (KOYP) olduğu gibi CO₂ geri çevrimine ihtiyaç yoktur. Yüksek sıcaklık ve yakıttan gelebilecek safsızlıklara karşı yüksek toleransı özellikle kömür gazlaştırma prosesleri ile birleştirildiğinde katı oksitli yakıt pillerini daha da çekici kılmaktadır. Yakıt pilinde açığa çıkan enerji, kömür gazlaştırma ya da hidrokarbon yakıt dönüşümü için rahatlıkla kullanılabilir.

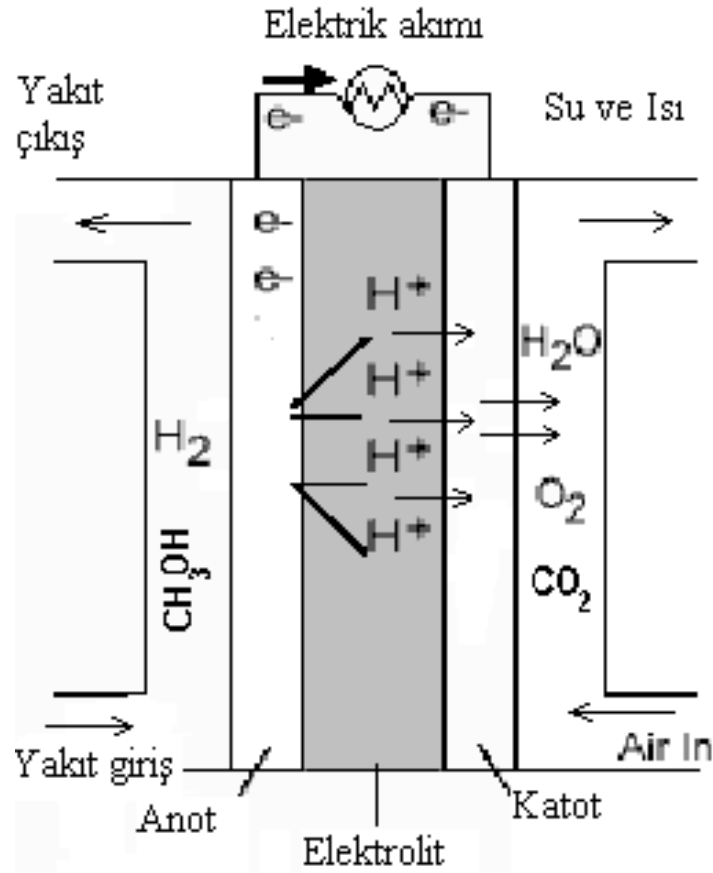
Katı elektrolit çok kararlı olduğundan, hücrenin çalışma koşullarında da diğer elektrolitler gibi sorunlar çıkmaz. Ayrıca elektrolidin bileşimi de yakıt bileşiminin bir fonksiyonu değildir. Sıvı faz olmadığından ara yüzey sorunları, gözeneklerden su taşınması, katalizörü ıslatmanın gerekliliği gibi problemler de olmayacaktır. Tüm bunların yanı sıra katı oksit hücreler aşırı yüke, az yüke ve hatta kısa devreye karşı bile çok iyi bir toleransa sahiptir.

Katı oksitli yakıt pilinin gelecek yıllarda başarıyla ticarileştirilmesi, düşük maliyetli, modülü değiştirmeden 5-10 yıl çalışan sistemlerin geliştirilmesine bağlıdır.

3.4.5 Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)

Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP), sırası ile anot hücre duvarı, anot akım dağıtıcı, membran elektrot grubu ayrıca katot akım dağıtıcı ve katot hücre duvarından oluşmaktadır. Membran elektrot grubu doğrudan metanol yakıt pilinin (DMYP) kalbidir. Membran elektrot grubu da sırasıyla sızdırmaz conta, anot katalizör tabakası, proton değişimli membran, katot katalizör tabakası ve sızdırmaz contadan oluşmaktadır. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP) oldukça basit yapıları sistemlerdir. Şekil 3.10 da bu basit sistem şematik olarak gösterilmektedir.

Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP), Proton değişimli membran yakıt pilinin (PEMYP) bir çeşidi olmakla beraber, bir ön reformlamaya ihtiyaç duyulmadan metanolün doğrudan kullanımına imkan tanıyan bir yapıya sahiptir. Doğrudan metanol yakıt pilinin (DMYP) çalışması esnasında anot tarafından beslenen sulu metanol çözeltisi, içerisindeki hidrojen protonları ile birlikte polimer elektrolit zardan katot tarafına geçer. Bu esnada anot tarafında hidrojenlerinden ayrılan metanol, karbondioksit dönüşerek anot tarafını terk eder. Hidrojen iyonları, sisteme dışarıdan bağlanan ve anot ile katot arasında bir köprü oluşturan tel ile katot tarafına geçer. Bu geçiş esnasında da elektrik üretimi gerçekleşmiş olur. Katot tarafına geçen hidrojen iyonları, tekrar protonları ve sisteme verilen oksijen ile su oluşturur.



Şekil 3.10. Doğrudan metanol yakıt pili şematik gösterimi.

DMYP sistemlerinde harici bir nemlendirme sistemine ihtiyaç duyulmamasına rağmen sistem performansının korunabilmesi için katot bölgesinde, gereğinden fazla suyun kontrol edilmesi gerekmektedir. Katot bölgesinde, anot bölgesinden geçen metanolün reaksiyonu sonucu ekstra su oluşmaktadır.

$\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ kimyasal reaksiyonu oluşmaktadır.

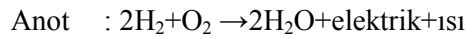
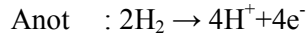
3.4.6 Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

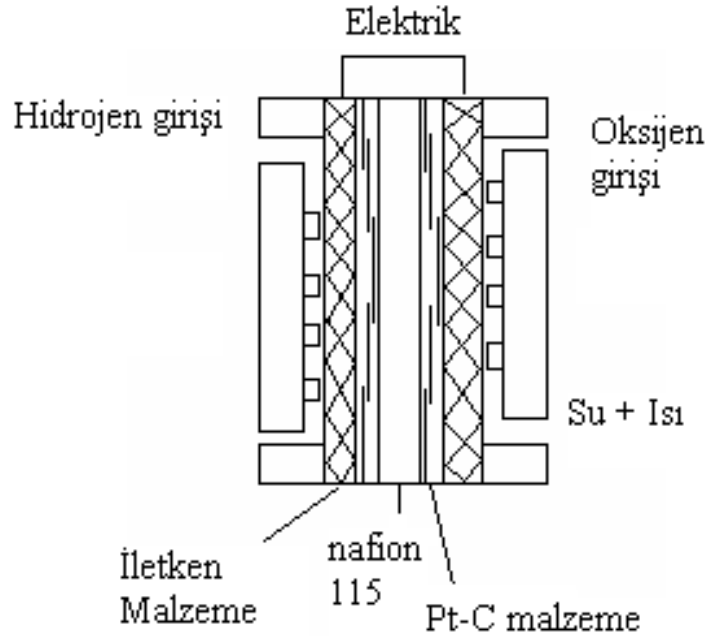
Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP), yakıt hücresi yakıt olarak hidrojeni, oksitleyici olarak da oksijeni kullanarak bunların kimyasal enerjilerini elektrik enerjisine dönüştüren bir düzenektir.

İlk en önemli uygulama, General Elektrik tarafından 1 kW yakıt pilinin uzay araçlarında kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ardından Amerika Birleşik Devletleri'nde ulaşım uygulamaları için geliştirilmiş ve birçok taşıma uygulama alanlarında kullanılmış bir yakıt türüdür.

Polimer elektrolit membranlı yakıt pilinde (PEMYP), elektrolit olarak proton ileten polimerik zar kullanılır ve 80-100 °C sıcaklık aralığında çalışır. Bu tip yakıt hücrelerinin üretimleri basit olup, korozyon problemleri yoktur. Aynı zamanda yüksek güç yoğunlukları elde etmek de mümkündür. Zarın her iki tarafında, reaksiyonu hızlandırmak için katalizör kullanılır[3, 4]. Hidrojen atomlarının elektronları anotta çekilerek iyonize edilir ve pozitif yüklü protonlar, gözenekli zarın bir ucundan yayılarak katoda yönelirler. Elektronlar harici bir elektrik devresi vasıtasıyla, anottan katoda geçerler. Böylece elektrik yükü oluşturulur. Proton iletim zarı elektrolidi, yakıt hücresinin çalışması için, hidrojen protonlarının geçmesine izin verirken elektronların ve ağır gazların geçişini engellemek durumundadır. Şekil 3.11'de PEM yakıt pili çalışma prensibi gösterilmektedir.

Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP) hücresinde anot-zar ara yüzeyi ile katot-zar ara yüzeylerinde meydana gelen tepkimeler aşağıda verilmiştir.





Şekil 3.11. Polimer elektrot membranlı yakıt pili şematik gösterimi.

Üzerinde gaz akış kanalları bulunan pleksiglas plaka, elektrik akımını almaya yarayan 304 paslanmaz çelik iletken malzeme, elektronları üzerinde tutan platin-karbon içerikli katalizör, gaz difüzyon tabakası ve kütle geçişine izin verip, elektronların geçişini durduran membrandan oluşmaktadır [5, 6].

3.4.6.1 Katalizör

Platin ve karbon her ikisi de elektronları iyi iletir ve dolayısıyla elektronlar, elektrot boyunca serbestçe hareket edebilir. Yaklaşık 2 nanometre çapındaki küçük platin parçalar, geniş alanlarda gaz moleküllerinden faydalanılmasını sağlar. Bu sebeple katalizörler, hafif ağırlıklı, dayanıklı, gaz geçirmez ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip malzemelerden yapılırlar [7-9]. PEM yakıt pillerinde kullanılan hidrojenin saflığının oldukça büyük olması gerekir. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde, belli bir yüzde oranında safsızlığa müsaade edilmektedir. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde karbon monoksit miktarı oldukça küçük olmalıdır. Çünkü CO miktarındaki küçük bir artış bile katalizörün etkisini azaltır. Pem yakıt pillerinin CO'ya karşı duyarlılığının sebebi, CO'nun platin üzerinde bloke olmasından ve reaksiyon hızını, bununla birlikte yakıt pili gerilimini azaltmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle verim düşüşüne sebep olmaktadır. Deneysel çalışmalarımızda katalizör olarak bakır malzeme kullanılmıştır.

3.4.6.2. Gaz Difüzyon Tabakası

Gaz difüzyon tabakası, hem gözenekli yapısıyla reaktant ve ürünlerin homojen akışını hem de karbon veya paslanmaz çelik plaka ile katalizör tabakası arasındaki elektrik iletkenliğini sağlar. Bir diğer önemli fonksiyonu da membran-elektrot bileşkesi içerisinde oluşan suyun gaz kanallarına iletilerek uzaklaştırılmasıdır [12,13].

3.4.6.3 Membran

1970’li yıllarda DuPont firması, perflorosülförük asit membranı geliştirdi ve Nafion olarak isimlendirdi. Kısa sürede Nafion, PEM tipi yakıt hücreleri için standart haline geldi ve günümüze kadar kullanımı devam etti. Nafion membranlar, birçok üstün özellik göstermektedir. Mekanik dayanımları, kimyasal kararlılıkları ve yüksek iletkenlik özellikleri nedeniyle yüksek enerji yoğunluğuna sahip hücrelerin yapılmasına olanak sağlarlar. Ancak Nafion’un yüksek maliyetinden ve yüksek sıcaklıklarda kullanılamamasından dolayı birçok alternatif membran çalışmaları da yürütülmektedir [14,15]. Membranın görevleri arasında, iyonik etkileşimi sağlamak ve hidrojenle oksijeni birbirinden ayırmak vardır.

3.4.6.4. Günümüzde Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP) Üzerine Yapılan Çalışmalar

Vestel firmasının yaptığı çalışmada, Türkiye'nin deterjan ham maddesi olarak bir tonunu 300 dolardan ihraç ettiği borakstan hareketle sodyum bor hidrür bazlı, tonu 50 bin dolarlık 'hidrojen sünger'i' malzemesi elde edilmiştir. Bu malzeme ile telsizden dizüstü bilgisayara, radyodan buzdolabına çeşitli kapasitelerde sayısız gereci çalıştıracak PEM (Proton Exchange Membrane) yakıt pillerini, evlerin her türlü enerji gereksinimini karşılayacak katı oksit yakıt pillerini, yüzde yüz çevre dostu kuru pilleri ve yüksek verimlilikteki özgün elektroliz metoduyla sudan hidrojen elde etme sistemini geliştirmiştir. Sertifikasyon ve deneme süreçlerinin ardından üretime hazır hale gelecektir.

Isıtma-soğutma sektöründe faaliyet gösteren Demirdöküm firmasının yaptığı çalışmalarda, hidrojeni kullanarak, ısı ve elektrik enerjisi sağlayacak yakıt pilleri projesi çerçevesinde çift kutuplu plaka (bipolar plaka) üretimine başlandığı belirtilmektedir.

Önümüzdeki dönemde yakıt pilleri ile çalışacak mikro-kojenerasyon sistemleri ile bireysel elektrik üretiminin verimli şekilde sağlanacağını öngören Demirdöküm, yakıt pilleri ile çalışan mikro-kojenerasyon sistemlerinin, “dileyen herkesin kendi evinde kendi elektriğini üretmesini ve gerektiğinde sisteme geri satma imkânı da sağlayacağını” ifade etti. Yazılı açıklama yapan şirket, bu tür sistemlerin çıkış noktası olan yakıt pillerinin en önemli

bileşenlerinden biri olan çift kutuplu-bipolar plakaları TÜBİTAK-MAM işbirliği ile geliştirdiğini duyurdu. Ardından Türkiye'ye ait teknoloji ve patent ile de üretime başladığını bildirdi.

3.4.6.5. PEM Yakıt Hücresi Otomotiv Uygulamaları

Son birkaç yılda çok sayıda yakıt hücresi ile tahrik edilen otomobil, tren, uçak, denizaltı, motorsiklet, ticari araç ve otobüs prototipi geliştirilmiştir. Yakıt hücresi uygulamalarının, uzay çalışmaları kapsamında – otomotiv gündemine girmesinde, uyulması zorunlu regülasyonların etkisi büyüktür. Bu konuda 1992 yılında Birleşik Devletler Enerji dairesi (DOE); FORD, DC ve GM ile rekabet öncesi işbirliği kapsamında bir proje başlatarak öncü olmuştur. Projenin ilk yarısında, her üç firma birer prototip araca sahip olmuş, ikinci yarıda ise prototip üzerinde kendi geliştirme çalışmalarını yapma imkanı bulmuşlardır. Yüksek maliyet ve özellikle yakıt depolanması ile ilgili ciddi sorunlara rağmen, temmuz 2000’de Hannover’de düzenlenen The First World Engineer’s Congress de, anılan firma üst düzey yöneticilerinin, yakıt hücresi ve hidrojeni, geleceğin (2030’lu yıllar) enerji olgusu olarak ilan etmeleri, bu konudaki çalışmaların ve beklentilerin ciddiyetini arttırmıştır.

Bu konudaki Daimler-Chrysler, sıkıştırılmış hidrojeni yakıt olarak kullanılan Fuel Cell otobüsünü 2002 yılında ticarileştirmiştir. Otobüs 300 km menzile sahip ve saatte 80 km hız yapabilmektedir.

Ford Focus, yakıt hücreli aracındaki (motor XCELLSİS üretimi) sistem sadece yakıt hücresi modülünü değil, modül için gerekli yakıt ve oksijeni sağlayacak üniteleri ve kontrol modüllerini de içeriyor. Yakıt hücresi modülü Mark 900 PEM serisi ve Ballard Power Systems üretimi, Ford Focus FCV, THINK grubu ile yapılan çalışmalar sonucunda geliştirildi. Bu üretimde yakıt olarak hidrojen kullanılmaktadır. Sistem, hidrojen kaçaklarını tespit edebilmek için özel dedektörlere sahiptir. En düşük seviyede bir kaçak oluşumunda sistem kendini durdurmaktadır. Sensörler; yolcu bölümü, tankların ve boruların yakınındaki iletim alanları ve yakıt hücresi çevresine monte edilmiştir [14,15].

3.5. Yakıt Pili Performans Parametreleri

Hidrojen beslemeli PEM tipi yakıt hücrelerinin performans değişkenleri, enerji ve açık devre gerilimi hesabına göre değerlendirilir. Mete Çubukçu, “PEM Tipi Yakıt Pili Bileşenleri ve Yakıt Pili Performans Parametreleri” başlıklı yaptığı yüksek lisans tez çalışmasında bu konuyu ayrıntılı olarak incelemiştir.

Yakıt pili çıkışında elde edilen ürünler; elektrik enerjisi, ısı enerjisi ve sudur. Bu enerjii sağlayan ise, yakıt pilini besleyen hidrojen ve oksijendir. Çıktaki elektrik enerjisini, temel güç ve enerji formüllerinden ($Güç = V.I$ ve $Enerji = V.I.t$) hesaplamak mümkündür. Ancak, kimyasal giriş ve çıkış enerjisi bu kadar kolay ifade edilemez. Girişteki hidrojen ve oksijen molekülleri ile çıktaki su molekülünün sahip olduğu enerji; Gibbs serbest enerjisi, Helmholtz fonksiyonu ve entalpi terimleri ile hesaplanmaktadır.

Gibbs serbest enerjisi

Elektrokimyasal bir enerji dönüştürücüsünden bahsedildiğinde, sistemin toplam enerjisinin temelde iki bileşenden oluştuğu söylenebilir. Bu bileşenlerden ilki, sistem çıkışında kullanılabilir durumda olan enerjidir. Sistemin sabit sıcaklık ve basınçta iş yapmak için hazır olan bu enerjisine Gibbs serbest (kullanılabilir) enerjisi denilmektedir. Diğer enerji bileşeni ise, entropi nedeniyle (yani sistemin düzensizliğinden ötürü) kayıp olan ve kullanılmayan enerjidir. Sabit sıcaklık ve basınç altında yakıt pilinin çalışması ile elde edilebilecek maksimum elektriksel iş, elektrokimyasal tepkimenin Gibbs serbest enerjisindeki değişimle (ΔG) belirlenir.

Bir yakıt pilinde kullanılabilir maksimum enerji, tepkimenin Gibbs serbest enerjisine bağlıdır. Bir yakıt hücresinin herhangi bir t sıcaklığı için tersinir potansiyeli, Gibbs serbest enerjisinden hesaplanır. Gibbs fonksiyonu entalpi ve entropi değerlerinden hesaplanabilir:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

ΔG ve ΔH arasındaki fark, entropi değişimi (ΔS) ile orantılıdır. Bu denklemde ΔG elektrik enerjisi olarak kullanılabilir maksimum enerji miktarını gösterir. Yakıt hücresi içerisinde hazır bulunan toplam ısı enerjisi ise ΔH olarak gösterilmiştir. Ürün olarak elde edilen su molekülü gaz (buhar) fazında ise $\Delta H = -241.83$ KJ/ mol ancak ürün olarak elde edilen su molekülü sıvı fazında ise $\Delta H = -285.84$ KJ/ mol olacaktır. Bu iki değer arasındaki fark, suyun buharlaşma molar entalpisidir. Bu iki değerden büyük olanı üst ısıl değer ve küçük olanı alt ısıl değer olarak adlandırılır. Laboratuarda hem ticari alınan hem de imal ettiğimiz PEM tipi yakıt pili deney seti uygulamalarında, molar kütle başına buharlaşma entalpi ve Gibbs serbest oluşum enerjisi sırasıyla $\Delta H = -285.84$ KJ/ mol ve $\Delta G = -237.2$ KJ/ mol olarak hesaplamalarda kullanılmıştır.

Açık devre gerilimi

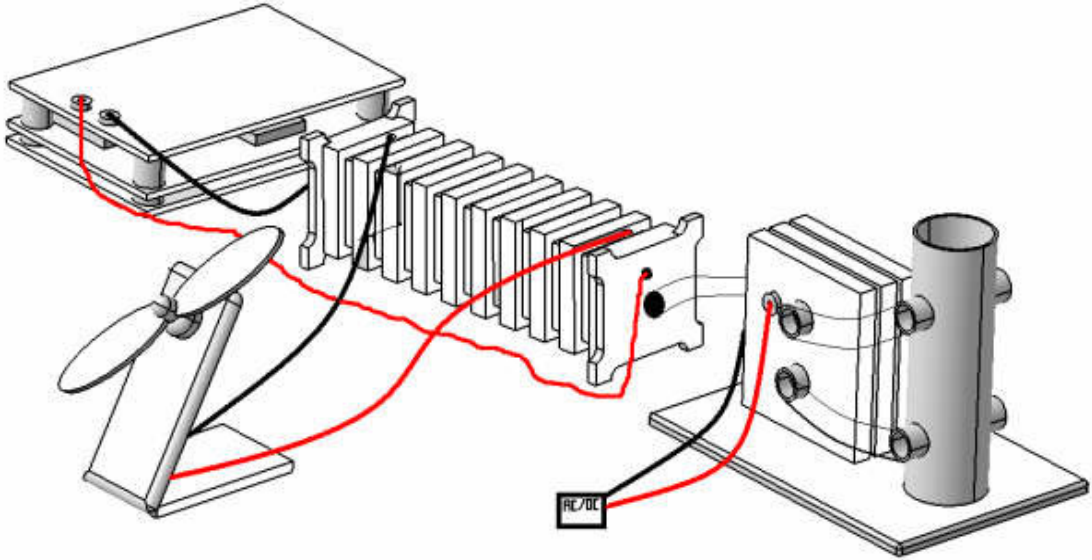
Yakıt hücresi içerisinde hiçbir kayıp olmaması durumunda, Gibbs serbest oluşum enerji değişimi (ΔG) tamamıyla elektrik enerjisine dönüştürülmüş olacaktır. Elde edilen bu değerden yararlanılarak, bir yakıt hücresi için açık devre gerilimi hesaplanır.

Hidrojen beslemeli bir yakıt hücresinde; kullanılan her bir hidrojen molekülüne karşın bir su molekülü üretilirken, dış devreden iki elektron geçişi gerçekleşir. Sonuçta tepkimeye katılan elektron sayısı, iki olmaktadır. Buna göre standart çalışma koşullarındaki bir PEM tipi yakıt pili için 25°C sıcaklıkta suyun sıvı fazda olması durumunda ideal hücre gerilimi, 1.229 V hesaplanır ancak suyun gaz fazında olması durumunda elde edilecek gerilim değeri 1.18 V düşecektir. İdeal açık devre geriliminin 1.229 V ile 1.18 V değerleri arasındaki değişimi, standart koşullarda su buharlaşmasının gizli ısısını göstermektedir [10].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. 10'lu Yığın PEM Yakıt Hücresi

Çalışmalarda, h-tec firmasından (Almanya'dan) alınan deney düzeneği kullanılmış olup (elektroliz aleti 15 W gücünde), elde edilen hidrojeni depolamada kullanılan belirli bir hacme (en az 80 cm³) sahip depolama tankı, 10 adet PEM yakıt hücresinden oluşan yığın (5 W gücünde), bir pervane veya projektör lamba, bir ölçü aleti ve bilgileri bilgisayara aktarmak için kullanılan USB kablusundan oluşmaktadır. Yakıt hücrelerinde Pt katalizör ve membran olarak, Nafion 115 kullanılmıştır. Deney düzeneğinin şekli aşağıda Şekil 4.1 de verilmektedir [16].



Şekil 4.1. 10'lu yığın PEM yakıt hücresi deney seti.

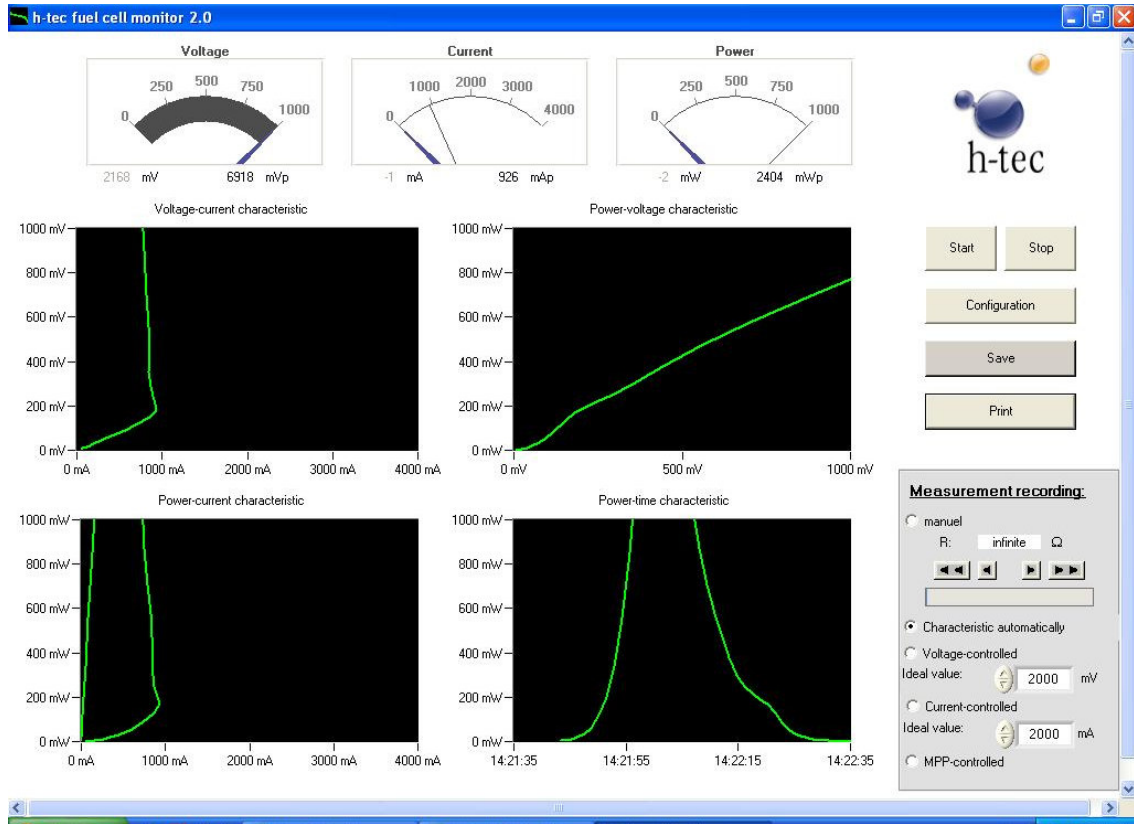
4.2. Deney Düzeneğinin Çalıştırılması

PC ortamına aktarmak için ürünle birlikte gelen yazılım programı bilgisayara yüklenir.

Elektrolizin gerçekleştirilmesi için saf su, elektroliz deposuna doldurulur. Elektroliz ünitesinin kablo bağlantıları yapılır. Elektrik bağlantısı yapılarak DC akım verilir ve elektroliz işlemi gerçekleştirilir. Elektrolizden elde edilen hidrojen, sabit hacimdeki depoya doldurulur; oksijen ise serbest ortama bırakılır. Yeterince hidrojen depolandıktan sonra elektroliz aletinin elektrik bağlantısı kesilir.

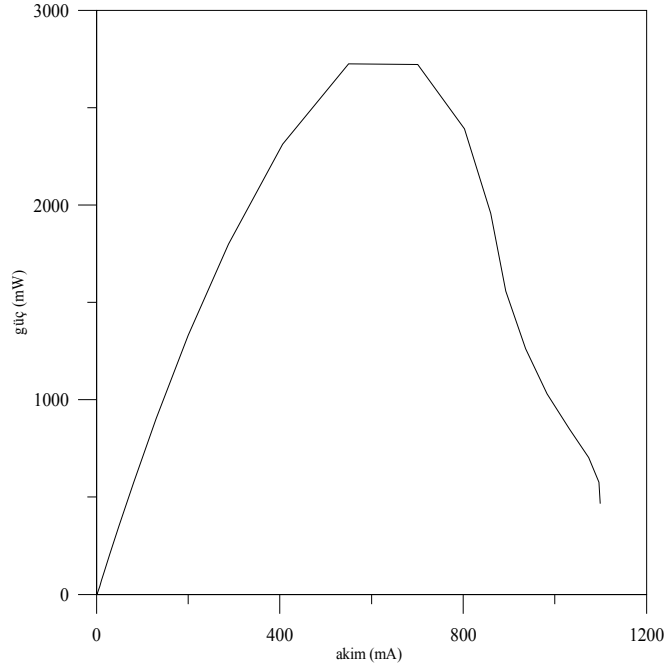
Hydrojen deposundan 10'lu yığın yakıt hücresine gaz akışı için bağlantı yapılır. Yakıt hücresinde oluşacak voltajı, akımı ve gücü ölçebilmek için ölçü aletinin yakıt hücresine ve ölçüm değerlerini aktarabilmek için bilgisayara USB bağlantısı yapılır. Bu işlemler tamamlandıktan sonra, hidrojen deposunda bulunan hidrojen, yakıt hücresine gönderilir; voltaj, akım, güç eğrileri oluşmaya başlar. Yakıt bittikten sonra program durdurulur ve deney tamamlanmış olur. Oluşan eğriler ve sayısal veriler, excel dosyası olarak bilgisayara kaydedilir.

Oda koşullarında ve dinamik olarak sürekli yapılan deneylerde, 80 cm³'lük depolama tankında biriken hidrojen kullanılarak, maksimum güç 2725 mW, gerilim 4954 mV ve akım 550 mA değerlerinde elde edilmiştir. Bilgisayar programından alınan verilerle elde edilen grafiksel görüntü Şekil 4.2'de verilmektedir. Yapılan deneyin sonuçları görüldüğü gibi voltaj-akım, güç-voltaj, güç-akım ve güç-zaman eğrileri şeklinde değerlendirilmektedir. Grafikten okunacağı üzere, yakıt piline yakıt nakli yapılmaya başlandığı andan itibaren güç ve akım doğru orantılı şekilde artmaya başlıyor, maksimum noktaya ulaştığında akım artmaya devam ettiği halde güç sabit kalıyor. Yakıt miktarı azaldıkça, güç ve akım doğru orantılı olarak azalıyor.

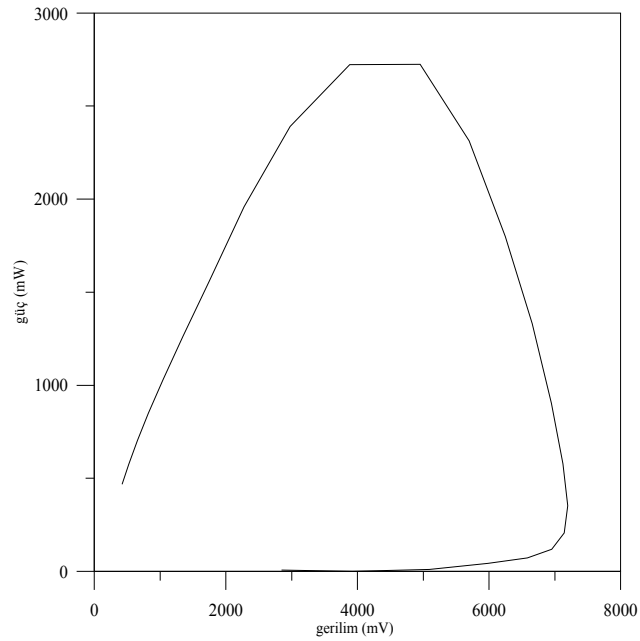


Şekil 4.2. Yapılan deneylerde elde edilen verilerin ekran görüntüleri.

Aşağıda şekil 4.3 (a) ve (b)'de yapılan deneyin güç-akım ile güç-gerilim grafiği ayrıntılı olarak görülmektedir. Yakıt nakli yapılmaya başlandığında gerilim yaklaşık 5000 mV civarlarından yükselmeye başlamakta, güç de doğru orantılı olarak artmakta; gerilim düşmeye başladığında, güç artmaya devam etmektedir. Bu durumun sebebi, akımın artıyor olmasıdır.



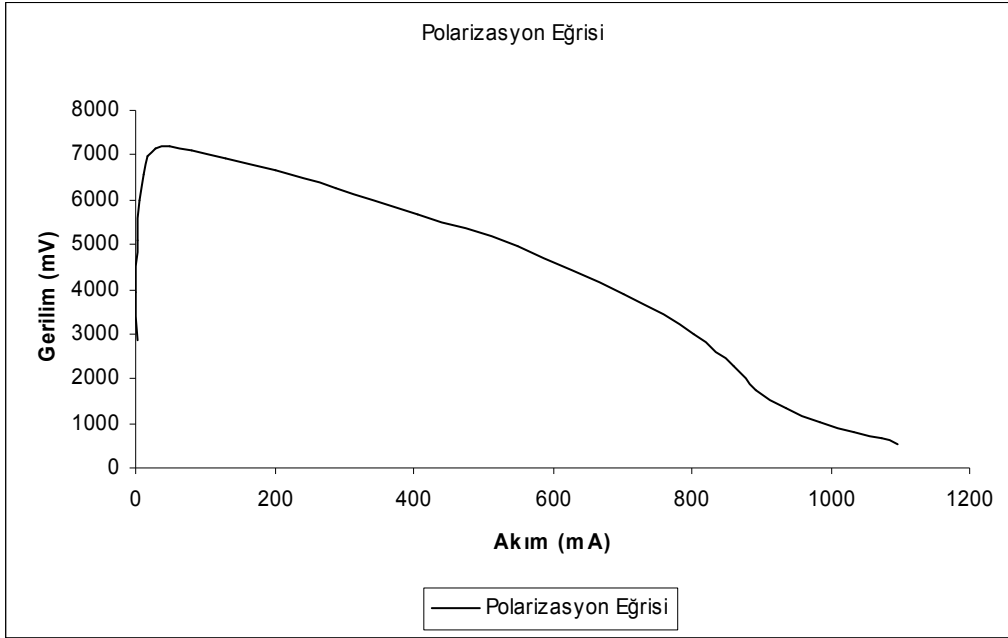
Şekil 4.3. (a) güç(mW) – akım (mA) grafiği.



Şekil 4.3. (b) güç (mW) – gerilim (mV) grafiği.

Güç, kritik noktaya geldiğinde bir miktar sabit kalıyor ve yakıt nakli azalmaya başladığında güç-gerilim, doğru orantılı olarak azalmaya başlıyor.

Polarizasyon eğrisi olarak bilinen I-V eğrisi, genellikle bir yakıt pilinin karakteristiğini ifade etmek için kullanılır. H-tec firmasından alınan ticari ürün olan yakıt pili için yapılan deneyler sonucunda oluşan polarizasyon eğrisi Şekil 4.4 de çizilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi akım artış gösterdikçe gerilim düşmekte bu da bize yakıt hücresinin çok kararlı olmadığını göstermektedir. Laboratuvar ortamında hazırlanmış olan bu yakıt pilinin kararlı olmamasının sebebinin, deney esnasındaki parametrelerin sağlıklı bir şekilde tutulmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



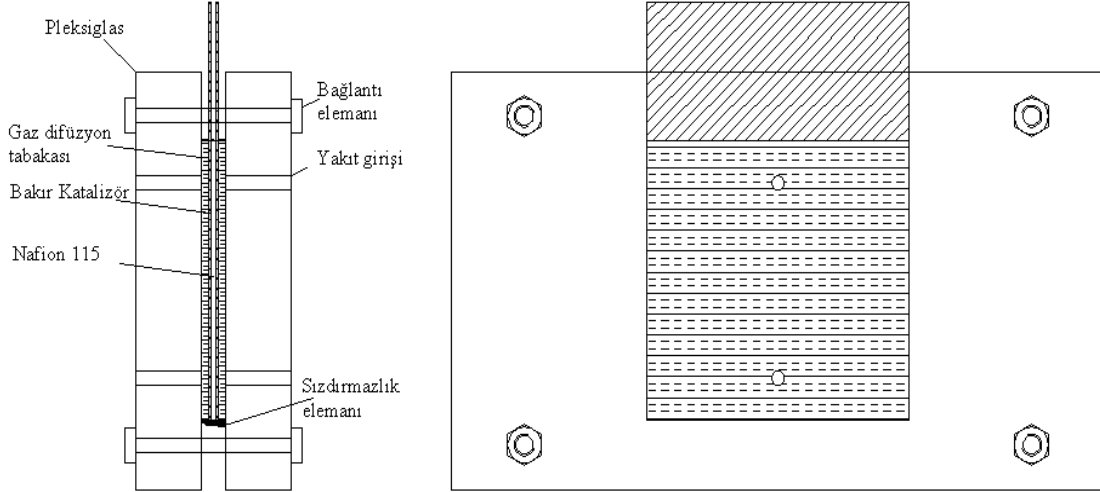
Şekil 4.4. h-tec firmasından alınan 10'lu yığın yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi.

4.3. İmal Edilen Yakıt Hücresinin Hazırlanması ve Çalıştırılması

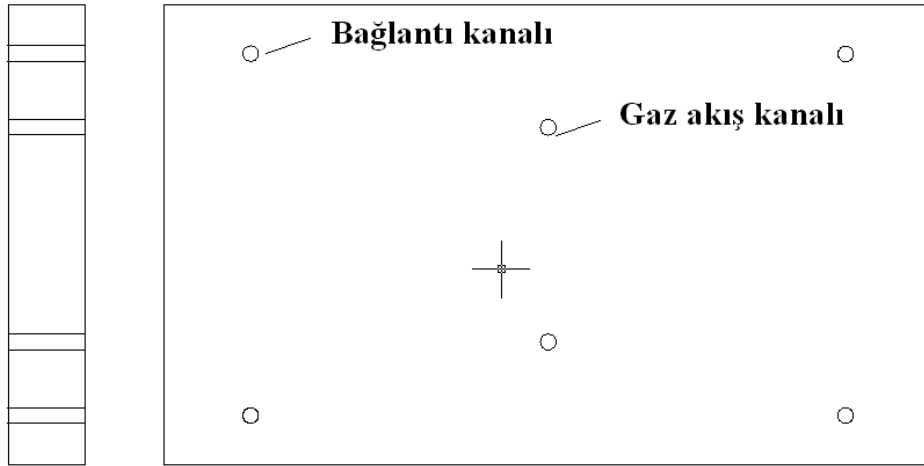
Tasarlamış olduğumuz iki farklı aktif alana sahip yakıt hücreleri için Şekil 4.5 deki gibi, yapılacak olan PEM yakıt hücresi boyutuna, aktif alanına, sabitleme ve gaz akış kanallarına göre eşit boyda iki adet pleksiglas kesilir.

Şekil 4.6 da görüldüğü gibi sabitleme ve gaz akış kanalları için delikleri delinir. Membran için kullanılacak olan Nafion 115 aktif alana göre boyutlandırılır, ardından saf su

içerisine atılır ve 90 dakika kadar saf su içinde bekletilir, bunun sebebi üzerindeki zerrelere uzaklaştırılması ve Nafion 115'in membran olarak veriminin artırılması sağlanır.



Şekil 4.5. İmal edilen yakıt hücresinin fiziksel tasarım modeli.

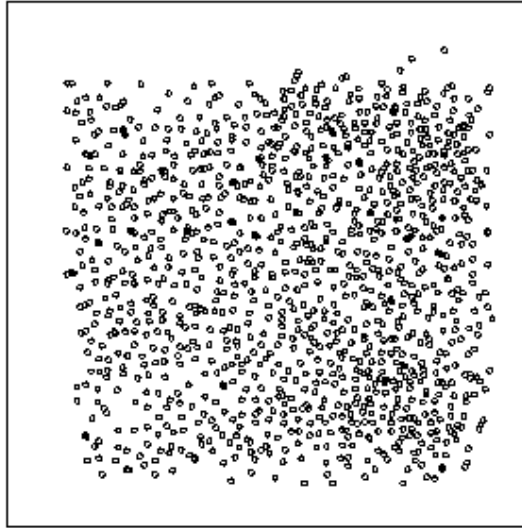


Şekil 4.6. Pleksiglas'ın Kullanıma Hazır Hali

Katalizör olarak kullanılacak olan bakır yakıt hücresinin aktif alanına göre oksijen ve hidrojen gazları için iki adet kesilir. Gaz akışını sağlayabilmesi ve gazın membran zarına ulaşabilmesi için üzerinde (yaklaşık 0,1 mm) küçük delikler şekil 4.7'deki gibi açılır.

Katalizör üzerinde tutunan elektronların kullanılabilmesi ve iletilebilmesi için iletken malzeme 304 paslanmaz çelik tel yine oksijen ve hidrojen gazı için 2 adet kesilir. Son olarak gazın geçişini ve aktif alana yayılması için gaz akış yolları açılır.

Yakıt hücresinin zarın ve iletken tellerin hazırlanması için bir mengene ağzına gaz akış yolu için plastik delikli malzeme yerleştirilir. Plastik malzeme üzerine iletken 304 paslanmaz çelik yerleştirilir. Paslanmaz çelik üzerine katalizör malzemesi olan delikli bakır plaka yerleştirilir.

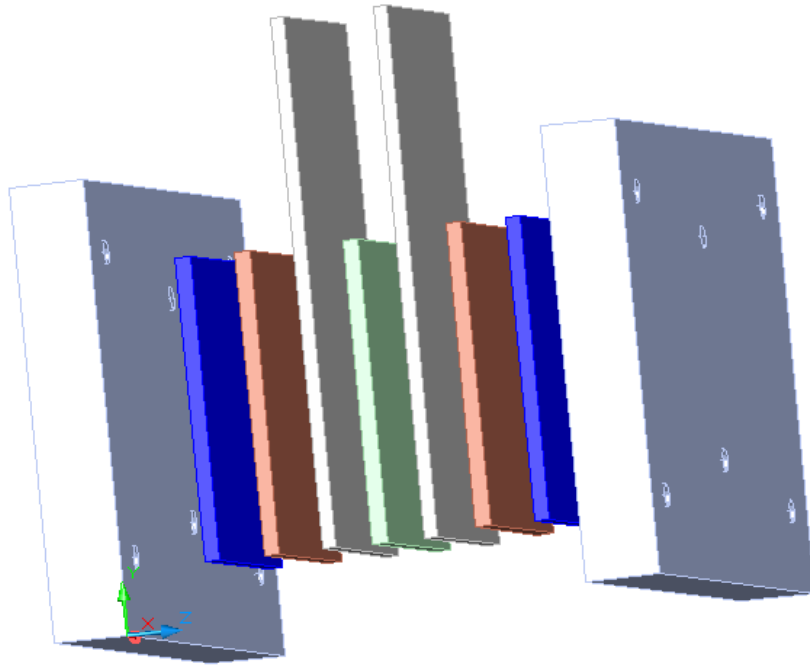


Şekil 4.7. Katalizör olarak hazırlanmış bakır plaka

En iç noktaya daha önce saf su içerisinde (90 dakika) bekletmiş olduğumuz membran zarı Nafion 115 koyulur. Diğer gaz için simetrik olarak sırasıyla delikli bakır plaka, paslanmaz çelik, delikli plastik malzeme yerleştirilir. Mengenenin ağzı, malzemelerin bir birine tam temas etmesi için belirli miktarda sıkılır. Ardından aktif alan dışında kalacak olan sınır bölgesine silikon sıkılır. Bunun sebebi, yakıt hücresindeki gaz kaçaklarının önlenmesidir. Silikon sıkıldıktan sonra silikonun kuruması için yaklaşık 3-4 saat kadar beklenir.

Mengenede hazırlanmış olan membran zarı ve gaz geçiş kanalları, mendeneden çıkartılır. Gaz kaçağı olmaması için son olarak silikon ve silikon çevreleri kontrol edilir. Daha önce boyutları hazırlanmış olan pleksiglasın gaz geçişi için açılmış olan deliklerine elektrolizörün uzaklığına göre hortum kesilir ve oksijen için iki, hidrojen için iki giriş ve çıkış hortumları monte edilir. Son olarak pleksiglasın arasına, hazırlanmış olan membran yerleştirilir

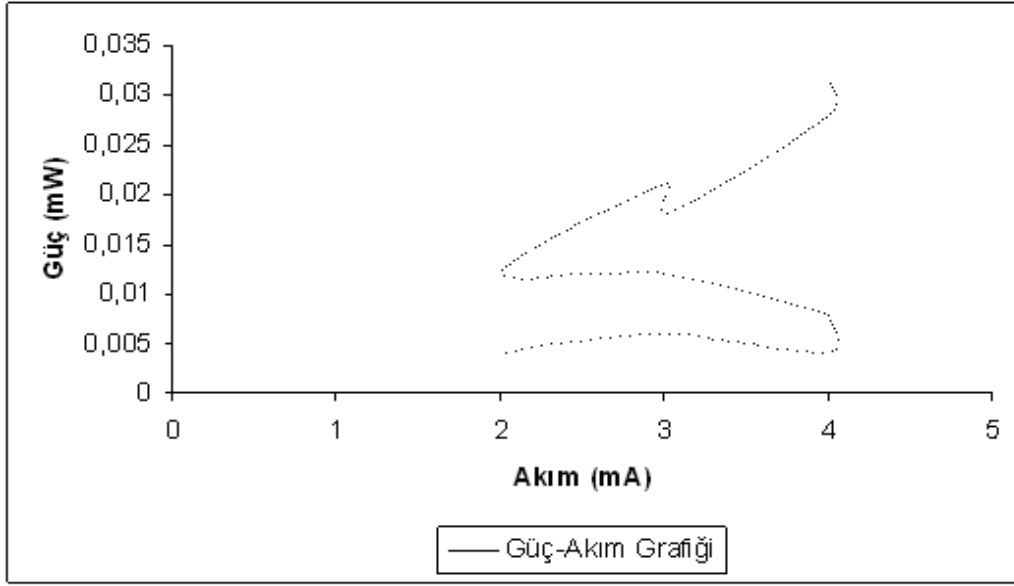
ve bağlantı cıvataları takılarak yeteri kadar sıkılır. Şekil 4.8 de görüldüğü gibi yakıt pili elemanları sırasıyla pleksiglas, gaz difüzyon tabakası, katalizör, iletken tel, Nafion 115, iletken tel, katalizör, gaz difüzyon tabakası, pleksiglas şeklinde monte edilir. Hazırladığımız yakıt hücresinin voltaj, akım değerlerini ölçmek için ticari olarak aldığımız deney cihazının bilgisayar portu kullanılır.



Şekil 4.8. Yakıt hücresi montajı

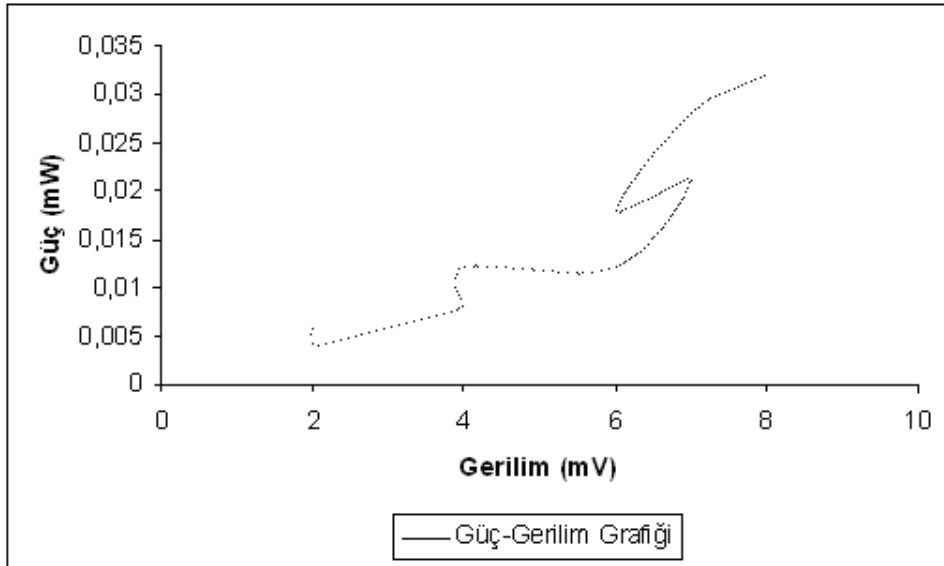
Yukarıda anlatılmış olan hazır deney düzeneğinin elektrolizörü kullanılarak hidrojen ve oksijen elde edilir. Deney düzeneğindeki 10'luk yığın yakıt hücresi yerine, hazırlanmış olduğumuz yakıt hücresi takılır. Bilgisayar ortamında çıktı alabilmek için gerekli kablo bağlantıları yapılır. Deney için, deney düzeneği için yapılan işlemler tekrarlanır ve oluşan sonuç bilgisayar ortamından alınır.

Aşağıda tarafımızdan hazırlanmış olan 2 cm²'lik aktif alana sahip yakıt hücresi için oda koşullarında yapılan deneylerde güç-akım grafiği şekil 4.9'da verilmiştir. Grafikten okunacağı üzere yakıt piline hidrojen verilmeye başladığı andan itibaren güç genel anlamda artmaya başlıyor ancak akım iniş ve çıkışlar göstermektedir. Bu durumun oluşmasının sebebi, gerilimin artmasıdır.



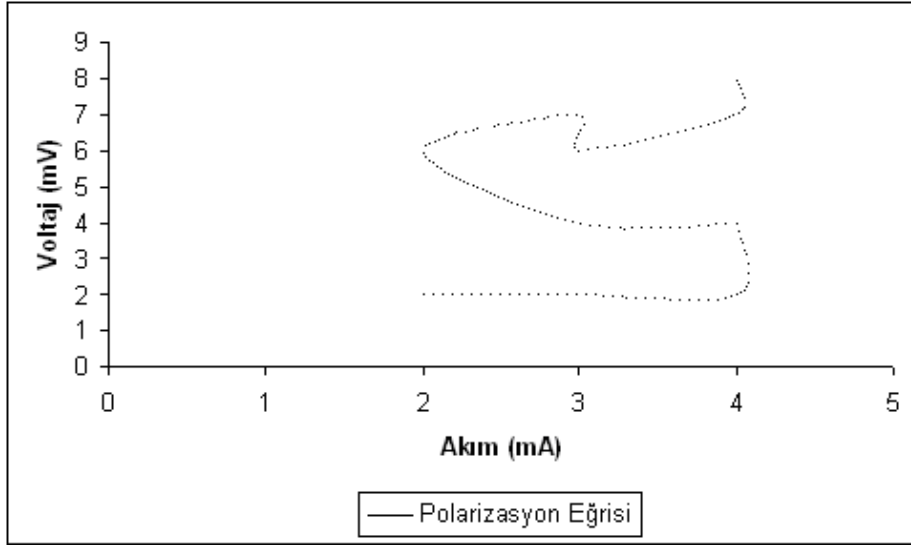
Şekil 4.9. Aktif alanı 2 cm² olan yakıt hücresinin güç-akım grafiği.

Yapılan deneyin güç-gerilim grafiği aşağıda şekil 4.10'da verilmiştir. Yakıt sisteme verilmeye başlandığında gerilim ve güç doğru orantılı şekilde artmaya başlamaktadır. Bu artışın lineer olmamasının sebebi sistemin tersinmezliklerinden kaynaklanmaktadır.



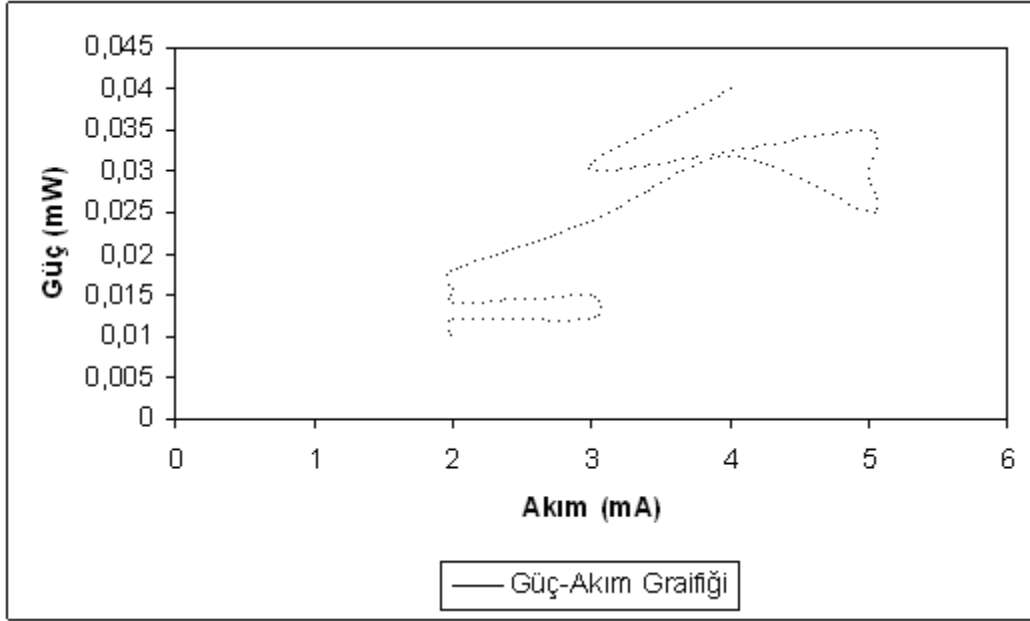
Şekil 4.10. Aktif alanı 2 cm² olan yakıt hücresinin güç-gerilim grafiği.

İmal edilen aktif alanı 2 cm^2 'lik yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi aşağıda Şekil 4.11'de verilmektedir. Oluşan polarizasyon eğrisinin, non-lineer olmasının sebebi, hazırlanmış olan yakıt hücresindeki hidrojenin safsızlığının ve laboratuvar şartlarının tam sağlanamaması kaynaklanmaktadır.

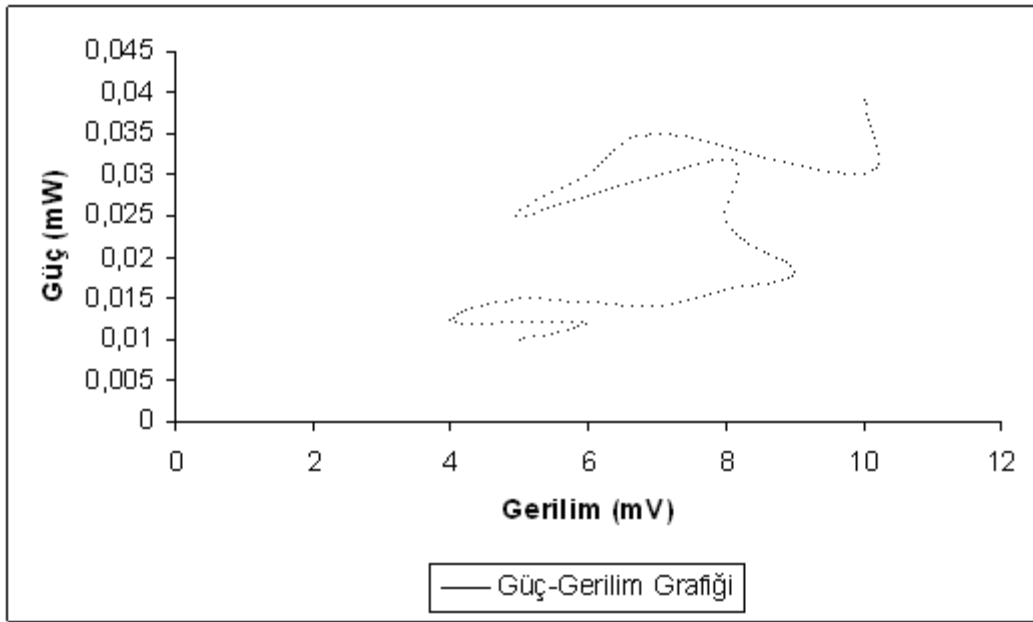


Şekil 4.11. Aktif alanı 2 cm^2 olan yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi.

Hazırlanan 4 cm^2 aktif alana sahip yakıt hücresi için oda koşullarında yapılmış olan deneylerin güç-akım grafiği şekil 4.12'de ve güç-gerilim grafiği de şekil 4.13'de verilmektedir. Şekil 4.12 incelendiğinde, yakıt piline yakıt yani hidrojen verilmeye başlandığı andan itibaren güç, genel anlamda artmaya başlıyor; akım ise 5 mA seviyesine geldiğinde 3 mA seviyesine tekrar düştüğü görülmektedir. Grafiklerden görüldüğü üzere, güç ve akımın birbirlerinden bağımsız hareket etmelerinin sebebi akımın düştüğü zaman gerilimin artmasına bağlıdır, bu durum şekil 4.13'de görülmektedir.

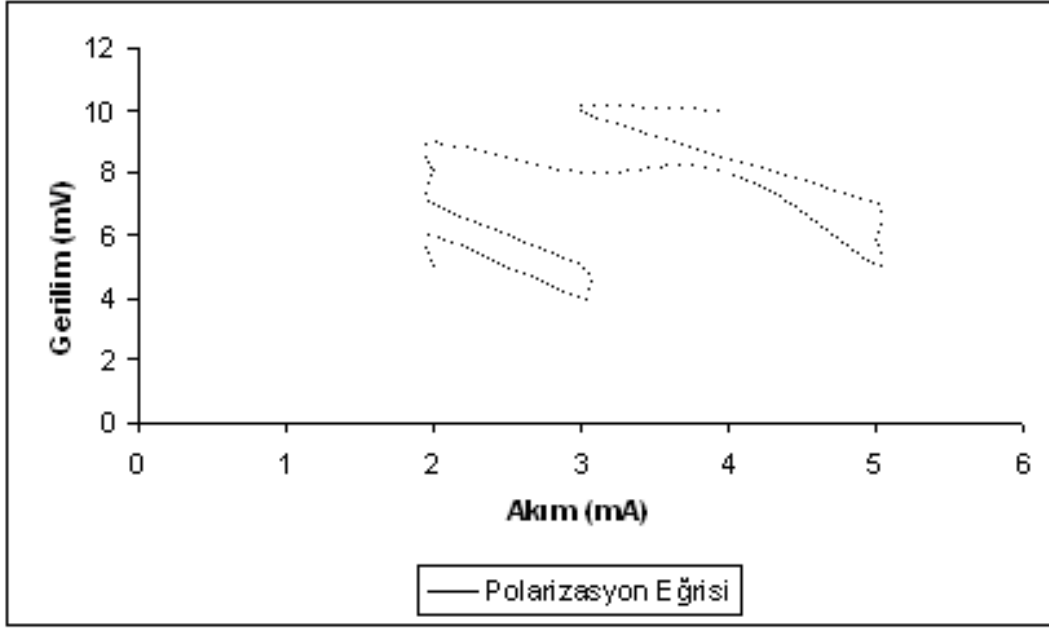


Şekil 4.12. Aktif alanı 4 cm² olan yakıt hücresinin güç-akım grafiği.



Şekil 4.13. Aktif alanı 4 cm² olan yakıt hücresinin güç-gerilim grafiği.

İmal edilen aktif alanı 4 cm²'lik yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi şekil 4.14'de gösterilmektedir. Akımın bazı noktalarda inişli olmasına rağmen gerilimin genel anlamda artması, gerilime bağlı olarak gücün artmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.14. Aktif alanı 4 cm² olan yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi.

5. SONUÇLAR

Proton değişim zarlı (PEM) yakıt pilleri, yapımı kolay, oldukça hafif ve verimli cihazlardır.

Yaptığımız deneysel çalışmada hidrojen, yakıt piline sürekli ve hızlı bir şekilde verildiğinde sistemin gerilim ve akım değerlerinin küçük olduğu görölmüştür.

Tek PEM yakıt hücresi çalıştığında elde edilen güç değerleri oldukça küçük iken; 10'luk yığın şeklinde kullanıldığında daha fazla gerilim ve güç değerleri elde edildi. Bu nedenle gerekli elektrik enerjisini üretmek için birden fazla yakıt pilini, seri veya paralel bağlayarak kullanmak gereklidir. Deneysel sonuçlarımızı incelediğimizde, 10'luk yığın deney setinde yapılan deneylerden, yaklaşık 5 V gerilimin elde edildiği, yani üç adet kalem pilin verdiği elektriğe eşdeğer enerji elde edildiği görölmüştür. 10'luk yığın deney düzeneğinin verimi % 73.4 olarak hesaplanmıştır.

İmal edilen bakır katalizörlü yakıt hücresinin veriminin, platin katalizörlü yakıt hücresinin verimine göre çok daha düşük değerlerde kaldığı deneylerden görölmektedir.

Bakır katalizörlü yakıt hücresinin aktif alanı büyütöldüğünde yani 2 kat arttırıldığında, verimi yaklaşık 1,25 kat büyümektedir.

Bakır katalizör, çok çabuk oksitlenmektedir. Bu durum, ilerleyen safhalarda verimi düşürmekte ya da bakır katalizörün değişimini gerekli kılmaktadır.

Piyasada katalizör olarak kullanılan platinin veriminin yüksek olmasına karşın, fiyatının çok yüksek değerlerde olması, platinin katalizör olarak kullanımını olumsuz yönde etkilemekte ve kullanımının uygulanabilirliğine olumsuz etki yapmaktadır.

Bizim katalizör olarak kullanmış olduğumuz bakır katalizörün verimi, platin katalizöre göre düşüktür. Bu duruma rağmen bakır katalizörün fiyatının düşük olması ve piyasadan kolay temin edilebilir olması pozitif bir durumdur. Çalışmamızda kullanmış olduğumuz platin ve bakır katalizörler, fiyat/verim oranında optimum değerlere sahip değildir.

İmal etmiş olduğumuz yakıt pillerinin, tam teşekküllü bir laboratuvar ortamında hazırlanamamış olması, gaz kaçaklarına, sistemin parçaları arasındaki gaz akışının kontrollü bir şekilde ayarlanamamasına, basınç ve sıcaklığın kontrol edilememesine sebep olmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Çetinkaya M. Karaosmanoğlu F., “Türkiye enerji Profili ve Hidrojen”, II. Ulusal Hidrojen kongresi, Ankara, sayfa 25-40, 2003.
- [2] Taşkın A., “Yakıt Pillerinde Kullanılmak Üzere PVA Bazlı Kompozit Membran Sentezi”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2008.
- [3] Ankaralı, A., “Hidrojen Enerjisi ve Hidrojen Pilleri”, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 2004.
- [4] Çuhadaroğlu, H., “Hidrojen Enerjisi ve Yakıt Hücreleri Teknolojisi”, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 2005.
- [5] Şahin, M., Hidrojen Enerjisi Teknolojileri, Anıl Yayınevi, s. 53-58, Ankara, 2006.
- [6] Uras I., “Hidrojen Enerjisi ve Yakıt Pilleri”, Dumlupınar Üniversitesi, Lisans Tezi, Kütahya, 2006.
- [7] Yıldırım, M., “Otomotiv Sektöründe Hidrojen Kullanımı ve Yakıt Pili Teknolojisi”, V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 2004.
- [8] Avcı, A.K., Önsani Z.L., Trimm, D.L., “On board fuel conversion for hydrogen fuel cells”, 2001.
- [9] Carrette, L., Friedrich, K.A., Stimming, U., Fuel cells, Volume 1. Issue, p.5-39, 2001.
- [10] Çubukçu M., “PEM Tipi Yakıt Pili Bileşenleri ve Yakıt Pili Performans Parametreleri”, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 2005.
- [11] Hamnet, A., Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, 1997.
- [12] Hoogers G., Fuel cell technology handbook, CRC Press, p. 345, New York, 2003.
- [13] Kaytakoğlu, S., Akyalçın, L., “PEM Yakıt Hücresi ve Anadolu Üniversitesi Kazanımları”, 3.Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi, İstanbul, 2006.
- [14] Larminie J., Dicks A., Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons Ltd., England, 2003.
- [15] Şen, Ü., Yılmaz, F., Ata, A., “Polimer Elektrolit Membranlar (PEM) için Alternatif Polimerler”, 3.Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi, İstanbul, 2006.
- [16] R. Kaplan, N. Döner, A. Ceylan, “PEM Tipi Yakıt hücrelerinde Kullanılan Elektrot ve Katalizörlerin Verime Analizi”, II.Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, sayfa 220-226 Eskişehir, 2008.
- [17] Aytaç A., Dündar F., Ata A., “PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin test yöntemleri”, 3.Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi, İstanbul, 2006.