

YAKIT PİLLERİ VE KULLANIM ALANLARI  
Abdullah ÇAVUŞOĞLU

ÖZET

Ekolojinin kötü gidişini insanoğlunu değişik enerji kaynaklarını araştırmaya yöneltmiştir. Araştırmalar sonucunda çeşitli yakıt hücreleri ortaya çıkmıştır. Gerek verimlilikleri, gerekse çevreye zarar vermemelerinden geleceğin en gözde alternatif enerji kaynağı olmuşlardır. Yakıt hücreleri, yapılarında kullanılan elektrolitlere, çalışma ısıları ve çalışma basınçlarına göre ayrılırlar. Verim bir yakıt hücresi için çok önemlidir. Ancak hücre teknolojisinin şehir yaşamını tehlikesiz bir şekilde adaptasyonunda karşılaşılan en büyük sorun, hidrojenin emniyetli bir şekilde depolanması ve taşınması. Yapılan araştırma sonuçlarında bu ihtiyaca en iyi cevap veren, bor oksit birleşikleridir. Türkiye dünyanın en zengin bor rezervine sahiptir. Bu sebeple yakıt hücresi araştırmalarını bor esaslı yakıt hücrelerine yönlendirmesi en doğrusudur. Bor bileşiklerinden elde edilen enerji diğer klasik bataryalara göre daha yüksek olup, çevresel etkileri de en düşük olduğu görülmektedir. Temiz ve emniyetli bir enerji kaynağı için bor türevli yakıt hücreleri üretimi en makul çözümdür.

**Anahtar sözcükler:** Yakıt hücresi, Yakıt Pili, alternatif enerji, bor enerjisi, hidrojen enerjisi

YAKIT P LLER ve KULLANIM ALANLARI  
Abdullah ÇAVU O LU

### ABSTRACT

The ecology started to become bad, so humanity started to research new energy source. Results of these research humanity find many kind of fuel cell types. Because of fuel cells productivity and zero enviromental effects make them favourite energy source of the will. Fuel cells are classified acording to their working heat and pressure and also the electrolyts used in them. Effeciency is very important for a fuel cells. On the other hand, the biggest problem in the adaptation of fuel cell technology to city life is transporting and to store hydrogen safely. Results of the research shows that the best thing for this necessity are boron oxide compounds. Turkey comprices the richest reserve of boron minerals in the world. Therefore Turkey's research must become intense about boron-based fuel cells. Energy obtained from boron-based batteries is higher than those from the classical batteries and its negative enviromental effect is lower than the others.

**Keywords:** Fuel cell, alternative energy, boron energy, hydrogen energy



## İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	5
3. YAKIT PİLLERİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ.....	14
4. YAKIT PİLİ ÇEŞİTLERİ VE KARŞILAŞTIRILMASI .....	19
4. 1. Yakıt Pili Nedir? .....	19
4. 2. Yakıt Pilleri nasıl Çalışır? .....	21
4. 3. Yakıt Pillerinin Avantaj ve Dezavantajları .....	23
4. 4. Yakıt Pillerinin Türleri .....	24
4. 4. 1. Alkali Yakıt Pili (AYP) .....	29
4. 4. 2. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP) .....	30
4. 4. 3. Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili (EKYP) .....	33
4.4.3.1 EKYP Performansına Etkiyen Parametreler.....	35
4. 4. 4. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP) .....	36
4.4.4.1 KOYP Performansına Etkiyen Parametreler.....	38
4. 4. 5. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP) .....	41
4. 4. 6. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PMYP) .....	43
4. 4. 7. Dönüşümlü Yakıt Pili (DYP) .....	48
4. 4. 8. Çinko-Hava Yakıt Pili (ÇHYP) .....	50
4. 4. 9. Protonik Seramik Yakıt Pili (PSYP) .....	53
4. 5. Yakıt Pili İçin Yakıt Kaynakları .....	57
4. 6. Yakıt Pillerinin Karşılaştırılması .....	55
5. YAKIT PİLLERİNİN PERFORMANSI .....	58
5. 1. Yakıt Pillerinin Termodinamiği .....	58
5. 1. 1. İdeal Performans .....	58
5. 1. 2. Gerçek Performans .....	61
5. 1. 3. Yakıt Pili Performans Parametreleri .....	66
5. 1. 4. Pil Verimi Nasıl Bulunur? .....	73
6. YAKIT PİLLERİNİN KULLANIM ALANLARI.....	76
6. 1. Yakıt Pillerinin Elektrik Santrallerinde Kullanımı.....	77
6. 2. Yakıt Pillerinin Konutlarda Kullanımı.....	79
6. 3. Yakıt Pillerinin Otomotivde Kullanımı.....	81
6. 3. 1. YPA'ların Yaygınlaşabilmesi İçin Gerekli Koşullar.....	84
6. 3. 2. YPA'larda Yakıt Pil Sisteminin Analizi.....	87
6. 3. 3. Dönüştürücü Sistem.....	92
6. 4. Yakıt Pillerinin Günlük Yardımcı Edevatlarda Kullanımı.....	93
6. 5. Yakıt Pillerinin Atık Arıtma Tesislerinde Kullanımı.....	95
6. 6. Yakıt Pillerinin Hava, Deniz ve Uzay Endüstrisinde Kullanımı.....	95
7. YAKIT PİLLERİNİN VE SİSTEMLERİNİN MALİYET ANALİZİ .....	97
8. TÜRKİYE'DE YAKIT PİLİ ARAŞTIRMALARI VE YÖNÜ .....	107
8. 1. Bor Hidrür Yakıt Pili .....	108
8. 1. 1. Sodyum Borhidrür Sentezi .....	110
8. 1. 2. Bor Esaslı Bataryalar .....	110
8. 2. Biyolojik Hidrojen Üretimi Araştırmaları .....	111
8. 2. 1. Türkiye'deki Yakıt Pili Araştırmaları .....	113
8.2.1.1. Hidrojenin Metal Hidrürlerde Depolanmasının Araştırılması...113	

8. 3. Avrupa Birliği Altıncı Çerçeve Projeleri .....	113
9. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....	116
10. KAYNAKLAR .....	120
11. TEŞEKKÜRLER .....	122
12. ÖZGEÇMİŞ .....	123

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3. 1 Sir William R. Grove ve ürettiği pili hücresi.....	14
Şekil 4. 1 Yakıt Pillerinin genel gösterimi.....	19
Şekil 4. 2 Yakıt (hücre) Pili ve Carnot Çevriminin verim karşılaştırması .....	23
Şekil 4. 3 Geleneksel teknoloji ve yakıt pillerinde enerji dönüşümü.....	24
Şekil 4. 4 Elektrolit sistemlerine göre ayrılan Y.P.'lerinde meydana gelen reaksiyonlar.....	28
Şekil 4. 5 Alkali Yakıt pilinin yapısı ve uzay araçlarındaki uygulaması.....	30
Şekil 4. 6 Fosforik Asit Yakıt Pilinin yapısı.....	31
Şekil 4. 7 Fosforik Asit Yakıt Pilinin yapısı.....	32
Şekil 4. 8 Erimiş Karbonatlı Y.P.'nin yapısı.....	33
Şekil 4. 9 Erimiş Karbonatlı Yakıt Pilinin çalışma şekli.....	36
Şekil 4. 10 Katı Oksitli Y.P.'nin yapısı.....	37
Şekil 4. 11 Katı Oksitli Y.P.'nin yapısı.....	38
Şekil 4. 12 1000°C' de basıncın AES hücresi üzerindeki etkisi.....	39
Şekil 4. 13 Sıcaklığa bağlı pil performansı.....	40
Şekil 4. 14 Kirleticilerin Y.P. performansı üzerindeki etkileri.....	41
Şekil 4. 15 Doğrudan Metanol Y.P.'nin yapısı ve cep telefonuna uygulanması.....	42
Şekil 4. 16 NAFION membranının atomik yapısı.....	43
Şekil 4. 17 Polimer Elektrolit Mebranlı Y.P.'nin yapısı.....	44
Şekil 4. 18 PEM Yakıt pili ünitesi bileşenleri.....	45
Şekil 4. 19 PEM Yakıt pili kimyasal reaksiyonlar.....	46
Şekil 4. 20 DYP'de suyun hidrojen ve oksijene ayrışması.....	48
Şekil 4. 21 DYP'de ayrılan hidrojenin depolanması.....	49
Şekil 4. 22 DYP'de hidrojen ve oksijen reaksiyona girerek elektrik elde edilmesi.....	50
Şekil 4. 23 ÇHYP'deki reaksiyonlar.....	50
Şekil 4. 24 ÇHYP ve standart pildeki çinkonun elektron mikroskopunda büyütülmüş yapısı.....	51
Şekil 4. 25 ÇHYP'deki soğutucu hava ile soğutma.....	51
Şekil 4. 26 ÇHYP'de kullanılan çinko bazlı yakıtın tekrar kullanılabilir hale dönüştürme Prosedürü.....	52
Şekil 4. 27 Otobüse yerleştirilmeye hazır yakıtları yenilenmiş ÇHYP modülleri.....	53
Şekil 5. 1 Sıcaklığın Fonksiyonu olarak H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> Yakıt (hücre)Pili İdeal Gerilimi.....	61
Şekil 5. 2 İdeal ve Gerçek Yakıt Pili Voltaj/Akım karakteristikleri.....	62
Şekil 5. 3 Anot ve katot kutuplaşmasının karşılaştırılması.....	65
Şekil 5. 4 Pil parametrelerine bağlı olarak çalışma noktalarının esnekliği.....	66
Şekil 5. 5 Voltaj / Güç İlişkisi.....	68
Şekil 5. 6 Tipik yakıt pillerinin ilk çalışma voltajının sıcaklığa bağlılığı.....	69
Şekil 5. 7 Tersinir pil geriliminin reaktant kullanımının fonksiyonu olarak değişimi..	76
Şekil 6. 1 Yakıt pillerinin elektrik santrallerinde kullanımı.....	78
Şekil 6. 2 Yakıt pilli elektrik santral örnekleri.....	79
Şekil 6. 3 Konutlarda kullanılan yakıt pili örneği.....	80
Şekil 6. 4 Araçta yakıt pilinin kullanımı.....	82
Şekil 6. 5 Yakıt pilinin araç motoruna uygulaması.....	82
Şekil 6. 6 Ticari araç için geliştirilmiş yakıt pili sistemi ve araca uygulanması.....	83
Şekil 6. 7 Araçta yakıt pili sisteminin uygulanması.....	85
Şekil 6. 8 Ford firmasının üzerinde çalıştığı yakıt pilli aracı.....	85

Şekil 6. 9 Yakıt pilinin araç üzerindeki uygulaması.....	86
Şekil 6. 10 CO <sub>2</sub> Emisyonu karşılaştırması.....	87
Şekil 6. 11 PEM yakıt pilleri için I-V eğrileri ve kayıplar.....	88
Şekil 6. 12 PEM Yakıt pillerinin yoğunluğundaki değişim.....	89
Şekil 6. 13 Nemlendiricinin ince MEA kullanan PEM YP'nin I-V eğrisi üzerindeki Etkisi.....	90
Şekil 6. 14 PEM YP'nin 2010 yılındaki tahmini maliyeti.....	91
Şekil 6. 15 Yakıt pillerinin cep telefonu ve kamera uygulamaları.....	93
Şekil 6. 16 Yakıt pillerinin günlük yaşama uygulamaları.....	94
Şekil 6. 17 Yakıt pillerinin günlük yaşamdaki bazı uygulamaları.....	94
Şekil 6. 18 Yakıt pillerinin deniz,uzay ve hava araçlarında kullanımı.....	96
Şekil 7. 1 Tüm yakıt pili sisteminin blok diyagramı.....	98
Şekil 7. 2 Yakıt pili sistemi maliyetinin alt birimlere dağılımı.....	100
Şekil 7. 3 Yakıt işleme biriminin maliyetinin birim bileşenlerine dağılımı.....	101
Şekil 7. 4 Toplam maliyetin maliyet tiplerine göre dağılımı.....	102
Şekil 7. 5 Toplam maliyetin maliyet tiplerine göre dağılımı.....	103
Şekil 7. 6 Yakıt pilleri için yakıt stratejileri.....	105
Şekil 8. 1 Sodyum bor hidrürden elde edilen hidrojen gazı ile çalışan yakıt pili şeması .....	109
Şekil 8. 2 “Stairway to Hydrogen” Projesinin ana hatları.....	114

**TABLO DİZİNİ**

Tablo 4. 1 Yakıt Pillerinin çalışma sıcaklığına ve elektrolite göre sınıflandırması.....	26
Tablo 4. 2 Yakıt Pillerinin elde edilen güce ve kullanım alanına göre sınıflandırılması.....	28
Tablo 4. 3 Yakıt Pillerinin karşılaştırılması.....	55
Tablo 5. 1 Yakıt Pillerindeki Elektro kimyasal Reaksiyonlar.....	59
Tablo 5. 2 Pil reaksiyonları ve Nernst Eşitliğiyle ifadeleri.....	60
Tablo 5. 3 Sıcaklığın Fonksiyonu Olarak İdeal Voltaj.....	61
Tablo 5. 4 650°C’de MCFC’deki kullanımın fonksiyonu olarak çıkış gaz kompozisyonu.....	72
Tablo 6. 1 Yakıt Pili Teknolojileri, Uygun Yakıtlar ve Uygulamaları.....	76
Tablo 6. 2 2010 yılı için yakıt pili sistemi hedefleri.....	87
Tablo 6. 3 2010 yılı için benzin dönüştürücü sistem hedefleri.....	93
Tablo 7. 1 Yakıt Pili bileşenleri.....	97
Tablo 7. 2 Önemli sistem parametreleri ve tasarım hedefleri.....	99
Tablo 7. 3 Temel birimlerin maliyet analizi.....	99
Tablo 7. 4 Yakıt pili bileşenleri maliyeti.....	100
Tablo 7. 5 Yakıt işlemci maliyet analizi.....	101
Tablo 7. 6 Artırılmış güç yoğunluğu için her birimin performans hedefleri.....	102
Tablo 7. 7 Yakıt pili sisteminin çeşitli yerlerinde kullanılan değerli metaller ve maliyet analizi.....	104
Tablo 7. 8 Hidrojen ve metanol üretim maliyetinin karşılaştırılması.....	106



## 1. GİRİŞ

İnsanoğlu'nun yaratıldığı günden beri en büyük sorunu kuşkusuz enerji olmuştur. Ateşin bulunuşuyla başlayan bu süreç, günümüze evrimleşerek gelmiştir. Başlangıçta yakıtlar (odun, kömür...) enerji kaynağı olarak kullanılırken, sanayi devrimiyle birlikte bunlara petrol ve türevleri eklenmiştir. Günümüzde kullanılan en önemli enerji türü elektrik olmuştur.

Günümüzde dünyanın enerji gereksiniminin %80'i fosil yakıtlardan (petrol, kömür, doğalgaz...) sağlanmaktadır. Fosil yakıtlar yeraltından çıkarılmaları, taşınmaları ve özellikle enerjiye dönüştürülmeleri sırasında çevreye büyük zarar vermektedirler. Bu yakıtlar yanmaları sırasında yanma ürünü olarak CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, hidrokarbonlar, kül ve katran ve ikincil kirleticiler; fotokimyasal oksidanlar, asit aerosollerini yayarak çevreye telafisi olmayan zararlar verirler. Yapılan hesaplara göre; petrol ve doğal gazın bugünün tüketim hızıyla 40 yılda tükeneceği saptanmıştır. (yaklaşık rezerv: 8×10<sup>21</sup> Joule)

İlk petrol krizinden beri (1973) dünyada enerji perspektifi değişmiş ve birincil enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ile petrole bağımlılığın azaltılması hedeflenmiştir. Dünya genelindeki bu iki soruna ek olarak ülkemiz için diğer sorun da enerji tüketiminin yaklaşık %60'ının yurt dışından karşılanmasıdır. Enerji tasarrufu konusunda iddi önlemler alınması halinde bile ancak genel enerji talebinin %20-30 oranında düşürülmedi mümkün olabilecektir.

Enerji üretimi için daha hafif hidrokarbonların kullanılması eğilimi 20. yüzyılda ortaya çıkmış ve yakıtların H/C oranı azaltılmıştır. Diğer taraftan polimer ve diğer petrokimyasalların üretimi için hidrokarbon kaynaklarına ihtiyaç duyulmuştur. Doğal gaz, biyogaz ve hidrojen gibi kaynakların enerji üretiminde kullanılması hedeflenmektedir. Bununla birlikte hidrojen fosil yakıt değildir; hafif hidrokarbonlardan ve suyun elektrolizi ile üretilmesi mümkündür. IASA (International Institute for Applied Analysis) yapılan araştırmalarda, odun, kömür, petrol, doğal gaz ve biyokütle gibi geleneksel enerji kaynaklarının tükeneceği buna karşın hidrojenin geleceğin enerji kaynağı ortaya çıkarmıştır. Bu araştırma sonucuyla çevreye zararsız yeni enerji

kaynaklarının gündemdeki ağırlığını arttırmıştır. Bu amaçla yakıt pili (fuel cell), güneş, rüzgar ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının değişik sektörlerde uygulanabilmesi için kaynaklarının araştırılması ve mümkün olan sektörde kullanımı araştırmaları sürmektedir.

Kısıtlı yeraltı yakıtları ve global çevresel kaygılar ( Dünyanın ısınması ve sera etkisi ) insanlığı yeni enerji kaynakları araştırmaya sevk etmiştir. Enerji kaynağından istenen özellikler;

- ❖ Çevreyi kirletmeyecek
- ❖ Verimi iyi olacak

Yakıt hücresi (pili) 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 Wilham Oswald kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektro kimyasal hücre yapmıştır. 1932'de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt hücresinin 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 makinelerin başlangıcı olmuştur.

1960'lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt pilleri 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 pili 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 Laboratuvarları kurulmuştur.

Son yıllarda ABD ve Japonya'da devlet ve özel sektör işbirliğiyle yakıt pilleri teknolojilerinde epey yol kat edildi. Bu devletler ileriye dönük enerji yatırımlarının tamamını yakıt pili teknolojisi üzerine odaklamışlardır. Hem kanunlarla hem de teşviklerle bu teknolojinin bir an önce ülke çapında yayılmasını istemektedirler.

Yakıt pilleri, günümüzde, verimli, ekonomik, sessiz ve çevreyle uyumlu bir enerji üretim teknolojisi olarak giderek daha yaygın uygulama alanları bulmaktadır. Yakıt pilleri yanma olmaksızın ve herhangi bir ara eleman kullanmaksızın giren yakıtın kimyasal enerjisini, elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç elemanlarıdır. Elektrik üretimini, sürekli olarak yakıt ile beslendiğinde sürdürebilen böyle bir sistem, konvansiyonel bir güç üretim sistemi olarak düşünülebilir, ancak yakıt pilli güç sistemleri dönen parçaları olmaması nedeniyle konvansiyonel güç sistemlerinden farklıdır.

Yakıt pilleri, bir yakıtın (hidrojen zengini gaz karışımından gelen hidrojen) ve bir oksitleyicinin (havanın oksijeni) kimyasal enerjisini sürekli olarak elektrige ve ısıya çeviren cihazlardır. Bir başka deyişle yakıt hücreleri, elektro kimyasal süreç sonunda yakıtta depolanmış enerjiyi doğrudan doğru akıma (DC) dönüştüren bir teknolojidir. Geleneksel güç üreten makinelerden farklı olarak yakıt hücrelerinin hareketli parçaları yoktur. Aynı şekilde motorlardaki gibi bir yanma da gerçekleşmez. Bu nedenle temiz bir çevre ve insan sağlığı açısından eşsiz bir teknolojidir.

Bütün yakıt pilleri temelde aynı ilkelerle çalışır. Yakıt pillerindeki iki ince elektrot ve bunların arasına sıkıştırılmış bir elektrot bulunur. Anoda gelen yakıt, orada iyonlara ve elektronlarına ayrışır. İyonlar elektrolitten geçip katoda ulaşırken elektronlar da bir elektrik devesi üzerinden DC/AC dönüştürücüsüne veya DC motoruna gönderilir. Katotta, iyonlar oksijenle birleşip su buharı üretir. Yakıt pilinde kullanılan yakıt ve elektrolite bağlı olarak farklı tepkimeler olur. Farklı tepkimelerde de değişik yan ürünler ortaya çıkar. Sonuç olarak yapılan işlem elektrolizin tam tersidir.

Yakıt pilleri konvansiyonel sistemlere göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir;

- Enerji üretim verimi oldukça yüksektir,
- Çevresel etkileri düşüktür (Sera emisyonu düşük, sessiz, katı atık içermez),
- Farklı tipte yakıtlarla çalışabilir (doğal gaz, LPG, metanol, petrol),
- Atık ısının yeniden kullanım imkanı vardır,
- Modüler yapıdadır,
- Montaj süresi kısadır,
- Çok yüksek miktarda soğutma suyu (deniz suyu gibi) gerektirmez,
- Güvenilir bir sistemdir,
- İşletim karakteristiği uygulamada kolaylık sağlar,
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli oldukça yüksektir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

TÜBİTAK Marmara Enerji Enstitüsü Müdürü Doç. Dr. Mustafa Tırıs; “Hidrojen enerjisi alternatif bir kaynak olarak öne çıkacak ve Türkiye stratejik ürün haline gelecek olan bor-hidrür en önemli sağlayıcısı olacaktır. Bor-hidrürü bir sünger gibi düşünmek mümkün, nasıl sıktığınızda içindeki suyu alıyorsunuz, aynı biçimde bora hidrojen depolarsanız, hidrojeni borla taşımak ve almak mümkün. Bor kaynağı sadece Türkiye’de var. Hidrojenin dünya pazarına güvenli bir şekilde taşınmasına ihtiyaç var, dolayısıyla Türkiye’nin bu konuda tekel olması söz konusu. Borun taşınması üzerine başlatılan iki proje 3 yıl içinde sonuçlanacak.”

Shell CEO’su Jeremy Betham; “Hidrojen yakıtıyla çalışan arabalar 12 yıl içerisinde gösterim yerlerine boy göstereceğine ve bundan sonra da insanların yolları üzerinde hidrojen doldurabileceğine inanıyorum. Yakıt hücreleriyle çalışan arabalar 2015 ile 2025 yılları arasında gerçek pazara girecektir. Daha spesifik olmak gerekirse, 2020 yılında 5 ile 10 milyon arasında, 2030 yılında 50milyon ve 2040 yılında 150 milyon yakıt piliyle çalışan aracın yollarda olmasını öngörüyorum. Çoğu insanın yılda 50 milyon hidrojen üretildiğinden henüz haberi yok. Hidrojen dünyanın binlerce yerinde üretilmekte, örneğin Shell günde 7 bin ton üretiyor. Eğer günde binlerce ton hidrojen üretiliyorsa ve bu daha sonra birkaç yüz metre geçmeyecek boru hatlarıyla taşınıyorsa, hidrojenin maliyeti çok iyi hesaplanabilir. Bu durumda doğal gazdan buhar reformasyonu metodu ile üretilen hidrojenin maliyeti kg başına 1 doları geçmez. Ama siz 100 kg hidrojeni kapınıza kadar isterseniz maliyet kg başına 15 dolara kadar yaklaşır. Bu fiyatla hidrojenin benzin ve dizelle rekabeti mümkün değil çünkü 1 kg hidrojenin vereceği enerji 1 galon (3.8 lt) benzinin vereceği enerjiye eşittir. Amerika’da 1 galon benzin 2 dolar. Gelecekte hidrojen dolmuş istasyonlarında perakende olarak satılmaya başladığında elbette ki fiyatlar kg başına 15 dolar olmayacaktır. Eğer şu anda üretilen hidrojenin üretildiği merkezi yerlerde otomobillere özel hidrojen üretilirse üretim maliyeti 1 dolardan aşağı olacaktır. Satışlar tüm dolmuş istasyonları boyunca yayılırsa dağıtım gideri düşer. Pazar daha da ilerlerse hidrojenin toplam maliyeti vergiler dışında 2-3 dolar civarında olacaktır.”

Prof. Sir David King; “Eğer bu kötü gidiş daha da hızlanmazsa bize 60yıl kalıyor. Bilim adamlarının tespitine göre Kuzey Kutbundaki buzullar korkunç bir hızla eriyor. Son 30 yılda dünyada ortalama sıcaklık 1 derece arttı. Dünya peş peşe doğal felaketlere maruz kalıyor. Bilim adamları bu kötü gidişe çare bulmalı.”

ICHET Başkanı Prof. Dr. Nejat Veziroğlu; “Türkiye dünyanın hidrojen enerjisine geçmesinde anahtar rol oynayacaktır. Dünyada 40-50 yıl sonra fosil yakıt enerjisi tükenecektir. Türkiye’de hidrojen kaynakları oldukça zengin. Güneydoğu ve Doğu Anadolu hidrojen enerjisi elde etmek için güneş enerjisi, Ege ve Orta Anadolu bölgesinde rüzgar ve jeotermal enerjisi bol. Ayrıca Karadeniz’in 60 metre altında da hidrojen elde etmeye yarayan hidrojen sülfür oldukça yoğun.”

Yapılan kaynak araştırmalarında da görüldüğü gibi dünya yönünü yakıt hücrelerine çevirmiştir. Bilinçlenen insanoğlu bozulan ekolojik dengenin daha da kötüye gitmemesi için hidrojenle enerji üretim yöntemlerine yoğunlaşmıştır. Türkiye bu konuda çok şanslı bir konumda, gerek bor rezervlerinin büyük bir çoğunluğunun ülkemizde oluşuyla gerekse diğer hidrojen üretim yolları açısından zengin oluşuyla.

Türkiye yakıt hücresi araştırmalarını bor esaslı yakıt hücrelerine yönlendirmelidir. Yukarıda yer verdiğim söylemlerden de görüldüğü gibi gelecek hidrojen enerjisini kullanabilen ve bu teknolojiyi her noktaya uygulayabilenlerin olacaktır. Şimdi de dünyada yakıt hücreleri üzerine yapılan çalışmaları inceleyelim.

Erimiş karbonlu elektrotlardaki, karbon anotta meydana gelen reaksiyonlar üzerine araştırma yapan John F. Cooper ( Lawrence Livermore National Laboratory )’in araştırmalarına göre aşağıdaki sonuçlar çıkmıştır. Yapılan deneylerde, öncelikle açılı kesilmiş bir yakıt hücresi düzeneği hazırlanmıştır. Buradaki düzenekte yakıt hücresi türü olarak direk karbon yakıt pili kullanılmıştır. Düzenekte açılı bir şekilde kesilmiş yakıt pili, kesilmiş kısmındaki katot kollektörleri özel bir hortumla havayla beslenmiştir. Yakıt pili alüminyum bir kabın içinde bulunmaktadır. Özel bir hortumla direk yakıt pili karbonla beslenmektedir. Bu deney çeşitli karbon yakıtları ve açılı ile denenmiştir.

Yapılan deneylerde bu üç noktaya dikkat edilmiştir;

1. Y.P.'nin açısı sabitlenmiştir ve ıslak karbon miktarı kontrol altına alınmıştır.
2. Islatılmış karbon reaksiyon alanı sınırlandırılmıştır.
3. Ve bunları sağlamak için patentli karbonun ıslaklığını sağlamak için yöntem geliştirilmiştir.

Yapılan bu çalışmalar  $>100 \text{ mA/cm}^2$  ve % 80 verimlilik koşulları altında, çeşitli siyah karbon yakıtları kullanılmasıyla aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmıştır. Siyah fırınlanmış kömürle yapılan deneylerde, 1. günde hücre potansiyeli 1 Volttan başlayan potansiyeli yavaş bir ivme ile azalırken, 3. gün daha hızlı bir ivme ile azalma gözlenmiştir. Güç yoğunluğu da  $100 \text{ mW/cm}^2$  civarında maksimum değerini almıştır. Yeşil petrol kok kömürü ile yapılan deneylerde, hücre potansiyeli daha yüksek ( 1.1 V) değerden başlarken ivmelenmesi daha düşüktür. Fakat güç yoğunluğu  $80 \text{ mW/cm}^2$  maksimum noktasına çıkabilmektedir.

Yapılan deneylerde yakıtın çeşidi yakıt pili potansiyeli ve akım yoğunluğuna farklı etkilediği gözlemlenmiştir. Örneğin, 1300 derecede üretilmiş kok kömürü ile U Kentucky mekanik işleme elde edilmiş kok kömürü ile yapılan deneylerde aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmıştır. Hücre potansiyelleri ve akım yoğunluklarını karşılaştırılması için yapılan tablodan 1300 derecede üretilen kok kömürü daha yüksek bir hücre potansiyeli sağlamasına rağmen daha kısa zamanda potansiyelinde bir düşüş gözlenmektedir.  $44 \text{ mW/cm}^2$  ve 0.8 V noktasında grafiklerinin kesiştiği gözlenmektedir.

Aynı düzende sabit yük altında 30 saat boyunca ki voltaj stabilizesini öğrenmek için yapılan deneyde şu sonuçlar ortaya çıkmıştır. Deney  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 75 mA sabit akımla yapılmıştır. Hücre potansiyeli 1.13 V'tan başlamış ve ilk 2,5 saatlik dilim içinde bir düşüş yaşarken ardından kendini sabitleyecek bir değere 0.98 V'a çıkarmıştır. İlerleyen 30 saat içinde bu değerde potansiyelini korurken, 30. saatin sonlarına doğru potansiyelde hızlı bir düşüş gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak yapılan deneylerde açının yoğunluğa etkisi bir grafik haline getirilmiştir. Deneyde kullanılan karbon kaynak çeşitlerinin bazıları, arosperse 3 fırınlanmış siyah kömür, kömür türevli aktive edilmiş karbon, desulco grafit partikülleridir.

Sonuç olarak yapılan deneylerde yakıt hücresinde karbon kaynağı olarak kullanılan kömür çeşitlerinin yoğunluğa etkisi yukarıdaki grafikteki gibi ortaya çıkmıştır. Burada kullandığımız kömür çeşidinden ziyade oluşturduğumuz açının daha baskın bir etmen olduğu görülüyor. Grafikte görülen sonuçta, 25° civarında yoğunlaşma olmuştur.

İrfan AR ve arkadaşları laboratuvar şartlarında yaptıkları deneyler sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşmışlardır;

Yakıt pillerinin ticari amaçla kullanılabilmesi için laboratuvar şartlarında denenilen ve geliştirilen elektrolit - elektrot çifti, paket haline getirilen yakıt pillerinde kullanılarak yüksek güç elde edilir. Bu amaçla bu çalışmada geliştirilen bir elektrolit - elektrot çiftinin paket haline getirilmesi, gerekli tasarım ve güç hesabı yapılarak içten yanmalı motor ile karşılaştırılması yapılmıştır. Karşılaştırma sabit bir güç için yakıt pili paketinin kütlesi, kapladığı hacmi, maliyeti ve verimi, aynı güçteki içten yanmalı motorunki ile ek sistemler değerlendirmeye alınmadan yapılmıştır. Sonuçta gelişmiş bir elektrolit – elektrot çifti ile yakıt pili paketleri seri olarak üretildiğinde, karşılaştırılan tüm değişkenlerde belirgin farkla içten yanmalı motorlardan daha iyi olduğu görülmüştür.

Gottesfeld ve arkadaşları, ilk olarak PEM yakıt pili paketinin otomotivde kullanımı için gerekli olan maliyet araştırmasını yapmışlardır. Bu çalışmada geliştirilen yakıt pili hücresinden 0.6 volt gerilim ve 0.3 W / cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir. Daha sonra, taşıtta kullanmak amacı ile 1984 yılında 80 kW gücünde bir yakıt pili paketinin üretiminde, 33000 \$'lık platin kullanmışlardır. Fakat 1991 yılında yine aynı güçteki bir araç için ince film teknolojisini kullanarak 500 \$'dan daha az platin kullanarak bunu gerçekleştirmişlerdir. (Gottesfeld ve ark.)

Taşıtlarda kullanılan PEM yakıt pili paketlerinde gücü artırmak için, akım yoğunluğu yüksek olan elektrolit – elektrot çiftine ihtiyaç vardır. Bu amaçla, literatürde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Anand ve arkadaşlarını geliştirdikleri farklı elektrolit – elektrot çifti deneylerinde ise maksimum 0.9 V gerilim ve 1.22 A / cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır.

Şenol, elektrolit – elektrot çifti ile yaptığı denemeler sonucunda 0.5 – 0.6 V arasında gerilim değerlerini elde etmiştir. Sarıdemir ise, farklı tutucu maddeler ve Doweks reçinesi kullanarak imal ettiği elektrolit – elektrot çiftini, Şenol'ununkinden % 50



daha ince yaparak denemiştir. Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında yapılan bu çalışmada maksimum 0.62 V gerilim ve 0.8 A / cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır. Sunulan bu çalışmada elde edilen gerilim ve akım değerlerinden güç hesaplaması yapıldığında, yaklaşık 0.20 W /cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir.

PEM yakıt pilleri üzerine yapılan çalışmalar, son yıllarda verimin artırılması ve yüksek maliyetin düşürülmesi yönündedir. Anand ve arkadaşları, özellikle PEM yakıt pillerinde kullanılan polimer mebranın kalınlığının azaltılarak, ince film tabakaları haline getirilmesi gerektiğini önermişlerdir. Bunun yanında, mebran kalınlığının azaltılmasının iyon iletkenliğinin çok daha iyi olmasına da neden olacağını belirtmişlerdir.

Yakıt pillerinin ticari amaçla kullanılabilmesi için, laboratuvar şartlarında denenilen ve geliştirilen elektrolit – elektrot çiftlerinin, yakıt pili paketleri haline dönüştürülmesi gerekmektedir. Yakıt pili paketi ise, çok sayıda PEM yakıt hücrenin üst üste yerleştirilmesi ile oluşturulmakta ve böylece yüzey alanı artırılarak, istenilen güç değerlerine ulaşılmaktadır.

Bu çalışmada; literatürde geliştirilen elektrolit – elektrot çiftleri ile Sarıdemir tarafından sunulan çalışmada geliştirilen elektrolit – elektrot çiftinin paket haline dönüştürülmesi halinde elde edilecek sonuçlar değerlendirilmiştir. Yakıt pili paketlerinin değerlendirilmesinde, sabit bir güç için elde edilen hacimler, kütleler, maliyetler ve verimler karşılaştırılmıştır. Bununla birlikte, gerekli tasarım ve güç hesabı yapılarak içten yanmalı motorla ile de mukayese edilmiştir.

Polimer Elektrolit Mebran (PEM) Yakıt Pilinin boyutları, her PEM hücrenin ürettiği gerilim ve aktif pil alanına bağlıdır. Buna göre literatürde geliştirilen yakıt pillerinin güç yoğunluğuna göre bir boyut tanımlaması yapılabilir. Bu çalışmada çıkan sonuçlar elektrolit – elektrot çiftlerinin güç yoğunluğu grafiği çizilerek karşılaştırmaları yapılmıştır.

Bu grafiğin maksimum noktalarında, mevcut yakıt pilleri ile gelişmiş yakıt pilleri arasında yaklaşık olarak iki kat bir güç yoğunluğu farkı vardır. Mevcut yakıt pilinin maksimum güç yoğunluğu 0.4 W/cm<sup>2</sup>, gelişmiş yakıt pilinin ise 0.8 W/cm<sup>2</sup> olduğu görülmektedir. Sarıdemir' in geliştirdiği yakıt pilinde ise yaklaşık 0.20 W/cm<sup>2</sup> değerinde bir güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir.

Buna göre literatürde yapılan çalışmalarda geliştirilen mevcut ve gelişmiş yakıt pilleri ile birlikte sunulan çalışmada geliştirilmiş elektrolit – elektrot çiftlerinin sonuçları incelenmiştir. Bu sonuçlar kullanılarak yapılan hesaplamada elde edilen yakıt pili paketlerinin sonuçları; güç yoğunluğu  $0.17 \text{ W/cm}^2$ , toplam aktif pil alanı  $475000 \text{ cm}^2$ , boyutları  $50 \times 50 \times 48 \text{ cm}$ , hacim 120 litre, litre başına güç  $0.66 \text{ kW/lt}$ , kütle 200-250 kg, kilogram başına güç  $0.40\text{-}0.32 \text{ kW/kg}$  bulunmuştur.

Yakıt pilinin sabit fiyatı belirli bir kW için gerekli maliyeti belirtir. Bu maliyet aynı zamanda paketin yapımını, ilk testleri ve hem de sistemin yerine kurulmasında yapılan harcamaları içermektedir. Buna göre:

$$C_{yp} = C_{sabit} \times C_{pil} \times N_{pil} \quad (1)$$

olarak tanımlanmıştır.

Bir PEM yakıt hücresi, bir polimer elektrolit ile birlikte iki gaz geçirebilen gözenekli elektrottan oluşan (anot ve katot ) mebranın, iki gaz yayılım plakaları arasında sandviç şeklinde birleştirilmesidir. Bir paketteki gaz yayılım plakalarının sayısı, pillerin sayısının bir fazlasına eşittir. Bunun için, her pilde sadece bir gaz yayılım plakası vardır ve ilave olarak paketin tümüne bir plaka daha eklenir.

**Gaz Yayılım Plakaları:** Grafitten basınçlı döküm tekniği ile üretilmektedir. Günümüzde yayılım plakalarının yapım maliyeti, üretim miktarının az olmasından ve grafitin pahalı olmasından dolayı 100 \$'a yakındır. Ancak seri üretime geçilmesi halinde maliyetin plaka başına 10 \$'a düşeceği Barbir ve Gomez tarafından tahmin edilmektedir. Burada grafit, korozyona (aşınmaya) karşı direnç göstermesi, yoğunluğunun düşük olması ve elektrik direncinin yüksek olmasından dolayı tercih edilmektedir. Ancak maliyetinin fazla olması, üretim zorluğu ve çabuk kırılabilirlik gibi özelliklerinden dolayı günümüzde farklı malzemelerin araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir.

Benzer bir şekilde gaz yayılım plakalarının metal veya paslanmaz çelikten yapılabilme imkanına rağmen, metalin iletkenliğinden dolayı yalıtımının güç olması, oksitlenmesi ve ağırlığının fazla olması nedeni ile tercih edilmemektedir. Günümüzde gaz yayılım plakaları olarak grafit – polimer kompoziti şeklinde üretilen plakaların PEM yakıt pillerinde kullanılması düşünülmekte ve araştırma safhasında denemeler

yapılmaktadır. Ayrıca Del Rio ve arkadaşları, tarafından yapılan araştırmada, karbonla kaplanmış polivinil – florit (PVDF) mazleme geliştirilerek PEM yakıt pillerinde gaz yayılım plakası olarak kullanılmıştır. Bu araştırma sonucunda, gaz yayılım plakalarının polimer esaslı kompozitler olabileceği belirtilmiştir. Grafit – Polimer kompoziti; düşük ağırlık, düşük maliyet, korozyona karşı dirençli olması ve seri üretim kolaylığından dolayı tercih edilmektedir.

Polimer Elektrolit Mebran: Polimer elektrolit mebran ise katı elektrolit ve elektrotlar olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Günümüzde elektrolitin araştırma amaçlı  $m^2$  fiyatı yaklaşık olarak 500 \$'dır. Yukarıda açıklanan yayılım plakaları gibi seri üretime geçilmesi halinde bu mebranların maliyetinin üretim sayısı ile üstel olarak azalabileceği ve maliyetinin 50 \$/m<sup>2</sup>'ye kadar düşeceği Kalhammer, tarafından belirtilmektedir.

Katalist olarak platin kullanılmasından dolayı elektrotlar, yakıt pili paketinin en pahalı elemanlarıdır. Elektrotlara platin yüklenmesi, ancak laboratuvar üretim teknikleri ile yapılabilir. Araştırmaların ilk safhalarında her bir elektrot için  $cm^2$ 'ye 4 mg platin yüklenmesinin maliyeti 125 \$ olmuştur. Ancak geliştirilen üretim teknikleri ve çok daha az bir platinin ( $\approx 0.15 \text{ mg/cm}^2$ ) kullanılması maliyeti önemli ölçüde düşürmüştür. Sarıdemir ve arkadaşlarının, geliştirdiği elektrolit – elektrot çiftinde ise benzer bir şekilde  $cm^2$ 'ye yaklaşık olarak 0.15 mg platin kullanılmıştır. Buna göre paket haline getirilecek olan yakıt pilinde 1  $m^2$ 'lik alan için yaklaşık 150 \$ maliyet olacağı düşünülmektedir. Türkiye'de 1 gr. kloroplatinik asit çözeltisinin fiyatının yaklaşık 100 \$ civarında olmasından dolayı elektrotların maliyeti yüksek çıkmaktadır. Burada, yurtdışı fiyatı 40 \$/gr olan kloroplatinik asit çözeltisi kullanıldığında 80 kW çıkış gücü istenen bir taşıt için kullanılacak elektrotların maliyetinin 2400 \$ civarında ve kW başına 30 \$ olacağı tahmin edilmektedir. Gottesfeld ve arkadaşları, 1991 yılında ince film teknolojisini kullanarak platinin maliyetini 6.25 \$/kW'a kadar düşürmüşlerdir. Aynı çalışmada ince film teknolojisini kullanarak 80 kW gücündeki bir taşıt pili için 500 \$'dan daha az platin kullanmışlardır.

Sonuçlar incelendiğinde mevcut yakıt pilinin içten yanmalı motorlardan % 25, gelişmiş yakıt pilinin ise % 75 daha hafif, fakat tarafımızdan üretilen yakıt pilinin ise % 20 daha ağır olduğu görülmektedir. Literatürde kullanılan yakıt pillerinde, güç yoğunluğunun fazla olması paket plaka sayısının daha az ve paket kütlesinin

daha hafif olmasını sağlamıştır. Burada paket kütesinin hesaplanmasında, literatürde verilen toplam paket kütlelerinden bir pil kütlesi hesaplanmış ve 80 kW'lık bir çıkış gücü için değerlendirme yapılmıştır.

Çıkan sonuçlarda hacimleri bakımından bir karşılaştırma yapıldığında, içten yanmalı motorların mevcut yakıt pillerinden yaklaşık iki kat daha fazla hacim kapladığı görülmektedir. Tarafımızdan yapılan çalışmada oluşturulan PEM yakıt hücresinin ise içten yanmalı motora yakın bir hacim kapladığı, ancak güç yoğunluğunun artırılması ile daha küçük hacimlere ulaşıldığı şekilde görülmektedir. Çünkü, mevcut ve gelişmiş yakıt pillerinin güç yoğunluğu fazla olduğundan daha küçük hacme sahip olmuşlardır.

Sonuçta verimler incelendiğinde, içten yanmalı motorlarda ısı ve sürtünme gibi birtakım kayıplardan dolayı verim % 20 – 25 civarında olmasına rağmen PEM yakıt pillerinde ortalama verim % 40 – 60 civarında gerçekleşmektedir. Tarafımızdan üretilen elektrolit – elektrot çiftinin verimi(3) eşitliği ile:

$$I_{yp} = V / 1.482 = 0.62 / 1.482 = \% 42$$

olarak hesaplanmaktadır. Sonuçta, elektrolit – elektrot çiftinin geliştirilmesi ile içten yanmalı motorlar ve yakıt pilleri arasındaki belirgin fark daha da artacaktır.

Sonuç olarak aşağıdaki araştırma sonuçları ortaya çıkmıştır;

Yakıt pilleri ile içten yanmalı motorların, sabit bir güç değerine göre güç yoğunlukları hesaplanıp hacim ve kütleleri tablo halinde verilmiş ve çizilen grafiklerle değerlendirilmiştir. Buna göre, PEM yakıt pillerinin, içten yanmalı motorlardan hacimce daha az yer kaplayacağı ve kütlece daha hafif olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

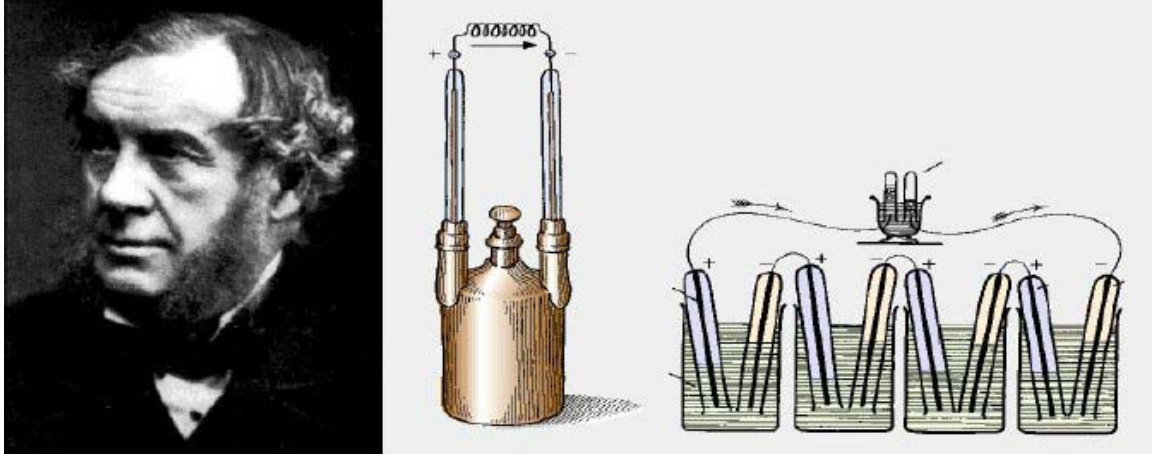
İçten yanmalı motorlar üzerinde yapıla yoğun araştırma çalışmaları sonucunda, büyük harcamalar yapılmıştır. Yaklaşık 100 – 120 yıldır yapılan araştırmalara rağmen, içten yanmalı motorların günümüzde verimi % 30'u aşamamıştır. Benzer bir şekilde, yakıt pilleri içinde bir araştırma yapılırsa çok daha az harcama ile daha kısa sürede, hem verim ve hem de maliyet açısından daha iyi noktalara ulaşılabileceği kesin görülmektedir.

Sunulan bu araştırmada, karşılaşılan en önemli sorun yakıt pilinin maliyeti olmuştur. Ancak, pilin en pahalı elemanı olan elektrotların ince film teknolojisi ile üretilmesi sonucunda platin maliyetinin 6 \$/kW'a kadar düşmesi ile önemli gelişme sağlanmıştır. Ayrıca, seri üretim tekniği ile katı elektrolitin maliyeti de 50 \$/m<sup>2</sup>'ye kadar düşmüştür. Benzer bir şekilde, kompozit gaz yayılım plakalarının geliştirilmesi ve seri üretim tekniği ile üretilmesi bu problemi çözmeye aşamasına getirmiştir. Bununla birlikte hidrojenin elde edilmesi ve depolanması içinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bunun için bor madeninin kullanılabilieceği çeşitli kaynaklar tarafından önerilmektedir.

Maliyetin seri üretimle azaltılması ve dağıtım sonrası servis hizmetlerinin sağlanması ile birlikte yakıt pillerinin taşıtlarda yaygın olarak kullanılması beklenmektedir. Bazı otomotiv firmaları, kendi geliştirdikleri yakıt pillerini taşıtlara uygulamayı başarıyla sağlamışlardır. Gelecekte PEM yakıt pili paketlerinin içten yanmalı motorların yerini alacağı düşünölmektedir.

### 3. YAKIT PİLLERİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Yakıt pili teknolojisini ilk Sir William R.Grove tarafından 1839’da keşfedildiği kabul edilir. Bu sebeple Sir William R.Grove “yakıt pillerinin babası olarak” anılır. Grove’da yakıt pili fikri, suyun elektrolizi deneylerini yaparken oluştu. Neden elektrolizin tersi (oksijen ve hidrojen reaksiyona girerek elektrik enerjisi elde edilemesin) olmasın dedi kendi kendine ve bu doğrultuda araştırmalara başladı. Onun geliştirdiği yakıt pili sistemi; elektrolit olarak seyreltik sülfürik asit, oksitleyici etken olarak oksijen ve yakıt olarak da hidrojen den oluşmaktaydı.



**Şekil 3.1** Sir William R. Grove ve ürettiği yakıt pili. ( Fuelcells.org 2006)

Yakıt pili ( fuel cell) terimi ilk olarak 1889 yılında Ludwig Mond ve Charles Lander tarafından kullanıldı. Onların ilk denemeleri hava ve kömür gazı (coal gas) ile olmuştur. Araştırmalar sanayiinin ve araştırmaların başlangıcı olan 1900’lü yıllarda hızlandı, fakat yetersiz teknoloji ve malzeme yetersizliğinden dolayı sonuç hüsrandı. 1920’lerden sonra gaz-difüzyon elektrotunun başarılı düşük sıcaklıklı işlemler için önemli bir anahtar olduğu fark edilmiştir. A.Schmid ilk platin katalizörlü, gözenekli karbon–hidrojen elektrotları silindirik şekilde yapan araştırmacı olmuştur. Bu araştırmalarla önemli kademeler kaydedilmesine rağmen bu sıralarda meydana gelen 2.Dünya Savaşı bu araştırmaların çoğunun durmasına neden olmuştur.

İlk başarılı pili icadı, 1932 yılında mühendis Francis Bacon tarafından yapıldı. Bacon gözenekli metal elektrotlu alkali yakıt pili sistemleri üzerinde çalışmaktaydı ve araştırmalarını savaştan sonra yayınlamıştır. Onun geliştirdiği hücre sistemi 1968'te insanların Ay'a uçuşunu sağlayan NASA yakıt hücresi sisteminin ilk prototipidir.

Artan araştırmalarla görülmüş ki, düşük katalizör yüklemeli gözenekli karbon kullanımını dünyada kullanılan hidrojen-hava yakıt pillerinde düşük maliyetli bir çözüm oluşturmakta. Bu sebeple elektrikli otomobillere ilgi çok artmış ve birkaç prototip üretilmiş. 1970 yılında K.Kordesch 4 kişilik hidrojen yakıt hücresi ve piliyle çalışan hibrit bir otomobil üretmiştir. Bu araçla 3 yıl şehir trafiğinde dolaşmıştır. 1970'lere kadar uzay araştırmalarında en üst gelişmişlik düzeyinde olan alkali yakıt pili sistemleri yerini şaşırtıcı bir biçimde, fosforik asitli yakıt pili sistemlerine bırakmıştır. Bu gelişmenin sonucu olarak da hidrokarbonların yeniden yapılandırılması ve geliştirilmesi yoluna gidilmiştir. Japonya'nın bu konular ilgisi bu dönemde artmıştır ve araştırmalarını hızlandırılmıştır. Bu dönemlerde 50-100 kW'tan başlayıp 10 Megawatt'a kadar çıkan yakıt pillerinin prototipleri üretildi.

1890'lı yıllarda yüksek sıcaklıklı ünitelerde gelişmelere önem verilmiş fakat, yüksek verime rağmen ömür süreleri ile ilgili problemlere bir çözüm getirilememiştir.

Bugüne kadar 200'den fazla yakıt hücreleri ile ilgili araştırma NASA tarafından desteklenmiştir. Apollo ve Space Shuttle projelerinde güvenli olarak yakıt hücrelerinden elektrik ve su elde edilmesinden dolayı uzaydaki rolleri gelecek açısından umut verici olmuştur. Bu başarılar, 1960'larda yakıt pillerinin dünya'nın enerji problemine çözüm olacağı umudu doğmuştur ve bu sebepten dolayı 1970'li yıllarda başlanan geniş çaplı çalışmalar 2000'li yılların sonuna doğru tahminlerin ne kadar doğru olduğuna dair önemli gelişmeler yaşanmıştır.

A.B.D.başkanı G.W.Bush 28 Ocak 2003 tarihinde yaptığı bir konuşmasında hidrojen enerjisini hürriyet enerjisi olarak nitelendirmiş ve bu alandaki çalışmaların desteklenmesi amacıyla 1.7 milyar dolarlık bir kaynak ayırdığını söylemiştir. Bu gelişmeler aşamasında yakıt hücresi iç pazarı genişlemiştir. Örneğin; ONSI Corp. Adındaki bir amerikan firması 200kW'ta kadar enerji sağlayan fosforik asit türü yakıt pilinin pazarlamasına başlamıştır. Japonya'da Tokyo Electric Company yanı sıra Sanyo, Hitachi, Toshiba, Kawasaki, Fuji Electric, Kansai Electric yakıt hücresi sistemi kullanan belli başlı şirketlerdir.

Siemens California’da 200 konutun elektrik ve ısı ihtiyacını karşılamak üzere 250 kW’lık gaz türbünlü , yakıt hücreli bir kojenerasyon sistemi kurmuştur.

Avrupa merkezli Alstom, Asya merkezli Ebara firmaları ile ortak çalışan Kanada’nın Ballards firması PEM yakıt pili kullanan , 250 kW elektrik , 230 kW ısısal güce sahip jeneratörlerini üretilip satışa sunmuştur. Honda araştırma ve geliştirme bölümü doğal gazdan yakıt pilli araçlar için hidrojen üreten, elde edilen elektriğin ve suyun yine üretildiği evde kullanımını sağlayan “ Hidrojen Ev Enerji İstasyonu” ( HES ) adlı proje çalışmalarına başlamıştır.

Uluslar arası potansiyel yakıt pili pazarı ( sade sabit cihazlar için ) 2030 yılı için 45 milyar Euro olarak tahmin edilmektedir. Hedef fiyat, tüm sistem için kW başına 1000 Euro’dur.

İzlanda’da hükümet, üniversiteler, taşıma şirketleri, fabrikalar ve çok uluslu otomobil ve petrol şirketleri konsorsiyumu oluşturulmuştur ve 2030 yılına kadar İzlanda’nın tamamen hidrojen enerjisine geçmesi planlanmıştır. Dünya’nın ilk hidrojen dolun merkezi İzlanda’da açılmıştır. Bunlara ilave olarak İspanya’da INTA solar hidrojen tesisi, İtalya, Almanya ve Norveç’te SAPHYS küçük ölçekli fotovoltaik, hidrojen enerji sistemi ve Almanya’da PHOEBUS pilot tesisi gibi birçok proje yürütülmektedir.

Ayrıca araçların %65’inin skoter ( küçük motosiklet ) olduğu Tayvan’da yakıt hücreli skoter kullanımı desteklenmekte ve ZES ( sıfır emisyon skoter ) Asya Pasifik Yakıt Pili Teknolojisi Ltd. ve Kwang-Yang Motor Co. işbirliği ile üretilmektedir.

Ulaşım sektöründe, yakıt hücresi ile çalışan araçların geliştirilmesi, petrol tüketimini azaltacağı gibi, araçlardan kaynaklanan çevre kirliliğini de azaltacaktır. Yakıt hücreli otobüs üretimini gerçekleştiren Kanada’nın Ballard Şirketi’nin yanı sıra, General Motors, Ford, Chrysler, Toyota, Honda, BMW, Renault yakıt pilleri ile çalışan otomobilleri ticari anlamda üretmek ve geliştirmek çabasıdadır. 1993 yılından günümüze kadar çok sayıda prototip üretilmiştir. Alman Daimler Chrysler’in ürettiği Ballard’a ait yakıt hücresi kullanan NECAR4 ( sıvı hidrojenle çalışır ) ve metanol dönüştürücülü NECAR5, General Motors’un Opel “Zafira” adı verilen ve 75 kW’lık Ballard tescilli yakıt hücresi taşıyan aracı Ford tarafından üretilen “Think FC5”ler, Toyota’nın RAV-4 ve Fine-N’i, Nisan Renessa ve Mitsubishi, Daihatsu, Honda ve



Mazda ortaklığı Demio FCEV, Renault'un 30 kW Nora cell kullanan Lagunası prototiplere birer örnektir.

General Motor hidrojen enerji teknolojisinin kullanıldığı, 20 cm kalınlığında, 120 cm eninde, 240 cm boyunda bir platform ile dört tekerden oluşan bir otomobil üretimi projelendirmiştir. Projeye göre bu platforma sahip olan kişi istediği kaportayı takarak otomobilini kullanabilecektir. Bu otomobillerde içten yanmalı motor, piston ve krank bulunmadığından bunun yerine her tekerleğin göbeğinde 20 kW'lık müstakil elektrik motorları arabaya gerekli hareketi sağlayıp, yüksek emniyet içinde sistemin süper kompakt bir yapıya kavuşmasına olanak sağlanmaktadır. Bunların dışında, %15-20 hidrojen ve %80-85 doğal gaz karışımından oluşan hythane adlı yakıtı ile çalışan bir otobüs 1993 yılından beri Montreal'de ( Kanada ) denenmektedir.

Japonya'da WE-NET ( World Energy Network ) projesi ile Tokyo metropolitan bölgesinde hidrojen kullanımı ile oluşacak azot oksit emisyonundaki azalma potansiyeli araştırılmaktadır. WE-NET Programı Japonya'nın Uluslar arası Ticaret ve Endüstri Bakanlığınca desteklenmektedir. Bu programda Japonya hidrojen enerji sistemini geliştirmek üzere 2020 yılına kadar 4 milyar dolarlık bütçe ayırmıştır. Gelecekte de Pasifik denizinin ekvator bölgesinde yapay bir adada solar radyasyon kullanarak deniz suyundan elektrolizle hidrojen üretmeyi planlamaktadır.

Halen Japonya'da Tokyo Electric Company tarafından kurulan 11 MW'lık elektrik santrali Rokko adasının elektrik ve ısı ihtiyacını karşılamaktadır. Bu tesis kapasiteleri 50 ile 500 MW arasında değişen yüzlerce yakıt hücresi tesisi bulunmaktadır. Sadece Tokyo'da şehrin elektrik ihtiyacının 40.000 KW'lık bölümü hidrojen enerjisi sistemlerinden sağlanmaktadır.

Uçaklarda ilk kullanım 1956 yılında B-57 Canberra deneme uçağında gerçekleştirilmiştir. Sovyetler Birliği de 1988 yılında Tupolev-155 deneme uçağında yakıt olarak hidrojeni kullanmıştır. Dünya Enerji Ajansı Hidrojen Programı çerçevesinde yürütülen çalışmalarda, Airbus tipi uçaklarda yakıt olarak hidrojen kullanmasına 2007 yılında başlanacaktır. Hidrojenin uçaklarda yaygın yakıt olarak kullanımını konusunda Avrupa Airbus konsorsiyumu ile Almanya-Rusya ortak çalışmaları sürmektedir.

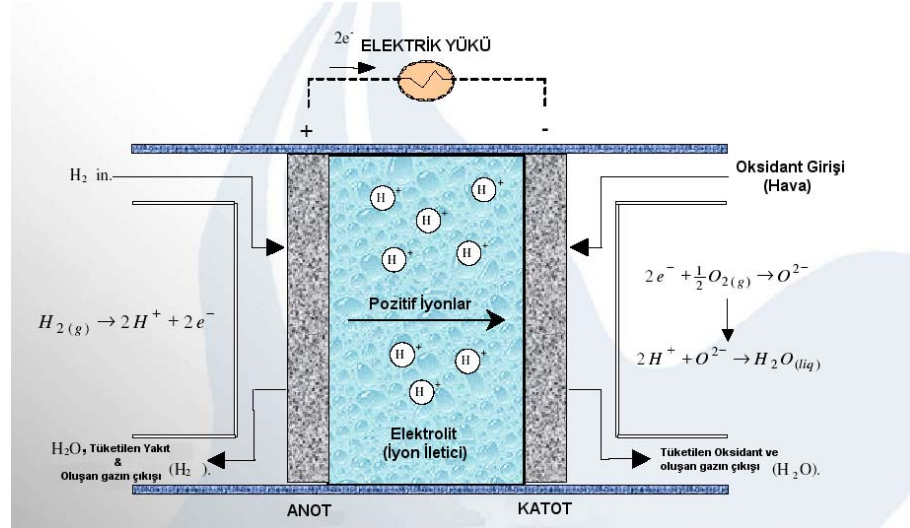
Bu yolda belki de en önemli gelişme 1990'larda olmuştur. Mebranlı yakıt hücresi sistemleri geliştirilmiştir, aslında bu tip yakıt hücreleri 1960'larda biliniyordu fakat uzay araştırmalarında alkali sistemler kadar başarılı olmadıklarından alkali sistemlerin

gölgesinde kalmışlardır. Bu sistemler geliştirilerek, katalizör araştırmaları ile yüksek güç yoğunluklarına ulaşılmışlardır. Buna ek olarak uzun ömür sürelerine sahip olmuşlardır. Bu sistemlerin en büyük sorunları; mebranların ve atık su ile soğutma su dolaşım sistemlerinin yüksek maliyeti. Teknolojinin bu hızlı ivmelenmesine boyun eğecekleri zaman yakındır.

## 4. YAKIT PİLİ ÇEŞİTLERİ VE KARŞILAŞTIRILMASI

### 4. 1. Yakıt Pili Nedir?

Yakıt Pilleri; yanma olmaksızın, kullanılan yakıtın ve oksitleyicinin sahip olduğu kimyasal enerjiyi değişmeyen elektrot – elektrolit sistemi vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştüren bir elektro kimyasal düzendir. Yüksek verimlilik ile bütün standartların belirttiği emisyonların çok altında çalışmaktadırlar. Çalışmaları pil gibidir, fakat sürekli bir yakıtla beslenmeye ihtiyaçları vardır. Genellikle bu yakıt hidrojenidir. Yakıt pillerinin diğer adı da hücredir. Yakıt hücreleri, yapılarında hareketli parçalar içermediklerinden dolayı sessiz ve güvenilirlerdir.



Şekil 4.1 Yakıt Pillerinin genel gösterimi. (Aykut 2002)

**Elektrolit:** Elektrolit hem çözülmüş reaksiyon gazlarını hem de iyonik yükleri elektrotlar arasında taşımaktadır. Böylece Şekil 4.1'de görüldüğü gibi hücre elektrik devresini de tamamlamaktadır. Ayrıca, elektrolit yakıt ve oksitleyici gaz akımlarının doğrudan taşınmasını önleyecek fiziksel bir engel görevi de görmektedir. Yakıt pillerinde sıvı, nemli katı polimerler ve eriyikler elektrolit olarak kullanılmaktadır. Kullanılan elektrolit özelliğine göre yakıt pili çalışma sıcaklığı da değişmektedir. Sulu ve polimer elektrolitli pillerde 80-200 °C ( düşük ve orta sıcaklıklı yakıt pilleri ), eriyiklerde ise 600-1000 °C ( yüksek sıcaklıklı yakıt pilleri ) arasında olmaktadır.

**Elektrot:** Yakıt hücrelerinde gözenekli gaz elektrotları kullanılmaktadır. Çünkü reaksiyon hızını sınırlayan kullanılabilir reaksiyon alanıdır. Gözenekli elektrotlar yüksek yüzey alanına sahip olduklarından daha yüksek akım yoğunluğu elde edebilirler. Gözenekli elektrodun yakıt hücresindeki fonksiyonları şunlardır:

1. Gaz/sıvı iyonizasyon veya deiyonizasyon reaksiyonlarının gerçekleşebileceği bir yüzey sağlamak.
2. Bir kez oluştuktan sonra iyonların üç fazlı ara yüzeye/ara yüzeyden uzağa iletmek ( bu nedenle elektrodun yüksek elektrikli iletkenliğe sahip malzemedan yapılması gerekir).
3. Yakıt gaz fazı ile elektroliti ayıracak fiziksel engel görevi yapmaktır. Elektrodun ilk görevi gerçekleştirebilmesi ve reaksiyon hızlarını arttırabilmesi için gözenekli bir yapıya sahip olması ve iletken olduğu kadar katalizör özelliğine de sahip olan bir malzemedan yapılması gerekmektedir. Elektrodun katalitik fonksiyonu düşük sıcaklık yakıt pillerinde daha önemlidir, çünkü iyonizasyon reaksiyonunun hızı sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklığın artırılmadığı durumda reaksiyon hızı katalizör kullanımıyla arttırılmaktadır. Bir başka önemli nokta da gözenekli elektrotların hem elektroliti hem de gazları geçirebilmesi ancak elektrolit taşınmasına yada gazların kurumasına da izin vermemesidir.

İdeal bir gözenekli yakıt hücresi elektrodunda elektrot yüzeyindeki sıvı elektrolit tabakası yeterince ince olmalıdır. Bu durumda karşıt iyon birikmesi, derişim polarizasyonu kabul edilebilir sınırlar içinde kalmakta ve yüksek akım yoğunlukları elde edilebilmektedir. Çünkü ince olan elektrolit tabakası reaksiyon bileşenlerinin elektro aktif bölgelere taşınmasını engellemeyecek ( direnç oluşturmayacak ) ve kararlı üç faz ( katı-sıvı-gaz ) ara yüzeyi kurulmuş olacak. Elektrolit miktarı gözenekli yapıda gerekenden fazla olduğundan elektrot “taşmış” olmakta ve derişim polarizasyonu da çok yükselmektedir.

Otomotiv sanayinde kullanılan düşük sıcaklık yakıt hücrelerindeki gözenekli elektrotlar kompozit bir yapıda oluşmaktadırlar. Bu yapı yüksek yüzey alanına sahip karbon siyahı ve bu yüzeyde tutturulmuş platin elektro katalizör ve bağlayıcı olarak da PTFE ( politetrafluoroetilen ) içermektedir. Bu elektrotlarda, PTFE hidrofobik yapıdadır,

ıslanmayı dengeleyici olarak çalışır ve gazı geçiren faz olarak görev alır. Karbon siyahı da malzemenin yüzey özelliklerine bağlı olarak belirli bir miktar hidrofobik özelliğe sahiptir, elektronları iletir ve elektro katalizörlerin tutunması için yüksek yüzey alanı sağlar. PTFE ve karbon kompozit yapısı gözenekli elektrotun içinde çok geniş üç faz ara yüzey oluşturmaktadır. Platin elektro katalizördür ve belirli bir yüzey alan için elektro kimyasal reaksiyonların ( oksitlenme/indirgenme ) hızını artırır.

**Hücre Modülü:** Pillerde olduğu gibi tek yakıt pili hücreleri arzu edilen voltaj seviyelerine ulaşılacak sayıda birleştirilirler ve daha sonra ara bağlantı yardımıyla tutturulurlar. Düz tabaka hücrelerin konfigürasyonunda ara bağlantı ayırıcı tabaka olarak ve iki görevi bulunmaktadır. Bunlar;

1.Yan yana duran iki hücre arasındaki seri elektrik bağlantısını sağlamak (özellikle düz tabaka hücreler için ),

2.Ardışık iki hücrenin yakıt ve oksitleyicilerini ayırmaktır.

Hücrenin diğer önemli parçaları;

1.Reaksiyon gazlarını elektrot yüzeyine dağıtan bir plaka; ki bu aynı zamanda hücrenin mekanik dayanımını da sağlamaktadır.

2.Sıvı elektrolitli hücreler için elektrolit deposu; kaybolan veya ömrü biten elektroliti yenilemede kullanılır.

3.Akım kolektörleri; elektrotlar ve ayırıcılar arasındaki akımın iletilmesini sağlar

#### 4.2. Yakıt Pilleri Nasıl Çalışır?

Tipik bir yakıt hücresinde; yakıt olarak kullanılan madde (tipik hidrojen bazlı) anodu (eksi elektrodu) sürekli şekilde besler, diğer taraftan oksidant madde (havadan alınan oksijen) de katot (artı elektrodu) sürekli şekilde besler. Elektrotlarda oluşan elektro kimyasal reaksiyonlar elektrik akımının oluşmasını sağlar. Aynı pillere benzemektedirler, bu sebeple diğer adları yakıt pildir. Aralarındaki fark; birincil piller içlerindeki kimyasal bitince işlevini yitirir ve atılırlar, ikincil piller ise şarj edilebilir fakat yeniden şarj edilmeleri verimliliklerini azaltır. İşte fark buradan doğar, çünkü yakıt pilleri devamlı yakıtla beslenirler ve bu süreçte devamlı enerji üretirler.

Tipik bir yakıt pilinde gaz yakıt anoda (negatif elektrot), oksitleyici (oksijen/hava) katoda (pozitif elektrot) sürekli olarak beslenmektedir. Yakıt pilinde yakıt ile oksijen arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrik akımı (doğru akım) ve ısı oluşmaktadır. Katotta protonlar oksijenle birleşip, kullanılan yakıtın cinsine göre yalnızca su buharı ve CO<sub>2</sub> üretilir.

Bir yakıt pili tipik bir pildekine benzer bileşenlere ve karakteristiğe sahip olduğu halde, bir çok bakımdan ayrı özellikleri bulunmaktadır. Bilinen piller bir enerji depolama aletidir. Verebilecekleri maksimum enerji ise pilin içine depolanmış kimyasal maddelerin miktarı ile belirlenmektedir. Pilin içindeki kimyasal maddelerin reaksiyonu bittiğinde pilin ömrü bitmektedir. İkincil pillerde ise kimyasallar tekrar yükleme yapılmak suretiyle rejenere edilmektedir ( reaksiyon geri çevrilmektedir ) ki bu da pilin içine dış bir kaynaktan enerji yüklemek anlamına gelmektedir. Öte yandan, yakıt pilleri teorik olarak elektrotlara yakıt ve oksitleyici beslediği sürece elektrik üretme kapasitesine sahip enerji dönüşüm aletidir. Gerçekte, performansta zamanla azalma, korozyon, bileşenlerin, ömrü gibi nedenlerle yakıt pillerinin de işletim ömürleri sınırlı olsa da uzundur.

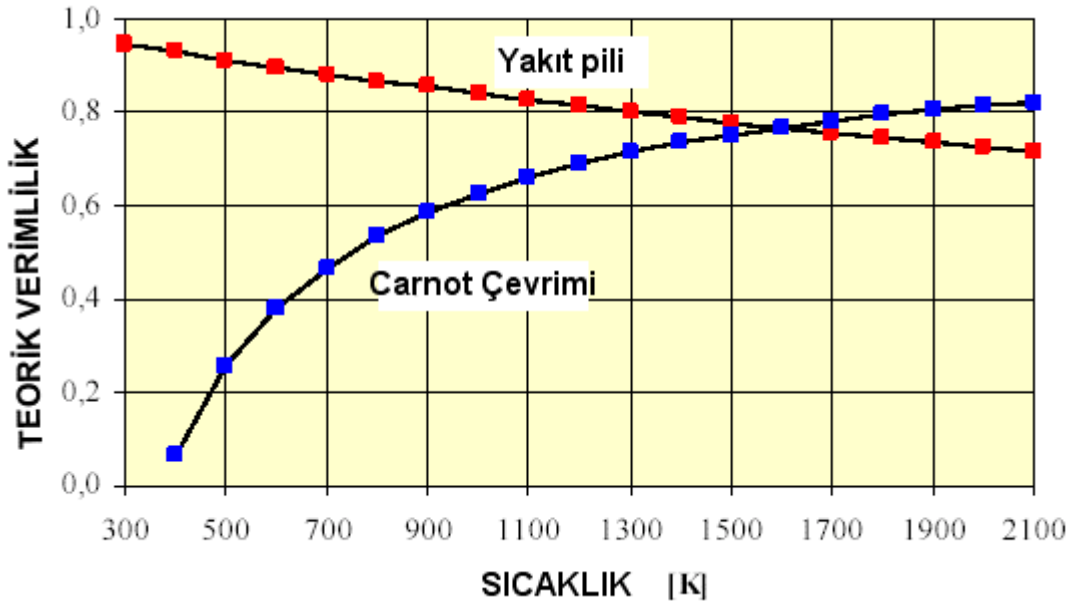
Sistemin en dikkati çeken noktalarından biri suyun üretildiği ve uzaklaştırıldığı yere bağlı olarak transfer edilen iyonun cinsi ve taşıma yönünün farklı olmasıdır. İyon pozitif yada negatif iyon olabilir. Bu da iyonun hem negatif hem de pozitif yük taşıyabileceği anlamına gelmektedir. Yakıt veya oksitleyici gazlar anot yada katotta karşılıklı olarak elektrolitten geçerler ve yakıtın ( genellikle hidrojenin ) elektro kimyasal oksitlenmesi ve oksitleyicinin ( genellikle oksijenin ) elektro kimyasal indirgenmesi ile elektrik enerjisi üretilmektedir. Hidrojen gazı uygun katalizörler kullanıldığında çok çabuk reaksiyona girdiğinden uygulamaların bir çoğunda yakıt olarak hidrojen gazı kullanılmaktadır. Benzer şekilde, kolay ve ekonomik olarak havadan elde edilebilmesi ve kapalı çevrelerde tekrar kolayca depolanabilmesi nedeniyle en çok kullanılan oksitleyici oksijendir. Reaksiyon girdileri, elektrolit ve katalizörler arasında gözenekli elektrot bölgesinde bir ara yüzey oluşmaktadır. Bu ara yüzeyin yapısı özellikle elektroliti sıvı olan yakıt pillerinde, yakıt pilinin elektro kimyasal performansında kritik bir rol oynamaktadır. Bu tip yakıt hücrelerinde, reaksiyon gazları gözenekli elektrodun bir kısmını da ıslatan ince elektrolit tabakasından difüzyonla geçmekte ve uygun olan elektrot çok fazla elektrolit içeriyorsa, elektrot taşınabilir ve gazların elektrolit fazından reaksiyon tarafına taşınması engellenebilir. Sonuçta gözenekli elektrodun elektro

kimyasal performansı da düşer. Bu durumda elektrot, elektrolit ve gözenekli elektrodun içindeki gaz fazları arasında çok hassas bir denge kurulmasının gerektiği açıkça anlaşılmaktadır.

#### 4.3. Yakıt Pillerinin Avantaj ve Dezavantajları

En iyi özellikleri yüksek verimlilik. Yakıt pillerini, Carnot Kuramına göre çalışan makinelerin hepsinden üstündür, çünkü Carnot Çevriminin formülüne göre;

$MAX_{\text{verimlilik}} = (T_1 - T_2) / T_1$  dir ve buda bize ısı enerjisinin tamamının hiçbir zaman mekanik enerjiye çevrilemeyeceğini gösteriyor. Oysa yakıt pillerinde kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine kayıpsız çevirir. Aşağıdaki tabloda da açıkça verimlilikler arasındaki fark görülmektedir.



Şekil 4.2 Yakıt (hücre) Pili ve Carnot Çevriminin verim karşılaştırması  
( Fuel Cell Hand Book 2000)

Yakıt hücreleri, Carnot çevriminin sınırlarına bağlı olmaksızın yakıtlardan doğrudan elektrik elde etmeye yarar. Klasik çevrim teknolojisinde, yakıttan kimyasal biçimde depolanan enerji yanma reaksiyonu ile ısıya ve ısı Rankin çevrimi ile mekanik enerjiye dönüştürülür. Bu dönüşüm sırasında hem Carnot çevrimi sınırı aşılamamakta, hem de mekanik enerji jeneratörde elektriğe dönüştürülürken yeni kayıplar oluşmaktadır.

Böylece, verim düşmekte kalabalık bir makine grubu gerekmekte ve çevre kirlenmektedir. Yakıt hücreleri Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmektedir.



**Şekil 4.3** Geleneksel teknoloji ve yakıt pillerinde enerji dönüşümü ( FCHB 2003)

Hareketli parçaları olmaması nedeniyle geleneksel güç kaynaklarından daha güvenilir olan yakıt hücreleri, gürültü ve çevre kirliliğine neden olmayan, kompakt yapılı ideal bir çevrim aracıdır. Yakıt pilleri kentsel alanlarda sağlığı tehdit eden fotokimyasal duman/sis oluşumunu da azaltmaktadır. SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> emisyonu sırasıyla 1.362 g/MW saat ve 1.816 g/MW saat'tir. CO<sub>2</sub> emisyonu 318 – 182 kg/MW saat düzeyinde geleneksel fosil yakıt güç kaynaklarına benzerler. H<sub>2</sub>'in elektrolizle ve gerekli elektrik enerjisinin yenilenebilir kaynaklardan üretildiği durumda ise sıfır emisyon değerine ulaşmaktadır. Yakıt pili sisteminde daha düşük emisyonla daha yüksek verim elde edilebilir.

Diğer avantajlarını sıralarsa:

- ❖ Sessiz çalışırlar
- ❖ Doğrudan enerji dönüşümü ( yakma yok )
- ❖ Düşük sıcaklık birimlerinin mümkün olması
- ❖ Tasarım dışı yüklerle işletimde iyi performansla sahip olması
- ❖ Uzaktan işletim
- ❖ Ölçü/boyut esnekliği



- ❖ Yakıt esnekliği
- ❖ Yan ürün olarak oluşan atık ısı geri kazanılabilir.
- ❖ Katı atık problemi yoktur
- ❖ Hızlı yük takip edebilme yeteneği
- ❖ Çevreyi kirletmezler
- ❖ Modüler sistemlerdir ve taşınabilirler
- ❖ Düşük emisyon
- ❖ Uzun ömür
- ❖ Hareketli parçaları yoktur

Dezavantajlarına gelince:

- ❖ Üretimleri ve araştırmaları pahalıdır
- ❖ Güç üretim endüstrisi için tanıdık olmayan bir teknoloji
- ❖ Bazı yakıt türleri için ( hidrojen, metanol... ) bir dağıtım altyapısı bulunmaması.
- ❖ Gelişimleri için yüksek teknolojiye ihtiyaç vardır
- ❖ Ömürlerinin içindeki maddelere bağılı oluşu ve tam belirlenememesi
- ❖ Seri üretimlerinin tam olarak henüz gerçekleştirilememesi

şeklinde verilebilir

#### 4.4. Yakıt Pillerinin Türleri

Yakıt Hücreleri (Pilleri) teknolojide yaşanan gelişim ve araştırmaların sonucunda çeşitlenmiştir. Günümüzde yakıt hücrelerini çalışma şekillerine kullandıkları yakıt türüne göre ve elektrolit sistemlerine göre ayırmak mümkündür.

##### **1-Çalışma sıcaklığına göre:**

- a) Yüksek sıcaklıkta çalışan Y.P.leri
- b) Orta sıcaklıkta çalışan Y.P.leri
- c) Düşük sıcaklıkta çalışan Y.P.leri

Yakıt Pillerinin çalışma sıcaklığı 150°C 'den düşükse, "düşük sıcaklıklı yakıt pili", 150°C ile 500°C arasında çalışan yakıt pilleri "orta sıcaklıklı yakıt pili", 500...1000°C arasında ise "yüksek sıcaklıklı yakıt pili" olarak adlandırılmaktadır. Düşük sıcaklık yakıt pillerinin hidrojen gibi basit yakıt ve platin gibi iyi ve pahalı katalizör gerektirmelerine karşı, yüksek sıcaklık yakıt pilleri hidrokarbon yakıt ve daha ucuz katalizör kullanabilme potansiyeline sahiptir. Çalışma sıcaklığına göre yakıt pillerini sınıflandıracak olursak, aşağıdaki tablo meydana gelir.

**Tablo 4.1** Yakıt Pillerinin çalışma sıcaklığına ve elektrolite göre sınıflandırması (FCHB 2003)

Yakıt Pili Çeşidi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı °C
Alkali Yakıt Pili (AYP)	KOH	50 -90
Proton Değiştiren Mebranlı Yakıt Pili (PEMYP)	Polimer	0 -125
Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili (DMYP)	Sülfirik Asit veya Polimer	50 - 120
Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	Orto Fosforik Asit	190 - 210
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)	Li/ K Karbonat karışımı	630 - 650
Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)	Stabilize Zirkonyum	900 - 1000

## **2- Çalışma basıncına göre:**

- a) Yüksek basınçta çalışan sistemler
- b) Orta basınçta çalışan sistemler
- c) Düşük basınçta çalışan sistemler

Çalışma basıncına göre yakıt pillerini ayrıca incelemeyeceğiz, elektrolit çeşitlerine göre incelerken konunun içinde alacağız.

### **3-Kullandıkları yakıt ve Oksidanta göre:**

- a) Gaz reaktantlı (örneğin hidrojen, amonyum, hava ve oksijen vb.)
- b) Sıvı yakıtlı (alkoller, hidrokarbonlar..vb)
- c) Katı yakıtlar ( kömür, hidritler..vb.)

Kullandıkları yakıt ve oksidanta göre yakıt pillerini ayrıca incelemeyeceğiz, elektrolit çeşitlerine göre incelerken konunun içinde alacağız.

### **4-Elektrolit sistemlerine göre:**

- a) Alkali yakıt pili ( AYP )
- b) Fosforik asit yakıt pili ( FAYP )
- c) Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)
- d) Katı oksit yakıt pili ( KOYH )
- e) Doğrudan metanol yakıt pili ( DMYP )
- f) Polimer elektrolit membranlı yakıt pili ( PEMYP )
- g) Dönüşümlü yakıt pili ( DYP )
- h) Çinko-hava yakıt pili ( ÇHYP )
- i) Protonik Seramik yakıt pili ( PSYP )

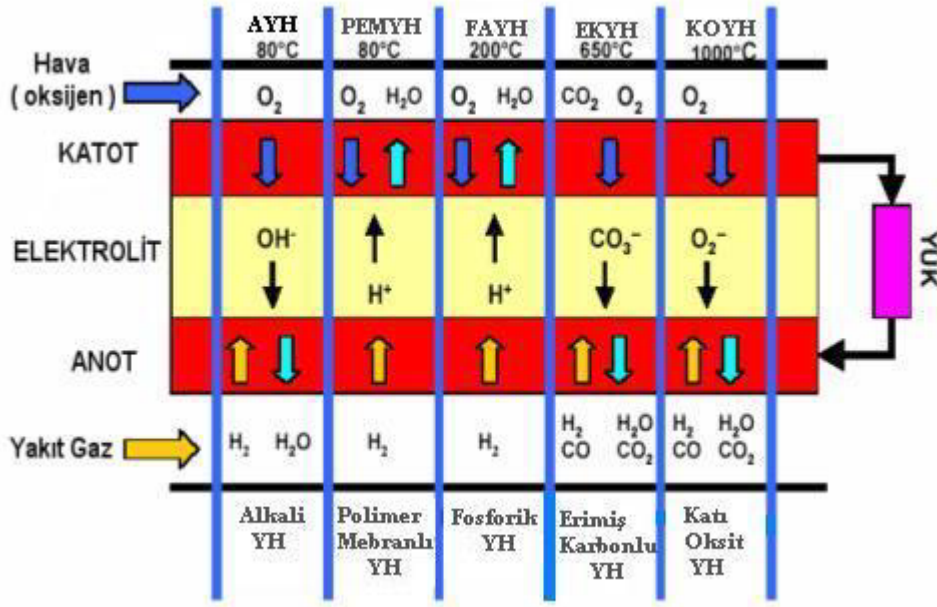
şeklinde sıralayabiliriz.

Bunun dışında elde edilen güce ve kullanım alanına göre de sınıflandırabiliriz. Bu sınıflandırmada düşük güçlü, orta güçlü ve büyük güçlü yakıt hücreleri olarak yapabiliriz. Düşük güçlü yakıt hücreleri daha çok, mikro uygulamalarda veya konutlarda 5-10 kW arasında bir güç gerektiren yerlerde kullanılırlar. Orta güçlü yakıt hücreleri ise 10-100 kW arasında olanlar sitelerde, 50-300 kW arasında olanlar da ticari olarak kullanılır. Büyük güçlü yakıt hücreleri, 250-10 MW güç gerektiren güç santrallerinde kullanılmak üzere üretilir.

**Tablo 4.2** Yakıt Pillerinin elde edilen güce ve kullanım alanına göre sınıflandırılması  
(Kordes 2003)

<b>Düşük Güçlü</b>	-5 kW	Mikro uygulama veya Konut	<b>PEMYP, KOYP</b>
	5-10 kW	Konut veya Site	
<b>Orta Güçlü</b>	10-100 kW	Site	<b>AYP, PEMYP</b>
	50-300 kW	Ticari	<b>KOYP, FAYP, EKYP</b>
<b>Büyük Güçlü</b>	250-10 MW	Güç Santrali	<b>FAYP, EKYP, KOYP</b>

Elektrolit sistemlerine göre yakıt pillerini incelersek diğer ayırdığımız türleri de içinde barındırdığını göreceğiz. Yakıt pillerini elektrolit sistemlerine göre incelerken günümüzde en çok araştırılanları ve gelecekte söz sahibi olacakları ele alacağız. Bunlar yukarıda saydığımız 6 çeşit yakıt pildir. Araştırmalar devam etmektedir ve farklı elektrolit kullanılan yakıt pilleri gelecek senelerde ortaya çıkacaktır.



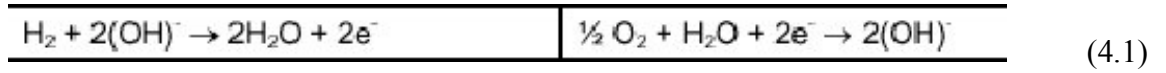
**Şekil 4. 4** Elektrolit sistemlerine göre ayrılan Y.P'lerinde meydana gelen reaksiyonlar  
(Kordes 2003)

#### 4.4.1. Alkali Yakıt Pili (AYP)

Bu Y.P. türünde elektrolit olarak KOH çözeltisi (%35 -%50 veya %85 oranlarından biri) yada KOH ile doyurulmuş asbest kullanılır. Elektrot olarak kullanılan malzeme genelde Ni ,Ag ,metal oksit ve soy metal katalizörlü karbon olmaktadır. Bu tür Y.P.'de çalışma sıcaklığı düşüktür (60 – 90 ° C dir), fakat genelde 20 – 250 ° C arasında çalışabilirler. Apollo Uzay mekiğindeki alkali Y.P.'de 250° C'de çalışmaktaydı. AYH'nin anot ve katot reaksiyonları:

*ANOT reaksiyonu:*

*KATOT reaksiyonu:*



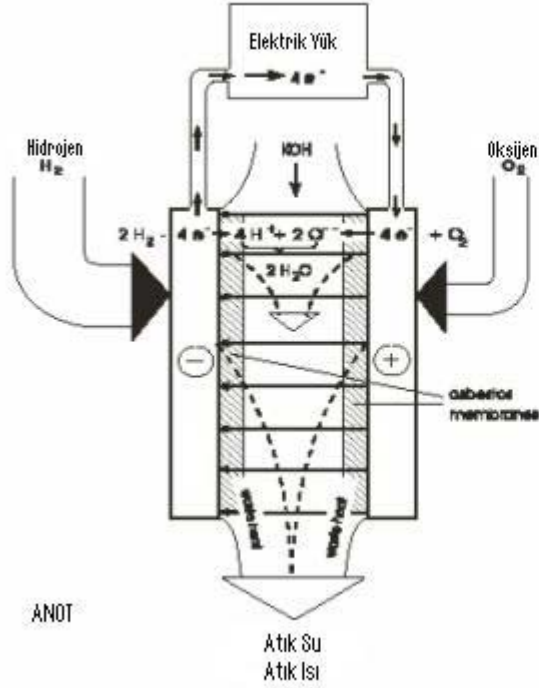
şeklinde ifade edilebilir.

Bu pillerde (OH<sup>-</sup>) eksi uçtan artı uca göçer. Anotta hidrojen gazı ve OH<sup>-</sup> tepkimesinden su elde edilir ve elektron yayımlanır. Elektronlar anotta, katoda dış devreden dönebilmek için elektrik güç kaynağı oluştururlar. Elektronlar oksijen ve suyla tepkimeye girdiklerinde elektrolitin OH<sup>-</sup> üretimi artar. Fakat AYP çok fazla saf hidrojene ihtiyaç duyar ve istenmeyen kimyasal bir reaksiyonla hücre içi reaksiyonları engelleyen katı bir karbonat oluşturur. Diğer bir sakıncaları ise, reaksiyonun hızını arttırabilmek için fazlaca miktarda maliyeti yüksek olan platin katalizöre ihtiyaç duymaları.

Bu Y.P.de verim % 50 ile % 60 arasındadır. Güç yoğunluğu ise 100 – 200 [mW/cm<sup>2</sup>] kadardır. AYP'nin dezavantajı; AYP'nin ihtiyacı olan saf O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> nin elektrolitin iletim yollarını ve gözenekleri CO<sub>2</sub> molekülleri OH ile tepkimeye girerek oluşan karbonatın tıkamasıdır. Bu durumu önlemek için dolaşımli elektrotlar üretilmiştir.

Francis Thomas Bacon (1904-1992) Britanya'da alkali elektrolitleriyle deney yapmaya başlamış ve asit elektrolitler kullanmanın yerine potasyum hidroksit (KOH) kullanmıştır. KOH performansı asit elektrolitler kadar iyiiken onlar kadar aşındırıcı olmamıştır. Bacon yirmi yıl boyunca çalışmalarını bu tür üzerinde devam ettirdi. Bu çalışmalarının sonunda ilk olarak 1959'da Allis-Chalmers 1008 hücre ile çiftçi

traktörünü güçlendirmesiyle ilk meyvelerini sundu. 15.000 wat güç ile bu traktörler 3000 poundluk ağırlığa dayanıklı olabilecek gücü üretebildiler.



**Şekil 4.5** Alkali Yakıt Pili'nin yapısı ve uzay araçlarındaki uygulaması .(Fuelcells.org)

Bazı ortamlarda karbondioksit karbonata dönüştüğünden dolayı, gaz girişinde CO<sub>2</sub> bulunmasına izin verilmemektedir. Anot ve katotta gözenekli nikel kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda Pt katalizör elektrotlar üzerine konularak kullanılmaktadır. Bazı hücreler yaklaşık 200°C' de ve yüksek basınçlarda çalışabilmektedir. AYH sistemleri uzay gemilerinde, elektrikli araçlarda ve denizaltılar da kullanılmaktadır. Bu tür yakıt hücrelerinde uzun çalışma ömrüne ulaşılabilir. Kullanılan pahalı katalizörlerden, hidrojenin sıvılaştırılması ve sıkıştırılması için ekstra enerji tüketiminden ve saf hidrojenin pahalı olmasından dolayı bu tür yakıt hücreleri yüksek maliyetlidir.

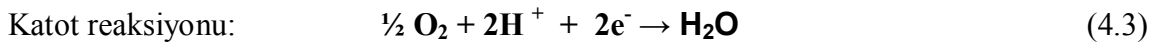
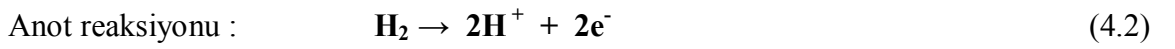
#### 4.4.2. Fosforik Asit Yakıt Pili ( FAYP )

Fosforik Asit Y.P.'nde elektrolit olarak gözenekli matrikse konsantre edilmiş (%100) fosforik asit kullanılır. Bu elektrolitin çalışma sıcaklığı, 160–220°C arasındadır. Bundan düşük sıcaklıklarda, fosforik asitin ( H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ) iyonik iletkenliği düşer ve anottaki

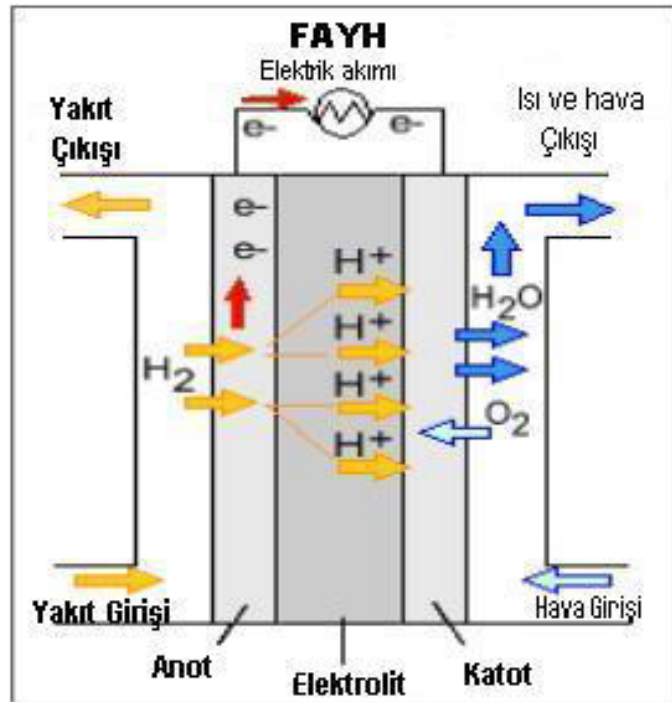
Pt'den dolayı gerçekleşen CO zehirlenmesi daha fazla görülür. Bu düzenekte fosforik asitin seçilmesinin temeli, 100 - 220°C de, diğer asitlere göre daha iyi performans sağlamasıdır.

Diğer bir özelliği de konsantre edilmiş fosforik asit su buharı basıncını düşürmekte ve hücre içindeki su kontrolünü kolaylaştırmaktadır.

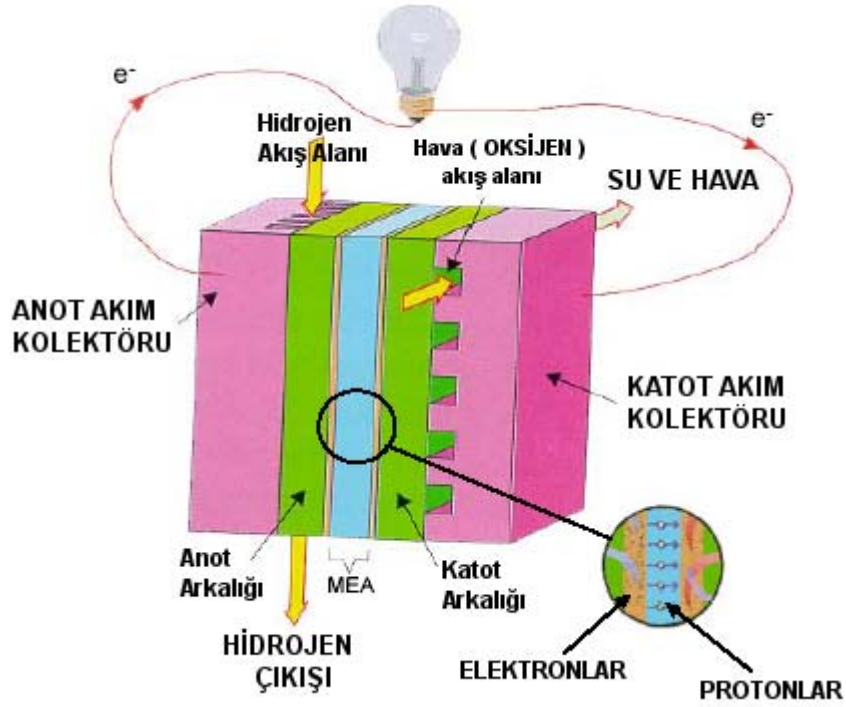
Bu yakıt pillerinin güç verimi % 40 ile % 50 arasında değişmektedir. Güç yoğunluğu ise 100 [mW/cm<sup>2</sup>] verilebilir. Anottaki ve katottaki kimyasal reaksiyonlar ise aşağıdaki gibi verilebilir;



şeklinde gösterilebilir.



Şekil 4.6 Fosforik Asit Yakıt (Pil) Hücresinin yapısı (Fuelcells.org)



**Şekil 4.7** Fosforik Asit Yakıt Pili yapısı. (Kordes 2003)

Avantaj ve dezavantajlarını sıralayacak olursak; konsantre edilmiş fosforik asitin su yönetimini kolaylaştırması ve yakıt kaynağı olarak günümüz ölçüsünde temiz kabul edilebilen yakıtların kullanılması avantajlarını oluşturur. Dezavantajı ise; elektrotun kararsızlığı yüzünden daha fazla CO zehirlenmesi gözlenmesi.

FAYP'leri genel kullanıma en yakın pillerdir. Bunun altındaki sebep ise; yakıt kaynağı olarak günümüzün yaygın yakıtlarını ( doğalgaz, LPG...vb) veya temizlenmiş kömür gazını kullanmasıdır. Bu sebeple iyi bir pazarlama alanına sahiptir. Bu alanlara birkaç örnek vermek gerekirse;

- ❖ Büyük güç ünitelerinde, yaklaşık olarak 5 – 20 MW AC, genellikle doğalgaz kullanılır.

- ❖ Apartmanlarda, ticari ürünlerde ve kamu kurumlarında elektrik ihtiyacını karşılamak için kullanılır ve yaklaşık olarak 50 – 1000 KW AC elde edilebilir. Buradan çıkan atık ısı da değerlendirilip; su ve binaların ısıtması ile iklimlendirmede kullanılır.

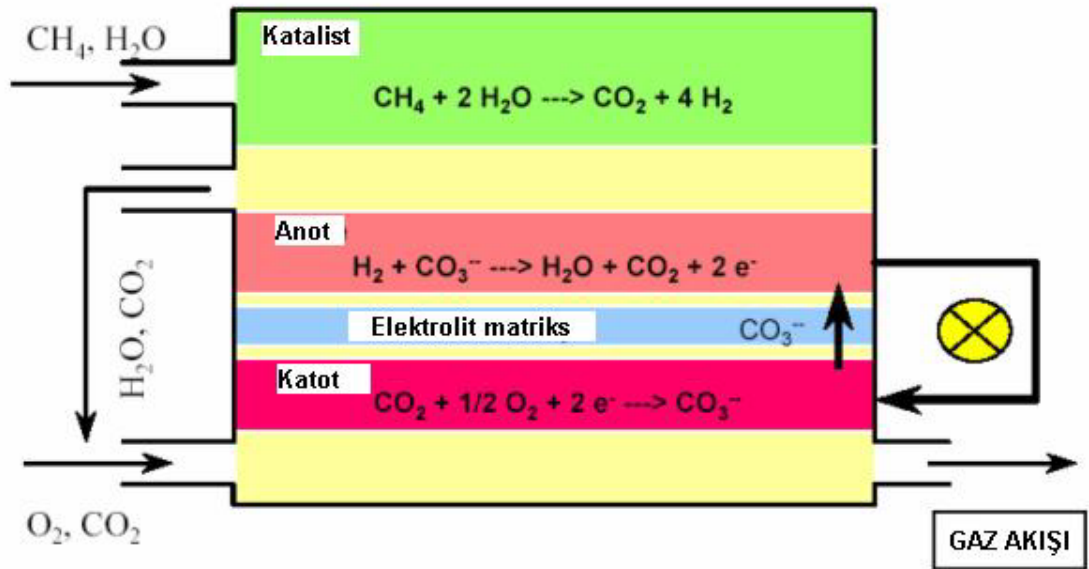


Yapısal olarak diğer Y.P'lerine kıyasla basit bir yapısı vardır. Ve düşük maliyeti sebebiyle bu alandaki pazarda yüksek bir tutunma şansı vardır. Bugün 24.000 saat ömür süreleri vardır. IFC adlı şirket 40.000 saat ömür süresi vermektedir.

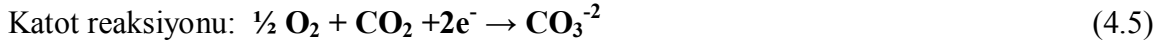
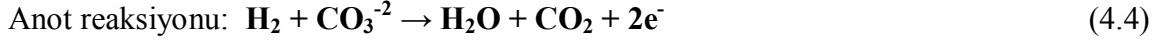
FAYP'nin bu kadar başarılı olmasının en önemli sebeplerinden biriside, teknolojinin ürünü olan gözenekli elektrotlardır. Bu elektrotlarda polietrafloretillen (PTFE) bağlı platin katalizörlü gözenekli grafit kullanılmasıdır. Anotu  $0.10 \text{ mg Pt/cm}^2$  ve katotu da  $0.5 \text{ mg Pt/cm}^2$  özelliğine sahiptir.

#### 4.4.3. Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili ( EKYP )

EKYP'nde elektrolit olarak seramik matrikste (  $\text{MgO}$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ) genelde alkali karbonatların [  $\text{Na}^-$ ,  $\text{K}^-$ ,  $\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  ( %50) ] kullanılır. YP'nin çalışma aralığı ise  $600 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$  dir. Bu sıcaklıkta alkali karbonatlar yüksek iletkenliğe sahip erimiş tuz oluştururlar bu da karbonat iyonlarına yüksek iyonik iletkenlik sağlar. Yüksek sıcaklıkta çalışan EKYP'lerde genelde Ni anot, nikeloksit de katot olarak reaksiyonda görev alır, bu sebeple soy metaller gereksinim duyulmaz. Bunun yanında anotta Pt, Pd, Ni, ve günümüzde % 10 Cr'lu Ni ,katotta ise Li - Ni oksit kullanılmaktadır. Anotta ve katotta meydana gelen reaksiyonlara gelince;



Şekil 4.8 Erimiş Karbonatlı Y.P.'nin yapısı. ( Kordesch 2003)



şeklinde oluşur.

EKYP'nin teknik özelliklerine gelince, güç yoğunluğu 100 [mW/cm<sup>2</sup>] ve güç verimi % 50 - % 60 olarak söylenebilir.

EKTP'nin avantajları; Ni katalizörlü oluşu ve yakıttan H<sub>2</sub>'yi içerisinde gerçekleştiren bir işlemle elde edilebilmesi, CO ve CO<sub>2</sub>'nin sorun yaratmaması. Ayrıca, ısı geri kazanımı olması ve üretiminin kolay oluşu olarak özetlenebilir.

Dezavantajları; yüksek sıcaklıkta çalışmaları için bu sıcaklıklara dayanıklı malzeme gereklidir. Bunun yanında kararlılık sorunu, ömrünün diğer YP'lerine göre daha kısa oluşu ve oluşan CO<sub>2</sub>'in geri kazanımının gerekmesi söylenebilir.

EKYP'nin şu ana kadar ki uygulama alanları genellikle kojenerasyon ve sabit güç üniteleri olmuştur. Şu an pazarda pek hak sahibi değiller ancak önümüzdeki 5-10 yılda teknolojinin de ilerlemesiyle hak ettikleri konuma geleceklerdir.

Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP) teknolojisi, günümüzde performans, dayanıklılık ve pillerin mekanik aksamalarının gelişimini sağlamaya çalışırken, pazarlama olanaklarını artırmak için ekonomik yönden çalışmalar da sürdürülmektedir. Henüz Fosforik Asit Yakıt Pili sistemlerinin düzeyinin gerisinde olan Erimiş Karbonat Yakıt Hücrelerine dayalı prototip santrallerin yapımı için çalışmalar gündemdedir.

Küçük çapta çalışmalar (20 kW'a kadar), Energy Research Corporation (ERC) tarafından test edilmekte olup kabul edilebilir performansa (Doğal gazda %56 verimlilik ve 3MW/1000 saat bozunum oranı) ulaşılmıştır. Yine ERC tarafından 2MW'lık gaz yakıtlı güç santrali projesi de sonuçlandırılma aşamasındadır. Bu arada Erimiş Karbonat Yakıt Piline dayalı büyük çapta güç santrali projesi de hazırlanmaktadır. Bu proje kapsamında, doğal gazı birincil yakıt olarak kullanan 100 kW ölçekli stasyonier kullanım ve 2-3 MW ölçekli jeneratörlerden oluşan güç santralleri ve kömür gazlarını kullanan 100-500 MW'lık güç santralleri planlanmaktadır. Küçük ölçekli birimlerden %50-60, büyük ölçekli santrallerden %50 verim beklenmektedir.

#### 4.4.3.1 EKYP Performansına Etkiyen Parametreler

1. **Basıncın Etkisi** : EKYP'nin artan çalışma basıncı, kısmi reaktant basıncında artışa, gaz çözünürlüğünde artışa ve kütle transfer değerlerinde artışa neden olur ve bu artışların sonucu olarak pil voltajı yükselir. Artan basıncın istenmeyen sonucu ise karbon birikmesi gibi istenmeyen yüzey reaksiyonlarıdır (Boudouard reaksiyonu):



ve metan oluşumu (methanation)

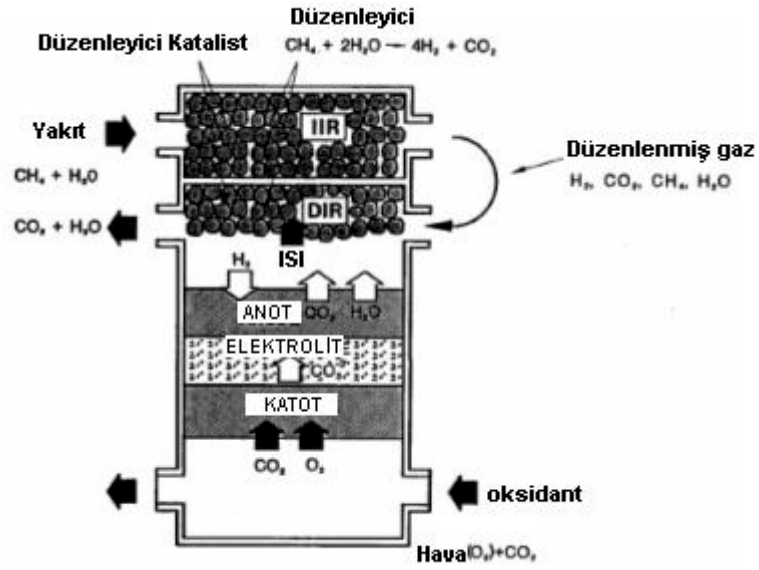


İlaveten  $\text{CH}_4$ 'ün karbon ve  $\text{H}_2$ 'ye ayrışması mümkündür



Fakat bu reaksiyon yüksek basınçlarda ortadan kaldırılabılır.

2. **Akım Yoğunluğunun Etkisi** : Erimiş karbonatlı yakıt hücresindeki voltaj çıkışı, artan akım yoğunluğuyla artan, om, aktivasyon ve konsantrasyon kayıpları nedeniyle düşer.
3. **Pil Ömrünün Etkisi** : Yakıt hücresi ünitesinin dayanıklılığı EKYP'nin ticarileştirilmesindeki en kritik sorundur. Arzu edilen hizmet süresinden daha fazla süre yeterli yakıt pili performansını sağlamalı. Bir yakıt hücresi geliştiricisine göre gerilim azalması 2mV/1000 saatten daha az olmalıdır.
4. **Dahili Dönüştürme** : Konvansiyonel yakıt hücresi sistemlerinde, karbonlu yakıtla beslenen yakıt işlemcisinde buhar dönüşümle, daha sonra hücrenin içinde elektro kimyasal olarak oksitlenecek olan  $\text{H}_2$  (ve diğer ürünler  $\text{CO}$  ve  $\text{CO}_2$ ) üretilir. Dahili dönüştürücülü eriyik karbonatlı yakıt hücresi, karbonlu yakıtları dönüştürmek için gerekli ayrıştırıcı yakıt işlemcisine olan ihtiyacı ortadan kaldırmıştır. Bu konsept yüksek sıcaklıklı yakıt hücreleri için uygundur böylece katalizörle, buhar dönüşüm reaksiyonu gerçekleştirilebilir



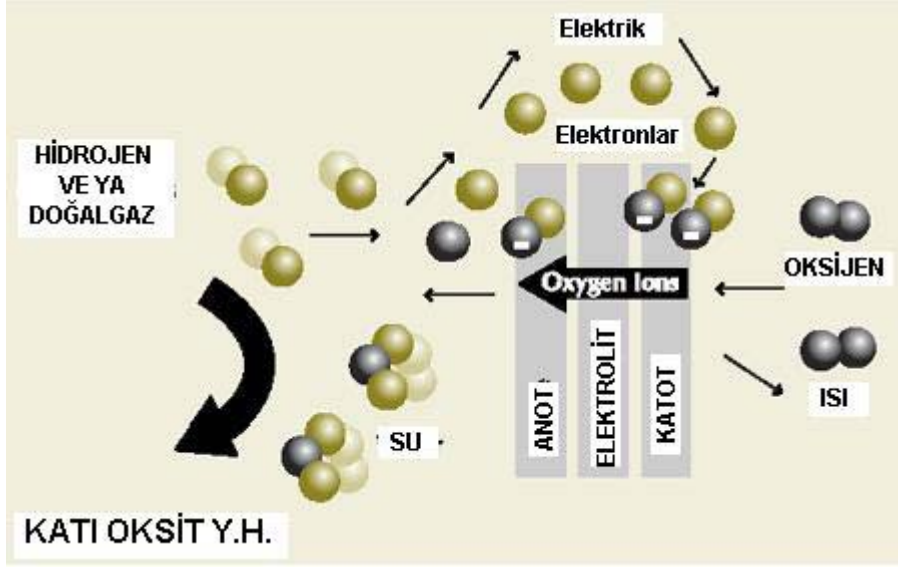
**Şekil 4.9** Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili çalışma şekli. (FCHB 2002)

Dahili dönüştürücü için iki alternatif model daha var: dolaylı dahili dönüştürme (indirect internal reforming (IIR)) ve doğrudan dahili dönüştürme (direct internal reforming). İlk yaklaşımda dönüştürücü bölümü ayrık, fakat yakıt hücresi anoduyla bitişik. Bu hücrenin bir avantajı pil reaksiyonundaki egzotermik ısıyı, endotermik dönüştürme reaksiyonu için kullanılabilmesidir. Diğer avantajı ise dönüştürücü ve pil ortamı arasında doğrudan bir fiziksel etki yoktur. Dezavantajı ise, metanın hidrojene çevrimi doğrudan yaklaşımdaki kadar yükseltilememiştir.

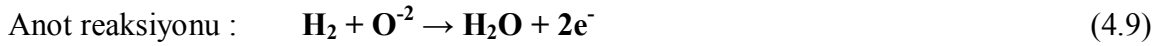
#### 4.4.4. Katı Oksit Yakıt Pili ( KOYP )

Katı Oksit Yakıt Pilleri'nin elektrolit olarak kullandığı malzeme  $Y_2O_3$  ( % 8 – 10 mol ) içeren  $ZrO_2/CeO_2$  şeklindedir. KOYP'lerin elektrolitleri çok kararlı olduklarından dolayı EKYP'lerinde karşılaşılan elektrolit problemleriyle karşılaşmaz.

KOYP'lerinin iyonik iletkenliği yüksek sıcaklıkta iyi olan oksijen iyonları tarafından sağlanır, yaklaşık olarak 650 – 1000 °C de çalışırlar. Anot malzemesi olarak gözenekli Pt kullanılır fakat günümüzde  $NiZrO_2$  (  $Y_2O_3$  içerikli ) ya da  $CoZrO_2$  tercih edilmektedir. Katotta ise genel olarak Sr yüklenmiş  $LaMnO_3$  kullanılmaktadır. Anot ve katot denklemlerine gelince;

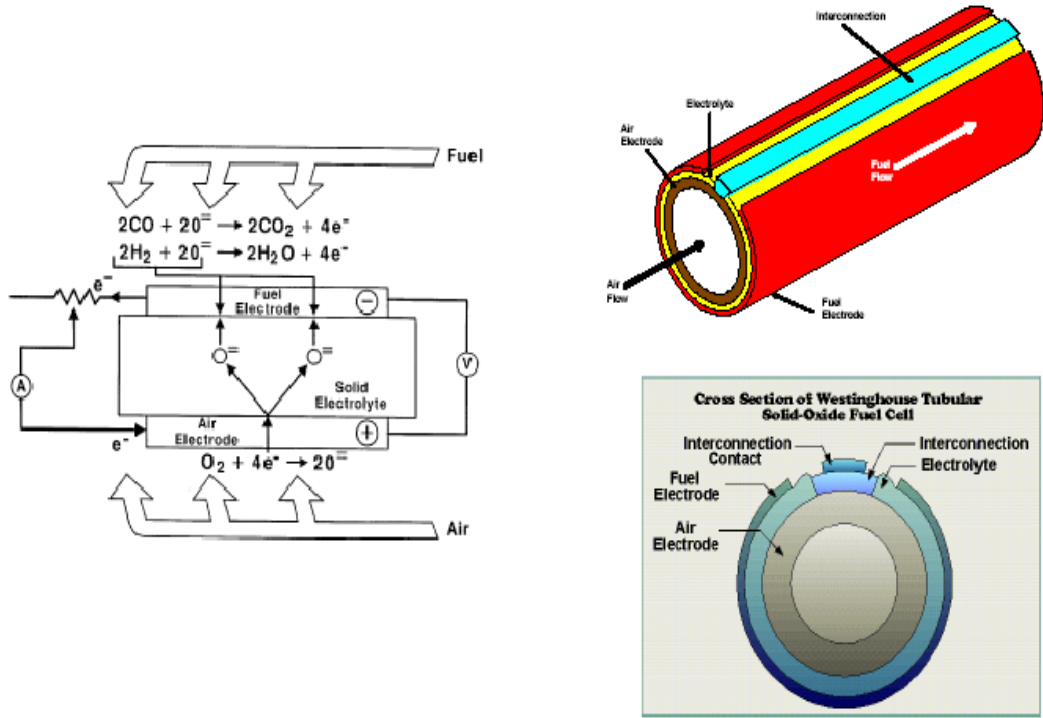


Şekil 4.10 Katı Oksitli Y.P.'nin yapısı. (Millenium fuelcells 2006)



şeklinde oluşur. Güç yoğunluğu,  $240 \text{ [mW/cm}^2\text{]}$  ve güç verimi de % 50 - % 60 olarak söylenebilir. Katot tarafında gerekli hava akışı sağlanmasıyla, yüksek sıcaklıklarda çalışma özelliğinden dolayı bütün yakıt kompozisyonlarında gerekli su miktarıyla birleşerek oksidasyonun hızlı bir şekilde oluşması sağlanır.  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  deki çalışma sıcaklığının altında daha düşük su oluşumları negatif serbest enerji oluşturur bu da teorik voltajı % 96 seviyesine düşürür.

KOYP'nin değişik formlarda dizaynları mevcuttur, bunlar; borusal, planer ve monolitik dizaynlardır.



Şekil 4.11 Katı Oksitli Y.P.'nin yapısı (FCHB 2002)

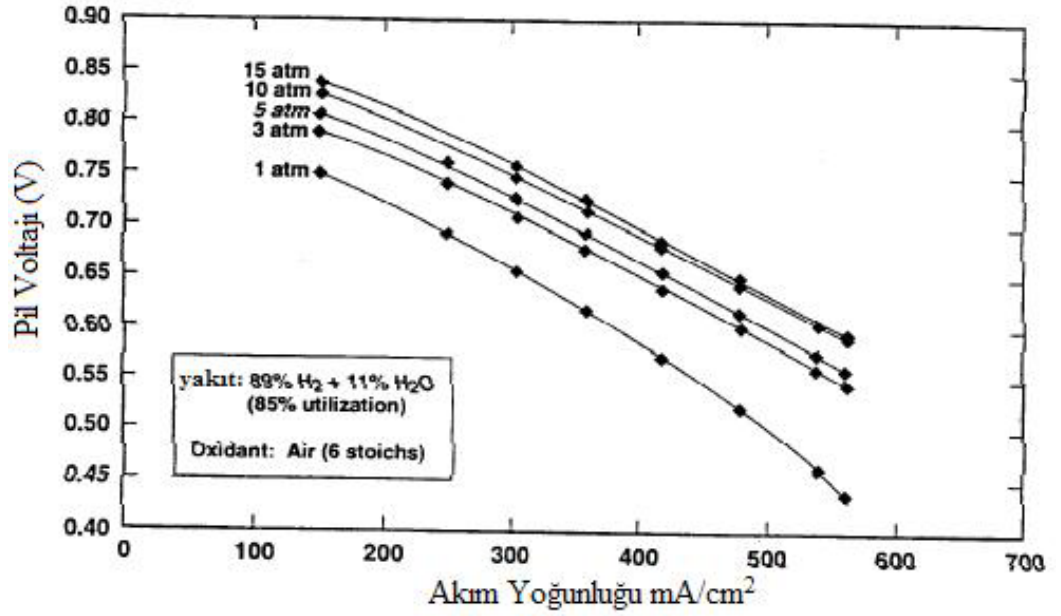
#### 4.4.4.1 KOYP Performansına Etkiyen Parametreler

KOYP'lerin açık devre voltajındaki termodinamik verimleri, yüksek sıcaklıklarda düşük olan  $\Delta G$ 'den dolayı, ( $\Delta G$ ,  $27^\circ\text{C}$ 'de 54.617 kcal/mol iken  $927^\circ\text{C}$ 'de 43.3 kcal/mol'e düşer, oysa bu sıcaklığın üzerindeki değerlerde yaklaşık olarak sabittir.)  $\text{H}_2$  ve  $\text{O}_2$  kullanan FAYP ve KOYP'den daha düşüktür. KOYP'nin yüksek çalışma sıcaklığı, kutuplaşmayı azalttığı için yararlıdır.

1. **Basıncın Etkisi :** Katı oksitli yakıt hücreleri de, FAYP ve EKYP gibi artan pil basıncıyla performansta artış gösterir. Aşağıdaki eşitlik,  $1000^\circ\text{C}$ ' de basıncın pil performansı üzerindeki etkisini yaklaşık olarak ifade eder;

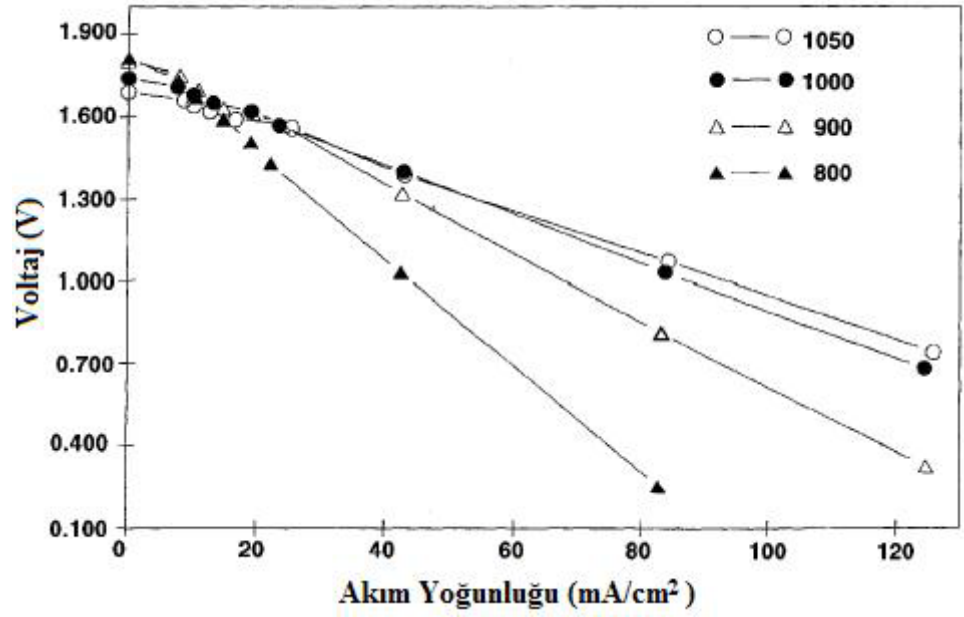
$$\Delta V_p (mV) = 59 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (4.11)$$

Siemens Westinghouse, Ontario Hydro Technologies birleşmesiyle AES hücrelerini 15 atm'ye kadar test etti. Şekil 4.12 değişik basınçlardaki pil performansını gösterir.



Şekil 4.12 1000°C' de basıncın AES hücresi üzerindeki etkisi. (FCHB 2002)

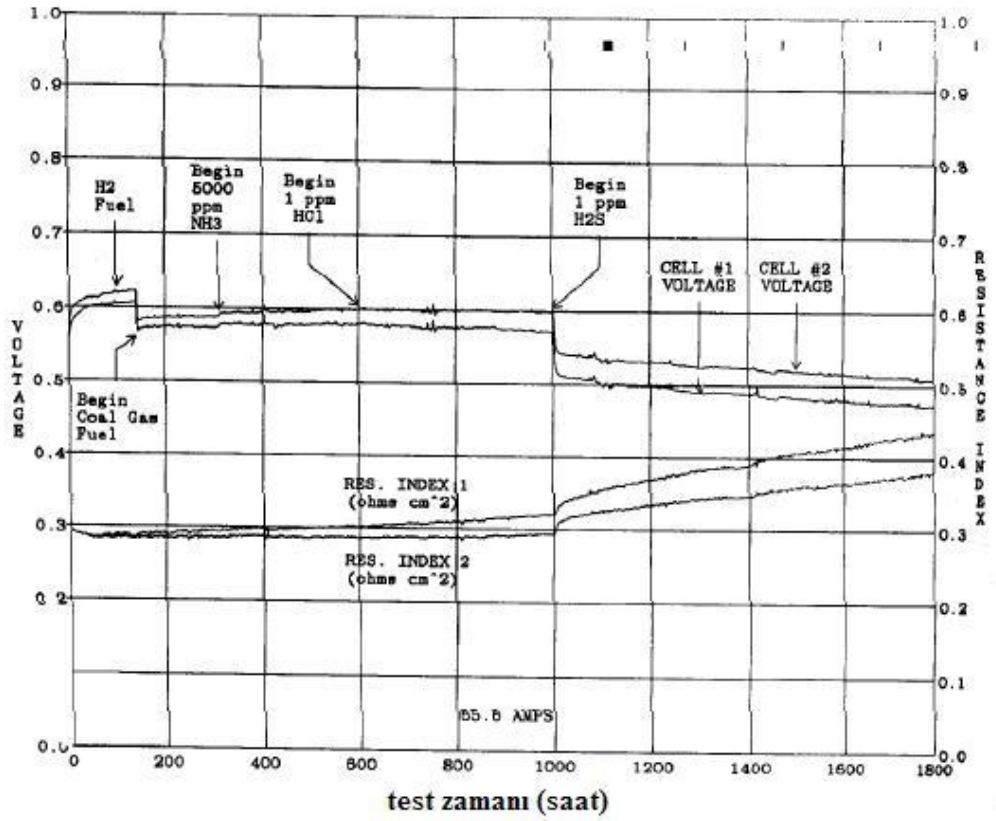
2. **Sıcaklığın Etkisi :** KOYP'ın performansının sıcaklıkla bağıntısı, hava ve %67 H<sub>2</sub> -%22 CO - %11 H<sub>2</sub>O yakıtı kullanan iki pil ünitesi için Şekil 4.13'de gösterilmiştir. 800°C' de, akım yoğunluğunun fonksiyonu olan pil gerilimindeki keskin düşüş, bu sıcaklıktaki katı elektrolitin yüksek om kutuplaşmasının (ör: düşük iyonik iletkenlik) belirtisidir. Om kutuplaşması çalışma sıcaklığının 1050°C' ye artmasıyla düşer ve ilişkili olarak verilen pil geriliminde akım yoğunluğu artar.



Şekil 4.13 Sıcaklığa bağlı pil performansı. (FCHB 2002)

3. **Kirleticilerin Etkisi:** Hidrojen sülfid ( $H_2S$ ), hidrojen klorid ( $HCl$ ) ve amonyak ( $NH_3$ ) kömür gazında bulunan tipik kirleticilerdir. Bu maddelerin bazıları katı oksitli yakıt hücresinin performansı için zararlı olabilmektedir. Etkileri belirlemek için deneylerde oksijen-kömür gazı (%37.2  $CO$  - %34.1  $H_2$  - %0.3  $CH_4$  - %14.4  $CO_2$  - %13.2  $H_2O$  - %0.8  $N_2$  içeren) kullanılmaktadır. Bu deneyler 5000 ppm  $NH_3$  ile bağlantılı bir bozunma bulunmadığını göstermektedir. Kirlilik seviyesi 1ppm olan  $HCl$  de gözlenen bir azalma yoktur. 1 ppm seviyelerinde  $H_2S$  ise ani bir performans düşüşüne neden olmaktadır, fakat bu kayıp daha sonra normal lineer azalmayla dengelenir. Şekil 4.14 hücrenin deneysel performansının zamanla değişimini göstermektedir.





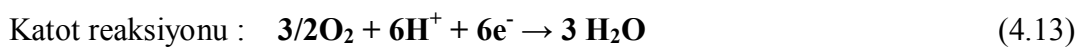
Şekil 4.14 Kirleticilerin Y.P. performansı üzerindeki etkileri.(FCHB 2002)

4. Akım yoğunluğunun etkisi : KOYP'nin voltaj seviyesi, yükselen akım yoğunluğuyla artan om, aktivasyon ve konsantrasyon kayıplarıyla düşer.

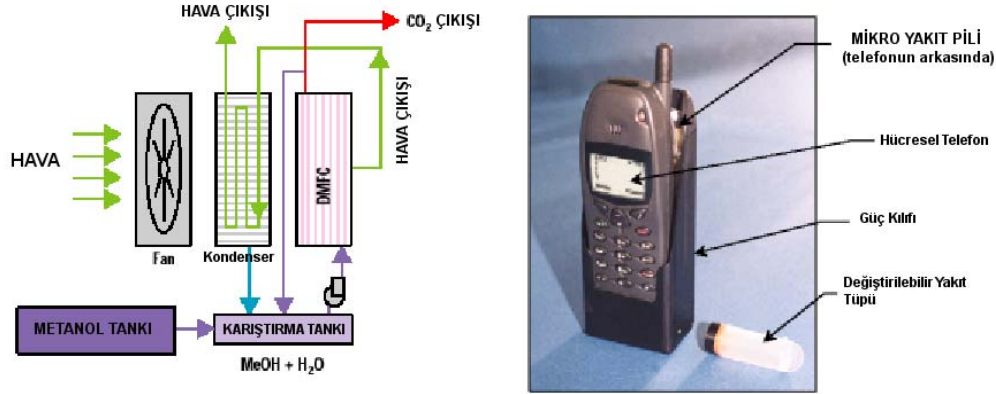
#### 4.4.5. Doğrudan Metanol Yakıt Pili ( DMYP )

YP'lerinin en önemli maddelerinden olan yakıt büyük araştırmalara neden olmuştur, amaç en verimli ve kullanışlı yakıtın bulunmasıyla. Elektro kimyagerlerin bu çalışmaları bir sonuca ulaşmış nihayetinde ve metanol favori yakıt olarak kabul edilmiş.

DMYP'de metanolun oksidasyonu sonucu açığa çıkan CO<sub>2</sub>'yi elemek için sülfürik asit kullanılmıştır. Anot ve katotta oluşan reaksiyonlar;



Çalışma sıcaklığı 50 – 120 °C arasındadır. Güç yoğunluğu 40 [mW/cm<sup>2</sup>] ve güç verimi de % 30 - % 40 arasındadır. Bu yakıt hücresi türü henüz gelişme aşamasındadır. Fakat diğer Y.P'lerine üstün bazı noktaları vardır bunlar;



Şekil 4.15 Doğrudan Metanol Y.P.'nin yapısı ve cep telefonuna uygulanması (Millenium Cell INC 2005)

- ❖ Yakıt buharlaştırıcısının ve buna bağlı olarak ısıtma ve kontrol sistemlerinin olmaması
- ❖ Kompleks nemlendirme ve termik kontrol sistemlerinin olmaması
- ❖ Sıvı metanol/su karışımının hem yakıt hem de soğutucu görevini aynı anda yapabilmesi
- ❖ Diğer Y.P. sistemlerine göre sisteminin boyutunun küçük; ağırlık ve sıcaklığının düşük olması

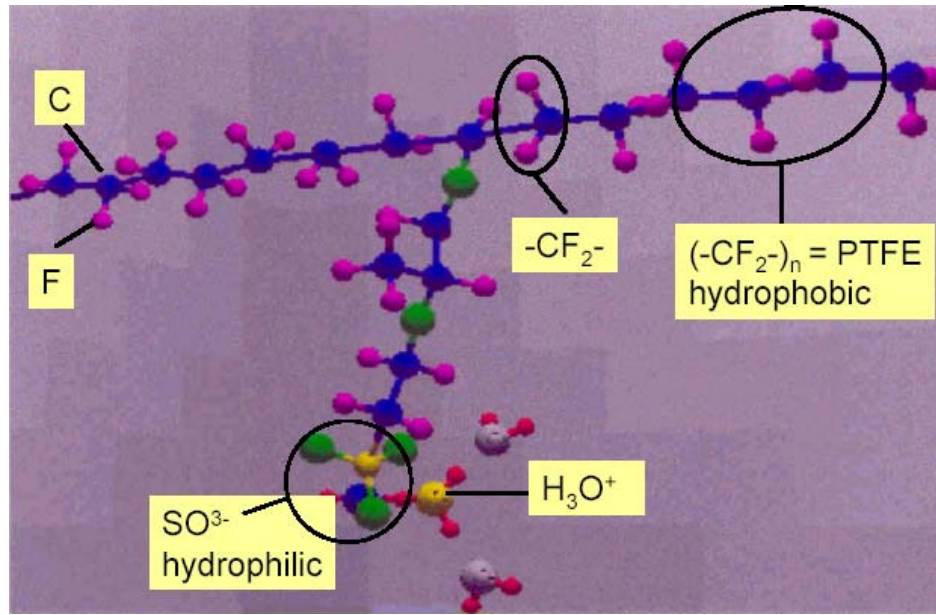
Fakat halen giderilmeyi bekleyen bazı sorunları vardır;

- ❖ Karbon oluşumu yüzünden asit elektrolitler kullanılmak zorunda buda zamanla korozyona ve katotta bozulmaya yol açmaktadır
- ❖ Anot ve katot için elektro katalizörler kullanılmaktadır; bu da verimin düşmesine sebep olmaktadır.
- ❖ Şu anda kullanılan katalizörlerde yüksek oranda platin vardır. Bu katalizörler kolaylıkla yabancı maddelerden ve özellikle kimyasal reaksiyon ürünlerinden zehirli duruma geçmektedir

Bu sebepler onları itici kılmasına rağmen günümüzde otomotiv, bilgisayar ve cep telefonları alanında kullanılmak üzere araştırmaları sürmektedir.

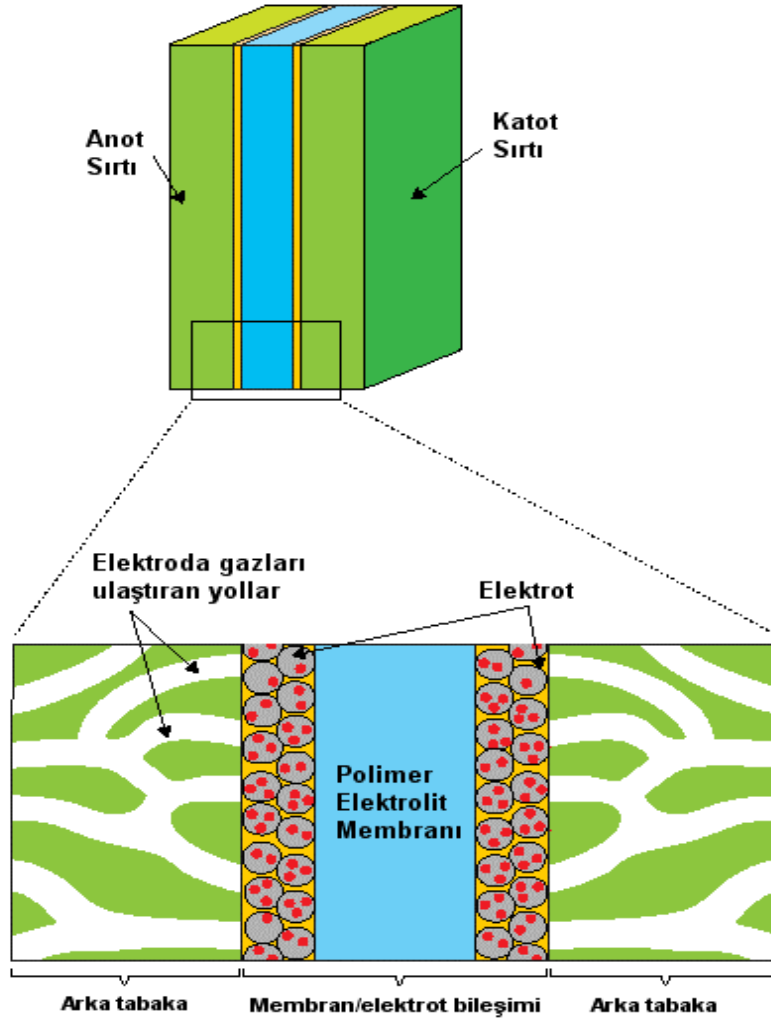
#### 4.4.6. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri ( PEMYP)

PEMYP’nde elektrolit olarak iyi proton iletkenliğine sahip katı iyon değiştiricili polimerik membran (Nafion, Aciplex, Dow yada florürlenmiş suflonik asit polimer veya diğer benzer polimerler ) kullanılır. Bu tür Y.P.’de korozyon sorunu minimumdadır çünkü yapıdaki sıvı olan tek Őey oluşan sudur.



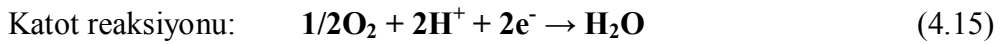
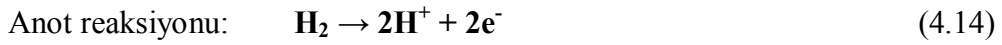
**Şekil 4.16** NAFİON membranının atomik yapısı. (Dodfuelcell.com 2006)

Dikkat edilmesi gereken husus, efektif performans için membrandaki suyun kontrolüdür. Membranın sağlıklı çalışması için ıslak olası gerektiğinden; suyun buharlaşma hızı su oluşum hızından yüksek olmamalıdır. Bu dengenin sağlanabilmesi için çalışma sıcaklığı çok yüksek değildir. Genelde 100 °C’nin altındadır ve bundan dolayı da çok az yada hiç CO içermeyen zengin H<sub>2</sub> gazı kullanılır. Diğer bir husus da, anot ve katotunda FAYP’de kullanılanlardan daha yüksek oranlı katalizör ( çoğunlukla Pt ) gerekir.



Şekil 4.17 Polimer Elektrolit Mebranlı Y.P.'nin yapısı (US Fuel Cell Council 2005)

Anot ve katot reaksiyonları;

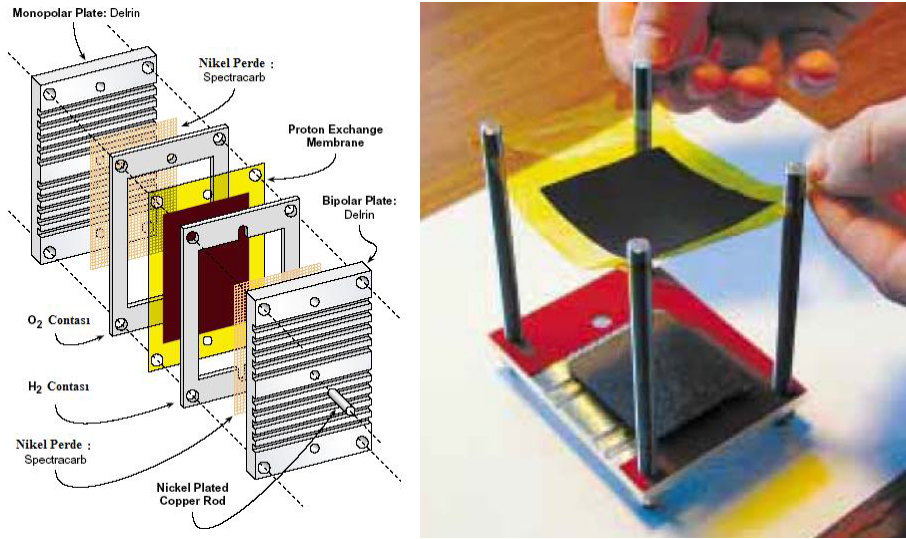


PEMYP'ler  $350 \text{ [mW/cm}^2\text{]}$  güç yoğunluğuna ve % 40 ile % 50 arasında güç verimine sahiptirler.

**Çalışma şekilleri:** Düzenek olarak hidrojenden elektronları koparan anot (negatif elektrot ) bu elektronları kendisine çeken katot (pozitif elektrot ) ve bu ikisini ayıran elektrolit membrandan oluşur. Anota gelen hidrojen gazının proton ve elektronları,

buradaki platin veya başka bir soy metal kaplamanın katalizör etkisiyle birbirinden ayrılır. Membran sadece protonların geçmesine izin verir. Elektronlar da dış devre vasıtasıyla katoda ulaşırlar ve elektrik akımını oluştururlar. Katottaki platin kaplamanın katalizör etkisiyle buradaki oksijen, proton ve elektronlardan saf su ve ısı üretilir. Ticari piyasada yakıt pillerinden istenen akıma göre demetler oluşturularak kullanılır.

PEMYP'lerin elektro kimyasal reaksiyonlar fosforik asitli yakıt hücresindekilere benzer: Anottaki hidrojen elektron bırakarak proton oluşturur. Bırakılan elektron harici devreden geçerek katoda gider. Proton zardan geçerek katoda geçer ve burada oksijen ve dönen elektronlarla birleşerek su molekülleri oluşturur. Su katotta üretilir. Örnek bir yakıt pilinin bileşenleri ve montajı Şekil 4.18'de gösterilmiştir.

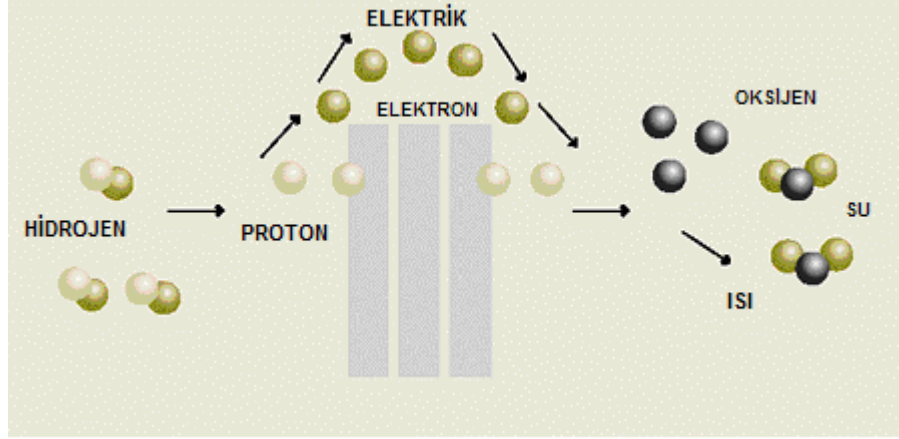


**Şekil 4.18** PEM Yakıt Pili ünitesi bileşenleri (US Fuel Cell Council 2005)

Kullanılan malzemelerin doğası gereği 80°C civarında düşük sıcaklıklı çalışmalar mümkündür. Hücrenin aynı zamanda yüksek akım yoğunluklarında güvenli bir şekilde çalışabilmektedir. Bu özellikler hızlı çalışabilmeyi, kompakt yapılabilmeyi ve hafif hücre üretimini sağlayacaktır. Hücrenin bir başka faydalı özelliği ise aşındırıcı hiçbir sıvı olmayışıdır. Sonuç olarak PEMYP özellikle araç uygulamaları için uygundur.

PEMYP'nin düşük sıcaklıkta çalışmasının avantajları ve dezavantajları vardır. Düşük sıcaklıkta çalışması avantajlıdır çünkü hücre özellikle saf hidrojen kullanıyorsa oldukça hızlı bir şekilde çalışabilir. Dezavantajlıdır çünkü elektro kimyasal reaksiyonu sağlamak için platin katalizör gerektirirler. 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda, karbon

monoksit, platin yüzeylere güçlüce bağlanır ki buda hidrojen ayrışması ve elektro oksidasyonu için gerekli yüzeyi azaltacaktır. Anoda etki eden CO' ya bağlı olarak sadece az miktarda ppm 80°C' deki platin katalizörle telafi edilebilir.



**Şekil 4.19** PEM Yakıt Pili kimyasal reaksiyonları (US Fuel Cell Council)

Özel yapım bir PEMYP üretileceği zaman PEM'i katalizör uygulamasına hazırlamak için filmi cam beher kaplardaki ısıtılmış altı adet farklı solüsyona batırılır. Solüsyonlar hepsi beherlere yapılan ısı takviyesiyle 80°C' de sabit tutulur. PEM filmi, bütün beherlerde 1 saat sırayla bekletilir. Solüsyonlarla çalışırken korunma amaçlı gözlük ve eldiven kullanılmalıdır. PEM'i daldırmak için kullanılan beherler sırasıyla şöyle hazırlanmaktadır;

- Beher 1. 100 ml damıtılmış su (membranı hidratlamak ve yüzey pisliklerinin çözülmesi için)
- Beher 2. 100 ml %3 hidrojen peroksit çözeltisi (organik pislikleri PEM yüzeyinden uzaklaştırmak için)
- Beher 3. 100 ml sülfürik asit (metal iyon kalıntılarını uzaklaştırmak ve PEM yüzeyini sülfonlamak için)
- Beher 4. 100 ml damıtılmış su (yüzeydeki sülfürik asidi durulamak ve PEM'i hidratlamak için)
- Beher 5. 100 ml damıtılmış su (tekrar durulama)
- Beher 6. 100 ml damıtılmış su (tekrar durulama)

PEM beherlerin içindeyken kıvrılabilir veya oluşan buhar kabarcıkları nedeniyle yüzeye çıkabilir. Bu duruma çok dikkat edilmelidir. Zar tamamıyla sıvıya batırılmalıdır

ve havayla temas etmemelidir. Solüsyonun dibine kadar batırılması için polietilen plastik yada cam prob kullanılabilir. Termometreyle sıcaklık sürekli kontrol edilmelidir. Buharlaşmadan kaynaklanan sıvı seviyesinde düşme gerçekleşecektir. Bunu su ilave ederek takviye etmeliyiz. PEM diski altı beher kabında 1'er saat bekletildikten sonra iplik tiftiklerinden arındırılmış bir lens temizleme havlusuyla silinir ve temiz bir yerde hava ile kurutulur.

PEMYP'lerin avantajlarını aşağıdaki gibidir:

- ❖ Yüksek güç yoğunluğu
- ❖ Hücre içinde serbest korozif sıvının olmayışı
- ❖ Hücre imali basittir
- ❖ Büyük basınç değişikliklerine dayanabilirler
- ❖ Malzeme korozyonu problemi minimumdur
- ❖ Uzun bir çalışma süreleri vardır

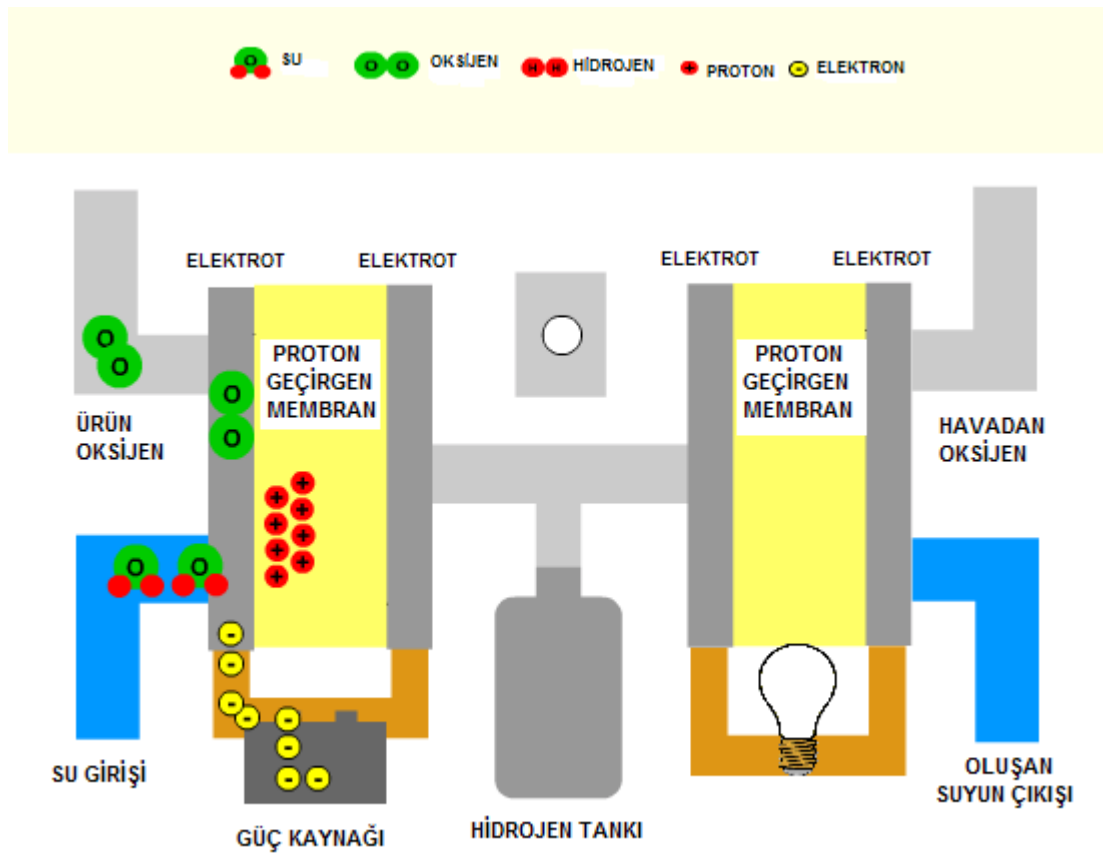
PEMYP'lerin dezavantajları:

- ❖ Florürleşmiş polimer elektrot pahalıdır ve hücre üretim maliyeti yüksektir
- ❖ Verimli bir çalışma için membrandaki su kontrolü fazlasıyla kritiktir
- ❖ CO toleransı düşüktür
- ❖ Elektrotlarda düşük katalizör yüklemeli uzun dönemli, yüksek performans çalışmalarının yapılması gerekir
- ❖ Düzenleyici ile tamamlanması sırasındaki termal zorluk

Bütün bu dezavantajlara rağmen PEMYP gelecek için en çok düşünülen Y.P. teknolojisidir.

#### 4.4.7 Dönüşümlü Yakıt Pili ( DYP)

Bu tür yakıt hücreleri , ısı ve elektrik üretimi yaptıkları gibi bu prosesi geri doğru da yapabilirler. Bu sayede yakıt ihtiyaçlarını kendileri karşılarlar. Oluşan su tankta biriktirilir ve dışardan sağlanan solar benzeri enerjilerle su elektroliz edilerek sistemin ihtiyacı olan oksijen ve hidrojen elde edilir. Yakıt hücresi ve elektroliz olayı için verimlilikleri diğerlerine göre azdır, fakat bunun iyileştirilme çabalarının sonuç vermesiyle vazgeçilmezler arasında olacakları kesindir. En çok PEMYP’de uygulanıyorlar.

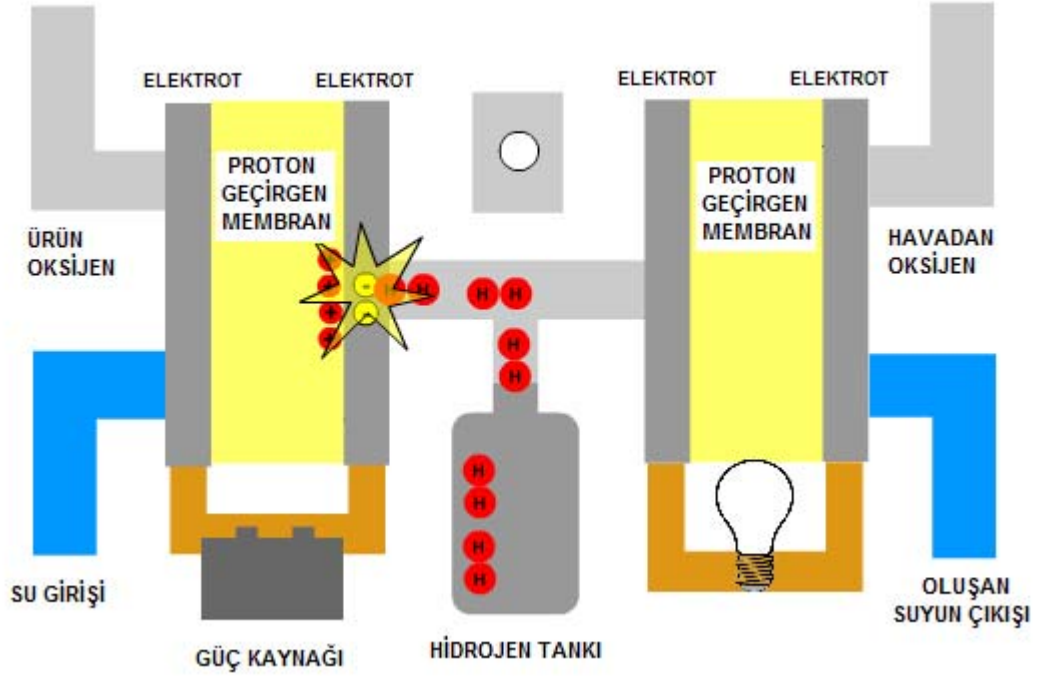


Şekil 4.20 DYP’de suyun hidrojen ve oksijene ayrışması. (dodfuelcell 2006)

Yakıt pili sistemi diğer yakıt pili sistemlerine ek olarak su ve hidrojen tankı, ayrıca elektrolizi gerçekleştirmek için alternatif bir enerji kaynağına ( solar...vb) sahiptir. Yakıt pilinin çalışması; depomuzdaki suyun alternatif bir dış enerji kaynağı ile elektroliz edilip hidrojen ve oksijene ayrılmasıyla başlar.

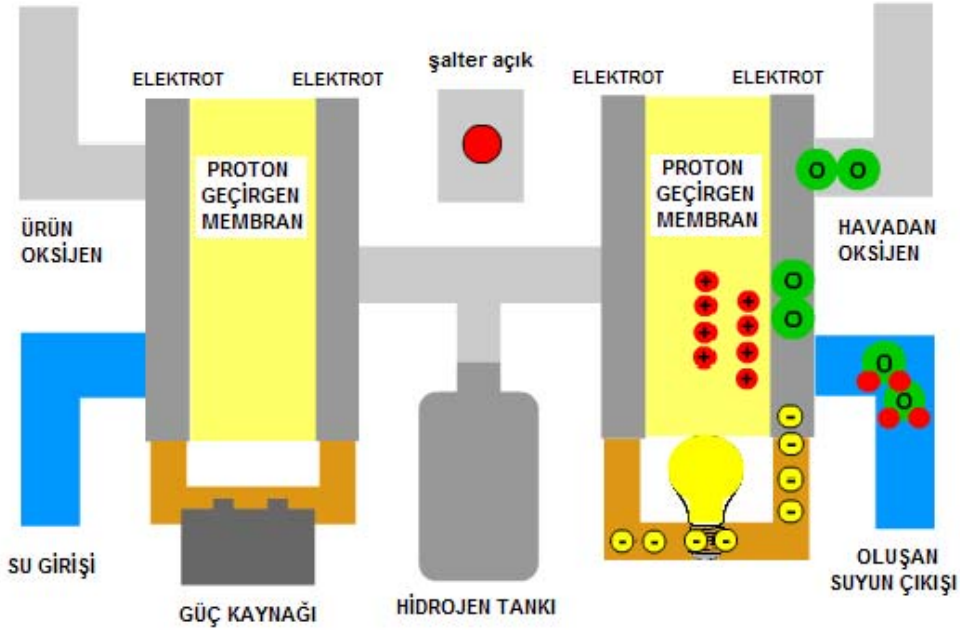


Elde edilen hidrojen, bir tankta depolanır ve yakıt hücresinde kullanılmak üzere bekletilir.



**Şekil 4.21** DYP’de ayrılan hidrojenin depolanması. (dodfuelcell 2006)

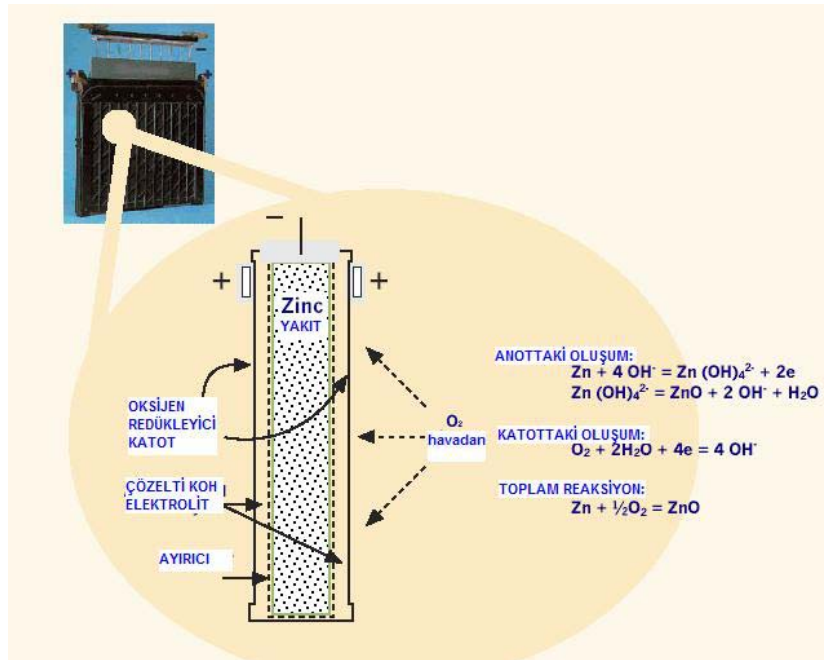
Sistemde şalterin açılmasıyla tanktaki hidrojen devreye alınır. Havadan gelen oksijen de diğer bir bağlantıyla sisteme alınır. Proton geçirgen zarın geçirmediği elektronlar bir devre vasıtasıyla ihtiyacımız olan yerde kullanılmak üzere alınır. Oksijen ve hidrojen birleşerek su olarak ürün verirler ve depolanmak üzere tanka giderler. Bu sayede sistem dışardan yakıt almadan devir daim olarak çalışır.



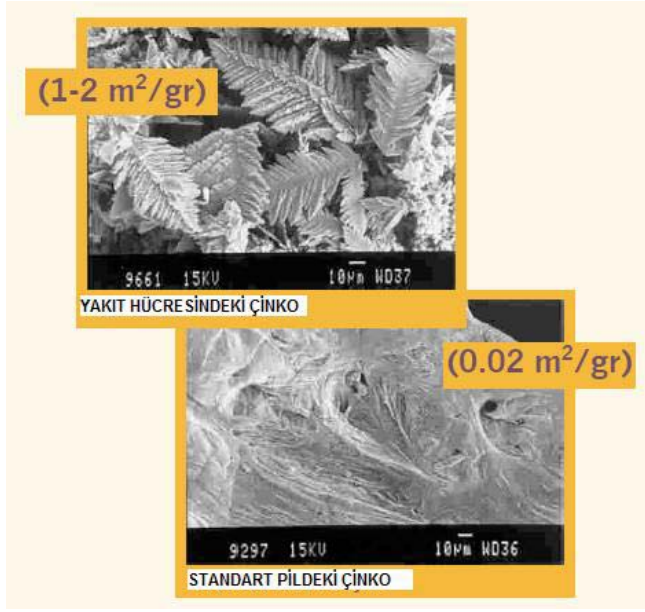
Şekil 4.22 DYP’de hidrojen ve oksijen reaksiyona girerek elektrik elde edilmesi. (dodfuelcell 2006)

#### 2.4.8 Çinko-Hava Yakıt Pili (ÇHYP)

Çinko-hava yakıt pillerinde atmosferden gelen oksijen, gaz difüzyon elektrotları arasından geçerek su ve hidrojen iyonuna dönüşür. İyonlar, çinko anot elektrolitinden geçerek reaksiyona girer ve sonuçta çinko ve elektrik oluşur. Dönüşümlü yakıt pillerinde olduğu gibi bu tür yakıt pilleri de dönüşümlüdür.

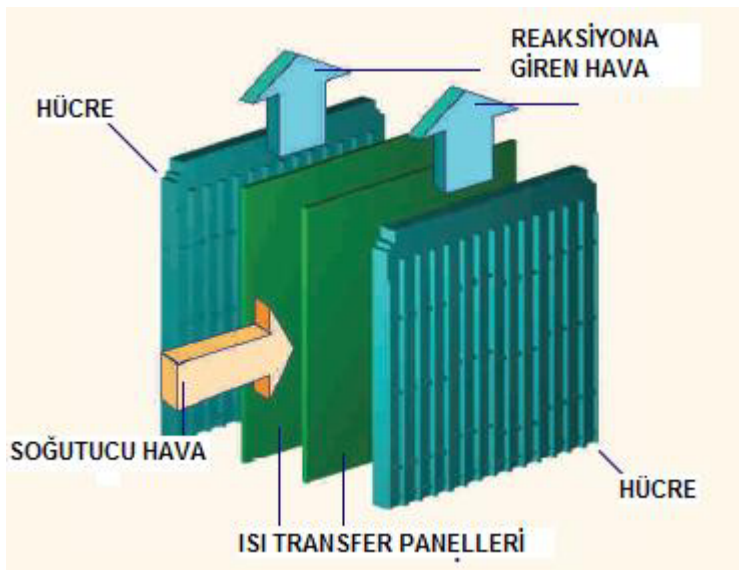


Şekil 4.23 ÇHYP’deki reaksiyonlar. ( Electric Fuel Transportation Corporation 2003)



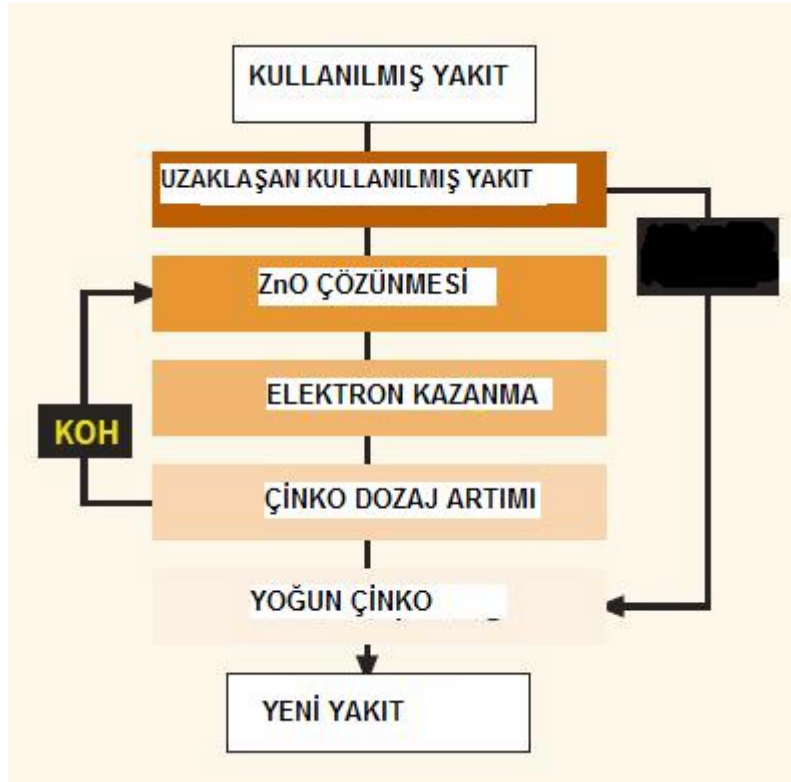
**Şekil 4.24** ÇHYP ve standart pildeki çinkonun elektron mikroskobunda büyütülmüş yapısı. ( EFTC 2003 )

Çinko-hava yakıt pilindeki çinko miktarı normal pildeki orandan daha fazladır. Normal pilde  $0.02 \text{ m}^2/\text{gr}$  iken, yakıt hücresinde bu oran  $1-2 \text{ m}^2/\text{gr}$  arasındadır. Elektron mikroskobunda çekilen resimlerde de görüldüğü gibi çinko-hava yakıt pilinde kullanılan çinkonun alanı çoktur ve dolayısıyla da yüzey alanının büyük oluşuyla reaksiyon miktarı fazladır. Bu tür yapının avantajını bu şekilde anlatabiliriz.



**Şekil 4.25** ÇHYP'deki soğutucu hava ile soğutma. ( EFTC 2003 )

Çinko-hava yakıt pillerinin soğutması içten yanmalı motorlarda olduğu gibi suyla değil havayladır. Bu sayede ağırlıktan ve enerjiden kazanımları vardır. Çünkü sadece kullanılan havayla soğutma yoluna gidilseydi, hücrede kullanılan havada bir kuruma olacaktı. Ayrı bir soğutucu hava akışı plastik paneller arasından üflenerek hem normal soğutma sağlar, hem de o esnada soğuttuğu reaksiyon havası geri kullanımda hücreyi soğutur. Şekil 4.25'te soğutma işlemi şematik şekilde gösterilmektedir.



**Şekil 4.26** ÇHYP'de kullanılan çinko bazlı yakıtın tekrar kullanılabilir hale dönüştürme prosedürü. ( EFTC 2003 )

ÇHYP'nin yakıtının zenginleştirme prosedürü Şekil 4.26'da gösterilmektedir. Yakıtın yenileme prosedürü mekanik bir çevrimden ibarettir. Tıpkı yağ rafineleme işleminde olduğu gibi, özel olarak dizayn edilmiş yenileme fabrikalarında mekanik bir çevrimden ibaret olan elektro kimyasal bir şarjla yakıt değeri zayıflamış ÇHYP yakıtı tekrar kullanılabilir hale getirilir. Bu işlemde emisyon %100'dür ve çevreye herhangi bir zararlı etkisi yoktur.

ÇHYP'leri çabuk ve kolay şekilde şarjlarının yapılabilmesinden dolayı araçlarda kullanılmaları çok uygundur. Electric Fuel Cell firmasının tasarladığı ÇHYP sayesinde

araçlarının şarjları sıfır emisyon ve birkaç dakika içinde olabilmektedir. Modül halindeki ÇHYP yakıtın tükenmesi halinde çok kolay bir şekilde çıkarılıp, tükenen çinko yakıt dolum istasyonlarında mekanik olarak zenginleştirilir. Yakıt pilinin modüler yapısından dolayı bu işlem birkaç dakikada gerçekleştirilebilir. YHYP ve kollektör çerçeveleri çıkarılıp, kolay bir şekilde tekrar montajlaşabilir şekilde tasarlanmışlardır. Şekil 4.27’de görüldüğü gibi, otobüs zenginleştirilmiş modüller yüklenip gitmeye hazır hale getirilmektedir.



**Şekil 4.27** Otobüse yerleştirilmeye hazır yakıtları yenilenmiş ÇHYP modülleri  
( EFTC 2003 )

#### **4.4.9 Protonik Seramik Yakıt Pili ( PSYP )**

PSYP yeni geliştirilmekte olan yakıt hücreleri arasında yer alırlar. Yüksek çalışma sıcaklıklarında ( 700-750 °C ) çalışırlar. Yapılarında yüksek proton yoğunluğuna sahip seramik elektrolitler vardır. Yüksek sıcaklıkta çalışmalarına rağmen, EKYP ile aynı özelliklere sahiptirler. Aynı zamanda, proton yoğunlukları dolayısıyla FAYP’ne benzerler. Kısacası bu tür yakıt hücreler, elektro kimyasal olarak fosil yakıtını anotta oksitlerler ve bu yöntemle hidrojen üretme basamağına ihtiyaçları olamaz.

#### **4.5 Yakıt Pilleri için yakıt kaynakları**

Uzun araştırmalar ve deneyler sonucunda, yakıt hücreleri için en önemli yakıtın hidrojen olduğu saptanmıştır. Bunun sebeplerini maddeler halinde yazacak olursak;

- ❖ Reaksiyon kademeleri basittir ve yan ürünü yoktur.
- ❖ Günümüzde reaksiyon mekanizmaları tam olarak çözülmüştür.
- ❖ Diğer yakıtlara (alkoller, hidrokarbonlar ve kömüre) göre çok daha yüksek elektro kimyasal etkenlik gösterir.
- ❖ Düşük sıcaklıklarda diğer yakıtlara göre daha çok verimlidir.
- ❖ Reaksiyon sonucu oluşan ürünler zehirli değildir.

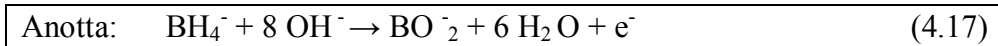
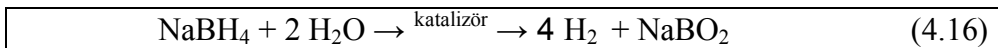
Yukarıdaki bu özelliklerden dolayı en verimli yakıttır, fakat asıl problem teşkil eden kısım hidrojenin üretilmesi ve güvenli bir şekilde depolanmasıdır.

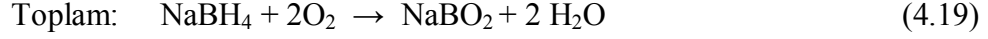
Hidrojen üretimi genelde birincil enerji kaynaklarından ( fosil yakıtlar ve rafineri ürünler...vb) ve alternatif kaynak olarak da biyolojik gazlar ve atık ürünlerden üretilir.

Hidrojenin doğal gazdan üretilmesinde, desülfürizasyon sorunu yaşanır. Bu sorunun kaynağı, işlem sıcaklığının yüksek oluşu ve partikül boyutlarının istenilen boyutlara indirilememesidir. Bir başka sorun yeniden yapılandırmada yaşanır, burada nikel katalizörün sülfüründen dolayı zehirlenir. Bunun sakıncası; hücrenin verimi düşer ve yüksek sıcaklıklarda daha fazla suyla çalıştırılmasını gerektirir. Diğer sorun CO tabakasının dönüşüm sorunudur, bu sebeple daha fazla katalizör kullanmaya ihtiyaç vardır ve daha büyük bir yere ihtiyaç vardır.

Burada üzerinde duracağımız yöntem, özellikle ülkemizdeki bor rezervlerini de göz önüne alırsak hidrojenin Sodyum Borhidrür'den elde edilişi olacaktır. Yeni bir konu olmasına karşın bu konu üzerindeki araştırmalar çok hızlı gelişmektedir.

Aşağıda denklemleri verilen bu sistemde (Hydrojen on demand), Sodyum bor hidrür katalitik olarak suyla birleşmesinden hidrojen verir. Genel denklemi;





denklemleri ile reaksiyonları açıklayabiliriz. Sodyum bor hidrür yönteminin diğer hidrojen üretim yöntemlerine göre avantajları:

- ✓ Reaksiyonun kontrolü kolaydır
- ✓ Reaksiyondaki katalizör ve sodyum perborat tekrar kullanılabilir
- ✓ Yanıcı ve patlayıcı değildir
- ✓ Ağırlığının yaklaşık % 10.5 u kadar hidrojen depolayabilir
- ✓ Üretilen  $H_2$ 'nin yarısı sudan diğer yarısı da hidrürden gelmektedir.

Bu yöntem özellikle ülkemiz için çok önemlidir, bu yöntemin geliştirilmesi demek ülkemizdeki bor rezervlerinin daha da değerlendirilmesi demektir.

#### 4.6 Yakıt Pillerinin Karşılaştırılması

Yakıt pilleri dünyanın artan enerji ihtiyacını karşılayacak potansiyele sahip olduğunu kanıtlamış bir sistemdir. Çevresel felaketlerin bir numaralı sebebi olan fosil yakıt kullanımına alternatif olarak lanse edilmesi onu gelecekte enerji üretiminde çok önemli bir noktaya getirecektir.

**Tablo 4.3** Yakıt Pillerinin karşılaştırılması. ( Millenium Cell 2003)

Parametre	AYP	FAYP	KOYP	EKYP	PEMYP
İşletim sıcaklığı (°C)	80	200	1000	650	85
Platin kullanımı	Yok	Var	Yok	Yok	Var
Güç Yoğunluğu (W/kg)	35-105	120-180	15-20	30-40	350-1500
Verim (%)	42-73	40-47	45-50	50-57	40-60
Atık ısı kullanımı	Yok	Sınırlı	Var	Var	Yok
H <sub>2</sub> Yakıt Kaynağı	Saf H <sub>2</sub>	İşlenmiş metanol, doğalgaz	Doğal gaz	Doğal gaz	İşlenmiş metanol, doğalgaz
Ticari Kullanım	-	92/93	2000	1998	1998

Yakıt pillerinin yaygınlaşmasının önünde çözülmesi gereken bazı problemler vardır. Bunların en önemlileri maliyet ve altyapıdır. Maliyet sorununun 2010 yılına kadar çözülmesi beklenmektedir. Bu zamandan sonra cep telefonundan arabamıza ve evimizdeki enerji ihtiyacına kadar her yerde yakıt hücreleri kullanabileceğiz. Hatta yakıt hücrelerinin çok küçük bir hacimle oldukça yüksek enerji üretebilme ve bunu yaparken de sessiz ve zararlı emisyonlar yaymadan çalışması ona şehir içlerinde enerji üretme imkanı sağlarken, enerjiyi taşıırken oluşan kayıpları ciddi seviyede azaltır.

Yakıt pilleri yakıt olarak hidrojen ve bunu içeren yakıtları kullandığımızı belirtmiştik. Şu anda yapılan yakıt pili çalışmalarının çoğunda yakıt olarak metanol, etanol, benzin gibi fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Bunun nedeni bir anda sadece hidrojenle enerji üretimine geçecek alt yapının hazır olmamasıdır. Önümüzdeki 10 ila 15 yıllık süreçte gelişmiş ülkeler bu teknolojinin yaygınlaşması için gerekli olan alt yapının kurulması için çalışacaklar.

Sonuç olarak, Türkiye bütün dünyanın bu teknolojiye geçişini sadece izlememesi için ciddi bir alt yapı kurulmasına başlaması lazım. Örnek verecek olursak, İzlanda hükümeti geleceğe yönelik bütün enerji yatırımlarını yakıt pillerine yönelik yapacağını ve bu teknolojinin bir an önce her alanda yaygınlaşması için gerekli alt yapı çalışmalarına başladığını ilan etti. ABD, Japonya, Çin ve birçok farklı ülkede çok sayıda kullanıma başlanmıştır. Otomotiv sektöründen dolayı zorunlu olarak kullanacağımız bu teknolojiyi her alanda kullanmak için şimdiden çalışmaya başlamamız şarttır.

Yakıt Pillerini karşılaştıracak olursak öncelikle üretim aşamasındaki maliyetlerini ve yapılmalarındaki teknoloji gereksinimini göz önünde tutmalıyız. İkinci önemli nokta ise verimleri diyebiliriz. Yukarıdaki tabloda da görüldüğü üzere yakıt pillerinin verimi sırasıyla; EKYP'nin diğerlerine nazaran daha verimli olduğu görülebilir. Fakat verim aralığına göz attığımızda durum tamamen değişir ve AYP'nin % 73'lere kadar çıkabildiğini gözlemliyoruz.

Burada karşılaştırma yaparken sıcaklıklarının verimleriyle ilişkisinden söz etmeden geçemeyiz. AYP'nin sıcaklık açısından da çok uygun olduğunu söyleyebiliriz. AYP yaklaşık olarak 80 derece civarında çalışır ki bu 1000 derecede çalışan KOYP'nin yanında çok avantajlıdır. Çünkü bu yüksek sıcaklık bizim bu yakıt hücresinden verim almamız için ideal sıcaklıktır. Ancak bu sıcaklığa ulaşırsa tam verim alabiliriz.



PEMYP'leri de düşük sıcaklıkta çalışırlar ve düşük sıcaklıkta çalışan YP'leri grubuna girerler.

Güç yoğunluğu yönünden karşılaştıracak olursak, PEMYP'leri en iyi sonucu verdiğini söyleyebiliriz. Fakat yapılarında bulunan membranın yapımı çok maliyetli ve zor olduğundan ancak iyi bir teknoloji ile üretilebilirler. Son çalışmalar bu tip YP'nin yapımı ve veriminin artırılması üzerinedir. PEMYP günümüz teknolojisinde en çok ilgiyi ve çalışma alanını bulan tiplerdendir. Metanol bir tüpte depo edilmiş olarak YP'sine takılıp bittiğinde çıkarılabilir. Özellikle bu tip YP'leri cep telefonları ve bilgisayarlar gibi teknolojinin göstergesi olan aletlerde kendilerine yer bulurlar.

Sonuçta verim, güç yoğunluğu ve çalışma sıcaklığı gibi özelliklerini göz önünde tutarak ihtiyacımız doğrultusunda yakıt hücrelerini kullanabiliriz. Bu sebeple tam anlamıyla türlerin içinden en iyisini saptama noktasına gelemiyoruz. Ancak ihtiyaç ve çalıştırabilirlik koşullarını göz önünde tutarak seçimimizi yapabiliriz.

## 5. YAKIT PİLLERİNİN PERFORMANSI

Yakıt Pillerinin Performansı bölümü “ Fuel Cell Hand Book 6th Edition, 2002 ” den çevrilmiştir. Bu bölümün amacı yakıt pillerinin kimyasal ve termodinamik işlemlerinin yapısını anlamaktır, örnek olarak, çalışma koşulları yakıt pilinin performansını nasıl etkiler? Sıcaklık, basınç ve gaz bileşenleri gibi değişkenlerin, yakıt hücresi performansı üzerindeki etkilerinin, güç ünitesi sistemi ve pilin birbiriyle etkileşiminin nasıl olduğunu önceden bilmek için, bu değişkenlerin değerlerinin ölçülmesi gerekir. Bu değişkenlerin etkilerinin anlaşılması, mühendise özel yakıt pili uygulamalarında sistem analizi yapma imkanı tanır.

### 5.1 Yakıt Pilleri'nin Termodinamiği

Yakıt pillerini anlamadaki ilk mantıksal adım ideal performansını tanımlamaktır. İlk olarak ideal performans tespit edilir, kayıplar hesaplanabilir ve daha sonra gerçek performans bulmak için ideal performanstan kayıplar çıkarılır. Bölüm 5.1.1. de ideal performans karakterize eden termodinamiklerin tanımlarıdır. Gerçek performans 5.1.2’de anlatılmıştır.

#### 5.1.1. İdeal Performans

Yakıt pillerinin ideal performansı Tablo 5.1’de verilen farklı yakıtlarla oksijenin elektro kimyasal reaksiyonuna bağlıdır. Düşük sıcaklıklı yakıt pilleri (PEFC, AFC, ve PAFC), gerçekçi reaksiyon değerlerini anot ve katotta meydana getirebilmek için asal metal elektro katalizörlere ihtiyaç duyar ve tek kabul edilebilir yakıt  $H_2$ ’dir. Yüksek sıcaklıklı yakıt hücreleri (MCFC, ITSOFC, ve SOFC) ile kataliz için olan gereklilikler rahatlatılmıştır ve potansiyel yakıt sayısı artmıştır. Düşük sıcaklıktaki yakıt hücreleri için katalizör olarak platin (Pt), yüksek sıcaklıklı yakıt hücreleri için nikel katalizör kullanılmıştır.

**Tablo 5.1** Yakıt Pillerindeki Elektro kimyasal Reaksiyonlar ( FCHB 6th Edition)

Yakıt Pili	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu
Proton Değişim Membranlı ve Fosforik Asitli (PEFC),(PAFC)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Alkali (AFC)	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
Molten Karbonat (MCFC)	$H_2 + CO_3^{-2} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{-2} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{-2}$
Katı Oksitli (SOFC)	$H_2 + O^{-2} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{-2} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{-2} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{-2}$

CO - karbon monoksit

 $e^-$  - elektron $H_2O$  - su $CO_2$  - karbon dioksit $H^+$  - hidrojen iyonu $O_2$  - oksijen $CO_3^{-2}$  - karbonat iyonu $H_2$  - hidrojen

OH - hidroksil iyonu

Yakıt pilinin ideal performansı, pil voltajı diye sunulan Nernst gerilimiyle tanımlanır. Tüm pil reaksiyonları Tablo 5.1'de listelenen özel elektrot reaksiyonlarına bağlıdır. Tablo 5.2'de, Tablo 5.1'de verilen reaksiyonların Nernst eşitliği cinsinden ifadesidir. Nernst eşitliği, pil reaksiyonunun ideal standart gerilimi ( $E^0$ ) ile farklı sıcaklık ve kısmi basınçtaki reaktantların ve ürünlerin ideal denge potansiyeli ( $E$ ) arasındaki ilişkiyi gösterir. İlk olarak standart koşullar için ideal gerilim bilinmektedir, bu ifadeler doğrultusunda diğer sıcaklıklarda ve kısmi basınçtaki ideal gerilim bulunabilir. Hidrojen reaksiyonu için olan Nernst eşitliğine göre verilen sıcaklığa ait pil gerilimi, yüksek reaktant basınçlarıyla arttırılabilir ve yakıt pili performansındaki iyileşmeler yüksek basınçlarda görüldü.

$H_2$  ve  $O_2$ 'nin reaksiyonunda  $H_2O$  üretilir. Anottaki reaksiyonun içine karbon içeren yakıt karıştığı zaman,  $CO_2$  üretilmiş olur.  $CO_2$ , Molten Karbonatlı Yakıt Pillerinde elektrolit içindeki değişmez karbonat konsantrasyonunu korumak için gereklidir. Çünkü  $CO_2$  anotta üretilip MCFC'nin katodunda tüketiliyor ve, anot ile katottaki besleme

konsantrasyonları akışı zorunlu olarak eşit değil, Tablo 5.2'deki Nernst eşitliği, her iki elektrottaki CO<sub>2</sub> kısmi basınçlarını içermektedir.

**Tablo 5.2** Pil reaksiyonları ve Nernst Eşitliğiyle ifadeleri.( FCHB 2002)

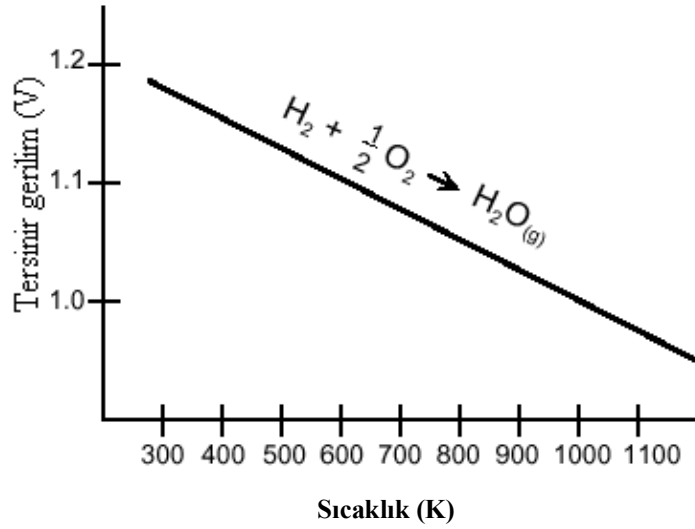
Pil Reaksiyonları	Nernst Eşitliği
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{H_2} / P_{H_2O}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2}]$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2(c) \rightarrow H_2O + CO_2(a)$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{H_2} / P_{H_2O} (P_{CO_2})_{(a)}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2} (P_{CO_2})_{(c)}]$
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{CO} / P_{CO_2}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2}]$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^\circ + (RT/8F) \ln [P_{CH_4} / P_{H_2O}^2 P_{CO_2}] + (RT/8F) \ln [P_{O_2}^2]$

(a) - anot  
(c) - katot  
E - denge gerilimi

P - gaz basıncı  
R - gaz sabiti  
T - sıcaklık (mutlak)

H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> yakıt (hücre) pillerinin ideal standart gerilimi (E°), sıvı su ürünleriyle birlikte 1,229 volt, su ve gaz ürünleriyle birlikte 1.18 voltur. Bu değerler bir çok kimya metninde H<sub>2</sub>'nin oksidasyon potansiyeli olarak gösterilmektedir. Potansiyel güç hidrojen ile oksijenin Gibbs serbest enerjisindeki değişim ile de açıklanabilir. Daha sonra bu bölümde Gibbs serbest enerjisi değişiminin artışı, pil sıcaklığının düşüşü olarak gösterilecektir ve pilin ideal potansiyeli standart Gibbs serbest enerjisindeki değişim ile orantılıdır

Şekil 5.1 E° ile pil sıcaklığı arasındaki ilişkiyi gösterir. Şekil yüksek ısılı yakıt pillerinin gerilimini gösterdiğinden, ideal gerilim gaz fazındaki su ürününün olduğu reaksiyona tekabül eder. Bundan dolayı E°, standart koşullarda 1.229 volt olan gaz fazındaki su ürününün olduğu pil geriliminin altındadır.



**Şekil 5.1** Sıcaklığın Fonksiyonu olarak H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Yakıt (hücre)Pili İdeal Gerilimi (FCHB 2002)

Hidrojenin oksidasyonu için sıcaklığın ideal voltaj üzerindeki etkisi Tablo 5.3'te gösterilmiştir.

**Tablo 5.3** Sıcaklığın Fonksiyonu Olarak İdeal Voltaj. (FCHB 2002)

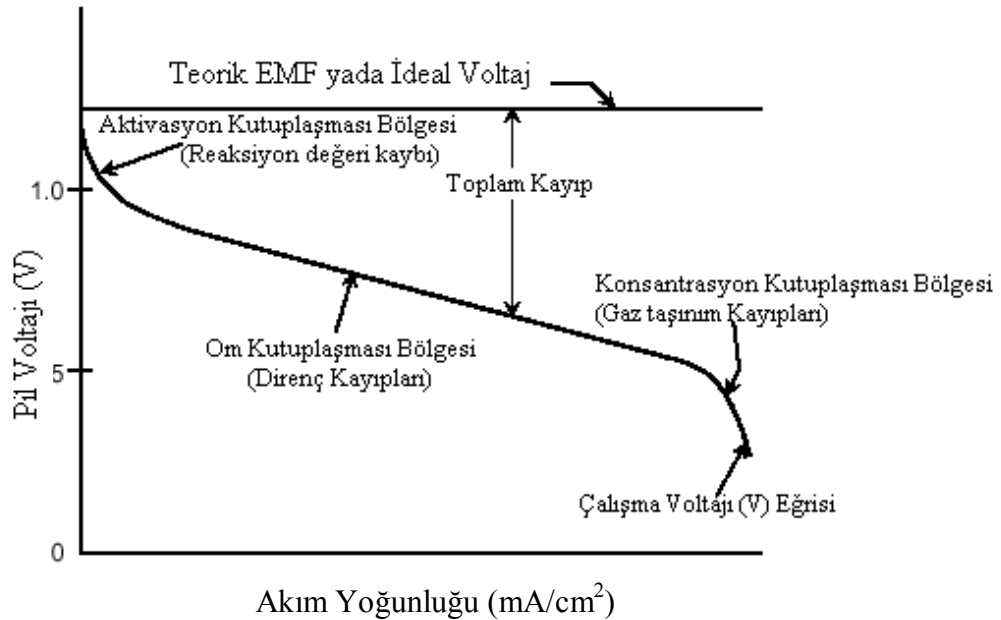
Sıcaklık	80°C (353K)	100°C (273K)	205°C (478K)	650°C (923K)	800°C (1073K)	1100°C (1373K)
Pil Tipi	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	SOFC
İdeal Gerilim	1,17		1,14	1,03		0,91

### 5.1.2 Gerçek Performans

Yakıt Pili'nin gerçek çalışması, pil parçalarının tasarımlarının (fiziksel ölçüler, malzemeler vb.), fiziksel gerekliliklerin (doğal taşınım (transport phenomena), elektro kimya) ince detaylarına dayanarak karakterize etmek için karmaşık ve büyük bilgisayar modelleri kullanılır. Yakıt pilinin tasarımı ve geliştirilmesi sırasında bu kurallara sürekli uyulması gerekir, fakat bu sistem analizi modellerinde kullanmak için çok sıkıcı ve zaman alıcı bir sistem olabilmektedir. Sistem çalışmaları için normalde daha basit olan benzerleri kullanılmaktadır. Misal; sistem analiz edilmemiş olası her koşulda testleri yönetebilmelidir; bununla birlikte bu oldukça maliyetli olur. Bunun yerine, sıcaklık,

basınç, gaz bileşenleri gibi, pilin değişken çalışma koşullarına göre değişen parametrelere bağımlı olarak, yakıt pilinin performansını tanımlayan termodinamik ifadelerin geliştirilmesi daha akılcıdır. Eşitliklerin tasvirinde termodinamik modelleme kullanılır, öyle ki eşitliğin içindeki tasarım sabitlerinin tanımlanmasında sadece sınırlı sayıda teste ihtiyaç duyulur. Arzu edilen çalışma koşullarındaki performansı elde etmek için, ayarlamalar bilinen çalışma koşullarındaki performans referans alınarak yapılabilir.

Faydalı iş (elektriksel enerji) sadece uygun akım çekildiğinde elde edilebilir. Fakat gerçek pil gerilimi, Şekil 5.2’de gösterildiği gibi tersinmez kayıplar yüzünden, pilin denge geriliminden küçüktür. Bazı kaynaklar uygulamalı yakıt hücrelerindeki tersinmez kayıplara katkıda bulunur. Kutuplaşma, yüksek gerilim yada yüksek voltaj diye adlandırılan kayıpların ilk olarak odaklanılacak 3 sebebi vardır: (1) aktivasyon kutuplaşması ( $\eta_{act}$ ), (2) om kutuplaşması ( $\eta_{ohm}$ ), ve (3) konsantrasyon kutuplaşması ( $\eta_{conc}$ ). Bu kayıpların Yakıt pili voltajına sonuçları, ideal gerilimden daha düşük olmasıdır,  $E (V = E - Losses)$ .



**Şekil 5.2** İdeal ve Gerçek Yakıt Pili Voltaj/Akım karakteristikleri. (FCHB 2002)

Aktivasyon kutuplaşmasının kayıpları düşük akım yoğunluklarında baskındır. Bu noktada, akım ve iyon akışından önce elektronik bariyerle hükmedilmelidir. Aktivasyon

kayıpları akım artışı gibi bazı artışlar gösterir. Om kutuplaşması (kayıp), genel akım değerlerinin üzerine çıkan akım değeriyle direk olarak artar, çünkü, esasen pil direnci sabit kalır. Genel akım yoğunluğu değerinin üzerindeyken gaz taşınım kayıpları oluşur, ve bu kayıplar, pil reaksiyon bölgelerine yeterli reaktant akışını sağlamanın zor olduğu, yüksek limit akımlarda oldukça önem kazanmaya başlar.

**Aktivasyon Kutuplaşması:** Aktivasyon kutuplaşması, elektrottaki hareketliliğe bağlı olan elektrot yüzeyindeki kimyasal reaksiyon değerinin düşük olması yani, elektrottaki hareketliliğin yavaş olması durumunda görülür. Bir başka deyişle aktivasyon kutuplaşması direk olarak elektro kimyasal reaksiyonların değeri ile ilişkilidir. Kimyasal ve elektro kimyasal reaksiyon arasında çok yakın bir benzerlik vardır; ikisi de reaksiyon türlerinin üstesinden gelebilmek için aktivasyon bariyeri gerektirir. Elektro kimyasal reaksiyonun  $\eta_{act} \geq 50-100\text{mV}$  olması durumunda,  $\eta_{act}$ , Tafel eşitliğinin genel formuyla tanımlanabilir:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (5.1)$$

Buradaki  $\alpha$  elektrotta gerçekleşen reaksiyonun elektron transfer katsayısıdır, ve  $i_0$ 'da değişen akım yoğunluğudur.

**Om Kutuplaşması:** om kayıpları iyonların elektrolit içinde akmaya karşı dirençleri ve elektronların elektrot malzemesine doğru hareketine karşı dirençlerinden kaynaklanır. Elektrolitteki baskın om kayıpları, elektrot aralığının düşürülmesi ve elektrolitin iyonik iletkenliğinin artmasıyla azaltılır. Çünkü hem yakıt pili elektrotu hem de elektrolit Ohm kanununa uyar ve om kaybı aşağıdaki eşitlikle açıklanabilir.

$$\eta_{ohm} = i R \quad (5.2)$$

Burada  $i$  pile doğru akan akım, ve  $R$  ise elektronik, iyonik, ve temas direncini içeren toplam pil direncidir.

**Konsantrasyon Kutuplaşması:** Konsantrasyon kutuplaşması reaktant gibi, elektrottaki elektro kimyasal reaksiyonla harcanır, çevre materyallerinin sıvı maddenin hacminin ilk konsantrasyonunu koruyamamasından dolayı gerilim kaybı vardır. Böylece konsantrasyon derecesi belirlenir. Bazı yöntemler konsantrasyon kutuplaşmasına yardım

eder: elektrot gözeneklerindeki gaz fazının yavaş yayılımı, elektrolitin içindeki ve dışındaki reaktantların/ürünlerin çözünürlüğü/çözünmezliği, veya reaktantların elektrolitin elektro kimyasal reaksiyon bölgesine doğru, ürünlerin reaksiyon bölgesinden ortama yayılımı konsantrasyon kutuplaşmasına katkıda bulunan etmenlerdir. Uygulanabilir akım yoğunluğunda elektro kimyasal reaksiyon mahalinin elektrolitlerindeki reaktantlar ve ürünlerin yavaş taşınımı konsantrasyon kutuplaşmasının en büyük etkenidir:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (5.3)$$

buradaki  $i_L$  limit akımdır.

**Elektrot Kutuplaşmasının Miktarı:** Aktivasyon ve konsantrasyon kutuplaşması yakıt pillerindeki pozitif (katot) ve negatif (anot) elektrotların ikisinde de var olabilir. Bu elektrotlardaki toplam kutuplaşma  $\eta_{act}$  ve  $\eta_{conc}$ 'un toplamıdır, yada

$$\eta_{anode} = \eta_{act,a} + \eta_{conc,a} \quad (5.4)$$

ve

$$\eta_{katot} = \eta_{act,c} + \eta_{conc,c} \quad (5.5)$$

Kutuplaşmanın etkisi elektrot gerilimini ( $E_{electrot}$ ) yeni değerle ( $V_{electrot}$ ) değiştirir.

$$V_{electrod} = E_{electrod} \pm |\eta_{electrod}| \quad (5.6)$$

Anot için,

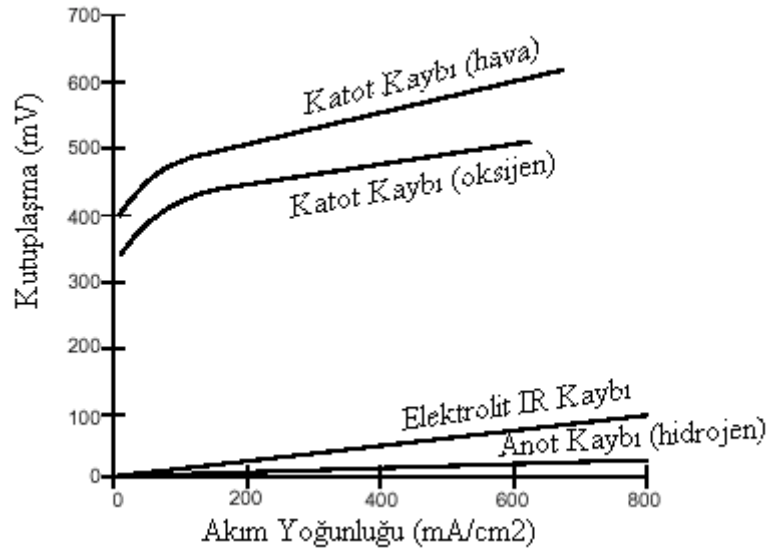
$$V_{anot} = E_{anot} + |\eta_{anot}| \quad (5.7)$$

ve katot için,

$$V_{katot} = E_{katot} - |\eta_{katot}| \quad (5.8)$$

Yakıt pilinin akım hareketinin net sonucu, pil voltajını azaltabilmek için, anot gerilimini arttırmak ve katot gerilimini düşürmektir. Bir PAFC için iki yarım pilin kutuplaşmasının katkısı Şekil 5.3'te açıklanmıştır. Referans noktası (sıfır kutuplaşma) hidrojenidir. Bu şekiller diğer tip yakıt hücrelerine has kutuplaşma eğrileridir.





Şekil 5.3 Anot ve katot kutuplaşmasının karşılaştırılması (FCHB 2002)

**Pil Voltajı Miktarı:** Pil voltajı, anot ve katot gerilimleri ve om kutuplaşmasını içerir:

$$V_{cell} = V_{katot} - V_{anot} - iR \quad (5.9)$$

(5.7) ve (5.8) eşitlikleri (5.9) eşitliğinde yerine kullanıldığında

$$V_{cell} = E_{katot} - |\eta_{katot}| - (E_{anot} + |\eta_{anot}|) - iR \quad (5.10)$$

yada

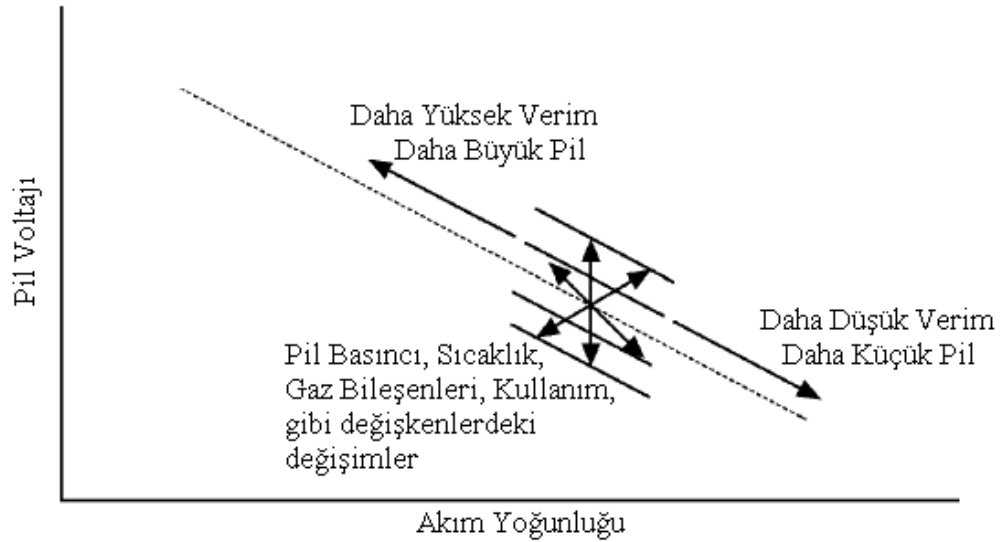
$$V_{cell} = \Delta E_e - |\eta_{katot}| - |\eta_{anot}| - iR \quad (5.11)$$

burada  $\Delta E_e = E_{katot} - E_{anot}$ 'dur. Eşitliği, yakıt pili içindeki akım hareketinin sonucu olan om kutuplaşmasından ve elektrottan kaynaklanan kayıplar sonucu oluşan pil voltajındaki düşüşü gösterir. Yakıt pili üreticilerinin hedefi  $V_{pil}$ 'i  $\Delta E_e$ 'ye yaklaştırmak için kutuplaşmayı minimize etmektir. Bu hedefe yakıt pilinin tasarımındaki (elektrot yapısının geliştirilmesi, daha iyi elektro katalizör, daha iletken elektrolit, daha ince pil parçaları gibi) modifikasyonlarla yaklaşılır. Verilen bir pil tasarımında, çalışma koşullarında (ör; daha yüksek gaz basıncı, daha yüksek sıcaklık, gaz kompozisyonundaki kirliliğin azaltılması gb.) yapılacak geliştirmelerle pil performansını arttırmak mümkündür. Bununla birlikte, tüm yakıt pillerinden beklenen daha yüksek sıcaklık yada basınçta çalışarak daha yüksek performans sağlaması ve karşı karşıya

kaldığı bazı durumlara karşı dayanıklılığı/kalıcılığı ile bu problemlerin üstesinden gelmesi beklenmektedir.

### 5.1.3 Yakıt Pili Performans Parametreleri

Yakıt pilinin performansı, çalışma parametreleri (ör; sıcaklık, basınç, gaz kompozisyonu, reaktant kullanımı, akım yoğunluğu gibi) ile ideal pil gerilimine ve voltaj kayıplarının büyüklüğü üzerinden tanımlanan diğer faktörlerden (kirlilik, pil ömrü) etkilenir. Pratikteki yakıt pilleri uygulamaları için Şekil 5.4'ten herhangi bir nokta seçilebilir.

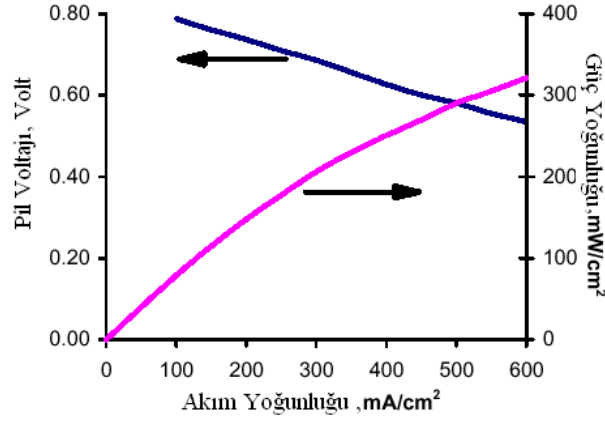


**Şekil 5.4** Pil parametrelerine bağlı olarak çalışma noktalarının esnekliği. (FCHB 2002)

Şekil 5.4, hazırlanan fiziksel dizaynın, yakıt hücrelerindeki karakteristiklerini gösterir. Pil çalışma parametrelerindeki (sıcaklık, basınç) değişim, hem yakıt hücresi performansına hem de sistemin diğer parçalarına faydalı yada zararlı olabilir. Bu etkiler denkleştirilebilir. Çalışma durumlarındaki değişiklikler pilin maliyetini düşürebilir, fakat çevre sisteminin maliyetini artırır. Düşük sistem maliyetleri ve kabul edilebilir bir pil ömrünün sağlanabilmesi için çalışma parametreleri ile uygulama şartlarına genellikle uyması gereklidir. Çalışma koşulları, güç seviyesi, voltaj, yada sistem ağırlığı gibi karmaşık sistem taleplerini tanımlamaya dayanır. Bunlar ve ilişkili çevrim analizi doğrultusunda yakıt pilleri kümesinin ve özel pillerin güç, voltaj, ve akım talepleri belirlenir. Esas problem, Şekil 5.4'te verilen çalışma noktasının (pil voltajı, ilişkili akım

yoğunluğu), sistem talebi (düşük maliyet, en hafif birim, en yüksek güç yoğunluğu gibi) sağlanana kadar seçilmesidir. Örneğin, yüksek akım yoğunluğundaki bir tasarım noktası, düşük maliyetli, daha küçük pil boyutlarında bir modül sağlayacaktır, fakat daha düşük sistem verimi (düşük pil voltajı yüzünden) ve daha yüksek çalışma maliyetlerine sebep olacaktır. Bu tipteki bir çalışma noktası, hafiflik, küçük hacim, ve olabildiği kadar verimli olan, maliyet etkinliğinin sürücü için önemli olduğu araç uygulamalarına örnektir. Yüksek akım yoğunluklu işlemlerdeki pil kabiliyeti birincil önemini yitirebilir. Düşük akım yoğunluklarındaki ama yüksek voltajlı (yüksek verim, düşük çalışma maliyeti) çalışmalar, stasyonere güç ünitesi çalışmaları için daha uygundur. Yüksek basınçla çalışmak pil performansını artırır ve maliyeti düşürür. Bununla birlikte, reaktantlara baskı yapan daha yüksek parazit güçler oluşacaktır, ve yakıt pili modülü ile borular daha yüksek basınca dayanacak şekilde güçlendirilmelidir. Buda maliyeti artırır. Aşikârdır ki pil tasarım noktası ile sistem tasarımının birbiriyle ilişkili olması gerekir.

Şekil 5.5, Şekil 5.4 ile aynı bilgileri göstermektedir, fakat hücrenin tasarım noktasının tanımlanmasına bir başka yoldan ışık tutar. Hücrenin, yüksek akım yoğunluklarının doruklarında elde edilen maksimum güçte (şeklin sağ tarafı) çalışacak şekilde tasarlanması mantıklı görünebilir. Bununla birlikte pilin yüksek güç yoğunluklarında çalışması, düşük pil gerilimiyle yada düşük pil verimiyle çalışması demektir. En yüksek güç yoğunluğunda çalışmayı hazırlamak kontrolün kaybolmasına neden olabilir, çünkü sistem en yüksek ve en düşük akım yoğunluklarının uç noktaları arasında salınma eğilimi gösterir. Genel uygulama, pilin, güç yoğunluğunun zirvesinin sol tarafında çalıştırılmasıdır, ve bu noktada düşük çalışma maliyeti (yüksek voltaj ve düşük akım yoğunluğunda oluşan yüksek pil verimi) ve düşük ilk maliyet (düşük voltaj ve yüksek akım yoğunluğunu sağlayabilecek küçük pil alanı) arasında optimizasyon yapılmalıdır.



Şekil 5.5 Voltaj / Güç İlişkisi (FCHB 2002)

**Sıcaklık ve Basınç:** Sıcaklığın ve basıncın yakıt pilinin ideal gerilimi (E) üzerindeki etkisi, Gibbs serbest enerjisinin sıcaklık ve basınçla değişiminin temel ifadesiyle analiz edilebilir.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF} \quad (5.12)$$

veya

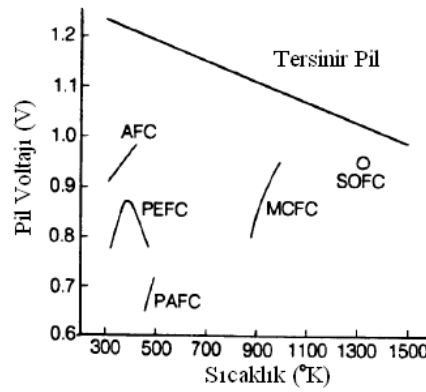
$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta V}{nF} \quad (5.13)$$

H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> reaksiyonunun entropi değişimi negatif olduğundan, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> yakıt pillerinin tersinmez gerilimi, sıcaklıktaki 0.84 mV/°C 'lık artışla birlikte düşer (farz edilen reaksiyonun ürünü sıvı sudur). Aynı reaksiyon için hacimdeki değişimde negatiftir; bundan dolayı, basınçtaki artışla birlikte tersinir gerilimde artar.

Pratikte sıcaklığın yakıt pillerinin gerilimi üzerindeki etkisi Şekil 5.6'da şematik olarak sunulmuştur. Şekil 5.6 çalışan pillerin ilk performans bilgileri ve H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> yakıt pillerinin tersinir gerilimlerinin sıcaklık üzerindeki bağıllığı gösterilmektedir (3). PEFC, PAFC ve MCFC'nin pil voltajları sıcaklığa karşı çok yüksek bağımlılık gösterir. Tersinir gerilim, sıcaklığın artışıyla düşer ama gerçekte, bu yakıt hücrelerinin çalışma gerilimleri çalışma sıcaklığındaki artışla beraber artar. Bununla birlikte, PEFC'ler şekil 5.5'teki gibi maksimum çalışma voltajını ortaya koyarlar. TSOFC'nin en düşük çalışma sıcaklığı, katı elektrotun om direncinin, sıcaklık düşüşleriyle hızlıca artmasından dolayı, 1000 °C (1832 °F) ile sınırlanır. Yakıt pillerinin diğer tipleri tersinir pil voltajının epeyce altındaki gerilimlerde çalışır. Performanstaki yükseliş, yakıt piline etki eden öncelikli

kutuplaşmanın tipinden dolayı olur. Çalışma sıcaklığındaki yükselme, reaksiyon değerlerinde artışa, kütle taşıma değerinin yükselmesine ve elektrolitin yüksek iyonik iletkenliğinden genellikle düşük pil direnci doğmasını sağlamasından dolayı, pil performansı için faydalıdır. Ek olarak, düşük sıcaklıklı yakıt pillerinin içindeki elektro katalizörlerin CO toleransı çalışma sıcaklığının artışıyla gelişme gösterir. Bu faktörler yüksek sıcaklıklardaki kutuplaşmanın azalması için bir araya gelir.

Negatif tarafta malzeme problemleri, korozyon, elektrot küçülmesi (degradation), elektro katalizör sinterlenmesi (sintering) ve rekristalizasyon ile buharlaşma sonucu ortaya çıkan elektrolit kaybıyla ilgilidir.



**Şekil 5.6** Tipik yakıt pillerinin ilk çalışma voltajının sıcaklığa bağlılığı.(FCHB 2002)

Çalışma basıncındaki yükselişin reaktant kısmi basıncı, gaz çözünürlüğü, ve kütle transfer değerlerinin daha yüksek olmasından dolayı yakıt pili performansı üzerinde bazı faydalı etkileri vardır. Ek olarak, buharlaşmadan kaynaklanan elektrolit kayıpları yüksek çalışma basınçlarında azalır. Artan basınçla sistem verimi de artma eğilimi gösterir. Bununla birlikte, daha kalın borular ve kompresyon yapısı için ilave masraf gibi düzeltmeler gerekir. Artan basıncın faydaları ile meydana gelen; donanım, malzeme problemleri ve iyice artan parazit güç maliyetleri birbirini dengelemelidir.

**Reaktant Kullanımı ve Gaz Kompozisyonu:** Reaktant kullanımı ve gaz kompozisyonunun yakıt pili verimi üzerinde çok önemli etkileri vardır. Tablo 5.2'deki

Nernst eşitliklerinden açıktır ki yakıt ve gazlar, yüksek pil voltajı üreten elektro kimyasal reaktantlardan daha yüksek kısmi basınca sahiptir.

Kullanım (U), toplam yakıtın bir bölümüne yada elektro kimyasal olarak reaksiyona girmesi için yakıt pilinin içine gönderilen oksidanta bağlıdır. Düşük sıcaklıklı yakıt pillerinde, yakıt H<sub>2</sub> olduğunda yakıt kullanımı için nispeten doğru değer biçilir, çünkü elektro kimyasal reaksiyonda gerçekleşen tek reaktanttır.

$$U_f = \frac{H_{2,in} - H_{2,out}}{H_{2,in}} = \frac{H_{2,tüketilen}}{H_{2,in}} \quad (5.14)$$

Buradaki H<sub>2,in</sub> ve H<sub>2,out</sub> yakıt piline giren ve çıkan H<sub>2</sub>'nin kütle akış değerleridir. Bununla birlikte, hidrojen, kimyasal reaksiyon (ör; O<sub>2</sub> ve pil bileşenleri ile) ve pildeki kaçaklar gibi sebeplerden dolayı, değişik yollarla da tüketilebilir. Bu yollar net hidrojen tüketimini, enerji üretimine katkıda bulunmadan artırır. Oksidant kullanımını tanımlamak için basit tipte bir hesaplama kullanılır. MCFC'lerin katodu için iki reaktant gazı, O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>, elektro kimyasal reaksiyon için kullanılır. Oksidant kullanımı sınırlı reaktanta bağlı olmalıdır. Havadan elde edilebilen O<sub>2</sub> genellikle fazlaca sunulur ve CO<sub>2</sub> sınırlı reaktanttır.

MCFC'ler gibi yüksek sıcaklıklı yakıt pillerinin önemli bir avantajı da CO'yu yakıt gibi kullanılabilmesidir. Çalışan MCFC'lerin anodundaki CO oksidasyonu H<sub>2</sub> oksidasyonu ile karşılaştırıldığında daha yavaştır; bu yüzden CO'nun doğrudan oksidasyonu tercih edilmez. Bununla birlikte H<sub>2</sub> üretimi için gaz değişim reaksiyonu,



MCFC'lerde 650 °C (1200 °F) civarlarında hızlıca denge haline gelir. H<sub>2</sub>'nin harcanmasıyla reaksiyon sağ tarafa doğru kayar, çünkü H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub>'nin ikiside anottaki reaksiyonda eşit miktarda üretilir. Değişim reaksiyonundan (shift reaction) dolayı MCFC'lerdeki yakıt kullanımı, giriş H<sub>2</sub> konsantrasyonuna bağlı olan H<sub>2</sub> kullanım değerini geçebilir. Mesela, %34 H<sub>2</sub>, %22 H<sub>2</sub>O, %13 CO, %18 CO<sub>2</sub>, %12 N<sub>2</sub>'lik anot gaz kompozisyonu için, yakıt kullanımının %80'i (%110 H<sub>2</sub> kullanımına denk gelir) ile sonuca varılabilir. Bu doğrultuda %10 daha fazla H<sub>2</sub> (toplamının %36,7'si) gerektirir, buda orijinal yakıtın içinden sağlanabilir. Gaz değişiminin sağladığı, anotta oksitlenecek H<sub>2</sub>'ye yapılacak zorunlu ilave yüzünden yüksek yakıt tüketimi muhtemeldir. Bu doğrultuda yakıt kullanımı şöyle tanımlanır.

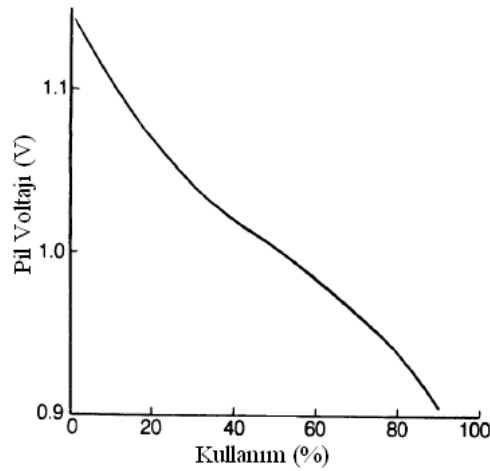
$$U_f = \frac{H_{2,consumed}}{H_{2,in} + CO_{in}} \quad (5.16)$$

Buradaki  $H_{2,consumed}$  yakıt pili girişinde tanımlanan  $H_2$  ( $H_{2,in}$ ) ve su gaz değişimi reaksiyonuyla (water gas shift reaction) ( $CO_{in}$ ) üretilen bütün  $H_2$ 'den gelir.

Elektro kimyasal reaksiyonun neden olduğu, giren ve çıkan gaz kompozisyonları arasındaki değişiklikler düşen pil voltajını kontrol edebilmek içindir. Anot ve katot gözlerinin çıkışlarındaki, değişen gaz kompozisyonlarının, Nernst eşitliği ile verilen en düşük elektrot gerilimini pil voltajına uydurmak için voltaj indirgenmesi artırılır. Çünkü elektrotlar genellikle iyi elektronik iletken ve izopotansiyel (*isopotential*) yüzeylerdir, pil voltajı Nernst geriliminin minimum (lokal) değerini geçemez.

MCFC'ler, reaktant kullanım miktarının elektrot gerilimi üzerindeki etkisini göstermek için iyi bir örnek teşkil eder. Nernst eşitliği yakıt pili çıkışındaki gazların mol sayısına ( $X_i$ ) göre ifade edilir:

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{X_{H_2} X_{O_2}^{1/2} X_{CO_2,katod} P^{1/2}}{X_{H_2O,anot} X_{CO_2,anot}} \quad (5.17)$$



**Şekil 5.7** Tersinir pil geriliminin reaktant kullanımının fonksiyonu olarak değişimi (Sprouse 1994)

(Yakıt ve oksidant kullanımı eşit MCFC'de 650°C ve 1 atm'de. Yakıt Gazı: Su ile doyurulmuş 25°C'de %80  $H_2$ , %20 $CO_2$ ; Oksidant gazı: %60  $CO_2$ , %30  $O_2$ , %10 inert)1 atmosfer ve 650 °C (1200 °F)'deki tersinir gerilim, 25 °C (77 °F) (yakıt buharı) ve %60  $CO_2$  %30  $O_2$  %10 oksidant gazı ile doyurulmuş, %80'i  $H_2$  %20'si  $CO_2$  olan giriş

gaz kompozisyonları için reaktant kullanımının (yakıt ve oksidant kullanımları eşittir) bir fonksiyonu gibi, grafiği çizilir; gaz kompozisyonları ve kullanımları Tablo 5.4'te listelenmiştir. Oksidant kompozisyonu 2 CO<sub>2</sub>'ye 1 O<sub>2</sub> oranındadır. Gaz, modern bir sistemin katot giriş gazını temsil etmemektedir, sadece gösterme amaçlı kullanılmıştır. Yakıt gazının içindeki H<sub>2</sub> ve CO'nun mol sayısı, kullanım artışları kadar azalır ve H<sub>2</sub>O ile CO<sub>2</sub>'nin mol sayıları tam tersi eğilim gösterir. Katotta O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'nin mol sayıları kullarımdaki artışla azalır, çünkü ikisi de elektro kimyasal reaksiyonda kullanılır. Şekil 5.7'de grafiği çizilmiş tersinir pil gerilimi, pil çıkışındaki su gaz değişim reaksiyonu için denge kompozisyonlarından hesaplanır. Şekildeki bilgilerin analizi kullarımdaki %20'den %80'e değişimin 0,158 V yani kabaca "0,0026 V/ % kullanım" civarında tersinir gerilim düşüşünü gösterir. Bu sonuçlar, MCFC'nin yüksek kullarımda çalışması durumunda, Nernst teriminin büyüklüğünden dolayı büyük voltaj kayıplarına yol açacağını gösterir.

**Akım Yoğunluğu:** Şekil 5.4 akım yoğunluğunun yakıt pili voltajı (performansı) üzerindeki etkisini gösterir. Aktivasyon, om ve konsantrasyon kayıplarının akım değişimiyle nasıl oluştuğu tanımlanmıştır. Şekil 5.2, bu kayıpların, pil voltaj-akım karakteristiklerinin şekline nasıl etkilediğinin basit bir tasviridir. Akımın düşmesiyle, yavaş hareketler reaksiyon bölgesine yeterli reaktant yayılımının yetersizliği vardır, bu yüzden pil, reaktant şiddeti doğrultusunda keskin performans düşüşüne uğratılır. Aynı zamanda pilden reaksiyon ürünleri yayılımının eş sorunu olabilir.

**Tablo 5.4** 650°C'de MCFC'deki kullanımın fonksiyonu olarak çıkış gaz kompozisyonu ( Sprouse 1994)

Gaz	Kullanım <sup>a</sup> (%)				
	0	25	50	75	90
Anot <sup>b</sup>					
X <sub>H2</sub>	0,645	0,410	0,216	0,089	0,033
X <sub>CO2</sub>	0,064	0,139	0,262	0,375	0,436
X <sub>CO</sub>	0,130	0,078	0,063	0,033	0,013
X <sub>H2O</sub>	0,161	0,378	0,458	0,502	0,519
Katot <sup>c</sup>					
X <sub>CO2</sub>	0,600	0,581	0,545	0,461	0,316
X <sub>O2</sub>	0,300	0,290	0,273	0,231	0,158



- a - Yakıt ve oksidant için aynı kullanım. Gaz kompozisyonları mol kesri olarak verilmiştir.
- b - %80 H<sub>2</sub> , %20 CO<sub>2</sub> 25°C'de suyla doyurulmuş.
- c - %30 O<sub>2</sub> , %60 CO<sub>2</sub> , %10 inert gaz. Gaz, modern sistemin katot giriş gazına örnek olamaz, fakat sadece canlandırma amaçlı kullanılabilir.

Om kayıpları normal yakıt pili çalışması değerinde baskın olan kayıplardır. Bu kayıplar iR kayıpları olarak tanımlanabilir, buradaki i akım, R ise pilin iç dirençlerinin toplamıdır (Eşitlik 5.2). Eşitlikten kolayca görüldüğü üzere om kaybı ve voltaj değişimi, akımın (akım yoğunluğu \* pil alanı) doğrudan fonksiyonudur.

***Pil Enerji Dengesi*** : Önceki bölümdeki bilgiler, yakıt pilinin çevre kütlelerinin dengesi (a mass balance around) ve elektriksel performansının tanımlanması için kullanılabilir. Sistem analizlerinde sistemi tamamıyla anlamak için enerji yada ısı dengesi gerekir. Yakıt hücresinin çevresindeki enerji dengesi için enerji emiş ve serbest bırakılış süreci baz alınır. Sonuç olarak, enerji dengesi, pil türüne göre oluşan farklı reaksiyonlardan dolayı, farklı pil tipleri için değişir. Genellikle pil enerji dengesi şunları ifade eder; pile giren reaksiyonların entalpi akışı, çıkan ürünlerin, entalpi akışına eşitleneceğini ve 3 terimin toplamını; pildeki fiziksel ve kimyasal süreçte meydana getirilen net ısı, pilden DC güç çıkışı ve pilin çevreye attığı ısı kayıpları.

Ürün entalpisi, yayınlanmış tablolarda genellikle oluşum ısısını içerir. Tipik enerji dengesi hesabı bilinen reaktant kompozisyonunun pil çıkış sıcaklığı, H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> kullanımı, sıcaklıklar, beklenen güç üretimi ve % ısı kaybının belirlenmesidir.

#### 5.1.4 Pil Verimi Nasıl Bulunur?

Enerji dönüşüm makinesinin termal verimi, yakıtın oksidantla tepkiye sokulmasından sonra açığa çıkan depolanmış kimyasal enerjiye (ekseriyetle termal enerjiden bahsedilir) bağlı olarak üretilen faydalı enerjinin miktarı olarak tanımlanır.

$$\eta = \frac{\text{Faydalı Enerji}}{\Delta H} \quad (5.18)$$

Hidrojen (yakıt) ve oksijen (oksidant) oda sıcaklığında bir arada bulunabilir, ama eğer 580°C'ye ısıtılırsa şiddetlice patlarlar. Tutuşmadan dolayı, ısı makinelerindeki gibi, 580°C'nin altındaki gazlarda patlama reaksiyonunu gerçekleştirebilir. Yakıt pilinde olduğu gibi, katalizör ve elektrolit, 580°C'den daha düşük sıcaklıklarda H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'nin reaksiyon değerlerini arttırır. Yakıt ve oksidantın kontrollü ayrıştırılmasından dolayı 580°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yanma olmaksızın reaksiyon gerçekleşebilir. Isı makineleri süreci termaldir; yakıt pili süreci ise elektro kimyasaldır.

Elektro kimyasal dönüştürücünün ideal durumda dönüşüm sıcaklığındaki faydalı elektrik enerjisi, reaksiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim olarak kullanılabilir. Yakıt pilinin ideal verimi, tersinir çalışmada, bu durumda :

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (5.19)$$

En yaygın kullanılan yakıt pili verimi, pil reaksiyonunun standart serbest enerjisindeki değişime bağlıdır.



için verilen

$$\Delta G_p^o = G_{\text{H}_2\text{O}(l)}^o - G_{\text{H}_2}^o - 1/2 G_{\text{O}_2}^o$$

buradaki su ürünü sıvı formdadır. 25 °C ve 1 atmosferdeki standart şartlarda, hidrojen/oksijen reaksiyonu içindeki kimyasal enerji ( $\Delta H = \Delta H_0$ ) 285,8 kJ/mol, ve faydalı iş için kullanılabilir serbest enerji 237,1 kJ/mol'dür. Bundan dolayı, standart şartlardaki saf hidrojen ve oksijenle tersinebilir ideal yakıt pili çalışmasının termal verimi aşağıdaki gibi olmalıdır:

$$\eta_{ideal} = \frac{237.1}{285.8} = 0.83$$

Yakıt pilinin gerçek verimi, çalışan pil voltajının, ideal pil voltajına oranlanmasıyla gösterilebilir. Bölüm 5.1.2'de anlatılan, pil kutuplaşması ve iR kayıpları yüzünden gerçek pil voltajı ideal pil voltajından küçüktür.

$$\eta = \frac{\text{Faydalı enerji}}{\Delta H} = \frac{\text{Faydalı Güç}}{(\Delta G / 0.83)} = \frac{V_{gerçek} \times I}{V_{ideal} \times I / 0.83} = \frac{(0.83)(V_{gerçek})}{V_{ideal}} \quad (5.21)$$

Bölüm 5.1.1’de söylendiği gibi, 25 °C ve 1 atmosferdeki saf hidrojen ve oksijendeki tersinir pil çalışmasının ideal voltajı 1,229 V’ dur. Bundan dolayı  $V_{cell}$  geriliminde çalışan gerçek yakıt pilinin termal verimi, hidrojenin yüksek ısıl değerine bağlıdır.

$$\eta_{ideal} = 0.83 \times V_{pil} / V_{ideal} = 0.83 \times V_{pil} / 1.229 = 0.675 \times V_{pil} \quad (5.22)$$

Yakıt pili, mA/cm<sup>2</sup> yada A/ft<sup>2</sup> olarak tanımlanmış farklı akım yoğunluklarında çalıştırılabilir. Akım yoğunluğunun düşüşü pil voltajını yükseltir, bu nedenle yakıt pili verimi artar. Mesele, akım yoğunluğunun düşmesiyle, istenen gücü elde edebilmek için aktif pil alanı arttırılmalıdır. Böylece, daha yüksek verimli yakıt pili tasarımı, ilk maliyeti arttırır, ama çalışma maliyetini düşürür.

Verimi iki ilave durum ilgilendirir:

1) doğalgaz gibi kolayca bulunabilir yakıtları kabul eden, ve şebeke kalitesinde AC güç üreten, komple sistemin içine entegre edilmesinin etkileri

2) Emisyondan ileri gelen, ısı makinesi verimiyle yakıt pili veriminin mukayese edilmesi.

Kısmi yük şartlarında yakıt pillerinin verimi artar. Yakıt pili sistemindeki diğer parçalar,sistem yükünün azaltılmasıyla daha düşük parça verimiyle çalışır. Artan yakıt pili verimi ve düşen parça verimlerinin kombinasyonu, toplam verimin oldukça azı kadar bir azalmayla sonuçlanabilir.

## 6. YAKIT PİLLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Yakıt pilleri üzerinde yapılan araştırmaların ve buluşların artmasıyla günlük hayatımıza girmeye başlamışlardır. Küçük ev aletlerinden, dev elektrik santrallerine kadar kullanım alanları oluşmuştur. Yakıt pili uygulamalarını stabil ve on-board sistemler olarak iki grup altında toplayabiliriz. Stabil sistemler konut tipi yakıt hücrelerini ve santralleri içermektedir. On- board sistemler ise araçlarda ve taşınabilir elektrikli ürünlerde kullanılan sistemlerdir. Aşağıda Tablo 6.1’de yakıt pillerinde kullanılan yakıt çeşitleri ve yakıt pillerinin kullanma alanları gösterilmektedir. Tabloda da görüldüğü gibi yakıt pili kullanımı günlük yaşamımızın her noktasına temas etmeyi başarmıştır.

**Tablo 6.1** Yakıt Pili Teknolojileri, Uygun Yakıtlar ve Uygulamaları.(Eroğlu 2000)

YAKIT TÜRÜ						
Hidrojen		Metanol, Etanol		Biyogaz, biyokütle, doğalgaz, benzin, kömür		
P E M Y P	A Y P	D M Y P	REFORMER		E K Y P	K O Y P
			F A Y P	P E M Y P		
YAKIT PİLLERİ						
T A Ş I N A B İ L İ R	ULAŞIM			SABİT		
	KARA	DENİZ	HAVA	EVLERDE	SANAYİDE	
UYGULAMA ALANLARI						

Yakıt pillerinin kullanıldığı alanları kısaca maddelersek;

a) Yerüstü Uygulamaları:

- ❖ Elektrik Santrallerinde ( Fabrikalarda,yüksek miktarda enerji üretmek için...)
- ❖ Konutlarda kullanım
- ❖ Vasıtalarda ( Arabalar, Otobüsler, Kamyonlar, Trenlerde... )
- ❖ Günlük yardımcı edevatlarda ( cep telefonu, el feneri, çim biçme makinası...)
- ❖ Atık Alanlarında ve Su Arıtma tesislerinde

b) Deniz Uygulamaları:

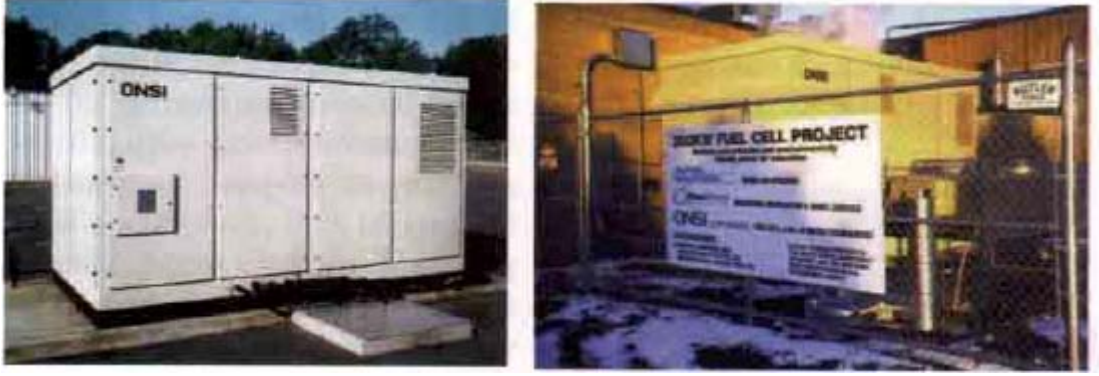
- ❖ Gemiler, Feribotlarda
- ❖ Denizaltılarda

c) Uzay ve Gökyüzü Uygulamaları:

- ❖ Uçaklarda
- ❖ Uzay araçları ve Uzay Projelerinde

### 6.1 Yakıt Pillerinin Elektrik Santrallerinde Kullanımı

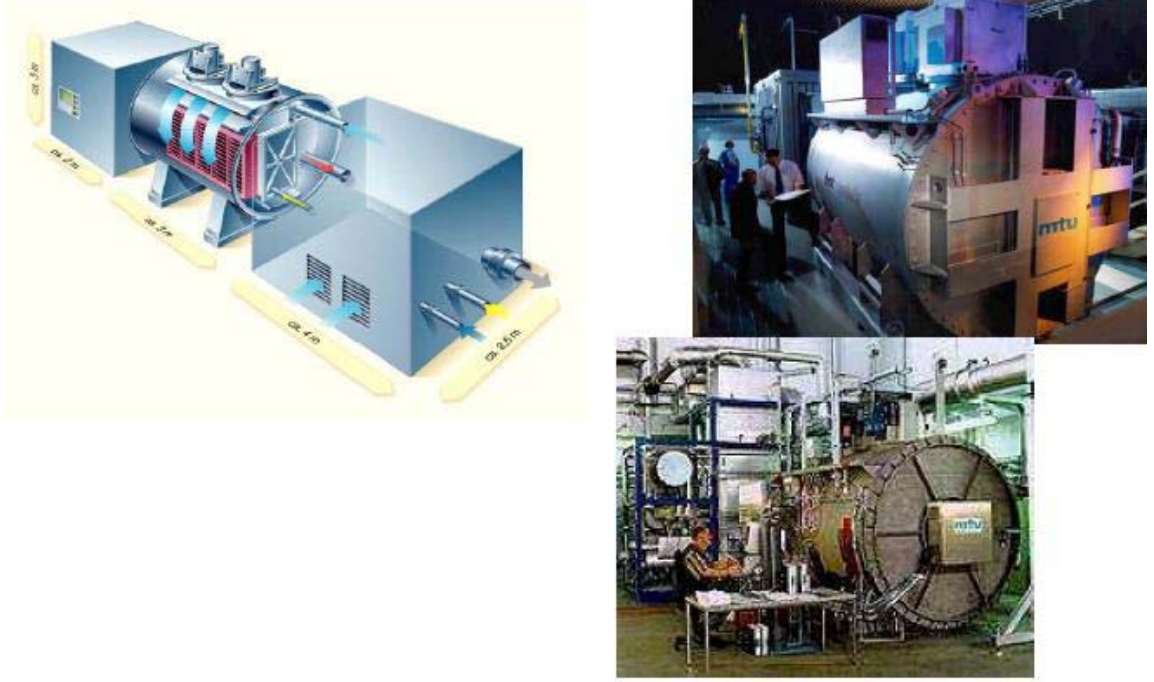
Yakıt pillerinin büyük miktarlarda elektrik üretiminde kullanılmasına yönelik araştırmalar son birkaç yılda yoğunlaşmış durumda. Çünkü yakıt pilleri yalnızca taşıtlar için değil, yaşamımızın her alanındaki enerji sorunlarına çözüm getiriyor. Hem de insanlara ve doğaya hiçbir zarar vermeden. Bu nedenle Exxon, Motorola, Texaco, 3M, Westinghouse, General Motors, DuPont , JPL (NASA), Siemens gibi büyük şirket ve kuruluşlar da bu konuda söz sahibi olmak istiyorlar. Bu yeni ve temiz teknolojinin gelecekte elektrik üretiminde de çok önemli bir yeri olacağı tahmin ediliyor. Bunun temel nedeni yakıt pillerinin mevcut sistemlerden çok daha verimli olması. Günümüz fosil yakıtlarını kullanan termik elektrik santrallerinin enerji verimliliği %30 dolayında. Verimin bu denli düşük olmasının temel nedeni de kullanılan yakıtlardan, önce ısı enerjisi elde edilmesi sonra da ısı enerjisinin elektriğe dönüştürülmesidir . Bu dönüşüm sırasında büyük enerji kaybı oluyor. Yakıt pillerindeyse böyle bir sorun yok. Hareketli parçası bulunmayan yakıt pillerinde elektrik doğrudan üretiliyor. Herhangi bir alışılmış yanma süreci ya da dönen makineler yok. Bu nedenle de enerji verimini düşürecek bir kayıp söz konusu değil.



**Şekil 6.1** Yakıt pillerinin elektrik santrallerinde kullanımı. (fuelcells.org 2006)

Büyük miktarlarda elektrik üretecek yakıt pillerinde katı oksit ya da ergimiş karbonat teknolojisi yeğleniyor. Bunlar gerek fosforik asitli gerekse PEM'li yakıt pillerinden çok daha yüksek sıcaklıklarda çalışıyor ve enerji verimleri de %55 düzeyinde. Elektrik üretimi esnasında ortaya çıkan karbon dioksit ve sıcak su buharı da başka bir türbini döndürmede, yani ilave elektrik üretiminde kullanılıyor. Böylece bu yakıt pilli elektrik santrallerinde enerji verimi %80'ler düzeyine yükseliyor.

Görülmemiş düzeydeki enerji veriminin yanı sıra , yakıt pilli elektrik santralleri çok da az yer kaplıyorlar. 2 MW'lık güç üretebilen böyle bir santral, 20 m<sup>2</sup> den az bir alana kurulabiliyor. Bu durumda elektriğin, tüketicilerin bulunduğu kentlerden uzakta üretilmesine gerek kalmıyor. Gelecekte tüketicilerin bulunduğu yerlerin yakınına kurulacak yakıt pilli santraller, gereksinimleri karşılayacaktır. Böylece elektrik santrallerinden kullanıcılara kadar uzanan yüzlerce hatta binlerce kilometrelik iletim hatlarına, aradaki transformatör merkezlerine de gerek kalmaz. Bu milyarlarca dolarlık bir tasarruf demektir. Ayrıca üretim sırasında ortaya çıkan elektrik kayıpları da ortadan kalkar.

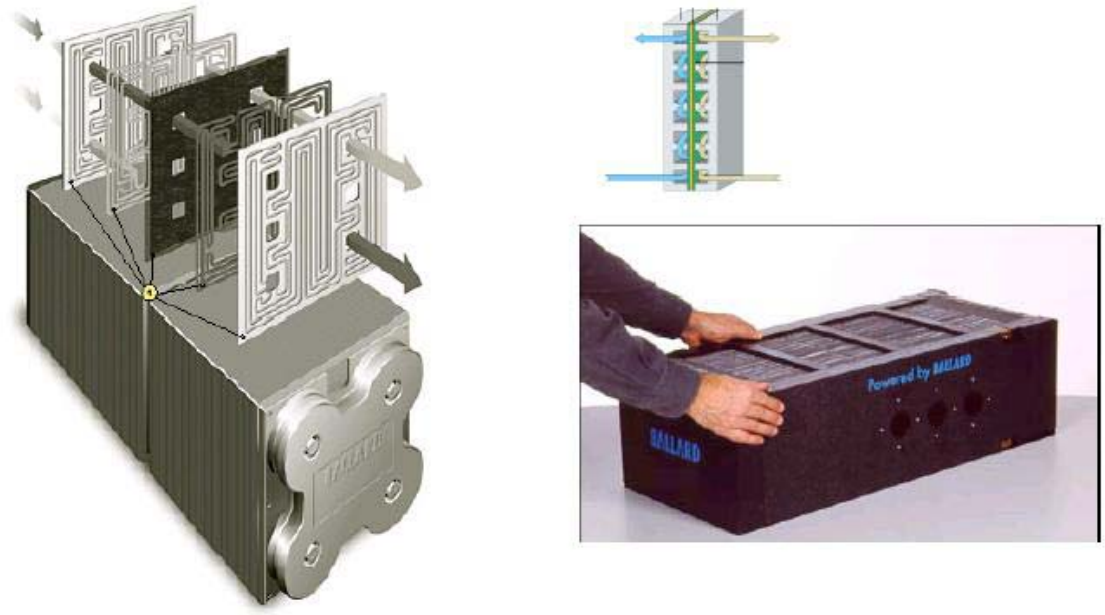


**Şekil 6.2** Yakıt pilli elektrik santral örnekleri.( Fuelcells.org 2006)

Bu alanda etkinlik gösteren bir çok şirket var. International Fuel Cell bugüne kadar 140'dan fazla santral kurmuş.185 adette sipariş almış. ABD'nin Connecticut eyaletindeki Research Corporation şirketiye 1500 evin elektrik gereksinimi karşılayacak 2,85 MW'lık bir santral üzerinde çalışıyor. Bunlar gibi pek çok örnek daha sayılabilir.

## 6.2 Yakıt Pillerinin Konutlarda Kullanımı

Yakıt pilleri güç üretimi, elektrik şebekesine bağlanarak ilave güç üretimi, kritik bölgelere güç takviyesi sağlamak için yada elektrik hatlarının ulaşamadığı bölgelere bağımsız jeneratörler kurulması için idealdir. Yakıt pilleri sessiz çalıştığından hava kirliliği gibi gürültü kirliliğinde de iyidir. Ayrıca yakıt pilinden çıkan atık ısı sıcak su veya alan ısıtma amaçlı kullanılabilir.



**Şekil 6.3** Konutlarda kullanılan yakıt pili örneği. ( Ballard Power Mark 900 Stack Serisi)

Konut tipi yakıt pillerinde üç temel bileşen vardır; - Hidrojen yakıt dönüştürücüsü, - yakıt pili ünitesi ve – güç şartlandırıcısı. Test edilen ve denenen prototiplerin çoğu hidrojeni doğalgaz yada propandan elde ederler. Yakıt pili ünitesi hidrojen ve havadaki oksijeni, elektrik, su buharı ve ısıya dönüştürür. Güç şartlandırıcısı yakıt pilinde üretilen DC elektrik enerjisini AC elektrik enerjisine dönüştürür. Fuel Cell Technologies Ltd. (FCT) şirketi tipik ev sahibi için konut tipi yakıt pilinin beklenen geri ödemesinin 4 yıl olacağını tahmin etmektedir. Düşük hacimli üretimde ünite başına ilk alış fiyatı yaklaşık \$1,500/kW olacaktır. Yüksek hacimli üretim başlaması için fiyatların \$1,000/kW'ın altına düşmesi beklenmektedir. En son hedef ise maliyetlerin \$500/kW'ın altına düşürülmesidir. Yakıt pili geliştirenler bu maliyet hedeflerini tutturabilmek için birbirleriyle yarışıyorlar. Ancak günümüzde yakıt pillerinin maliyeti 4500 \$/ kW civarındadır. Bir evin maliyeti 5-6 kW arasında düşünürsek yakıt pilin bize maliyeti 22500-27000 \$ arasındadır. Bu da gösteriyor ki günümüz koşullarında pilin geri ödemesinin günümüz maliyetine göre pil ömrü de göz önüne alırsak karşılanamayacağı görünmektedir.

H Power şirketi dünya çapındaki enerji şirketleriyle birleşerek güçlendi ve Energy CO-Opportunity (ECO) (kırsal elektrik kooperatifleri konsorsiyumu) ile kendi yakıt pillerini tek başına doğrudan 900'den fazla kooperatife pazarlamak için \$81



milyonluk bir anlaşma imzaladı. ECO, H Power'ın 10 kW'lık yakıt pillerinden 12,300 tanesini her birine \$10,000 vererek almayı kabul etti. Fiyatların 7 yıl içinde \$3,000 ile \$4,000 arası olması beklenmektedir.

Plug Power ve MicroGen, GE Fuel Cell sistemlerini kurmak için birleştiler ve şimdi pazarlama, kurulum ve konut tipi yakıt pilleri hizmetleri için kaliteli bölgesel distribütör ağı oluşturuyorlar. Ulusal kullanım için Plug Power'ın ilk yakıt pili sistemlerinden 75'inin alımı, \$7 milyonluk bir anlaşmayla bu yazdan başlayarak kabul edildi. HomeGen 7000 ev halkının enerji ihtiyacının tamamını sağlayabilir. Doğal gaz, propan yada metanolla çalışan birkaç farklı ticari modelin tanıtımı yapılacak ve bunların %40 elektrik verimini sağlaması beklenmektedir. Yakıt pilinde üretilen fazla ısı kontrol edilebilir ve sıcak su yada ısıtma için kullanılabilir. Böylece yakıt pilinin toplam verimi %80'in üzerine çıkar. GE New Jersey'de yakıt pillerinin tanıtımı için New Jersey Resources ile özel bir dağıtım anlaşması imzaladı. Aynı şekilde DTE Energy Technologies şirketi Michigan, Illinois ve Indiana'da bunları dağıtacak.

Ida Tech şirketi 3 kW'lık konut tipi yakıt pili sistemini tanıttı ve Bonneville Power'a deneme üniteleri üretmeye başladı. Metanolla güçlendirilmiş sistem sandık büyüklüğündedir ve 2003 yılında ticari pazarın en beğenilen modeli olması bekleniyor.

UTC Fuel Cells, 2003 yılı hedefleri olan, evler ve ticari uygulamalar için propan veya doğal gazla çalışan PEM güç üniteleri geliştiriliyor. UTC' nin birimleri modülerdir ve ölçeklendirilebilir, şebekeden bağımsız olması durumunda, birkaç yakıt pili yüksek seviyede güç güvencesi sağlayabilir.

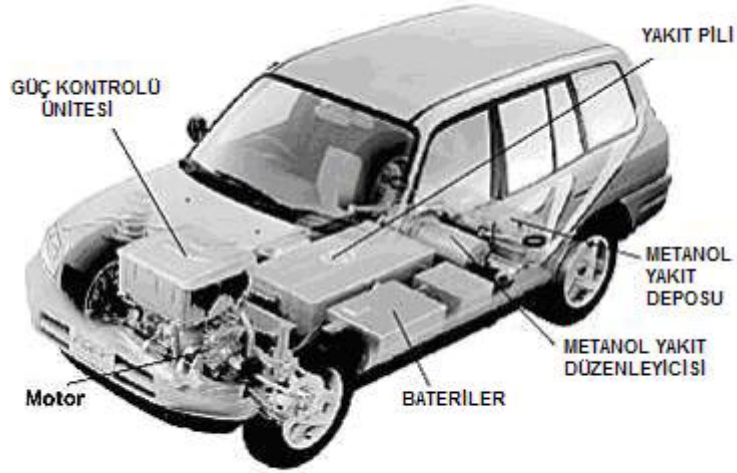
Geri kalan çok sayıdaki şirketler ise hali hazırda konut uygulamaları için yakıt pilleri geliştiriyorlar ve test ediyorlar.

Konut tipi yakıt pillerinin ticaretini ilerletmek için yakıt pillerini teşvik edici kanun tasarıları hazırlanmış ve önerilmişti. Bu tasarılar gerekli komisyonlarca onaylandı. Kanun tasarıları, stasyonere ticari ve konut uygulamaları için yakıt pili satın alan iş ve konut sahibi vergi mükelleflerine kW başına \$1,000'lık kredi imkanı sağlayacaktır.

### **6.3 Yakıt Pillerinin Otomotivde Kullanımı**

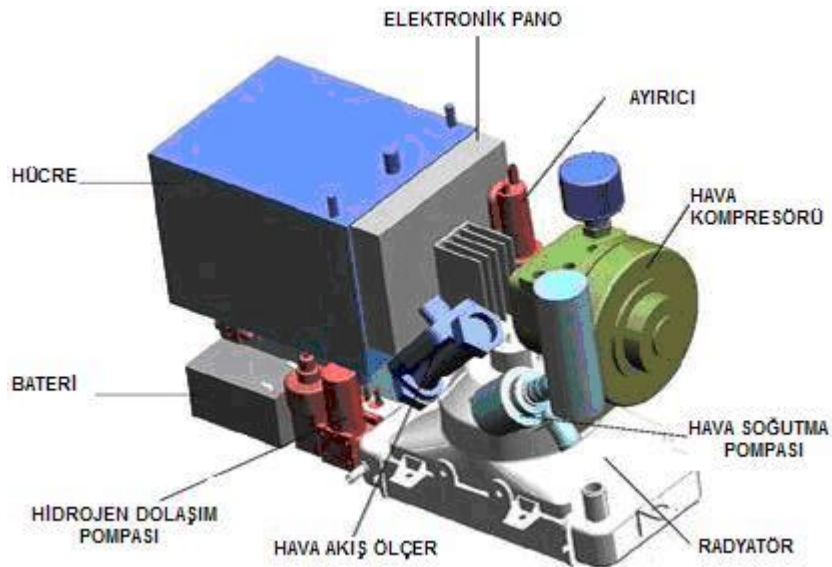
Yakıt pilli araçlar ( YPA≈ FCV) güncel test ve denemelerde % 40-50 enerji verimi sağlamaktadır; geniş araştırma ve geliştirme çalışmalarıyla bu sayı her geçen gün artmakta. Artmış enerji verimi, yabancı petrole bağımlılığını ortadan kaldıracığı ve

enerji güvenliğini arttıracığından, YPA'ların verimleri % 10-19 arasında olan içten yanmalı motorlara nazaran oldukça çekici kılmaktadır.



Şekil 6.4 Araçta yakıt pilinin kullanımı (Toyota FCV-4)

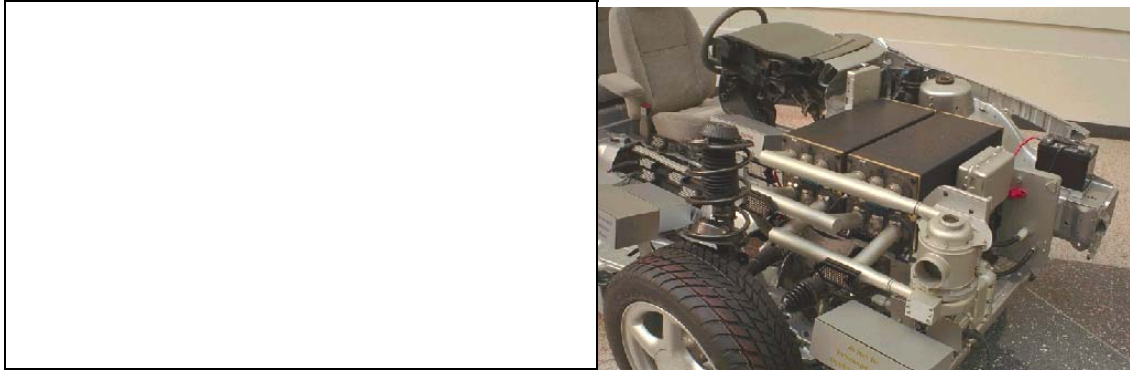
Kesin sonuçlar çalışmadan çalışmaya değişir. Ancak otomotiv üreticilerinin sunduğu bilgiler, yakıt pillerinin içten yanmalı araçlardan çok daha verimli olduğunu göstermektedir. Toyota bir araştırmasında geleneksel benzinli aracının sadece %16 verimle çalıştığını, hidrojenle çalışan FCVH-4'ünün ise %48 araç verimiyle çalıştığını yayınladı. Yani 3 kat daha verimlidir. GM'in yaptığı hidrojenle çalışan prototiplerin geleneksel benzinli motordan iki kat daha verimli olduğu iddia edilmektedir.



Şekil 6.5 Yakıt pilinin araç motoruna uygulaması.(fuelcells.org 2006)

Bir yakıtın araç emisyonu ve yakıt verimi ile değerlendirilmesi için onun topraktan çıkarıldıktan sonra işlenmesi, rafine edilmesi, üretilmesi, taşınması ve depolanmasından araca güç vermesine kadar olan evredeki bütün işlemler göz önünde tutulmalı. Bu yaklaşıma tam bir yakıt çevrimi veya “kaynaktan tekere” (well-to-wheel) incelemesi diye bilinmektedir. Yakıt çevrimi yakıtın üretim (kaynaktan depoya) verimindeki ve aracın verimindeki (tanktan tekere) etkenleri incelemektedir. Bu çerçeveden bakmak daha bütün bir karşılaştırma yapma imkanı sağlayacaktır.

Termodinamik kuralları ICE ve diğer yanmalı motorları sınırlar. Yanma olmayan yakıt pilleri ateşleme, tutuşma, gazlara olan ısı transferi ve egzozla ilişkili verim kayıplarından korunur. Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirir. Bu enerjide bir elektrik motoruyla FCV’ nin tekerlerine aktarılır.



**Şekil 6.6** Ticari araç için geliştirilmiş yakıt pili sistemi ve araca uygulanması (USDOE)

İçten yanmalı motorlara giren benzinin enerjisinin %85 kadarı motorun içinde oluşan yanma sonucu kayıplara gider, bunların çoğunluğu atık ısıdır. Kalan enerji motorun şaftının ve dişlilerin döndürülmesi için mekanik enerjiye çevrilir; bu mekanik enerjinin bir kısmı transmisyon dan tekerlere geçerken sürtünmelere gider. Bundan daha kötüsü araçla durduğumuzda yani rölanti durumunda verim “0” dır. Aracın verimini cebinizden çıkan parayla hesap edelim; Bir SUV’ un verimi %10 kadardır. Eğer bir SUV tabir edilen spor özellikli arazi aracınız varsa Amerika da yakıt istasyonuna gittiğinizde deposunu \$20.00’lık benzin veya kimyasal yakıtla doldurursanız bunun sadece \$2’ ını aracınızın hareket etmesi için harcıyorsunuz. Paranızın kalan \$18 ise hava kirliliği ve atık ısı oluyor.

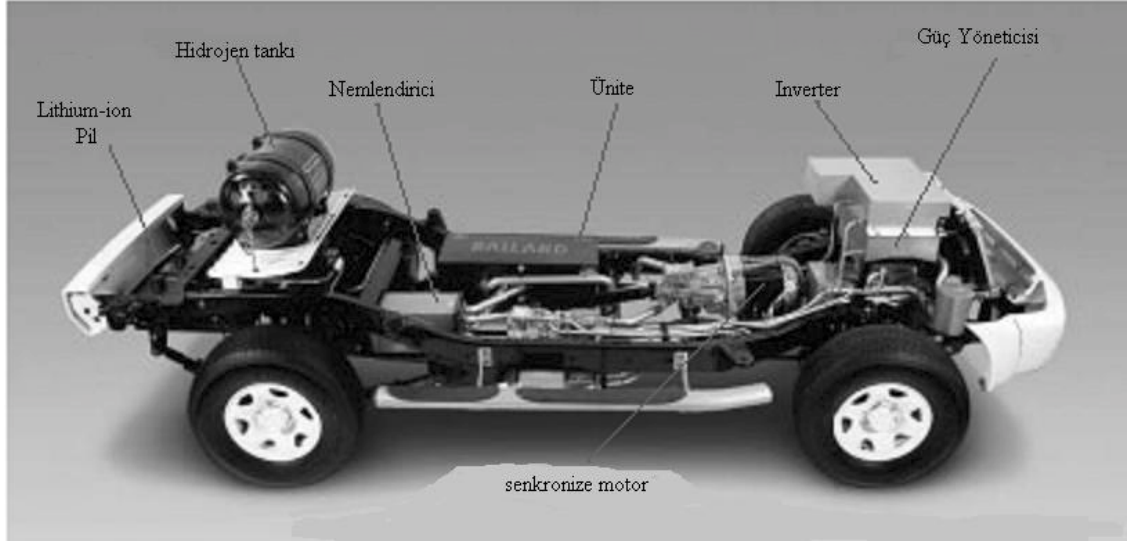
Pille güçlendirilen araçlar “Kaynaktan Tekere” çerçevesinin bütününe bakmanın önemini, kağıt üzerinde enerji değişimi olmadığı durum için ispatlamıştır. Toyota saf elektrikle çalışan aracının %80 verimle çalıştığını göstermişti, bu FCV’ nin 2 katıdır. Eğer hesaba “kaynaktan depoya” olan verimi de katarsak verim %26 olur, buna birde pilin doldurulması ile alakalı verimleri de katarsak toplam verim %21 olur. Günümüzdeki araçlardan daha iyi fakat FCV kadar verimli değil. Yakıt piliyle güçlendirilmiş bir arabayla, pille güçlendirilmiş herhangi bir araba karşılaştırırsa;

- Yakıt pilli araçlar, pilli araçların avantajlarını sağladığı gibi deposu daha hızlı doldurabilir ve deponun tekrar doldurulması arasında daha uzun yol gidebilir.
- Yakıt olarak hidrojen kullanan yakıt pilli araç sıfır emisyonlu olacaktır. Diğer yakıtları kullanan yakıt pilli araçlar ise neredeyse sıfır emisyonludur. Bunlar pille güçlendirilmiş araçlardan daha verimlidir. Ayrıca yakıt işlenmesi ve kullanımındaki bütün emisyonlar göz önünde tutulduğunda yakıt pilli araçlar daha az sera gazı salıyor.
- Yakıt pilli araçların toplam verimleri daha yüksektir.

### **6.3.1 YPA’ların Yaygınlaşabilmesi İçin Gerekli Koşullar**

Yakıt pili sistemleri, CO<sub>2</sub> emisyonları ve hava kirliliği gibi çevresel sorunların son çözümü gibi görülmektedir. Pek çok proje, yakıt pilli araçları geliştirmek ve seri testlerle gerçek sürüş koşullarında değerlendirilmesi amacıyla devam etmektedir. Yakıt pilli otomobillerin müşterilerce tercih edilebilmesi için aşağıdaki şartların gelecekteki içten yanmalı ve hibrit elektrikli araçlarla kıyaslanabilir olması gereklidir.

- a) Ekonomik yakıt tüketimi
- b) Yakıt pili sistemlerinde sifıra yakın emisyon
- c) İyi güç performansı ve menzil
- d) Eşit emniyetlilik
- e) Çevre koşullarına uygunluk
- f) Maliyet
- g) Aracın uygun bölümlerine yerleştirilebilme

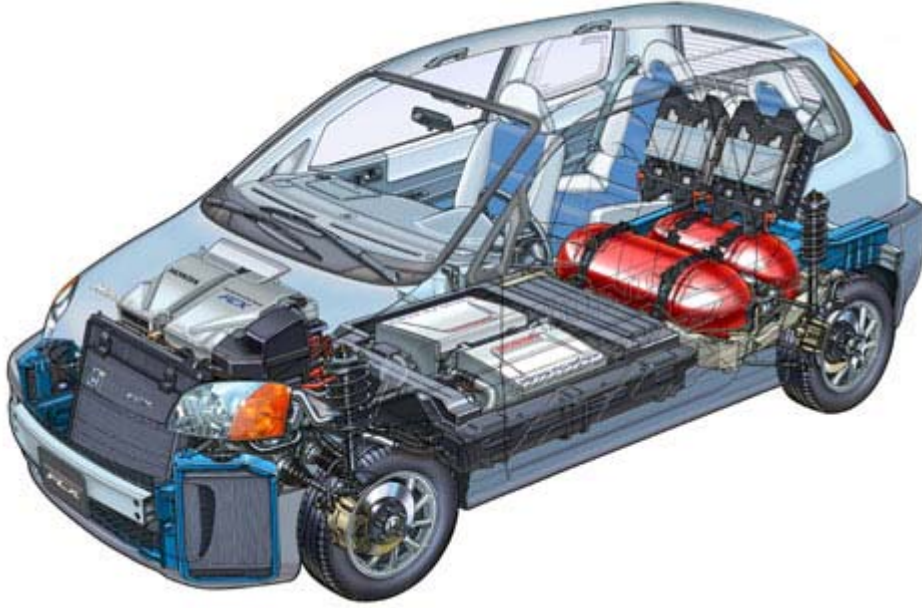


Şekil 6.7 Araçta yakıt pili sisteminin uygulanması.( usfcc.com 2006)

Güncel bir hidrojen yakıt pili sisteminin araca yerleştirilmiş hali Şekil 6.4'te verilmiştir. Bu sistemin araca yüklenebilmesi için oldukça fazla hacim gerekiyor. Bu hacim azaltılmalı ve sistem basitleştirilmelidir.

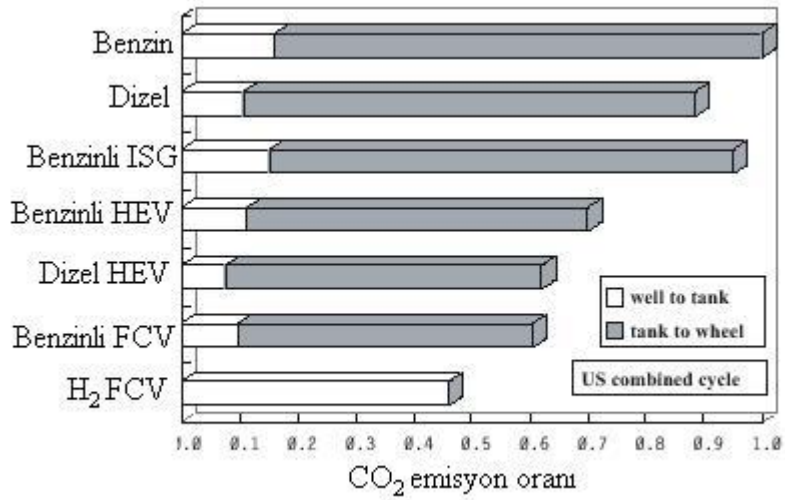


Şekil 6.8 Ford firmasının üzerinde çalıştığı yakıt pilli aracı.( usfcc.com 2006)



**Şekil 6.9** Yakıt pilinin araç üzerindeki uygulaması. ( Honda 2005 FCX )

Otomobillerde kullanılabilir enerji kaynaklarının CO<sub>2</sub> emisyonlarını değerlendirmek için çok sayıda gösterge vardır. Bunların hepsinin sonucunda dizel yada sıkıştırılmış doğal gazlı (CNG) hibrit elektrikli araçların (HEV) yakıt piliyle eşit miktarda CO<sub>2</sub> ürettiği rapor edilmiştir. 2010 yılı için gelişen teknolojiyi hesaba katarak bütün bu sistemlerin değişik enerji kaynaklarıyla yaydığı CO<sub>2</sub> emisyonları Şekil 6.6'da verilmiştir. Yakıt pilinin veriminin 1 A/cm<sup>2</sup>'de %67 olacağı ve gaz dönüşüm sisteminin çalışma kabiliyeti 25°C 'de %80-85 ve 30 saniyeden daha az olduğu yapılan kabullerdir. Bu sistemler araca 1200 kg civarında bir ağırlıkla yerleştirilecektir. Hidrojen, doğal gaz kullanan buhar dönüşüm sistemi ile üretilecektir. Çıkış gücünü sağlamak için birleşik starter ve jeneratör (ISG) 10 kW veya daha düşük bir elektrik motoruna adapte edilmiş olarak kullanılmaktadır. ISG sisteminin en temel özelliği rölanti koşullarında motoru otomatik olarak durdurup tekrar çalıştırabilme yeteneğidir. Tam anlamıyla HEV, Toyota Prius konfigürasyonlu araçlara denir. 40-50 Km gibi düşük hızlarda elektrik motoruyla sürülebilmekte ve rölanti durumlarında istop edip tekrar çalışabilmektedir. Bu araç frenleme esnasında açığa çıkan enerjiyi 2. bir bataryada depolayabilmektedir. Bu nedenle içten yanmalı motorlar arasında en düşük yakıt tüketimine sahip olmaktadır. Bu sonuçlardan gaz dönüşüm sisteminin bir avantajı da özellikle yoğun trafik koşullarında daha temiz emisyon yaymasıdır.



Şekil 6.10 CO<sub>2</sub> Emisyonu karşılaştırması.( usfcc.com 2006)

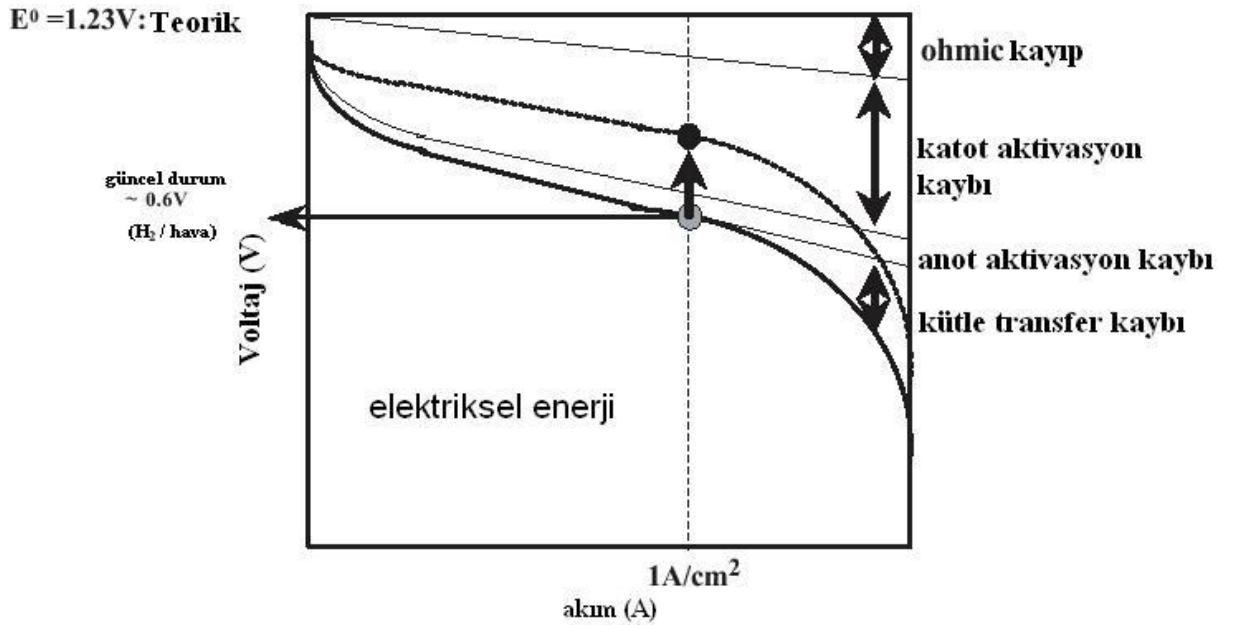
### 6.3.2 YPA'larda Yakıt Pili Sisteminin Analizi

Tablo 6.2'de 2010 yılı için yakıt pili ünitesi sistemi hedefleri gösterilmektedir. Otomotiv uygulamaları için bu hedeflerin aşılması, verim, kompaktlık, su ve ısı yönetimi, dayanıklılık ve maliyet alanlarında teknik atılımları sağlayacaktır.

Tablo 6.2 2010 yılı için yakıt pili sistemi hedefleri.(FCHB 2002)

		Güncel durum	Hedef
Verim	A/cm <sup>2</sup>	yaklaşık %50 (brüt)	>%60(brüt)
Güç yoğunluğu	ünite	0.9-1.5 kW/l	>3 kW/l
Çalışma sıcaklığı	soğutucu	80 °C	>80 °C
Çalışma basıncı		2 bar çevre	2 bar çevre
Nemlendirme		zorunlu	harici nemlendirici yok
Düşük sıcaklıkta çalışma	soğuk stabilite	>0 °C	-30 °C
	depolama sıcaklığı	>0 °C	-40 °C
Emniyet		>1,000 h	>5,000 h
Maliyet		yaklaşık \$4500/kW	yaklaşık \$10-15/kW

Yakıt pili ünitesi sisteminin toplam verimini arttırmak için PEM yakıt pilinin kendi veriminin geliştirilmesi şarttır. Şekil 6.11, PEM yakıt pilinin kayıpları ve I-V eğrilerinin şematik gösterimidir. Katot katalizörün (catalyst) aktivasyon kayıplarını azaltmak, verimi arttırmanın önündeki en kritik sorundur. Bu hususta en umut verici göstergeler Pt alaşımlı katalizör uygulamasındadır. %30 Pt atomlu Fe katalizörün aktivitesinin, sıradan Pt katalizörün aktivitesine göre 20 kat daha iyi olduğu ortaya çıkmıştır. Genelde, gaz difüzyon tabakası (GDL), kütle transfer kayıplarının azaltılması için optimize edilmelidir. Bununla birlikte membran direncinin azaltılması, daha düşük om kayıpları ve parçalar arasındaki direncin azaltılması için zorunludur.



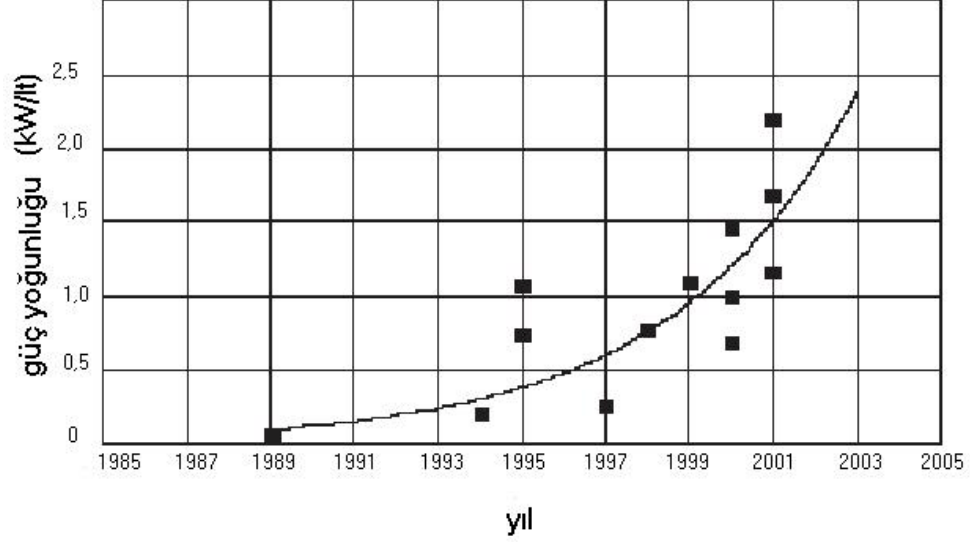
Şekil 6.11 PEM yakıt pilleri için I-V eğrileri ve kayıplar. ( usfcc.com 2006)

Yakıt pili ünitesi sistemini araca yüklerken kompaktlık çok önemli bir gereksinimdir. Daha fazla kompaktlık sağlayabilmek için yakıt pili ünitesi sisteminin güç yoğunluğunu arttırmak zorunludur. Yüksek güç yoğunluğuna erişebilmek için bipolar plakaların (bipolar plate) akış alanı tasarımı, membran elektrot montajının (MEA-membrane electrode assembly) performansını arttırmak için optimize edilmelidir. Şekil 6.12, PEM yakıt pili ünitesinin güç yoğunluğunun 1980'lerin ortasından günümüze kadar olan değişimini göstermektedir.

Başlangıçta içten yanmalı motorlarla yaklaşık olarak eşit miktardaydı. Daha fazla kompaktlık sağlayabilmek için umut verici bir başka tedbirse daha ince bipolar plaka

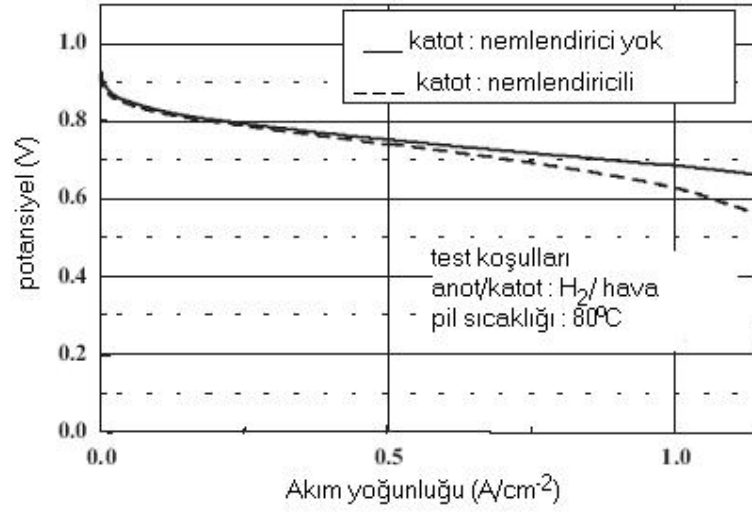


kullanımıdır. Gaz akışı için oluklar bipolar tabakaların üzerine 0,5 mm civarında bir derinlikte konumlandırılmıştır. Bundan dolayı, her iki tarafında oluklar varken plaka kalınlığını 1,5 mm'nin altına indirmek oldukça zordur.



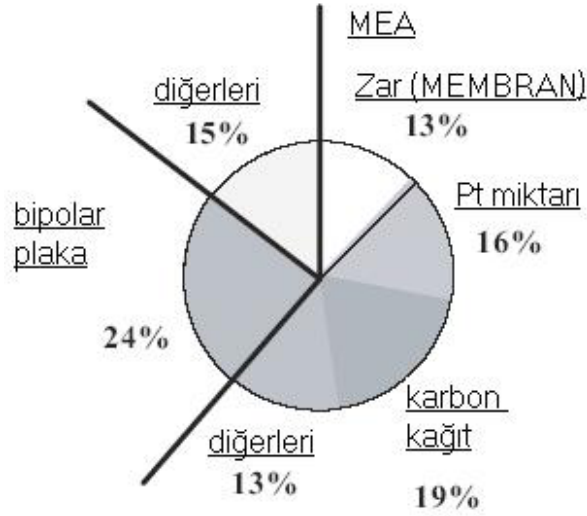
**Şekil 6.12** PEM Yakıt pillerinin yoğunluğundaki değişim. ( usfcc.com 2006)

PEM yakıt pillerinde membranın iyonik iletkenliği onun su muhteviyatıyla orantılıdır. Her ne kadar su sürekli kararlı çalışma için gerekli olsa da  $0^{\circ}\text{C}$ 'nin altında donar ve Yakıt pilli araçların (YPA) suyun donma noktasının altındaki sıcaklıklarda da start alabilmesi ve çalışmaya devam edebilmesi gereklidir. Elektrolit membranın içindeki su  $-20^{\circ}\text{C}$ 'de donmaz, dolayısıyla ünite bu düşük sıcaklık koşullarında elektrik üretebilir. Bunun yanında gaz difüzyon tabakasındaki (GDL) su yada katalizör tabaka donar. Ünitenin çalışabilmesi için üretilen ısı enerjisi bu parçaları donma olayından korumak için kullanılabilir. Ünitenin güç çıkışı bu sıcaklık şartlarında sınırlanır. Bununla birlikte donma sorunu yakıt hücreli araçlar piyasaya çıkmadan önce çözülmesi gereken en önemli sorunlardan biridir. Bu problemin çözüm yollarından biri yakıt pili ünitesinin içindeki harici nemlendiriciyi iptal etmektir. Bunu başarmak için birkaç önlem önerilmiştir. Şekil 6.13'de suyun geri yayılımının etkilerinin deneysel sonuçları gösterilmektedir. Bu deneyde  $15\mu\text{m}$  kalınlığında zar kullanılmıştır. I-V eğrisi nemlendiricisiz durumda nemlendiricili duruma göre anlamlı bir bozulma göstermemektedir. Bu sonuçlar, nemlendiricisiz çalışmayı kolaylaştırdığı için su geri difüzyon teknolojisinin umut verici bir teknoloji olduğunun göstergesidir.



**Şekil 6.13** Nemlendiricinin ince MEA kullanan PEM YP'nin I-V eğrisi üzerindeki etkisi (DOE)

Bir başka kritik problem ise yakıt pili sisteminin termal dengesinin sürekliliğinin her şartta sağlanması gerekliliğidir. Nafion<sup>®</sup> zarlı PEM yakıt pili ünitesinin ilk çalışma sıcaklığı 80-85°C civarındadır ki bu sıcaklık içten yanmalı bir motorla kıyaslandığında düşük bir sıcaklıktır. Bu düşük sıcaklık otomobil uygulamaları için istenen bir durum değildir. Radyatör (coolant) ile hava arasındaki sıcaklık farkından dolayı soğutucudaki ısı havaya geçer. Geleneksel içten yanmalı motorlarda radyatörün en yüksek sıcaklığı 110°C civarındadır. Ortamın hava sıcaklığı 30°C ise sıcaklık farkı 80°C'dir. PEM yakıt pili ünitesinde bu fark yaklaşık 50°C'dir. Bundan dolayı PEM yakıt pili ünitesinin radyatörü geleneksel içten yanmalı motorun radyatöründen %60 daha büyük olmalıdır. Bununla birlikte araç içinde bu kadar büyük bir radyatöre yer bulmak çok zordur. Bu sorunun çözülmesi için yüksek sıcaklıklı zar geliştirilmesi şarttır. Yüksek sıcaklıklı zarın 100-120°C sıcaklıklara dayanıklı olması arzu edilir.



Tahmini maliyet ; \$10-15/kW

**Şekil 6.14** PEM YP'nin 2010 yılındaki tahmini maliyeti. (DOE)

Yakıt pilli araçların popüler olmasının önündeki en kritik sorun maliyettir. Modern bir ünitenin maliyeti \$4000-5000/kW civarında olduğu tahmin edilmektedir. Geleneksel içten yanmalı motorlarla maliyet rekabetine girebilmesi için \$10-15/kW civarına düşürülmesi şarttır. Şekil 6.14 ünitenin 2010 yılındaki tahmini maliyet dilimlerini göstermektedir. 2004 yılı içindeki ,fuel-flexible yakıt işlemcisinden sağlanan hidrojen-zengin yakıtla çalışan FC ünitesi sisteminin 50 kW azami güç için DOE (Department Of Energy) maliyet hedefi \$35/kW' dır. Toplam maliyet; zar için \$5/kW, elektrotlar için \$5/kW, MEA için \$10/kW ve bipolar tabaka için \$10/kW'dan ibarettir. Maliyeti azaltmak için bir başka yol ise döküm-karbon yada metal bipolar plakalar kullanmaktır. Bununla birlikte en kritik sorun yüklenen Pt miktarını azaltmaktır. Yüklenen ortalama Pt 0,4-0,5 mg/cm<sup>2</sup> civarındadır. 80 kW sınıfındaki güncel ünitelerde kullanılan toplam Pt miktarı 100-120 gr civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu miktardaki Pt'nin araç üretiminde kullanılması maliyet ve kaynakların korunması bakımından mümkün değildir. Maliyet seviyesinin makul değerlere gelebilmesi için şu anki miktarın 1/10'u seviyesine indirilmesi şarttır. Bununla birlikte Pt miktarını bu mertebede azaltacak güncel bir teknoloji bulunmamaktadır. Elektrot katalizörün performansını arttırıcı bazı yenilikçi teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır.

### 6.3.3 Dönüştürücü Sistem

Dönüştürücü sistemin yapısı kullanılan yakıt tipine bağlıdır. Pek çok alternatif yakıt bulunmaktadır. Bunlar; metanol, etanol, petrol, düşük sülfürlü benzin, likit gaz (Gas to Liquid (GTL)) ve dimetil eterdir (DME). Otomotiv uygulamalarına FC yakıtı sağlamak için mevcut altyapıyı kullanabilmek oldukça önemlidir. Performans, dönüştürücü sistemin yapısından etkilenecektir. Daha önce ATR sistemiyle donatılmış benzinli FCV'nin dizel HEV ile eşit miktarda CO<sub>2</sub> yaydığı gösterilmişti. Bu nedenle HEV'in yakıt ekonomisine göre kıyaslanabilir olması için performansın artırılması şarttır. Dönüştürücü sistemin 2010 yılı itibarı ile sağlaması gereken hedefleri Tablo 6.3'de listelenmiştir.

**Tablo 6.3** 2010 yılı için benzin dönüştürücü sistem hedefleri.(DOE)

		Güncel durum	Hedef
Verim	rejim halinde	>%60	>%80
Boyut	hacim	1-1,5 lt/kW	0,6 lt/kW
	ağırlık	1-1,5 kg/kW	0,8 kg/kW
Cevap	Rölanti → %90 yük	10 sn	2 sn
İlk çalışma	Soğukta start alabilme kabiliyeti	>0°C	-30°C
	25°C' çalışma kabiliyeti	<3 dak	<30 sn
Güvenirlilik		>1,000 h	>5,000 h
Maliyet		\$ 50-100 / kW	\$ 5-0 / kW

Eğer güç yoğunluğu için hedefler başarırsa 60 lt'lik bir dönüştürücü sistemi 100 kW'lık güç çıkışı sağlayacaktır. Böyle bir sistemi kabin tabanının altına yerleştirmek kolay olacaktır. Küçük hacimli dönüştürücü sistem parçalardaki ısı kayıplarını azaltır, sonuç olarak toplam sistemin verimi artar. Bu parçaların hacmini azaltmak için oto termal reaktör (auto thermal reactor), shift reaktör ve tercihli oksidasyon reaktörlerde (preferential oxidation (PrOx) reactor) kullanılan katalizörlerin performansını özellikle yüksek hız koşulları için arttırmak zorunlu olacaktır.

İlk çalışma süresini azaltmak çözülmesi en zor sorunlardan biridir. Kompakt bir dönüştürücü sistemi daha hızlı bir ilk çalışmayı başaracaktır. Bununla birlikte uygun bir yöntem ve sistem geliştirilmesine ihtiyaç duyulacaktır. Buharlaştırıcıyla (vaporizer) birleştirilmiş ilk çalışma ateşleyicisi (start-up combuster) bu sorunun çözülmesinde kullanılabilir.

ATR dönüştürücü tipinden başka birkaç dönüştürücü sistem daha vardır. Bunlar zar reaktör (membrane reactor) ve plazma reaktörüdür. Bununla birlikte bu dönüştürücü sistemler şu anki halleriyle otomotiv uygulamaları için kullanılamazlar. Çünkü performansları çok zayıftır. ATR dönüştürücü sistemi yakın gelecekteki otomotiv uygulamaları için en umut veren tip olarak görülmektedir.

#### 6.4 Yakıt Pillerinin Günlük Yardımcı Edevatlarda Kullanımı

Yakıt pilleri yapılan araştırma ve çalışmalarla günlük kullandığımız birçok edevata uygulanmaya başlanmıştır. Örneğin Şekil 6.15’de Motorola şirketinin üretmiş olduğu yakıt pilli cep telefonu görülmektedir. Cep telefonlarında DMYP türü kullanımı yaygındır. Bir diğer örnek de kameraya uygulanmış yakıt pildir.



**Şekil 6.15** Yakıt pillerinin cep telefonu ve kamera uygulamaları ( Motorola)

Aşağıda Şekil 6.16'da DMYP'nin dizüstü bilgisayar üzerine uygulamaları görülmektedir. Doğrudan metanol yakıt pili sistemini daha önceden de geniş bir şekilde açıklamıştık. Bu sistemin laptopa ve cep telefonuna uygulanması, şekillerde de görüldüğü gibi içlerinde metanol bulunan yardımcı tüplerden alınan yakıtın yakıt pilini çalıştırmaktan ibarettir. Biten tüpler yenisiyle değiştirilerek yakıt pilinin çalışması devam ettirilmektedir.



**Şekil 6.16** Yakıt pillerinin günlük yaşama uygulamaları. ( DODFCP)

Şekil 6.17'de de yakıt pillerinin fener ve çim biçme makinesi gibi günlük araçlara uygulamaları görülmektedir.



**Şekil 6.17** Yakıt pillerinin günlük yaşamdaki bazı uygulamaları.(DODFCP)

### **6.5 Yakıt Pillerinin Atık Arıtma Tesislerinde Kullanımı**

Buluşlar, teknik açıdan biokütle tabanlı yakıt pili sistemlerinin uzun dönemde temiz yenilenebilir kaynak sağlayabilme kapasitesi olduğunu göstermektedir. 1992 yılında California, Sun Valley'deki Penrose atık alanındaki başarılı deneme testinde, atık alanlarında ve su arıtma tesislerinde yakıt pili çalışması için epey yol kat edilmiştir. Bu tarz kurulumlar Birleşmiş Milletler ve Asya'da çalışmaktadır. Connecticut'un Groton Atık Alanı 1996 yılından bu yana, 140 kW'lık sürekli yakıt pili net çıkışı ile yılda 600.000 kWh elektrik üretmektedir. 1997 yılında UTC Fuel Cells şirketi New York'taki Yonkers su arıtma tesisine yılda 1,6 milyon kWh'dan fazla güç üretip çevreye sadece 72 poundluk emisyon yayan yakıt pili kurmuştur. Amerika ve Asya'da bunlara benzer çok sayıda örnek vardır.

UTC, Çin'in Guangzhou şehrine, domuz çiftliğindeki elektrikli donanımlara güç üretmek için PC25 yakıt pili ünitesi kurdu. Gücün fazlası çiftliğin dışındaki kullanıcılara gönderilecek şekilde yapıldı. Yakıt pili başlangıçta LPG kullanıyor, daha sonra domuz pisliğinden elde edilen fermente metan gazı ile güçlendiriliyor.

FCE ve onun Asya distribütör ortağı olan Marubeni şirketi 2003 yılının ilk çeyreğinde Japonya Fukuoka'daki kentsel atık su arıtma tesisi için DFC güç ünitesi kuruyorlar. Elektrik üretmek için kentsel atığın işlenmesinden elde edilen metan emisyonlarını kullanan yakıt pili biriminin kurulması iki yıllık bir programdır. Buna ek olarak an aerobik sindiriciler yeni gelen kentsel atığı işlemek için yakıt pilinin ısı çıktısının kullanacak.

### **6.6 Yakıt Pillerinin Hava, Deniz ve Uzay Endüstrisinde Kullanımı**

Yakıt pillerinin ilk uygulanma alanı, uzay çalışmalarıdır. ABD'de NASA'nın çalışmalarında Apollo, Gemini, ve Space Shuttle uzay gemilerinde yakıt pili birbirine bağlı 3 ünite olarak kullanılmıştır. Toplamda 93 adet olmak üzere her üniteye 31 adet yakıt pili kullanılmıştır. Toplam üretilen güç 1.4 kW ve voltaj 27-31 Volt'tur. Pillerin ağırlığı 111 kg'dır. 1995 saatlik uçuş süresince 450 kg su ve 325 kW/h'lik enerji üretilmiştir. Gemini gemisinde ise, farklı olarak PEM tipi yakıt pili kullanılmıştır. Her üniteye 32 adet pil bulunmakta ve 1 kW güç sağlanmaktadır. Bu üç gemide de 2 ünite

ihtiyacı karşılamak için yapılırken, 3. ünite acil ve özel görev için hazırda tutulmuştur. Bugün uzay mekiği elektriği 12 kW'lık yakıt pilleri ile üretilmektedir. Amerikan UTC Fuel Cell firması NASA ihtiyacını karşılamaktadır. Stratejik bir önemi olan enerji kaynakları, ülkelerin politikalarında önemli bir yer tutmaktadır. Yakıt çeşitliliği ve veriminden dolayı yakıt pilleri, askeri ve uzay çalışmalarının vazgeçilmez enerji kaynakları arsına girmeye başlamışlardır. Şekil 6.18'de NASA'nın bazı çalışmaları ve yakıt pili kullanılan deniz ve hava araçları görülmektedir.

Helios isimli yakıt pilli planör de 10 000 ft yüksekliğe kadar çıkıp uçuşu için gerekli enerjiyi hidrojen kaynaklı yakıt pilinden sağlamaktadır. Airbus şirketi yaptığı çalışmaları doğrultusunda, Cryoplane Airbus A310 modelini prototipi üzerinde çalışmalarını sürdürmektedir. Bunun yanında yat ve gemi sektörü de yakıt pilli gemiler üzerine çalışmalarını sonuca ulaştırmak üzeredir. Üretilen bazı yat ve gemiler bu sektörün de yakıt pilli araçlar konusunda geride kalmayacağı sinyallerini vermektedir.

#### UYGULAMA ALANLARI:

##### a) Yerüstü Uygulamaları

- Arabalar
- Otobüsler
- Bisiklet vb.

##### b) Deniz Uygulamaları

- Gemiler, Feribotlar
- Denizaltılar

##### c) Uzay ve Gökyüzü uygulamaları

- Uçaklar
- Uzay Araçları



**Şekil 6.18** Yakıt pillerinin deniz,uzay ve hava araçlarında kullanımı. (DODFCP)



## 7. YAKIT PİLLERİNİN VE SİSTEMLERİNİN MALİYET ANALİZİ

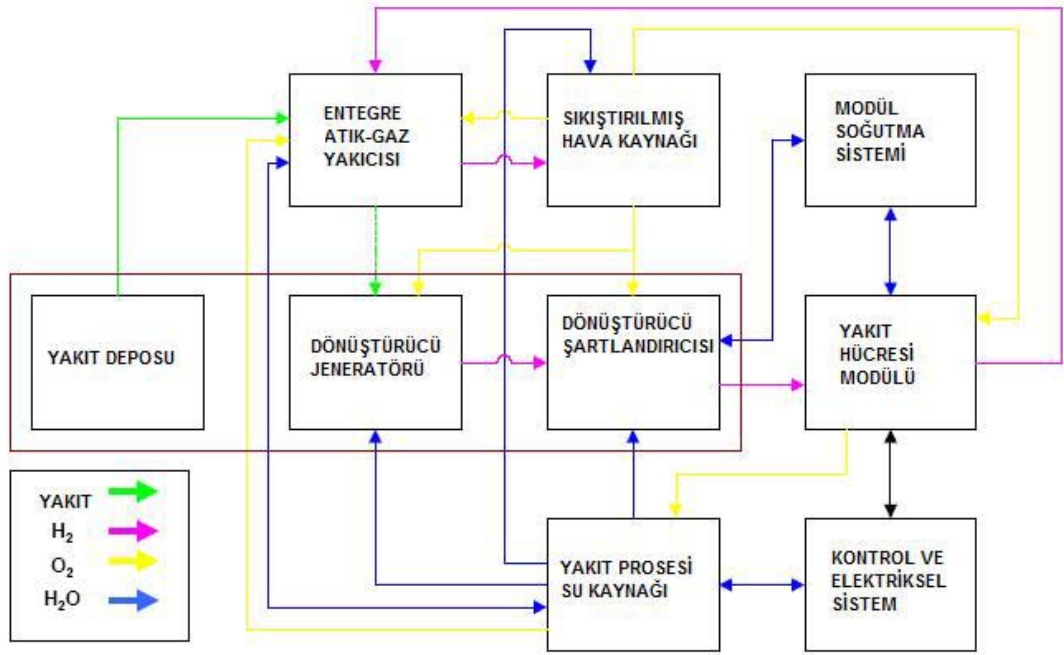
Taşıma uygulamalarında ( otomobil ve otobüs ) kullanılan 50 kW PEM yakıt pilinin teknolojisi 2000 yılı itibarıyla tamamlanmıştır, ama asıl önemli olan bu teknolojinin büyük kapasite ( yılı 500 000 birim gibi ) üretime aktarılmasıdır. Bunun gerçekleşmesi için ilk adım bir maliyet analizinin yapılmasıdır. Tablo 7.1' de bir yakıt dönüştürücü ve yakıt hücresinin alt sistemlerinin içerdiği birimler gösterilmektedir.

**Tablo 7.1** Yakıt Pili bileşenleri ( Carlson ve Mariano 2000)

Yakıt işleme alt sistemi		Yakıt Pili alt sistemi	Birim destekleyicisi
<u>Yakıt Dönüşümü</u>	<u>Yakıt sağlama</u>	- Yakıt hücre modülü	- Devreye alma
- Ototermal dönüştürücü	- Yakıt pompası	- Modül kasası	- Sistem kontrol cihazı
- Yüksek sıcaklık değişimi	-Yakıt buharlaştırıcı	- Yakıt hücresi ısı değiştiricisi	- Sistem paketi
- Kükürt giderimi		- Kompresör	- Elektrik bağlantıları
- Düşük sıcaklık değişimi	<u>Su sağlama</u>	/ Genleştirici	- Güvenlik
- Buhar üretimi	- Su ayırıcıları	- Anot çıkış gazı yakıcısı	
- Hava ön ısıtması	- Isı değiştirici	Ölçüm elemanları ve Kontrol vanaları	
- Kızgın buhar üretimi	-Buhar tankı		
- Yakıt nemlendirici	- Proses suyu tankı		
<u>Dönüştürmüş yakıtın şartlanması</u>			
- NH <sub>3</sub> giderimi			
- Kısmi oksidasyon			
- Anot gaz soğutucusu			
- Ekonomizörler			
- Besleme giriş tankı			

%35' lik sistem verimi ve suyun kendi kendine yettiği bir sistem parametreleri ve hedefleri Tablo 7.2' de verilmektedir.

Maliyet analizi sabit ve değişken üretim maliyetlerini içermektedir. Fakat diğer harcamaları ( araştırma-geliştirme, satış, pazarlama, genel ve yönetim ) ve karı dikkate almamaktadır. Sistem bileşenlerinin maliyeti varsa çeşitli üreticilerle yapılan temaslardan sonucunda henüz üretilmediyse Artur D. Little'ın varsayımları kullanılmıştır.



Şekil 7.1 Tüm yakıt pili sisteminin blok diyagramı ( Carlson ve Mariano 2000)

2000 yılı için çıkarılan sistem maliyeti temel birimlerin maliyete katkılarıyla birlikte Tablo 7.3 ve Şekil 7.6' da verilmektedir. 14,700 \$ ( 294 \$/kW ) dır. Tablo 7.3' ten görülebileceği gibi maliyetin % 60'ı yakıt pili sisteminden, % 30 kadarı yakıt işleme alt biriminden ve %10'u da birim dengeleme sisteminden kaynaklanmaktadır ( Carlson ve Mariano, 2000 ).

**Tablo 7.2** Önemli sistem parametreleri ve tasarım hedefleri ( Carlson ve Mariano 2000)

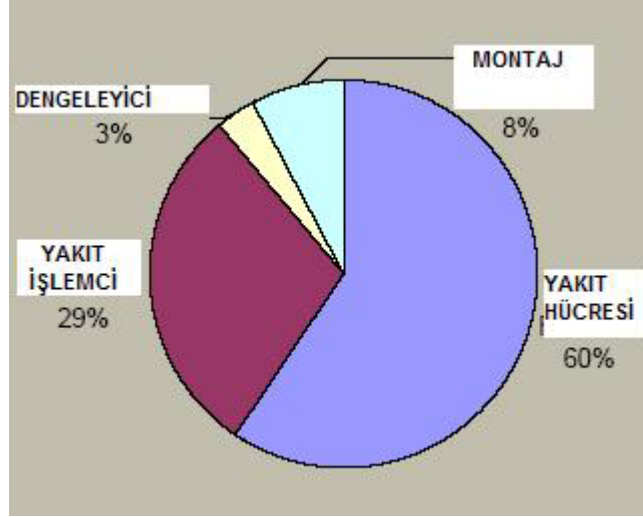
Sistem gereksinimleri	Yakıt hücresi modülü	Yakıt hücresi modülü
Yakıt esnekliği (benzin)	50 kW (net)	0.8 V modül başına
% 35 sistem verimi	300 V (tam güçte)	310 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu
Suyun kendi kendine yetmesi	80 °C	Her modül için bir soğutma plakası
3 atm işletim basıncı	Dönüştürülmüş yakıt	Toplam güç 56 kW
Turbo kompresör/genleştirici		%85 hidrojen kullanma verimi

Yakıt pili alt sisteminin % 60'ı yakıt pil hücrelerinden kaynaklanmaktadır. (Tablo 7.3 ve Şekil 7.2 ) Entegre edilmiş gaz yakıcının maliyeti 460 \$, basınçlı hava sağlamanın maliyeti 860 \$ ve hücre soğutma sisteminin maliyeti 480 \$'dır. Tablo 7.4'ten görüleceği gibi yakıt pili hücrelerindeki değerli metal içeriği ( anotta Ru/Pt = mg/cm ; katotta Pt = 0.4 mg/cm, toplam hücre başına 180 g Pt ) hücre maliyetinin % 35'ini oluşturmaktadır.

**Tablo 7.3** Temel birimlerin maliyet analizi ( 50kW e net 500 000 birim/yıl için)

Alt sistem	Fabrikanın maliyeti (\$)	%	Maliyet [ \$/kW]		
			Temel model	PNGV hedefi	
				2000 yılı	2001 yılı
Yakıt hücresi	8850	60	177	100	35
Yakıt işlemci	4310	29	86	30	10
Dengeleyici	500	3	10	PNGV hedeflerinde	
Kurma	1040	8	21	ayrıca belirtilmemiştir.	
<b>Toplam</b>	14700		294	150	50

Yakıt işlemcinin maliyetinin çoğu yakıt dönüştürücü ( yakıt dönüşüm / su gazı değişim rektörü ve ısı değiştirici içermektedir ), dönüştürülmüş yakıt şartlayıcı sistemi (tercihli oksitleyici, veya kısmi oksidasyon reaktörü ) ve buhar üreticinden kaynaklanmaktadır. (PNGV : Partnership for a New Generation of Vehicles)



**Şekil 7.2** Yakıt pili sistemi maliyetinin alt birimlere dağılımı

Yüksek üretim kapasitesinde maliyet nedeniyle malzeme ve satın alma fiyatının fabrika çıkış maliyetini % 80'i olacağı varsayılmıştır. Güç yoğunluğu temel sistem için 80 W / kg olarak varsayılmıştır. Tablo 7.6'da temel sistemlerin ağırlıkları ve özgül güç hedefleri verilmektedir.

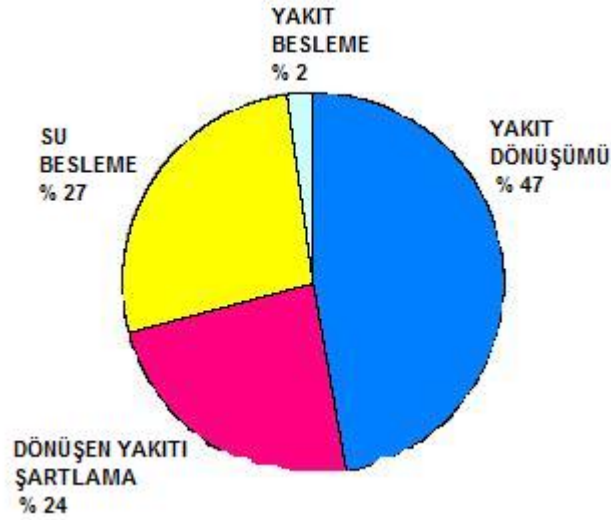
**Tablo 7.4** Yakıt pili bileşenleri maliyeti ( 50 kW e net, 500 000 birim yıl için )

BİLEŞEN		MALİYET		
		[%]	[\$]	[\$/kW]
MEB	Anot ve katot tabakaları	50	3625	75
	Elektrolit	20	1310	25
	Gaz difüzyon tabakaları	5	420	5
DİĞER	Bipolar plakalar	15	1035	20
	Contalar	5	380	10
	Diğer	5	280	5
Toplam		100	7050	140

Bileşenlerin boyutunu ve katalizör yüklemesini düşürecek performans iyileştirmesinin sistem ekonomisi üzerindeki en büyük etkiyi sağlayabileceği Şekil 7.4 ve Şekil 7.5'ten anlaşılmaktadır.

**Tablo 7.5** Yakıt işlemci maliyet analizi ( 50 kWe net, 500 000 birim/yıl)

BİLEŞEN	MALİYET		
	[%]	[\$]	[\$/kW]
Yakıt besleme	2	100	2
Yakıt dönüştürme	47	2035	40
Dönüşen yakıtı şartlama	24	1015	20
Su besleme	27	1160	24
Toplam	100	4310	86

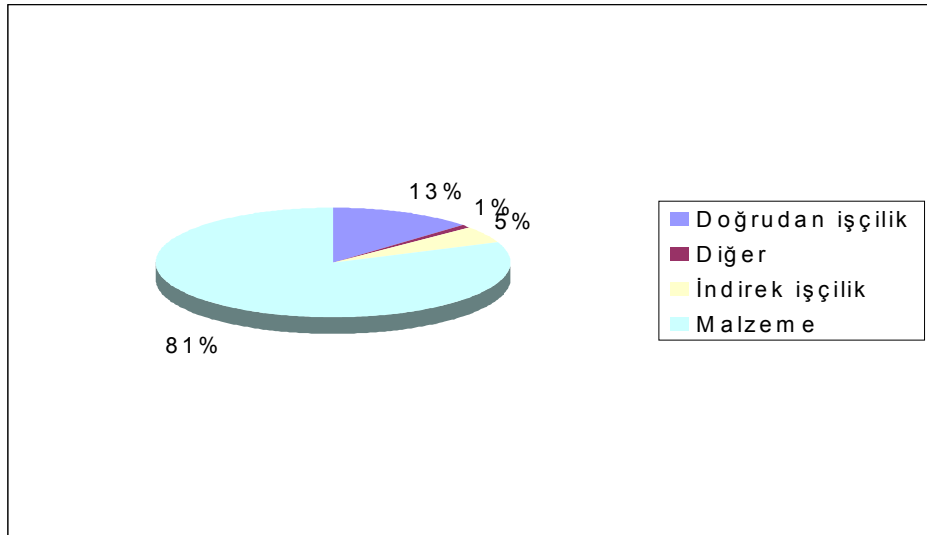
**Şekil 7.3** Yakıt işleme biriminin maliyetinin birim bileşenlerine dağılımı

Şekil 7.4'te toplam maliyetin maliyet tipine göre dağılımı gösterilmektedir. Maliyetin %81'i malzeme maliyetidir ve Şekil 7.5'te bu malzeme maliyetinin dağılımı verilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi malzeme maliyetinin %45'i MEB'dan, %10'u ise yakıt işleme katalizöründen kaynaklanmaktadır. Bu nedenle performansı artırıp, boyutu küçültmenin maliyetin azalmasında en etkin faktörler olacağı açıktır. Yakıt

**Tablo 7.6** Artırılmış güç yoğunluğu için her birimin performans hedefleri ( 50 kW net )

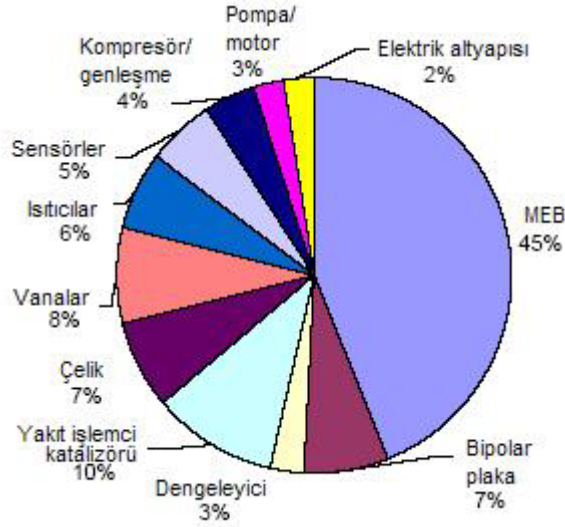
Alt Sistem	Ağırlık, kg	Özgül güç, 2000 yılı için ( W/kg)	
		Temel sistem varsayımı	Hedef
Yakıt pili	295	169	350
Yakıt işlemci	215	233	600
Toplam	620	80	250

hücre sistemi içinde Pt maliyeti ve yükleme miktarı önemli bir faktördür. Pt mevcut yükleme ve yakıt hücresi performansı ile toplam sistem maliyetinin yaklaşık %20 kadarını oluşturmaktadır ( Tablo 7.7 ).

**Şekil 7.4** Toplam maliyetin maliyet tiplerine göre dağılımı

Yakıt hücre modülü için daha az pahalı malzemelerin geliştirilmesi, anotta ( < 0.25 mg / cm ) ve katotta ( < 0.5 mg / cm ) daha az miktarda katalizör kullanımı ve daha yüksek güç yoğunluğu modüller ile maliyet düşürülebilecektir. Polimer yakıt elektrolit pili ( PEMYP ) modülü teknolojisinde bir ölçüm Pt maliyetini düşürmede sağlanan başarı ile gerçekleştirilmiştir. Modülün diğer elemanlarının ( özellikle membran ve bipolar tabakalar ) maliyetlerini düşürme yönünde de olumlu gelişmeler olduğu bilinmektedir. PEMYP için gereken katalizör metal yaklaşık 12 \$ / kW veya 500 \$ / arabadır. Motorun en pahalı bileşeni elektrolit membrandır ( 200 \$ / kW ). Yapılan çalışmalar ile 15 \$ / kW olan membranlar geliştirilmiştir. Otobüslerde kullanım için

yeterli büyüklükte 200 k W FAYP için International Fuel Cells Inc.'in satış fiyatı ise 3500 \$ / kW'dır.



**Şekil 7.5** Toplam maliyetin maliyet tiplerine göre dağılımı. ( Pearson 2000)

Görüldüğü gibi yıllık üretim hacmi arttıkça yakıt pillerinin maliyeti düşecektir.

Yakıt pillerinde kullanılacak hidrojenin

- Merkezi bir yerde üretilerek veya
- Doğrudan araç üzerinde hidrokarbonlardan üretilerek araçlarda kullanılabilir.

Günümüzde hidrojen yaygın olarak kişisel otomobilde kullanılmaz. Yakıt olarak hidrojenin merkezi bir yerde üretimde, depolanması ve dağıtımını için altyapı mevcut değildir (More ve Raman 1998). Hidrojenin depolama ve dağıtım sorunları çözümlenmedikçe yakıt pil sistemleri başka yakıtlardan hidrojen üretimi sistemlerini kullanacaktır. Metanolün buharla dönüşümü ve kısmi oksidasyonu orta sıcaklıkta gerçekleşmeleri, diğer yakıtlardan yüksek verimli olması, metanolün birincil yakıtlardaki kirliliklere sahip olmaması ve kolay taşınabilir olması nedeniyle otomotiv uygulamaları için iyi bir adaydır ( Brown 2001 ).

Araç üzerinden hidrojen üretimi gerçekleştirildiğinde yakıt hidrokarbonların dağıtımında mevcut alt yapı kullanılabilir veya az miktarda değişiklik gerekebilir. Bu durumda da araçta yakıt dönüşümünde oluşacak yüksek sıcaklık güvenlik açısından risk oluşturacaktır. Ayrıca araç üzerinde hidrojen üretim yapılırsa yakıt piline beslemeden önce bir arıtım işleminden geçmesi gerekir. Diğer taraftan merkezi sistemde üretilen

hidrojen daha saf pazarlanacağından yakıt piline girmeden önce arıtım daha basit olacaktır.

**Tablo 7.7** Yakıt pili sisteminin çeşitli yerlerinde kullanılan değerli metaller ve maliyet analizi ( Little 2000)

	ATR	Kısmi Oksidasyon	Atık gaz Yakıcı	Yakıt Hücresi MEB		Toplam
Değerli metal (DM)	Pt	Pt	Pt	Pt	Ru	
Yatak ağırlığı[kg]	3.2	14.8	2.9	-	-	
Yükleme [%]	0.5	0.2	0.5	-	-	
[mg/cm <sup>2</sup> ]	-	-	-	0.8	0.2	
DM ağırlığı [g]	9	13	8	181	45	211
<b>Maliyet</b> [\$]	115	175	105	2450	75	2844

Araç üzerinde yakıt dönüşümü seçeneği için geliştirilen yakıt dönüştürme birimi yakıtı göre esnek olmalıdır. Bu teknoloji ile petrol esaslı yakıtlar, metanol, etanol ve doğal gaz kullanılabilir ve bugünkü yakıt alt yapısını tamamen değerlendirebilecektir.

Yakıt işleme teknolojisinin gelişmesi yakıt pil gelişmesinin arkasında kalmıştır. Kısa süreli tepki ve devreye almaya yeterli düzeyde olmasından yakıt işleme henüz otomobiller için kabul edilebilir düzeye getirilememiştir. Araştırmalar CO temizleme, yakıt işlemci sürekliliği, emisyon verim ve sistem entegrasyonu gibi kritik konularda yapılmaktadır. Özellikle petrol esaslı yakıtlar kullanıldığı zaman yakıt işlemci toplam verimi % 80'e ulaştırılması hedeflenmiştir. (ATR: Ototermlal reaksiyon.)

Petrol sahip ülkelerde benzin kolay elde edilebilmesi ve bugün düşük fiyatı olması nedeniyle muhtemelen gelecek 50 yıl için birincil yakıttır. Benzin, sıfır emisyonlu hidrojen yakıtından çevreye daha az uygun olmasına karşın PEMYP'li taşıtların



emisyonu standartların altındadır. Metanol ve etanol evsel enerji kaynaklarından üretilebildiği için gelecekte kullanım potansiyeli yüksek olan yakıttır. Doğal gaz taşıt uygulamaları, sabit ve taşınabilir güç uygulamaları için düşünülen bir diğer yakıttır. Şekil 7.6'da yakıt pilleri için yakıt stratejileri görülmektedir.



**Şekil 7.6** Yakıt pilleri için yakıt stratejileri. ( Chalk 2000)

Yakıt pili için doğrudan yakıt olarak hidrojenin kullanımı uzun zaman periyodu için uygun görünmektedir. Orta periyot için alkol yakıtlar ve benzin uygundur. Metanol temelli yakıt pilleri daha basit ve daha etkindir; ancak alt yapısı henüz yoktur.

Ancak, geleceğin yakıtı konusunda farklı görüşler bulunmaktadır. Piel ( 2001 ) son çalışmalara bakıldığında geleceğin yakıtının yine benzin ve dizel olacağını fakat yanma şeklinin değişeceğini belirtmektedir. Daha temiz ve daha az tüketen dolayısıyla emisyonu da düşük olan taşıtlar üretilecektir. Dizel ve benzine alternatif diğer enerji kaynaklarına dönüşüm için teknolojik ve ekonomik engeller giderilmeye çalışılıyorsa da ekonomik durumun küçük pazarlar hariç mevcut olmayacağı belirtilmektedir.

**Tablo 7.8** Hidrojen ve metanol üretim maliyetinin karşılaştırılması  
( Adamson ve Pherson 2000)

ÜRETİM PROSESİ	Fiyat [ \$/GJ ]	
	Hidrojen	Metanol
Buharla DG dönüşüm/hidrojen	4.3	
Büyük ölçek buharla DG dönüşüm/hidrojen	4.14-7.03	
Küçük ölçek buharla DG dönüşüm/hidrojen	10-27	
Orta ölçek buharla DG dönüşüm/metanol		7.8
Büyük ölçek buharla DG dönüşüm/metanol		5.63-7.25
Kısmi oksidasyon ağır fraksiyon/hidrojen	7.7-28	
Kömür/hidrojen	4.2-19.95	
Kömür/metanol		19.3
Biyokütle veya kömür/hidrojen	8-10	
Biyokütle gazlaştırma/hidrojen	13-23	
Biyokütle veya kömür/metanol		6.56-15.34
Elektroliz/LH <sub>2</sub>	17.33-98.8	
Bipolar elektrolizör/basınçlandırılmış H <sub>2</sub>	20.39	
Bipolar elektrolizör atmosferik hidrojen	9.61	
Küçük ölçek elektrolizör/hidrojen	49.1	
Alkali su elektrolizör/hidrojen	20-30	
Elektroliz/metanol		3.13

Yakıt pili motorun daha yüksek verimi dikkate alındığında hidrojen 1.2 \$ /gal benzin fiyatını karşılamak için 2.0 \$ / kg'a elde edilebilir olmalıdır ( More ve Raman, 1998 ). Hidrojen ve metanolün farklı proseslerle üretimi için faaliyetler ise Tablo 7.8'de verilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi doğal gazın buharla dönüşümü, biyokütle veya kömürden üretimi, bipolar elektroliz gibi hidrojen üretimi yöntemlerinin maliyeti umut vericidir.

## 8. TÜRKİYE'DE YAKIT PİLİ ARAŞTIRMALARI VE YÖNÜ

Hidrojen fosil yakıtlardan, biyokütleden ve sudan üretilir. Ancak maliyeti mevcut fosil yakıtlara göre yapılan kapsamlı araştırmalara rağmen hala yüksektir. En önemli sorunlarından olan depolama ve taşıma sorunu henüz çözümlenememiştir. 1976'da Miami'de yapılan ilk Dünya Hidrojen Enerjisi Konferansı'ndan bu yana pek çok ülkede hidrojen üretimi, depolaması, taşınması ve son kullanımı ile ilgili çalışmalar halen devam etmektedir. Başlangıçta hidrojenin taşınması ve depolanması için basınçlı silindirler, sıvı hidrojen depolama, kriyonejik silindirler, metal hidrürler, karbon nanotüpler, cam mikrokürecikler, zeolitler gibi pek çok yöntem üzerinde çalışılmıştır. Bu yöntemlerden hiçbiri hidrojen depolamada beklenen kriterleri tam karşılayamamıştır.

Bu kriterleri sıralayacak olursak;

- Kullanım emniyeti
- Kullanılabilir hidrojen yoğunluğu
- Maliyet

Olarak sıralayabiliriz.

Bu sebeple Dünyanın üzerinde çalıştığı ve Türkiye'nin de üzerinde yoğunlaşması gereken bor kimyasalı olan sodyum borhidrür önemli bir çözümdür. Dünya bor mineralleri rezervinin yaklaşık %63'ünün Türkiye'de olması ülkemiz açısından bu konu doğrultusundaki çalışmaların önemini bir kat daha artırıyor.

Sodyum borhidrürün diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre avantajları aşağıdaki gibidir;

- Ağılıkça %20 hidrojen depolayabilir.
- Yanıcı/patlayıcı değildir.
- Reaksiyon kolayca kontrol edilebilir.
- Hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı ise sudan gelmektedir.
- Katalizör ve sodyum meta borat tekrar kullanılır.

Yakıt pillerinde sodyum borhidrür doğrudan ya da yakıt pili dışında istendiğinde hidrojen üretimi olmak üzere başlıca iki şekilde kullanılabilir. Yakıt pili dışında katalizör

varlığında istendiğinde hidrojen üretim sistemi için önemli kaynakların aktarımı ile yoğun araştırmalar devam etmektedir. Sodyum borhidrür çözeltisi hidrojen üretim biriminden geçirilerek hidrojene dönüştürülmekte ve bu hidrojen düşük sıcaklık yakıt pillerinde yakıt pili modifikasyonu olmaksızın kullanılmaktadır. Bu sistemde sodyum borhidrür sulu ortamda katalitik olarak, hidrojen verir. Bu teknoloji özellikle hidrojen taşınması ve depolanmasında ağırlık, hacim ve güvenlik gibi sorun olan uygulamalarda önemlidir.

Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pilinde ise, hidrojen üretim ara kademesi olmadan elektrik üretilmektedir. Hidrojen üretim ve depolama birimleri olmadan doğrudan sodyum borhidrür yakıt olarak kullanılmaktadır. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili özellikle güç gereksimi düşük olan taşınabilir sivil ve askeri cihazlarda kullanılabilir.

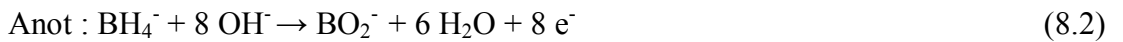
### 8.1. Bor Hidrür Yakıt Pili

Son zamanlarda bor elementinin önemini bir kat daha arttıran çalışmalar yapılmıştır ve sodyum bor hidrürden ( $\text{NaBH}_4$ ) hidrojen elde edilmesi esasına dayalı yakıt hücreleri üretilmiştir. Amerikan Millenium Cell firmasınınca Hydrogen on Demand adı verilen bu sistemde; sodyum bor hidrür yakıt piline temiz hidrojen sağlamaktadır.

Bu tür yakıt hücresinde  $\text{NaBH}_4$ 'ün su ile etkileşiminden hidrojen elde edilmesi olayı aşağıdaki gibidir;



Borhidrür yakıt hücresi için elektrot reaksiyonları ise aşağıdaki gibidir;



Katottaki (havadaki) reaksiyon:



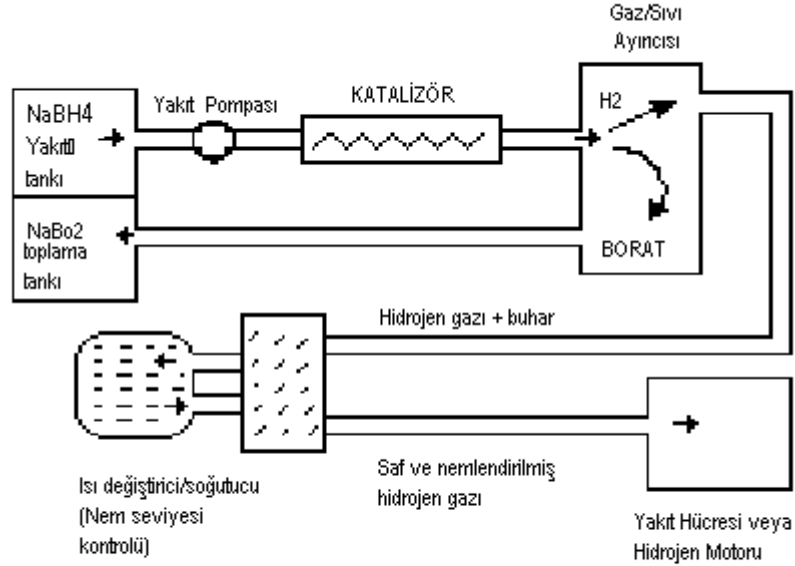
bu reaksiyon sırasında yakıt doğrudan havadaki oksijenden alınır.

Bor hidrür yakıt hücresinin toplam reaksiyonu ise:



Bor hidrür yakıt hücresi yoğun enerji kullanan yüksek etkinliğe sahip bir alettir ve aynı zamanda kolay taşınabilen bir sıvı hücredir. Sodyum borhidrürün ( $\text{NaBH}_4$ ) sulu

çözeltilisi katalizörle teması geldiğinde çözeltiliden saf hidrojen gazı yayılır. Bu hidrojen yakıt olarak yakıt hücresine veya motora gider. Burada oksijenle teması geçerek yanar ve yanma sonucunda da elektrik enerjisi açığa çıkar. Ve bu enerji ihtiyaç duyulan yerlerde kullanılır.



**Şekil 8.1** Sodyum bor hidrürden elde edilen hidrojen gazı ile çalışan yakıt pili şeması  
( Tavman 2004)

Bu arada, hidrojenin ayrılması sonucunda oluşan sodyum metaborat (NaBO<sub>2</sub>) atık tankında depolanarak tekrar sodyum bor hidrür üretiminde kullanılır (Şekil 8.1). Sodyum bor hidrür çözeltilisi ile katalizörün teması kesildiğinde hidrojen akışı da kesilir, dolayısıyla enerji üretimi durur.

Sodyum bor hidrür hidrojen içeriği bakımından zengin bir kaynaktır. Ağırlıkça % 10,5 hidrojen içerir. Bunun yanında sudan hidrojen ayrılmasını da sağladığı için verimi iki katına çıkmaktadır.( Suyun hidrojen içeriği % 11.11 )

Sistemin en büyük avantajları; çevre dostu olması, tutuşma ve patlama riskinin olmaması ve yan ürünlerini oluşmamasıdır. Diğer yakıt hücrelerinde hidrojen gazının depolanması gereksimi vardır ki bu yüksek basınçlar altında olur ve patlama ve taşıma sorunları yaratır. 1 kg hidrojen 119600 kJ elde edilmekte ki bu da 4.5 kg petrole eşdeğer olmaktadır.

### 8.1.2. Sodyum Borhidrür Sentezi

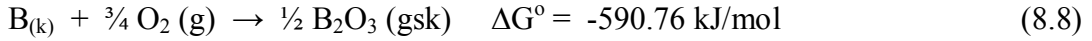
Saf hidrojen temininde kullanılan sodyum borhidrür bileşiğinin üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin temelinde diboran sentezlenir ve elde edilen diboran bir alkali oksitle ( $X_2O$ ) tepkimeye sokularak borhidrür elde edilir.



veya diboran ile bir karbonat bileşiğinin reaksiyonundan da borhidrür sentezlenebilir:



Diğer bir çalışmada elementel bor ile oksijenin reaksiyonundan çıkan enerjinin kullanıldığı yakıt hücresi geliştirilebileceği ileri sürülmektedir. Bu reaksiyon sonucunda yüksek sıcaklıktan dolayı önce gaz, sonra sıvı ve en sonunda katılaştıran boroksit bileşiği oluşur ve bu katı atık bir depoda toplanır.



### 8.1.3. Bor Esaslı Bataryalar

Bu konuda Millennium Cell firması bilinen bazı bor bileşiklerinden doğrudan elektrik elde edilen proseslerin patentini almıştır. Bu prosesler, hidrojen gazı çıkışı olmadan hidrojenin doğrudan yükseltgenmesi temeline dayanır. Borhidrür anyonu için reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Dengenin sağ tarafındaki elektronlar bir iç devreden elektronik aletler için gerekli elektrik enerjisini sağlarlar. Elektrik devresini tamamlamak için hava bir katot gibi davranabilir ve elektronlar havadaki oksijen tarafından alınır. Havadaki oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşir:



Dengenin solunda yer alan elektronlar (1) nolu denklemin sağında yer alan elektronlardır. Devrenin tamamlanmasıyla 8.9 ve 8.10 numaralı denklemler bataryanın toplam reaksiyonunu oluştururlar. Toplam reaksiyon;

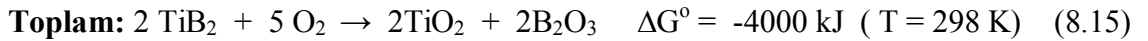
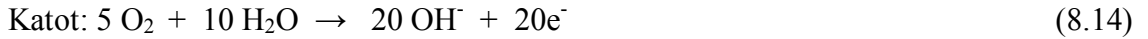
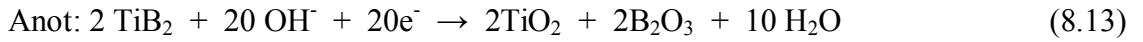


veya;



şeklinde yazılabilir.

Bor sınıfı ailesinden olan ve borür olarak isimlendirilen bileşiklerden prototip bataryalar da geliştirilmiştir. Bu bataryalar hemen hemen tüm metallerin borür bileşikleri kullanılabilirse de en yüksek verimin titanyum, vanadyum ve alüminyum borürlerden elde edildiği belirtiliyor. Titanyum borür içeren bir bataryanın hücre reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Ayrıca batarya elektrolitine flüorür eklenmesi zaten iyi birer iletken olan borürlerin performansını arttırmaktadır. Florür eklenmesiyle oluşan çözünürlüğü yüksek titanyum hekzaflorür ve bor tetraflorür bileşikleri borür partiküllerinin difüzlenmesini kolaylaştırmaktadır.

## 8.2. Biyolojik Hidrojen Üretimi Araştırmaları

Hızlı büyüyen enerji bitkilerinin (tatlı şorgum vb.) tarım sahalarında üretimi, ön-ışlemden geçirilerek bu biyokütlenin gazlaştırılması, karanlık fermantasyon ve/veya foto fermantasyonu, süper kritik su koşullarında fermente edilemeyen kısmın gazlaştırılması

gibi yöntemlerle hidrojen üretiminin geliştirilmesi gereklidir. Bu şekilde hidrojen üretildiği takdirde, açığa çıkacak olan CO<sub>2</sub> tekrar fotosentez ile tutulacaktır. Dolayısı ile bu sistemde çevresel bir iklim etkisi oluşmayacaktır. İlk bakışta güneş enerjisi (solar termoliz, güneş pilleriyle elektrik üretimi ve suyun elektrolizi) Avrupa ülkelerine çok cazip gelmemektedir. Bu yöntem ülkemizde ve diğer Akdeniz ülkelerinde çok daha fazla uygulama alanı bulacaktır. Bitkiler fotosentez ile güneş ışığını en yüksek verim ile dönüştürebilme kabiliyetine sahiptir. Bu nedenle tarım yapılabilen her türlü alanda fotosentez ile güneş ışığının depolanması mümkün olacaktır. Bilindiği gibi, gerek ülkemizde gerekse Kuzey Avrupa ülkelerinde daha bulutlu ve yağışlı olan yöreler en yeşil kuşağa sahiptir. Güneş enerjisinin kullanımının yaygınlaştırılmasındaki en önemli husus, yöreye göre en uygun olan yöntemin seçilmesiyle mümkün olacaktır.

Ülkemizde tarım, orman ve gıda sanayi atıklarının değerlendirilmesi konusunda da çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları, mikroorganizmalar tarafından karbon kaynağı olarak atık maddelerin kullanılmasıyla hidrojen üretilmesidir. Doğada bulunan anaerobik bakteriler, fotosentetik bakteriler ve alglerin birçok türü metabolizmalarının gereği olarak hidrojen üretmekte; ayrıca kullanılan ham maddeler ve oluşan tüm ürün ve yan ürünler biyolojik çevrimin bir parçası olduğu için üretim süreci doğaya zarar vermemektedir. Bu amaçla ODTÜ-Biyohidrojen grubumuz tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda şeker, süt ve zeytin fabrikası atık suyu gibi bazı endüstriyel ve tarımsal atıkların hidrojen üreten mikroorganizmalar tarafından karbon kaynağı olarak kullanılması incelenmiştir. Bunların yanı sıra, yapay besinler kullanılarak hidrojen üretimini etkileyen sıcaklık, pH ve ışık yoğunluğu gibi dış faktörlerin belirlenmesiyle, fotosentetik bakterilerin hidrojen üretim mekanizmasını belirlemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Hidrojen üretim verimini arttırmaya yönelik bir diğer çalışma ise güneş ışığı altında, büyük ölçekli reaktörlerde hidrojen üretimidir. Ayrıca mikroorganizmaların fotosentez verimini arttırmaya yönelik genetik çalışmalar TÜBİTAK-RİGEB ve ABD’de bulunan Pennsylvania Üniversitesiyle işbirliği içinde yapılmaktadır. Bu araştırmalar, Avrupa Birliği COST-841 Aksiyonu’na dahil olan 12 Avrupa ülkesi ile işbirliği içinde araştırılmaktadır.



### **8.2.1. Türkiye’deki Yakıt Pili Araştırmaları**

Araştırma grubu alkali yakıt hücreleri (AYP) ve proton değişim zarlı (PEM) yakıt hücreleri teknolojisini geliştirmektedir. PEM tekli yakıt hücresi ve test istasyonu ile değişik elektrot hazırlama teknikleri, katalizörler ve performansı etkileyen faktörler incelenmektedir. Bu testler sonucunda elde edilen bilgiler doğrultusunda 1.5 kW’lık bir PEM yakıt hücresi sistemi tasarlanmıştır ve bu sistem EAE A.ř firması tarafından kurulmaktadır.

Hidrojen elektroliz ile saf elde edildiği takdirde alkali yakıt pilleri kullanılabilir. Halen en ucuz hidrojen, fosil kaynaklardan reforming yöntemiyle elde edilmektedir. Bu gazda önemli ölçüde karbon dioksit bulunmaktadır. Her ne kadar karbon dioksit tutma sistemleri kurulmasına çalışılmakta ise de bu sistemler ilave bir maliyet getirmektedir. Geliştirilmekte olan biyokütleden hidrojen üretiminde de hidrojen gazında bir miktar karbon dioksit bulunmaktadır. Karbondioksitin mevcut PEM yakıt hücrelerinin performansını olumsuz etkilemesi nedeniyle araştırma grubumuz karbondioksit toleransı yüksek PEM yakıt hücrelerinin geliştirilmesi için çalışmaktadır.

#### **8.2.1.1. Hidrojenin Metal Hidrürlerde Depolanmasının Araştırılması**

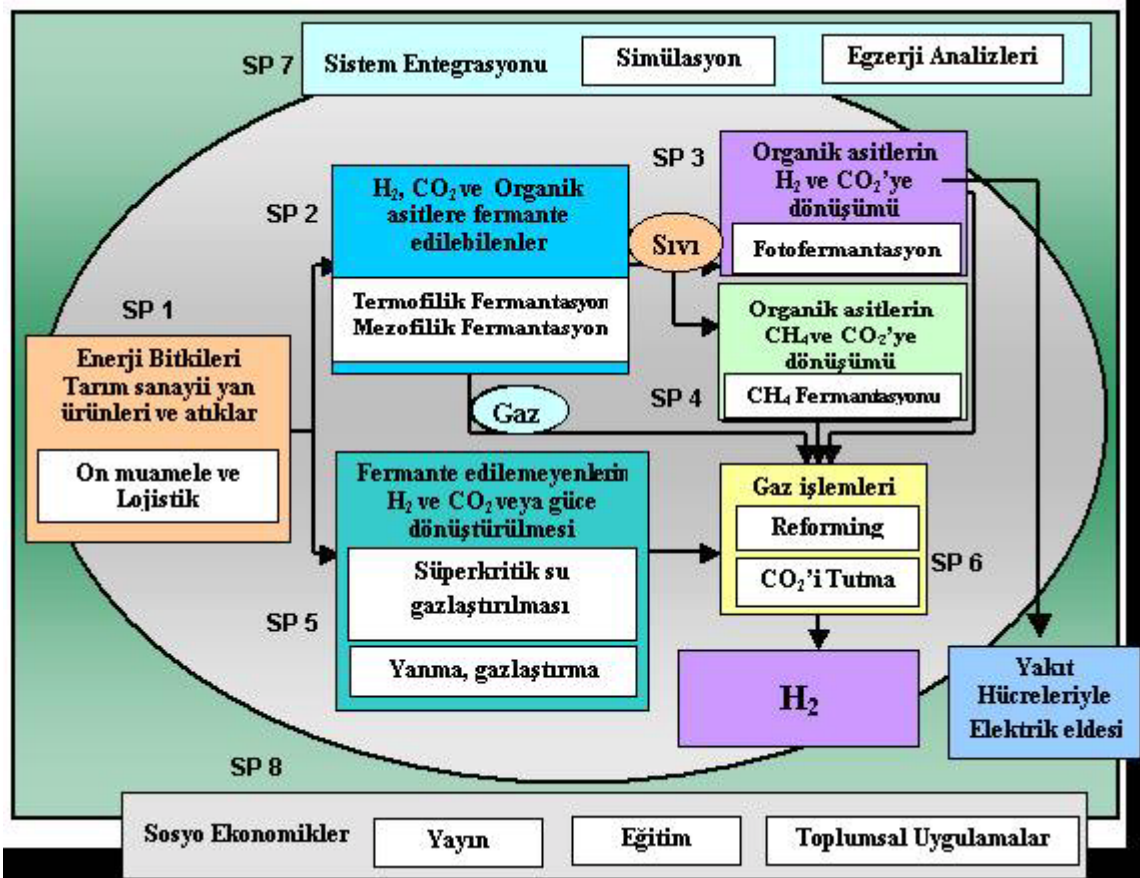
Hidrojenin kullanımının yaygınlaştırılması için uygun depolama sistemlerine gerek duyulmaktadır. ODTÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bu konuda araştırmalar yapılmaktadır. Magnezyum-hidrürle olumlu neticeler elde edilmiştir.

### **8.3 Avrupa Birliği Altıncı Çerçeve Projeleri**

Sürdürülebilir Kalkınma ve Ekosistem Avrupa Konseyi 6. Çerçeve Programının öncelikli tematik alanlarından. Bu tematik alanda, hidrojen enerjisi de orta ve uzun vadeli Sürdürülebilir Enerji Sistemleri başlığında yer almaktadır. “Stairway to Hydrogen” 6. Çerçeve programının (6.1.i) birinci çağrısında sunulan entegre projenin kısa adıdır. Koordinatörü ATO, Wageningen ve proje yöneticisi Dr. P.A.M

Claassen'dir. Türkiye'den Orta Doğu Teknik Üniversitesi, TÜBİTAK-RİGEB ve EAE A.Ş. (KOBİ) olarak bu projenin hazırlanmasında yer almıştır.

“Stairway to hydrogen” entegre projesi merkezîyetçi olmayan hidrojen ekonomisiyle, sürdürülebilir hidrojen endüstrisini kurmayı hedeflemektedir. Bu entegre projenin stratejisi, çoklu biyokütle hammaddelerinden, biyolojik ve termokimyasal dönüşüme imkan veren uygun üretim prosesleriyle hidrojenin elde edilmesidir. Bu hidrojenin en yüksek verimle elde edilebilmesi için hangi rotanın izlenmesi gerektiğine, değişik rotalar değerlendirilerek karar verilebilecektir. Şekil 8.2'de bu projenin ana hatları gösterilmektedir.



Şekil 8.2 “Stairway to Hydrogen” Projesinin ana hatları. ( Eroğlu 2000)

“Stairway to hydrogen” projesi, biyokütleden hidrojen eldesinin ana maliyeti düşük yüksek verimli tasarımını tüm üretim zincirinde geliştirmek için, yeni ve gelişmiş bütün teknolojileri entegre etmektedir. Bütün Avrupa'daki biyokütle ham maddeleri ve ön muamele yöntemleri hidrojen üretimine uygunluğu açısından tayin edilmektedir

(bileşim, ikmalin güvenliği, lojistik ve çevresel etki gibi). Karanlık hidrojen fermantasyonunu izleyen foto fermantasyon veya metan fermantasyonu gibi biyolojik rotalar biyokütlenin fermente edilebilir kısmı için kullanılmaktadır.

Termokimyasal rota (süperkritik su gazlaştırması) ise fermente edilemeyen kısım için önerilmektedir. Fermantasyon sonucu oluşan gazda %40 civarında CO<sub>2</sub> beklenmektedir. Bu nedenle, gaz akımları yakıt hücresi spesifikasyonları için iyileştirilmelidir.

Foto fermantasyondan çıkan gazın CO<sub>2</sub> yüzdesi ise %5-10 civarındadır. Bu gaz hattında kullanılacak yakıt hücrelerinin CO<sub>2</sub> toleransı arttırılarak gazda CO<sub>2</sub> tutulma miktarı azaltılması hedeflenmektedir. Sistem entegrasyonu, ekzerji analizleri ve kıyaslama bütün proses ünitelerinin sürdürülebilir performansına en uygun şekilde tasarlanmalıdır. Sonuçta sosyoekonomik çalışmalar uygulamada gelecekteki üretici ve kullanıcıları korumayı hedeflemektedir.

“Stairway to hydrogen” 19 Avrupa ülkesi, 5 aday ülke ve Rusya’dan oluşan 29 araştırma enstitüsü, 16 endüstriyel şirketin katılımıyla halen varolan araştırmadaki kopukluğu yok etmeyi ve biyokütleden 10 Euro/GJ maliyetinde hidrojen üretmeyi amaçlayan bir hamle içindedir.

## 9. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bozulan ekoloji ve çevrenin insan sağlığını tehdit eder derecesine gelmesiyle insanoğlu çevreyi kirletmeyecek enerji elde etme yöntemleri üzerine yoğunlaşmıştır. Çeşitli türlerde yakıt pilleri icat etmiştir. Bunları yakıt çeşidine göre diğer özelliklerine göre sınıflandırmıştır. İnsanoğlu verimin en yüksek noktasına ulaşmak için sürekli uğraşmaktadır ama yüksek maliyet yakıt hücrelerini yaygınlaştırmasında en büyük engeli olmuştur. Sürekli iyileştirmelerle yakıt pillerini mükemmelleştirme yolunda büyük adımlar atılmaktadır.

Yakıt pilleri gelecek teknolojinin temellerinden olacağına dair hiçbir şüphe yok. Bu hızlı teknoloji ivmesi, 5-10 yıl içinde yakıt pillerini cep telefonumuzdan kullandığımız otomobile kadar her şeye düşen maliyetle uygulanabilir olacaktır. Teknolojinin ivmesine paralel olarak maliyetinin düşmesiyle, yakıt hücreleri satış yelpazesini ve yüzdesini arttıracaktır.

Dünya bor rezervinin üçte ikisine sahip olan ülkemiz, yakıt pili konusundaki yatırımlarını bor esaslı yakıt hücrelerine kaydırmalıdır. Gerek hidrojenin kullanımı ve depolanması kolaylığı gerekse verimliliği açısından araştırma kaynaklarını bu doğrultuda kullanmalıdır.

Sodyum bor hidrüllü yakıt pili, yoğun enerji kullanan yüksek etkinliğe sahiptir ve taşınması diğer türlere göre kolay ve tehlikesizdir. Ağırlıkça % 10.5 oranında hidrojen barındırmasıyla hidrojen bakımından zengin bir kaynaktır. Diğer yakıt pillerinde hidrojen yüksek basınç altında depolanırken bir risk arz eder ki patlayıcılığı göz ardı edilemez.

Bu sistemle 1 kg hidrojenle yaklaşık 119600 kJ enerji edilmekte ki bu da yaklaşık 4.5 kg petrole eşdeğer olmakta. Ayrıca petrol yakıtı kullanılıp da ortaya çıkan zararlı gazlar hiç de küçümsenecek miktarda değildir. Buradan görülüyor ki kütle başına enerji oranı yüksek ve ekolojinin dengesi açısından istenilen sağlıklı enerji elde etme yoludur. Bir başka faktör de mevcut ticari bataryalardan 2 kat uzun ömürlü oluşudur.

Sodyum Borhidrürün diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre kıyaslarsak; ağırlıkça % 10.5 hidrojen taşıyabilir, yanıcı/patlayıcı değildir, reaksiyonu kolayca kontrol edilebilir, hidrojenin yarısını hidrürden diğer yarısını sudan alır, katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılabilir. Yakıt pilinden istediğimiz üç önemli özellik olan; kullanılabilir hidrojen yoğunluğu (hem ağırlık hem de hacimsel olarak), kullanım emniyeti ve düşük maliyet özelliklerini sağladığından Türkiye'nin üzerinde araştırma yapması gereken en önemli yakıt üretim ve taşıma yöntemi olmalıdır.

Yakıt pili çeşitleri arasında yapılan araştırmalarda, işletme sıcaklığı, pahalı metal kullanımı, maliyet, üretim zorluğu, güç yoğunluğu, verim ve ticari kullanım yelpazesi gibi ana parametreler göz önüne alınmıştır. KOYP ve EKYP yüksek çalışma sıcaklığı sebebiyle çalışma koşulları itibariyle uygunsuzdur. Her ne kadar EKYP'nin verimi % 50-57'lere kadar çıksa da çalışma sıcaklığının 650 °C olması bizi diğer yakıt hücrelerine yönlendiriyor. İşletim sıcaklığı bakımından kıyasladığımızda AYP ve PEMYP en uygun yakıt hücresi olarak görünmektedir. Verimleri de yakın denilebilir, AYP'nin % 42-73, PEMYP'nin % 40-60 civarındadır. Asıl ayırıcı parametre güç yoğunluğudur burada çünkü, PEMYP'nin güç yoğunluğu 350-1500 W/kg iken AYP'nin 35-150 W/kg dir. Günümüzde kullanılan yakıt pillerinin dezavantajlarını karşılaştıracak olursak;

AYP çok fazla saf hidrojene ihtiyaç duyar ve istenmeyen kimyasal bir reaksiyonla hücre içi reaksiyonları engelleyen katı bir karbonat oluşturur. Diğer bir sakıncaları ise, reaksiyonun hızını arttırabilmek için fazlaca miktarda maliyeti yüksek olan platin katalizöre ihtiyaç duymaları. Kullanılan pahalı katalizörlerden (Pt), hidrojenin sıvılaştırılması ve sıkıştırılması için ekstra enerji tüketiminden ve saf hidrojenin pahalı olmasından dolayı bu tür yakıt hücreleri yüksek maliyetlidir.

FAYP'leri elektrodun kararsızlığı yüzünden daha fazla CO zehirlenmesi gözlenmesi bu tür pillerin en büyük dezavantajıdır, ancak genel kullanıma en yakın pillerdir. Bunun altındaki sebep ise; yakıt kaynağı olarak günümüzün yaygın yakıtlarını ( doğalgaz, LPG...vb) veya temizlenmiş kömür gazını kullanmasıdır. Bu sebeple iyi bir pazarlama alanına sahiptir. Günümüzde fabrikalarda yüksek güç üretiminde kullanılırlar.

Ömür bakımından da 24000-40000 saat arasındadır. CO zehirlenmesi önlenebilirse, pil türleri arasındaki yerini daha da garantileyecektir.

EKTP'nin avantajları; Ni katalizörlü oluşu ve yakıttan H<sub>2</sub>'yi içerisinde gerçekleşen bir işlemle elde edilebilmesi, CO ve CO<sub>2</sub>'nin sorun yaratmaması. Ayrıca, ısı geri kazanımı olması ve üretiminin kolay oluşudur. Dezavantajları; yüksek sıcaklıkta çalışmaları için bu sıcaklıklara dayanıklı malzeme gereklidir. Bunun yanında kararlılık sorunu, ömrünün diğer YP'lerine göre daha kısa oluşu ve oluşan CO<sub>2</sub>'in geri kazanımının gerekmesidir. Bu sebeple diğer yakıt pillerine göre kullanımları daha azdır.

KOYP'de katot tarafında gerekli hava akışı sağlanmasıyla, yüksek sıcaklıklarda çalışma özelliğinden dolayı bütün yakıt kompozisyonlarında gerekli su miktarıyla birleşerek oksidasyonun hızlı bir şekilde oluşması sağlanır. 1000 °C'deki çalışma sıcaklığının altında daha düşük su oluşumları negatif serbest enerji oluşturur bu da teorik voltajı % 96 seviyesine düşürür. Yüksek çalışma sıcaklıkları dolayısıyla istenilen ilgiyi uyandıramamışlardır.

DMYP'de karbon oluşumu yüzünden asit elektrolitler kullanılmak zorunda bu da zamanla korozyona ve katotta bozulmaya yol açmaktadır. Anot ve katot için elektro katalizörler kullanılmaktadır; bu da verimin düşmesine sebep olmaktadır. Şu anda kullanılan katalizörlerde yüksek oranda platin vardır. Bu katalizörler kolaylıkla yabancı maddelerden ve özellikle kimyasal reaksiyon ürünlerinden zehirli duruma geçmektedir. DMYP'leri üzerine yapılan çalışmalar halen devam etmektedir ve dezavantajlarında yapılacak iyileştirmelerle günlük teknolojide yerini alacaktır.

PEMYP'leri üzerine dikkat edilmesi gereken husus, efektif performans için membrandaki suyun kontrolüdür. Membranın sağlıklı çalışması için ıslak olası gerektiğinden; suyun buharlaşma hızı su oluşum hızından yüksek olmamalıdır. Bu dengenin sağlanabilmesi için çalışma sıcaklığı çok yüksek değildir. Genelde 100 °C'nin altındadır ve bundan dolayı da çok az yada hiç CO içermeyen zengin H<sub>2</sub> gazı kullanılır. Diğer bir husus da, anot ve katotunda FAYP'de kullanılan daha yüksek oranlı katalizör ( çoğunlukla Pt ) gerekir. Bilindiği gibi Pt pahalı bir madendir. Diğer dezavantajları; florürlenmiş polimer elektrot pahalıdır ve hücre üretim maliyeti yüksektir,

verimli bir çalışma için membrandaki su kontrolü fazlasıyla kritiktir, CO toleransı düşüktür. Avantajlarına gelince; yüksek güç yoğunluğu, hücre içinde serbest korozif sıvının olmayışı, hücre imali basittir, büyük basınç değişikliklerine dayanabilirler, malzeme korozyonu problemi minimumdur, uzun bir çalışma süreleri vardır. Uzun çalışma süreleri ve yüksek güç yoğunluğunun yanında hücre içinde korozif bir oluşumun olmayışı bu tür yakıt pillerini günümüzün en popüler pilleri haline getirmiştir.

Sürekli yapılan çalışmalar farklı yakıt pili türleri ortaya çıkarmıştır. Yakın zamandaki çalışmalar daha çok dönüşümlü yakıt pilleri üzerine olmuştur. Örneğin, çinko-hava yakıt pili, protonik seramik yakıt pili. Temellerinde yakıt üretiminin devamlılığı ve dönüşümü vardır. Geleceğin teknolojisinde önemli bir pay almaya başlamışlardır. Dönüşümlü yakıt hücrelerinin uygulamalarında en çok PEMYP kullanılması bir kez daha bu türün önemini gözler önüne sermiştir. Dönüşümlü bir sistemle kullanılan PEMYP geleceğin en güçlü yakıt pili çeşidi olacaktır. Kullanılacak hidrojen de suyun hidrolizi ile elde edilecek ki bu hidroliz için gerekli enerji güneş panelleri veya rüzgar enerjisi gibi doğadan alınan enerji ile olacaktır yada bor bileşiklerinde güvenli bir şekilde depolanıp kullanıma hazır hidrojenle olacaktır. Teknolojinin hakimi ve temiz enerjinin öncüsü olmak isteyen ülkeler bu teknolojiye yoğunlaşmalı ve gelecekteki yerlerini şimdiden sağlama almalıdırlar.

## 10. KAYNAKLAR

- Adamson, K. A., Pearson, P. 2000. Hydrogen and methanol: Corporation of safety, economics, efficiencies and emissions. *Journal of Power Science*, 86. p. 548-555.
- Anand, N. K. 1996. Recent Progress in Proton Exchange Membrane Fuel Cells at Texas A&M University. *Hydrogen Fuel for Surface Transportation*, Texas, p. 147-157.
- AR, İ. 2003. Laboratuvar şartlarında geliştirilen ve denemesi yapılan elektrolit-elektrot çiftinin yakıt pilinde kullanılarak paket halinde getirilmesi ve içten yanmalı motorlarla karşılaştırılması. *Gazi Üniversitesi Müh.-Mim. Fakültesi*, Ankara, s.40
- Avcı, A. K., Önsan, Z.İ., Trimm, D. L. 2001. On-board fuel conversion for hydrogen fuel cells; comparison of different fuels by computer simulations. *Applied A: General*, 216, p. 243-256.
- Aykut A.Ş. 2002. İTÜ Gemi İnşaat ve Deniz Bilimler Fakültesi, , Power point sunumu, sy. 10-12.
- Barbir, F. ve Gamez, T. 1997. Efficiency and Economics of Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 22, 10/11, p. 1027-1037.
- Baykara Z.S., MAM Kritek. 2001-Enerji Sektöründe Hidrojen, 2001, Enerji Üretiminde Verimliliği Artırmaya, Çevreyi Korumaya Yönelik İleri Teknolojiler, Alt Grup Raporu, sy. 30-35
- Cooper, J. F. 2003. Direct Carbon Fuel Cell Workshop. Reaction of the Carbon Anode in Molten Carbonate Electrolyte. *Lawrence Livermore National Laboratory*, p.1-15.
- Department of Defense Fuel Cell Program <http://www.dodfuelcell.com/>
- Del Rio, C. ve ark., 2002. New Polymer Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, p. 2817-2822
- Electric Fuel Transportation Corporation. 2003, Germany [www.electric-fuel.com/EV](http://www.electric-fuel.com/EV).
- Ergül, M.T., Türker, L., Eroğlu, İ. 1997. An Investigation on the Performance Optimization of an Alkaline Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22, s.1039-1045.
- Eroğlu, İ., Gündüz, U., Yücel, M., Türker, L. 2000. *Rhodobacter sphaeroides O.U.001 ile Hidrojen Üretimi*, 3. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Sempozyum Bildiri Kitabı, İstanbul, Cilt 2, s. 567-574.
- Fuel Cell Hand Book 5. basım-EG&G Services Parsons, Inc. Ekim 2000
- Fuel Cells and Their Applications- Karl Kordesch, Günter Simader 1996



Fuel Cells 2000 Online Fuel Cell Information Center, <http://www.fuelcells.org/>

Gottesfeld, S., 1996. The Polymer Electrolyte Fuel Cell, Materials Issues In A Hydrogen Fueled Power Source, Electronic and Electrochemical Materials and Devices, Hydrogen Fuel for Surface Transportation, p. 200-227.

Handbook for fuel cells 6th Edition by EG&G Technical Services, November 2002, Inc. Science Applications International Corporation no.de: De-Am26-99FT40575

International Clearinghouse for Hydrogen Based Commerce <http://www.ch2bc.org>

Kordesch K., Simader G. 1996. Fuel Cells and their Applications. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451, Germany

Lawless, W. N. 2002. Ceramic Fuel Cell, U.S. ,6, p. 40-44.

Luft, G., Panel, K. Waidhas, M. 1994. Direct Methanol Fuel Cell, U.S. p. 6,509,112.

Millenium Cell INC., 2003. Hydrogen on Demand System, New Jersey, USA, [www.milleniumcell.com](http://www.milleniumcell.com)

Ovshinsky, S.R. 2002. Alkaline Fuel Cell. U.S. Patent, 6, p. 447,942.

Rowe, A. Ve Li, X. 2001. Mathematical Modelling of proton Exchange Membrane Fuel Cells. Journal of Power Sources, 102, p. 82-96.

Sarıdemir, S. 2000. Yakıt Pillerinde Dowex Membran Elektrot çiftinin geliştirilmesi ve denenmesi, Ankara. (Yayımlanmamış yayın)

Sprouse, K. M. 1994. Regenerative Fuel Cell, U.S. p. 6, 544, 470

Tavman, A. 2004. Bor Esaslı Yakıt Hücresi ve Bataryaları. Journal of Engineering and Natural Science, p. 40-44.

USDOE Energy Efficiency and Renewable Energy Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/>

US Fuel Cell Council, <http://www.usfcc.com/>

Veziroğlu, T. N. 1995. Transportation Fuel Hydrogen, Energy Technology and the Environment. Wiley Interscience, 4, p. 2712-2730

## 11. TEŞEKKÜRLER

Bana tüm hayatım boyunca desteğini esirgemeyen ve eğitimim için elinden gelen yapan aileme, tezim boyunca bana kaynaklık, yol göstericilik ve güler yüz gösteren değerli hocam Doç. Dr. İlhami HORUZ'a ve hayatımın belirli noktalarında bana katılıp destek olan dostlarıma çok teşekkür ederim.

## 12. ÖZGEÇMİŞ

06.09.1979 Kırcaali doğumluyum. İlkokul üçe kadar eğitimimi Bulgaristan'da tamamladım. 1989'da Türkiye'ye göç yoluyla geldim ve eğitimimi burada sürdürdüm. Sırasıyla Edirne'deki Şükrü Paşa İlköğretim Okulu, Atatürk Orta Okulunu bitirdim. Ardından Edirne Lisesinin sınavını kazanarak burada hazırlık dahil 4 sene okudum. Dokuz Eylül Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünü kazanarak lisans eğitimimi İzmir'de tamamladım. 2003'te mezuniyetimle Uludağ Üniversitesine yüksek lisans için başvurduğum ve kabul edildim. Halen yüksek lisans eğitimime devam ediyorum.