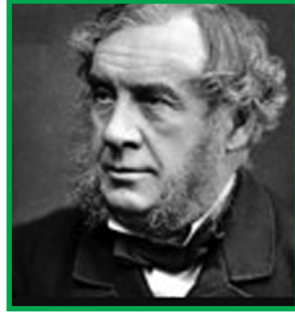


### YAKIT PİLLERİ (HÜCRELERİ)

Hidrojen için geleceğin yakıtı olarak bahsedilmeye başlanınca yakıt pilleride daha çok gündeme gelmeye başlamıştır. Yakıt pilleri hidrojen de depolanmış kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesine en uygun sistemlerdir. Yakıt pillerinde doğal gaz, biogaz, propan gibi hidrojen zengin hidrokarbon bileşikleride kullanılarak enerji elde edilebilir.

Yakıt pili teknolojisinin temeli bundan yaklaşık 160 yıl öncesine dayanır. 1838 yılında Schönbein (1799-1868) Basel Üniversitesi'nde yaptığı deneylerde hidrojenin oksijen yada klorla reaksiyona girdiğinde elektrik meydana getirdiğini tesbit etmiştir. Schönbein'in arkadaşı hakim Sir William Grove (1811-1896) ortaya çıkan bu prensibin elektrolizin tersi olduğunu ve elektrik enerjisinin bu şekilde elde edilebileceğini göstermiştir. Ancak bu çalışmalarının yakıt pilinin temelini oluşturduğunu kendiside bilmiyordu. Günümüzde geliştirilen bu teknolojinin temelini Grove ye dayandığı kabul edilmektedir.



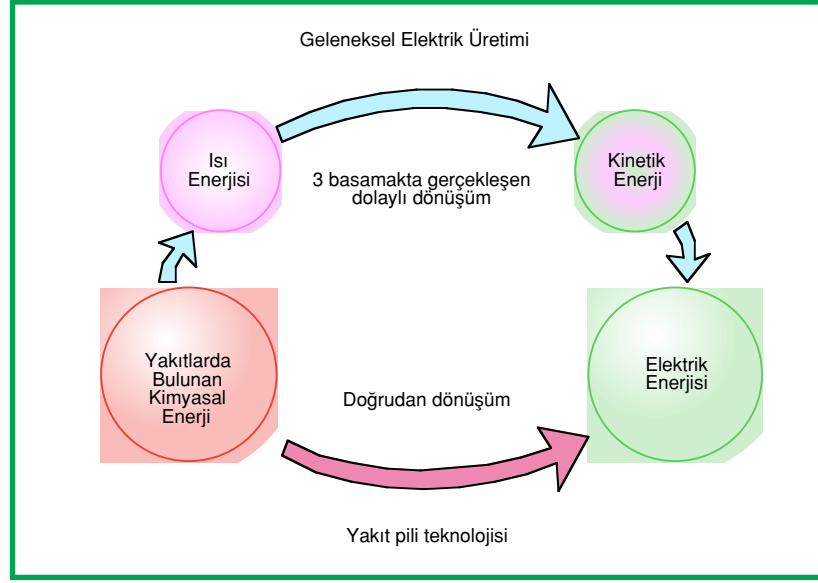
Resim 4.1  
Grove 1811-1896

Konu ile ilgili ilk ciddi araştırmalar altmışlı yıllarda uzay yolculukları gündeme geldiğinde başlamıştır. Çünkü yakıt sistemlerinde daha az hacimli yakıtla daha uzun yol alma arayışı içine girilmiştir.

Seksenli yıllarda araştırmalar hızla sürmüştü ve doksanlı yıllarda ise mesafe kaydedilen sonuçlar alınmaya başlanmıştır. Yakıt sisteminde meydana gelecek muhtemel değişim ticari düşünen büyük firmaları konu hakkında detaylı araştırma yapmaya ve rekabet ortamında daha yüksek verimli piller geliştirmeye sevk etmiştir. Bunun sonucu demotasyon tesisleri, prototipler, ulusal ve uluslararası araştırma merkezlerinin sayısı hızla artmıştır. Yeni birçok araştırma projesi gerçekleştirilmiştir.

Yakıt pillerini ön plana çıkaran en büyük avantajı ise kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilme imkanının olmasıdır. Mevcut elektrik üreten sistemlerde bu dönüşüm ancak üç basamakta gerçekleşmektedir. (Çizelge 4.1)

**Çizelge 4.1 :** Üç basamakta ve tek basamakta gerçekleşen enerji dönüşümünün şematik gösterimi



Benzinin yakıt olarak kullanıldığı geleneksel yanmalı motorları düşünelim. Yanma odasına gönderilen yakıt ilk kıvılcımla yakıldığında ısı enerjisi açığa çıkar bu enerji hacimde büyük bir artış meydana getirir ve pistonları çalıştırır. Böylece ısı enerjisi kinetik enerjiye dönüşmüş olur. Elde edilen bu hareket enerjisi de jeneratör sayesinde elektrik enerjisine dönüştürülür ve kullanılacak sistemlere gönderilir.

Bu prosedürde birçok basamaktan oluşan mekanizma sayesinde farklı alanlarda büyük kayıplar söz konusudur. Bu nedenle verim oldukça düşüktür. Yakıt pilinde ise hidrojen depolanmış kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebildiğinden verim oldukça yüksektir. Ayrıca yakıt pilinde diğer sistemler gibi farklı parçalar ve mekanik aksam olmadığından sürtünmeden kaynaklanan gürültü ve aşınmadan kaynaklanan kayıplarda ortadan kalkmaktadır.

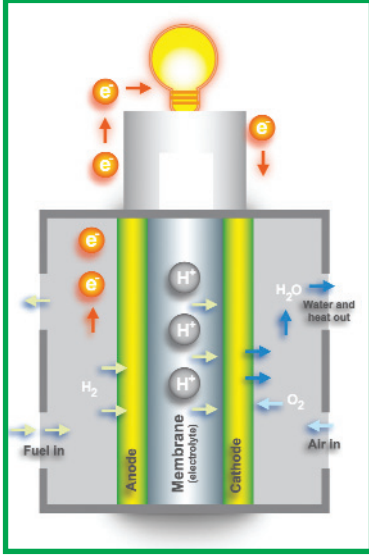
#### 4.1. Bir Yakıt Pili Nasıl Çalışır?

Bir yakıt pilinde yürüyen olaylar nelerdir? Sorusuna verilecek en güzel cevap elektrolizde yürüyen olayların tersi olmalıdır.

Elektrolizde su elektrik akımı yardımıyla oksijen ve hidrojene ayrılmaktadır. Burada ise oksijen ve hidrojen birleşerek suyu oluştururken yanında da elektrik enerjisi meydana gelmektedir.

Çoğunlukla bu reaksiyonun  $H_2$  nin oksijenle verdiği patlama reaksiyonu olduğu düşünülür. Ancak patlama reaksiyonunun da reaksiyona giren yalnızca  $H_2$  ve  $O_2$  dir ve reaksiyona girecek oksijen oldukça saf olup (1:2) oranında olmalıdır. Ayrıca ürün oluşması için reaksiyonu başlatacak bir kıvılcıma da ihtiyaç vardır. Reaksiyon, oksijen miktarı az gelirse yada ateşli bir kaynak yoksa tamamlanmaz.

Yakıt pilinde ise bu patlama reaksiyonu meydana gelmez. Kullanılan oksijen genelde havadan elde edilir ve havanın % 79 Azottur. Ayrıca yakıt pili içinde ateşli bir kaynak olmayıp oksijenin ve hidrojenin bölmeleri birbirinden ayrılmıştır. Hidrojen burada da oksijenle reaksiyona girmektedir. Ama bir patlama meydana gelmemektedir. O yüzden buradaki yönteme “Soğuk yanma” adı verilir.



Şekil 4.1. Yakıt pilinin şematik gösterimi

seramik oksitler ve karbonatlar kullanılabilir. Elektrotların elektrokimyasal dönüşüme kolaylık sağlayacak geniş bir yüzey alanı olmalıdır.

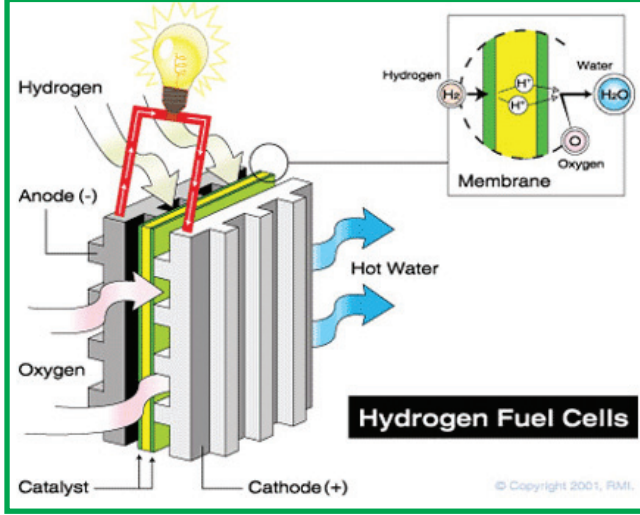
Katalizör olarak ise genellikle platin veya platin alaşımları kullanılmaktadır. Membranlar kuvvetli asidik karakter gösteren düşük değerli metal katyonlar içermelidir.

Yakıt grafit plakalar içinden verilir. Bu plakaların iki ayrı girişi vardır. Birisi hidrojenin gönderileceği bölmeye diğeri ise oksijen içeren havanın gönderileceği bölmeye açılır.(Şekil 4.1)

Membranın Anot kısmı nemlendirilmeli ve katot kısmında ise oluşan su uzaklaştırılmalıdır. Biriken ısı hemen dağıtılmalı ve tekrar kullanıma hazır hale gelmelidir.

Anot bölgesine ulaştırılan hidrojen katalizör yardımıyla elektronlarına ve protonlarına ayrıştırılır. Serbest kalan elektronlar elektrik akımı olarak elektrotlar üzerinden dış devreden iletilir. Protonlar ise elektrolit membran sayesinde katoda doğru difüzyonlanır. Elektronlar boyut olarak protonlardan küçük olmasına rağmen bu membrandan geçemezler. Bunu elektrolitin asitliği belirler. Negatif yüklenmiş elektrolit, iyonları protona iletirler. Elektronlar ise buna karşı itilirler ve dış devreden geçmeye zorlanırlar. Hücrenin diğer bölgesi olan katot da ise havadan iletilen oksijen iyonları ile dış devreden geçen iyonlar su oluşturup ısı açığa çıkarırlar. Böyle bir sistemde katot ve anot arasında belirli bir gerilim farkı oluşur. Eğer iki elektrot arasında dış devreye bir kullanıcı bağlanırsa bu potansiyel farkından doğan elektrik kullanabilir. Açığa çıkan ısı ise hücreyi ısıtmak için kullanılabilir.

PEM yakıt pilinde hidrojen doğrudan yakıt olarak kullanılabilir. Doğalgaz, kokgazı, biyogaz veya metanol yakıt olarak tercih edilirse bu kez ortamda bulunan kükürtü uzaklaştırmak için yeniden bir düzenlemeye ihtiyaç vardır.



Şekil 4.2. Yakıt pilinin Çalışma Sistemi

PEM türü yakıt pilleri oldukça düşük sayılabilecek sıcaklıkta çalışabilmektedir (maksimum 100°C). Bu nedenle PEM düşük sıcaklık yakıt pilleri kategorisinde incelenir. Yüksek sıcaklıklara ancak basınçta bir değişim yapılırsa çıkarılabilir. İyonların iletimi için su gereklidir. Suyun ortamda bulunması için sıcaklığın normal basınç değerinde 100°C üzerine çıkmaması gerekir. Bu sıcaklıkta da reaksiyonun hızlı sonuçlanması için mutlaka katalizör kullanılması gerekir. Katalizörler kimyasal reaksiyonlara doğrudan girmeyen ancak reaksiyonun olmasını kolaylaştıran maddelerdir.

Düşük sıcaklık yakıt pilleri yüksek sıcaklık yakıt pillerine göre daha kullanışlı olup, kısmen hızlı açılıp kapanabilirler. Çalışma sıcaklığına çok kolay ulaşılır ve gerekli ısı sistemden elde edilir. Yük değişimi çok kolay ve hızlıdır. Bu nedende en çok motorlu araçlarda kullanılması tercih edilmektedir.

PEM - Yakıt pillerinde kullanılan katalizörlerin ve yanıcı gazın saflığının oldukça büyük olması gerekir. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde belli bir yüzde oranında safsızlığa müsaade verilmektedir. Düşük sıcaklık yakıt pillerinde karbonmonoksit miktarı oldukça küçük olmalıdır. Çünkü CO miktarındaki küçük bir artış bile katalizörün etkisini azaltır. Buradaki tolerans sınırı 10 ile 100 ppm arasında belirlenmiştir. PEM yakıt pillerinin CO'ye karşı duyarlılığının sebebi CO'nin platin üzerinde bloke olmasından ve reaksiyon hızını bununla birlikte de hücre gerilimini azaltmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda verim düşüşüde beraberinde gelir. Bunu solunum sırasında kan hücrelerine oksijen yerine CO'nun bağlanmasıyla zehirlenme meydana getirmesine benzetebiliriz.

Kullanılacak yanıcı gazların hemen hemen hepsinde % 0,1 ile 0,2 arasında CO mevcuttur. Bu ise yakıt hücresi performansını etkilemektedir. % 40 ile 60 oranında Rutenyum katılarak elde edilen katalizörler CO in tolere edilebilir sınırını 100 ppm e kadar çıkartabilmektedir. Ayrıca çalışma sıcaklığının yükselmesi de CO nin tolerans sınırını artırabilmektedir. Bu konuda araştırmalar devam etmektedir. **1, 2**

Yakıt hücresinin son ürünü elde edilen doğru akım ve su veya su buharıdır. Hücre tipine göre değişmekle birlikte yaklaşık 0,7 V ile 1,2 V arasında bir gerilim üretilir. Hücrelerin seri bağlanmasıyla oluşturulan bataryalarda yakıt pili sayısına göre oldukça yüksek güçler elde edilebilir. Çoğu örnekte bataryadaki yakıt pili sayısı 200 e kadar çıkabilir.

mektedir.

*Bir yakıt - pili için, gerilimi belirleyen etkenler şunlardır:*

- Bataryada bulunan toplam hücre sayısı
- Membranın yüzey kısmının büyüklüğü
- Herbir hücrenin büyüklüğü
- Kullanılan yakıtın cinsidir.

Yakıt pilleri oldukça düşük gerilimde doğru akım üretirler. Üretilen bu akımın kullanım ihtiyacına göre yüksek gerilimde alternatif akıma dönüştürülmesi gerekebilir. Bu ise ancak akım düzenleyiciler kullanılarak sağlanabilmektedir.

Yakıt pilleri hareketli parçalar taşımadığından gürültüsüz ve oldukça sessiz çalışırlar. Ancak sistemi besleyen yakıt tankı pompaları ve kabarcıkların çıkışı gürültü meydana getirebilir. Bu yüzden yerleşim merkezleri içinde çalışmasının hiç bir sakıncası yoktur. Ayrıca hareketli bileşeninin de az olması kullanım ömrünün uzatmaktadır.

#### 4.2. Etkinliğin Yükseltilmesi

İşletilen her sistem için ön görülen teorik değer ile uygulama esnasında karşılaşılan pratik değer arasında bir fark vardır. Bu kural yakıt pilleri içinde geçerlidir. Mevcut çalışma sırasında ideal olmayan bileşenlerden ve iç dönüşüm reaksiyonundan kaynaklanan verim düşüklüğü söz konusudur.

İşletme sırasında meydana gelen kayıpları temel sebepleri şöyle sıralanabilir;

- Elektrotlardan ve iletim hatlarında meydana gelen elektriksel dirençten kaynaklı (Ohmik düşme) kayıplar.
- Elektrolit - Elektrot arasındaki sınır yüzeyinin sınırlandırılmasından kaynaklı kayıplar.
- Madde transferi sırasında meydana gelen sürtünmeden (Coulumb - sürtünmesi) meydana gelen kayıplar.
- Herbir işlem için tüketilen enerji miktarından kaynaklanan kayıplar.

Yakıt pilleri için önemli özelliklerden birisi de oldukça yüksek etkinliğinin olmasıdır. Yakıt pilinin tipine göre değişmekle birlikte maksimum elektriksel verim % 30 ile 50 arasındadır. Bu değer yüksek dönme hızına sahip taşıt aracı teknolojisi için oldukça avantajlıdır. Yakıt pilinden çekilen akım arttıkça verim artmaktadır.

Bütün ısı - kuvvet döngülü makinalarda belirli sınırlar vardır. Hiçbir sistem termodinamik açıdan teorik olarak mümkün olan Carnot verimine ulaşamaz.

Fiziksel ve termodinamiksel sebeplerden dolayı küçük ve orta ölçekli akım üreticileri yalnızca % 25 ile % 30 verimle çalışabilir. Dizel kullanarak enerji üreten basit sistemlerde bu değer maksimum % 40' a kadar çıkabilmektedir. Araç motorlarında ise ancak %18 verimle dönüşüm sağlanabilmektedir.

Yanmalı motorlar Carnot çevrimine göre çalışırlar.

$$\eta_{el} = \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

Carnot Verimi

$T_2$  : Makinenin çalışma sıcaklığı

$T_1$  : Çevre sıcaklığı

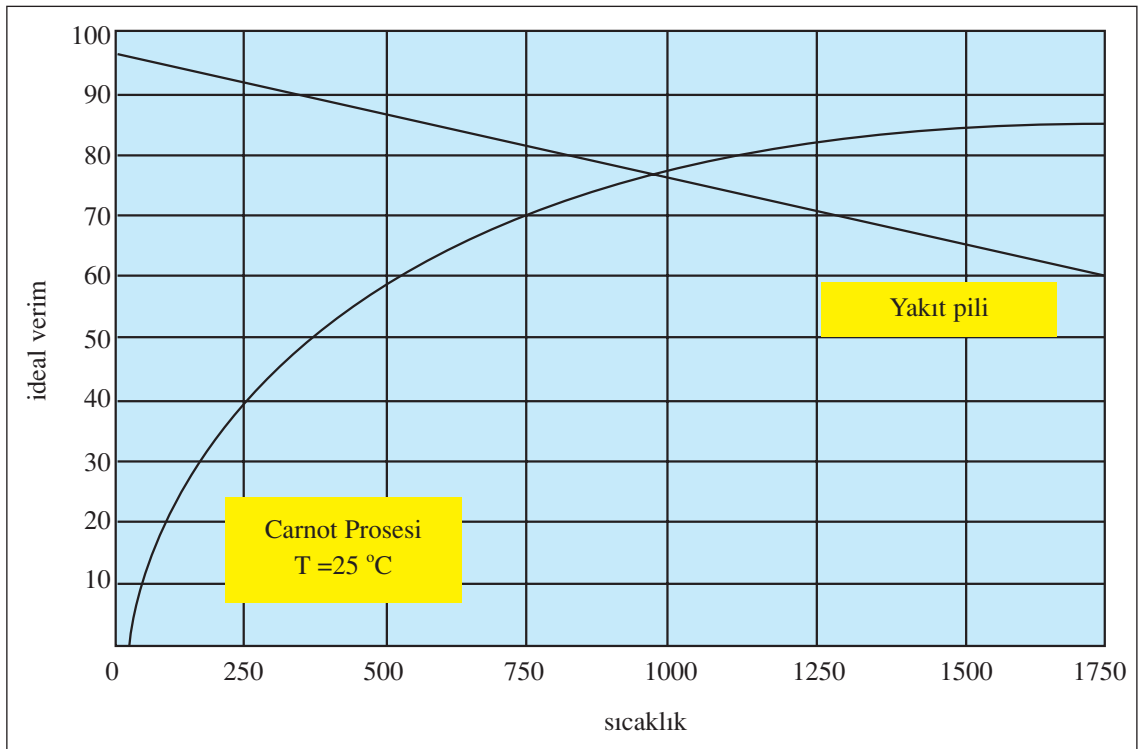
$$\eta_{el} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Gibbs - Helmholtz Verimi

$\Delta G$  : Serbest reaksiyon entalpisi

$\Delta H$  : Reaksiyon entalpisi

Yakıt pilleri ise Gibbs - Helmholtz - verimine göre çalışır. İşletme koşullarına göre değişmekle birlikte teorik hesaplanan verimler %70 ile %80'e kadar çıkmaktadır. Doğrudan metanolün yakıt olarak tüketildiği sistemlerde verim %90'ın üstüne dahi çıkmaktadır.



Çizelge 4.2 Yakıt pili ve Carnot prosesinin verimlerinin karşılaştırılması

### 4.3 Yakıt Pili Türleri

Aşağıdaki çizelgede belirgin olarak kullanılan bazı yakıt pilleri kıyaslanmıştır.

Bunlar şöyle kısaltılmıştır.

**AFC:** (Alkaline Fuel Cell), Alkali Yakıt Pili

**DMFC:** (Direct Methanol Fuel Cell) Doğrudan Metanol Yakıt Pili

**PEMFC:** (Proton Exchange Membran Fuel Cell) Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili

**DAFC:** (Phosphoric Acid Fuel Cell) Fosforik Asit Yakıt Pili

**MCFC:** (Molten Carbonate Fuel Cell) Eriyik Karbonat Yakıt Pili

**SOFC:** (Solid Oxide Fuel Cell) Katı Oksit Yakıt Pili

	<i>Yakıt Türü</i>	<i>Çalışma Sıcaklığı</i>	<i>Elektriksel</i>	<i>Yüzey Başına Güç</i>
<b>AFC</b>	H <sub>2</sub>	60 - 80°C	% 60	-
<b>DMFC</b>	CH <sub>3</sub> OH	80°C	%40 - 50	-
<b>PEMFC</b>	H <sub>2</sub>	80 - 100°C	% 40 - 50	0.6W/cm <sup>2</sup>
<b>PAFC</b>	H <sub>2</sub>	200°C	% 40- 45	0.2W/cm <sup>2</sup>
<b>MCFC</b>	H <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> Doğalgaz	650°C	% 55-60	0.1W/cm <sup>2</sup>
<b>SOFC</b>	H <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	800 - 1000°C	% 60	0.4W/cm <sup>2</sup>

Çizelge 4.3 Yakıt pili türlerinin karşılaştırılması

	<i>PEMFC</i>	<i>PAFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
<b>Çalışma Sıcaklığı</b>	<100 °C	200 °C	650 °C	800-1000 °C
<b>Çalışma Basıncı</b>	1-5 atm	1-8 atm	1-3 atm	1-15 atm
<b>Yapıldığı malzeme</b>	Grafit Karbon	Grafit Karbon	Ni ve Paslanmaz Çelik	Seramik ve Metal
<b>Güç Uzunluğu (pounds/kW)</b>	8-10	25	60	40
<b>Soğutma Koşulu</b>	su	Kaynamış su	Hava	Hava

Çizelge 4.4 Yakıt pillerinin bazı karakteristikleri



### **Alkali Yakıt Pili (AFC)**

Alkali yakıt pili, düşük sıcaklıkta çalışan, mobil kullanımlar için ilk geliştirilen pil türüdür. AFC'ler diğerlerine göre oldukça yüksek verimle çalışmaktadır. (Yaklaşık % 60). Buna rağmen bu tip yakıt pillerine ilgi oldukça sınırlı kalmıştır.

Bunun başlıca sebepleri ise; Reaksiyonun oldukça yavaş yürümesi, ömrünün kısa olması, ve yüksek saflıkta hidrojen ve oksijene gerek duymasındadır. Ayrıca sıvı elektrolitin birbirinden ayrılmasındaki güçlükte buna ilaveten problem oluşturan bir durumdur. Bu sınırlılık AFC yakıt pillerinin geliştirilmesine yönelik çalışmaları azaltmıştır. Bu tip yakıt pilinde kendine has bazı avantajları da yok değildir. Örneğin kolay kurulumu, çevre koşullarından etkilenmeksizin her yerde çalışabilmesi, çalışma için ek bir enerjiye (ön ısıtmasız) ihtiyacı olmaması, sıfırın altındaki bir sıcaklıkta bile çalışmaya başlanabilmesi bunlardan bazılarıdır.

AFC'lerde OH iyonlarını Katot tan Anoda doğru kolay taşıyabilen KOH gibi bazlar elektrolit olarak kullanılabilir. Çalışma sıcaklığı 60 - 80°C arasında olup, basınç 2 bar civarındadır elektrot olarak ise gümüş kaplanmış nikel kullanılır.<sup>3</sup>

### **Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMFC)**

Bu yakıt pili tipinde adından da anlaşılacağı gibi metanol hiçbir değişime uğramaksızın elektrik enerjisine dönüşür. Yakıt, anotta elektron vererek ve protonları kullanarak karbondioksit'e dönüşürken, Katotta elektron alarak su ve oksijene indirgenir. Bu dönüşüm sırasında protonların taşınması için polimerik iyon değişim membranları kullanılır. Reaksiyonu optimum koşullarda yürütebilmesi için sıcaklık değerinin 100 ile 200°C arasında olması gerekir. Bu sıcaklığın altında katalizör etkisini kaybeder.

Şimdiye kadar kullanılan su içeren membranlarda sıcaklığın 100°C in üstüne çıkması ile meydana gelen buharlaşma membranın kurummasına ve iletkenliğinin azalması neden olur. Bu durumda suyun kaynama noktasının yükselmesi için basınç değişimi uygulamak gerekir. Ek bir maliyet getiren bu sistem kullanıldığında sıcaklık 130 ile 140°C arasına yükseltilebilir. Ama yine de membran malzemesini değiştirmek gereklidir. Bu yöndeki araştırmalar fosforikasit ile kaplanmış, sıcaklığa karşı kararlı membranlar üzerinde yoğunlaşmaktadır.<sup>4</sup>

DMFC pillerinin en büyük problemi membranın geçirgenliğidir. Kullanılan membranlar her ne kadar protonu iletse bile, elektrik iletkenliği yoktur. Bu nedenle emisyon değerleri çok iyi değildir. Ancak basit kurulum özelliği ve iyi dinamiği bu tip hücrelerin tercih edilmesine neden olmuştur.

### **Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili (PEM)**

Proton değişim membranlı yakıt pilleri aynı zamanda polimer elektrolit membran olarak tanınan bu güne kadar en çok geliştirilmiş ve kullanımı en yaygın olan türdür. Yüksek etkinliği, kolay kurulumu, taşınabilmesi nedeniyle çok tercih edilmiştir. Bu kadar çok rağbet görmesi ile kısa bir sürede kendisine ait bir endüstrinin kurulmasını sağlamıştır.

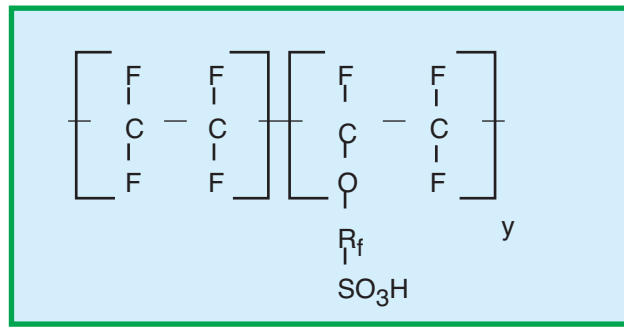


PEM - Yakıt pilleri, düşük sıcaklık yakıt pilleri grubunda olup 80 ile 100°C arasında çalışır. Bu düşük çalışma sıcaklığı PEM'lerin küçük ve orta ölçekli cihazlarda kolaylıkla kullanılabilirliğini sağlamıştır.

İnce bir polimer tabakadan oluşan katı elektrolit iyi bir membranı vardır. Yaklaşık 50 ile 200 mikrometre kalınlığa sahip bu membran Nafion® denilen özel sentetik bir maddeden imal edilmiştir. Pozitif hidrojen iyonu için mükemmel bir iletkenlik gösteren bu seçici membranın özelliği nedir?

### Nafion® - Membran

Du Pont tarafından geliştirilmiş iyon değişimine izin veren bir tür membrandır. Sülfonlanmış bir tetrafloroetilen polimer (PTFE) olan Nafion® 1960 yıllarında Dr. Walther Grot tarafından geliştirilen Teflon® un bir modifikasyonudur.



Şekil 4.3 : Teflon® yapıları PTFE lerin yapısı

Yapısında bulunan sülfonik asit grupları sayesinde Nafion® iyonik özellik göstermekte olup temel yapısı olan Teflon® na nazaran başka avantajları da vardır. İyi su geçirgenliği yani hidrofilik olması ve iyi iyonik iletkenliği bunlardan bazılarıdır. Ayrıca Nafion® benzerlerinden farklı olarak 190°C gibi oldukça yüksek çalışma sıcaklıklarında da kullanılabilir. Yakıt hücrelerinde proton taşıyıcı membran olarak gündeme gelen bu malzemenin m<sup>2</sup> başına 500\$ olan fiyatı ve 100°C üzerindeki sıcaklıklarda proton iletkenliğinin düşmesi en önemli dezavantajdır. <sup>5</sup>

Bütün bu gelişmelere rağmen PEM teknolojisi daha çok araştırmaya ve yeniliğe muhtaçtır. Ağırlık, ebat ve maliyetlerin azaltılması için çalışmalar yapılmaktadır.

Hücredeki Bipolar - levhalar kullanılırken dikkat edilmediğinde çok kolay parçalanabilen ama iyi bir elektrik iletkenliğine sahip olan grafitten yapılmıştır. Karbonun şimdiye kadar pahalı ve iyi bir iletken olmadığı kabul edilmiştir. Şimdilerde ise birkaç milimetre kalınlığa sahip özel karbon ipliklerin iletkenliği artırılmaya çalışılmaktadır. Eğer bu başarılırsa PEM maliyetleri hücre başına 2 Euro kadar düşürülebilecektir. <sup>6</sup>

PEM - yakıt pili cm<sup>2</sup> membran alanına karşı bir Watt gibi yüksek bir yük yoğunluğu göstermektedir. Bu özelliği bakımından araçlarda kompakt kullanımı daha ön plana çıkmaktadır. Yalnız çok düşük dış atmosfer koşullarında bazı problemler ortaya çıkabilir. Örneğin -20°C gibi düşük bir sıcaklıkta reaksiyon ancak 30 saniye gibi uzun bir sürede başlayabilmektedir. Yakıt pilli araçlar piyasaya sunulana kadar araştırmacılar bu za-

manı  $-40^{\circ}\text{C}$  de 10 saniye ye kadar düşüreceklerini iddia etmektedirler. <sup>7</sup>

Bir diğer araştırma ise çalışma sıcaklığı konusunda devam etmektedir. Yakında  $80^{\circ}\text{C}$  yerine  $160^{\circ}\text{C}$  de çalışma sağlanacaktır. Bu ise 20 yıl önce geliştirilen ve rafa kaldırılan eski bir membranın tekrar kullanılabilirliğini gündeme getirecektir. Polybenzimidazol Polimer - membran. Sıcaklığa dayanıklılığı ile tanınan bu membran tekstilde yangına karşı üretilen elbiselerde kullanılan, protona karşı iyi bir iletkenliğe sahip yüksek sıcaklıklarda da kurumayan bir maddedir. Bu tür bir membran kullanılırsa hücre  $200^{\circ}\text{C}$  de bile çalıştırılabilir. Sıcaklıktaki böyle bir artış kullanılacak yakıtın safsızlık toleransının yükselmesine neden olur. Özellikle yakıtta bulunan CO safsızlığı binlerce ppm'e kadar yükselebilir. Bu ise maliyette şiddetli bir düşüş anlamına gelmektedir. Tıpkı Polibenzimidazol - Teknolojisinde olduğu gibi  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4 \text{Rb}_3 \text{H}(\text{Se O}_4)_2$  gibi katı asitler de susuz proton transferinde oldukça avantajlıdır.  $\text{C}_5\text{HSO}_4$  elektrolit - membranlı bir hücre (yaklaşık 1,5 mm kalınlıkta)  $150^{\circ}\text{C}$  ile  $160^{\circ}\text{C}$  çalışma sıcaklığında  $44 \text{ mA/cm}^2$  lik bir akım yoğunluğuna ulaşabilir. Polimer Elektrolit membranına göre yüksek olan bu hücre gerilimi aynı zamanda da toplam verimin artmasını da sağlar. <sup>8</sup>

#### Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)

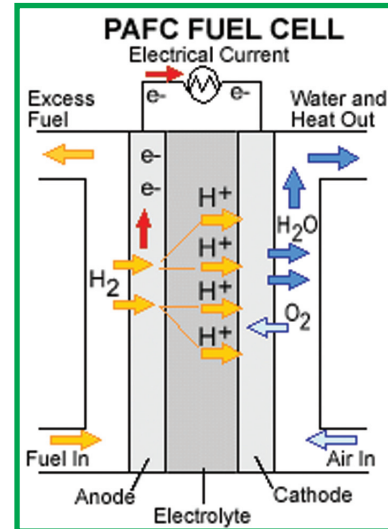
Fosforik asit yakıt pilleri genellikle sabit elektrik üretimi için uygundur. Hücrenin gücü yüzlerce kW'ya ulaşabilir.

Bu tip pillerde hem karbondioksit hemen karbonmonoksit tolerans sınırı % 2 ye kadar çıkmaktadır. Böylece doğalgaz ve hava doğrudan bile kullanılabilir. Ancak verim diğer pillere göre oldukça düşüktür.

Elektrolit olarak saf fosforik asit kullanılır. Yük tıpkı PEM protonlarında olduğu gibi ( $\text{H}^+$ -iyonu) anottan katoda doğru taşınır. Çalışma sıcaklığının  $170^{\circ}\text{C}$  ile  $200^{\circ}\text{C}$  arası olan PAFC hücrelerinde elektiriksel verim %40 civarındadır. <sup>9</sup>



**Resim 4.2** : PAFC Kullanılan Bir Elektrik Jenarötörü.



**Şekil 4.4** PAFC nin Şematik Gösterimi

### Eriyik Karbonat Yakıt Pili (MCFC)

Eriyik karbonat yakıt pili diğerlerine nazaran oldukça yüksek bir sıcaklık olan 650°C civarında çalışmaktadır. Bu yüzden MCFC'ler yüksek sıcaklık yakıt hücreleri grubunda incelenir. Bu sıcaklık aralığında uzun zincirli hidrokobanlar rahatlıkla parçalanır ve hidrojen ve karbondioksiti meydana getirir. Enerji kaynağı olarak bu yüzden bir çok malzeme kullanılabilir. Bunların en önemlileri olarak doğalgaz, biyogaz, kokgazı sayılabilir.

MCFC lerde elektrolit olarak kimyasal olarak aktif olan potasyum ve lityum karbonat ( $K_2CO_3$  ve  $Li_2CO_3$ ) kullanılır. Karbonatlar eriyik oluşturma kadar (yaklaşık 480°C) ısıtılır. Ancak eridikten sonra iyonlar iletken haline gelir. Burada yük taşıyıcıları Katotdan Anoda doğru giden  $CO_3^{-2}$  anyonlarıdır. Anot bölümünde oluşan  $CO_2$  ise havanın etkisiyle tekrar  $CO_3^{-2}$  iyonlarına dönüşür. Böylece  $CO_2$  döngüsü sağlanmış olur.

MCFC'lerde yakıt olarak doğrudan doğalgaz yada diğer hidrokarbon içeren yanıcı gazlar kullanılabilir. Yakıtın değişmesi yalnızca Anot bölgesinde değişiklik yapılmasını gerektirir. Bunun haricinde MCFC'ler  $CO$ 'ye karşı duyarlı değildir. Kullanılacak gazın yalnızca kükürt ve klor bileşikleri açısından fakir olması yeterlidir.

Yakıt hücrelerini yüksek sıcaklıklara çıkarmak için sisteme birde buhar türbini ilave etmek gerekir. Bu türbinin de katkısıyla toplam verim yaklaşık % 50 den % 60 kadar çıkabilir.

Bu tip yakıt hücrelerinin en önemli problemi ömrüdür. İçerde oluşan agresif atmosfer, katot da çözülmeye, elektrolitin yapısında korozyondan kaynaklanan deformasyona sebebiyet verir.

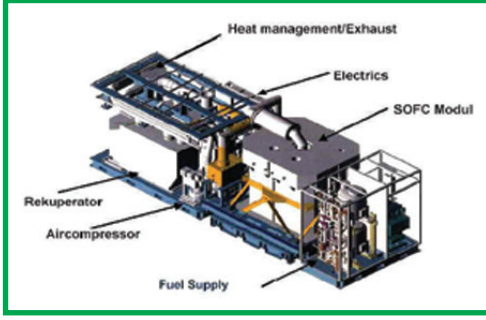
### Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)

Katı Oksit yakıt pilleri tıpkı MCFC ler gibi yüksek sıcaklık yakıt pilleri grubunda incelenir. Burada da sıcaklığı yükseltmek için buhar türbini kullanılarak verim % 42 lere kadar % 75 lere kadar çıkartılmaktadır.

Seramik Oksitten meydana gelen katı elektrolitin çalışma sıcaklığı 900 ile 1000°C arasındadır. Bu malzeme genellikle Yttriyum ili kaplanmış Zirkonyum Oksitten imal edilir.

Bu elektrolitin kullanımında oksijenlerin Difüzleneceği tabakada belirli bir kalınlık meydana gelir. Bu tabaka ne kadar uzun olursa çalışma sıcaklığını o kadar çok yükseltmek gerekir. Aksi takdirde düşük sıcaklıkta yükün taşınması güçleşir ve iyi bir akım elde edilmesi mümkün olmaz.

Yapılan çalışmalar ile bu tabakanın milimetrenin yüzde birine kadar küçültmek mümkün hale gelmiştir. Böylece çalışma sıcaklığı optimal olarak 200°C ye kadar düşürülebilir. 750°C deki elektrik iletkenliği  $0,2 \text{ W/cm}^2$  hücre alanına kadar artırılabilir. Bu tür SOFC lerde dış yapıda demir-krom metalleri kullanılır. Ayrıca sıcaklığı düşürülebilir yakıt hücrelerinin ömrünü de uzatmaktadır. **10**



Şekil 4.5. SOFC nin Şematik Gösterimi



Resim 4.2 : SOFC Kullanılan Siemens Modülü

SOFC lerin imalinde farklı teknolojilere yer verilmektedir. Mesala Siemens - Westinghouse nin kurduğu bir jeneratör düz bir zemin üzerine dizilmiş yüksek kolonların bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Süpürge sitilinde imal edilmiş bu yapıda 1,5 metre uzunluğunda 2,2 cm kalınlığında seramik kolonlar vardır. Bu kolonlar kullanılan yakıtı havadan ayırmaya ve sıcaklıkla genişip yüzey alanını genişletmeye yaramaktadır. Sistemde 1,6 kW'lık 10 pil yanyana bağlanmıştır. **11**

#### 4.4. Maliyet Hesapları

Her üründe olduğu gibi yakıt pillerinde de kullanım yaygınlaştıkça, talep artacak ve maliyetler düşebilecektir. 1990 lı yılların hesabına göre yakıt pillerin maliyeti 6.000 \$/kW olarak belirlenmiştir. Otomobil üreticileri tarafından araştırmalar artırılınca her kilowatt başına maliyetler 2000 yılında 3000 \$ kadar düşmüştür.

Yeni hedeflenen değer ise yakıt pili maliyetlerini 1000 \$/kW düşürmektir. Şu anda kullanılan yanmalı motorlarda ise bu değer ortalama 35 \$/kW civarındadır. **12**

Bu durum yakıt hücrelerinin henüz daha rekabet edebilecek maliyet rakamlarına ulaşmadığını göstermektedir. Rekabet edebilecek rakamlar ise şu şekilde olmalıdır;

- Evrensel enerji tüketimi için 600. - \$/kW
- Otobüs ve tren sistemi için 180. - \$/kW
- Otomobiller için 60. - \$/kW

PEM türü yakıt pillerinin malzeme maliyetinin yaklaşık % 80 ini kullanılan Platine ve pahalı olan membrana bağlıdır. Ayrıca imalatın hepsinin el işçiliği olması da fiyatları yükseltmektedir. Seri üretime geçilince önemli düşüşlerin olacağı düşünülmektedir. 1m<sup>2</sup> lik membranın değeri yaklaşık 500 \$ dır. ABD de yapılan yoğun araştırmalar neticesinde 2001 yılından, itibaren karbon kompozit malzemeler kullanılarak maliyetlerin 15 \$/kW a düşürüldüğünü bildirmiştir. **13**

Avrupada ilk yakıt pili üreten firmalardan olan Sachsenring AG, gaz hidrojeni kullandığı PEM yakıt hücresini hem evsel ihtiyaçları için hemde otomobil endüstrisi için geliştirmiş, ve arabada uygulamıştır. Bu tür bir sistemin komple maliyeti 6.000 \$/kW

olarak belirlemiştir. **14**

#### 4.5. Yakıt Hücrelerinin Avantaj ve Dezavantajları

Her hücre tipine göre farklı olmakla birlikte, ortak bazı özellikler ise şöyle kıyaslanabilir:

<u>Avantajları</u>	<u>Dezavantajları</u>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zararlı madde içermez ve çevre dostudur.</li> <li>• Hareketli aksam yoktur.</li> <li>• Dönmeye Bağlı Mekanik ve Isıl Kayıpları Yoktur</li> <li>• Çalışmaya başlaması için gereken süre oldukça kısadır.</li> <li>• Gürültüsüzdür, yalnızca gaz kabarcıkları oluşum sesi duyulur.</li> <li>• Makine içermez.</li> <li>• Büyük bir gelişim potansiyeli vardır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Teknolojisi henüz son noktaya gelmemiştir.</li> <li>• Malzeme imal maliyeti yüksektir.</li> <li>• Safsızlığa karşı çok duyarlıdır.(Özellikle (CO)</li> <li>• Çalışma koşulları sıkı kurallara bağlıdır</li> <li>• Yakıt olarak kullanılacak hidrojenin eldesinin henüz çok pahalıdır.</li> </ul>

#### 4.6. Son Gelişmeler

Yakıt pillerinin kaderini bir çok etken birlikte belirleyecektir. Kullanılacak yakıtın depolanması ve taşıma koşullarının belirlenmesi, bu etkenlerden biridir. Ayrıca bu sistemlerde ısının sistemden alınması ve başka bir yere taşınması için belirli prosese ihtiyaç vardır. Böyle bir durumda elektrikli motorlar için de su soğutma sistemlerinin devreye alınmasını gerektirir. Bu ise sistemde istenmeyen bazı problemler meydana getirebilir.

Yakıt pili teknolojisindeki gelişim ve öngörüyle söylenebilmek için son 15 yıllık sürece bir göz atmak gerekir.

- 1989 1. Nesil bataryada ulaşılan değer: → 0,11 kW/l
- 1992 2. Nesil bataryada ulaşılan değer: → 0,36 kW/l
- 1995 3. Nesil bataryada ulaşılan değer: → 1,1 kW/l
- 1998 4. Nesil bataryada ulaşılan değer: → 1,8 kW/l
- 2002 5. Nesil bataryada ulaşılan değer: → 2,2 kW/l

Bu değerlere bakıldığında ilk geliştirilen yakıt pilinin normal bir aracı çalıştıracak ebatının arabanın hacminden büyük olduğu ancak son gelinen noktada ise bir bavula sığacak kadar küçüldüğü görülmektedir.

Yakıt hücrelerinin geleceğin teknolojisi olması hedefleniyorsa kullanım sürelerinin

daha da artırılması gerekir. Şu anda mobil kullanımlar için kesintisiz 5 000 toplam çalışma saatine ulaşılmıştır. Bu ise ortalama 50 km/h hızla giden bir araç için 250 km lik bir menzil demektir.

Merkezi enerji üreten sistemler için bu değer 40.000 çalışma saatini bulmaktadır.

Yakıt pilleri şimdiye kadar özel amaçlar için kısıtlı sayıda üretildi ve kullanıldı NASA'nın 1998 yılında inşaatına başladığı uzay istasyonunun yakıtı hidrojendir. Ayrıca bu istasyona parça taşıyan mekikler yakıt pili sistemlerini kullanmaktadırlar. Uzay istasyonlarında yakıt pilleri elektrik enerjisi üretimi yanı sıra saf su elde etmek için de kullanılmıştır. NASA ve Rusya'nın Mars Projesinde kullandığı uzay gemileride hidrojene dayalı çalışmaktadır. Hidrojenli yakıt pilleri ayrıca demiryolları taşımacılığı içinde önemlidir. Son yıllarda bu konuyla ilgili büyük mesafeler alınmıştır. Özel olarak dizayn edilmiş yalıtımlı vagonlarda hidrojen süper soğuk ve kriyojenik sıvı olarak depolanabilmekte, hacim sorunu olmayan lokomotiflerde seri bağlanmış bataryalarda kullanılmaktadır. Kanada Demir Yolları Kanada - Pasifik Demir Yolu Hattı'nda Toronto ile Winnipeg arasında çalıştırılacak hidrojen-dizel motorlu elektrikli tren projesi başlatmıştır. **15**

Bunun dışında az enerji ihtiyacı olan (1 ile 10 kW) cihazlarda yatlarda, pilot sistemlerde denenmektedir. 2004 yılından itibaren dizüstü bilgisayar ve cep telefonlarında hidrojenli yakıt hücreleri kullanılmaya başlanmıştır.

Araştırmaların ağırlık noktasını ise bileşenlerin küçültülmesi ve aynı zamanda gücün artırılması oluşturmaktadır. Kullanılacak malzemeler kesinleştikten sonra malzemelerin maliyetlerin düşürülmesinde önemli bir noktadır. Bunun için belirli bir süre daha beklemek gerekecektir. Geçiş doğrudan motor sistemini değiştirmekle değil, yanmalı motorlarla birlikte destekli olarak yakıt hücreleri kullanılarak da yapılabilir.

**Kaynakça**

1. Bauen, H., "Assesment of the enviromental benetfiks of transport and stationary fuel cell", *Journal of Power Sources* 86, p: 482 - 494, 2000
2. [www.h2fc.com/technology.html](http://www.h2fc.com/technology.html)
3. Penner, S. S., vd. "Commercialization of fuel cells energy", *The Int. Journal Vol 20*, Pergamon Press, 1995, New York
4. Srinivasan, S., vd. "Overview of fuel cell technology", *Fuel Cell Systems*, p: 65 - 69, 1993
5. [www.automotive.dupont.com/en/productServices/fuelcell/nafiction.html](http://www.automotive.dupont.com/en/productServices/fuelcell/nafiction.html)
6. Besmann, T., "Oak Ridge Lab Works on Bipolar Plates for Fuel Cells", *Fuel Cell Catalyst*, vol 2, p: 1-9, 2001
7. Carlson E. J., vd. "Cost Analyses of Fuel Cell Stack/Systems", *Progres Report For Fuel Cell Power Systems*, US DOE, p: 16-20, 2000, Washington
8. Haile, S.M., "Solid Acids as Fuel Cell Electrolytes", *Nature*, Vol.410, p: 19-26, 2001
9. Sander, K., "Elektrolyse und Brennstoffzelle", *Universitaet Stuttgart, IER*, p: 29-27, 2000
10. Halpern, B., vd. "Jet vapor deposition of thin films for solid oxide and other fuel cell applications", *Proceeding of the Fourth Annual Fuel Cells Contracturs*, DOE, 1992
11. Westinghouse, "Siemens Westinghouse Power Corporation Tubular SOFC as distiruted Generation", 2000
12. Awan, T., "The European Fuel Cell Market for Vehicles", *Components and Fuel Retailing Report code: 3972*, 2001
13. Walsh, B., "Portable Fuel Cell Transportation Regulations", *Fuel Cell Catalyst*, Vol.4, No: 4, P: 2, 2004
14. [www.fair-pr.com/h2fair/e/hm01-exhibitors/sachsenring.html](http://www.fair-pr.com/h2fair/e/hm01-exhibitors/sachsenring.html)
15. Bockris, J.O.M., "Geleceğin Enerjisi Güneş ve Hidrojen", *Tercüme:Ö. F. Noyan*, p: 140-148, 2001, İstanbul