

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRİK ENERJİSİ ÜRETİMİ AMACIYLA
KULLANILAN DEĞİŞİK TİPTEKİ YAKIT PİLLERİNİN
TEKNİK VE EKONOMİK ETÜDÜ**

Makina Mühendisi Mehmet ÇOLAKOĞLU

FBE Makine Mühendisliği Anabilim Dalında Enerji Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç.Dr.Şükrü BEKDEMİR, Yıldız Teknik Üniversitesi

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	i
KISALTMA LİSTESİ	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT PİLİ	2
2.1 Basit Yapı	2
2.2 Yakıt Pili Bileşenleri	3
2.3 Yakıt Hücresi Yapısı	5
2.3.1 Düzlemsel Çift Kutuplu Demet	5
2.3.2 Tüp Demetler	6
2.3.3 Yakıt Pili Sistemleri	6
2.4 Yakıt Pili Sistemlerine Genel Bir Bakış	7
2.4.1 Yakıt Pilleri Genel Özellikleri	10
3. YAKIT PİLİ PERFORMANSI	12
3.1 Gibbs Serbest Enerji Değişimi ve Nernst Geriliminin Rolü	12
3.2 İdeal Performans	14
3.3 Hücre Enerji Dengesi	17
3.4 Hücre Verimi	17
3.5 Gerçek Performans	20
3.5.1 Aktivasyon Kayıpları	22
3.5.2 Ohmik Kutuplaşma (Polarizasyon)	23
3.5.3 Kütle Transfer Kayıpları	25
3.5.4 Kayıpların Toplam Etkisi	27
3.5.5 Hücre Voltajı Toplamı	28
3.6 Yakıt Pili Performans Değişkenleri	29
3.6.1 Akım Yoğunluğu	29
3.6.2 Sıcaklık ve Basınç	31
3.6.3 Reaktant Kullanımı ve Gaz Bileşimi	32
4. POLİMER ELEKTROLİT YAKIT PİLLERİ	36
4.1 Yakıt Pili Elemanları	38
4.1.1 Membran	39

4.1.2	Gözenekli Altık Tabaka.....	40
4.1.3	Elektrot-Katalizör Tabakası.....	41
4.1.4	Su ve Termal Kontrol	45
4.2	Hücre Elemanlarının Gelişimi	48
4.3	Performans	50
4.4	PEFC Sistemleri	53
4.4.1	Direkt Hidrojen PEFC Sistemleri	53
4.4.2	İşlenmiş Yakıt PEFC Sistemleri	54
4.4.3	Direkt Metil Alkol Yakıt Pili Sistemleri.....	56
4.5	PEFC Uygulamaları.....	57
4.5.1	Taşımacılık Uygulamaları	57
4.5.2	Sabit Uygulamalar	57
5.	ALKALİ YAKIT PİLLERİ.....	58
5.1	Hücre Elemanları	63
5.1.1	Yakıt Pili Elemanlarının Gelişimi	64
5.2	Performans	67
5.2.1	Basınç Etkisi	67
5.2.2	Sıcaklık Etkisi.....	69
5.2.3	Yabancı Madde Etkisi.....	70
5.2.4	Akım Yoğunluğu Etkisi.....	72
5.2.5	Yakıt Pili Ömrünün Performans Üzerine Etkisi	74
5.3	AFC Denklemlerinin Özeti.....	74
6.	FOSFORİK ASİT YAKIT PİLLERİ.....	76
6.1	Hücre Elemanları	77
6.1.1	Hücre Elemanlarının Gelişimi	80
6.2	Performans	86
6.2.1	Basınç Etkisi	86
6.2.2	Sıcaklık Etkisi.....	87
6.2.3	Reaktant Gaz Bileşimi ve Kullanımın Etkisi.....	89
6.2.3.1	Oksitleyici.....	89
6.2.3.2	Yakıt	90
6.2.4	Saflığı Bozan Maddelerin Etkisi.....	91
6.2.4.1	Karbonmonoksit	91
6.2.4.2	Kükürt İçeren Bileşikler	93
6.2.4.3	Diğer Bileşikler.....	93
6.2.5	Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	94
6.2.6	Hücre Ömrü Etkisi.....	94
6.3	Fosforik Asit Yakıt Pili Denklemlerinin Özeti.....	95
7.	ERİMiŞ KARBONAT YAKIT PİLİ.....	97
7.1	Hücre Elemanları	100
7.1.1	Hücre Elemanlarının Gelişimi	103
7.2	Performans	106
7.2.1	Basınç Etkisi	108
7.2.2	Sıcaklık Etkisi.....	111
7.2.3	Reaktant Gaz Bileşimi ve Kullanımın Etkisi.....	112

7.2.3.1	Oksitleyici.....	113
7.2.3.2	Yakıt	114
7.2.4	Saflığı Bozan Maddelerin Etkisi.....	115
7.2.4.1	Kükürt	116
7.2.4.2	Halojenürler	118
7.2.4.3	Azot Bileşikleri	118
7.2.4.4	Katı Parçacıklar	118
7.2.4.5	Diğer Parçacıklar	119
7.2.5	Akım Yoğunluğu Etkisi	119
7.2.6	Hücre Ömrü Etkisi	119
7.3	Dahili Yakıt Dönüşümü	120
7.4	Erimiş Karbonat Yakıt Pili Denklemlerinin Özeti.....	123
8.	KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ.....	124
8.1	Hücre Elemanları	126
8.1.1	Elektrolit Malzemeleri	127
8.1.2	Anot Malzemeleri	128
8.1.3	Katot Malzemeleri	130
8.1.4	Bağlantı Elemanı Malzemeleri	132
8.1.5	Sızdırmazlık Malzemeleri.....	133
8.1.5.1	Bağlayıcı Contalar	134
8.1.5.2	Sıkıştırıcı Contalar	135
8.2	Hücre ve Demet Dizaynı	137
8.2.1	Tüp Şeklinde SOFC	138
8.2.2	Tüp Şeklinde SOFC Hücre İmalat Metodu.....	139
8.3	Performans	143
8.3.1	Basınç Etkisi	145
8.3.2	Sıcaklık Etkisi	145
8.3.3	Reaktant Gaz Bileşimi ve Kullanımı	147
8.3.3.1	Oksitleyici.....	148
8.3.3.2	Yakıt	149
8.3.3.3	Saflığı Bozan Maddelerin Etkileri	151
8.3.4	Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	152
8.3.5	Hücre Ömrünün Etkisi	153
8.4	Tüp Şeklindeki SOFC Denklemlerinin Özeti	153
8.5	Düzlemsel Katı Oksit Yakıt Pili	154
8.5.1	Tek Hücre Performansı.....	156
8.5.2	Hücre Demeti Performansı	159
8.5.3	Hücre Demeti Gücünün Arttırılması	161
8.6	Sistemin Bağlı Olduğu Faktörler	163
9.	GÜNÜMÜZ YAKIT PİLİ UYGULAMALARININ TEKNİK VE EKONOMİK AÇIDAN DEĞERLENDİRİLMESİ	164
9.1	Yakıt Pillerinin Elektrik Maliyeti Açısından Karşılaştırılması	166
10.	SONUÇLAR.....	176
	KAYNAKLAR	178
	ÖZGEÇMİŞ.....	181

SİMGE LİSTESİ

Al_2O_3	Alüminyum oksit
As	Arsenik
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
CH_3OH	Metanol
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	Politiofen
C_6H_6	Benzen
C_{10}H_8	Naftalin
CH_4	Metan
Cl_2	Klor
CO	Karbonmonoksit
CO_2	Karbondioksit
CO_3^{-2}	Karbonat iyonu
Cr	Krom
e^{-}	Elektron
E	İdeal potansiyeli
E°	Tersinir potansiyeli
E_{elektrot}	Tersinir elektrot potansiyeli
F	Faraday sabiti
H^{+}	Hidrojen iyonu
HCN	Hidrosiyanik asit
HBr	Hidrojen bromür
HF	Hidrojen florür
Hg	Civa
H_2	Hidrojen
H_2O	Su
H_3PO_4	Fosforik Asit
H_2S	Hidrojen sülfür
H_2Se	Hidrojen selenür
H_2Te	Hidrojen tellür
i	Akım
K_2CO_3	Potasyum karbonat
KOH	Potasyum hidroksit
Li_2CO_3	Lityum karbonat

n	Elektron sayısı
N_2	Azot
Na_2CO_3	Sodyum karbonat
NH_3	Amonyak
Ni	Nikel
NiO	Nikel oksit
NO_x	Azot oksit
O_2	Oksijen
O^{-2}	Oksijen iyonu
OH^{-}	Hidroksil iyonu
Pt	Platin
R	Yakıt pili direnci
Rh	Rodyum
Sr	Stronsiyum
V_{elektrot}	Elektrot potansiyeli
V_{hucre}	Yakıt pili gerilimi
W_{el}	Elektriksel iş
Y_2O_3	İttriyum oksit
Zn	Çinko
ZrO_2	Zirkonyum oksit
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi
η	Yakıt pili verimi
η_{act}	Aktivasyon kaybı
η_{ohm}	Ohmik kutuplaşma
η_{conc}	Konsantrasyon kutuplaşması
Ω	Elektriksel direnç
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
ΔV_j	Akım yoğunluğu değişimi
ΔV_p	Basınca bağlı gerilim değişimi
(ΔV_t)	Sıcaklığa bağlı gerilim değişimi

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif Akım
AFC	Alkali Yakıt Pilleri
ASR	Alan Spesifik Direnci
ATR	Oto Termal İşlemci
BoP	Yakıt Pili Alt Sistemleri
CC	Sermaye Maliyeti
COE	Birim Elektrik Maliyeti
CPOX	Yakıt Katalitik Kısmi Oksidasyon İşlemcisi
CRF	Ana Para Geri Kazanım Faktörü
DC	Doğru Akım
DCFC	Direkt Karbon Yakıt Pilleri
DIR	Dahili Direkt Dönüşüm
DMFC	Direkt Metil Alkol Yakıt Pili
FC	Yakıt Maliyeti
IIR	Dahili Dolaylı Dönüşüm
ITSOFC	Orta Dereceli Sıcaklıkta Çalışan Katı Oksit Yakıt Pili
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri
O&M	İşletme ve Bakım Masrafları
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pilleri
PEFC	Polimer Elektrolit Yakıt Pilleri
PEM	Polimer Elektrolit Membran
POX	Yakıt Kısmi Oksidasyon İşlemcisi
SOFC	Katı Oksit Yakıt Pilleri
SR	Buhar İşlemci
TSOFC	Tüp Şeklinde Katı Oksit Yakıt Pili
US DOE	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
WGSR	Su Gaz Değişim Reaktörü
YSZ	İtiryum Stabilize Zirkonyumdioksit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Basit yakıt pili yapısı	2
Şekil 2.2 Düzlemsel çift kutuplu yapı.....	5
Şekil 2.3 Yakıt pili tesisi ana işlemleri	8
Şekil 2.4 PAFC yakıt pili emisyonlarının Los Angeles gereksinimleri ile karşılaştırılması	10
Şekil 3.1 H_2/O_2 yakıt pili ideal potansiyeli	16
Şekil 3.2 SOFC çalışma şartları için yakıt kullanımının voltaj verimi ve tüm hücre verimi üzerindeki etkisi (800°C, %50 hidrojen konsantrasyonu)	20
Şekil 3.3 İdeal ve gerçek yakıt pili voltaj/akım karakteristikleri	20
Şekil 3.4 Örnek bir Tafel denklemi çizimi.....	23
Şekil 3-5 850°C’de çalışan örnek bir SOFC için empedans spektrumu	24
Şekil 3.6 Anot ve katot kutuplaşmasının dağılımı	28
Şekil 3.7 Voltaj-güç ilişkisi.....	30
Şekil 3.8 Reaktant kullanımının bir fonksiyonu olarak tersinir hücre voltajı.....	34
Şekil 4.1 PEFC yakıt pili şeması	37
Şekil 4.2 PEFC şematik gösterim	38
Şekil 4.3 PEFC tek hücre yapısı	39
Şekil 4.4 Tipik bir PEFC için kutuplaşma eğrileri.....	43
Şekil 4.5 Üç farklı akım yoğunluğunda PEFC için dayanıklılık testi sonuçları	47
Şekil 4.6 Anot bölümündeki oksijen karışımının PEFC performansı üzerindeki etkileri	50
Şekil 4.7 PEFC performansındaki tarihsel gelişim	51
Şekil 4.8 PEFC performansı üzerinde O_2 basıncının etkisi	52
Şekil 4.9 Direkt hidrojen PEFC sistemi ana elemanları	53
Şekil 4.10 Yakıt işlemcili PEFC sistemi ana elemanları	55
Şekil 5.1 Alkali yakıt pili şeması	58
Şekil 5.2 H_2/O_2 alkali yakıt pili çalışma prensipleri	61
Şekil 5.3 H_2 /hava alkali yakıt pili çalışma prensipleri	62
Şekil 5.4 AFC performansında tarihsel gelişim	67
Şekil 5.5 Hidrojen/oksijen hücresi tersinir voltajı	68
Şekil 5.6 O_2 indirgenmesinde sıcaklık etkisi	69
Şekil 5.7 AFC voltajı üzerinde sıcaklık etkisi	70
Şekil 5.8 CO_2 içeriğine bağlı olarak AFC elektrodu potansiyel düşümü	71
Şekil 5.9 O_2 ve hava ile elektrot performansları	72
Şekil 5.10 O_2 ve hava ile elektrot performansları	73
Şekil 5.11 Referans alkali yakıt pili performansı.....	74
Şekil 6.1 Fosforik asit yakıt pili şeması	76
Şekil 6.2 Geliştirilmiş su soğutmalı PAFC performansı.....	82
Şekil 6.3 Sıcaklık etkisi.....	88
Şekil 6.4 O_2 kullanımının bir fonksiyonu olarak katot kutuplaşması	90
Şekil 6.5 180°C’de %100 H_3PO_4 anotların performansında gaz bileşimi ve CO ’nun etkileri	92
Şekil 6.6 H_2S konsantrasyonunun etkisi	93
Şekil 6.7 Ortam basıncı ve 8.2 atm’de referans performanslar.....	96
Şekil 7.1 Erimiş karbonat yakıt pili şeması	97
Şekil 7.2 Gözenekli MCFC elemanlarında dinamik denge	99
Şekil 7.3 İşlenmiş yakıt ve hava ile MCFC performansında yaşanan ilerlemeler	101
Şekil 7.4 650°C’de MCFC katot performansı üzerinde oksitleyici gaz bileşiminin etkisi.	107
Şekil 7.5 1 atm basınçta 965°C’de 960 saat ardından 19 hücreli MCFC grubunun güç ve voltaj çıkışları	107

Şekil 7.6	650°C’de çalışan bir MCFC için hücre basıncının performans üzerindeki etkisi	110
Şekil 7.7	Voltaj kazanımında basıncın etkisi	110
Şekil 7.8	Bir MCFC’de katot performansı üzerinde CO ₂ /O ₂ etkisi	112
Şekil 7.9	MCFC hücre grubunun ortalama hücre voltajı üzerinde reaktant gaz kullanımının etkisi.....	113
Şekil 7.10	Yakıt kullanımına bağlı hücre voltajı	115
Şekil 7.11	650°C’de MCFC performansı üzerinde 5 ppm H ₂ S etkisi	117
Şekil 7.12	IIR/DIR çalışma konsepti	120
Şekil 7.13	DIR yakıt pilinde yakıt kullanımının bir fonksiyonu olarak CH ₄ dönüşümü	121
Şekil 7.14	3 kW’lık DIR yakıt pilinin voltaj-akım karakteristikleri.....	122
Şekil 7.15	650°C’de dahili yakıt dönüşümlü MCFC performansı.....	122
Şekil 7.16	Dahili yakıt dönüşümlü MCFC ortalama hücre gerilimi.....	123
Şekil 8.1	Katı oksit yakıt pili şeması	124
Şekil 8.2	Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elektrolit iletkenliği.....	128
Şekil 8.3	Ni-YSZ anot kükürt toleransı	130
Şekil 8.4	Farklı elektrolite sahip hücrelerin krom oksit zehirlenmesi	131
Şekil 8.5	Tipik hücre elemanlarının genleşmeleri	135
Şekil 8.6	Mika ve mika-cam hibrid yapı ve performansı.....	137
Şekil 8.7	Üç farklı tipte tüp şeklinde SOFC	138
Şekil 8.8	Acumentrics Technology hücre performansı ve boyutları	139
Şekil 8.9	Siemens Westinghouse SOFC tübü şematik kesit alanı	140
Şekil 8.10	Tüp şeklinde SOFC için gaz manifoldu dizaynı ve hücre – hücre bağlantısı.....	141
Şekil 8.11	Sızdırmazlık elemanı kullanılmayan düzlemsel yapının Siemens Westinghouse teknolojisi karşısındaki performans avantajı	144
Şekil 8.12	1000°C’deki hücre üzerinde basıncın etkisi	145
Şekil 8.13	İki hücreli demet performansı.....	146
Şekil 8.14	İki hücreli demet performansı.....	147
Şekil 8.15	Saf oksijen ve hava ile 1000°C’de hücre performansı	148
Şekil 8.16	Teorik açık devre voltajı üzerinde gaz bileşiminin etkisi.....	149
Şekil 8.17	Sıcaklık ve yakıt kullanımı ile hücre voltajı değişimi	150
Şekil 8.18	1000°C ve 350 mA/cm ² akım yoğunluğunda SOFC performansı.....	151
Şekil 8.19	Voltaj – akım karakteristikleri	152
Şekil 8.20	Üç farklı tipte düzlemsel SOFC.....	156
Şekil 8.21	Anot destekli SOFC performansı.....	158
Şekil 8.22	LSGM elektrolit ile tek hücre performansı.....	159
Şekil 8.23	En son teknoloji anot destekli SOFC örnekleri ve performansları	160
Şekil 8.24	Düzlemsel SOFC hücre ve tek hücre grubu performansı	160
Şekil 8.25	Siemens Westinghouse 250 kW tüp şeklinde SOFC.....	162
Şekil 8.26	Düzlemsel anot destekli SOFC – pencere camı stili.....	163
Şekil 9.1	Farklı tipte yakıt pilleri için çalışma süresinin birim elektrik maliyeti üzerindeki etkisi.....	168
Şekil 9.2	Yakıt pilleri için değişken yakıt fiyatlarının günümüzde ve gelecekte birim elektrik maliyeti üzerindeki etkisi	169
Şekil 9.3	Yakıt pillerinin birim elektrik maliyetini etkileyen faktörler	169

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Yakıt pilleri arasındaki başlıca farklar	9
Çizelge 2.2 Ana yakıt bileşenlerinin yakıt pilleri üzerindeki etkileri	11
Çizelge 3.1 Yakıt pillerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar	15
Çizelge 3.2 Yakıt pili reaksiyonları ve ilgili Nernst denklemleri	15
Çizelge 3.3 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ideal voltaj	16
Çizelge 3.4 Yakıt kullanımının bir fonksiyonu olarak çıkış gaz kompozisyonları	35
Çizelge 5.1 Alkali yakıt pili denklemleri	75
Çizelge 6.1 Geliştirilmiş PAFC performansı	82
Çizelge 6.2 K faktörünün sıcaklığa bağlı değişimi	92
Çizelge 6.3 Fosforik asit yakıt pili denklemleri	95
Çizelge 7.1 Optimum performans için katkıların mol yüzdesi olarak miktarları	105
Çizelge 7.2 Kömürden elde edilen yakıtın içeriğinde bulunan saflığı bozan maddeler ve olası etkileri	116
Çizelge 7.3 Erimiş karbonat yakıt pili denklemleri	123
Çizelge 8.1 Yakıt Bileşimi – Akım Yoğunluğu Tablosu	150
Çizelge 8.2 Katı oksit yakıt pili denklemleri	153
Çizelge 8.3 Düzlemsel hücrelerde elde edilen en son teknolojik gelişmeler	157
Çizelge 9.1 Yakıt pili teknolojisinin ticarileşmesi önündeki engeller	165
Çizelge 9.2 Değişik tipte yakıt pillerinin spesifik maliyetleri ile elektriksel verim ve güçlerinin karşılaştırılması	167

ÖNSÖZ

Hazırlamış olduğumuz bu tezle en temiz ve en verimli şekilde elektrik enerjisi üretimi için kullanılan yakıt pillerinin performansları, bu performansları etkileyen nedenleri ile incelenmiş, teknik ve ekonomik verilerin ışığında yaygın olarak uygulamaya geçme olasılıkları araştırılmıştır.

Tez konumu belirleme sürecinde ve bu tezin hazırlanması süresince her türlü katkıyı sağlayan; akademik ve kişisel birikimi ile beni yönlendiren tez yöneticisi hocam Sayın Doç.Dr.Şükrü Bekdemir'e, bugüne kadarki yaşamımda desteklerini hep yanımda hissettiğim ve bundan sonrada hissedeceğime emin olduğum aileme teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Günümüzde artan enerji ihtiyacı ve var olan kaynakların tükenmesi sebebi ile farklı enerji üretim metotlarının geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ihtiyaç karşısında yakıt pilleri oldukça ümit vaat eden bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durumu analiz edebilmek için öncelikle değişik tipteki yakıt pillerinin yapısı ve her tip için bu yapıyı oluşturan elemanlar ve son dönemdeki teknolojik gelişimleri incelendi. Daha sonra yine her yakıt pili tipi için performans ve bu performansları etkileyen sıcaklık, basınç, katalizör etkisi, yakıt saflığı gibi etkenler göz önüne alınarak, performans değişimleri matematiksel olarak ifade edildi. Elde edilen veriler ile değişik tipteki yakıt pillerinin sahip oldukları avantaj ve dezavantajları ortaya konuldu. Yakıt pillerinin sahip oldukları bu avantaj ve dezavantajların ışığında uygulama olasılığının yüksek olduğu alanlar belirlenerek ticarileşmelerinin önündeki engeller incelendi.

Anahtar Kelimeler: Yakıt Pili, Yakıt Pili Sistemleri, Yakıt Pili Tipleri, Yakıt Pili Performansları

ABSTRACT

Nowadays development in different type energy generation methods is required depending on consuming resources and increased energy necessity. Fuel cells appear promising technology for this requirement. In order to analyse this situation first of all structures of the different fuel cell type are studied with components and the state of the art development of cell components. After that for all types of fuel cell performance is investigated with effects of temperature, pressure, catalyst, purity of fuel etc. Performance changes are expressed by mathematical method. Advantages and disadvantages of fuel cells are determined with obtained data. Considering this advantages and disadvantages of fuel cells application areas are determined and then barriers for commercialization are studied.

Keywords: Fuel Cell, Fuel Cell Systems, Fuel Cell Types, Fuel Cell Performance

1. GİRİŞ

Yakıt pilleri, yakıt kimyasal enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal araçlardır. Bu çevrimi gerçekleştirirken güç üretimini yüksek verimle ve düşük çevresel etkilerle yerine getirirler. Kimyasal reaksiyon sonucunda ısı ve mekanik iş üreten geleneksel güç üretim metotlarından kaçınılmış olması sebebiyle, yakıt pilleri; ısı makinalarının Carnot verimi gibi termodinamik sınırları içerisindeki limitlere tabi değildir. Buna ek olarak yanma olayından kaçınılmış olmasıyla, yakıt pilleri güç üretimini çok düşük çevre kirleticisi etkilerle yerine getirir. Akü ve pillerden farklı olarak yakıt pilleri; indirgeyici ve oksitleyici sağlandığı takdirde sürekli olarak güç üretmektedir.

Yakıt pilleri indirgeyici olarak hidrojeni ve oksitleyici olarak da ortam havasını kullanır.

Yakıt pili sistemlerinin birçoğu çeşitli sayıdaki elemanlardan oluşur:

- Birim hücreler; içerisinde elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bölümler.
- Hücre Demetleri; ihtiyaç duyulan çıkış kapasitesine erişebilmek için ayrı birim yakıt pili hücrelerinin elektriksel olarak bağlı olacak şekilde biçimlendirilmesi.
- Tesis içerisinde dengeyi (ısı kontrolü vb.) sağlayan elemanlar.

Yakıt pilleri ile ilgili olarak yapılan çalışmaların tarihçesi 1839 yılında William Groove'un yakıt pillerinin temel çalışma prensibini ortaya koyması ile başlar. Bu tarihten günümüze yakıt pilleri üzerinde yapılan çalışmalar, teknolojik açıdan önemli ilerlemeler sağlamış ve farklı tiplerde yakıt pilleri geliştirilmiştir. Bu çalışma ile farklı tipteki yakıt pillerinin teknolojik ve ekonomik açıdan karşılaştırılması yapılarak, uygulama alanlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

Yakıt pilleri, teknolojik gelişim süreci sonucunda yakıt pili tipine bağlı olarak düşük sıcaklık, yüksek verimlilik, yapısı içerisinde hareketli parça içermemeleri ve buna bağlı olarak titreşimsiz çalışma gibi temel teknolojik üstünlükler göstermektedir.

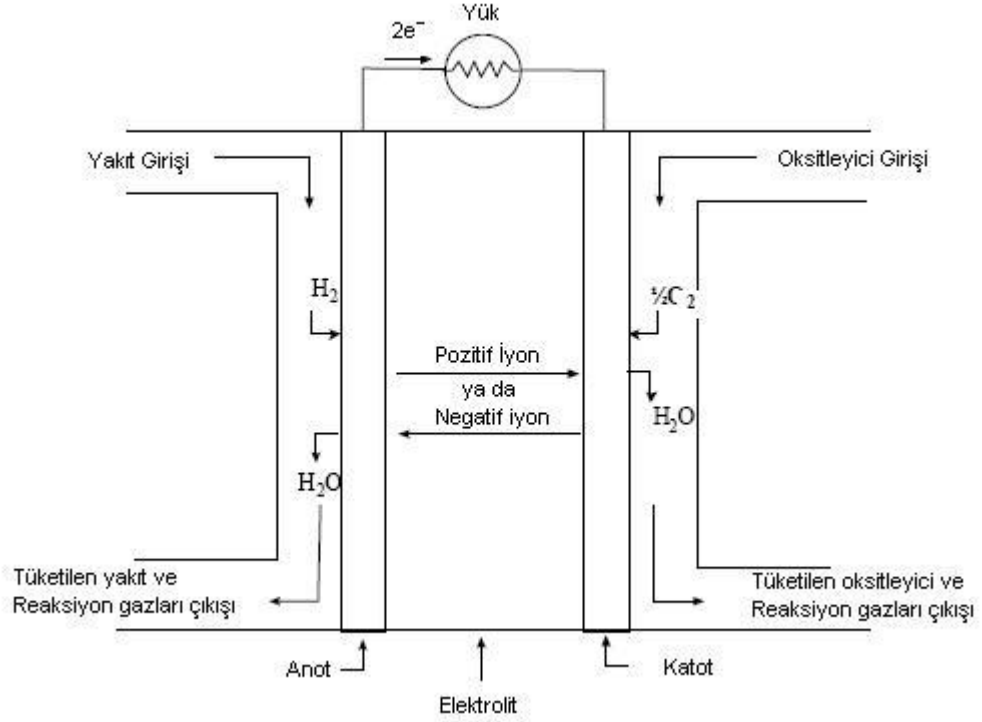
1960'lı yıllarda NASA tarafından uzay mekiklerinde kullanım için alkali yakıt pilleri geliştirilmiştir. Taşınabilir cihazlarda yakıt pili kullanımı için çalışmalar yürütülmektedir. Yakıt pillerinin düşük çevresel etkileri sebebiyle özellikle taşıt uygulamalarında kullanımı için dünyanın önde gelen araç üreticileri çalışmalarını sürdürmektedir. Sabit güç üretim merkezi olarak da yakıt pilleri, yerleşim merkezlerine uzak mesafede bulunan santrallerin yerini alarak hem santrallerden kaynaklanan çevresel etkileri hem de iletim hatlarının uzunluğu sonucunda ortaya çıkan iletim kayıplarını minimize edebilecektir.

2. YAKIT PİLİ

2.1 Basit Yapı

Birim hücreler bir yakıt pilinin çekirdeğini şekillendirir. Bu birim hücreler, bir yakıtın kendi içerisinde barındırdığı kimyasal enerjiyi, elektrokimyasal bir mekanizmayla elektrik enerjisine çevirir. Bir yakıt piline ait basit fiziksel yapı, bir elektrolit katmandan ve bu katmanın her iki yanında temas halinde bulunan anot ve katottan oluşur. Şekil 2.1 basit bir yakıt pili yapısını göstermektedir.

Tipik bir yakıt pilinde yakıt anoda (negatif elektroda) doğru beslenirken, bir oksitleyici de (genellikle havadaki oksijen) katoda (pozitif elektroda) doğru beslenir. Elektrotlarda gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrolit boyunca ilerleyen bir elektrik akımı meydana getirir.



Şekil 2.1 Basit yakıt pili yapısı

Bir yakıt pili tipik bir akü ya da pil ile benzer olarak düşünülse de, bazı hususlar yakıt pilini farklılaştırır. Akü ya da pil bir enerji depolama aracıdır ve kullanılabilir tüm enerji kendi içerisinde depolanan enerji kadardır. Tepkimeye giren kimyasallar tükendiği anda elektrik

enerjisi üretimi duracaktır. Diğer yandan bir yakıt pili ise yakıt ve oksitleyici sağlandığı takdirde devamlı olarak enerji dönüşümünü gerçekleştirecektir. Genel bir prensip olarak yakıt pili, gerekli yakıt temin edildiği sürece güç üretecektir.

Yakıt pilleri elektrolit ve yakıt seçimlerine bağlı olarak sınıflandırılırlar. Bu seçim, yakıt pili içerisinde elektrotlarda gerçekleşecek tepkimelerin ve elektrolit boyunca akımı taşıyacak iyonların tiplerinin belirlenmesini sağlar. Geleneksel yakıtların herhangi bir yakıt pilinde yakıt olarak kullanılması isteğine karşın, günümüzde geliştirilmekte olan yakıt pillerinin birçoğu gaz haldeki hidrojeni veya hidrojen zengin bir gaz karışımını yakıt olarak kullanmaktadırlar. Hidrojenin anot reaksiyonları açısından tepkimeye girme eğilimi çok yüksektir ve ayrıca hidrojen çok geniş bir seçim aralığı ile fosil yakıtlardan, yenilenebilir kaynaklardan ve elektrolizden elde edilebilir. Benzer sebeplerle en yaygın olarak kullanılan oksitleyici hava içerisinde her zaman hazır durumda bulunan gaz haldeki oksijendir. Uzun uygulamalarında hidrojen ve oksijen sıkıştırılmış halde kreyojenik şekilde depolanırlar.

2.2 Yakıt Pili Bileşenleri

Birçok birim yakıt hücresi için kritik aşama üç fazlı ara yüzey olarak adlandırılan, genelde mikroskobik olan bölgedir. Bu bölgelerde elektrotlar, elektrolit ile temas halinde bulunur ve elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Bir bölge ya da alanın aktif olabilmesi için tepkimeye girecek maddelere açık olması, elektrot ile elektriksel, elektrolit ile iyonik bir temasının bulunması ve reaksiyonun arzu edilen hıza erişebilmesi için elektro katalizör ihtiva etmesi gerekir. Bu bölgelerin yoğunluğu ve bu ara yüzlerin yapısı hem katı elektrolitli hem de sıvı elektrolitli yakıt pilleri için elektrokimyasal performans da kritik rol oynar.

- Sıvı elektrolitli yakıt pillerinde, reaksiyona girecek gazlar ince bir elektrolit film tabakası içerisinde geçerek kendi elektrot yüzeyleri ile elektrokimyasal tepkimeye girerler. Gazların içinden geçtikleri elektrolit, gözenekli elektrodun bazı bölümlerini nemlendirir. Eğer gözenekli elektrot aşırı miktarda elektrolit içerirse, elektrot taşması adı verilen olay yaşanır ve gazların iletimi sınırlanır. Sonuçta elektrodun kimyasal performansında azalma ortaya çıkar. Bu sebeple elektrot, elektrolit ve gaz fazları arasındaki çok hassas dengenin sürdürülebilirliği sağlanmalıdır.
- Katı elektrolitli yakıt pillerinde çözülmesi gereken sorun ise fazlaca sayıda katalizör içeren bölgenin elektrot ve elektrolit ile sırasıyla elektriksel ve iyonik olarak bağlı

olarak ara yüz içerisine yerleştirilmesi ve bu bölgenin tepkimeye girecek gazlara verimli bir şekilde açık olması gelmektedir. En başarılı katı elektrolitli yakıt pillerinde, yüksek performanslı bir ara yüzey, katalizör yakınındaki bölgeye yerleştirilen ve karışık iletkenliğe sahip elektrot kullanımını gerektirmektedir.

Son yirmi yıl içerisinde, yakıt pili teknolojisindeki gelişmeler ile hücre performansı birçok tip yakıt pili için çarpıcı biçimde artmıştır. Bu ilerlemeler, üç fazlı ara yüzey sınırlarındaki iyileştirmelerden, elektrolit kalınlığının azalmasından ve hücrelerin çalışabileceği sıcaklık aralığını genişleten elektrot ve elektrolit malzemelerinde iyileştirmelerden meydana gelmektedir.

Yakıt pili elemanlarının elektrokimyasal reaksiyonları kolaylaştırmaya ek olarak başka kritik fonksiyonları da bulunmaktadır. Örnek olarak, elektrolit yalnızca çözünmüş tepkimeye giren maddeleri elektrotlar arasında taşımaz. Ayrıca hücre elektrik devresini elektrotlar arasında iyonik yükü ileterek tamamlar (Şekil 2.1). Ayrıca elektrolit yakıt ve oksitleyici gaz akımlarının direkt karışmasını önleyen bir fiziksel bariyer oluşturur.

Yakıt pillerindeki gözenekli elektrodun elektrokimyasal reaksiyon için yüzey oluşturma fonksiyonu dışındaki diğer görevleri aşağıdaki gibidir:

- 1) Elektronları üç fazlı ara yüzeye ya da üç fazlı ara yüzeyden anında iletmeli (bu sebeple elektrot çok iyi elektriksel iletkenliğe sahip malzemeden imal edilmeli), akım toplama ve dağıtımını yerine getirmelidir.
- 2) Reaksiyona girecek gazların tüm hücre içerisine eşit olarak dağılımını sağlamalıdır.
- 3) Reaksiyon ürünlerini çok verimli bir şekilde uzaklaştırmalıdır.

Sonuç olarak elektrotlar gözenekli yapıda ve elektriksel olarak iletken malzemeden imal edilirler. Düşük sıcaklıklarda sadece birkaç pahalı ve nadir bulunan malzeme yeterli elektro kataliz aktivitesini sağladığından katalizörler ara yüzeye düşük miktarlarda konulur. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde ise elektrot malzemesi genelde aktivite için yeterli olmaktadır.

Çok geniş bir seçim aralığında yakıt pili geometrileri düşünülse de günümüzde geliştirilen yakıt pillerinde kullanılan en yaygın iki yapı düzlemsel (dikdörtgen veya dairesel) ve tüp (silindirik tek veya iki tarafı kapalı) şeklindedir.

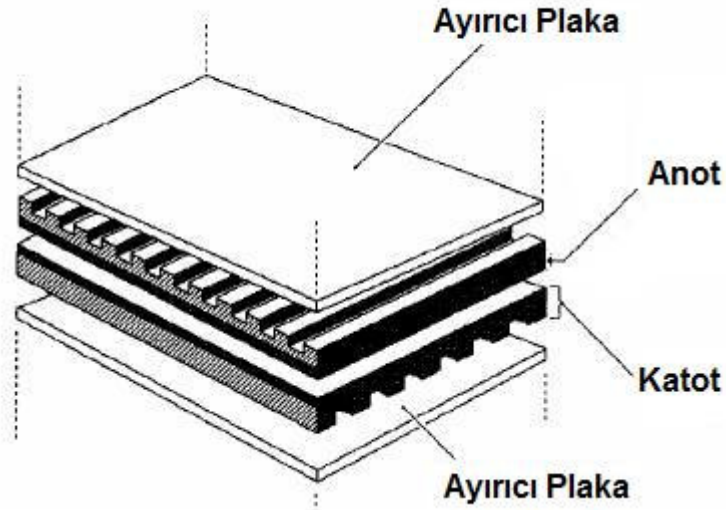
2.3 Yakıt Hücresi Yapısı

En pratik yakıt pili uygulamalarında, hücreler uygulamayı gerçekleştirmek için gereken akım ve voltaja ulaşmak için bir hücre demeti şeklinde biçimlendirilirler. Genel olarak bu hücre demetleri elektriksel iletkenliği yüksek iletkenler aracılığıyla seri olarak bağlanır. Bu bağlantı tiplerine aşağıda açıklanmıştır:

2.3.1 Düzlemsel – Çift Kutuplu Demet

En çok bilinen ve kullanılan yakıt pili demetleri düzlemsel – çift kutuplu düzendir. Birbirinden bağımsız birim hücreler elektriksel olarak ara bağlantılar ile birbirine bağlanır. Düz plaka hücrenin yapısına bağlı olarak ara bağlantı elemanı, iki fonksiyonlu bir ayırıcı plakadan oluşur. Bu fonksiyonlar:

- 1) Bitişik hücreler arasında bir seri elektrik bağlantısını sağlamak, özellikle düz plaka hücreler için.
- 2) Bitişik hücreler arasında yakıtı ve oksitleyiciyi ayıran bir gaz bariyeri oluşturmak.



Şekil 2.2 Düzlemsel çift kutuplu yapı

Birçok düzlemsel-çift kutuplu yapı tasarımında ara bağlantı, hücre üzerinde gaz akışı dağıtımını yapan kanallar içerir. Düzlemsel – çift kutuplu hücre tasarımı, elektriksel olarak basit yapıdadır ve çok kısa elektrik akımı yollarına sahip olduğundan direncin minimize edilmesine yardımcı olur.

Düzlemsel – çift kutuplu hücre yapısı gaz akış türüne bağlı olarak karakterize edilebilir.

- Kesişen Akışlı: Hava ve yakıt birbirine dik olarak akışını sürdürür.
- Birlikte akışlı: Hava ve yakıt birbirine paralel ve aynı yönlü olarak akışını sürdürür. Dairesel hücrelerde gazlar radyal olarak dışa doğru akışını sürdürür.
- Ters Akışlı: Hava ve yakıt birbirine paralel ancak ters yönlü olarak akışını sürdürür.
- Serpantin Akışlı: Hava ve yakıt zig-zag'lar çizerek akışını sürdürür.
- Spiral Akışlı: Dairesel hücrelere uygulanır.

Gaz akış yapısı yakıt pilinin tipine, uygulamaya ve diğer göz önünde bulundurulacak etkenlere bağlıdır. En son olarak hücreye gaz dağıtımı çift kutuplu demetlerde değişik yollarla gerçekleştirilebilir:

- İçten: Dağıtım hattı tamamı ile hücre içerisinden geçer.
- Tümleşik: Dağıtım hattı hücre içerinden geçmez ancak ara bağlantılarda hücreye birleştirilmiştir.
- Dıştan: Dağıtım hattı tamamı ile hücre dışındadır.

2.3.2 Tüp Demetler

Özellikle yüksek sıcaklık yakıt pilleri için geliştirilmişlerdir. Tüp şeklindeki hücrelerin sızdırmazlık ve yapısal bütünlük açısından önemli avantajları bulunmaktadır. Bununla birlikte kısa akım yolu ve yüksek güç yoğunluğu elde edilmek istendiğinde geometrik olarak üstesinden gelinmesi gereken problemler ortaya koyarlar. İlk gerçekleştirilen tüp şeklindeki dizaynda, akım tübün çevresine teğet olarak iletilmekte idi. Hücreler arası ara bağlantılar tüplerin dikdörtgen biçiminde sıralandığı form ile yerine getirildi. Alternatif olarak, akımın tüp eksenini boyunca iletildiği ve bağlantının tüpün en sonunda gerçekleştiği biçim de kullanılabilir. Birbirinden farklı hücrelerin elektriksel iletim yolu boyunun kısaltılması için ard arda gelen sıralı hücreler geliştirilmektedir. Bu hücre dizilimi seri ya da paralel olarak bağlanabilir. Silindirik hücre demetlerinin yoğunluk limitlerinden kaçınmak için bazı tüp şeklindeki yığınların dizaynında düzleştirilmiş tüpler kullanılır.

2.3.3 Yakıt Pili Sistemleri

Pratik yakıt pilleri, hücre demetlerine ek olarak tesisin dengelenmesi (BoP–Balance of Plant) adı verilen çeşitli alt sistemlere ve elemanlara ihtiyaç duyarlar. Demetle birlikte BoP bir yakıt

pili sistemini şekillendirir. Titizlikle gerçekleşecek bir BoP düzenlemesi ağırlıklı olarak yakıt pili tipine, yakıt seçimine ve uygulamaya bağlıdır. Ek olarak yakıt pili hücrelerinin ve hücrelerden oluşan demet dizaynlarının spesifik çalışma koşulları ve gereksinimleri BoP'un özelliklerinin tespit edilmesini sağlar. Birçok yakıt pili sistemi aşağıdaki maddelerde açıklananları içerir:

- Yakıt Hazırlanması: Saf yakıtlar (saf hidrojen gibi) dışındaki yakıtların kullanımında, yakıtın ön hazırlık safhasından geçmesi gerekmektedir. Bu safhada yakıt içerisinde saflığı bozan partiküllerin ayrıştırılması ve ısı işlemler gerçekleştirilir.
- Hava İkmal Donanımı: Yakıt pili sisteminde bu donanım, hava filtreleriyle birlikte kullanılan kompresörleri ya da vantilatörleri içerir.
- Sıcaklık Kontrolü: Tüm yakıt pili sistemleri hassas yakıt hücresi sıcaklık kontrol sistemine ihtiyaç duyarlar.
- Su Kontrolü: Su reaksiyon sonu açığa çıkan bir üründür ve yakıt pilinin bazı kısımları suya ihtiyaç duymaktadır. Yakıt beslemesine ek olarak bir su beslemesinden kaçınmak ve kolay bir çalışma sağlayabilmek için yakıt pili sistemlerinin birçoğu su kontrol sistemlerine ihtiyaç duyarlar.
- Elektriksel Güç Dönüşüm Ekipmanları: Yakıt pili demetlerinin sağladığı DC akım çıkışı direkt olarak kullanılabilir değildir. Bu sebeple elektriksel güç dönüşüm ekipmanlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

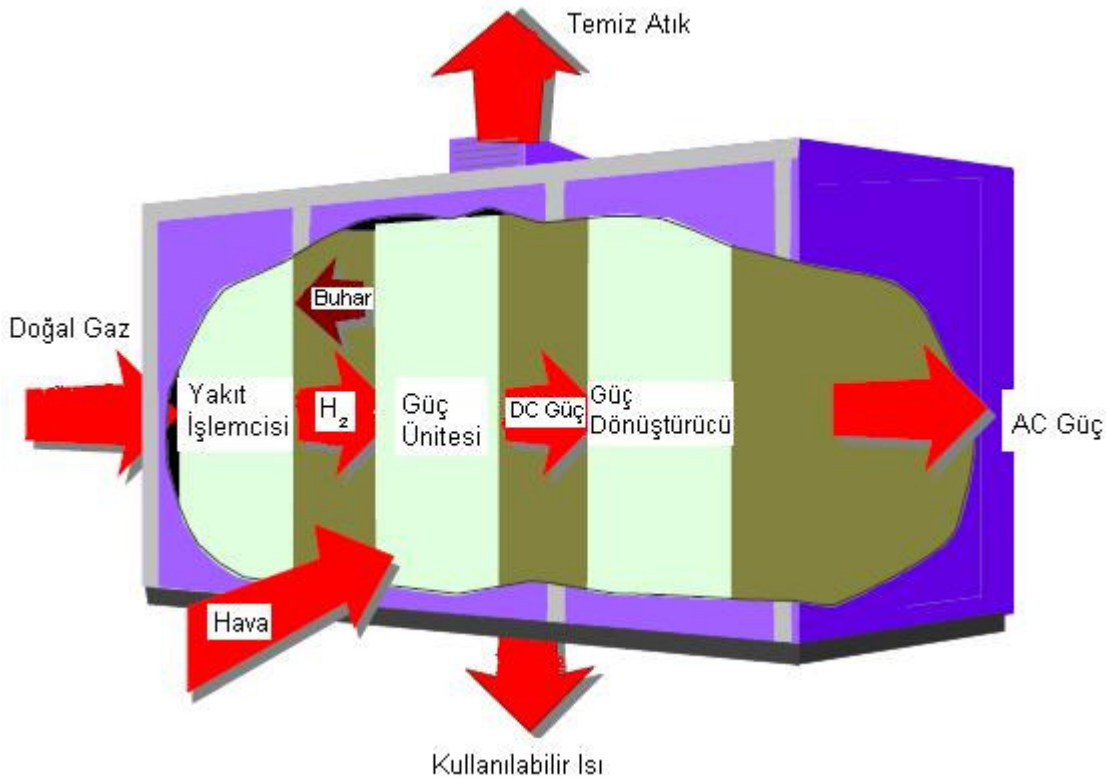
Gelişim çabalarının önemli bir kısmının odak noktası olmamakla birlikte, birçok yakıt pili sisteminin maliyet, hacim ve ağırlık değerlerinde BoP'un dikkate değer bir payı vardır.

2.4 Yakıt Pili Sistemlerine Genel Bir Bakış

Birçok değişik tipte yakıt pili gelişimlerinin değişik safhalarında bulunmaktadır. En çok kullanılan sınıflandırma metodu yakıt pillerinin elektrolit tipine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmanın içerdiği yakıt pilleri:

- 1) Polimer Elektrolit Yakıt Pilleri ya da Polimer Membran Yakıt Pilleri (PEFC)
- 2) Alkali Yakıt Pilleri (AFC)
- 3) Fosforik Asit Yakıt Pilleri (PAFC)
- 4) Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (MCFC)
- 5) Katı Oksit Yakıt Pilleri (SOFC)

Daha geniş bir tanımlama ile yakıt pilinin kullandığı elektrolitin seçimi yakıt pilinin çalışma sıcaklık aralığını belirler. Çalışma sıcaklığı ve kullanılabilir ömür ise yakıt pili elemanlarında kullanılan malzemelerin (elektrotlar, elektrolit, ara bağlantılar, akım toplayıcı vs.) fizikokimyasal ve termomekanik özelliklerini belirler. Sıvı elektrolitler 200°C ve altındaki değerlerde çalışabilecek limitlere sahiptirler. Bunun sebebi daha yüksek sıcaklıklardaki yüksek buhar basınçları ve hızlı ayrışmalarıdır. Çalışma sıcaklığı ayrıca yakıt işleme derecesinin belirlenmesinde önemli bir faktördür. Düşük sıcaklıklı yakıt pillerinde yakıt piline girmeden önce tüm yakıtın tamamen hidrojene dönüştürülmüş olması zorunludur. Ek olarak düşük sıcaklık yakıt pillerinin anot katalizörü (çoğunlukla platin) CO'den kuvvetlice etkilenmektedir. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde ise CO ve hatta CH₄ hidrojene dönüştürülmekte ya da birlikte elektrokimyasal olarak direkt oksitlenmektedir.



Şekil 2.3 Yakıt pili tesisi ana işlemleri

Çizelge 2.1 Yakıt pilleri arasındaki başlıca farklar

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit	Polimer İyon Değişim Membranı	Sabit ya da hareketli potasyum hidroksit	SiC içerisinde Fosforik Asit	LiAlO ₂ içerisinde erimiş karbonat	Perovskit (seramik)
Elektrotlar	Karbon	Geçiş Metalleri	Karbon	Nikel ve Nikel oksit	Perovskit ve perovskit / metal sermet
Katalizör	Platin	Platin	Platin	Elektrot malzemesi	Elektrot malzemesi
Bağlantılar	Karbon ya da metal	Metal	Grafit	Paslanmaz Çelik ya da Nikel	Nikel, Seramik ya da çelik
Çalışma Sıcaklığı	40-80°C	65-220°C	205°C	650°C	600-1000°C
Yük Taşıyıcı	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Hidrokarbon Yakıt için Harici Dönüştürücü	Var	Var	Var	Bazı yakıtlar için	Bazı yakıtlar ve hücre dizaynı için
Harici CO – H dönüştürücüsü	Var, ek olarak saflaştırıcı (CO)	Var, ek olarak saflaştırıcı (CO+CO ₂)	Var	Yok	Yok
Ana Hücre Elemanları	Karbon yapıda	Karbon yapıda	Grafit yapıda	Çelik yapıda	Seramik
Isı Kontrolü	Reaksiyon gazları ve soğutucu sıvı	Reaksiyon gazları ve elektrolit çevrimi	Reaksiyon gazları ve soğutucu sıvı	Dahili dönüşüm ve reaksiyon gazları	Dahili dönüşüm ve reaksiyon gazları

- Direkt Metil Alkol Yakıt Pili (DMFC)

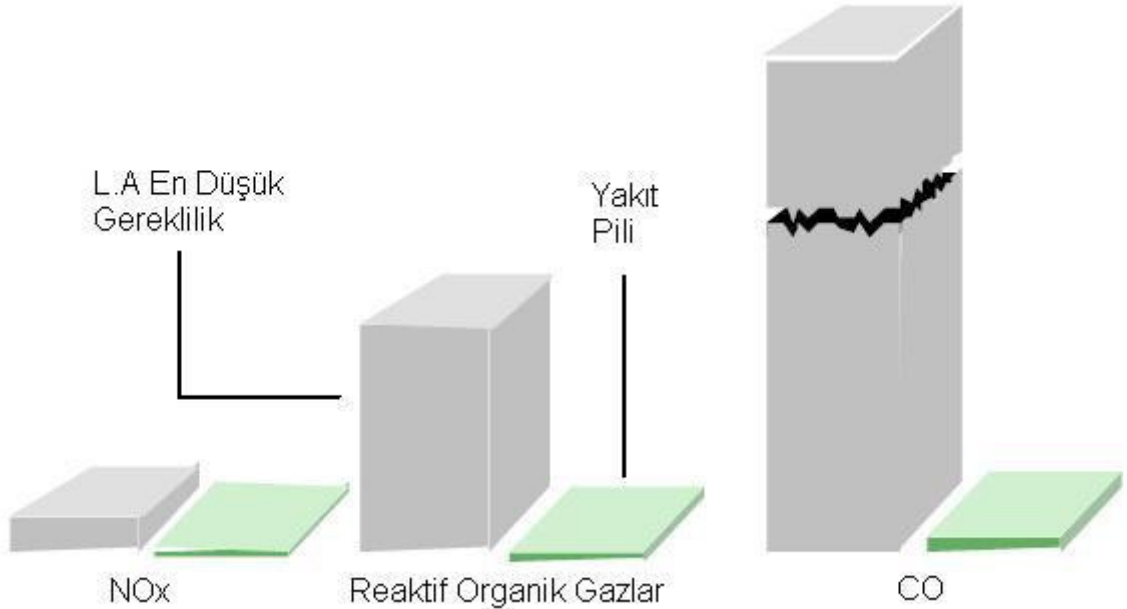
Direkt metil alkol yakıt pilleri alkolü işlem gerekmeksizin kullanırlar. Çoğunlukla PEFC tipi yakıt pillerinde direkt olarak metil alkol ya da farklı bir alkolün kullanımı ile başlıca taşınabilir uygulamalarda tercih edilir.

- Direkt Karbon Yakıt Pilleri (DCFC)

Direkt karbon yakıt pillerinde katı karbon (kömürden, kok kömüründen ya da biyo kütleden elde edilen yakıt) herhangi bir ara gazlaştırma aşamasına tabi tutulmadan yakıt pilinin anodunda direkt olarak kullanılır. Reaksiyonun termodinamiği yüksek verimliliğe sahip bir dönüşüme olanak sağlamaktadır. Eğer DCFC'ye ait teknoloji pratik sistemler için geliştirilebilir ise kömür kaynaklı güç üretimine dikkate değer bir etkisi olması olasıdır.

2.4.1 Yakıt Pilleri Genel Özellikleri

Yakıt pillerinin karasal uygulamalarındaki ilginin birincil nedeni düşük çevresel etkileri (katı ve asidik gaz emisyonu yok) ve yüksek verimlilikleridir. Günümüzdeki yakıt pili tesislerinin, yakıtın alt ısı değeri baz alınarak hesaplanan verimlilikleri %35 ile %55 değerleri arasındadır. Verimlilik değerinin %70'in üzerine çıkabileceği Hibrid çevrimlerin (yakıt pili – gaz türbini) kullanımı düşünülmektedir. Aşağıda yer alan (Şekil 2.4) bir PAFC'den elde edilen düşük emisyon değerleri ile ABD içerisindeki en katı kurallara sahip Los Angeles Havzası (Güney Kıyısı Hava Kalite Yönetim Merkezi) gereksinimlerinin karşılaştırılmasını göstermektedir. Görüldüğü gibi ölçülen NO_x emisyonu <1 ppm, CO emisyonu 4 ppm ve reaktif organik gaz emisyonu <1 ppm'dir. Bunlara ek olarak yakıt pili sabit bir sıcaklıkta çalışmakta ve elektro kimyasal tepkimeden elde edilen ısı kojenerasyon uygulamalarında kullanıma hazırdır.



Şekil 2.4 PAFC yakıt pili emisyonlarının Los Angeles gereksinimleri ile karşılaştırılması

Yakıt pillerindeki bir önemli anahtar özellikte; performans ve maliyetlerinin yakıt pili boyutlarından diğer teknolojilere göre daha az oranda etkilenmesidir. Küçük yakıt pilleri boyutça daha büyük yakıt pillerinin verimine, karşılaştırılabilir maliyet ve büyük yakıt pillerine eşit düşük emisyon değerleriyle çok yaklaşırlar. (Yakıt işlemcisi verimi boyuta bağlıdır. Bu sebeple küçük yakıt pilleri bir dış ünite de hidrokarbon yakıtı işlerler ve bu tüm sistem verimini düşürücü etki yapar). Ayrıca yakıt pili sistemleri oldukça sessiz çalışırlar.

Günümüze kadar gelişen süreçte yakıt pillerinin ticarileşmesinin önündeki en büyük engeller; yetersiz ömür ve güvenilirlik, yüksek maliyet, piyasanın yakıt pillerine aşına olmaması olarak verilebilir. Ayrıca özel yakıt (saf hidrojen) gerektiren yakıt pilleri için yeterli altyapının oluşmamış olması da ticarileşmeyi sınırlandırmaktadır.

Yakıt pillerine ait karakteristikleri sıralarsak;

- Direkt enerji dönüşümü (yanma olmadan)
- Enerji dönüştürücüde hareketli parça bulunmaması
- Sessiz çalışma
- Düşük sıcaklıkta kullanılabilirlik
- Yakıt seçim esnekliği
- Yerleşim kabiliyeti
- Düşük sıcaklıkta dayanıklılık ve güvenilirliği
- Dizaynda öngörülmeleyen yüklerde iyi performans
- Modüler kurulum
- Uzak / gözetimsiz çalışma
- Boyut esnekliği
- Hızlı yük takip kapasitesi

Yakıt pillerine ait genel olumsuzluklar ise;

- Piyasaya giriş maliyetlerinin çok yüksek oluşu
- Yüksek sıcaklıklardaki dayanıklılık ve güvenilirlik ortaya konmaması
- Enerji sektörünün bu teknolojiye aşına olmaması
- Altyapı bulunmayışı

Çizelge 2.2 Ana yakıt bileşenlerinin yakıt pilleri üzerindeki etkileri

Gazlar	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
H ₂	Yakıt	Yakıt	Yakıt	Yakıt	Yakıt
CO	Zehirleyici	Zehirleyici	Zehirleyici	Yakıt	Yakıt
CH ₄	Seyreletici	Zehirleyici	Seyreletici	Seyreletici	Yakıt
CO ₂ ve H ₂ O	Seyreletici	Zehirleyici	Seyreletici	Seyreletici	Seyreletici
S (H ₂ S ve COS kaynaklı)	Bugüne kadar yapılan çalışma yok	Zehirleyici	Zehirleyici	Zehirleyici	Zehirleyici

3. YAKIT PİLİ PERFORMANSI

Yakıt pili performansı üzerinde sıcaklık, basınç ve gaz bileşenlerinin etkilerini anlayabilmek için yakıt pilleri ile ilgili kimyasal ve termodinamik bağıntıların açıklanması gerekmektedir. Bir yakıt pilinin çalışmasını kavrayabilmek için mantıksal ilk adım, yakıt pilinin ideal performansının tanımlanmasıdır. İdeal performans tanımlandığı anda ideal olmayan davranışa yol açan kayıplar hesaplanabilir ve ideal performanstan çıkarılarak asıl işlem açıklanır.

3.1 Gibbs Serbest Enerji Değişimi ve Nernst Geriliminin Rolü

Sabit bir sıcaklık ve basınçta çalışan yakıt piline ait elde edilebilecek maksimum elektriksel iş W_{el} elektrokimyasal reaksiyonun Nernst Serbest Enerji Değişimi ile gösterilir:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (3.1)$$

Denklemden n reaksiyona katılan elektron sayısını, E yakıt hücresinin ideal potansiyelini ve F' de faraday sabitini (96,487 coulomb / g-mole elektron) göstermektedir.

Gibbs serbest enerji değişimi ayrıca aşağıdaki fonksiyon ile de gösterilir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.2)$$

Denklemden ΔH entalpi değişimini, ΔS entropi değişimini göstermektedir. Kullanılabilir toplam ısı enerjisi ΔH 'dır. Kullanılabilir serbest enerji; entalpi değişiminden, sistem içerisindeki entropi değişiminin sonucu olan kullanılamayan enerji $T\Delta S$ 'in çıkarılmasıyla elde edilen farka eşittir.

Genel hücre reaksiyonu için:



Reaksiyonun standart şartlardaki (1 atm ve 25°C) Gibbs Serbest Enerji Değişimi:

$$\Delta G^o = \gamma \underline{G}_C^o + \delta \underline{G}_D^o - \alpha \underline{G}_A^o - \beta \underline{G}_B^o \quad \text{olur.} \quad (3.4)$$

Denklemden $\underline{G}_i^o$ T sıcaklıktaki i maddesinin (A, B, C, D maddelerinden biri) kısmi molar Gibbs serbest enerjisini göstermektedir. Bu potansiyel, referans sıcaklıkta (genellikle 298 K) ΔH^o ve ΔS^o değerlerinden ve T'nin bir fonksiyonunu içererek maddenin ısı kapasitesinden hesaplanabilir. Ampirik olarak, bir maddenin ısı kapasitesi T'nin fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (3.5)$$

a, b ve c ampirik sabitlerdir. Reaksiyon süresince herhangi bir madde için spesifik entalpi :

$$\underline{H}_i = \underline{H}_i^o + \int_{298}^T C_{pi} dT \quad (3.6)$$

ve sabit basınçta , T sıcaklıkta spesifik entropi :

$$\underline{S}_i = \underline{S}_i^o + \int_{298}^T \frac{C_{pi}}{T} dT \text{ olur.} \quad (3.7)$$

Bu formüller ile ΔS ve ΔH hesaplanır:

$$\Delta H = \sum n_i \underline{H}_i \quad (3.8)$$

$$\Delta S = \sum n_i \underline{S}_i \quad (3.9)$$

H^o ve S^o değerleri ile a, b, c katsayıları standart referans tablolarında bulunur ve ΔH ile ΔS 'in hesaplanmasında kullanılabilir. Bu değerlerin bulunmasıyla ΔG ve T sıcaklıkta E değerlerinin bulunması olanaklı olur.

Ancak modern pratikte; a, b, c katsayılarını kullanmak yerine reaksiyonda bulunan tüm maddeler için çok geniş bir sıcaklık aralığındaki C_p , ΔH , ΔS ve ΔG değerlerini veren tablolar kullanılır.

Reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişimi aşağıdaki denklemle de açıklanabilir:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \quad (3.10)$$

Denklemde ΔG^o standart basınçtaki (1 atm) ve T sıcaklıktaki reaksiyona ait Gibbs serbest enerji değişimini , f_i ise i maddesine ait fugasiteyi göstermektedir.

Denklem (3.10)'dan denklem (3.1) çıkarılırsa

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \quad (3.11)$$

ya da çoğunlukla kullanılan şekliyle

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Pi(\text{reaksiyona giren fugasitesi})}{\Pi(\text{ürün fugasitesi})} \quad (3.12)$$

Bu Nernst denkleminin genel bir halidir. T sıcaklıkta bir yakıt pilinin tersinir potansiyelini göstermektedir. E^o değeri, ΔG^o 'den hücre reaksiyonu için aynı sıcaklıkta hesaplanır.

Yakıt pilleri genellikle fugasitelerinin kısmi basınçlarına yakınlamış olacağı düşük basınç değerlerinde çalışırlar.

3.2 İdeal Performans

Nernst potansiyeli E, ideal açık devre hücre potansiyelini vermektedir. Bu potansiyel bir hücrenin ulaşabileceği üst limitini ya da maksimum performansını ayarlamaktadır.

(Çizelge 3.1) farklı tipteki yakıt pillerinin reaksiyonlarını göstermektedir. Bu reaksiyonlara uygun Nernst denklemleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Yakıt pillerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar

Yakıt Pili	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu
Polimer Elektrolit ve Fosforik Asit	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Alkali	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
Ergimiş Karbonatlı	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO^{2-}$
Katı Oksit	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

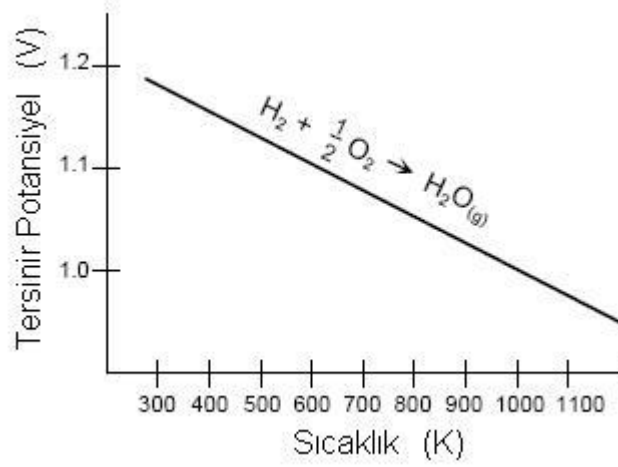
Nernst denklemi, reaktan ve ürünlerin kısmi basınçlarındaki ideal denge potansiyeli (E) ile hücre reaksiyonu için ideal standart potansiyelleri arasında bir ilişki sağlar. Tüm hücre reaksiyonu için, reaktantların kısmi basınçlarındaki artış ve ürünlerin kısmi basıncındaki düşme ile hücre potansiyeli artar.

Çizelge 3.2 Yakıt pili reaksiyonları ve ilgili Nernst denklemleri

Hücre Denklemleri	Nernst Denklemi
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^o + (RT/2F) \ln[P_{H_2} / P_{H_2O}] + (RT/2F) \ln[P_{O_2}^{1/2}]$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 + CO_{2(c)} \rightarrow H_2O + CO_{2(a)}$	$E = E^o + (RT/2F) \ln[P_{H_2} / P_{H_2O} (P_{CO_2})_{(a)}] + (RT/2F) \ln[P_{O_2}^{1/2} (P_{CO_2})_{(c)}]$
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E^o + (RT/2F) \ln[P_{CO} / P_{CO_2}] + (RT/2F) \ln[P_{O_2}^{1/2}]$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^o + (RT/8F) \ln[P_{CH_4} / P_{H_2O}^2 P_{CO_2}] + (RT/8F) \ln[P_{O_2}^{1/2}]$

298K’de H_2 ve O_2 ’nin reaksiyona girdiği bir yakıt pili için ideal standart potansiyel, reaksiyon ürünü sıvı halde su ise 1,229 volt, reaksiyon ürünü buhar halde su ise 1,18 volttur. Bu değer birçok bilimsel yazıda H_2 ’nin oksidasyon potansiyeli olarak gösterilmektedir. Bu potansiyel, hidrojen ile oksijen arasında gerçekleşen reaksiyondan kaynaklanan Gibbs serbest enerjisinde yaşanan değişimdir.

Şekil 3.1’de hücre sıcaklığı ile E arasındaki ilişki gösterilmektedir



Şekil 3.1 H₂/O₂ yakıt pili ideal potansiyeli

Değişik tipteki yakıt pillerinin ideal voltajlarını, hücre sıcaklığına bağlı olarak gösteren şekil aşağıda yer almaktadır. Tüm yakıt pilleri için buhar haldeki reaksiyon ürünleri temel alınmıştır.

Çizelge 3.3 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ideal voltaj

Sıcaklık	25°C (298K)	80°C (353K)	100°C (373K)	205°C (478K)	650°C (923K)	800°C (1073K)	1100°C (1373K)
Hücre Tipi		PEFC	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	TSOFC
İdeal Voltaj	1.18	1.17	1.16	1.14	1.03	0.99	0.91

Ayrıca bir yakıt pilinin açık devre voltajı çok güçlü bir şekilde reaktantların konsantrasyonundan etkilenir. Maksimum ideal potansiyel anot ve katottaki reaktantlar saf olduğu zaman gerçekleşir. Bir hava beslemeli sistemin ya da anot beslemesi saf hidrojenden farklı bir sistemin, hücre potansiyeli düşecektir. Benzer olarak, reaktantların hücre çıkışında ki konsantrasyonları da girişe göre düşük olacaktır. Bu kısmi basınçtaki düşüş , lokal olarak açık devre voltajını düşüren (yüksek sıcaklık yakıt pillerinde genellikle 250 mV kadar) bir Nernst düzeltmesine öncülük edecektir. Bu çok önemli derecede, ulaşılabilir hücre çalışma voltajına ve bunun sonucunda da özellikle yüksek sıcaklık yakıt pillerinin verimine etki edecektir.

Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de farklı yakıtlar ve oksijen arasındaki elektro kimyasal reaksiyona bağlı olarak bir yakıt pilinin ideal performansı özetlenmiştir. Düşük sıcaklık yakıt pilleri (PEFC, AFC ve PAFC) uygulanabilir reaksiyon oranlarına erişebilmek için katot ve anotta soy metal katalizörlere ihtiyaç duymakta ve sadece H_2 ’yi yakıt olarak kullanabilmektedirler. Yüksek sıcaklık yakıt pilleri ile (MCFC, ITSOFC, TSOFC) katalizör gereksinimi hafiflemiş ve potansiyel yakıtların sayısı artmıştır. Karbonmonoksit, düşük sıcaklık yakıt pillerinde, platin gibi soy metal anot katalizörüne çok ağır biçimde zarar verirken, Ni gibi katalizörlerin kullanıldığı yüksek sıcaklık yakıt pillerinde ($> 300^\circ C$) tepkimeye giren bir reaktanttır.

3.3 Hücre Enerji Dengesi

Yakıt pili etrafındaki enerji dengesi, yakıt pilinde oluşan enerji soğurma/yayma prosesini (üretilen güç, reaksiyonlar, ısı kaybı) temel alır. Sonuç olarak enerji dengesi, yakıt pili tipine uygun olarak oluşan reaksiyonlardaki farklılıklar sebebiyle farklı yakıt pili tipleri için değişkenlik gösterir.

Genel olarak hücre enerji dengesi, hücre içerisine giren reaktantların entalpi akışlarının, hücreyi terk eden ürünlerin entalpi akışına ve aşağıdaki üç terimin toplamına eşit olması demektir.

- 1) Hücre içerisinde fiziksel ve kimyasal işlemler sonucu açığa çıkan net ısı
- 2) Hücreden DC güç çıkışı
- 3) Hücreden çevresine doğru oluşan ısı kayıpları

Bileşenlerin entalpileri hazır olarak veri tablolarında bulunmaktadır. Tablolarda yayınlanan ürün entalpileri genellikle oluşum ısılarını içermektedir.

3.4 Hücre Verimi

Bir enerji dönüştürme aracının ısı verimi, ürün ve besleme akımları arasındaki ΔH entalpi değişimine bağlı olarak üretilen kullanılabilir enerji miktarı ile tanımlanır.

$$\eta = \frac{\text{Kullan. Enerji}}{\Delta H} \quad (3.13)$$

Bir ısı makinesi, öncelikle kimyasal (yakıt) enerjiyi ısı enerjisine çevirir. Bu enerji daha sonra mekanik enerjiye ve de daha sonra elektrik enerjisine çevrilebilir. Carnot böyle bir ısı makinesi için maksimum verimin mutlak sıcaklıkların oranı ile sınırlı olduğunu ortaya koymuştur.

Yakıt pilleri ise kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine çevirirler. Yakıt pili gibi elektrokimyasal bir dönüştürücünün ideal halinde, reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişimi ΔG , çevrimin gerçekleştiği sıcaklıkta kullanılabilir elektrik enerjisi olarak bulunur. Tersinir olarak çalışan ideal bir yakıt pilinin verimi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (3.14)$$

Bir yakıt pilinin en geniş ölçüde kullanılan verimi, hücre reaksiyonu için standart serbest enerji değişimini temel almaktadır.



$$\Delta G_r = \underline{G}_{H_2O}^o - \underline{G}_{H_2}^o - \frac{1}{2} \underline{G}_{O_2}^o \quad (3.16)$$

Burada reaksiyon ürünü sıvı haldedir. 25°C ve 1 atm'lik standart şartlarda, hidrojen/oksijen reaksiyonu ısı enerjisi (ΔH) 285.8 kJ/mol ve kullanılabilir serbest enerji ise 237.1 kJ/mol'dür. Böylece standart şartlarda saf hidrojen ve oksijenle tersinir olarak çalışabilen ideal bir yakıt pilinin ısı verimi:

$$\eta_{ideal} = \frac{237.1}{285.8} = 0.83 \quad (3.17)$$

Diğer elektrokimyasal reaksiyonlar için farklı ideal verimler uygulanabilir. İlginç bir şekilde karbonun direkt elektro kimyasal oksidasyonu için ΔG değeri, ΔH 'dan büyük olmakta ve sonuç olarak bu ideal verim tanımlaması kullanıldığında, ideal verim %100'den büyük çıkmaktadır.

Uygunluğu sağlamak için, fiili bir yakıt pilinin verimi genellikle ideal hücre voltajının, çalışma voltajına oranı ile açıklanır. Bu bölüm içerisinde açıklanacağı gibi; hücre kutuplaşmasına bağlı kayıplar ve ohmik kayıplar sebebi ile fiili yakıt pili voltajı, ideal hücre voltajından düşük kalmaktadır. Böylece bir hidrojen/oksijen yakıt pilinin ısı verimi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\eta = \frac{Kullan.Enerji}{\Delta H} = \frac{Kullan.Enerji}{\Delta G / 0,83} = \frac{Volt_{gerçek} \times AKIM}{Volt_{ideal} \times AKIM / 0,83} = \frac{(0,83)(Volt_{gerçek})}{E_{ideal}} \quad (3.18)$$

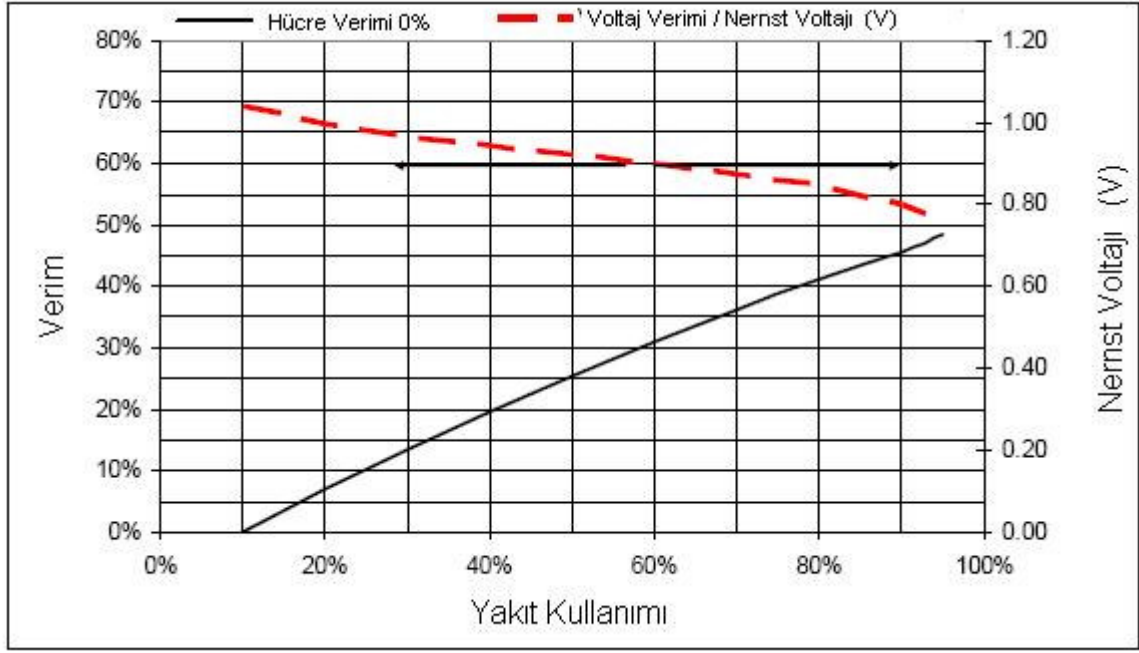
Daha önce açıklandığı gibi, 1 atm basınçta 25°C’de saf hidrojen ve oksijenle tersinir olarak çalışan yakıt pilinin ideal voltajı 1,229 V’tur. Bu nedenle , $V_{hücre}$ voltajında çalışan bir yakıt pilinin ısı verimi, hidrojenin üst ısı değerini temel alarak

$$\eta = 0.83 \times \frac{V_{hücre}}{E_{ideal}} = 0.83 \times \frac{V_{hücre}}{1.229} \Rightarrow \eta = 0.675 \times V_{hücre} \quad (3.19)$$

Yukarıda açıklanan verim ifadesi hesaplanırken, yakıtın tamamının yakıt pili içerisinde dönüştürüldüğü kabulü yapılmıştır. Bu verim aynı zamanda voltaj verimi olarak adlandırılır. Ancak yakıt pilleri içerisinde yakıt tamamen dönüştürülmez. Net hücre verimini elde edebilmek için voltaj verimi yakıt kullanımı ile çarpılmalıdır.

Kullanımın artmasıyla gaz-yakıtlı yakıt pillerinde reaktant aktivitesinin düşmesi ve hücre voltajının hücre içerisindeki en düşük lokal potansiyelden daha yüksek olamayacağı için kullanım faktörü ayrıca verimi sınırlandırır. Şekil 3.2’de bir SOFC tipik çalışma koşullarında, maksimum hücre verimi, voltaj verimi ve Nernst verimi üzerindeki yakıt kullanım etkisini göstermektedir. Şekilde %90 yakıt kullanımına erişildiğinde Nernst voltajının 200mV değerinin üzerinde düşüş gösterdiği görülmektedir. Sonuç olarak maksimum hücre veriminin, üst ısı değeri baz alan yöntemle elde edilen %62 değil, tahmin edildiği gibi ideal potansiyel yöntemini temel alan %54 olduğu görülmüştür. Tüm bunlara ek olarak, hücre çalışma etkileri ve hücre ideallikten sapmaları sonucu gerçek hayatta bu verim biraz daha düşer.

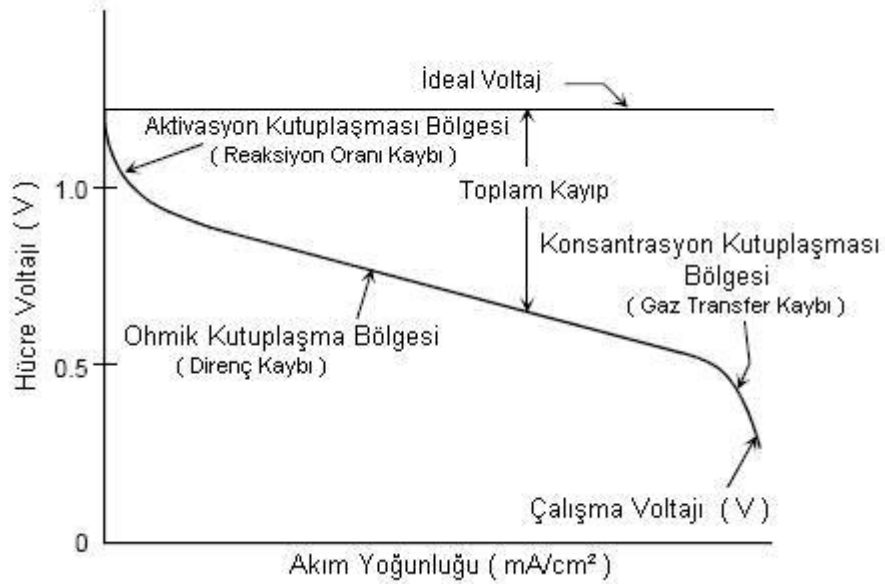
Tüm bu etkilerin şiddeti düşük çalışma sıcaklıklarında biraz daha hafif etkisini gösterir.



Şekil 3.2 SOFC çalışma şartları için yakıt kullanımının voltaj verimi ve tüm hücre verimi üzerindeki etkisi (800°C, %50 hidrojen konsantrasyonu)

3.5 Gerçek Performans

Gerçek hücre potansiyeli, Şekil 3.3'te gösterilen farklı tiplerdeki tersinmez kayıplar sebebi ile ideal potansiyeli altında kalır.



Şekil 3.3 İdeal ve gerçek yakıt pili voltaj/akım karakteristikleri

Bu kayıplar genellikle polarizasyon (kutuplaşma), aşırı gerilim ve ohmik kayıplar (bir direnç gibi davranır) olarak adlandırılır. Birçok olgu, pratikteki bir yakıt pilinde tersinmez kayıplara yol açar:

- Aktivasyon Kayıpları: Bu kayıplar elektrotlardaki elektrokimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisinden kaynaklanır. Bu kayıplar; reaksiyonlara, katalizör malzemesi ve mikro yapısına, reaktant aktivitesine (ve bu sebeple kullanıma) ve zayıf olarak da akım yoğunluğuna bağlıdır.
- Ohmik Kayıplar: Ohmik kayıplar; elektrolit ve elektrotlardaki iyonik direnç, elektrotlara, akım toplayıcılar ve ara bağlantılardaki elektron direncine ve ayrıca temas direncine bağlı olarak ortaya çıkar. Ohmik kayıplar sıcaklık, demet geometrisi ve malzeme seçimine bağlı olarak akım yoğunluğu ile orantılıdır.
- Kütle İletim Kayıpları: Bu kayıplar, akım yoğunluğu, reaktant aktivitesi ve elektrot yapısına çok güçlü bir şekilde bağlı olan reaktantların, sonlu kütle iletim sınırlamaları oranının bir sonucudur.

Özellikle düşük sıcaklık yakıt pilleri için, bu üç kayıp kategorisinin etkileri yukarıdaki şekilde gösterildiği gibi kolaylıkla ayırt edilir. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde ise aktivasyon kayıpları çok daha az öneme sahiptir ve bu sebeple Şekil 3.3'teki eğrinin içbükey bölümünün özelliklerini ayırt etmek zordur. Ayrıca iletim kayıpları çok daha önemli bir role sahip olduğundan eğrinin dışbükey kısmı genelde daha sola doğru genişler.

Yakıt pilindeki tüm kayıpları eşdeğer bir direnç olarak karakterize etme eğilimi olmasına rağmen, sadece ohmik kayıplar bu şekilde davranırlar. Ohmik kayıplar sadece hücre geometrisine, kullanılan malzemeye ve çalışma sıcaklığına bağlıdır. Yaşanan diğer kayıplar ise çok güçlü bir şekilde reaktant konsantrasyonuna (bundan dolayı yakıt kullanımına) ve bu sebeple hücre içersindeki değişimlerine bağlıdır. Bu şekilde polarizasyon kayıplarını da direnç kayıpları olarak kabul etmek bir karışıklığa ya da yanlış yoruma neden olmaz. Bu düşünce tek bir yakıt pili hücresi verilerinin sistem ya da hücre dizaynında kullanılmasını deneyen yakıt pili mühendisleri için birçok sonucu beraberinde getirir:

- Sunulan aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu verileri genellikle sadece özel hücre ve çalışma geometrisi için geçerli olmaktadır.

- Genellikle bir matematiksel model; aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu verilerini yorumlamak ve yorumlanan bu verileri kullanılabilir hale getirebilmek için gerekmektedir.
- Detaylı reaktant konsantrasyonu bilgileri (kullanımı içeren), aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu verilerinin yorumlanması için gerekliliktir.
- Şu ana kadar yayınlanan tek hücre verilerinin birçoğu sınırlı kullanımdan alınmıştır.

3.5.1 Aktivasyon Kayıpları

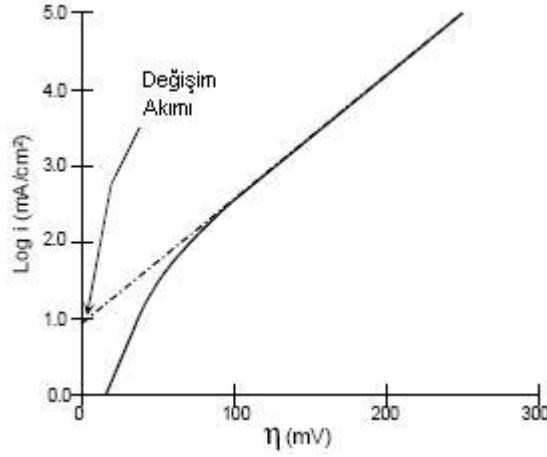
Aktivasyon kayıpları durgun elektrot kinetiği sebebiyle ortaya çıkar. Elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar arasında, reaksiyonun başlayabilmesi için üstesinden gelinmesi gereken bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulması bakımından çok yakın bir benzerlik vardır. Gerçekte aktivasyon kayıpları, her biri kendi reaksiyon oranına ve aktivasyon enerjisine sahip karmaşık yüzey elektrokimyasal reaksiyon aşamalarının sonucudur. Genellikle bir ya da daha fazla reaksiyon aşamasının oran parametreleri ve aktivasyon enerjileri, aktivasyon kayıplarına bağlı voltaj düşmelerini kontrol etmektedir. Bununla birlikte $\eta_{act} \geq 50-100$ mV arasında değer alan bir elektro kimyasal reaksiyon durumunda Tafel denklemi adı verilen yarı ampirik bir denklemle aktivasyon polarizasyonuna (kutuplaşmasına) bağlı yaklaşık voltaj düşüşünü hesaplamak olanaklıdır. Bu denkleme göre:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_o} \quad (3.20)$$

Denklemden α belirtilen elektrottaki reaksiyonun elektron transfer katsayısını, i_o ise akım yoğunluğundaki değişimi göstermektedir. Tafel denklemi, Şekil 3.4'te de olduğu gibi bir yakıt pilinin aktivasyon kutuplaşmasının anlaşılabilirliğini görsel olarak da sağlamaktadır.

Tafel denklemi olağan formunun dışında aşağıdaki biçimde de açıklanabilir

$$\eta_{act} = a + b \ln i \quad (3.21)$$



Şekil 3.4 Örnek bir Tafel denklemi çizimi

Denklemden $a = (-RT/\alpha nF) \ln i_o$ ve $b = RT/\alpha nF$. Denklemden b terimi Tafel eğimi olarak adlandırılmaktadır ve $(\ln i)$ 'nin bir fonksiyonu olarak η_{act} 'in grafiğinin eğiminden elde edilir. Elektro kimyasal reaksiyonlar için düşük Tafel eğimi sağlayan ve böylece akım yoğunluğundaki artış sonucunda aktivasyon kutuplaşmasında yalnızca nominal artışlara yol açacak katalizör gelişiminde çok güçlü bir teşvik bulunmaktadır. Ayrıca reaktantların soğurulması, çift katmanın bir tarafından öbür tarafına elektronların transferi, ürün yayımı ve elektrot yüzeyinin doğası aktivasyon polarizasyonuna neden olur.

3.5.2 Ohmik Kutuplaşma (Polarizasyon)

Ohmik kayıplar elektrolit içerisindeki iyonların akışına karşı dirençten ve elektrodun içerisindeki elektronların akışına karşı dirençten oluşmaktadır. Elektrolit içerisindeki baskın ohmik kayıp, elektrot ayırımının azaltılması ve elektrolitin iyonik iletkenliğinin artırılmasıyla düşürülür. Bunun sebebi elektrot ve elektrolitin her ikisi de Ohm kanununa uymaktadır ve böylece ohmik kayıplar aşağıdaki şekilde ifade edilir

$$\eta_{ohm} = i R \quad (3.22)$$

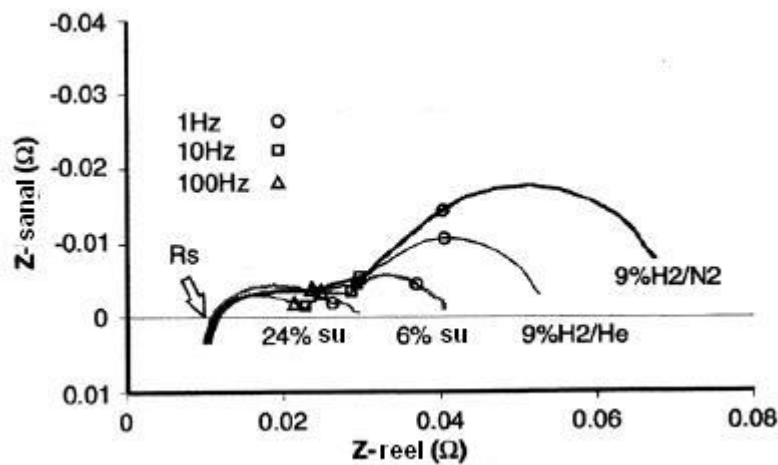
i hücre içerisindeki geçen akımı, R ise elektronik, iyonik ve temas dirençlerini içeren toplam hücre direncini göstermektedir.

$$R = R_{elektronik} + R_{iyonik} + R_{temas}$$

Yakıt pili tipine bağılı olarak bu bileşenlerden herhangi biri ohmik direnç üzerinde etkili olabilir. Örnek olarak düzlemsel elektrolit destekli SOFC’de iyonik direnç etkili iken tüp şeklinde SOFC’de elektronik direnç, düzlemsel ince elektrolit tabakalı SOFC’de ise temas direnci genelde etkindir.

Ohmik direnç aktif hücre alanı ile birleştirilir. Bu birime alan spesifik direnci (ASR) adı verilir. ASR’nin birimi $\Omega \text{ cm}^2$ ’dir. ASR hücre dizaynının, malzeme seçiminin, imalat yönteminin ve malzeme özellikleri sıcaklıkla değiştiği için çalışma koşullarının bir fonksiyonudur. ASR anahtar bir performans parametresidir. Özellikle de ohmik kayıpların tüm hücrenin kutuplaşması üzerinde etkin olduğu yüksek sıcaklık yakıt pilleri için kritik bir öneme sahiptir.

Deneyssel olarak, ohmik direnci belirlemek için çok farklı yollar bulunmaktadır. Eğer voltaj – akım yoğunluğu eğrisi, merkezinde önemli bir doğrusal parçaya sahipse bu eğrinin eğimi çok büyük oranda hücrenin ASR değerine yakınsar. Yalnızca voltaj – akım yoğunluğu eğrisinin böyle bir doğrusal parçasında ohmik direnç baskındır ve bu nedenle ASR’nin elde edilmesi geçerlidir. Ohmik direncin belirlenmesi için daha doğru bir yol ise empedans spektroskopisidir. Bir yakıt pilinin empedans spektrumunda, ohmik direnç sanal empedansın sıfır olduğu noktadaki reel empedans değerine eşittir. Şekilde de görüleceği üzere ohmik direnç gaz konsantrasyonu ile değişmemektedir. Bununla birlikte empedansın, kütle iletimi ve kinetikleri ile ilişkili kısmı anot beslemesinin bileşiminden önemli derecede etkilenmektedir.



Şekil 3-5 850°C’de çalışan örnek bir SOFC için empedans spektrumu

Verilen belirli bir hücre dizaynı ve çalışma sıcaklığında, hücre malzemelerinin toplam hücre direncine katkıları ayrıca hesaplanabilir. Hücre geometrisini temel alarak, iyonik ve elektronik

akım yollarının uzunluğu ve akımın iletiildiği kesit alan ölçülebilir. Kullanılan malzemelerin özgül dirençleri ile birlikte hücre ASR değerini verirler. Temas direnci temel veriler ile ölçülememesi sebebi ile hesaplanan hücre direnci ile ölçülen toplam direnç arasındaki fark ile elde edilir.

3.5.3 Kütle Transfer Kayıpları

Elektrokimyasal reaksiyonla elektrotta tüketilen bir reaktant, çoğu kez sonlu kütle transfer oranının, taze reaktant takviyesini ve ürünlerin tahliyesini sınırlandırması sebebi ile ürünler tarafından seyreltilir. Sonuç olarak kütle transfer işlemini yönlendiren bir konsantrasyon gradyanı oluşur. Gaz fazındaki saf reaktantlar ve ürünler ile çalışan bir yakıt pilinde (SOFC gibi) gaz difüzyon prosesi kütle transferini kontrol etmektedir. Diğer hücrelerde, gözenekli elektrotlardaki çok fazlı akımın önemli derecede etkisi bulunabilir (örnek PEFC). Hidrojen yakıt pillerinde ürünlerin ortamdan uzaklaştırılması, yakıtın takviyesine göre daha sınırlayıcı olmaktadır.

Düşük akım yoğunlukları ve yüksek hacimsel reaktant konsantrasyonunda kütle transfer kayıpları önemsizmeyecek kadar düşüktür. Ancak pratik çalışma şartlarında (yüksek akım yoğunluğu, düşük hava ve yakıt konsantrasyonu) önemli derecede hücre potansiyel kaybına yol açmaktadırlar.

Gaz fazı yakıt hücreleri için birçok durumda elektrot yüzeyine doğru kütle transfer oranı, Fick'in difüzyona ait birinci kanunu ile açıklanır.

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \quad (3.23)$$

D reaksiyona giren reaktantların difüzyon katsayısı, C_B bu reaktantların hacimsel konsantrasyonları, C_S yüzey konsantrasyonları ve δ difüzyon tabakasının kalınlığıdır. Sınır akım, bir elektroda bir reaktantın sağlandığı maksimum oranın ölçüsüdür ve $C_S = 0$ durumunda ortaya çıkar.

$$i = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (3.24)$$

İki denklem ile gerekli işlemler yapıldığında

$$\frac{C_S}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (3.25)$$

Hiç akım oluşmadığında ya da denge şartlarındaki reaktantlar için Nernst denklemi

$$E_{i=0} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad (3.26)$$

Akım oluştuğunda ise yüzey konsantrasyonu, hacimsel konsantrasyondan daha düşük değerde olacağından Nernst Denklemi

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln C_S \quad (3.27)$$

Elektrottaki bir konsantrasyon değişikliği sebebi ile oluşan potansiyel farka ΔE konsantrasyon kutuplaşması adı verilir.

$$\Delta E = \eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_B} \quad (3.28)$$

Denklem (3.25), denklem (3.28)'de yerine yazılırsa

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (3.29)$$

Bu konsantrasyon kutuplaşması analizinde, aktivasyon kutuplaşması ihmal edilebilir olarak kabul edilmiştir. Yüksek değişimli bir akım yoğunluğuna sahip bir yük transfer reaksiyonunda aktivasyon kutuplaşması, konsantrasyon kutuplaşması ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir. (en çok yüksek sıcaklık pillerinde görülür)

3.5.4 Kayıpların Toplam etkisi

Verilen bir hücre ve çalışma şartları için kayıpların birleştirilmiş toplam etkisi kutuplaşmalar ile açıklanabilir. Elektrotlardaki toplam kutuplaşma η_{act} ve η_{conc} 'un toplamı ya da

$$\eta_{anot} = \eta_{act,a} + \eta_{conc,a} \quad (3.30)$$

$$\eta_{katot} = \eta_{act,c} + \eta_{conc,c} \quad (3.31)$$

Yukarıda elde edilen η_{anot} ve η_{katot} 'un toplamıdır.

Kutuplaşmanın etkisi, tersinir elektrot potansiyeli ($E_{elektrot}$)'u yeni bir değer olan elektrot potansiyeli ($V_{elektrot}$) ile değiştirir.

$$V_{elektrot} = E_{elektrot} \pm |\eta_{elektrot}| \quad (3.32)$$

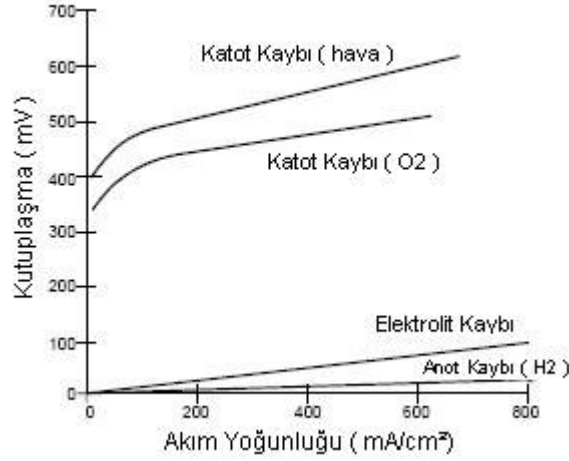
Anot için ;

$$V_{anot} = E_{anot} + |\eta_{anot}| \quad (3.33)$$

ve katot için ;

$$V_{katot} = E_{katot} - |\eta_{katot}| \quad (3.34)$$

Bir yakıt pilinde akım oluşmasının net sonucu, anot potansiyelinin artışı ve katot potansiyelinin düşüşüdür. Bu sebeple hücre voltajı da düşer. (Şekil 3.6) PAFC için iki hücredeki kutuplaşmaların değerlerini göstermektedir. Grafiğin referans noktası (sıfır kutuplaşma) hidrojendir. Bu şekildeki kutuplaşma eğrileri diğer tip yakıt pilleri içinde benzerdir.



Şekil 3.6 Anot ve katot kutuplaşmasının dağılımı

3.5.5 Hücre Voltajı Toplamı

Hücre voltajı, anot ve katot potansiyelleri değerleri ile ohmik kutuplaşmayı içermektedir.

$$V_{hücre} = V_{katot} - V_{anot} - iR \quad (3.35)$$

Eğer denklem (3.33) ve (3.34) , denklem (3.35)'de yerine konursa

$$V_{hücre} = E_{katot} - |\eta_{katot}| - (E_{anot} + |\eta_{anot}|) - iR \quad (3.36)$$

ya da

$$V_{hücre} = \Delta E_e - |\eta_{katot}| - |\eta_{anot}| - iR \quad (3.37)$$

Denklemden $\Delta E_e = E_{katot} - E_{anot}$ 'dır. Bir yakıt pilinde akım oluştuğunda; ohmik kutuplaşma ve elektrot kayıpları sebebi ile yakıt pili voltajında bir düşüş yaşanacağı denklem (3.37)'de görülmektedir. Yakıt pili üreticilerinin ana hedefi kutuplaşmaları minimize ederek hücre potansiyeli $V_{hücre}$ 'yi ΔE_e 'ye yakınlaştırmaktır. Bu hedefe, yakıt pili dizaynında gerçekleştirilen iyileştirmeler (elektrot yapısında iyileştirme, daha iyi katalizörler, daha iletken elektrolit, daha ince hücre elemanları vb.) ile yakınsanmıştır. Verilen herhangi bir hücre dizaynı için çalışma şartları değiştirilerek (daha yüksek gaz basıncı, daha yüksek sıcaklık, gaz içerisindeki katkıların konsantrasyonunu düşürmek için farklı bir gaz

kompozisyonu) hücre performansı artırılabilir. Bununla birlikte herhangi bir yakıt pili için; daha yüksek sıcaklık ya da basınçla elde edilen yüksek performans ile yakıt pili elemanlarının daha ağır şartlarda kararlılık ve dayanıklılık ile ilgili problemlerinin ortaya çıkması arasında bir ilişki oluşmaktadır.

3.6 Yakıt Pili Performans Değişkenleri

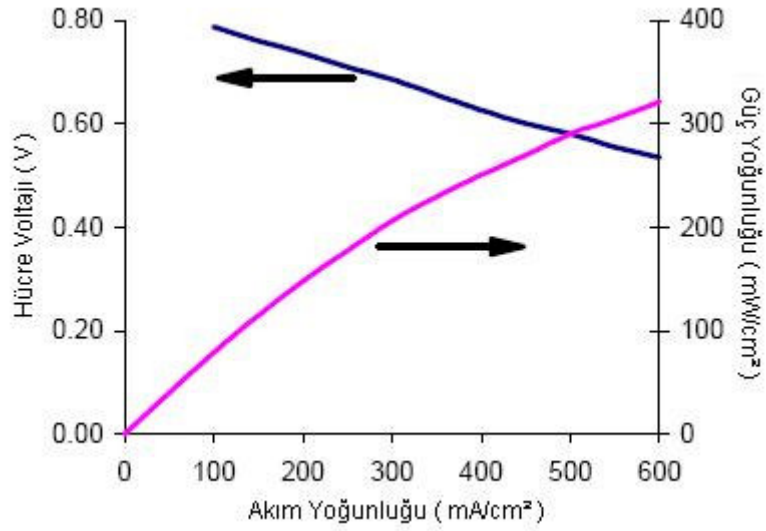
Yakıt pillerinin performansı; işletim değişkenlerinden (sıcaklık, basınç, gaz bileşimi, reaktant kullanımı, akım yoğunluğu), hücre dizaynından ve yukarıda açıklanan voltaj kayıplarının şiddeti ile ideal hücre potansiyelini etkileyen diğer faktörlerden (saflığı bozan katkı, hücre ömrü vb.) etkilenir. Performans değişkenlerini tanımlayan tüm denklemler, hücre performansının değişimini ana çalışma şartlarının fonksiyonu olarak göstermektedir. Bu çalışma şartlarını irdelemek gerekirse :

3.6.1 Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğu artışının performans üzerindeki etkisi; akım yoğunluğunda yaşanan değişim ile aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıplarının ortaya çıkışı ile açıklanmaktadır. Şekil 3.7’de hücre voltaj – akım karakteristiğinin, bu kayıplardan ne şekilde etkilendiği basitleştirilmiş şekilde gösterilmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında reaksiyon bölgesine yeterli miktarda reaktant iletilemediği için reaktant açlığından dolayı çok keskin bir performans düşüşü yaşanmaktadır. Ayrıca reaksiyon ürünlerinin hücre dışına difüzyonunda buna benzer bir problem ortaya çıkabilmektedir.

Ohmik kayıplar normal yakıt pili çalışmasında baskındır. Bu kayıplar iR kayıpları olarak açıklanmaktadır. Bu ifade de (Denklem 3.22) i akımı, R ise hücre içerisindeki toplam direnci göstermektedir. Denklemden açıkça görüldüğü şekilde ohmik kayıplar ve buna bağlı voltaj kayıpları akımın (akım yoğunluğu, hücre alanı ile çarpılarak elde edilir) direkt bir fonksiyonudur.

(Şekil 3.7), yakıt pilinin çalışma noktasının seçiminde en önemli noktayı göz önüne koymaktadır. Bir yakıt pilini, yüksek akım yoğunluğu oluşturacak maksimum güç yoğunluğunda çalışacak şekilde dizayn etmek akıllıca gelmektedir. Ancak yüksek güç yoğunluklarında çalışma çok daha düşük voltaj ya da verimde çalışma anlamına gelecektir. Güç yoğunluğunun pik noktasına yakın bir çalışma noktası seçilirse sistem kontrolünde bir dengesizlik ortaya çıkacaktır. Bunun sebebi, sistem bu pik noktası çevresindeki yüksek ve

düşük akım yoğunluğu değerleri arasında salınım yapma eğilimine girecektir. Hücreyi güç yoğunluğu pik noktasının solunda ve düşük yatırım maliyeti (düşük voltaj/yüksek akım yoğunluğu ortaya koyan düşük hücre alanı) ile düşük çalışma maliyetleri (yüksek voltaj/düşük akım yoğunluğu ortaya koyan yüksek hücre verimi) arasında uzlaşma ortaya koyan bir noktada çalıştırmak olağan düşüncedir. Gerçekte çalışma noktasının titiz seçimi; çalışma voltaj ve akım yoğunluğunun salınım yapan güç tüketimi üzerindeki etkisi, tesis elemanlarının denge durumu, atık ısı gereksinimleri ve diğer sistem dizayn gereklerinin dikkate alınmasını sağlayan sistem araştırmalarına bağlıdır.



Şekil 3.7 Voltaj-güç ilişkisi

Tüm elde edilen karakteristikler yakıt pillerinin diğer enerji dönüşüm teknolojileri arasında benzersiz olmasını sağlamaktadır. Bunun sebebi ise kısmi yük şartlarında yakıt pili veriminin artmasıdır. Her ne kadar yakıt pili sistemi içerisindeki diğer elemanlar sistem yükü azaldığında daha düşük verimle çalışsalar da artan yakıt pili verimi ile destek elemanlarının düşük veriminin kombinasyonu, yükün düştüğü durumlarda sistem veriminin yatay bir seyirde kalmasını sağlar. Bu durum, kısmi yüklerde verimlerinde önemli derecede düşüş yaşayan birçok ısı makinesi temelli enerji dönüşüm teknolojileri ile karşıtlık göstermektedir. Bu durum, yakıt pili sistemleri için önemli miktarda kısmi yük işlemi gerektiren uygulamalarda bir yakıt maliyeti avantajı sağlar.

3.6.2 Sıcaklık ve Basınç:

Sıcaklık ve basıncın bir yakıt pilinin ideal potansiyeli (E) üzerindeki etkisi, sıcaklık ve basınçla Gibbs serbest enerji değişimi temel alınarak analiz edilebilir.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta S}{nF} \quad (3.38)$$

ya da

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = \frac{-\Delta V}{nF} \quad (3.39)$$

H₂/O₂ reaksiyonundaki entropi değişiminin negatif olması sebebi ile sıcaklıktaki bir artışta H₂/O₂ yakıt pilinin tersinir potansiyeli düşecektir (reaksiyon ürününün sıvı fazda su olduğu kabulü ile 0,84 mV/°C).

Aynı reaksiyon için hacim değişimi negatiftir. Bu sebeple tersinir potansiyel basınçtaki artışla artar (iki elektrottaki basıncın eşit olduğu kabul edilerek basıncın karekökü ile).

Bununla birlikte sıcaklığın aşağıda açıklanan bazı diğer faktörlerin üzerinde kuvvetli etkisi bulunmaktadır.

- Elektrot Reaksiyon Oranı: Tipik olarak, elektrot reaksiyonları Arrhenius davranışını takip eder. Bunun sonucu olarak sıcaklığın artışıyla kayıplar üstel olarak azalır. Genellikle bu kayıplardaki azalma, ideal potansiyeldeki azalmadan daha fazladır. Daha yüksek aktivasyon enerjisi (bu sebeple genellikle kayıplar) sıcaklığın en büyük etkilerindendir. Toplam basıncın etkisi, reaksiyon aşamalarının basınç bağımlılığına göre değişmektedir.
- Ohmik Kayıplar: Hücre direnci üzerinde sıcaklığın etkisi farklı malzemeler için ayrıdır. Metaller için direnç sıcaklıkla birlikte artarken, elektronik ve iyonik olarak iletken seramikler için üstel olarak azalmaktadır. İçeriğinde su bulunan elektrolitler için sıcaklık etkisi sınırlı olsa da yüksek sıcaklıklar elektrolitin dehidrasyonuna ve iletkenlik kaybına yol açabilir (Örnek olarak PEFC). Pratik bir kural olarak, yüksek

sıcaklık yakıt pilleri için net etki dirençte önemli miktarda azalma iken düşük sıcaklık yakıt pilleri için çalışma aralığının üzerindeki etki sınırlıdır.

Kütle transfer işlemleri, yaygın olarak kullanılan yakıt pillerinin tipik çalışma basınç ve sıcaklıkları içerisinde sıcaklık değişimlerinden güçlü olarak etkilenmezler.

Çalışma basıncındaki bir artışın, reaktantların kısmi basıncı, gaz çözünürlüğü ve kütle transfer oranı daha yüksek olacağı için yakıt pili performansı üzerinde çok çeşitli yararlar sağlayan etkileri bulunmaktadır. Ek olarak, yüksek çalışma basınçlarında buharlaşma ile elektrolit kaybı azalmaktadır. Artan basınç sistem verimlerini de artırır. Ancak basınçlandırma için gereken ek maliyetler ve daha kalın boru tesisatı kullanımı gibi konular ile bir denge kurulması zorunludur. Artan basıncın kazançları, salınımlı güç üretimi gibi malzeme ve donanım problemlerine karşı dengelenmelidir. Özel olarak MCFC'lerde basınç değişimleri, reaktant gazların elektrolit ve sızdırmazlık elemanlarının içerisinde sızmasının önüne geçebilmek için minimize edilmelidir.

3.6.3 Reaktant Kullanımı ve Gaz Bileşimi: Reaktant kullanımı ve gaz bileşimi yakıt pili verimi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Çizelge 3.2'de yer alan Nernst denklemlerinden açıkça görülmektedir ki elektrokimyasal reaktantların yüksek kısmi basınçlarını içeren yakıt ve oksitleyici gazlar yüksek hücre voltajı üretmektedirler. Kullanım (U), yakıt pili içerisine gönderilen toplam yakıt ya da oksitleyicinin reaksiyona giren parçasını göstermektedir. Düşük sıcaklık yakıt pillerinde H_2 yakıt olduğunda, yakıt kullanımını bulmak diğer yakıt pillerine göre daha basittir. Bunun sebebi H_2 'nin elektrokimyasal reaksiyona giren tek reaktant olmasıdır. Sonuç olarak ;

$$U_f = \frac{H_{2,giren} - H_{2,cikan}}{H_{2,giren}} = \frac{H_{2,harcanan}}{H_{2,giren}} \quad (3.40)$$

Bununla birlikte hidrojen birçok farklı yoldan; kimyasal reaksiyon (O_2 ya da hücre elemanları ile) ya da hücre içerisindeki bir kaçak gibi sebeplerle tüketilebilir. Bu sebepler yakıt pili tarafından elektrik enerjisi üretimi gerçekleşmeden tüketilen hidrojen kullanımını açıkça artırır. Benzer bir hesaplama oksitleyici kullanımı için gerçekleştirilir. MCFC'lerdeki katot için iki reaktant gaz O_2 ve CO_2 elektrokimyasal reaksiyonda kullanılır. Oksitleyici kullanımı sınırlayıcı reaktantı temel almalıdır. Bu örnek için CO_2 sınırlayıcı reaktanttır.

MCFC gibi yüksek sıcaklık yakıt pillerinin önemli bir avantajı CO'yu yakıt olarak kullanabilme yeteneğidir. Çalışan bir MCFC'de CO'nun anottaki oksidasyonu H₂'nin anottaki oksidasyonu ile karşılaştırıldığında yavaştır. Bu sebeple CO'nun direkt oksidasyonu tercih edilmez. Bununla birlikte MCFC'lerdeki su gaz değişim reaksiyonu, H₂ üretimi için en düşük 650°C'de hızlı bir şekilde dengeye erişir.



H₂ tüketilirse, anot reaksiyonunda H₂O ve CO₂ eşit miktarlarda üretildiği için sağa doğru ilerler. Değişim reaksiyonu sebebi ile girişteki H₂ konsantrasyonunu temel alan MCFC'lerdeki yakıt kullanımı H₂ kullanımı değerini aşabilir. Örnek olarak , %34 H₂ , %22 H₂O , %13 CO , %18 CO₂ ve %12 N₂'lik bir anot gaz bileşimi için , yakıt içerisinde bulunandan %10 daha fazla H₂ (toplam %37.6) ile %80'lik bir yakıt kullanımı sağlanabilir. Bu yüksek yakıt kullanımı olanaklıdır. Bunun sebebi değişim reaksiyonu gereken ilave H₂'yi sağlamaktadır. Bu durumda yakıt kullanımı

$$U_f = \frac{H_{2,harcanan}}{H_{2,giren} + CO_{giren}} \quad (3.42)$$

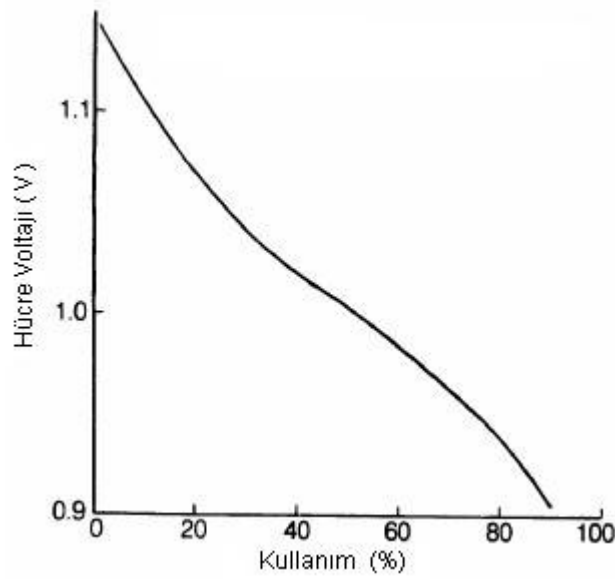
Tüketilen H₂'nin kaynağı yakıt pili girişindeki H₂ ($H_{2,giren}$) ve su gaz değişim reaksiyonu ile üretilen H₂'dir (CO_{giren}).

Elektrokimyasal reaksiyon sebebi ile yakıt pilinin giriş ve çıkışı arasındaki gaz bileşimi farkı hücre voltajının azalmasına yol açar. Bu voltaj düşmesi hücre voltajının Nernst denklemi ile verilen en düşük elektrot potansiyeline kendini uydurmasından kaynaklanır. Elektrotların iyi elektronik iletkenler ve eşdeğer potansiyel yüzeyler olmaları sebebi ile hücre voltajı en düşük Nernst potansiyeli değerini aşamaz. Yakıt ve oksitleyicinin aynı yönde aktığı akışa sahip bir yakıt pilinde, minimum Nernst potansiyeli hücre çıkışında oluşur. Gaz akımları ters ya da kesişen akışlı ise minimum potansiyelin yerini tespit etmek basit değildir.

MCFC elektrot potansiyeli üzerinde reaktant kullanım büyüklüğünün etkisini açıklamak için iyi bir örnek sağlar. Nernst denklemi yakıt pili çıkışında gazların molar yüzdeleri ile açıklanır.

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{X_{H_2} X_{O_2}^{1/2} X_{CO_2, katot} P^{1/2}}{X_{H_2O, anot} X_{CO_2, anot}} \quad (3.43)$$

Denklemden P hücre basıncını göstermektedir. Denklemin sağ tarafında bulunan ikinci terim Nernst terimi olarak adlandırılır. Bu terim tersinir potansiyeldeki değişimi reaktant kullanımı, gaz bileşimi ve basıncın fonksiyonu olarak gösterir. Şekil 3.8’de denklem (3.43) kullanılarak, yakıt kullanımının bir fonksiyonu olarak tersinir hücre potansiyelindeki değişimler bir MCFC’de 650°C sıcaklık ve 1 atm’de gösterilmektedir.



Şekil 3.8 Reaktant kullanımının bir fonksiyonu olarak tersinir hücre voltajındaki değişimler

650°C’de sıcaklık ve 1 atm basınçta tersinir hücre potansiyeli, 25°C’de H₂O ile doyurulmuş %80 H₂ / %20 CO₂ giriş gaz bileşimi için yakıt kullanımı ve %60 CO₂ / %30 O₂ / %10 inert için yakıt kullanımının bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. Gaz bileşimleri ve kullanımları Çizelge 3.4’te gösterilmiştir. Gaz yakıt içerisindeki H₂ ve CO’nun mol kesri kullanım oranı arttıkça azalırken, H₂O ve CO₂ tersine davranış gösterirler. Katotta ise O₂ ve CO₂’nin ikisi de elektrokimyasal reaksiyonda kullanıldığı için, kullarımdaki artışla mol kesri azalır. Şekil 3.8’de görüldüğü gibi kullanımın %20’den %80’e artışı 0,158 kadar bir tersinir hücre potansiyeli düşüşüne sebebiyet vermektedir. Bu sonuçlar yüksek kullanım ile çalışan MCFC’lerin Nernst teriminin büyüklüğüne bağlı olarak yüksek bir voltaj kaybına uğrayacağını ortaya koymaktadır.

Çizelge 3.4 Yakıt kullanımının bir fonksiyonu olarak çıkış gaz kompozisyonları
(650°C’de MCFC’de)

Gaz	Kullanım ^a (%)				
	0	25	50	75	90
Anot^b					
X _{H2}	0.645	0.410	0.216	0.089	0.033
X _{CO2}	0.064	0.139	0.262	0.375	0.436
X _{CO}	0.130	0.078	0.063	0.033	0.013
X _{H2O}	0.161	0.378	0.458	0.502	0.519
Katot^c					
X _{CO2}	0.600	0.581	0.545	0.461	0.316
X _{O2}	0.300	0.290	0.273	0.231	0.158

Yapılan çalışmalar, oda sıcaklığı civarında çalışan bir H₂/hava yakıt pilinde gaz bileşimindeki değişimin tersinir hücre potansiyeli üzerinde 60mV’luk bir değişim yarattığını gösterirken, 1200°C’de çalışan bir yakıt pilinde ise 300mV’luk değişim değerlerine yol açabilmektedir. Bu sebeple yüksek sıcaklık yakıt pillerinde gaz bileşiminin değişimi çok daha önemli bir etkiye sahiptir.

4. POLİMER ELEKTROLİT YAKIT PİLLERİ

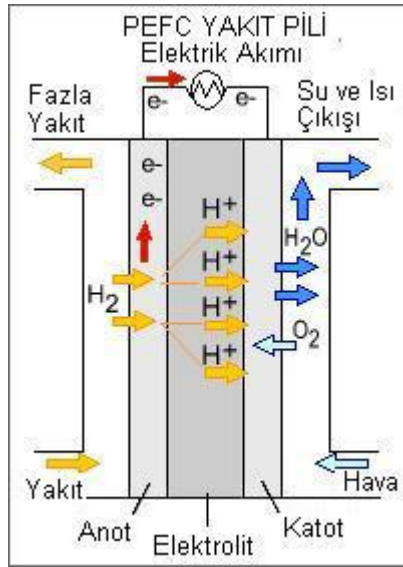
Bu tip yakıt pillerinde kullanılan elektrolit, mükemmel proton iletkenliği bulunan bir iyon değişim membranıdır (florlu sülfonik asit polimer ya da benzer polimer). Bu tip yakıt pili içerisindeki tek sıvı su olduğundan, korozyon problemi minimize edilmiştir. Tipik olarak anot ve katodun her ikisinde platin katalizörlü karbon elektrotlar kullanılır.

Bir PEFC içerisinde hidrojen molekülü anot yüzeyi ile temas ettiği anda elektronlarını kaybederek hidrojen iyonu (proton) haline dönüşür. Hidrojen iyonları, proton geçirgen polimer elektrolit içerisinde katoda doğru yol alırken, hidrojen molekülünden ayrılan elektronlar harici bir devre üzerinden katoda iletilir ve böylece elektriksel yük elde edilir. Katot-elektrolit ara yüzeyine temas eden hidrojen iyonları, elektronlar ve oksijen ile tepkimeye girerek reaksiyon ürünü suyu ve atık ısıyı oluştururlar.

Membrandaki suyun kontrolü işlem performansının verimliliği açısından kritiktir. Bunun gerekçesi ise membranın sürekli nemli kalma zorunluluğudur. Reaksiyon sonucu ortaya çıkan suyun buharlaşma hızı, suyun oluşum hızından düşük olmalıdır. Polimerden kaynaklanan çalışma sıcaklığı üzerindeki limit sebebiyle genellikle 100°C'nin altında 60°C ile 80°C arası bir çalışma sıcaklığı kullanılır. Ayrıca yine polimer kaynaklı nem dengesinin sağlanabilmesi için hidrojen zengin bir gaz içerisinde CO (düşük sıcaklıklarda zararlı etki) bulunmadan ya da minimize edilmiş şekilde kullanılır. Platin katalizör, fosforik asit yakıt pilinde kullanılan orandan daha yüksek bir oranda anot ve katot için gereklidir. Anodun az miktarlarda olsalar dahi kolayca CO, sülfür türevleri ve halojenin zararlı etkilerine maruz kalması sebebiyle kapsamlı bir yakıt işlemi gerekmektedir.

PEFC üzerinde yapılan geliştirme çalışmaları, çok çeşitli uygulamalar için ve özellikle de yakıt pilli araçlar için birincil güç kaynağı olarak devam etmektedir. Hidrojene ve yakıt pilli araçlara karşı duyulan yoğun ilginin bir sonucu olarak son on yıl içerisinde PEFC üzerine yapılan çalışmalar ve iyileştirmeler diğer tüm yakıt pili çeşitlerini geride bırakmıştır. Ayrıca yine aynı dönem içerisinde sabit uygulamalar için PEFC üzerinde dikkate değer gelişmeler yaşanmış olsa da birçok araştırmacı otomotiv ve taşınabilir uygulamalar üzerine yoğunlaşmıştır.

Polimer elektrolit yakıt pillerinin verimli bir şekilde yüksek güçler üretebilmeleri, bu teknolojiyi hareketli ve taşınabilir uygulamalar için çekici bir hale getirmektedir. PEFC teknolojisi elektrolit olarak katı fazda bir polimer membran kullanması sebebi ile diğer yakıt pillerinden ayrılır. Hücre elektrolitinin polimer olması ve düşük sıcaklıklarda çalışması sebebi ile sızdırmazlık, montaj ve taşıma gibi problemler diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında daha az karmaşıktır. PEFC'lerin tipik olarak düşük sıcaklıklarda çalışmaları sebebiyle yüksek sıcaklık yakıt pilleri ile karşılaştırıldıklarında daha çabuk ilk harekete başladıkları görülmüştür. PEFC teknolojisi taşıt uygulamaları için ana aday teknoloji olmuştur. PEFC özellikle saf hidrojenle çalıştıkları için, yakıt işlemcilerinin gelişimiyle benzinden ya da doğal gazdan hidrojen eldesi imkanı ortaya çıkmıştır. Metil alkolün hiçbir işlemden geçirilmeden direkt olarak kullanıldığı DMFC'ler tek farklı uygulama olmuştur. DMFC'ler kameralar, notebooklar, bilgisayarlar ve diğer tüm taşınabilir uygulamalar için teknolojiye önderlik etmektedir.



Şekil 4.1 PEFC yakıt pili şeması

- Avantajları: PEFC tipi yakıt pilleri gaz karışımına karşı mükemmel dirence sahip bir katı elektrolit kullanır. Düşük çalışma sıcaklığı sebebiyle çalışmaya başlama hızı yüksektir. Korozif bileşenler bulunmaması sebebiyle diğer yakıt pili tiplerinde hücre demeti ve BoP için kullanılan alışılmadık malzemelerin gereksinimi PEFC'de yoktur. Yapılan testlerin sonuçları PEFC'lerin 2 kW/l ve 2 W/cm² üzerindeki yüksek akım yoğunluklarına imkan verdiğini ispatlamıştır.
- Dezavantajları: Düşük ve dar çalışma sıcaklığı aralığı; yüksek akım yoğunluklarındaki sıcaklık kontrolünü ve atık ısının kojenerasyon çevrimlerinde kullanılmasını

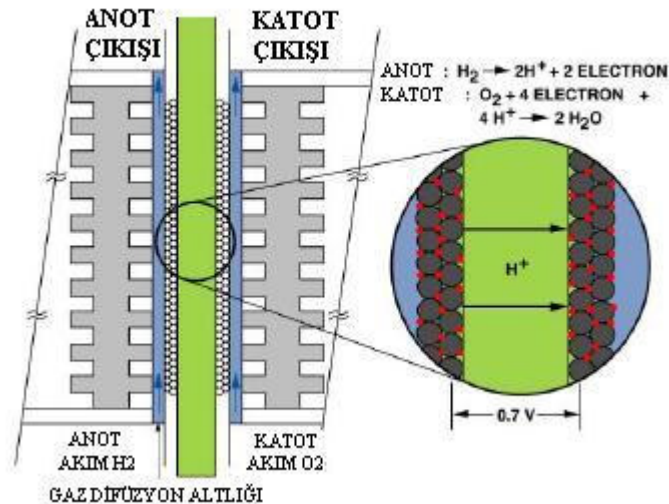
zorlaştırmaktadır. Nem kontrolü de dizaynda ayrıca üstesinden gelinmesi gereken bir problemdir. Yakıt pili içersinde elektrolitin yeterli nemlendirilmesi sağlanırken, aşırı nemlenmenin de önüne geçilmelidir. Tüm bunlara ek olarak PEFC'ler az miktarlarda olsalar da CO, sülfür türevleri ve amonyak'ın etkilerine karşı çok hassastırlar. Tüm bu dezavantajlara akım yoğunluğu düşürülerek ve elektrot katalizör yüklemesi artırılarak karşılık verilebilir. Ancak bu işlemlerin ikisi de sistem maliyetini arttırıcı yöndedir. Eğer hidrokarbon yakıtlar kullanılırsa, kapsamlı yakıt işlenmesi gerekmektedir. Fakat yine bu işlemin de maliyete , sistem boyutlarına , verime ve karmaşıklığa negatif etkisi vardır.

4.1 Yakıt Pili Elemanları

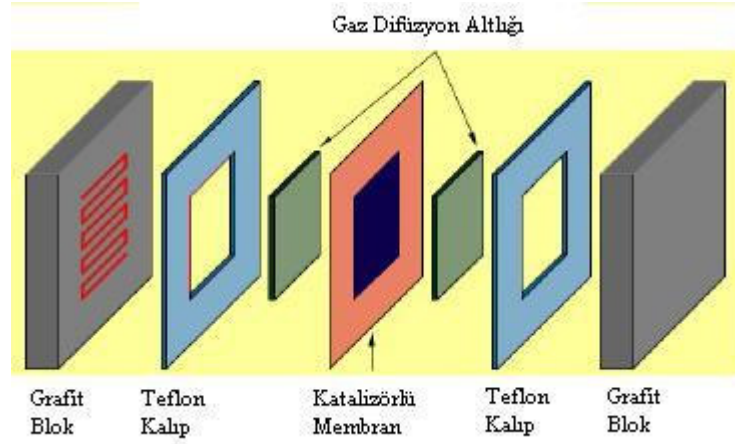
Bir PEFC içersindeki tipik hücre elemanları şunlardır:

- İyon değişim membranı
- Elektriksel iletken gözenekli altlık tabakası
- Altlık tabaka ile membran arasında oluşan ara yüzdeki katalizör
- Elektriksel olarak hücreleri birbirine bağlayan ve akış kanalları ile yakıtı ve oksitleyiciyi reaksiyonun gerçekleşeceği bölgeye ileten akış plakaları ve hücre ara bağlantıları

PEFC demetleri hemen hemen tüm dünyada düzlemsel-çift kutuplu tiptedirler. Elektrotlar döküm ince film tabakalardır.



Şekil 4.2 PEFC şematik gösterim



Şekil 4.3 PEFC tek hücre yapısı

4.1.1 Membran

Yakıt pillerinde kullanılan organik bazlı pozitif yüklü iyon değişim membranı ilk olarak 1959 yılında William T. Grubb tasarlamıştır. İlk başta gerçekleşen bu çaba günümüz sistemlerinde kullanılan perflorsulfonik asit polimerin gelişimine yol açmıştır. İyon değişim membranın görevi iyonlara iletken bir yol sağlamak ve aynı zamanda reaksiyona giren gazları birbirinden ayırmaktır. Malzeme bir elektriksel yalıtkandır. Bunun sonucu olarak iyonların iletimi polimer yapı içerisindeki iyonik gruplarla gerçekleşir.

Polimer elektrolit yakıt pillerine artan ilgi, performans ve maliyetlerdeki iyileştirmelere öncülük etmiştir. Gelişimin ulaştığı noktada, hareketli ve sabit uygulamaların her ikisinde de ticarileşme açısından yaklaşık olarak kabul edilebilir maliyetlere erişilmiştir. Tek hücre ya da membran elektrolitlerin montajı, laboratuvar koşulları altında taşınabilir ve sabit uygulamalarla uyumlu olacak şekilde 4-6 $\mu\text{V/saat}$ oranıyla çalıştırılmış ve sabit uygulamalar için gerekli olan orana yaklaşılmıştır. Tamamlanmış yakıt pili sistemleri, özel araçlar ve yolcu otobüslerini de içeren fazlaca sayıda uygulamada denenmiştir. Sabit uygulamalar için birçok test sistemi geliştirilmiş ve genellikle 2-10 kW aralığında sistemlerden çok sayıda kurulmuştur. Bununla birlikte şu ana kadar araştırmacılar gerçekçi bir katalizör yüküyle ve gerçekçi çalışma koşullarında 8000 saatten daha fazla bir demet ya da sistem ömrünü test edememişlerdir. Sonuç olarak PEFC araştırmacıları kritik iyileştirmeleri başarmaya odaklanmışlardır: yakıt pili ömrünü uzatmak ve maliyet düşürmek. Bu noktalar taşınabilir ve sabit uygulamaların her ikisi için de geçerlidir (US DOE, 2006).

Standart elektrolit malzemesi tam flüorlu Teflon bazlı malzeme grubuna dayanmaktadır. Bu malzeme 1960 yılların ortalarında uzay uygulamaları için E.I.Dupont de Nemours tarafından geliştirilen maddenin benzeridir. Yakın geçmişte sıkça kullanılan membran ise ergitme-extrüzyon yöntemiyle elde edilen ve Dupont firması tarafından Nafion® markası ile satılan membrandır. Membranın perflorsülfonik asit grubu, yüksek kimyasal ve termal stabilite ile 125°C'ye kadar Cl₂, H₂, O₂, indirgeyici asitler, kuvvetli oksidanlar ve kuvvetli bazların kimyasal etkilerine karşı dayanıklılık gösterir (Ralph, 1997). Nafion Teflon benzeri florpolimer omurgadan ve sülfonik asitlerin kimyasal olarak bağlanmasından oluşur. Nafion membranlar seçilen uygulamalarda, çalışma şartlarında ve elektrokimyasal uygulamalarda uzun ömür ortaya koymuşlardır. Seçilen yakıt pili testlerinde ve elektroliz sistemlerinde 50000 saatin üzerinde ömür ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte Nafion'un pahalılığı ve mühendislik sorunları sebebiyle değişik firmalar tarafından farklı membranların gelişimi devam etmektedir.

İmalat tekniklerinde çeşitli ilerlemeler gerçekleştirilmektedir. Ergitme-extrüzyon filmler genel kullanım olsa da endüstri, maliyet düşürümü ve imal edilen ürünle verimin artırılması için solüsyon-döküm film işlemine doğru ilerlemektedir. Bu işlemde iyonik formda polimer, propanol gibi bir alkol solüsyonu içerisinde çözünür ve daha sonra istenilen kalınlıkta imal edilir.

Membran teknolojisindeki bir başka ilerleme de, membran filmin mekanik dayanımını arttırabilmek için bir takviye katman kullanılmasıdır. Bu uygulama özellikle membran kalınlığının azaldığı uygulamalarda kullanılır.

4.1.2 Gözenekli Altık Tabaka

Polimer membran, iki tabaka geçirgen altık ortam arasına sıkıştırılmıştır. Altık tabakanın fonksiyonları; gaz difüzörü olarak hareket eder, mekanik destek sağlar, elektronlar için bir elektriksel yol sağlar ve elektrotlardan reaksiyon sonucu ortaya çıkan suyun uzaklaştırılması için kanal görevi yapar. Altık tabaka genelde karbon bazlı sıkıştırılmış karbon fiber biçimde ya da basit bir keçe benzeri malzemedir. Tabaka, politetrafloretilen gibi bir hidrofobik malzemeyi içermektedir. Politetrafloretilen'in görevi altık tabakanın gözeneklerinde suyun birikmesini engellemek ve böylece gazların rahatça katalizör ile temasını sağlamaktır. Bunun dışında katotta reaksiyon sonucu ortaya çıkan suyun uzaklaştırılmasını kolaylaştırır.

Bir PEFC üreticisi pasif su yönetimi sağlayan alternatif bir plaka yapısı tasarlamıştır (Wheeler, 2001). Reaksiyon ürünü olarak ortaya çıkan su iki mekanizma ile uzaklaştırılır; sıvı haldeki suyun soğutucuya doğru geçirgen çift kutuplu plaka içerisinden iletimi ve reaksiyona giren gazların akışının içerisine doğru buharlaştırma. Hücre dizaynı diğer PEFC'lerin membranı, katalizörü, çift kutuplu plaka elemanları ve substratları ile benzerlik gösterir. Bununla birlikte çift kutuplu plakanın kompozisyonu ve yapısında bir farklılık bulunmaktadır. Plaka geçirgen grafitten imal edilir. İşlem süresince soğutucu akışı ile direkt bağlantılı gözenekler su ile dolar. Reaksiyon ürünü olarak ortaya çıkan su katottan gözeneklerin içerisinden geçerek soğutucu akımın içerisine doğru akar (reaksiyona giren gazların akışı ile soğutucu akımı arasında ufak bir basınç farkı gerekmektedir). Soğutucu akımı içerisindeki su daha sonra bir depoya gönderilir.

Geçirgen membran vasıtasıyla suyun uzaklaştırılması, reaktantların akışının herhangi bir tıkanma ile kesilmesi olasılığını ortadan kaldırır. Su ile dolan gözeneklerin ikincil görevi de gelen reaktant gazlara suyu tedarik ederek bu gazların nemlendirilmesidir. Böylece özellikle anotta yaşanan, membranın kuruması problemi engellenir.

Geçirgen plaka içerisinden suyun uzaklaştırılmasının nedenleri;

- 1) Harcanan reaktant akışlarında daha az su bulunması.
- 2) Bu yaklaşım, oksidant egzoz kondenserinin parazitik güç gereksinimini azaltmaktadır.
- 3) Hücre yüksek kullanımda çalışabilir ve daha sonra reaksiyona giren gazlardaki su oranı azalır.
- 4) Daha yüksek kullanımla daha yüksek sıcaklıklarda kullanılmasıyla daha küçük radyatör boyutları elde edilir.
- 5) Kontrol sistemi basitleşir.

4.1.3 Elektrot-Katalizör Tabakası

Altlık tabaka ve membran ile yakın temastaki tabaka katalizördür. Bu katalizör tabaka bağlayıcısı ile yekparedir ve elektrodu şekillendirir. Katalizör ve bağlayıcı elektrot yapısı altlık tabaka ya da membranın ikisinden birine uygulanabilir. Her iki durumda da katalizör

parçacıklar ile membranın ilişkisi optimum proton hareket kabiliyeti için kritiktir. Bağlayıcı birçok görevi yerine getirir. Bunlardan birincisi katalizör parçacıkları tabaka yapı içerisinde sabitlemesidir. İkinci olarak da elektrodun tüm mimarisi üzerinde etkisi olmasıdır. Bu mimarinin performans üzerinde direkt etkisi bulunmaktadır.

Elektrot bileşiminde ve de özellikle bağlayıcı için iki ekol çok yaygındır. Union Carbide tarafından geliştirilen ve daha sonra General Electric ve Dow Chemical Company tarafından iletilen orjinal hidrofobik, geçirgen, gaz halinde elektrotlarda bağlayıcı politetrafloretilendir ve elektrot içerisinde nemlenmeyen tek parça kendisidir.

Elektrot bilimindeki ikinci ekol ise perflorsulfonik asidin bağlayıcı olduğu hidrofil elektrotun geliştirilmesidir. Bu gelişim ile membran katalizör arasındaki temas noktasında gereken platin yüklemesinin minimize edilmiş olmasına öncülük edilmiştir. En son teknoloji PEFC'lerde katalizör, protonlar için yüksek çözünürlük ve böylece platin katalizör yüzeyinin etkin kullanımını sağlayan bir elektrolit içerisine gömülür.

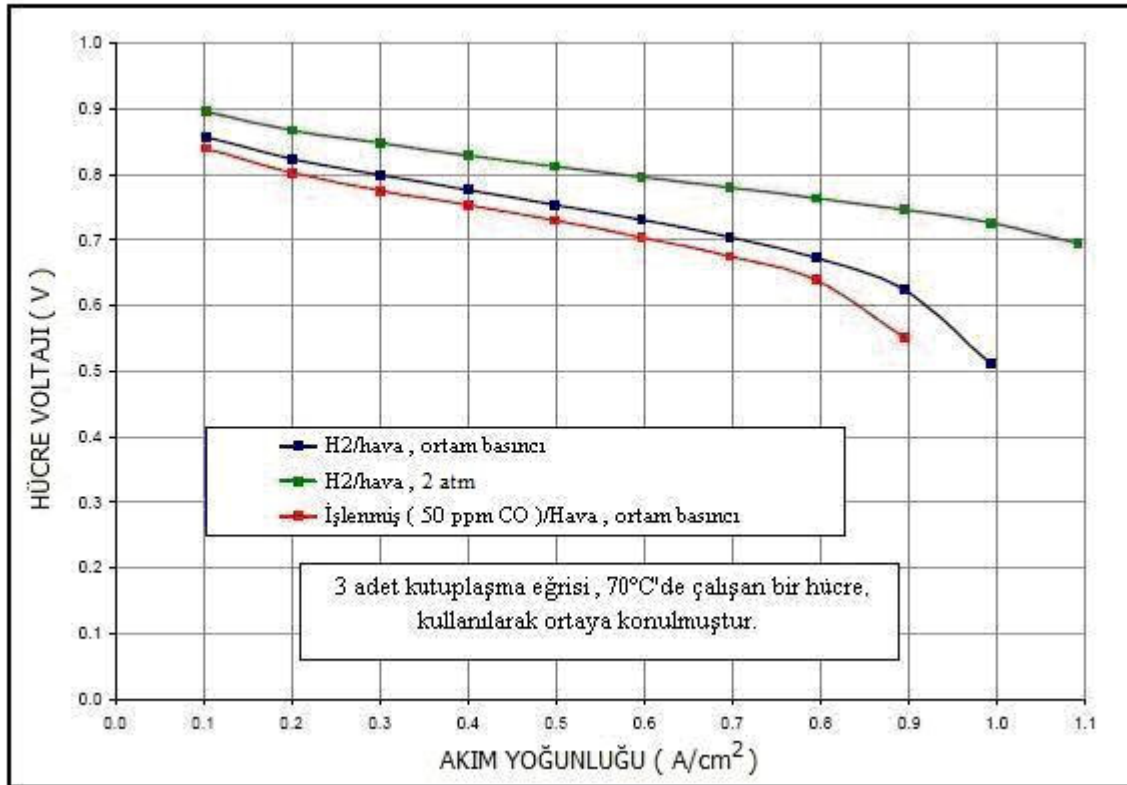
Platin bazlı katalizör, anot ve katodun ikisinde de kullanılır. Hidrojen oksidasyonunu arttırmak için anotta saf platin metal katalizör ya da modern PEFC'lerin birçoğunda katalizör olarak tercih edilen karbon ya da grafit takviyeli platin katalizör kullanılır. İşlenmiş yakıtlar (H_2 , CO_2 , CO ve N_2 içeren) gibi diğer yakıtlar için tercih edilen katalizör rutenyum içeren platin alaşıımıdır. Katotta ise platin ya da platin destekli katalizörün ikisinden biri kullanılabilir.

Platin katalizörün maliyetinin yüksek olması sebebi ile katalizör tabakadaki platin kullanımını minimize etmek için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Platin partiküllerinin boyutları optimize edilmiş ve genel bir kabul olarak uygun karbon takviye üzerinde 3,5 nm'lik partikül boyutu optimuma yakın olarak kabul edilmiştir. Buna paralel olarak platin yerine farklı metallerin kullanımı için de çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmaların en önemlileri altın ya da platin alaşımları (genellikle geçiş elementleriyle oluşan) üzerinde odaklanmıştır. Ancak şu ana kadar yapılan bu çalışmalar ile saf platin katalizöre karşı kesin bir maliyet avantajı ortaya konamamıştır.

Tipik olarak elektrotlar ince filmler olarak dökülür ve membrana nakledilir ya da direkt olarak membrana uygulanır. Alternatif olarak katalizör-elektrot tabakası bir gaz difüzyon tabaka üzerine biriktirilir ve daha sonra membrana bağlanır. Genel olarak düşük platin yüklü (≤ 1.0 mg. Pt/cm²) elektrotlar kullanılır ve bu elektrotlar daha öncelerde kullanılan yüksek

platin yüklü (2.0-4.0 mg. Pt/cm²) elektrotlara yakın performans sergilerler. Bu elektrotlar işlenmiş yakıt kullanıldığında 0.7V'da 600 mA/cm² değerini sağlarlar. Aşağıdaki şekilde bu elektrot performansına ait bir örnek gösterilmiştir. Bu şekil 3M Corporation tarafından imal edilen, 70°C'de işlenmiş yakıt ya da hidrojenle çalışan 7 katmanlı 100cm² standart membran elektrot montajına ait performansı göstermektedir. Membran elektrot montajının performans ve sürekliliğinde yaşanan son gelişmeler, 3M Corp. tarafından üretilen 7 katmanlı elektrot membran montajı ile 10000 saati aşan test sonuçları elde edilmesini sağlamıştır.

PEFC'lerde yaşanan elektrokimyasal reaksiyon PAFC'lerde yaşanan reaksiyon ile benzerdir. Anotta moleküler hidrojen protonları sağlamak için yükseltgenir ve aynı anda çekirdekten ayrılan iki elektron katoda erişmek için harici bir elektrik devresinden geçer. Hidrojen oksidasyon ve oksijen indirgenme potansiyellerine bağlı olarak her iki elektrotta oluşan voltajlar açık devrede yani akım sıfır değerinde iken, 1 volt değeri civarında bir eğri çizerler. Bu protonun membran içerisine doğru ilerlemesine sebebiyet veren potansiyeldir. Katodun katalizör bölgesinde proton oksijenle reaksiyona girer ve suyu oluşturur.



Şekil 4.4 Tipik bir PEFC için kutuplaşma eğrileri

Kullanılan malzemelerin iç yapıları dolayısıyla PEFC'ler 0°C ile 100°C arasında ve genellikle 60°C – 80°C aralığında çalışır. Diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında PEFC'ler çok yüksek akım yoğunlukları sağlama kapasitesine sahiptirler. Birçok yakıt pili yaklaşık 1 amp/cm²'ne erişebilirken, PEFC'ler 4 amp/cm² değerine ulaşmaktadır (Watkins, 1988). Bu performans PEFC membranın iyonik iletkenliğine ve gaz difüzyon tabakası ile çift kutuplu plakalarda kullanılan malzemelerin elektriksel iletkenliğine bağlıdır. PEFC'lerin diğer olumlu yönleri ise çalışmaya hızlı başlama kapasiteleri ve yük değişimlerine verdikleri hızlı cevaplardır. Yüksek güç yoğunluğu kapasitelerine bağlı olarak daha küçük ve ağırlıkça hafif hücreler olanaklıdır. PEFC'lere ait diğer yararlı özellikler de; hücrelerin korozyon akışkan tehlikesi içermemesi ve çevre şartlarından düşük hassasiyetle etkilenmesidir. Sonuç olarak, PEFC'ler taşıtlardaki güç uygulamaları için en uygun teknoloji olarak gözükmektedir.

PEFC'lerin düşük çalışma sıcaklıkları hem avantaj hem de dezavantajlar ortaya koyar. Düşük çalışma sıcaklığı, saf hidrojen kullanılabilir durumda olduğunda yakıt pilinin ortam şartlarında hızlıca çalışmaya başlayabilmesi için bir avantajdır. Karbonmonoksit içeren yakıtlar da ise, karbonmonoksitin platin katalizör bölgesini etkileyerek, katalizörün sağladığı aktiviteyi düşürmesi ve bunun sonucunda hücre performansının düşmesi ise bir dezavantajdır. CO zehirlenmesini minimize etmek için gerekli sıcaklık 120°C'dir. Ancak bu sıcaklıkta elektro oksidasyon ve kimyasal absorpsiyonda düşme yaşanır. CO'nun anodu etkilemesi sebebi ile 80°C'de çok az miktarda CO tolere edilir. İşlenmiş hidrokarbonların yüzde bir civarında CO içermesi sebebi ile yakıt içerisinde CO'yu temizleyecek bir mekanizmaya ihtiyaç vardır. Ayrıca düşük sıcaklık sebebiyle, gerekmesi durumunda hücre içerisindeki endotermik reaksiyondan elde edilecek ısı da düşüktür.

İşlenmiş yakıt yerine saf hidrojen kullanılmasının yakıt pili performansı açısından bir avantaj ortaya koyduğu açıktır. Ancak bulunabilirliğinin sınırlı olması ve hidrojenin depolanması gibi aşılması gereken sorunlar bulunduğundan, PEFC uygulamalarında saf hidrojen kullanılacaksa elde edilen ile vazgeçilen değerler arasındaki dengenin iyi kurulması gerekmektedir. Taşıt uygulamalarında sıvı yakıtlı PEFC'lerin gelişimi dikkate değer bir çaba harcanmasına rağmen birçok araştırmacı pratik taşıtlar için hidrojenin araç üzerinde depolanması gerektiğine inanmaktadırlar.

İşlenmiş yakıtlarla çalışma sorunlarının üstesinden gelebilmek için yüksek sıcaklık PEFC'leri adı verilen ve 120°C ile 160°C aralığında çalışan yakıt pilleri için denemeler

gerçekleştirilmektedir. Ancak bu durum için yeni ya da geliştirilmiş iyon değişim membranlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bahsedilen sıcaklık aralığında yüksek basınçlara çıkılmadığı sürece (10 bardan daha fazla) Nafion çok hızlı bir şekilde su kaybeder ve nemlendirme problemi ortaya çıkar. Nafion'un yerini almaya aday bir malzeme **polibenzimidizole**'dür (Savinell, 1998). Daha yüksek çalışma sıcaklığı ile platin katalizör bölgesinde CO emilimi ortadan kaldırılarak, CO zehirlenmesi engellenmiş olur. Ayrıca bu çalışma rejimi kombine ısı – güç uygulamaları için daha yüksek kalitede ısıyı olanaklı kılar. PBI proton iletiminin kolaylaştırılması için önemli derecede düşük su içeriğine ihtiyaç duyduğundan, hücre içerisindeki suyun kontrolü oldukça basitleşir. Bununla birlikte kabul edilebilir düzeyde iyonik iletimi sağlayabilmek için membranın fosforik asit ile doyurulması gerekir. Ancak fosforik asit ile polimer omurga sıkı bir şekilde birbirine bağlanmazlar. Sonuç olarak PAFC'da ihtiyaç duyulan önlemler PEFC içinde gerekli olur (sıvı halde sudan kaçınmak ve korozyon koruması).

Yüksek sıcaklık membranları için bir diğer yaklaşım ise Nafion'u geliştirilmesini temel alır. Son yapılan çalışmalarda modifiye edilmiş bazı malzemeler Nafion 112'ye yakın iletkenliklere yaklaşmıştır (Debe, 2003). Böylece 120°C çalışma sıcaklığı elde edilir. Hücre performansı üzerinde basınç ve sıcaklığın önemli derecede etkisi vardır. Günümüzde kullanılan yakıt pilleri 80°C'de 0,001 ile 1.0 MPa (~0,1 ile 150 psig) basınç aralığında çalışmaktadır. Halen birçok araştırmacı ortam basıncında çalışacak teknolojiler için çalışmalarını sürdürse de günümüzde taşımacılık uygulamalarında kullanılan yakıt pilleri 0,285MPa (25 psig) basınçta çalışırlar.

4.1.4 Su ve Termal Kontrol

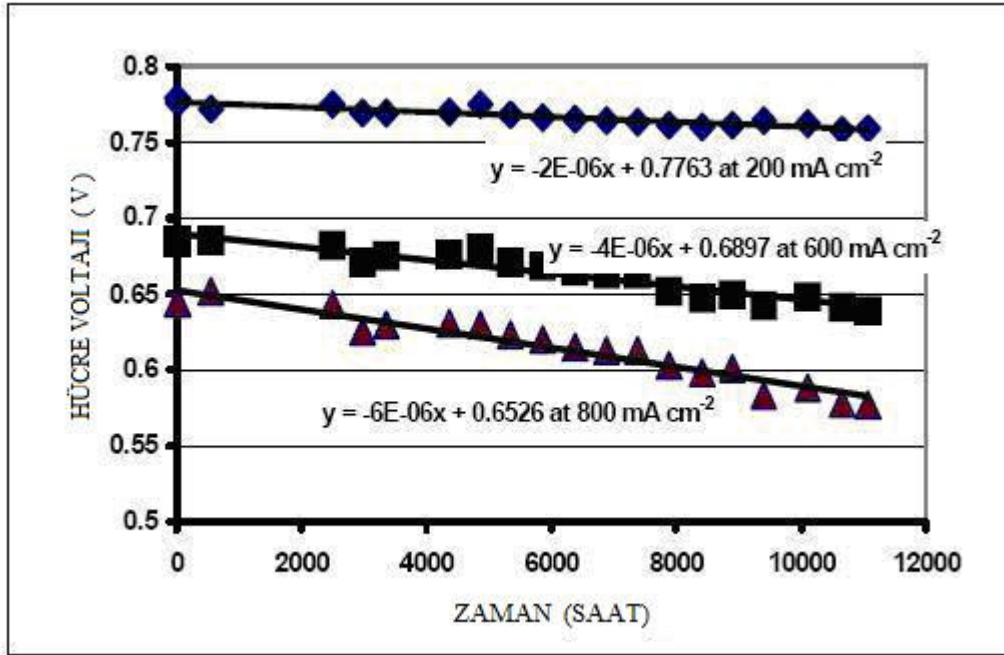
İşlemin 100°C'nin altında ve atmosfer basıncında gerçekleşmesine bağlı olarak su sıvı olarak reaksiyon sonucunda açığa çıkar. Kritik bir gereksinim, yüksek iyonik iletimin sağlanabilmesi için elektrolit içerisinde yüksek nem içeriğinin sağlanmasıdır. Yüksek akım yoğunluklarında çalışılması esnasında (yaklaşık 1 A/cm²) yüksek su dengesini sağlayabilmek kritik bir noktadır. Bunun sebebi de kütle iletimi sorunu, suyun oluşumu ve dağıtımı ile ilişkilidir. Elektrolitin iyonik iletkenliği, membran tam olarak su ile doyurulduğunda yüksektir. Bu da yakıt pilinin tüm verimini etkilemektedir. Yeterli bir su kontrolü gerçekleştirilmediğinde suyun oluşumu ve hücreden uzaklaştırılması arasında bir dengesizlik oluşacaktır.

Su doygunluğu işlem sırasında suyun dengelenmesi ile elde edilir. Su iletimini etkileyen faktörler; hücre içersindeki su akışı, katottan geri difüzyon ve yakıt içersindeki suyun anot içersinden difüzyonudur. Suyun iletimi yalnızca çalışma şartlarının değil ayrıca membran ve elektrot karakteristiğinin de bir fonksiyonudur. İşlem sırasında anodun katottan daha kuru olmasıyla oluşan bir konsantrasyon farkı ortaya çıkabilir. Bu şartlar altında katottan anoda doğru bir geri difüzyon oluşur. Membran kalınlığı da bu olayda etkilidir. Daha ince membran kalınlığı ile daha büyük miktarda su anoda geri iletilir. Yakıt pili içersinde tüm parçaların aşırı taşmaya sebebiyet vermeden yeterli miktarda su ile temas etmesi gerekmektedir. Kuruma gerçekleşirse membranın elektroda tutunması tersine etkilenecektir. Elektrot ve elektrolit arasındaki yakın temas, içersinde likit bulunmayan elektrolit hiçbir şekilde bir iletim köprüsü oluşturamayacağından, çok önemlidir. Bu tarz bir bozulma geri dönülemez olacağından, kuru şartlar altında çalışmanın membran ömrüne çok ağır darbeleri olacaktır.

Uygun çalışma adaptasyonunu ve akış alanı dizaynını temel alan güvenilir su kontrol biçimleri geliştirilmiştir. Bu sebeple akış alanı dizaynında serpentin ya da farklı biçimlerde kanalcıklar bulunur. Akış plakaları (aynı zamanda çift kutuplu plaka görevini görür) genellikle grafitten, enjeksiyon kalıplama karbondan ya da bir metalden üretilir. Eğer reaksiyon sonunda açığa çıkan sudan daha fazla su tüketiliyor ise, yakıt piline gelen gazların nemlendirilmesi çok önemli bir hal alır. Bununla birlikte eğer nemlendirme işleminde aşırıya kaçılırsa elektrotlara doğru gaz difüzyonunda problemler ortaya çıkmaktadır. Akış alanının giriş ve çıkışı arasında bir sıcaklık yükselişi hücre içersindeki suyun dengelenmesi için buharlaşmayı artırır. Ayrıca yakıt pili içersindeki suyu kontrol altında tutabilmek için, kapiler kuvvet ile hücre içersine su takviye eden ya da hücreden suyu uzaklaştıran harici bir fitili membrana bağlama denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Platin katalizörün etkinliliğinin artırılması için destek karbon yapının gözenekleri içersine çözelti formunda polimer katılır. Bu, katalizör ile katı polimer elektrolit arasındaki ara yüzeyi artırır.

Günümüzdeki birçok PEFC akım toplama, dağıtma, gaz dağıtımı ve termal kontrol için döküm karbon plakalar kullanır. Soğutma işlemi hücre ile birleştirilmiş bir pompa içersinden pompalanan suyun devrede dolaşmasıyla sağlanır. Hücrenin bir başından diğer başına sıcaklık artışı 10°C'nin altında tutulur. Bazı üreticilerce metal plakalar alternatif olarak kullanılır.



Şekil 4.5 Üç farklı akım yoğunluğunda PEFC için dayanıklılık testi sonuçları

Bir PEFC için birincil kirleticiler karbonmonoksit ve kükürttür. Karbondioksit ve reaksiyona girmeyen hidrokarbonlar seyreltici olarak davranırlar. İşlenmiş hidrokarbon yakıtlar tipik olarak en az %1 oranında CO içerirler. Bununla birlikte gaz akışı içerisinde çok düşük miktarlarda CO bulunsa da bu miktardaki CO platin katalizör yüzeyine tutunur ve hidrojeni engeller. Testler 10 ppm gibi düşük miktarda CO'nun gaz akımı içerisinde bulunması halinde bunun yakıt pili performansını etkilediğini ortaya koymuştur. Yakıt işlenmesi CO içeriğini düşürebilmektedir ancak artan yakıt saflaştırılmasıyla ilişkili sistem maliyetleri ortaya çıkmaktadır. CO'ya karşı yapısal toleransı bulunan platin/rutenyum katalizör geliştirilmiştir. Bu katalizör ile 200 ppm oranına kadar CO tolere edilebilmiş ancak platin üzerinde toplanan hidritlerin CO₂ ile reaksiyonlarından anot performansı olumsuz yönde etkilenmiştir (Wilkinson, 1997). PEFC için diğer kirleticileri ise amonyak (membran bozulması), alkali metaller (katalizör zehirlenmesi, membran bozulması), partiküller ve ağır hidrokarbonlar (katalizör zehirlenmesi ve tıkanma) oluşturur. Anot ve katot akımları bu kirleticilere karşı çok dikkatli bir şekilde filtre edilmelidir.

Gelişiminin bugünkü aşamasında polimer elektrolit yakıt pillerinin karşısına birçok teknik ve mali problem çıkmaktadır. Bu problemlerin başlıcaları: hücre membranı, katot performansı ve hücre ısınma limitleridir. Günümüzde kullanılan yakıt pillerinde bulunan membranlar pahalı, belirli iyonik iletkenlik ve kalınlık değerleri ile sınırlıdır. Daha düşük fiyatlı düşük direnç

gösteren membranlar gerekmektedir. Bu durum özellikle yüksek akım yoğunluğu işlemi olarak tanımlanan taşıt uygulamaları için önemlidir. Daha düşük dirençli ince membranlar da güç yoğunluğu iyileştirmesine katkıda bulunacaktır. Piyasanın membran talebinin kayda değer biçimde artması halinde, fiyatların bugünkü fiyatların altına ineceği tahmini yapılmaktadır.

Yüksek akım yoğunluklarında hava ile çalışıldığında katot performansında bir iyileştirilmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında katalizör tabaka içerisinde gaz geçirgenliği ve iyonik iletimde bir sınır ortaya çıkmaktadır. Katodun gaz tarafında bulunan ince bir azot katmanının ilave sınırlamalar yarattığı düşünülmektedir. İyonik iletkenliği ve hücre basıncını arttıracak, azot katmanının etkilerini azaltacak bir katodun gelişimine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bölgesel ısı dağılımı hücre işlemini hava ile yaklaşık 2 A/cm^2 akım yoğunluğunda sınırlamaktadır. Tek hücreler, saf oksijen kullanılarak daha yüksek akım yoğunluğu değerlerine çıkabileceklerini kanıtlamışlardır. Daha iyi soğutma planları ile akım ve güç yoğunluğunu arttırmak mümkün olabilecektir.

4.2 Hücre Elemanlarının Gelişimi

Şu an sürmekte olan araştırmalarda birincil odak nokta performans iyileştirmesi ve maliyet azaltılmasıdır. Bu amaca ulaşmak için gelişimler; iyileştirilmiş hücre membranları, yakıt içerisinde CO 'nun ayrıştırılması ve iyileştirilmiş elektrot dizaynı konularında sürmektedir. Direkt yakıt kullanımıyla, artan hücre sıcaklığı ve ortam basıncında sıfır nemlendirme ile çalışmaya doğru bir ilerleme sağlanmıştır.

PEFC'ler başlangıçta doyurulmamış elektrot / Nafion elektrolit ara yüzeyi ile imal edildi. Daha sonra ise bu imalat şekli elektrodun aktif tabakası içerisine bir proton iletici yerleştirilerek değiştirildi. Bu durum yüksek akım yoğunluğu elde etmek için gerekli katalizör yükleme miktarını 0.4 mg/cm^2 'ye kadar düşürdü. Daha büyük yüzey alanına sahip karbon takviyeli katalizörlerin kullanımıyla, araştırmacılar elektrotları daha da düşük platin yüklemesi ile test ettiler ve geleneksel yöntemlerle karşılaştırılabilecek performanslar elde ettiler. Örnek olarak Los Alamos National Laboratory $0,12 \text{ mg Pt/cm}^2$ ile bir katodu test ederken, Texas A&M University $0,05 \text{ mg Pt/cm}^2$ yüklemesi ile bir katodun testini gerçekleştirdi.

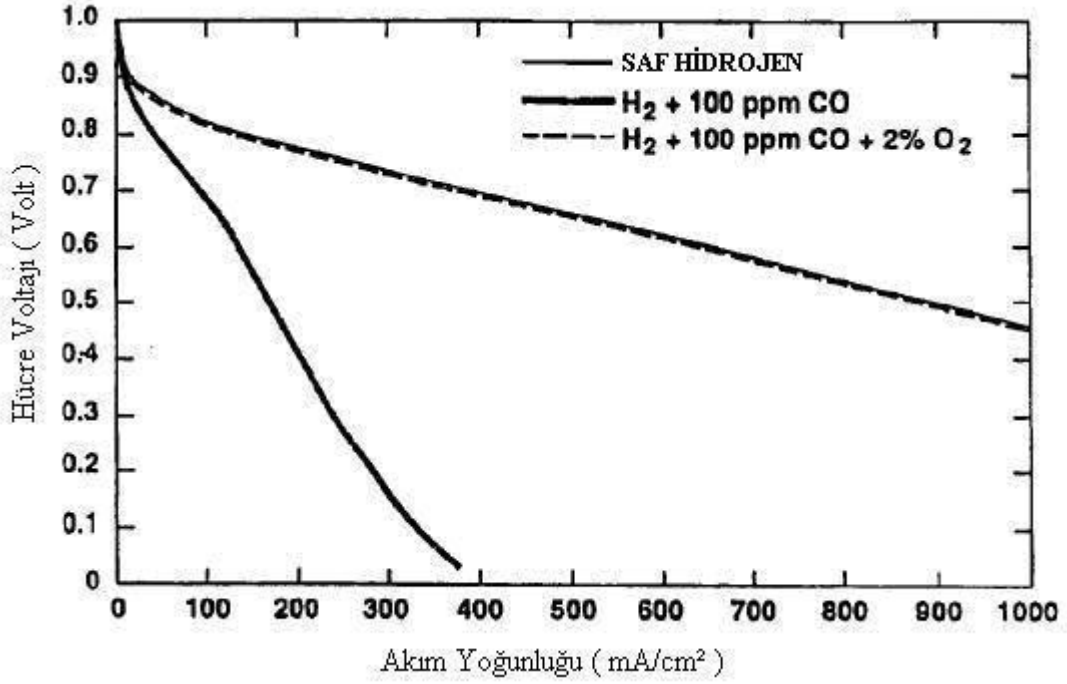
0,1 mg Pt/cm² kadar düşük katalizör yüklemesi ile elektrodun imali için başka bir yaklaşımda geliştirilmiştir. Elektrot yapısı, elektrolit ve platin demeti arasındaki temas yüzeyinin artırılmasıyla iyileştirilmiştir. Bu yaklaşım ile elde edilen avantaj; 2-3 mikron arası kalınlığa sahip katalizör tabakası ve katalizör ile polimerin uniform bir karışımının üretilmesidir. Örnek olarak 0,07 mg/cm²'den 0,13 mg/cm²'ye platin yüklemesine sahip bir hücre imal edilmiştir. Bu hücre basınçlandırılmış O₂ ile >0,4 V'da 3 A/cm² akım yoğunluğu ve basınçlandırılmış hava ile 0,65V'da 1 A/cm² akım yoğunluğu üretmiştir (Derooin, 1992).

2,4 atmosfer H₂, 5,1 atmosfer hava, 80°C sıcaklık hücre koşullarında 0,13 mg Pt/cm² katalizör yüküne sahip Nafion membranlı hücre ile 4000 saat üzerinde dengeli performans sağlanmıştır (0,5V ve 600 mA/cm² akım yoğunluğunda). Su kontrolü dengeli gerçekleşmiştir. Anot katalizör deaktivasyonu sebebi ile bazı performans kayıpları ortaya çıkmaktadır. Ancak önemli derecede uzun dönemli performans kayıplarına yol açan, platin katalizör olgunlaşması adı verilen olgu, gözlemlenen hücre için dikkate alınmamıştır.

Diğer çalışmalar ise pahalı, yüksek saflığa sahip çift kutuplu grafit plakalar yerine kullanılacak düşük maliyetli, düşük ağırlıklı ve karbon bazlı grafit malzeme üzerine odaklanmıştır. Paslanmaz çelik ve alüminyum gibi kaplamalı metaller temas direnci ve dayanıklılık olumsuzluklarına rağmen bu uygulama için dikkate alınmaktadırlar. İletken plastik ve kompozit çift kutuplu plakalar laboratuvar ortamında önemli başarı ortaya koymuştur.

Bir platin / alüminyum oksit kullanılarak, seçici oksidasyon metanolden işlenerek elde edilmiş gaz (anot yakıt sağlama akımı) içersindeki CO'yu %1'den yaklaşık 10 ppm'e indirebilmektedir. Anot katalizörünün sonuç performansı bu kadar düşük bir CO miktarından etkilenmiş olsa bile memnuniyet vericidir. Los Alamos National Laboratory tarafından ortaya konan bir yaklaşımla, anot bölümüne düşük miktarlarda hava ya da oksijen gönderilmesiyle bu problemin üstesinden gelinebileceğini ortaya koymuştur.

Aşağıdaki şekilde, bu yaklaşım kullanılarak elde edilen performansın saf hidrojen kullanım durumu ile eşdeğer olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6 Anot bölümündeki oksijen karışımının PEFC performansı üzerindeki etkileri

Bir başka yaklaşım ise halen üzerinde dikkatle durulan platin-rutenyum elektrotlar gibi CO tolere edebilen anot katalizörlerinin gelişimidir. Platin/rutenyum anotlar düşük seviyeli hava karışımı ile 10 ppm CO barındıran işlenmiş yakıtla çalışma durumunda 3000 saatin üzerinde durmaksızın çalışmaya olanak sağlamıştır.

PEFC teknolojisinin gelişiminde platin bazlı çift metallik katalizör kullanımıyla formaldehit elektro oksidasyonu ve direkt metil alkol kullanımı hususlarında önemli gelişmeler yaşanmaktadır.

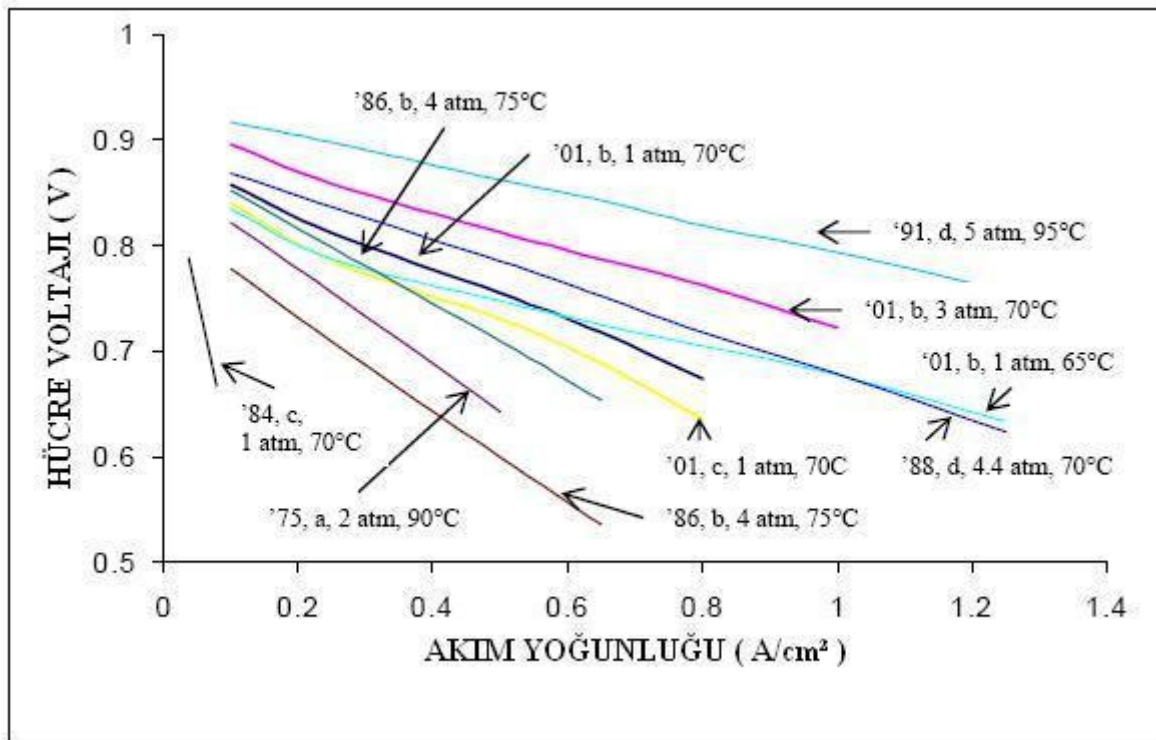
4.3 Performans

Basınç, sıcaklık, reaksiyona giren gazlar ve diğer parametreleri kapsayan çalışma koşullarındaki değişimler sebebiyle performans seviyeleri çok geniş bir aralıkta elde edilir.

Amerika Gemini Uzay programında kullanılan PEFC, 2 atmosfer basınçta ve 50°C sıcaklıkta çalışan 32 adet hücre demetiyle 37 mA/cm² akım yoğunluğunu 0,78V'ta vermektedir. Günümüzde ise yapılan çalışmalar ile 0,4 mg/cm² platin yüklü elektrotlar ve Nafion membran içeren PEFC'ler 80°C çalışma sıcaklığında 0,78V'ta 200 mA/cm² değerini (3 atmosfer H₂ ve 5 atmosfer hava) vermektedir. Günümüze en yakın olarak yapılan çalışmalar da platin

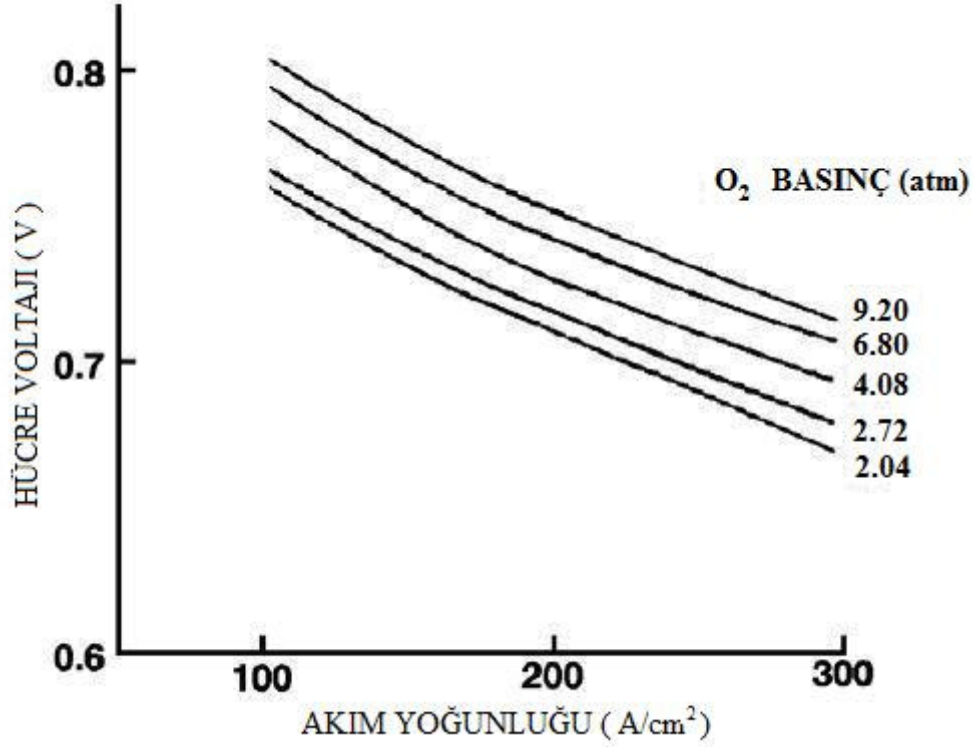
yüklemenin azaltılarak, çalışma sıcaklığının arttırılarak ve maliyetleri düşürecek diğer iyileştirmelerle güç yoğunluğunun devamını sağlamaya odaklanılmıştır.

Çalışma sıcaklığının PEFC performansı üzerinde çok önemli etkisi vardır. Sıcaklıkta yaşanan bir artma elektrolitin ohmik direncini düşürür ve elektrot reaksiyonlarının kinetiğini hızlandırır. Buna ek olarak yüksek sıcaklıklarda kütle taşınım limitleri düşer. Ancak toplam net hücre performansı iyileştirilmiş olur. Deneysel sonuçlar, her bir $^{\circ}\text{C}$ 'lik artış için 1,1 – 2,5 mV aralığında bir voltajın kazanıldığını ortaya koymuştur. Yüksek sıcaklıklarda çalışma ayrıca CO'nun absorbe edilme oranını da düşürmektedir. Sıcaklık artışı vasıtasıyla hücre performansı arttırılmış olmasına rağmen bu olgu, membranın kurumaya karşı hassasiyeti ve buna bağlı iyonik iletim kayıpları sebebiyle iyon değişim membranındaki suyun buhar basıncına bağlı olarak sınırlanmıştır.



Şekil 4.7 PEFC performansındaki tarihsel gelişim (US DOE, 2005)
(a-H₂/O₂, b-H₂/hava, c-işlenmiş yakıt/hava, d-H₂/bilinmiyor)

Çalışma basıncı da ayrıca hücre performansını etkilemektedir. Şekil 4.8’de 93°C’de çalışan bir PEFC’ye ait performans üzerinde oksijen basıncının etkileri gösterilmektedir.



Şekil 4.8 PEFC performansı üzerinde O₂ basıncının etkisi

Oksijen basıncının 30 psig'den 135 psig'e çıkmasıyla (3 atm'den 9,2 atm'ye) 215 mA/cm²'de hücre voltajında 42 mV'luk artış oluşmaktadır. Hücre sıcaklığı 104°C'ye yükseldiğinde, oksijen basıncındaki artışa bağlı olarak hücre voltajı 0,054 V artmaktadır. 50°C'de 500 mA/cm² ile çalışan bir PEFC için, basıncın 1atm'den 5 atm'ye artışı 83 mV'luk voltaj kazanımı gösterir. 80°C 431 mA/cm²'de çalışan bir başka PEFC için 2,4 atm'den 3,4 atm'ye doğru oluşan düşük bir basınç artışı 22 mV'luk voltaj kazanımı göstermektedir. Oksijen basıncındaki bir artışın katottaki kutuplaşmada önemli ölçüde azalmaya yol açtığı bu sonuçlarla ispatlanmıştır. Basınç artımından kaynaklanan performans iyileştirmeleri, reaksiyona girecek gazların basınçlandırılması için gereken enerjiye bağlı olarak dengelenmelidir. Tüm sistem çıkış, verimlilik, maliyet ve boyutlara göre optimize edilmelidir.

Nedenleri tam olarak anlaşılamamış olmakla birlikte yaşam süresi performans düşüşleri bir yakıt pilinde anahtar performans parametresidir. Voltaj düşüşlerinin kaynağı olarak; kinetik kayıplar, ohmik kayıplar, kütle iletim kayıpları ve işlenmiş yakıt toleransındaki kayıplar gösterilebilir.

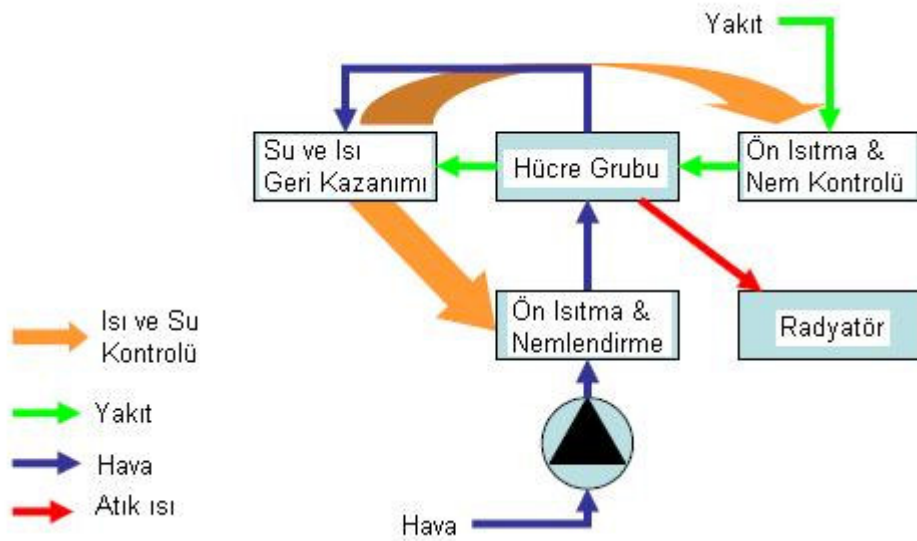
Günümüzde PEFC teknolojisi üzerindeki Araştırma-Geliştirme çalışmalarının odak noktası düşük maliyetli yakıt pili elemanlarının gelişimine ihtiyaç duyan karasal taşımacılıkta kullanılacak bir yakıt pilinin geliştirilmesidir. Taşımacılık uygulamaları için birincil yakıt olarak hidrojen düşünülmektedir. Sabit uygulamalar içinse işlenmiş doğal gaz yakıt olarak birinci adaydır. Otomotiv uygulamalarında odak noktası, tüm güç yoğunlukları için gerçekçi şartlar altında dayanıklılığın iyileştirilmesi, nem ve sıcaklık gereksinimlerinin gevşetilmesi ve maliyetlerin düşürülmesi olarak yer değiştirmiştir. İşlenmiş yakıt kullanan yakıt pilleri için daha iyi CO ve kükürt toleransı kritik bir noktadır. Çalışma sıcaklığının PAFC'lere göre daha düşük olması sebebiyle işlenmiş yakıt akımından ortaya çıkan CO'nun anot katalizörünü zehirlemesi aşılması gereken bir problemidir.

4.4 PEFC Sistemleri

PEFC demetleri yüksek performanslı işleme sahip olabilmek için sıcaklık, nem seviyesi, yakıt ve hava besleme kalitesinin çok sıkı bir kontrolüne ihtiyaç duyarlar.

4.4.1 Direkt Hidrojen PEFC Sistemleri

Direkt hidrojen PEFC sistemleri arzu edilen dizayn şartları altında çalışabilmek için çok kapsamlı termal ve su kontrol sistemlerine ihtiyaç duyarlar. Bu kilit elemanlar; ısı değiştiriciler, nemlendiriciler ve kondenserlerdir.



Şekil 4.9 Direkt hidrojen PEFC sistemi ana elemanları

Direkt hidrojen PEFC sistemlerine ait bir diğer kilit eleman da hidrojen depolama tankıdır. Çok geniş bir yelpazede hidrojen stoklama yöntemleri ele alınmaktadır (sıkıştırılmış hidrojen depolama, sıvı halde depolama, metal hidrürler içerisinde depolama ve kimyasal depolama). Bu seçeneklerin her biri farklı avantajlar ortaya koymakta ayrıca enerji yoğunluğu, ağırlık, enerji verimliliği üzerine etki ve maliyet konuları arasında bir uzlaşma sunmaktadır. Tüm durumlar için özel emniyet tedbirleri gerekmektedir. Sonuç olarak bu sistemler için tesis elemanlarının boyut ve ağırlık dengesi tüm güç sisteminin ağırlığı ve hacmi üzerinde önemli faktörlerdir. Otomotiv yakıt pili geliştiricileri direkt hidrojen PEFC sistemlerinin hacmini azaltmada çok büyük adımlar atmışlardır. Bununla birlikte önemli ölçüde ağırlık ve hacim düşümü, içten yanmalı motorların güç yoğunluğunu karşılayabilmeleri için gerekmektedir.

4.4.2 İşlenmiş Yakıt PEFC Sistemleri

İşlenmiş yakıt PEFC sistemleri ile hidrojen depolamanın karmaşıklığı sorunundan kaçınılmış olur. Ancak bunun yerine sistem hidrokarbon yakıtları kontrol edebilecek şekilde dizayn edilir (benzer işlemler alkol yakıtlar içinde uygulanır). Bu durum dört adet ana işlem gerektirmektedir.

- Yakıt ön ısıtma ve buharlaştırma: Yakıtın, yeniden işleme ünitesinin besleme gereksinimlerini karşılayabilecek şekilde hazırlanması için gereklidir.
- Yeniden İşleme: Bu ünite kimyasal olarak hidrokarbon ya da alkolü gaz bileşimine çevirmektedir (karbonmonoksit ve hidrojen karışımı). En pratik iki oksidant buhar ve havadır. Eğer hava kullanılırsa, yeniden işleme ünitesine kısmi oksidasyon işlemcisi (POX), eğer buhar kullanılırsa buhar işlemcisi (SR), eğer hava ve buharın bir karışımı kullanılırsa, ototermal işlemci (ATR) adı verilir. Yeniden işleme ünitesini seçimi çeşitli faktörlere bağlıdır. POX işleme üniteleri; daha ufak, daha ucuz, hızlı tepki veren ve birçok yakıt için uygun ünitelerdir. ST işleme üniteleri ise yüksek sistem verimi sağlarlar. ATR'ler ve katalitik POX (CPOX) işleme üniteleri, aşağıdaki ünitelerin avantajlarını paylaşır:
- Su Gaz Değişim Reaktörü (WGSR) : WGSR karbonmonoksidi su buharı ile tepkimeye sokarak hidrojen ve karbondioksit oluşumunu sağlar. Bu reaktör PEFC sistemler için (aynı zamanda PAFC'ler için) hücrelerin karbonmonoksidi dönüştürememesi sebebiyle çok kritiktir.

Direkt hidrojen ve yeniden işlenmiş yakıtlı sistemlerin seçimi uygulamaya bağlıdır. Hafif araçlar için birçok uzman direkt hidrojen sistemlerini tercih ederken, sabit uygulamalar için doğal gaz yeniden işleme PEFC sistemleri seçilir.

4.4.3 Direkt Metil Alkol Yakıt Pili Sistemleri

Özel olarak optimize edilmiş PEFC'ler metil alkol ile beslenebilir ve böylece direkt metil alkol yakıt pilleri olarak adlandırılırlar (DMFC). Kavramsal olarak, ortam sıcaklığında sıvı halde bulunan ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir yakıt ile sistemin basitleşmesine yol açar. Hava kullanan bir DMFC ile 180 – 250 mA/cm² performans seviyelerine erişilmiştir. Fakat hücre voltajının 0,25 V ile 0,40 V arasında değerler alması sebebiyle, güç yoğunluğu değerleri 40 – 100 mW/cm² arasındadır. Bu düşük hücre voltaj değeri, nötr metil alkolün anottan katot tarafına karşıdan karşıya geçişinden kaynaklanan DMFC ile çok bilinen birkaç problemin etkisiyle ortaya çıkar:

- Yüksek anot aşırı gerilimi, metil alkolün kısmi olarak parçalanmış ürünlerinin absorbe (CO gibi) edilmesiyle ortaya çıkmaktadır.
- Yüksek katot aşırı gerilimi, metil alkolün ve parçalanmış ürünlerinin hücre içerisinde bir baştan diğer başa geçişi sırasında katot katalizörünün zehirlenmesiyle ortaya çıkmaktadır.

DMFC sistemleri yukarıda belirtilen performans değerlerine, direkt hidrojen PEFC'lerde kullanılan platin yüklemesinin yaklaşık 10 katı ile ulaşırlar (3 mg/cm² – 5 mg/cm² civarında). Araştırmalar yakıt geçişi ile mücadele edebilecek daha gelişmiş elektrolit malzemeleri ve metil alkol oksidasyonunu arttıracak daha aktif anot katalizörü bulma üzerine odaklanmıştır.

Katı polimer elektrolit malzemelerindeki ilerlemeler direkt metil alkol PEFC'lerin çalışma sıcaklığını 60°C'den 100°C'ye çıkarmıştır. Katalizör gelişimleri yüksek aktiviteli malzemeler üzerine odaklanmıştır. University of Newcastle'da bulunan araştırmacılar 200 mA/cm² değerinin üzerinde 0.3 V'da ve 80°C'de platin/rutenyum elektrotların 3 mg/cm² platin yükü ile çalıştığını rapor etmişlerdir. Yapılan diğer çalışmalarda da platin/rutenyum malzemelerin kullanımı, platinin yalnız kullanılmasından çok daha yüksek aktivite ortaya koymuştur.

Tüm yakıt pilleri, elektrot reaksiyonlarının ideal teorik değerlerinden sapmasına yol açan kinetik kayıplar ortaya koyarlar. Bu özellikle direkt metil alkol PEFC'ler için doğrudur. Yakıt yeniden işleme ünitesinin çıkarılması gereksinimine rağmen, metil alkol ve hava PEFC'leri saf hidrojeni yakıt olarak kullanan PEFC'lere ilgi çekici bir alternatif oluşturmaktadır. Direkt metil alkol PEFC ticarileşmesi için şu andaki minimum performans hedefi 0.5 V – 0.6 V'ta 200 mW/cm² 'dir.

4.5 PEFC Uygulamaları

4.5.1 Taşımacılık Uygulamaları

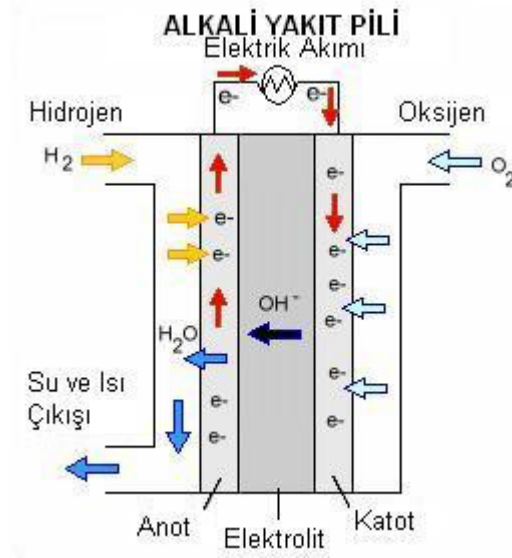
Günümüzde PEFC uygulamaları arabalar ve hafif kamyonlar için güç kaynağı olarak düşünülmektedir. Hidrojen, metil alkol ve benzini yakıt olarak kullanan PEFC sistemleri en az 12 farklı araç üreticisi firma tarafından hafif ticari araçlarına entegre edilmiştir. Bununla birlikte tüm araç üreticileri önümüzdeki on yıllık süre içerisinde PEFC'lerin yaygın olarak kullanılmaya başlanamayacağı üzerinde hemfikirdirler.

- Yakıt pili sistemlerinin ağırlık ve hacmi azaltılmalıdır.
- PEFC sistemlerinin ömür ve güvenilirliği iyileştirilmelidir.
- Gereken maliyet düşümlerini başarabilmek için ilave teknolojik gelişmeler gerekmektedir.
- Hidrojen altyapısı ve buna eşlik eden emniyet kural ve standartları geliştirilmelidir.
- PEFC sistemleri, araçlardan beklenen tüm çevresel şartlar altında çalışabilir olması için daha güçlü olmalıdır.

4.5.2 Sabit Uygulamalar

Birçok araştırmacı sabit uygulamalar için PEFC sistemlerini geliştirmektedirler. Bu çalışmalar oldukça küçük ölçekli güç üretimini hedeflemektedir (1 – 10 kW AC). Sistemlerin çok büyük bir çoğunluğu doğal gaz ya da propan kullanarak çalışma için dizayn edilmektedir. Sistem verimi tipik olarak %25 ile %32 aralığındadır. Soğutma suyu içerisindeki ısının yeniden kullanımıyla termal verim %80'e kadar çıkabilmektedir. Ancak su sıcaklığı (50°C - 70°C) birçok kombine ısı – güç uygulamaları için düşüktür. Sistem çalışma süresi 8000 saatin üzerine çıkmıştır.

5. ALKALİ YAKIT PİLLERİ



Şekil 5.1 Alkali yakıt pili şeması

Bu tip yüksek sıcaklıkta ($\approx 250^\circ\text{C}$) çalışan yakıt pillerinde konsantre KOH (ağırlıkça %85) elektrolit kullanılır. Daha düşük sıcaklıklar ($< 120^\circ\text{C}$) söz konusu ise konsantrasyon oranı daha düşük (%35-%50) KOH kullanılır. Geniş bir aralıkta katalizörler kullanılabilir (Ni, Ag, metal oksitler, lal taşı ve soy metaller). Yakıt temini hidrojen dışındaki reaktif olmayan bileşenler için sınırlandırılmıştır. CO bir zehirleyicidir. CO₂ ise KOH ile reaksiyona girerek elektrolitin yapısını bozan K₂CO₃'ü oluşturur. Havadaki düşük miktarlardaki CO₂ dahi alkali yakıt pili için potansiyel bir zehirleyici olarak düşünülmelidir. Bu sebepten ötürü genellikle hidrojen AFC için tercih edilen yakıttır.

Bir AFC için yükü taşıyan parçacık hidroksil iyonlarıdır. Hidroksil iyonları katottan anoda doğru taşınırlar ve anotta hidrojen ile tepkimeye girerek reaksiyon ürünü olarak su ve elektronları oluştururlar. Elektronlar harici bir devre üzerinde katoda doğru iletilerek elektriksel yük elde edilir. Reaksiyon ürünü açığa çıkan su katoda doğru yönlendirilir. Katotta su, oksijen ve harici devre üzerinden iletilen elektronlar ile tepkimeye girerek yeniden hidroksil iyonlarını oluşturur.

AFC, gelişimi 1960'lı yıllarda başlayan ilk modern yakıt pillerindendir. Apollo Uzay aracında kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Uzay uygulamalarında önemli ölçüde başarı sağlamış olsa da CO₂'ye karşı olan aşırı duyarlılık karasal uygulamalarda üstesinden gelinmesi gereken bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Halen ABD ve Avrupa'da bazı

araştırmacılar mobil uygulamalar ve kapalı (tersinir) sistemler için AFC üzerindeki çalışmalarına devam etmektedir.

AFC'lerin en önemli özelliği çok geniş bir aralıkta katalizör kullanımına ve aktif O₂ elektrot kinetiğine bağlı olarak diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında ortaya koyduğu mükemmel performanstır. Alkali yakıt pili üzerindeki ilk çalışmalar 1930'larda F.T.Bacon tarafından başlatılmıştır. 1952'de H₂ ve O₂ ile çalışan 5 kW alkali yakıt pilinin imalatı ve performans testleri tamamlanmıştır. Bacon tarafından geliştirilen bu yakıt pili %45'lik KOH elektrolit ile 200°C – 240°C'de çalışmaktaydı. Elektrolitin kaynamasını önlemek için basınç 40-55 atm arasında sağlanmaktaydı. Bu yüksek sıcaklık ve basınçta, hücre performansı oldukça iyiydi (0.78 V 800 mA/cm²). Anot, gözenekli çift Ni elektrottan oluşmaktaydı (Gaz tarafında 30µm gözenek çapına sahip, elektrolit tarafında 16µm gözenek çapına sahip çift katmanlı gözenekli nikel yapı). Katot ise gözenekli NiO yapıdan oluşmaktaydı. Gözenekli elektrottaki 3 aşamalı sınır elektrot boyunca farklı bir gaz basıncıyla sürdürülür.

Alkali elektrolitteki O₂ indirgenmesinin kinetiği fosforik asit elektrolite göre daha uygundur. Bir platin katodu (0,25 mg/cm²), 70°C'de %30'luk KOH elektrolit içerisinde ve 165°C'de %96'luk fosforik asit elektrolit içerisinde düşünelim. 100 mA/cm² 'de katot potansiyelleri KOH için 0,868 V, fosforik asit içinse 0,730 V olmuştur (Blurton, 1969). Çok çeşitli çalışmalar alkali elektrolit ile yüksek O₂ indirgenmesi sağlandığını ortaya koymuştur. Bu çalışmaların pratik sonucu olarak platin katotlar, alkali elektrolit içerisinde fosforik asit elektrolite göre verilen bir akım yoğunluğunda daha yüksek verim sergilemişler ya da aynı verim oranında daha yüksek yoğunluklu güç üretmişlerdir. Bockris saf hidrojen kullanan bir AFC'nin verimini üst ısıl değere göre %60, PAFC'nin verimini ise %50 olarak değerlendirmiştir.

Fosforik asit yakıt pilleri ve diğer yakıt pillerine göre alkali yakıt pillerinin göstermiş olduğu yüksek performans, karasal uygulamalar için alkali yakıt pili teknoloji gelişimini daha akla yatkın olarak göstermektedir. Alkali teknolojisinin uzay uygulamaları için gelişimindeki lideri UTC Fuel Cells, havayı bir oksitleyici olarak kullanarak AFC'lerin karasal, sabit güç uygulamaları olarak kullanılması için çalışmalara 1970'li yıllarda başlamıştır. Karasal uygulamalarda yaşanan en büyük zorluk herhangi bir hidrokarbon yakıt ya da hava içerisindeki CO₂'nin elektrolitte yer alan iyon taşıyıcılar ile reaksiyona girmesidir. İşlenmiş hidrokarbon yakıttan (birincil olarak doğal gaz) saf hidrojen elde edebilmek için yakıt işlemi

sırasında bir yüksek basınç düşürücü platin/paladyum separatör kullanılmıştır. Benzer olarak kalsiyum ve sodyum hidroksitten oluşan bir gaz temizleyici, CO_2 'yi hücre girişinde minimize etmek için ortam havası girişine konmuştur. Seperatör ve gaz temizleyicinin pahalılığı sebebi ile sabit güç tesislerinin ticari gelişimleri için ekonomik olmadığı düşünülmüştür. Aşılması gereken başka bir problem de alkali yakıt pillerinin ömrünün uzay uygulamaları için uygun olurken sabit güç tesisleri için çok kısa kalmasıdır. Şu an için H_2/O_2 kullanan bir alkali yakıt pili 2600 saat ömre sahiptir. Ancak 5000 saat için araştırma ve geliştirme faaliyetleri devam etmektedir. Sektörün lider firması UTC Fuel Cells, hareketsiz bir elektrolit ve H_2/O_2 'yi yakıt ve oksitleyici olarak kullanarak, tüm alkali programını uzay uygulamaları üzerinde yoğunlaştırmıştır.

Diğer araştırmacılar ise alkali teknolojisinin yüksek performansına bağlı olarak karasal uygulamaları hedeflemişlerdir. Bu araştırmacıların büyük bir çoğunluğu, hava akımındaki CO_2 problemini çözmede umut veren harici kalsiyum-sodyum hidroksit soğuruculu sistem içerisinde dolaşan elektrolit kullanmaktadır. Sirküle edilen elektrolit kullanımı ile CO_2 'nin miktarı, hareketsiz elektrolit kullanımı ile karşılaştırıldığında çok düşük değerler almaktadır. Yakıt pili kapatıldığında hücre neredeyse inaktif konuma geçtiğinden yakıt piline ait ömür beklentisi artmaktadır (≈ 5000 saat yakıt pili ömrü ticari bir araç motor ömrü için yeterli). Bu sebeple toplam ömür için sadece gerçek çalışma saatleri geçerli olmaktadır. Normal çalışma işlemi süresince elektrolit sürekli olarak sirküle edilmekte ve bu sebeple hareketsiz elektrolite sahip sistemlere göre bazı avantajlar elde edilmektedir:

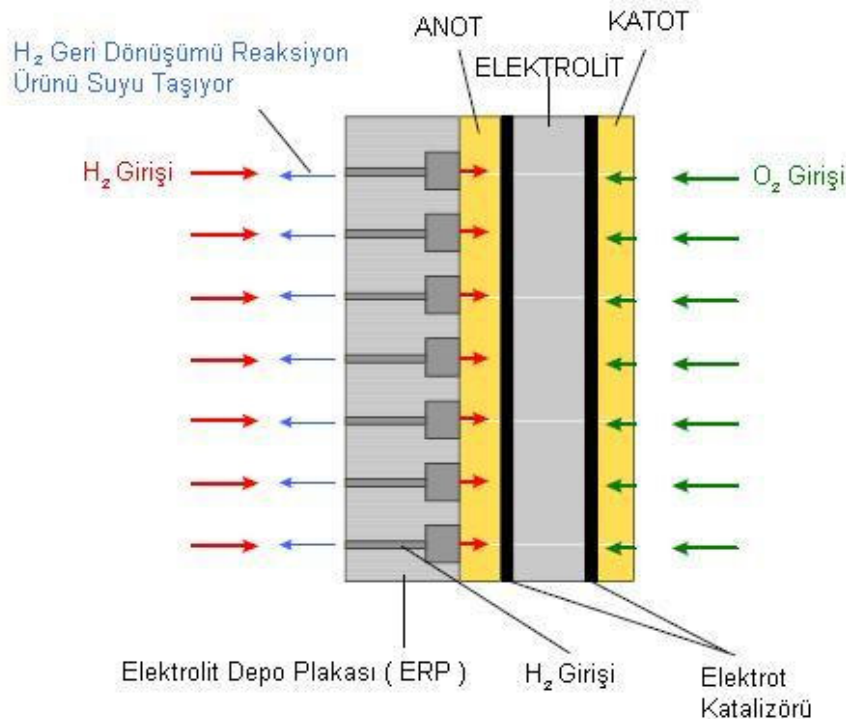
- 1) Hücre içerisindeki her bölgede elektrolitin su içeriği sabit olmakta ve kuruma problemi yaşanmamaktadır.
- 2) Isı değiştirici tarafından gerçekleştirilen ısı kontrol gereksizleşmektedir. Elektrolit kendi başına soğutucu akışkan görevi yapmaktadır.
- 3) Karbonatlar gibi saflığı bozan maddeler sirkülasyon akımı içerisinde toplanarak kolayca ortamdan uzaklaştırılabilir.
- 4) OH^- konsantrasyon gradyanı yüksek ölçüde düşürülmüş olur.
- 5) Elektrolit ile elektrot arasında oluşan gaz kabarcıkları elektrolit akımının bu kabarcıkları alıp götürmesiyle önlenmiş olur.

Alkali yakıt pilinin en önemli özelliklerinden biri de elektrotlar için soy metal katalizöre gerek duymadan yüksek reaktifliğe sahip olmasıdır (Hacker, 2000). Bu durum maliyete azaltıcı etki

yapmaktadır. Ek olarak alkali yakıt pillerinde kullanılan radyatörler, yüksek performans ve yüksek hücre sıcaklığı sebeplerine bağlı olarak PEFC'lerde kullanılan radyatörlere göre daha ufak boyutlu olabilir. Sirküle edilen elektrolit kullanımıyla parazitli akımlar oluşabilir. Tüm alkali hücreler elektrotlar arası yüksek gerilim üreterek elektrolit akımları vasıtası ile diğer hücrelere bağlanırlar. Salımlı akımlar yalnızca hücre performansını düşürmez. Aynı zamanda elektrotlara zarar verir. Ancak bu sorun uzun, dar elektrolit kanalları ile özel bir elektrot dizaynı kullanılarak kolayca ortadan kaldırılır.

Bazı araştırmacılar direkt metil alkol kullanarak hidrokarbon yakıt seperatörü probleminde kurtulmayı denemişlerdir. Ancak bu yakıt pilleri hidrojen yakıtlı hücreler kadar tamamiyle incelenmemiş olsalar da düşük performans ortaya koymuşlardır.

Alkali yakıt pillerinin günlük hayat dışındaki uygulamalar (uzay, denizaltı uygulamaları ve askeri uygulamalar) için alışılmadık ekonomikliğı bu teknolojinin maliyet bakımından çok da güçlü sınırlandırılmadığını ortaya koyar. Bununla birlikte tüketiciler ve endüstriyel pazar, alternatif teknolojiler ile alkali yakıt pillerinin yarışabilmesi için düşük maliyetli sistem elemanlarının gelişimine ihtiyaç duymaktadırlar. Günümüzde AFC'lere duyulan ilginin büyük kısmını, düşük maliyetli yakıt pili elemanlarının gelişimine bağlı olarak hareketli ve sabit karasal uygulamalar oluşturmaktadır. Bu bakımdan karbon yapılı gözenekli elektrotlar dikkate değer bir rol oynarlar.



Şekil 5.2 H₂/O₂ alkali yakıt pili çalışma prensipleri

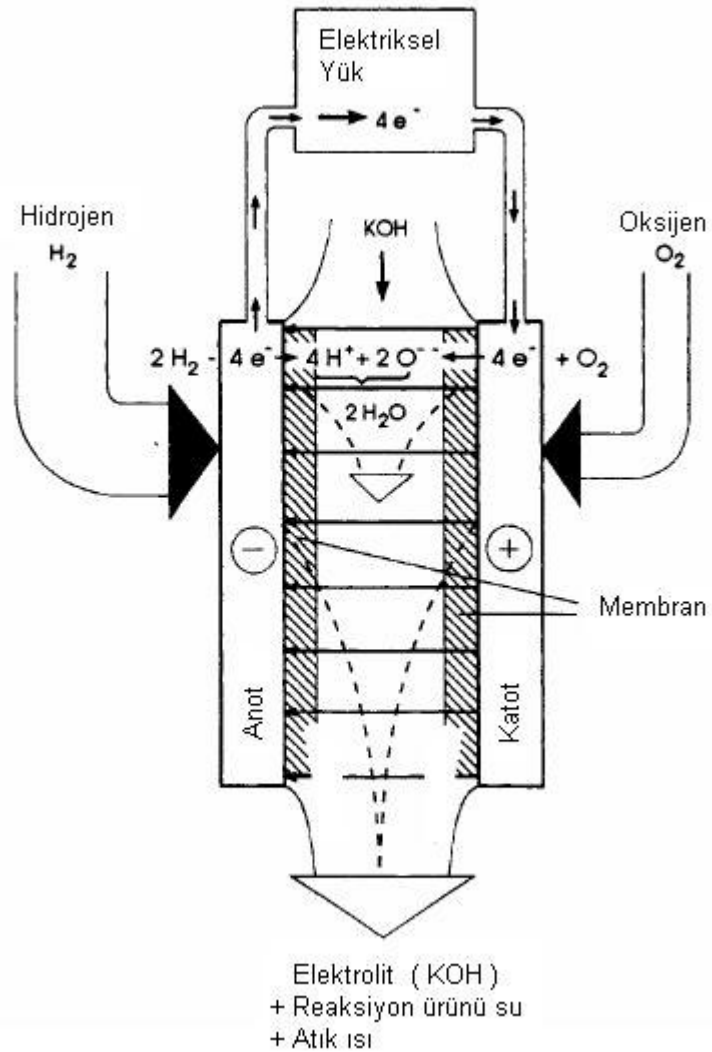
H_2 / O_2 ya da H_2 / hava alkali yakıt pillerinin her ikisi içinde reaksiyonlar:



Hidroksil iyonları elektrolitteki iletken parçacıklardır. Eşdeğer yakıt pili reaksiyonu :



Alkali hidroksiller arasında en yüksek iletken KOH olması sebebiyle elektrolit için tercih nedenidir.



Şekil 5.3 H_2 /hava alkali yakıt pili çalışma prensipleri

- Avantajları: AFC'ye ait arzu edilen özneliliklerin; geniş bir aralıkta katalizör seçimine olanak tanınması ve aktif O₂ elektrot kinetiğine bağlı olarak diğer aday yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında hidrojen ve oksijen üzerindeki mükemmel performansını da içermesi.
- Dezavantajları: Elektrolitin CO₂'ye karşı aşırı hassasiyeti sebebiyle yüksek oranda saf H₂'ye yakıt olarak ihtiyaç duyması en başta gelmektedir. Bunun bir sonucu olarak yakıt işleme sistemi yakıttan çok yüksek verimde CO ve CO₂ uzaklaştırma işlemini gerçekleştirebilmelidir. Ek olarak eğer ortam havası oksitleyici olarak kullanılacaksa, bu hava içerisindeki CO₂ de ayrıştırılmalıdır. Teknik olarak bu problemlerin üstesinden gelindiğinde, sistemin boyutları ve maliyeti üzerinde çok önemli bir etki yaratacaktır.

5.1 Hücre Elemanları

Hareketsiz elektrolit içerisinde kullanılan KOH konsantrasyonu düşük sıcaklık (< 120°C) uygulamaları için ağırlıkça %35 - %50 değerleri arasında değişmektedir. Yüksek sıcaklık uygulamaları (~ 260°C) için dizayn edilen AFC'lerde ise KOH konsantrasyonu ağırlıkça %85'tir. Elektrolit genellikle asbest kullanılan yapı içerisinde bir arada tutulur ve çok geniş bir seçim aralığında katalizör (Ni, Ag, metal oksitler ve soy metaller) tepkimeyi hızlandırmak için kullanılabilir.

En son teknoloji ürünü olarak günümüz uzay mekiklerinde kullanılan AFC'ler 114cm boy, 38cm en ve 35cm yüksekliğe sahiptir. 118 kg. ağırlığında olan bu yakıt pilleri ortalama 7 kW güç üretirler. Apollo programında kullanılan AFC ile aynı basınç aralığında (4 atm) çalışan bu yakıt pilleri, aynı AFC ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıkta (85°C – 95°C) daha yüksek akım yoğunluğu (470 mA/cm² , 0,88 V'ta) ile çalışmaktadır. Elektrotlar yüksek miktarlarda soy metaller içermektedir. Anot, gümüş kaplamalı Ni katman üzerine 20 mg/cm² %80 platin - %20 paladyum yüklemesiyle oluşturulmuştur. Katot ise, gümüş kaplamalı Ni katman üzerine 20 mg/cm² %90 altın - %10 platin yüklemesiyle oluşmuştur. Her iki elektrotta 85°C – 95°C'lik düşük sıcaklıklarda yüksek performans sağlayabilmek için politetrafloretillen ile bağlanmıştır. Çok farklı türde malzemeler (potasyum titanat, seryum oksit, asbest, zirkonyum fosfat jel) AFC için mikro gözenekli separatör olarak kullanılmıştır.

Elektrolit %35 KOH'dir ve anot tarafındaki bir hazne vasıtasıyla yeniden doldurulur. Çift kutuplu plakalar için altın kaplamalı magnezyum kullanılır (US DOE, 2004).

Union Carbide Corporation'ın gerçekleştirdiği çalışmalar, günümüzdeki elektrolit sirkülasyonlu AFC'lerin karasal uygulamalarının temellerini oluşturmuştur. Ardından gelen diğer firmalar aynı temel üzerinde çalışmalarını sürdürerek elektrolit sirkülasyonlu alkali yakıt pillerinin tahrik gücü ve yedek güç uygulamaları için geliştirmişlerdir. Günümüzde kullanılan yakıt pili hücre elektrotları, en yüksek 0.5 mg/cm^2 oranında soy metal içermektedir. 0.3 cm kalınlığa sahip hücreler, tek kutuplu bir düzende bir araya getirilir ve ard arda gelecek şekilde kenar bağlantıları ile birbirlerine bağlanır. Hücre bağlantısı 75°C 'de çalışır. Gazlar hücre içine ortam basıncında beslenir ve saf hidrojen ya da ayrıştırılmış amonyak kullanılır. Aralıklı çalışma (her gün birkaç saat) ile 1000 saat üzerinde ömürleri vardır. Yakıt pili ömrü ile testler halen sürmektedir.

Elektrotlar için çok çeşitli katalizör kullanılmakta ya da kullanımı düşünülmektedir:

- 1) Soy Metaller (pahalı ancak basit uygulama)
- 2) Klasik soy metal olmayan metaller (katot için gümüş ve anot için nikel)
- 3) Lal taşı ve perovskitler (maliyetlerinin soy metallere göre düşük olması sebebi ile alternatif katalizör olarak kabul edilirler)

5.1.1 Yakıt Pili Elemanlarının Gelişimi

Sabit elektrolitli AFC'ler en çok uzay ve kapalı ortamlarda kullanılırken, elektrolit sirkülasyonlu AFC'ler karasal uygulamalarda kullanılmaktadır.

Sabit elektrolitler kullanan H_2/O_2 alkali teknolojisinin tamamen geliştirildiği düşünülmektedir. Mevcut yakıt pili teknolojisine güvenin en büyük göstergesi, uzay mekiklerinde kullanılan AFC için yedek bir güç ünitesinin bulunmayışıdır. İleride mevcut H_2/O_2 dizaynında yaşanabilecek iyileştirmelerin bir olasılık dışında maliyet etkisinin olmayacağı düşünülmektedir. İstisna olarak gösterilen bu olasılık, yakıt pili ömrü uzatılabilirse bakım masraflarında yaşanabilecek direkt düşüşlerdir.

Uzay mekiklerinde kullanılan yakıt pilinin ömrünü sınırlandırılan eylem, hücre kafesinin KOH korozyonudur. Mevcut yakıt pili ömrü 2600 saattir. Hücre demetleri, 110 uçuş ve yaklaşık 87000 saat kapasiteli ömre erişebilme kapasitelerini ispatlamışlardır. Her 2600 saatte yeniden bir hücre demeti koyarak, temizleyerek ve ekipmanın dengesini gözlemleyerek bahsedilen ömre ulaşırlar. Hücre çerçevesinin KOH kaynaklı korozyonu ile bağlantılı yolunun uzunluğunu arttırarak hücre ömrünü 5000 saate çıkarılması sağlanmaktadır. Bu konseptte uygun bir yakıt pili üretilmiş olup, test edilmektedir (UTC Fuel Cells, 2002).

Elektrolit sirkülasyonlu AFC'lerde elektrot gelişimi şu konular üzerine odaklanmıştır:

- 1) Gazların (H_2 ve hava) ve sıvı elektrolitlerin akışı için gözenekli yapı karakteristiklerinin optimize edilmesiyle çok katmanlı yapı
- 2) Katalizör gelişimi

Aşılması gereken bir başka konuda elektrotların damlamasına sebebiyet veren poitetrafloretilenin kararsızlığıdır. Birçok üretici soy metal katalizör kullanmaktadır. Lal taşı ve perovskitler elektrotların maliyetlerinin düşürülmesi için bir girişim olarak geliştirilmektedirler. Maliyet düşürücü imalat yöntemlerinin gelişimi; toz karışımı ve karbon yapıları elektrotların preslenmesini, çökeltme ve spreyleme ile yüksek sıcaklıkta sinterlemeyi kapsamaktadır.

AFC elektrolit gelişimi KOH su çözeltisinin konsantrasyon aralığı ile sınırlıdır. Maliyeti daha düşük olan NaOH kullanımı düşünülmektedir. En düşük maliyet avantajları, iletkenlik düşümüne bağlı olan performans azalması sebebi ile uygulanabilirlikten uzak kalmaktadır. Bununla birlikte NaOH elektrolit elektrotların ömrünü uzatmaktadır. Bunun da sebebi CO_2 varlığında, potasyum karbonata göre sodyum karbonatın daha düşük çözünürlüğü olmasına rağmen daha ufak kristaller oluşturması sebebi ile karbon gözeneklere zarar vermemesidir. Ağırlık düşümü ve ömür uzatımı üzerindeki diğer yaklaşımlar; epoksi reçine, polisülfon ve ABS (akrilonitril – bütadien – stiren) araştırmalarını içermektedir. Geliştirme aşamasındaki hücre çerçevesi teknikleri de enjeksiyon kalıplama , kaynak ve preslemeyi içermektedir (Broeck, 1987).

Sabit elektrolitli AFC'ler karbondioksit karşı çok hassastırlar. Hidrokarbon kaynaklı olmayan hidrojen ya da saf hidrojen anoda direkt olarak gönderilebilir. Örnek olarak,

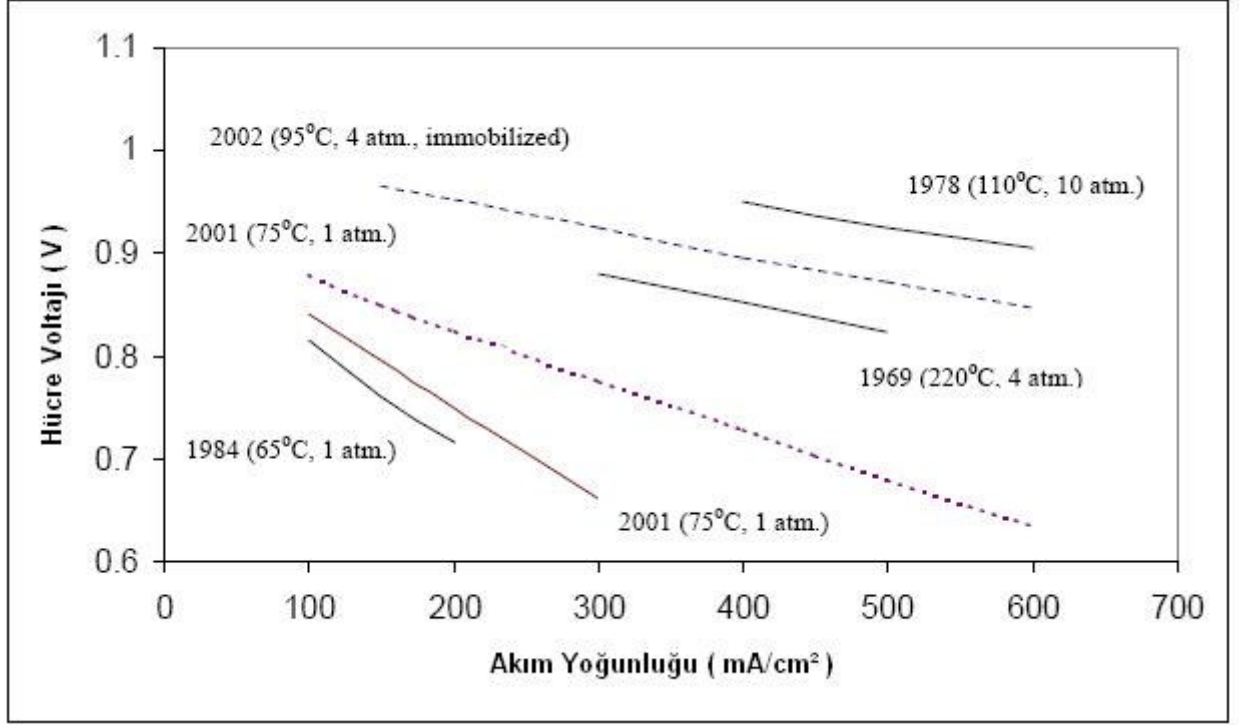
ayrıştırılmış amonyak (%25 N_2 , %75 H_2 ve geride kalan NH_3) gibi içersinde karbon bulunmayan yakıt gazlar direkt olarak hücre içerisine beslenebilir. Hidrojen içeriği %25'ten daha büyük olduğunda, hidrojenin azota göre çok daha yüksek olan difüzyon oranına bağlı olarak gerilimde çok küçük düşmeler yaşanır. Karbon içeren yakıt kaynağından H_2 elde edilirse gaz saflaştırma gereklidir. CO_2 'nin gaz ya da sıvı akımından ayrıştırılması için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Fiziksel ve kimyasal ayrıştırma en çok tercih edilen metotlardır. Bununla birlikte her iki yöntemde de yakıt pili için gereken CO_2 limitlerine erişebilmek için birden fazla aşamaya ihtiyaç vardır. Kreyojenik ve biyolojik ayrıştırmayı içeren ilave iki metot da bulunur. Alkali yakıt pili için sıvı hidrojen yakıt olarak kullanılacaksa, oksidan akımı için CO_2 'nin yoğunlaştırularak havanın dışına atılabilmesi amacıyla bir ısı değiştirici sistemi kullanılabilir. Bu tekniğin, kalsiyum – sodyum hidroksit gaz temizleyici metoduna göre ağırlık bakımından avantajı bulunmaktadır. Yüksek saflıktaki kaynaktan CO_2 'nin sıvılaştırılması için en çok kullanılan yöntem düşük sıcaklıkta damıtmadır. Biyolojik ayrıştırmada elde edilen sonuçlar umut vericidir ancak sistemin kapatılma periyodunun ardından tekrar aktif hale geçme sorunu üstesinden gelinmesi gerekli bir problemdir.

Bir başka CO_2 ayrıştırma metodu da membran ayrıştırmadır. Bu metodun daha az yer kaplaması, hareketli parça bulunmaması ve yüksek enerji verimi için potansiyele sahip olması avantajları arasındadır. Polimer membranlar, gazları eriyik difüzyonu yolu ile iletirler, düşük gaz akışına sahiptirler ve bozunmaya maruz kalırlar. Membranlar diğer yöntemlere göre pahalıdırlar. Membran ayrıştırma metodu ile karşılaşılan en büyük sorun yüksek maliyet ve membran boyunca gerekli olan önemli derecede basınç değişimidir. Yüksek basınç gradyeni problemi, membran üzerine bir gerilim uygulanarak ortadan kaldırılabilir.

Bir başka yöntem de sıvı yakıtın yeniden işlenmesinde, buhar ile bir membran kullanılmasıdır. Sıvı yakıt ve suyun, ayrışma için gerekli basınca erişmesi için çok az bir ilave enerji gerekmektedir. Alkali yakıt pili üreticileri ekonomik olarak umut vaat eden CO_2 ayrıştırma yöntemleri üzerinde çalışmaktadırlar. Bununla birlikte elektrolit sirkülasyonlu yakıt pili teknolojisi karasal uygulamalar için tercih edilmiştir.

5.2 Performans

AFC'lerin 1960'dan günümüze performansları ile ilgili veriler şekilde verilmiştir.

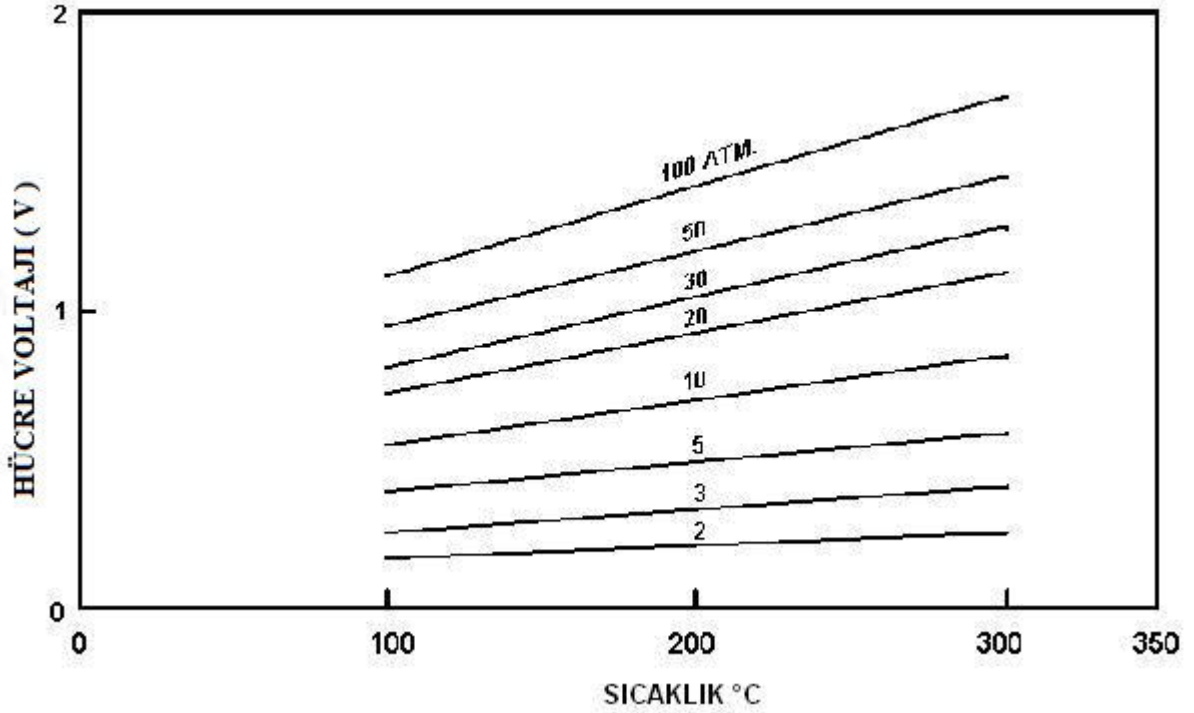


Şekil 5.4 AFC performansında tarihsel gelişim (US DOE, 2004)

H₂/hava performansı sürekli çizgi ile, H₂/O₂ performansı ise kesikli çizgi ile gösterilmektedir. İlk başta geliştirilen AFC'ler uzay uygulamalarının gereksinimlerini karşılayabilmek için yüksek sıcaklık ve basınçta çalışmaktaydı. Daha yakın zamanlarda ise teknolojinin ana odak noktası karasal uygulamalar olması sebebiyle ortam sıcaklık ve basıncına yakın değerlerde çalışan düşük maliyetli sistem elemanları tercih edilmektedir. Yakıt pili çalışma koşullarındaki değişimin sonucu olarak performansta düşmeler ortaya çıkmıştır.

5.2.1 Basınç Etkisi

AFC'lerde yaşanan tipik performans artışı hücre çalışma basıncındaki artış ile gerçekleşir. Şekil 5.5'te çok geniş bir sıcaklık aralığında alkali yakıt pillerinin basınç ile gerilimlerindeki artışı göstermektedir.



Şekil 5.5 Hidrojen/oksijen hücresi tersinir voltajı

Belirli bir çalışma sıcaklığında gerilim değişimi, basıncın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki ifade ile açıklanabilir:

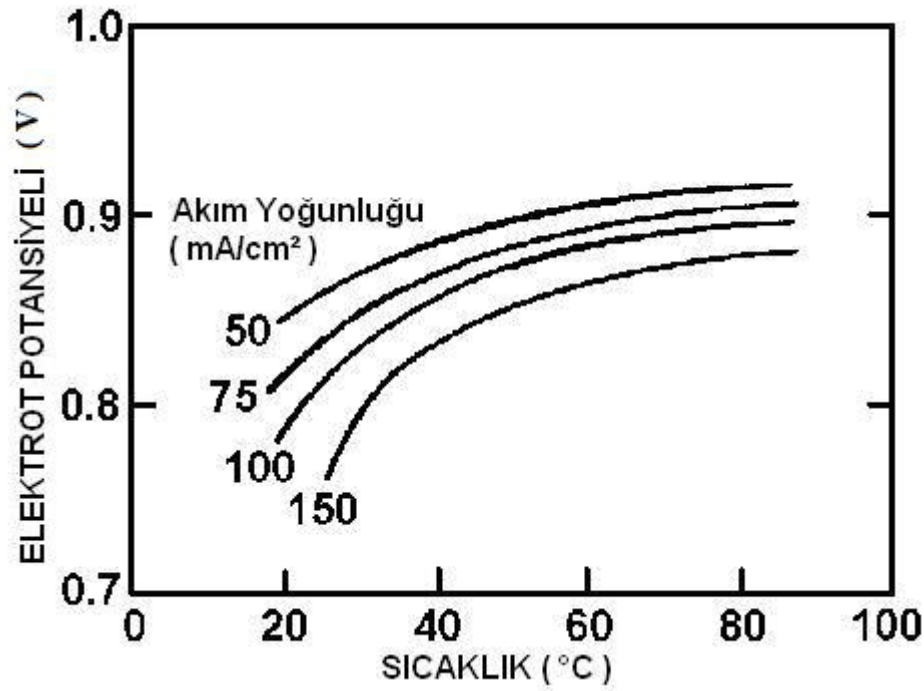
$$\Delta V_p = 0.15T \log\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (5.4)$$

Bu ifade de ΔV_p gerilim değişiminin birimi mV, çalışma sıcaklığı T'nin birimi K'dir. P_2 talep edilen performans basıncı, P_1 'de performansı bilinen referans basınç değeridir.

Daha hızlı sistem kinetiği elde edebilmek için 100°C'den daha büyük çalışma sıcaklığı ve buna eşlik eden daha yüksek basınç kullanılmalıdır. Uzay gemisi yakıt pilleri 5 atm basınçta, 200°C'de, %60'ın üzerinde bir verimle 5000 saatten fazla çalışabilmektedirler (Penner, 1985). Ancak unutulmaması gereken konu 5 atm'e doğru olan bir basınç artışı beraberinde bu yüksek basınca dayanabilmek için önemli bir ağırlık artışı getirmektedir. Uzay uygulamalarında ağırlık kritik bir konudur. Ayrıca bu performans artışı sıkıştırılmış gazların kullanıma hazır olduğu uygulamalarda gerçekleştirilebilir (uzay araçları ve deniz altı gibi). Diğer durumlarda ise kompresörler gerekmektedir. Kompresörler ise parazitli güç üretimine sebebiyet verdiklerinden sistem verimini düşürürler. Kompresör kullanarak tüm sistem verimi üzerinde bir artış elde etmek olanaklar dışında gözükmemektedir.

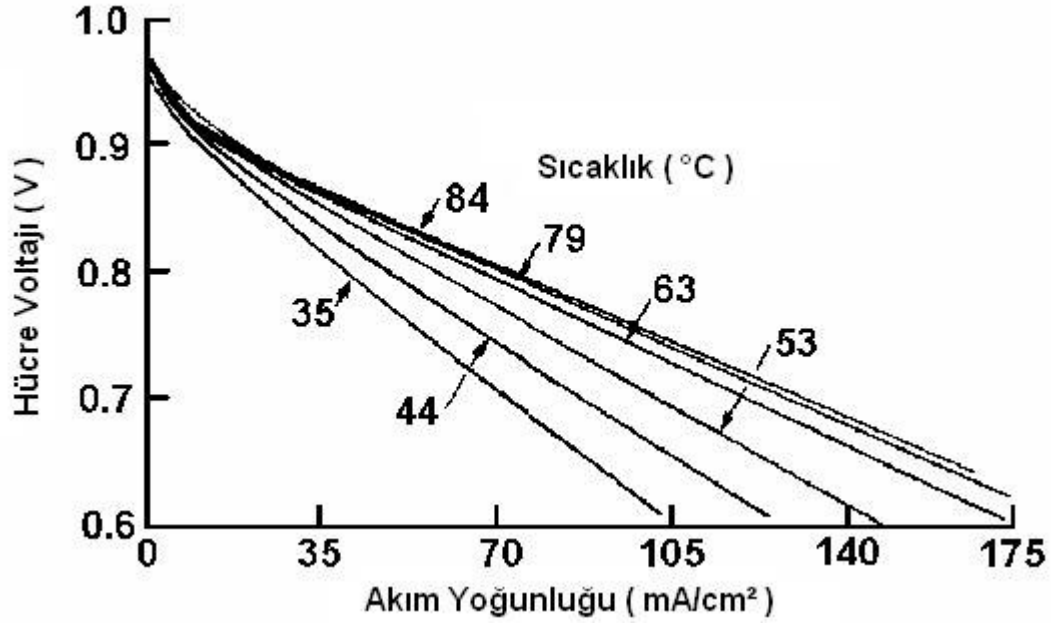
5.2.2 Sıcaklık Etkisi

Reaksiyon ürününün su buharı olduğu standart şartlar altında H_2 ve O_2 tüketen bir yakıt pili için tersinir hücre potansiyelinin 49 mV azaldığı ortaya koyulmuştur. Bununla birlikte PAFC’lerde olduğu gibi aktivasyon kutuplaşması, kütle transfer kutuplaşması ve ohmik kayıpların azalması sebebi ile sıcaklıkta yaşanan bir artış hücre performansını arttırmaktadır. Performanstaki bu artış, katalizörlü karbon yapıdaki (0.5 mg Pt/cm^2) gözenekli katoda ait Şekil 5.6’da gösterilmiştir.



Şekil 5.6 O_2 indirgenmesinde sıcaklık etkisi

Beklenildiği gibi, belirli bir akım yoğunluğunda sıcaklık düştükçe elektrot potansiyeli de düşmektedir ve bu düşüş daha yüksek akım yoğunluklarına çıkıldıkça çok önemli değerlere ulaşmaktadır. $60^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığı için, $50 - 150 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda katot performansındaki artış $0.5 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ 'dir. Clark'ın (1965) daha önce yaptığı çalışmalar da, 50 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve $50^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $3 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ gibi bir sıcaklık katsayısı bulunduğunu ortaya koymuştur. McBreen ve diğer araştırmacıların daha sonra tek bir H_2 /hava hücresi ve %50'lik KOH ile gerçekleştirdiği ölçümler, 60°C 'nin üstünde elde edilen sıcaklık katsayılarının, düşük sıcaklıktaki katsayılarla göre oldukça düşük olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 5.7 AFC voltajı üzerinde sıcaklık etkisi

McBreen'in yaptığı çalışmalar gerilim değişimini (ΔV_t), sıcaklığın bir fonksiyonu olarak 100 mA/cm² akım yoğunluğunda elde eden aşağıdaki denklemleri ortaya koymuştur.

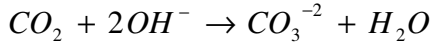
$$\Delta V_t = 4.0 (T_2 - T_1) \quad T < 63^\circ\text{C} \text{ için} \quad (5.5)$$

$$\Delta V_t = 0.7 (T_2 - T_1) \quad T > 63^\circ\text{C} \text{ için} \quad (5.6)$$

Alkali yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığından 70°C'ye kadar) çalıştıklarında makul performanslar göstermişlerdir. Bunun sebebi KOH çözeltisinin iletkenliğinin düşük sıcaklıklarda yüksek oluşudur. Örnek olarak, 70°C'de çalışmak için dizayn edilen bir alkali yakıt pilinin çalışma sıcaklığı oda sıcaklığına indiğinde, performansı yalnızca yarım güç seviyesi düşecektir.

5.2.3 Yabancı Madde Etkisi

Yapılan araştırmalarda sadece karbondioksit sorun olarak karşımıza çıkan yabancı madde olmuştur. Sabit elektrolitli AFC'ler CO₂ içeren işlenmiş yakıtlar ve havadaki CO₂ varlığı ile büyük performans düşüşleri yaşamaktadırlar. CO₂'nin negatif etkisi OH⁻ ile girdiği reaksiyondan kaynaklanmaktadır.

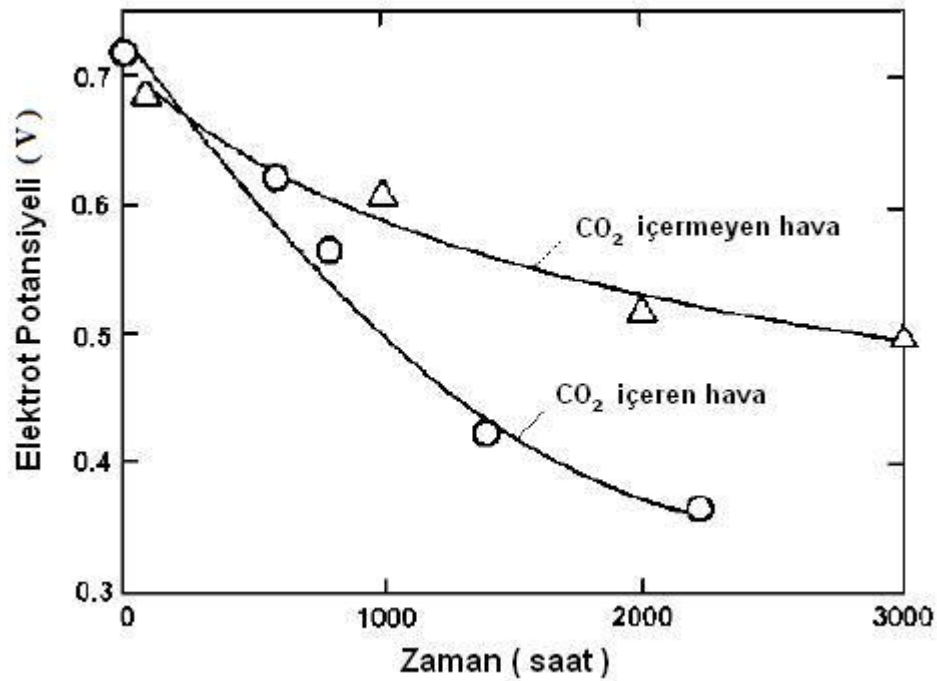


(5.7)

Bu reaksiyon aşağıdaki sonuçları meydana getirir:

- 1) OH^- konsantrasyonu düşer
- 2) Elektrolit viskozitesi artar. Bunun sonucunda difüzyon oranı ve akım limitleri düşer.
- 3) Karbonat tuzları gözenekli elektrotta çökelir ve kütle transferini engeller.
- 4) Oksijen çözünürlüğü düşer.
- 5) Elektrolitin iletkenliğı düşer.

Sirkülasyonlu sıvı elektrolit kullanımında bu durum kritik değildir ancak yine de önemli etkileri bulunur. CO_2 'nin hava katotları üzerinde yaptığı etki Şekil 5.8'de açıkça görölmektedir.



Şekil 5.8 CO_2 içeriğine bağılı olarak AFC elektrodu potansiyel düşümü

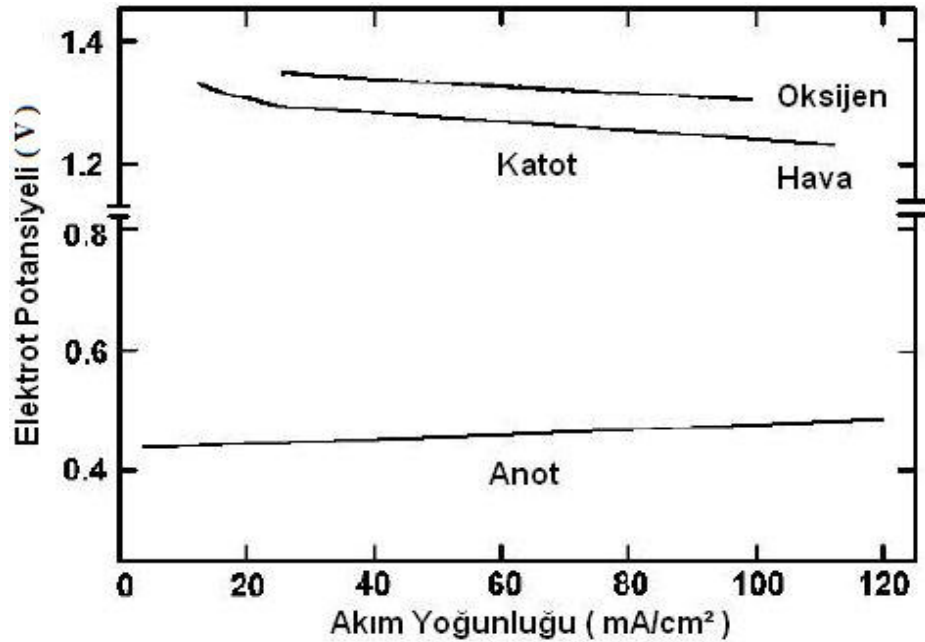
Bu sonuçları elde edebilmek için elektrotlar sürekli olarak 32 mA/cm^2 'de çalıştırılmış ve voltaj akım eğrileri sürekli ölçölmüştür. Her iki durum içinde performans zamanla birlikte düşmektedir. Bununla birlikte içeriğinde CO_2 bulunmayan hava ile elde edilen performans 2000 saat çalışmadan sonra daha sabittir. Daha sonra gerçekleştirilen testler ile bu performans düşümünün, karbonat kristalleri tarafından karbon gözeneklerin mekanik olarak harap

edilmesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Geliştirilmiş elektrotlar , yüksek miktarlarda CO_2 oranına rağmen binlerce saat daha fazla dayanım göstermiştir (Kordesch, 1983).

Yüksek konsantrasyonlu KOH'da ayrıca CO_2 içeren hava ile çalışan O_2 elektrodun ömrüne olumsuz yönde etki eder. Fakat elektrodun yüksek sıcaklıklarda çalışması elektrolit içerisindeki CO_2 'nin çözünürlüğünü arttıracak için faydalıdır. Bu sebeple çalışma koşullarının değiştirilmesi ile elektrot ömrü uzatılabilir. Kordesch tarafından gerçekleştirilen kapsamlı araştırmalarda CO_2 içeren hava ile çalışan elektrodun ömrü, 9N KOH içerisinde 65°C 'de 65 mA/cm^2 akım yoğunluğu ile 1600 saat ile 3400 saat arasında değer almaktadır. Benzer koşullarda çalışan içerisinde CO_2 olmayan hava ile çalışan elektroda ait testlerde 4000 ile 5500 saat arası çalışma sürelerine erişilmiştir.

5.2.4 Akım Yoğunluğu Etkisi

Fosforik asit yakıt pillerinde olduğu gibi bir AFC'den elde edilen voltaj; ohmik, aktivasyon ve konsantrasyon kayıplarından etkilenir. Şekil 5.9 bu etkileri özetleyen 1965 yılında elde edilmiş verileri, $55^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ 'de H_2 oksidasyonu ve O_2 indirgenmesi için karbon yapıları elektrotlu katalize edilmiş reaksiyonda elektrolitin ohmik kayıplarını hariç tutarak göstermektedir (Clark, 1965).



Şekil 5.9 O_2 ve hava ile elektrot performansları (55°C - 60°C 'de 9 N KOH içerisinde)

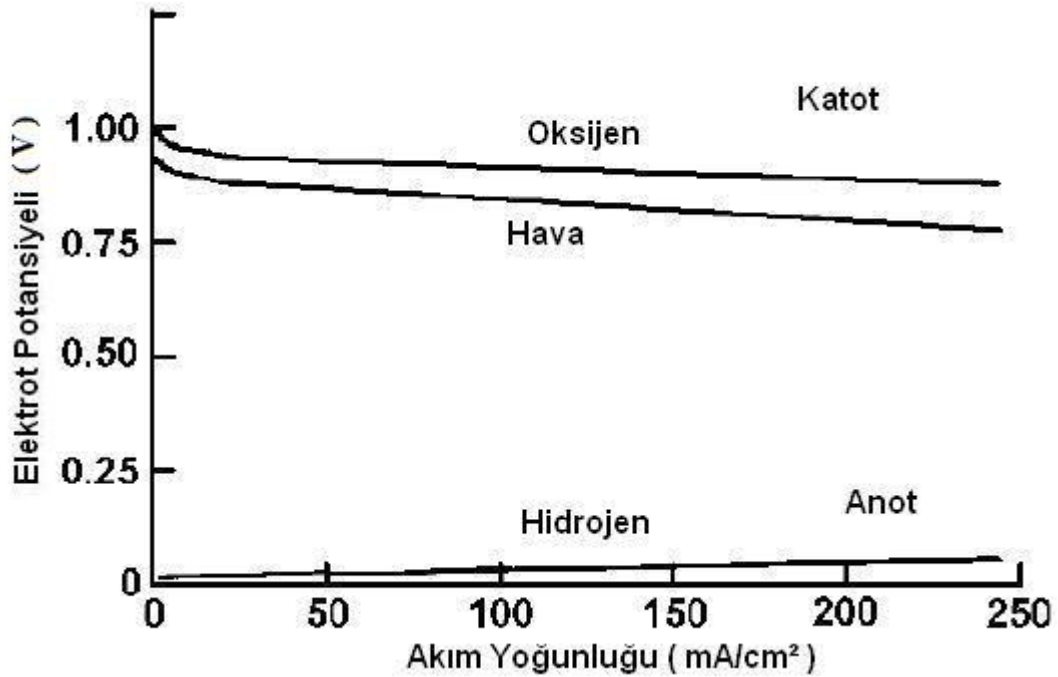
Elde edilen sonuçlar $55^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ 'de 9N KOH'da çalışan yakıt pili için akım yoğunluğu denklemlerini vermektedir:

$$\Delta V_J = -0.18 \Delta J \quad J = 40 \text{ mA/cm}^2 - 100 \text{ mA/cm}^2 \text{ O}_2 \text{ ile çalışma} \quad (5.8)$$

$$\Delta V_J = -0.31 \Delta J \quad J = 40 \text{ mA/cm}^2 - 100 \text{ mA/cm}^2 \text{ hava ile çalışma} \quad (5.9)$$

ΔV_J birimi mV ve J birimi mA/cm^2 'dir.

Diğer Şekilde ise 65°C 'de çalışan ve soy metal katalizör (anotta $0,5 \text{ mg Pt-Rh/cm}^2$, katotta $0,5 \text{ mg Pt/cm}^2$) kullanan 12N KOH elektrolite sahip bir yakıt pilinin performansı görülmektedir. 1986 yılında elde edilmiş olan bu sonuçlar 1965 yılında elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılabilir. Ohmik kayıplar dikkate alınmadan elektrot potansiyellerine bakıldığında, 100 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, O_2 ile 0.9 V ve hava ile 0.85 V gerilim elde edilmiştir. Daha önce kullanılan elektrotlar ile günümüzde kullanılan elektrotlar arasındaki en temel fark O_2 indirgenmesi için sınırlandırıcı akımın iyileştirilmiş olmasıdır.



Şekil 5.10 O_2 ve hava ile elektrot performansları (65°C 'de 12 N KOH içerisinde)

Bu sonuçlar ile 12N KOH elektrolit ve 65°C 'de çalışan yakıt pili için aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$\Delta V_J = -0.25 \Delta J \quad J = 50 \text{ mA/cm}^2 - 200 \text{ mA/cm}^2 \text{ O}_2 \text{ ile çalışma} \quad (5.10)$$

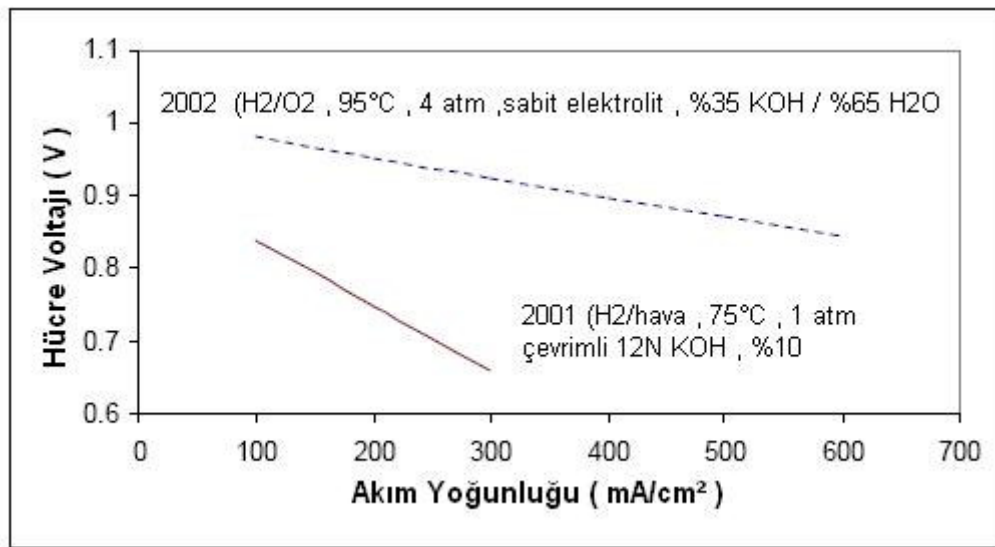
$$\Delta V_J = -0.47 \Delta J \quad J = 50 \text{ mA/cm}^2 - 200 \text{ mA/cm}^2 \text{ hava ile çalışma} \quad (5.11)$$

5.2.5 Yakıt Pili ömrünün Performans Üzerine Etkisi

UTC Fuel Cells firmasının H_2/O_2 alkali teknolojisi yaklaşık 25 mV/1000 saat kayıp ortaya koymaktadır. AFC hücre grupları 5000 saatten biraz daha az çalışma süreleri için stabil bir çalışmaya sahip olduklarını ispatlamışlardır. Bu hücre gruplarının kayıp oranı 20 mV/1000 saat ya da 1000 saatten biraz daha az olmuştur. Ancak bu çalışma oranları, ekonomik sebeplerle 40000 saat üzerinde çalışma süresine ihtiyaç duyan sabit elektriksel güç üretimi için AFC yakıt pillerinin ticarileşmesi açısından en önemli engel olmaktadır.

5.3 AFC Denklemlerinin Özeti

AFC'ler ile ilgili olarak daha önceki bölümlerde açıklanan parametrik performanslar, farklı yakıt pili koşullarındaki referans olarak alınan muhtelif verileri temel almaktadır. Aşağıda bir arada gösterilen denklemler sadece, daha iyi veriler ya da tahmin yürütmek için yeterli temel bilgi yoksa kullanılmalıdır. Aşağıda gösterilmiş olan denklemler, yine aşağıda H_2 /hava performansına ait ölçülmüş değerleri gösteren grafik ile bağlantılı olarak çok değişik çalışma koşullarındaki performansın tahmini için bir temel olarak kullanılabilir. Ayrıca şekilde yer alan uzay gemilerinde kullanılan AFC, H_2/O_2 performansı için bir referans noktası olarak alınmıştır. Ancak bu denklemler H_2/O_2 AFC yakıt pillerinin farklı koşullardaki çalışmalarının tahmini için kullanılmamalıdır.



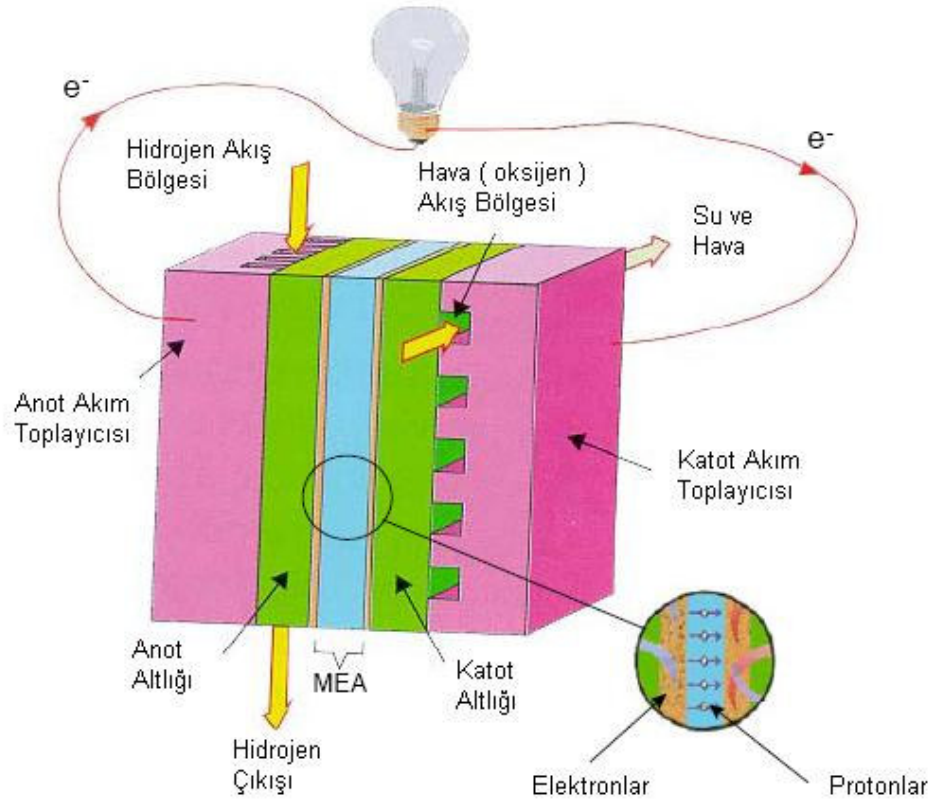
Şekil 5.11 Referans alkali yakıt pili performansı

Çizelge 5.1 Alkali yakıt pili denklemleri

PARAMETRE	DENKLEM	AÇIKLAMA
BASINÇ	$\Delta V_p = 0.15T \log\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$	1 atm < P < 100 atm 100°C < T < 300°C
SICAKLIK	$\Delta V_t = 4.0(T_2 - T_1)$	T < 63°C , 100 mA/cm ² 'de
	$\Delta V_t = 0.7(T_2 - T_1)$	T > 63°C , 100 mA/cm ² 'de
AKIM YOĞUNLUĞU	$\Delta V_j = -0.18 \Delta J$	J = 40 - 100 mA/cm ² , O ₂ ile 9N KOH 55°C-60°C'de çalışma
	$\Delta V_j = -0.31 \Delta J$	J = 40 - 100 mA/cm ² , hava ile 9N KOH 55°C-60°C'de çalışma
	$\Delta V_j = -0.25 \Delta J$	J = 50 - 200 mA/cm ² , O ₂ ile 12N KOH 55°C-60°C'de çalışma
	$\Delta V_j = -0.47 \Delta J$	J = 50 - 200 mA/cm ² ,hava ile 12N KOH 55°C-60°C'de çalışma
ÖMÜR ETKİSİ	$\Delta V_{\text{ömür}} = 20mV$ her ≈ 1000 saat için	

6. FOSFORİK ASİT YAKIT PİLLERİ

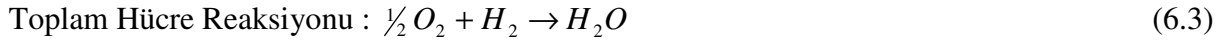
Fosforik asit yakıt pili ticarileşmiş ilk yakıt pili teknolojisidir. Günümüze kadar üretilen ünite sayısı tüm diğer yakıt pili teknolojilerini aşmıştır. Tesislerin büyük çoğunluğu 50 – 200 kW aralığında kapasiteye sahipken 1 – 5 MW'lık büyük tesisler de kurulmuştur (Kurulmuş en büyük tesis ile 11 MW AC güç elde edilmiştir). PAFC'lerin geliştirilmesi konusunda en çok sabit uygulamalar, güç santralleri ve buna bağlı kojenerasyon güç tesisleri uygulamalarında yoğunlaşmıştır. Gelişimde en büyük endüstriyel katılımcılar Amerika Birleşik Devletleri'nde UTC Fuel Cells, Japonya'da Fuji Electric Corporation, Toshiba Corporation ve Mitsubishi Electric Corporation'dır.



Şekil 6.1 Fosforik asit yakıt pili şeması

Bu tip yakıt pilinde de yük taşıyan parçacık PEFC'de olduğu gibi hidrojen iyonlarıdır. Anot yüzeyine temas eden hidrojen molekülü proton ve elektronlarına ayrışmaktadır. Elektronlar harici bir devre üzerinden katoda iletilerek elektriksel yük elde edilirken, protonlar elektrolit içerisinden katoda doğru ilerler. Katot-elektrolit temas yüzeyine erişen protonlar, elektrik devresi üzerinden gelen elektronlar ve oksijen ile tepkimeye girerek su ve atık ısıyı meydana getirirler.

Şekil 6.1’de fosforik asit yakıt pilinin çalışma sistemini göstermektedir. Bir PAFC’de oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar



Elektrokimyasal reaksiyonlar yüksek oranda katalizör partikülleri dağılımı ile desteklenen karbon karası (kurum) üzerinde oluşmaktadır.

6.1 Hücre Elemanları

%100 konsantrasyon oranıyla fosforik asit, bu tip yakıt pilleri için 150°C – 220°C aralığında elektrolit olarak kullanılır. Daha düşük sıcaklıklarda fosforik asit çok kötü bir iyonik ileticidir ve anottaki platin katalizörün CO tarafından zehirlenmesi çok kuvvetli olur. Konsantre fosforik asidin görece kararlılığı diğer bilinen asitlere göre daha yüksektir ve sonuç olarak PAFC daha yüksek sıcaklık aralığında çalışma kapasitesine sahiptir. Bunlara ek olarak konsantre asit kullanımı su buhar basıncını minimize edeceğinden hücre içerisindeki nem kontrolü zor olmamaktadır. Asidi muhafaza eden kalıp silikon karbür ve anot ile katot da kullanılan katalizör ise platindir.

PAFC’ler daha çok sabit uygulamalar için geliştirilmişlerdir. ABD ve Japonya’da yüzlerce PAFC sistemleri üretilmiş, satılmış ve testlerde kullanılmıştır. Günümüzde satın alıma hazır durumda bulunan birkaç yakıt pilinden bir tanesidir. Son on yıl içerisinde geliştirme faaliyetleri oldukça yavaşlamıştır.

Hücre dizaynında geçen yıllar içerisinde ufak değişiklikler olmuştur. PAFC’lerin ana üreticileri başlıca iyileştirme faaliyetleri olarak hücre kararlılığı, ömür ve düşük maliyetlerde sistem elemanlarının güvenilirliğinin artırılması konularına odaklanmışlardır.

1960’lı yılların ortalarında alışlagelmiş gözenekli elektrotlar politetrafloretillen bağlı platin siyahı idi ve platin yüklemesi yaklaşık 9 mg Pt/cm² olmaktaydı. Son yirmi yılda ise gözenekli Politetrafloretillen bağlı elektrot yapısında platin takviyeli karbon siyahı (kurum) , platin siyahının yerini almıştır. Bu yapıda platin katalizör olarak kullanılmaktadır. Platin yükünde

önemli ölçüde düşüş sağlanmıştır. Bu yüklemeler yaklaşık olarak anotta 0.25 mg Pt/cm² ve katotta 0.50 mg Pt/cm²'dir.

PAFC'lerin çalışma sıcaklıkları ve asit konsantrasyonları yüksek hücre performansı elde edebilmek için arttırılmıştır. Günümüz PAFC'lerinde, çalışma sıcaklığı yaklaşık 200°C ve %100 konsantrasyonda H₃PO₄ kullanılmaktadır. Ayrıca günümüz PAFC'leri atmosferik basınç ile çalıştırılırlar da 11MW güce sahip olan elektrik üretim tesisinde, güç üretiminin veriminin arttırılması amacıyla çalışma basıncı 8 atm'dir. Her iki şart içinde (atmosferik – yüksek basınçlı) PAFC'lerin dizayn ve çalışması konularında bazı problemler bulunmaktadır.

Birincil olarak ilk başlardaki ticari uygulamaların odağı olan küçük, birkaç kW'lık güç üniteleri atmosferik basınçta çalışmaya öncülük etmişti. Basıncın arttırılması verimi yükseltmiş olmasına rağmen (yakıt maliyetini düşürerek), bu durum güç ünitesini karmaşıktırılmış ve yatırım maliyetlerini arttırmıştır. Ekonomik dengeler, basit ve atmosferik şartlarda çalışmayı ilk ticari üniteler için çekici kılmıştı.

Bir diğer sorun ise basıncın korozyonu arttırması idi. Fosforik asit elektrolit bir buhar üretmektedir. Elektrolit üzerinde yer alan bu buhar, hücre aktif alanı dışındaki bölgeler için aşındırıcı (korozyon) olmaktadır. Toplam hücre basıncındaki bir artış, bu buharın kısmi basıncının artmasına sebebiyet verir ve bunun sonucunda hücre içersindeki korozyon artar. Hücre sıcaklığı da ayrıca basınç artışı ile artar ve buhar işleyicisi için buhar üretir.

PAFC teknolojisinde yaşanan en büyük atılım 1960'ların sonunda gerçekleşmiştir. Bu atılım karbon siyahı (kurum) ve grafitin hücre imalatında kullanılacak malzemeler olarak geliştirilmesidir. Karbon siyahı ve grafit o günlerde kullanılan oldukça pahalı altın kaplamalı tantal hücre yerine geçmek için yeterli kararlılığı göstermiştir. Platin takviyesi için grafit yüksek yüzey alanının kullanımı, elektrot performansından ödün vermeden platin yüklemesinde büyük düşüslere izin vermiştir. Başka hiçbir malzeme kombinasyonu; elektronik iletkenlik, iyi korozyon dayanımı, düşük yoğunluk, yüzey özellikleri ve hepsinden önemlisi düşük maliyet gibi gereken nitelikleri sağlayamadığı için grafit olmadan ucuz bir asit yakıt pili imkansızdır yakındır yorumu yapılmaktadır. Ancak karbon korozyonu ve platin çözünmesi 0.8 V'luk hücre voltajı üzerinde çözülmesi gereken bir problemdir. Sonuç olarak düşük akım yoğunluklarından ~0.8V üzerinde hücre voltajında kaçınmak gerekir.

PAFC'lerde kullanılan elektrotlar genellikle politetrafloretillen (ağırlıkça %30-%50) olan bir polimer bağlayıcı ve katalizör destekli karbon siyahının bir karışımını içerir. PTFE karbon siyahı partiküllerini bir arada tutarak birleşik fakat gözenekli bir yapıyı şekillendirir. Grafit yapı katalizör tabaka için bir destek gibi hareket eder. İlk imal edilen PAFC'lerde %90 gözenekliliğe sahip grafit yapı kullanılırken, bu yapıya ağırlıkça %40'lık PTFE ilavesiyle bu oran %60'a düşürülmüştür. Bu grafit yapı 3 – 50 µm çaplı makro gözeneklere (ortalama gözenek çapı 12.5 µm) ve ortalama gözenek çapı 34 Å olan mikro gözeneklere gaz geçirgenliğini sağlamak için sahiptir. Bu kompozit yapı karbon siyahı / PTFE tabakadan oluşmakta ve yakıt pili içerisinde üç fazlı ara yüzeyi bir tarafta H_3PO_4 elektrolit diğer tarafta ise reaktant gaz ortamı ile oluşturmaktadır.

Bir çift kutuplu plaka hücreleri tek tek ayırmakta ve bir yakıt pili demeti içerisinde seri olarak bu hücreleri bağlamaktadır. Bazı dizaynlarda, çift kutuplu plaka ayrıca gaz kanalları içermekte ve bu kanallar vasıtasıyla reaktant gazlar elektrotlara taşınmakta ve reaksiyon ürünleri ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Çift kutuplu plakalar, grafit – reçine karışımından düşük sıcaklıkta karbonlaştırılarak imal edilir ve ısıtılma işlemi ile (2700°C) korozyon direnci artırılır. Tüm grafit çift kutuplu plakalar 40000 saat çalışma süresi için yeterli korozyon direncine sahiptir. Ancak halen pahalı imalatlardır.

Yakıt pili geliştiricileri tarafından birçok çift kutuplu plaka ve yardımcı grup elemanları kullanılmıştır (IFC, 2000). Tipik bir PAFC grubu gereken voltaj seviyesini elde edebilmek için seri halde bağlanan hücreleri içermektedir. Bu tarz bir yapıda ayrık hücreler, hücreler arası çift kutuplu plakaların arasında gruplanır. İlk başlarda kullanılan PAFC'lerde, çift kutuplu plakalar her iki yüzünde yakıt ve oksidanın akışını sağlayan gaz kanallı tek parça grafitten oluşmaktaydı. Günümüzde ise hem eski çift kutuplu plaka dizaynı hem de birçok elemandan oluşan yeni çift kutuplu plaka dizaynı göz önünde tutulmaktadır. Çok elemanlı çift kutuplu plakalarda, geçirgenliği olmayan ince bir plaka hücre grubu içerisindeki bitişik hücrelerin reaktant gazlarını ve gözenekli plakaları gaz akışını sağlayacak kanallar kullanılarak ayırmaktadır. Elektrolit buharlaşması sebebi ile zaman ilerledikçe bir parça H_3PO_4 hava akımı ile hücre içerisinden uzaklaşacaktır. Gözenekli grafitten yapılan bir elektrolit depo plakası (ERP), hedeflenen 40000 saat çalışma süresini elde edebilmek için yeterli elektroliti sağlar. ERP ayrıca H_2O artışına bağlı olarak elektrolit hacminde oluşan artış dengeler. Bu elektrolit dalgalanmaları çalışma başlangıcı ve kısa süreli çalışmalar süresince

oluşmaktadır. Gözenekli yapı ayrıca hücre çalışma süresi boyunca buharlaşma ile kaybolan asidi yeniden takviye etmek için ek asit depolama amacıyla kullanılır.

PAFC’lerde hücre işlemi süresince açığa çıkan ısıyı ortamdaki uzaklaştıracak koşullar sağlanmalıdır. Pratikte ısı, hücre grubu içerisinde yer alan soğutma kanallarında dolaşan gaz (hava) ya da sıvı soğutucu ile ortamdaki uzaklaştırılır. Sıvı soğutmalı sistem daha karmaşık manifold ve bağlantılar gerektirir. Ancak sıvı soğutmalı sistem hava soğutmalı sisteme göre daha iyi sonuç vermektedir. Gaz soğutmalı sistemin avantajları ise basitlik, güvenilirlik ve sıvı sisteme göre daha ucuz olmasıdır. Bununla birlikte hava soğutmalı sistemdeki soğutma kanallarının sıvı soğutmalı sistem kanallarına göre büyük olması gerekmektedir. Fakat hücre boyutlarının belirli sınırlar dahilinde olması gerektiği de göz önünde tutulmalıdır.

- Avantajları: PAFC’lerde CO hassasiyeti PEFC ve AFC’lere göre daha düşüktür. PAFC’ler %1’lik CO’yu seyreltici olarak kabul edebilmektedirler. Çalışma sıcaklığı, en azından BoP elemanları için günümüzde sıklıkla kullanılan malzemelerin kullanımına izin verecek düşüklüktedir. Ayrıca çalışma sıcaklığı dikkate değer oranda ısı kontrol esnekliği sağlamaktadır. PAFC’lar elde edilen sonuçlara göre PEFC’lerden daha yüksek olan %37 - %42 (doğal gazın alt ısı değeri baz alınarak) aralığındaki verimle çalıştıklarını ispatlamışlardır. Fakat bu değer aralığı birçok SOFC ve MCFC sisteminden daha düşüktür. Tüm bunlara ek olarak PAFC’lara ait atık ısı ticari ya da endüstriyel kojenerasyon uygulamalarında kullanılabilir.
- Dezavantajları: Katot tarafı tepkimesi AFC’lere göre yavaş olduğundan platin katalizör kullanılmasını gerektirmektedir. PEFC’lere göre daha basit bir yapısı olmasına rağmen iyi bir performans elde edebilmek için halen kapsamlı bir yakıt işleme ünitesine ihtiyacı vardır. En son olarak da fosforik asidin korozyon doğasına bağlı olarak hücre paketinde oldukça pahalı malzemeler kullanılması gerekmektedir (özellikle grafit ayırıcı plakalar).

6.1.1 Hücre Elemanlarının Gelişimi

Fosforik asit elektrot / elektrolit teknolojisi ticari kapasite açısından belirli bir seviyeye erişmiştir. UTC Fuel Cells firmasının 25 atm basınçta çalışan enerji tesisi (200 kW) 30000-40000 saat arası çalışma süresi ortaya koymaktadır. Hücre parçalarının büyük bir çoğunluğu grafitir ve 40000 saat çalışma süresi üzerinde elektrolit değişimi yapılmamıştır. Yine de güç

yoğunluğunda artışlara ve düşürülmüş maliyete diğer teknolojiler ile ekonomik açıdan rekabet açısından ihtiyaç duyulmaktadır. Halen araştırmacılar bu konular üzerindeki çalışmalarına devam etmektedirler.

Amerikan Hükümeti desteği ile tamamlanan bir çalışma, su ile soğutulan PAFC gelişimi projesi ile atmosferik ve yüksek basınçlı teknolojinin her ikisi içinde performans iyileştirmeleri ve maliyet düşürülmesi konularında iyileştirmeler sağlamıştır (US DOE, 2004). Proje beş ana madde üzerine odaklanmıştır:

- 1) Demet maliyeti 400\$/kW'dan düşük, 40000 saat kullanılabilir ömre sahip, 0.188W/cm² güç yoğunluğu hedefli bir büyük bir demetin imalini gerçekleştirmek.
- 2) Yüksek basınçta testi bir önceki programla gerçekleşen, yapılandırma "B" olarak adlandırılan tek hücrelerin patentli dizaynını; elektrolit depo plakasında, sızdırmazlık elemanlarında, elektrolit yapısında ilerlemeler ile 0.188 W/cm² yoğunluk hedefine erişmek için iyileştirme.
- 3) Küçük ölçekli basınçlandırılmış bir kısa yakıt pili hücre demetinde; bütünü oluşturan hücrelerde iyileştirmeler, seperatörlerde ve soğutucularda iyileştirmeler ile demet dizaynını doğrulamak.
- 4) Basınçlı ve gerçek boyutlu bir kısa demet ile yaklaşık 1m² alanda 0.188 W/cm² güç yoğunluğu elde etmek
- 5) İyileştirilmiş hücre elemanlarına sahip, geliştirilmiş atmosferik güç ünitesini test etmek.

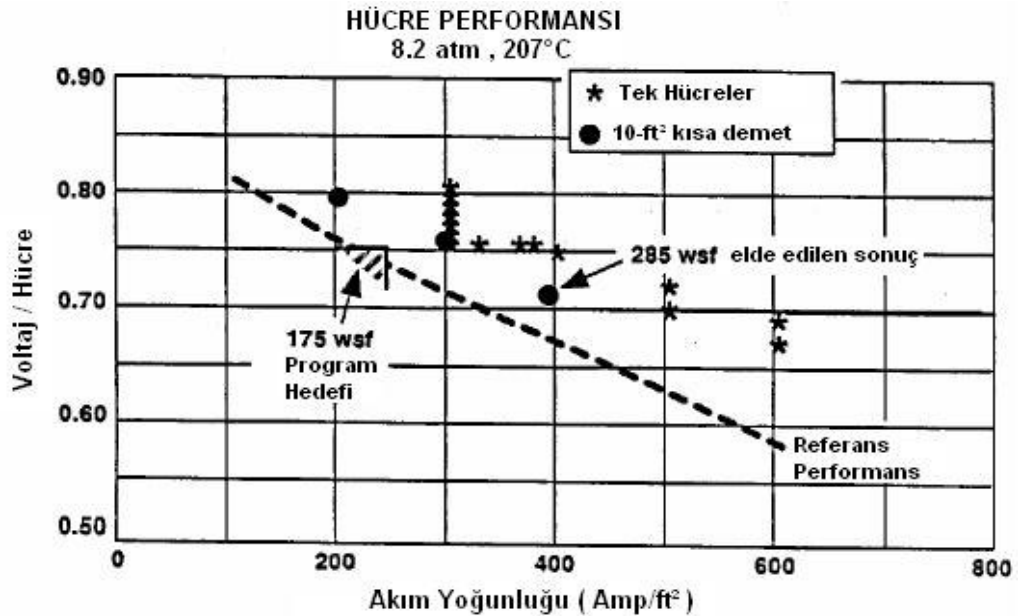
Hücre ve demet gelişimi testleri temel alınarak 8.2 atm'de ve 207°C'de çalışan bir hücre grubu imal edilmiştir. Hücre demeti, Tokyo elektrik sistemi için kurulmuş olan 11 MW'lık tesiste bulunan 670 kW'lık gruplarla aynı fiziksel yapıya sahip olarak 1 MW DC güç üretimi için yaklaşık 355 adet 1m² hücre olarak dizayn edilmiştir. Dizaynda yapılan bu değişiklikler; tek hücrelerde, boyutu belirli ölçekle ufaltılmış ya da birebir boyutlu demetlerde test edilmiştir.

Çizelge 6.1 ile sonuçlar özetlenmektedir. Tek hücreler başlangıçta 8.2 atm basınç ve 207°C sıcaklık ile 431 mA/cm² akım yoğunluğunda 0.75 V/hücre performansa erişmişlerdir. Güç yoğunluğu 0.323 W/cm², proje hedefinin oldukça üzerindedir. Birçok hücre 0,66 V/hücre değerini başarabilmek için 645 mA/cm² yoğunlukla çalıştırılmıştır. Düz plaka elemanların

dizaynları gerçek boyutlu kısa demetlerin imalatından önce daha küçük ölçekli bir demetle doğrulanmıştır. Basıncılı 1m²'lik hücrelerden oluşan kısa demet 0.307 W/cm²'lik bir performans elde etmiştir. 0.71 V/hücre ve 431 mA/cm²'lik performans tek hücre testlerinde elde edilen sonuçlardan düşük olsa da performans hedeflenen proje değerinin yaklaşık %65 üzerindedir. Şekil 6.2'de basınçlı çalışma için tek hücre ve hücre demeti sonuçlarını göstermektedir. Hücre grubu 3000 saat boyunca test edilmiştir. Referans değerlerin alındığı Tokyo Electric Power Company'ye ait 11 MW'lık tesis 190 mA/cm² ya da 0.142 W/cm²'da 0.75 V/hücre performansı sağlamaktadır.

Çizelge 6.1 Geliştirilmiş PAFC performansı

	Ortalama Hücre Voltajı , V	Akım Yoğunluğu mA/cm ²	Güç Yoğunluğu W/cm ²
IFC Yüksek Basıncılı:			
Tek Hücre	0.75 – 0.66	431 – 645	0.188
Kısa Demet	0.71	431	0.307
11MW Referans	0.75	190	0.142
IFC Atmosferik :			
Tek Hücre	0.75	242	0.182
Kısa Demet	0.65	215	0.139
Mitsubishi Electric Atmosferik Tek Hücre	0.65	300	0.195



Şekil 6.2 Geliştirilmiş su soğutmalı PAFC performansı

32 hücreden oluşan atmosferik basınçlı kısa hücre demeti ile başlangıçta 215 mA/cm²'de ya da 0.139 W/cm²'de 0.65 V/hücre performansı elde edilmiştir. Performans bozulma oranı 4500 saatlik test için 4 mV/1000 saat olmuştur. Tek hücrelerin 500 saatlik testine göre 242 mA/cm² ya da 0.182 W/cm²'de 0.75 V/hücre performans elde edilmiştir.

Mitsubishi Electric Company daha ince elektrolit üretimi ve katalizör tabakasının kullanımın artırılması için alaşımlı katalizörler araştırması gerçekleştirmiştir. Bu iyileştirmeler başlangıç olarak 300 mA/cm² ya da 0.195 W/cm²'de 0.65V atmosferik performans ortaya koymuştur. Elde edilen performans UTC Fuel Cells'in elde ettiği performansın üstündedir. Ancak bu performans 100cm²'lik ufak hücreler kullanılarak elde edilmiştir ve büyük bir olasılıkla şu ana kadar gerçek boyutlara sahip bir hücre grubunda test edilmemiştir. Hücre ömrünü uzatmak için denenen yaklaşımlar; grup içerisinde sıralı gaz yakıt akışı kullanımı ile korozyon etkisini hafifletmek, iyi dengelenmiş mikro gözenek boyutları ile elektrolit taşmasından kaçınmak ve katot katalizörü için yüksek korozyon direnci olan karbon destek kullanımını içermektedir. Bu iyileştirmeler herkesçe kabul edilen en düşük PAFC bozulma oranını sonucunu vermiştir. Bu sonuçlara göre; 3600 cm² alanlı hücrelerle 200 – 250 mA/cm²'de çalışan kısa demet, 10000 saatlik çalışma sonunda 2 mV/1000 saat oranı ortaya koymuştur. UTC Fuel Cells bu testten sonra buna yakın bir oranı 40000 saat çalışma için elde ettiğini duyurmuştur.

Daha fazla karbon korozyonu dayanımı ortaya koyan malzemeler üzerinde testler, katalizör iyileştirmeleri ve gaz difüzyon elektrot gelişimini içeren birçok önemli teknolojik gelişme yayınlanmıştır.

Tetrametoksifenilporfirin, tetrafenilporfirin ve ftalosiyanın ailelerinden geçiş metalleri organik makro çevrimleri PAFC'lerde O₂ indirgenmesi katalizörü olarak değerlendirilmiştir. Bu organik çevrimlerle yaşanan en büyük sorun sıcak fosforik asit konsantrasyonu içerisindeki sınırlı kararlılıklarıdır. Ancak ısıtılma işleminden sonra (500°C – 800°C) termik parçalanma sonrası arta kalan tortu katalizör aktivitesi sergiler ve bazı durumlarda Pt ile karşılaştırılabilir ve en az 100°C'ye kadar kararlılık göstermektedir. O₂ indirgenmesinde kullanılan katalizörün gelişimi için bir başka başarılı yaklaşım ise platinin Titanyum, krom, vanadyum, zirkonyum ve tantal gibi geçiş metalleri ile alaşımlandırılmasıdır.

Alışılagelen katot katalizörü, platin ya da ağırlıkça %10 platin bulunan iletken karbon siyahı üzerinde platin alaşımlarını içerir. Günümüzde kullanılan platin yüklemeleri anotta 0.1

mg/cm² ve katotta 0.5 mg/cm²'dir. Ek olarak Johnson Matthey Technology Centre'da yapılan çalışmalar ile platin yükünün artışı ile performansta artış elde edilmiştir. Ancak platin yükünün artışı ile maliyetlerde artmaktadır. Ayrıca yine aynı yerde alaşımlı platin katalizör kullanılarak gerçekleşen testlerde, ağırlıkça net %10 platin yükü artışı ile performans artmaktadır. Platin/nikel alaşımlı katalizör kullanıldığında saf platinden elde edilen sonuç üzerinde ağırlıkça %49 aktivite artışı sağlamıştır. Bir başka deyişle 200 mA/cm² akım yoğunluğunda hava elektrot performansında 39 mV iyileştirme elde edilmektedir.

Johnson Matthey Technology Centre'da daha sonra alaşımlı katalizör içerisindeki platin yükünün, performansta en ufak düşüş olmadan aynı miktarda platin kullanılarak ağırlıkça %30 olması gerektiği saptandı. Nikel miktarı ve bu sayede alaşımlı katalizör miktarı azalmış oldu. Bir sonraki aşamada Johnson Matthey Technology Centre'da yapılan araştırmada nikel yükü sabit tutularak platinin miktarı ağırlıkça %10'dan %30'a çıkarıldı. Bu durumda alaşımlı katalizör miktarı artmış oldu. Sonuçlar ek olarak 200 mA/cm²'de 41 mV artış sonucunu verdi. Böylece deneysel olarak elde edilen performans artışı teorik olarak beklenen miktara çok yakın olduğu ortaya konuldu.

Fosforik asit yakıt pili anodu, kirleticilerin çok düşük miktarlarda bulunması durumunda dahi performans azalmasına maruz kalırlar. Hidrojence zengin gaz yakıtlar (saf hidrojen dışındaki gazlar) anodun karşılayabileceği limitlerin üzerinde kirleticiler barındırırlar. En önemlileri CO, COS ve H₂S'tir. En son teknoloji ile 200°C'de çalışan bir PAFC anoduna gelen yakıt akımı %1 ya da daha az CO, 50 ppm'den daha düşük COS + H₂S ve 20 ppm'den düşük H₂S içermelidir. Günümüzde kullanılan sistemlerde COS ve H₂S temizleme sistemleri yerleştirilmekte ve hücre öncesi (normalde yakıt işlemi öncesinde) CO değişim dönüştürücüleri yakıt içerisindeki kirleticileri gerekli değerlere düşürmek için kullanılmaktadır. Bir anot, katalizör ile yapılan çalışmalarda 200 mA/cm²'de %85 yakıt kullanımı ve 190°C'de %75 H₂, %1 CO, %24 CO₂, 80 ppm H₂S gaz karışımı ile yalnızca 24 mV kayıp ortaya koymuştur. Aynı şartlarda referans alınan anotta 36 mV kayıp ile çalışmıştır. 9.2 atm basınç 190°C sıcaklıkta %71 H₂, %5 CO, %24 CO₂ ve 200 ppm H₂S karışımında anot kaybı yalnızca 19 mV ve 210°C'de anot kaybı 17 mV olmuştur. Ekonomik çalışmalar, düşen hücre performansını artan tesis maliyeti tasarrufları ile denge kurarak karşılaştırmaktadır. Bu çalışmalar yeni anot katalizörü kullanımının, %1 CO / 200 ppm H₂S içeren bir gaz için hiçbir avantajı bulunmadığını göstermektedir. 50 MW güç üretiminde %5'lik CO bulunması %1'lik CO bulunmasına göre 7\$/kW ek maliyet getirmektedir.

Gaz difüzyon elektrotları, bir elektrolit ve bir gaz şebekesi kurmak için karbon siyahı (kurum) ve PTFE karışımında oluşturulmuştur. Elektrotlarda, karbon siyahı yapı birincil ufak partiküller $\sim 0.02\mu\text{m}$ - $0.04\mu\text{m}$ ile biraz daha büyük $\sim 0.3\mu\text{m}$ PTFE partiküllerinden oluşmaktadır. PTFE partiküllerinin bu büyük boyutu sebebi ile karbon siyahı yüzeyinin tamamı PTFE ile kaplanmayabilir. Karbon yapıda ya da karbon yapı ile PTFE arasındaki boşluk çalışma başlangıcında bir gaz iletim ağı şeklinde hareket eder. Ancak PTFE ile kaplanmamış karbon siyahının elektrolit ile yaptığı küçük temas açısı sebebiyle bu boşluk elektrolit ile dolar ve bu durum hücre performansında kötüleşme yaşanmasına sebebiyet verir. Bu problemin çözümü için gerçekleştirilen denemelerde; PTFE içeriğinin artırılması, katalizör kullanımının azalması sonucu oluşan performans sapmasını düzeltmede etkili olmamıştır. Watanabe vd. yaptıkları çalışmalarda elektrot yapısındaki değişimler ile elde edilen sonuçlar tipik olarak kullanılan elektrotlar ile karşılaştırıldığında, hava ve oksijenin indirgenmesi için ohmik kaybın bulunmadığı elektrot potansiyeli, 200 mA/cm^2 'de geliştirilmiş elektrot üzerinde 10 mV artmıştır (Watanabe, 1992).

Yüksek akım yoğunluğu ile hücre ömrü performansı arasında bir kar-zarar dengesi bulunmaktadır. Hücre ömrü performansının düşüşün en önemli sebeplerinden biri hücre yük çevrimleri süresince oluşan, fosforik asidin bulunduğu kalıp ile elektrotlar arası taşınması sonucu ortaya çıkan elektrot taşması ya da kurumasıdır. Bu sebeple yapılan çalışmalarda güç yoğunluğunu yüksek tutarak hücre ömrü performansını arttırmak için iki yaklaşım benimsenmiştir. Bu yaklaşımlardan bir tanesinde anot ve katodun ıslanabilirliği optimize edilirken, diğer yaklaşımda katot katalizörü için karbon destek ısıtılma tabi tutulmaktadır. Testler süresince, düşük katot ıslanabilirliği ve yüksek anot ıslanabilirliği ile 40 çevrim sonunda 50 mV daha yüksek potansiyel elde edildiği gözlenmiştir.

Platin dağılımının iyileştirilmesi için geniş yüzey alanlı karbon siyahının kullanımı, hücrenin güç yoğunluğunun artırılması için bir metot olarak incelenmiştir. Ancak geniş yüzey alanlı karbon siyahı sıcak potasyum asidi içerisinde oldukça aşındırıcı olmakta ve bu da katalitik aktivite de bir kayba yol açmaktadır. Karbon siyahının bu korozyon etkisi, katalizör kayıp oranına, elektrot taşmasına ve en sonunda da hücre ömrüne etki etmektedir. Karbon desteklerin en az 3000°C civarında ısıtılma tabi tutulmasıyla, korozyon şiddeti düşürülmüş ve hücre ömrü arttırılmıştır.

Çok daha yeni bir gelişme olarak, UTC Fuel Cells yaptığı iyileştirmeler ile 40000 saat ömre erişmiştir. Bu iyileştirmeler daha iyi hücre sıcaklık kontrolünü, H_3PO_4 stokunun artırılmasını ve elektrolit depo plakalarının hücre demeti içerisine alınmasını kapsamaktadır.

6.2 Performans

1980’li yıllardan günümüze büyük bir çoğunluğu hücrenin çalışma koşullarına bağlı çok az sayıda hücre performansı değişimi dökümanite edilmiştir.

Herhangi bir yakıt pili için hücre performansı basınç, sıcaklık, reaktant gaz bileşimi ve yakıt kullanımının bir fonksiyonudur. Ek olarak yakıt ve oksidan gazlarının saflığını bozan maddeler performans üzerinde olumsuz etki yapmaktadır.

PAFC’lerde ortaya çıkan kutuplaşma Şekil 3.6 ile gösterilmişti. Şekil 3.6’dan açıkça görüldüğü gibi önemli derecede kutuplaşma katotta oluşmaktadır. Ayrıca yine aynı şekilde görüldüğü gibi hava ile kutuplaşma (300 mA/cm^2 ’de 560 mV) , reaktantların seyrelmesi sebebiyle saf oksijenden (300 mA/cm^2 ’de 480 mV) daha yüksek olmaktadır. Anot, saf H_2 ile çok düşük değerlerde kutuplaşma (100 mA/cm^2 ’de 4 mV) ortaya koymaktadır. Yakıt içerisinde CO bulunması halinde kutuplaşma artmaktadır. PAFC’lerdeki ohmik kayıplar görece olarak azdır ve miktar olarak yaklaşık 100 mA/cm^2 ’de 12 mV ’tur. Günümüzde kullanılan tipik bir PAFC, $100 - 400 \text{ mA/cm}^2$ aralığında $600 - 800 \text{ mV/hücre}$ potansiyeli ile çalışmaktadır. Voltaj ve güç sınırları, yaklaşık 800 mV hücre potansiyeli üzerinde karbon elemanların ve platin korozyonunun artışından meydana gelmektedir.

6.2.1 Basınç Etkisi

Basınç altında çalışma hedeflenen bir konu olmamasına rağmen halen gelecekteki olası gelişimler için belirli bir ilgi bulunmaktadır. Açıkça bilindiği gibi hücre çalışma basıncındaki bir artış PAFC’nin performansını da arttırmaktadır. Basıncın (P) bir fonksiyonu olarak teorik voltaj değişimi (ΔV_p) aşağıdaki şekilde verilir.

$$\Delta V_p = \frac{(3)(2.3 RT)}{2 F} \log \frac{P_2}{P_1} \quad (6.4)$$

190°C’de $\frac{(3)(2.3 RT)}{2 F} = 138 \text{ mV}$ ’dur. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar, 190°C’de ve 323 mA/cm² akım yoğunluğunda basıncın etkisini aşağıdaki denklemle açıklar.

$$\Delta V_p = 146 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (6.5)$$

Bu denklem içerisinde yer alan P_1 ve P_2 farklı hücre basınçlarıdır. Deneysel sonuçlar ayrıca denklem 6.5’in, $177^\circ\text{C} \leq T \leq 218^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve $1 \text{ atm} \leq P \leq 10 \text{ atm}$ basınç aralığında gerçekçi bir yaklaşım için kullanılabileceğini ortaya koymaktadır (Benjamin, 1980). Örnek olarak basıncın 3.4 atm’den (190°C) 6.3 atm’ye (205°C) çıkması ile elde edilen voltaj kazancı 44 mV’tur. Denklem 6.5’e uygun olarak hesaplanan voltaj kazanımı ise deneysel sonuçlarla örtüşecek şekilde 39 mV’dur. 190°C’de bir yakıt hücresinin basıncındaki 4.7 atm’den 9.2 atm’ye artış için ölçülen ΔV_p değeri, akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak, 100 mA/cm²’de 35 mV’tan, 400 mA/cm²’de 42 mV’a çıkmıştır (oksitleyici hava ile %50 O₂ kullanımı, saf hidrojen ile %85 H₂ kullanımı şartlarında). Aynı basınç artış durumu için denklem 6.4 kullanılarak hesaplanan, 400 mA/cm²’de ve 190°C sıcaklıkta ΔV_p değeri 43 mV olarak bulunmuştur. Bu sonuçta deneysel sonuçlara çok yakındır.

Yüksek basınç ve yüksek akım yoğunluğunda hücre performansındaki iyileşme katotta düşük difüzyon kutuplaşması ve tersinir hücre potansiyelinde bir artış olarak da yorumlanabilir. Ayrıca basıncın arttırılması ile oksijen ve suyun kısmi basınçları artacağı için katottaki aktivasyon kutuplaşması azalmaktadır. Suyun kısmi basıncı, artışa izin veriyor ise düşük bir asit konsantrasyonu sonucu ortaya çıkar. Bu durum iyonik iletkenliği artıracak ve daha yüksek bir akım yoğunluğu elde edilecektir. Net sonuç ise ohmik kayıplardaki azalmadır. Hücre basıncındaki (%100 H₃PO₄, 169°C’de) 1 atm’den 4.4 atm’ye artış, asit konsantrasyonunu %97’e düşüreceği ve ufak bir 6 hücreli hücre grubunun (350 cm² elektrot alanı) direncinde 0.001 ohmluk düşüş yaşanacağı yapılan çalışmalar ile bildirilmektedir (Farooque, 1993).

6.2.2 Sıcaklık Etkisi

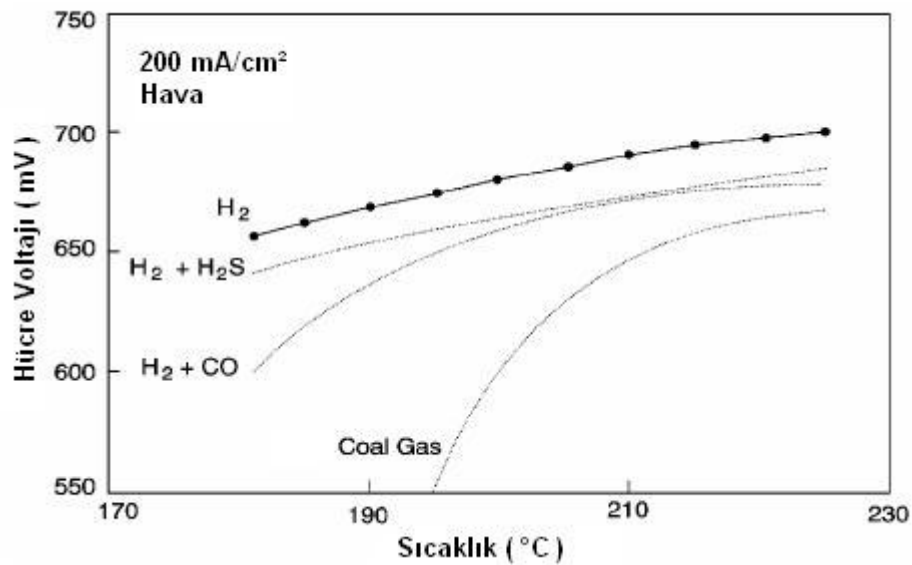
Şekil 3.1’de standart şartlar altında H₂ ve O₂ tüketen PAFC’ler için tersinir hücre potansiyeli azalması, sıcaklık artışı ile 0.27 mV/°C olarak gösterilmiştir. Fakat bununla birlikte sıcaklıktaki bir artışın aktivasyon kutuplaşmasını, kütle transfer kutuplaşmasını ve ohmik

kayıpları azaltacağından hücre performansı üzerinde için faydalı etkileri olacağı da belirtilmişti.

Platin üzerinde oksijenin indirgenmesi kinetik hücre sıcaklığı artışı ile gelişmektedir. Ortalama bir yük ($\sim 250 \text{ mA/cm}^2$) aralığında çalışan hücre için saf H_2 ve havanın sıcaklığının artmasıyla elde edilen voltaj kazanımı (ΔV_T) aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$\Delta V_T = 1.15 (T_2 - T_1) \quad (6.6)$$

Denklemden ΔV_T birimi mV, T'nin birimi ise $^{\circ}\text{C}$ 'dir. Verilere dayanarak denklem 6.6'nın $180^{\circ}\text{C} \leq T \leq 250^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığı için geçerli olduğu ortaya konmuştur. Bu denklemden açıkça görülmektedir ki her bir derecelik sıcaklık artışı hücre performansını 1.15 mV arttıracaktır. H_2 oksidasyon reaksiyonu üzerinde sıcaklığın düşük bir etkisi bulunmasına rağmen, anot tarafından absorbe edilen CO miktarı oldukça önemli bir terimdir. Şekil 6.3 ile bu durum açıkça göz önüne konmaktadır. Çok güçlü bir sıcaklık etkisi maden kömürü gazında gözlenmektedir. 200°C 'nin altındaki sıcaklıklarda voltaj düşüşü çok fazladır. Sıcaklık yükselişi ile performans artışı sağlanmaktadır ancak yükselen sıcaklıkla katalizör sinterlenmesi, hücre elemanlarının korozyonu, elektrolit bozulması ve buharlaşması da ayrıca artış gösterir. Önde gelen yakıt pili üreticileri fosforik asit yakıt pillerini 207°C 'de çalıştırarak 40000 saat çalışma süresi ile uygun bir performans elde etmişlerdir (UTC Fuel Cells, 2002).



Şekil 6.3 Sıcaklık etkisi

6.2.3 Reaktant Gaz Bileşimi ve Kullanımının Etkisi

Reaktant gaz kullanımının artırılması ya da giriş konsantrasyonlarının azaltılması, Nernst kayıplarına ve artan konsantrasyon kutuplaşmasına bağlı olarak hücre performansının azalmasına yol açar. Bu etkiler aşağıdaki maddeler ile açıklanmaya çalışılacaktır.

6.2.3.1 Oksitleyici: Oksitleyici bileşimi ve kullanımı katot performansını etkileyen parametrelerdir. ~ %21 O₂ içeren hava, karasal PAFC uygulamaları için en belirgin oksitleyicidir. %21 O₂ içeren havanın saf O₂ yerine kullanımı sonucunda hücrenin akım yoğunluğunda bir düşme yaşanır. Katottaki O₂ kullanımının artması ile katottaki kutuplaşmada artmaktadır. %100 H₃PO₄ içerisindeki PTFE bağlı gözenekli elektrodun, O₂ kullanımının fonksiyonu olarak kutuplaşma değişimlerinin deneysel ölçümleri, Şekil 6.4'te denklem 6.7 ile uygun olacak şekilde gösterilmiştir (Lu, 1982).

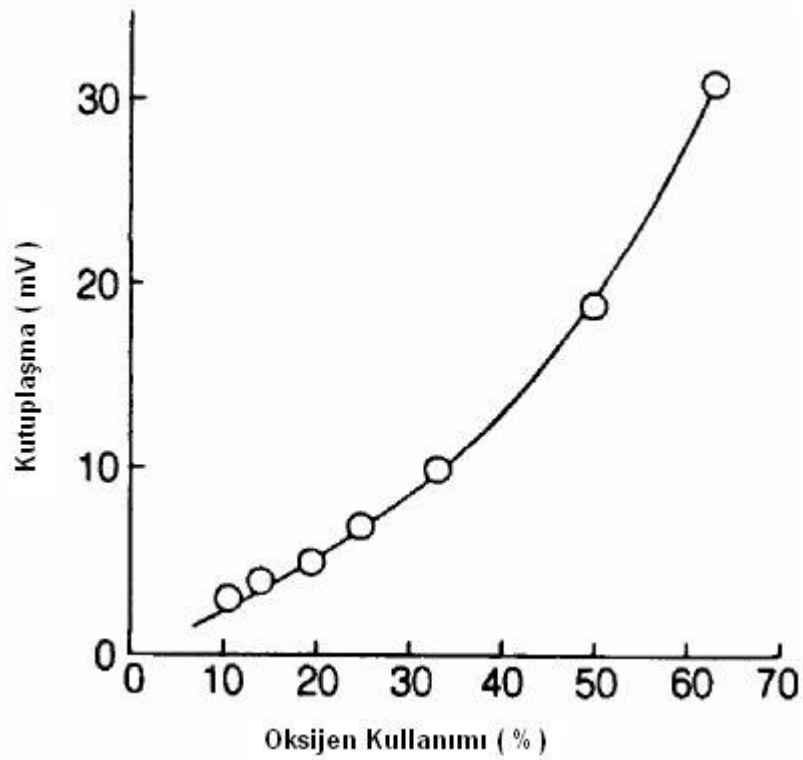
$$\Delta\eta_c = \eta_c - \eta_{c,\infty} \quad (6.7)$$

denklemde η_c ve $\eta_{c,\infty}$ sonlu ve sonsuz akış (yani yüksek akış hızı, yaklaşık %0 kullanım) hızlarında katot kutuplaşmalarıdır. O₂ kullanımı ile ortaya çıkan ilave kutuplaşma sonuçlara yansıtılmış ve kullanımın artmasıyla bu kaybın şiddeti de hızlı bir şekilde artmıştır. Prototip PAFC güç tesisi için %50 O₂ kullanımında şekil 6.4'deki sonuçlardan tahmin edilen ilave kutuplaşma 19 mV'dur. Deneysel veriler temel alınarak oksitleyici kullanımına bağlı voltaj kaybı denklem 6.8 ve denklem 6.9 ile açıklanmaktadır.

$$\Delta V_{katot} = 148 \log \left(\frac{\bar{P}_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}} \right)_2 \quad 0.04 \leq \frac{\bar{P}_{O_2}}{\bar{P}_{toplamlam}} \leq 0.20 \quad (6.8)$$

$$\Delta V_{katot} = 96 \log \left(\frac{\bar{P}_{O_2}}{\bar{P}_{O_2}} \right)_2 \quad 0.20 \leq \frac{\bar{P}_{O_2}}{\bar{P}_{toplamlam}} \leq 1 \quad (6.9)$$

Denklemde $\bar{P}_{O_2}$, O₂'nin ortalama kısmi basıncıdır. Konsantrasyon aralığı üzerinde bu iki denklemin kullanılmasıyla, gerçek yakıt pili işlemi ile çok daha doğru bir bağıntı kurulur. Genellikle denklem 6.8 oksitleyici olarak hava kullanan yakıt pillerine, denklem 6.9 ise zenginleştirilmiş O₂ oksitleyici kullanan yakıt pillerine uygulanır.



Şekil 6.4 O₂ kullanımının bir fonksiyonu olarak katot kutuplaşması

6.2.3.2 Yakıt: PAFC güç tesisleri için hidrojen çok geniş bir seçim aralığında birincil yakıtların dönüşümünden elde edilir. Bu yakıtlar doğal gaz, petrol ürünleri (neft yağı), CH₃OH ve maden kömürü gazlarıdır. Hidrojene ilave olarak bu yakıtların dönüşümü sırasında CO ve CO₂'de üretilir. Bu işlenmiş yakıtlar, PAFC'lerde anotta CO soğurulmasına yol açan düşük seviyelerde CO içerirler. CO₂ ve tepkimeye girmeyen hidrokarbonlar, elektrokimyasal olarak inerttirler ve seyreltici olarak hareket ederler. Anot reaksiyonun tersinirliğe çok yakın olması sebebi ile yakıt bileşimi ve hidrojen kullanımının hücre performansı üzerinde genellikle çok güçlü bir etkisi yoktur. Hidrojenin kısmi basıncındaki bir değişime bağlı voltaj değişimi denklem 6.10 ile açıklanmaktadır (Jalan, 1990).

$$\Delta V_{anot} = 55 \log \frac{(\bar{P}_{H_2})_2}{(\bar{P}_{H_2})_1} \quad (6.10)$$

Denklemden $\bar{P}_{H_2}$, H_2 'nin ortalama kısmi basıncıdır. 190°C 'de H_2 içerisinde %10 oranında CO_2 bulunması yaklaşık 2 mV'luk voltaj kaybına yol açar. Bu sebeple düşük konsantrasyonlardaki seyrelticilerin elektrot performansı üzerinde güçlü bir etkilerinin olması beklenmemekle beraber anot kutuplaşmasına bağlı olarak etkileri artabilir.

Düşük kullanımlar özellikle de oksijen kullanımının düşük olması yüksek performans ortaya çıkarır. Ancak düşük kullanımlar kötü yakıt tüketimi sonucunu verir. Bu sebeple bu parametrenin optimizasyonu gereklidir. Günümüzde kullanılan PAFC yakıt pillerinde kullanım oranları yakıt için %85 , oksitleyici için %50'dir.

6.2.4 Saflığı Bozan Maddelerin Etkisi

PAFC içerisine giren saflığı bozan maddelerin konsantrasyonları seyrelticilere ve reaktant gazlara göre düşüktür. Ancak bu maddelerin performans üzerindeki etkileri oldukça yüksektir. Bazı maddeler (kükürt bileşikler), gaz yakıtın yapısında bulunur ve yakıt pili içerisine işlenmiş yakıt ile girer. Diğer maddeler ise (CO gibi) yakıt işlemcisi içerisinde üretilirler.

6.2.4.1 Karbonmonoksit: Hidrojence zengin bir yakıtın içerisinde CO varlığının, CO'nun platin katalizörü etkilemesi sebebi ile anot performansı üzerinde çok önemli derecede etkisi bulunmaktadır. CO soğurulması, bir H_2 molekülü ile 2 CO molekülünün platin yüzey üzerinde yer değiştirmesinden meydana gelmektedir.

Sıcaklık ve CO konsantrasyonunun, CO içeren yakıt gazlarında, platin üzerinde H_2 'nin oksitlenmesi reaksiyonu üzerinde kuvvetli bir etkisi bulunmaktadır. Benjamin (1980), CO soğurulması sebebiyle oluşan voltaj kayıplarını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak denklem 6.11 ile elde etmiştir.

$$\Delta V_{CO} = k(T) ([CO]_2 - [CO]_1) \quad (6.11)$$

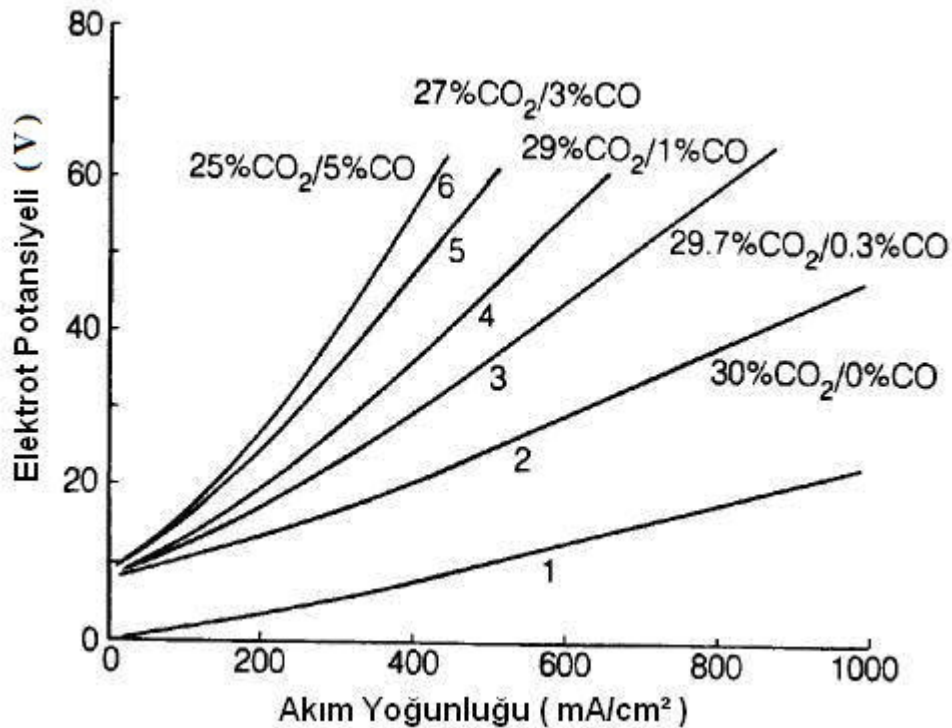
Denklemden $k(T)$ sıcaklığın bir fonksiyonu , $[CO]_1$ ve $[CO]_2$ yakıt içerisindeki CO'nun mol oranıdır. Değişik sıcaklıklardaki $k(T)$ değerleri Çizelge 6.2 içerisinde listelenmiştir. Denklem 6.11 ve Çizelge 6.2 içerisindeki değerler kullanıldığında, verilen CO içeriğinde bir değişim için , ΔV_{CO} 163°C 'de, 218°C 'den yaklaşık 8.5 kat daha büyüktür. Bu bağıntı 269 mA/cm^2

akım yoğunluğunda denklem 6.11 kullanılarak elde edilmiştir. Bu sebeple elde edilen bu değerin farklı akım yoğunluğu değerleri için kullanımı uygun değildir.

Çizelge 6.2 K faktörünün sıcaklığa bağlı değişimi

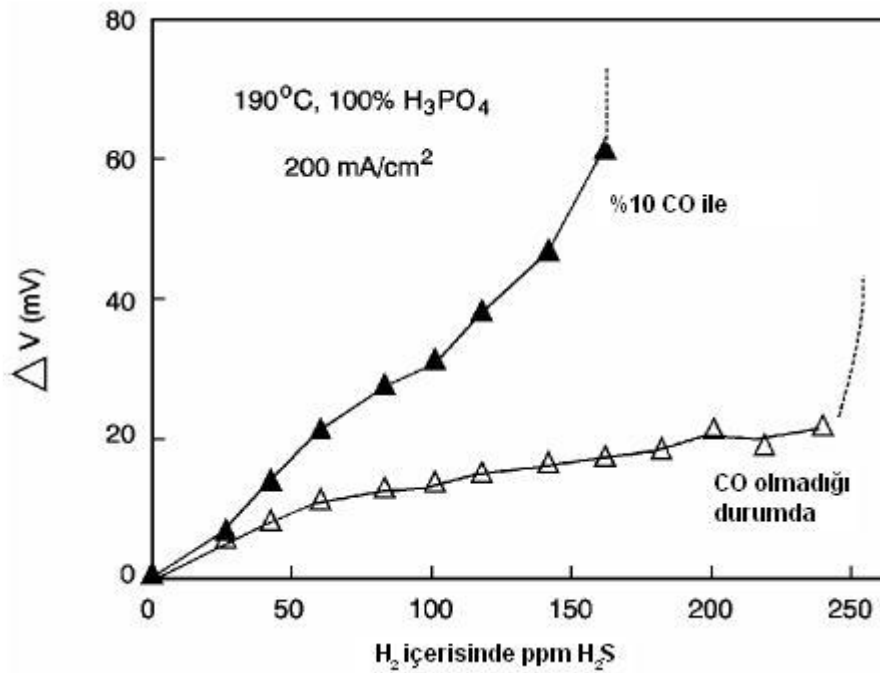
T (°C)	T (°F)	k (T) ^a (mV / mol yüzdesi)
163	325	-11.1
177	351	-6.14
190	374	-3.54
204	399	-2.05
218	424	-1.30

Şekil 6.5’de örneklenen veriler, CO içeriği ve H₂ kısmi basıncının %100 H₃PO₄ içerisinde, 180°C’de platin (0.5 mg Pt/cm²) anotların performansı üzerindeki etkilerini göstermektedir. H₂ yakıtın %30’luk CO₂ ile seyreltilmesi, 300 mA/cm²’de yaklaşık 11 mV’luk ilave kutuplaşma üretmektedir. Sonuçlar, gaz bileşimi %70 H₂ / %(30-x) CO₂ / %x CO ile CO içeriğinin %5 oranına kadar artması ile anot kutuplaşmasının da önemli derecede arttığını ortaya koymaktadır.



Şekil 6.5 180°C’de %100 H₃PO₄ anotların performansında gaz bileşimi ve CO’nun etkileri

6.2.4.2 Kükürt İçeren Bileşikler: Kömür gazlaştırıcı ya da yakıt işlemcisi gelen yakıt gazları içerisinde bulunan saflık bozucu hidrojen sülfür ya da karbonil sülfür gibi maddeler yakıt pili katalizörünün etkinliğini düşürmektedir. Yakıt işlemcisinin de katalizör kullanması sebebi ile güç santralinin yakıt işleme ünitesindeki bu bileşiklere ait konsantrasyonlar da belirli sınırları aşmamalıdır. Çalışan bir PAFC (190°C – 210°C) için; 9.2 atm ve %80 H₂ kullanımı ile platin anot tarafından < 50 ppm (H₂S + COS) ya da <20 ppm H₂S seviyeleri tolere edilebilir (< 325 mA/cm²). H₂S oranı 50 ppm'i aştığı anda hızlı bir şekilde yakıt pili bozulması yaşanır. Şekil 6.6 H₂ içerisinde %10 oranında bulunan CO ve CO'nun hiç bulunmama durumları için H₂S konsantrasyonunun ΔV üzerindeki etkilerini göstermektedir. Her iki durumda için, yüksek H₂S konsantrasyonunda ΔV çok hızlı bir şekilde artmaktadır. H₂S'in yalnız olduğu durumda bu performans kaybı 240 ppm H₂S'den sonra , %10 CO ile birlikte durum için 160 ppm'den sonra bu ani performans kaybı ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.6 H₂S konsantrasyonunun etkisi

6.2.4.3 Diğer Bileşikler: PAFC performansı üzerinde diğer bileşiklerin (Azot içerenler gibi) etkileri incelendiğinde, moleküler azotun bir seyreltici gibi davrandığı fakat diğer azot bileşiklerin de (NH₃, HCN, NO_x) zararsız olmadığı görülmüştür. Yakıt ya da oksitleyici içerisinde bulunan NH₃, H₃PO₄ ile tepkimeye girerek bir fosfat tuzu oluşturur.



Bu fosfat tuzu O_2 indirgenmesi oranını düşürür. Kabul edilemeyecek performans kayıplarından kaçınabilmek için, $(NH_4)H_2PO_4$ konsantrasyonu %0.2'den daha düşük olmalıdır. Ayrıca moleküler azot miktarı %4 sınırlandırılmalıdır. Bu sınır aşıldığında moleküler azot hidrojen ile reaksiyona girerek NH_3 oluşturmaktadır.

6.2.5 Akım Yoğunluğunun Etkisi: Bir PAFC'den elde edilen voltaj, akım yoğunluğunun artışı ile artan ohmik, konsantrasyon ve aktivasyon kayıpları sebebi ile azalır. Bu kayıpların değeri yaklaşık olarak aşağıdaki denklemler ile elde edilir.

$$\Delta V_j = -0.53 \Delta J \quad J = 100 \text{ mA/cm}^2 - 200 \text{ mA/cm}^2 \quad (6.13)$$

$$\Delta V_j = -0.39 \Delta J \quad J = 200 \text{ mA/cm}^2 - 650 \text{ mA/cm}^2 \quad (6.14)$$

ΔV_j birimi mV ve J birimi mA/cm^2 'dir.

Bu katsayılar 8.2 atm ve 207°C 'de, %85 yakıt kullanımı, %70 oksitleyici kullanımı ile çalışan PAFC'den ulaşılan performans verilerinden elde edilmiştir (US DOE, 2004). Anot giriş bileşimi; %75 H_2 ve %0.5 CO 'dur.

Atmosferik koşullar için kayıp değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\Delta V_j = -0.74 \Delta J \quad J = 50 \text{ mA/cm}^2 - 120 \text{ mA/cm}^2 \quad (6.15)$$

$$\Delta V_j = -0.45 \Delta J \quad J = 120 \text{ mA/cm}^2 - 215 \text{ mA/cm}^2 \quad (6.16)$$

ΔV_j birimi mV ve J birimi mA/cm^2 'dir.

Bu katsayılar; 1 atm ve 204°C 'de , %80 yakıt kullanımı, %60 oksitleyici kullanımı ile çalışan PAFC'den ulaşılan performans verilerinden elde edilmiştir. Anot giriş bileşimi ; %75 H_2 ve %0.5 CO 'dur

6.2.6 Hücre Ömrü Etkisi: Araştırmalarda öncelikli konulardan biri yakıt pili ömrünü uzatmaktır. Bu konu ile ilgili hedef standart kullanım uygulaması ile 40000 saat çalışma süresini yakalamaktır. Günümüz teknolojisine yakın PAFC'ler de hücre ömrüne bağlı performans düşüşü:

$$\Delta V_{\text{ömür}} = -3 \text{ mV} / 1000 \text{ saat} \quad (6.17)$$

UTC Fuel Cells firmasının geliştirdiği en son tesisi ile ilgili bildirdiği sonuçlara göre 40000 saat çalışma süresi sonunda elde edilen performans düşüşü:

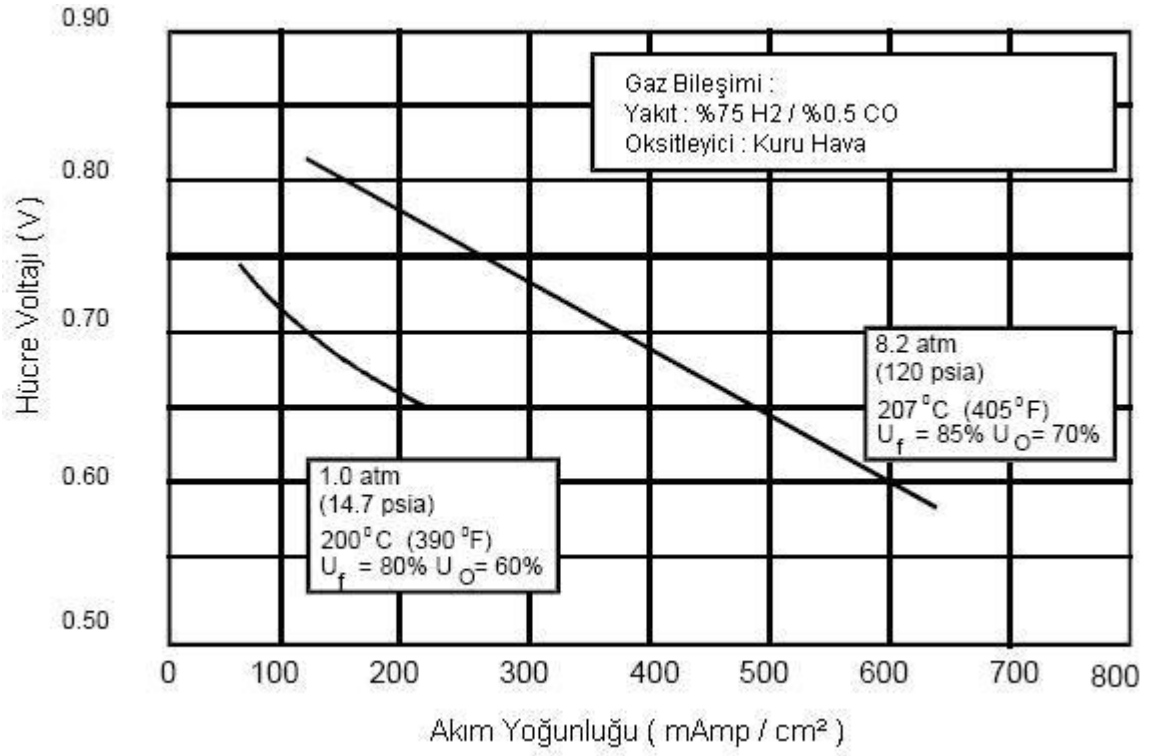
$$\Delta V_{\text{ömür}} = -2 \text{ mV} / 1000 \text{ saat} \quad (6.18)$$

6.3 Fosforik Asit Yakıt Pili Denklemlerinin Özeti

Çizelge 6.3 Fosforik asit yakıt pili denklemleri

PARAMETRE	DENKLEM	AÇIKLAMA
Basınç	$\Delta V_p = 146 \log \frac{P_2}{P_1}$	$1 \text{ atm} \leq P \leq 10 \text{ atm}$ $177^\circ\text{C} \leq T \leq 218^\circ\text{C}$
Sıcaklık	$\Delta V_T = 1.15 (T_2 - T_1)$	$180^\circ\text{C} \leq T \leq 250^\circ\text{C}$
Oksitleyici	$\Delta V_{\text{kotot}} = 148 \log \frac{(\bar{P}_{O_2})_2}{(\bar{P}_{O_2})_1}$	$0.04 \leq \frac{\bar{P}_{O_2}}{\bar{P}_{\text{toplama}}} \leq 0.20$
	$\Delta V_{\text{kotot}} = 96 \log \frac{(\bar{P}_{O_2})_2}{(\bar{P}_{O_2})_1}$	$0.20 \leq \frac{\bar{P}_{O_2}}{\bar{P}_{\text{toplama}}} \leq 1$
Yakıt	$\Delta V_{\text{anot}} = 55 \log \frac{(\bar{P}_{H_2})_2}{(\bar{P}_{H_2})_1}$	
CO Soğurulma Etkisi	$\Delta V_{CO} = -11.1 ([CO]_2 - [CO]_1)$	163°C
	$\Delta V_{CO} = -6.14 ([CO]_2 - [CO]_1)$	177°C
	$\Delta V_{CO} = -3.54 ([CO]_2 - [CO]_1)$	190°C
	$\Delta V_{CO} = -2.05 ([CO]_2 - [CO]_1)$	204°C
	$\Delta V_{CO} = -1.30 ([CO]_2 - [CO]_1)$	218°C
Akım Yoğunluğu	$\Delta V_J = -0.53 \Delta J$	$J = 100 \text{ mA/cm}^2 - 200 \text{ mA/cm}^2 \quad 8.2 \text{ atm}$
	$\Delta V_J = -0.39 \Delta J$	$J = 200 \text{ mA/cm}^2 - 650 \text{ mA/cm}^2 \quad 8.2 \text{ atm}$
	$\Delta V_J = -0.74 \Delta J$	$J = 50 \text{ mA/cm}^2 - 120 \text{ mA/cm}^2 \quad 1 \text{ atm}$
	$\Delta V_J = -0.45 \Delta J$	$J = 120 \text{ mA/cm}^2 - 215 \text{ mA/cm}^2 \quad 1 \text{ atm}$
Hücre Ömrü	$\Delta V_{\text{ömür}} = -2 \text{ mV} / 1000 \text{ saat}$	

Şekil 6.7 ile ortam basıncı ve 8.2 atm basınçta PAFC performansları gösterilmiştir.

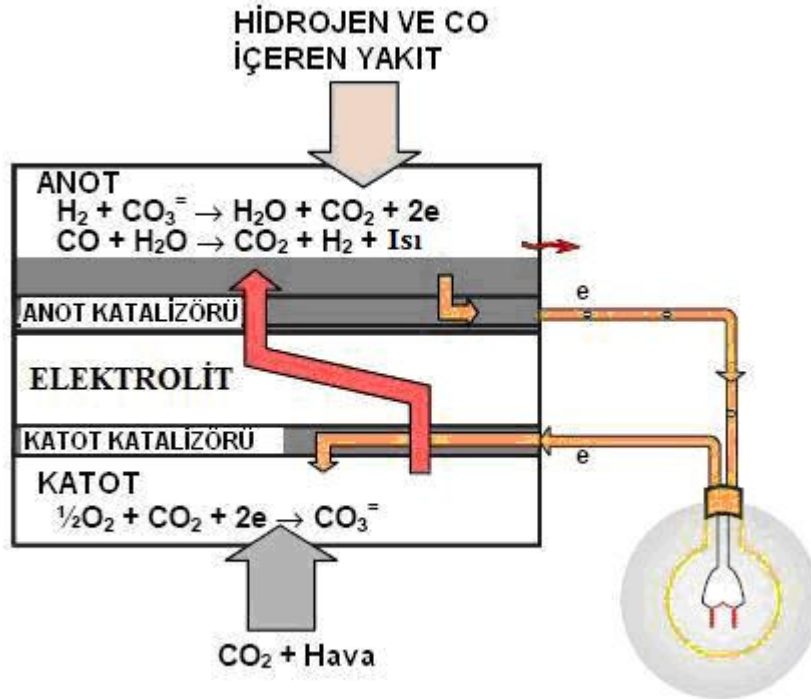


Şekil 6.7 Ortam basıncı ve 8.2 atm'de referans performanslar

7. ERİMİŞ KARBONAT YAKIT PİLLERİ

Erimiş karbonat yakıt pilleri yaklaşık 650°C 'de çalışırlar. Yüksek çalışma sıcaklığı, karbonat elektrolitin yeterli iletkenliği sağlaması ve düşük maliyetli hücre elemanlarının kullanımının olanaklı kılınması için gereklidir. Yüksek çalışma sıcaklığı ile elde edilen bir diğer fayda da elektrokimyasal oksidasyon ve indirgenme işlemleri için soy metal katalizör gerekmemesidir. Erimiş karbonat yakıt pilleri endüstriyel, elektriksel kullanım ve askeri uygulamalar için geliştirilmektedir.

Bir MCFC'ye ait erimiş karbonat elektrolit yapısı içerisinde bulunan karbonat iyonları katottan anoda doğru ilerler. Anot-elektrolit temas yüzeyine erişen karbonat iyonları burada hidrojen ile tepkimeye girerler. Tepkime sonucu su, karbondioksit ve elektronlar açığa çıkar. Açığa çıkan elektronlar harici bir devre üzerinden katoda iletilir ve elektriksel yük elde edilir. Yine reaksiyon ürünü olan karbondioksit ek bir sistem ile katoda iletilir ve katot temas yüzeyi üzerinde oksijen ve elektrik devresi üzerinden gelen elektronlar ile tepkimeye girerek karbonat iyonlarını oluştururlar.

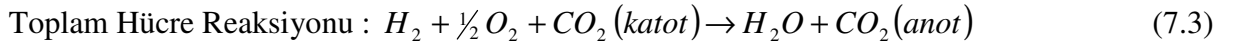


Şekil 7.1 Erimiş karbonat yakıt pili şeması

Bu yakıt pilinde kullanılan elektrolit genellikle alkali karbonatların bir kombinasyonudur. Elektrolit LiAlO_2 seramik kalıp içerisinde muhafaza edilir. Yakıt pili $600^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında çalışır. Bu sıcaklık aralığında alkali karbonatlar oldukça yüksek iletkenliğe sahip erimiş tuzları, iyonik iletkenliğe sahip karbonat iyonları ile sağlar. MCFC'nin yüksek çalışma sıcaklığında anotta Ni ve katotta nikel oksit reaksiyonu ilerletmek için yeterlidir. İşlem için soy metaller gerekli değildir ve birçok hidrokarbon yakıttan, yakıt pili içerisinde hidrojen elde edilir.

MCFC gelişiminin odak noktası diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında sahip olduğu büyük boyutların, ağırlığın ve ilk hareket yavaşlığının problem olmayacağı çok büyük sabit uygulamalar ve denizcilik uygulamalarıdır. MCFC'ler konvansiyonel ve yenilenebilir yakıtların geniş bir aralığıyla kullanım için geliştirilmektedir. MCFC benzeri teknolojiler DCFC'ler içinde düşünülmektedir.

Şekil 7.1 erimiş karbonat yakıt pilinin çalışma yapısını göstermektedir. Yakıt pili elektrokimyasal reaksiyonları ise



Reaksiyonun H_2O üretimi için H_2 ve O_2 kapsamına ek olarak, denklem (7.3) CO_2 'nin katot gaz akımından anot gaz akımına $CO_3^{=}$ iyonu vasıtasıyla taşındığını göstermektedir. CO_2 'nin transferini göz önüne alarak bir erimiş karbonat yakıt pili için tersinir hücre gerilimi aşağıdaki denklemle verilir.

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{CO_2,KATOT}}{P_{CO_2,ANOT}} \quad (7.4)$$

Anot ve katottaki CO_2 'nin kısmi basınçları aynı ve elektrolit sabit olduğunda, hücre potansiyeli yalnızca H_2 , O_2 ve H_2O 'nun kısmi basınçlarına bağlı olur. Tipik olarak, CO_2 kısmi basınçları iki elektrot bölümünde farklıdır ve hücre potansiyeli bu sebeple etkilenmektedir.

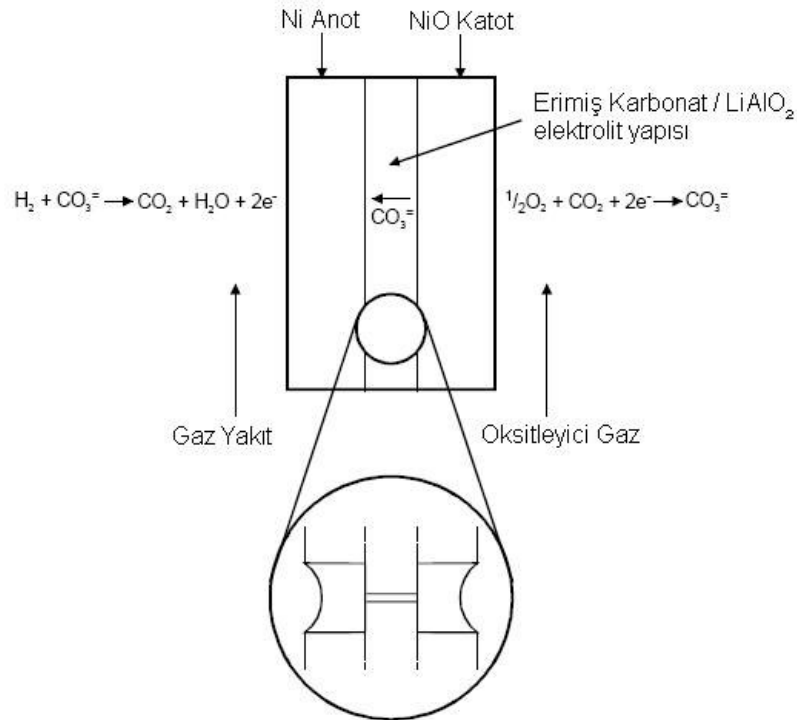
Katottaki CO₂ gereksiniminin karşılanması için çeşitli yollar geliştirilmiştir:

- CO₂'nin anot çıkışından, katot girişine transferi
- Anot egzoz gazlarının direkt olarak katot giriş gazları ile karıştırılarak yakılması
- Alternatif bir kaynaktan CO₂ eldesi

MCFC sistemlerinde anotta ortaya çıkan CO₂'nin katoda yönlendirilmesi olağan bir uygulama olmuştur.

Erimiş karbonat yakıt pilleri yüksek çalışma sıcaklıkları ve elektrolitin yapısı sebebi ile birçok yönden fosforik asit yakıt pillerinden farklılık göstermektedir. MCFC'lerin yüksek çalışma sıcaklıkları, yüksek sistem verimi ve varolan yakıtların kullanımında büyük bir esneklik sağlar. Diğer yandan yüksek çalışma sıcaklıkları, özellikle erimiş karbonat elektrolitin çevresel etkileri sebebiyle korozyon dayanımı ve hücre elemanlarının ömürleri üzerinde oldukça ağır etkiler yapmaktadır.

Elektrolit yönetimi, bir başka şekilde açıklarsak farklı hücre elemanlarında erimiş karbonat elektrolitin optimum dağılımı, MCFC'lerden yüksek performans alınmasında ve MCFC'lerin ömürleri üzerinde kritik öneme sahiptir. MCFC içerisindeki erimiş karbonatın tekrar dağıtılmasına sebebiyet veren birçok farklı işlem (tuz buharlaştırma ve tuz akımı) bulunmaktadır.

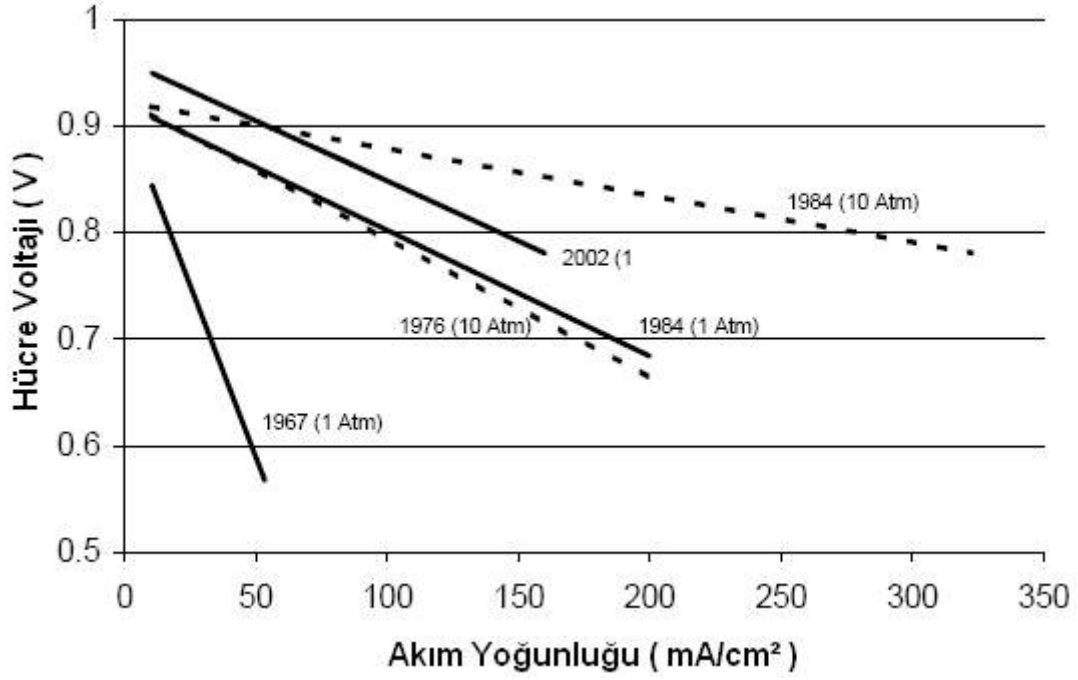


Şekil 7.2 Gözenekli MCFC elemanlarında dinamik denge

- Avantajları: MCFC'in görece olarak yüksek çalışma sıcaklığı birkaç fayda sağlamaktadır. Bu faydalar; pahalı bir katalizöre ihtiyaç duymadan nikel elektrot gerekli aktiviteyi sağlamaktadır ve CO ve hidrokarbonların bir kısmı MCFC'nin yakıtıdır. Bu yakıtlar hücre paketi içerisinde hidrojene dönüşürler (özel bir dönüştürücü plakada) ve böylece BoP basitleşirken, sistem verimi %45 - %50 aralığına ulaşır. Ayrıca yüksek sıcaklıktaki atık ısının kullanılması sistem verimini %60'lara çıkartır.
- Dezavantajları: MCFC geliştiricilerinin yaşadıkları problemin temelinde oldukça korozif ve hareketli elektrolit gelmektedir. Bu sebepten dolayı hücre yapısında nikel ve yüksek kalitede paslanmaz çelik kullanımı gerekmektedir. Grafitte göre düşük maliyete sahip bu malzemeler, ferritik çelikler ile karşılaştırıldığında çok yüksek maliyetli olmaktadır. Yüksek sıcaklık, hücre demeti ömrü ve mekanik stabilite gibi malzeme problemlerine yol açmaktadır. Ayrıca katotta bir CO₂ kaynağı, karbonat iyonlarının yaratılabilmesi için gereklidir. Bunun için genellikle anottan atılan CO₂ tekrar çevrime sokulur ve bu da ekstra BoP elemanları gerektirir. Pratik çalışma voltajında yüksek temas direnci ve katot direnci sebebiyle güç 100-200 mW/cm² çevresinde limitlenir.

7.1 Hücre Elemanları

1960'lı yılların ortasında elektrot malzemeleri oldukça pahalı malzemeler iken günümüzde teknolojinin gelişimi ile anotta nikel alaşımları, katotta ise nikel oksitler kullanılabilmektedir. Son 28 yıl içerisinde tek bir yakıt pili hücresinin performansı yaklaşık 10 mW/cm²'den >150 mW/cm²'ye erişmiş ve aynı zamanda dayanıklılık artmıştır. Şekil 7.3'te 650°C'de çalışan bir MCFC hücresinin performansının yıllara göre değişimini göstermektedir. Birçok MCFC üreticisi hücre alanı ~1m²'yi bulan hücre demetleri üretmişlerdir.



Şekil 7.3 İşlenmiş yakıt ve hava ile MCFC performansında yaşanan ilerlemeler

1980’li yıllara kadar elektrolit yapısının imalat işlemi karbonat tuzlarının erime noktasının (490°C) biraz altında olan bir sıcaklıkta alkali karbonatlar ile LiAlO_2 ’i karışımının sıcak preslenmesi ile elde edilmekteydi. Ancak bu elektrolit yapı görece olarak kalın (1-2 mm) , kötü mekanik özelliklere sahip ve büyük boyutlu üretimler için oldukça büyük presler gerektirmekteydi. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için alternatif bir imalat, seramik endüstrisinde de sık olarak kullanılan şerit döküm yöntemi geliştirilerek büyük bir başarı elde edildi (Maru,1994). Bu yöntem ile ince elektrolit yapı ve büyük ölçekli yakıt pili imalatı olanaklı hale gelmiştir. Elektrolit yapısının ohmik direnci ve bunun sonucu olan ohmik kutuplaşma MCFC çalışma voltajı üzerinde büyük bir etki yaratmaktadır. 160 mA/cm^2 ’lik akım yoğunluğunda ve 650°C ’de, 0.18cm kalınlıktaki elektrolit yapının voltaj düşüşü (ΔV_{Ohm}) aşağıdaki formülle elde edilir.

$$\Delta V_{Ohm} = 0.5 t \quad (7.5)$$

Denklemden ΔV_{Ohm} ’un birimi volt, t ise kalınlığı göstererek birimi cm’dir. Denklemden açıkça görülebileceği gibi 0.18cm elektrolit kalınlığına sahip bir yakıt hücresi, özdeş şartlarda 0.25cm elektrolit kalınlığına sahip bir başka hücreden 35 mV daha yüksek voltaj elde edecektir. Böylece hücre performansının artırılması için daha ince elektrolit yapı kullanılması gerektiği açıklanmış olmaktadır.

Elektrolit bileşimi MCFC'lerin ömürlerini ve performanslarını birkaç şekilde etkilemektedir. Na_2CO_3 ve K_2CO_3 ile karşılaştırıldığında daha yüksek iyonik iletkenlik sağlayan Li_2CO_3 gibi zengin Li içerikli elektrolitler, yüksek iyonik iletkenlikleri sayesinde daha düşük ohmik kutuplaşma yaratırlar. Ancak Li_2CO_3 ile gaz çözünürlüğü ve difüzyonu azalmakta ayrıca daha hızlı korozyon gerçekleşmektedir.

Ni alaşımlı anot ve NiO katot için göz önüne alınan en önemli konular yapısal kararlılık ve NiO çözünmesidir (Selman, 1986). Basınç yükü altında Ni bazlı anodun gözeneklerinin mekanik deformasyonu, MCFC elektrolitin içerisinde dağılması sebebiyle performans düşüşüne neden olur. İnce elektrolit tabaka kullanıldığında erimiş karbonat elektrolit içerisinde NiO elektrodun bozulmaya uğrayacağı açıktır. NiO'in karbonat elektrolit içerisinde düşük çözünürlüğüne rağmen, Ni iyonları elektrolit içersinde anoda doğru difüzyon gerçekleştirirler ve H_2 indirgenme reaksiyonun bulunduğu bölgede çökeltirler. Ni iyonlarının çökmesi, Ni iyonları için bir alıcı çukur görevi görerek katottan anoda doğru olan Ni difüzyonunu arttırır. Bu olgu CO_2 kısmi basıncının yüksek olduğu şartlarda, aşağıda belirtilen çözünme olayı yaşanabileceği için daha da kötü bir hal alabilir (Vogel, 1984).



Yapılan çalışmalar arzu edilen 40000 saat çalışma için atmosferik şartlarda Ni çözünmesi ve ardından gelen çökmenin bir problem yaşatmayacağını ortaya koymuştur. Ancak 10 atm hücre basıncında, günümüzde kullanılan NiO katotlar ile 5000-10000 saat çalışma mümkün olabilmektedir. Erimiş karbonat içerisinde NiO'nun çözünürlüğü farklı parametrelere bağlı olarak karmaşıktır. Bu parametreler:

- Karbonat yapısı
- H_2O kısmi basıncı
- CO_2 kısmi basıncı
- Sıcaklık

Örnek olarak Kaun (1984) tarafından gerçekleştirilen çalışma ile elektrolit bileşimi değişiminin NiO çözünürlüğünü etkilediği ortaya konulmuştur. $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ elektrolitler içerisinde daha düşük Li_2CO_3 içeren elektrolit, daha düşük NiO çözünürlüğü sonucunu vermektedir. Örnek olarak; %38 $\text{Li}_2\text{CO}_3 -$ %62 K_2CO_3 içeren elektrolit, %62 $\text{Li}_2\text{CO}_3 -$ %38

K_2CO_3 içeren elektrolit ile karşılaştırıldığında daha düşük NiO çözünürlüğü vermektedir. Bununla birlikte daha düşük oranda Li_2CO_3 içeren elektrolit içerisindeki NiO çözünürlüğü sıcaklığın düşüşü ile artmaktadır. Yüksek oranda Li_2CO_3 içeren elektrolitte ise tam tersi bir davranış izlenmektedir. Appleby tarafından gerçekleştirilen çalışma ile de $Li_2CO_3 - K_3CO_3$ elektrolit içerisindeki Li konsantrasyonunun ağırlıkça %62'den %75'e çıkarılması ile Ni çözünürlüğü $650^\circ C$ 'de 9 ppm'den 2 ppm'e düşmektedir.

MCFC'lerde kullanılan çift kutuplu plakalar, çoğunlukla bir yüzeyi (anot bölümünde gazlarla temas halindeki yüzey) Ni ile kaplanmış ince alaşım tabakalardan (316L paslanmaz çelik gibi) oluşur. Ni tabaka anot bölümündeki gaz indirgenme ortamında kararlı bir yapıdadır ve düşük temas direnci ile iletken yüzeyli bir kaplama sağlar. Çift kutuplu plakalar üzerindeki kolayca hasar görebilecek noktalara kaplama uygulanması (yaklaşık $50\mu m$ kalınlık) ile korozyon problemi çözülmüş olur. Örnek olarak, anot tarafındaki (katoda da uygulanır) çift kutuplu plaka dış kenarı ile elektrolit arasındaki bölge korozyona sebebiyet veren yüksek kimyasal aktiviteye maruz kalmaktadır. Donado (1984) tarafından gerçekleştirilen çalışma ile çift kutuplu plaka üzerindeki bu bölgenin Al'nin $LiCO_3$ reaksiyonu sonucu ortaya çıkan $LiAlO_2$ ile kaplanmasıyla korozyona karşı bir direnç elde edilmiş olmaktadır. Çift kutuplu plakaların iyi bir elektronik iletken olması gerekliliğinden ve $LiAlO_2$ 'nin yalıtkan bir malzeme olması sebebiyle bu malzemeler yalnızca bölgesel kaplamalar olarak kullanılmaktadır.

Aynı sebeple $LiAlO_2$, korozyon dayanımı sağlamak amacıyla hücre akım toplayıcılarında da kullanılamaz. Bu uygulama için kullanılan tipik malzemeler 316 paslanmaz çelik ve Ni kaplamalı paslanmaz çeliklerdir. Tüm bunlarla birlikte MCFC'ler için daha yüksek korozyon dayanımlı malzeme gereksinimi bulunmaktadır. Konu ile ilgili çalışmalar ve testler devam etmektedir.

7.1.1 Hücre Elemanlarının Gelişimi

MCFC hücre elemanları, bir önceki bölümde açıklanan çeşitli teknik sorunlar nedeniyle sınırlandırılmaktadırlar. Günümüzde atmosferik basınç altında çalışan MCFC'ler üzerinde yapılan çalışmalar; farklı katot ve elektrolit malzemeleri, performans iyileştirmeleri, maliyet azaltılması ve önümüzdeki on yıl içerisinde ticarileşmeyi sağlayacak yakıt pili çalışma süresinin uygun bir şekilde sağlanabileceğini ortaya koymaktadır (Yamamasu, 2002). Bu çalışmalar aşağıda açıklanmaktadır:

Anot: Günümüz teknolojisi ile en gelişmiş şekilde anotlar Ni-Cr ya da Ni-Al alaşımlarından imal edilmektedir. Cr, anot sinterlenmesi problemini ortadan kaldırmak amacıyla eklenmektedir. Ancak Cr çevresel etkiler ile kolaylıkla deformasyona uğrar. Cr, elektrolit tarafından bozunmaya uğratılır ve bozunma sonucu ortaya çıkan partiküller karbonat tarafından tüketilir. Birçok araştırmacı bu sebeplerle Ni-Al alaşımı anot kullanmıştır. Ni ile kuvvetlendirilen krom ya da alüminyum alaşımları kararlı ve deformasyona dayanımlı elektrotlar imal edilmesini sağlamış olsalar da Ni, maliyeti oldukça arttırmaktadır (Yuh, 2002).

Kömür ile çalışma göze alındığında anot malzemelerinin daha iyi kükürt toleransına gerek duyulmamaktadır. Kükürt toleransı bulunan hücreler için potansiyel fayda sistem verimini etkileyen temizleme elemanlarının ortadan kaldırılacak olmasıdır. Düşük sıcaklık temizliği gerektiğinde, hücre sıcaklığı önce düşürülür ve daha sonra gerekli çalışma sıcaklığı seviyesine getirilir. Bu durum da sistem verimini ve maliyetleri olumsuz yönde etkiler.

Katot: Katotlar için kabul edilebilir bir malzeme; yeterli elektriksel iletme, yapısal dayanıma ve elektrolit yapı içerisinde metal tortu oluşumundan kaçınabilmek için, erimiş karbonatlar içerisinde düşük çözünme oranına sahip olmalıdır. Günümüz katotları kabul edilebilir iletkenliğe ve yapısal dayanıma sahip olan NiO'ten imal edilmektedir. Ancak nikel, elektrolit içerisinde çözünmektedir. Bu durum performansı düşürürken, hücrenin kısa devre yapmasına neden olmaktadır. Yüksek basınçlı çalışma şartları altında katot çözünmesi, MCFC'lerin çalışma ömrünü kısıtlayan birincil etken olmuştur. Günümüzde üzerinde yoğunlaşılacak çalışmalar NiO çözünmesini ortadan kaldırabilmeye yöneliktir. Atmosferik hücreler için ise araştırmacılar elektrolitin bazikliğini arttırmaya çalışmaktadırlar (Li / NaCO₃ gibi daha bazik eriyikler kullanarak). Ayrıca CO₂ kısmi basıncını düşürmek de farklı bir yaklaşımdır (Yuh, 2002).

Başlangıçta çalışılan LiFeO₂ katotlar kimyasal olarak çözünme göstermeden kararlı bir yapıda olmuşlardır (Kucera, 1992). Ancak bu elektrotlar düşük kinetiği sebebiyle atmosferik koşullarda, günümüzde kullanılan NiO elektrotlar ile karşılaştırılamayacak kötü sonuçlar vermişlerdir. Yüksek basınçlı uygulamalarda umut veren bir gelişme olduğu için üzerindeki araştırmalar devam etmektedir.

Katot çözünme problemini ortadan kaldırabilmek için bir başka yaklaşım ise elektrolitin bazikliğini arttırmak için katkı maddeleri kullanmaktır. Düşük miktarlarda katkı maddesi kullanımı ile elde edilen performans, hiç katkı maddesi kullanılmayan duruma oldukça yakındır. Ancak katkı maddesinin miktarı arttırılırsa performans olumsuz yönde etkilenmektedir (Tanimoto, 1992).

Çizelge 7.1 Optimum performans sağlanması için katkıların mol yüzdesi olarak miktarları

	%62 mol yüzdesi $\text{LiCO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_2$	%52 mol yüzdesi $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$
CaCO_3	0 – 15	0 – 5
SrCO_3	0 -5	0 – 5
BaCO_3	0 -10	0 - 5

Elektrolit: Günümüzde kullanılan elektrolitler; atmosferik uygulamalar için lityum potasyum karbonat $\text{LiCO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$ (62:38 mol yüzdesi) ve yüksek basınçlı uygulamalarda daha iyi katot dayanımı ve ömrü veren lityum sodyum karbonat $\text{LiCO}_3 / \text{NaCO}_3$ (52:48 ya da 60:40 mol yüzdesi) kimyasal yapısına sahiptirler. Elektrolit bileşimi; elektrokimyasal aktiviteyi, korozyonu ve elektrolit kayıp oranını etkilemektedir. MCFC'ler için elektrolit buharlaşması bir çalışma süresi sınırlandırıcı etkidir. Li/Na elektrolit verdiği yüksek performans sebebi ile Li/K elektrolite göre basınç altında çalışmaya daha uygundur. Li/Na ayrıca asidik katot çözünmesini hafifletmek için daha iyi korozyon dayanımı sağlar. Ancak bu elektrolit daha büyük sıcaklık hassasiyetine sahiptir. Katkı maddeleri ile Li/Na'nın sıcaklık hassasiyetinin minimize edilmesine çalışılmaktadır (US DOE, 2004).

Elektrolit Yapısı: Ohmik kayıplar hücrenin çalışmaya başladığı ilk anlarda yaklaşık 65 mV kayba neden olurlar. Bu kayıp 40000 saat çalışma süresi ile 145 mV'a kadar çıkabilir. Voltaj kaybının en önemli bölümü elektrolit ve katot elemanlarında yaşanmaktadır. Bu kayıp içinde de en önemli kısım toplam hücre ohmik kaybının %70'ine neden olan elektrolittir. FCE firması tarafından gerçekleştirilen çalışma ile elektrolitin bulunduğu ortamın toplam direncinin %15 oranında azaltılması için elektrolitin gözenekliliği %5 oranında arttırılmış ayrıca Li/K yerine Li/Na kullanımı ile elektrolit ortam direncinin %40 düşürülebilmesi denenmektedir. Çalışmalar günümüzde de devam etmektedir.

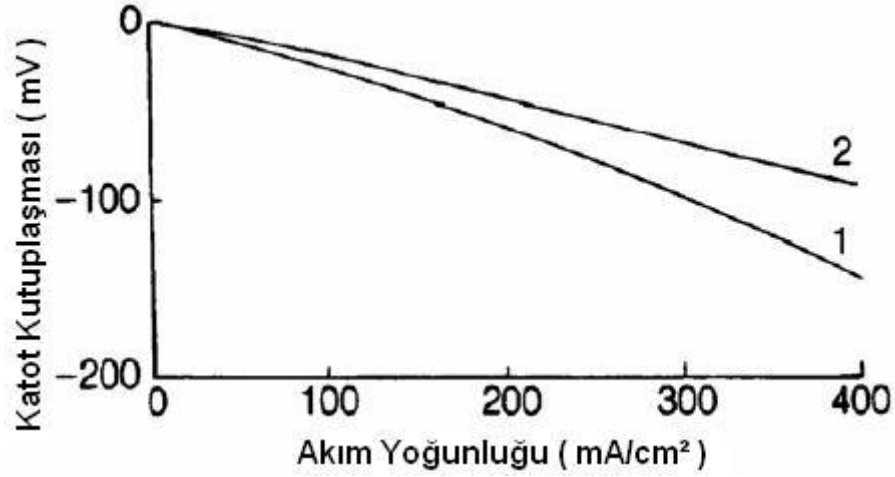
Elektrolit Taşınması: Elektrolit için hücre yığının pozitif ucundan negatif ucuna doğru bir taşınma eğilimi bulunmaktadır. Bu durum hücrelerin merkezi ile karşılaştırıldığında, hücre uçlarında performans kaybı anlamına gelmektedir. Elektrolit kaybı, harici tesisatın hücreye bağlanmasında kullanılan contaların içerisinden gerçekleşmektedir. Standart conta malzemesinin gözenekli olması sebebiyle elektrolit transferi için bir yol sağlanmış olur. Bu sebeple yeni bir conta dizaynı gerçekleştirilmiş olup bu yeni dizaynı; conta içerisinde elektrolit akış bariyerleri ve hücre uçlarında stoklama kapasitesi ile birleştirilmiş olup 40000 saat çalışma süresine yalnızca bu problem göz önüne alındığında ulaşılabilmektedir (Petkus, 1997).

Çift Kutuplu Plaka: Günümüzde kullanılan çift kutuplu plakalar; separatör, akım toplayıcılardan ve sızdırmazlık elemanından oluşmaktadır. Separatör ve akım toplayıcılar Ni kaplamalı 310S/316L malzemeden imal edilmektedir. Anot tarafındaki oksijenin düşük kısmi basıncı koruyucu oksit kaplama oluşumunu engellemektedir. Katot tarafında ise oksit oranının artması sebebi ile temas elektriksel direnci artmaktadır. Anot ve katot ortamının her ikisinde de yeterli fonksiyon gösteren alaşımlı çift kutuplu akım toplayıcıların gelişim ihtiyacı bulunmaktadır. Birçok gelişim denemesi gerçekleştirilmiş olsa da yüksek maliyet ve yüksek ohmik direnç bu çalışmaların başarılı olmasını engellemektedir. Günümüzde östenitik paslanmaz çelikler ana yapı malzemeleri olmuşlardır. Daha pahalı olan Ni bazlı alaşımlar, östenitik paslanmaz çeliklere göre biraz daha yüksek korozyon dayanımı ortaya koymaktadırlar. Anot tarafının korunabilmesi için termodinamik olarak kararlı bir Ni kaplamaya ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak nikel kaplamalar yeterli derecede yoğun ya da uniform bir kalınlığa sahip değildir (Yuh, 2002).

7.2 Performans

Çalışma şartlarının seçimini etkileyen faktörler; hücre demeti boyutu, ısı transfer oranı, voltaj seviyesi, yük gereksinimi ve maliyettir. Tipik MCFC'ler genellikle 100 – 200 mA/cm² akım yoğunluğunda 750 – 900 mV/hücre potansiyelinde çalışırlar.

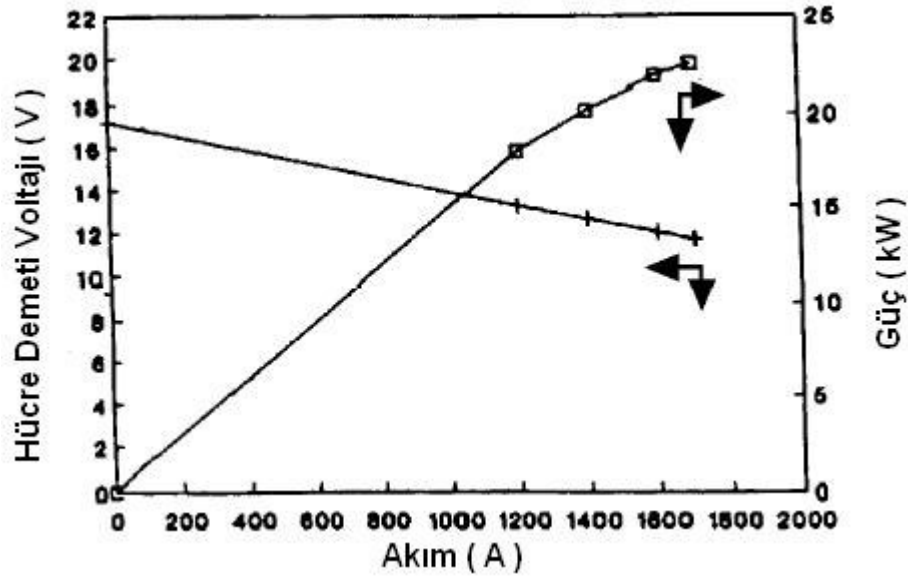
MCFC'lerde kullanımı umulan 650°C'de oksitleyici kompozisyonu (1) (%12.6 O₂ / %18.4 CO₂ / %69 N₂) ve günümüzde kullanılan temel kompozisyon (2) (%33 O₂ / % 67 CO₂) elde edilen katot performans eğrileri Şekil 7.4'de verilmiştir (Bregoli, 1982).



Şekil 7.4 650°C'de MCFC katot performansı üzerinde oksitleyici gaz bileşiminin etkisi

Temel bileşim, katottaki elektrokimyasal reaksiyon için gereken stokiyometrik oranda O_2 ve CO_2 'yi içermektedir. Bu gaz bileşimi ile katotta çok düşük gaz difüzyonu limiti oluşur ya da hiç oluşmaz.

1980'li yıllarda MCFC'lerin performansı büyük oranda artmıştır. 1990'lı yıllar boyunca $1m^2$ 'ye yakın büyüklüklerde hücreler test edilmiştir. En son olarak günümüzde tek bir hücre performansı ile eşdeğer bir hücre yığını performansı elde edilmesi üzerine yoğun çalışmalar devam etmektedir. Birçok hücre demeti 7000 ile 10000 saat arası dayanıklılık testine tabi tutulmuştur. 19 hücreden oluşan $1m^2$ demet için 960 saat çalışma süresinin ardından akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak elde edilen voltaj ve güç Şekil 7.5'te gösterilmektedir (UTC, 1993).



Şekil 7.5 1 atm basınçta 965°C'de 960 saat ardından 19 hücreli MCFC grubunun güç ve voltaj çıkışları

7.2.1 Basınç Etkisi

Tersinir hücre potansiyelinin basınca bağlı olduğu Nernst denkleminde açıkça görülmektedir. Basıncın P_1 'den P_2 'ye değişimi halinde tersinir hücre potansiyelindeki değişimi (ΔV_p) veren denklem:

$$\Delta V_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{1,anot}}{P_{2,anot}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{2,katot}^{3/2}}{P_{1,katot}^{3/2}} \quad (7.7)$$

Bir MCFC'de anot ve katot bölümleri aynı basınca sahip olduğunda;

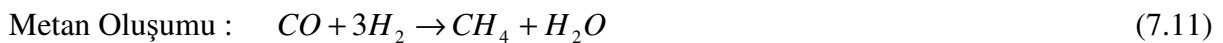
$$\Delta V_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2^{3/2}}{P_1^{3/2}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (7.8)$$

elde edilir ve 650°C'de;

$$\Delta V_p = 20 \ln \frac{P_2}{P_1} = \left(46 \log \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (7.9)$$

Böylece basınçta meydana gelebilecek 10 katlık bir artışın, 650°C sıcaklıkta tersinir hücre potansiyelinde 46 mV artışa yol açacağı ortaya konmuş olur.

Bir MCFC'nin çalışma basıncının artışıyla reaktantların kısmi basınçlarının, gaz çözünürlüklerinin ve kütle transfer oranlarının artışı sebebiyle hücre voltajında yükselme elde edilecektir. Diğer taraftan artan basınç ile istenilmeyen bazı yan reaksiyonlar ortaya çıkacaktır. Bu yan reaksiyonlar:



Ve bu reaksiyonlara ek olarak;



Ancak bu reaksiyon daha yüksek basınçlarda bastırılır. Karbon çökmesi; bir MCFC’de çöken karbon, anottaki gaz yollarının tıkanmasına sebep olacağı için kaçınılması gereken bir reaksiyondur. Metan oluşumu da hücre performansı üzerinde oldukça zararlıdır. Oluşan her metan molekülünün 3 mol H₂ kullanması sebebiyle reaktant kaybına yol açacak ve güç tesisinin verimini düşürecektir.

Yakıt gaz içerisine H₂O ve CO₂ eklenmesinin gaz denge bileşimini etkilemesi ve böylece CH₄ oluşumu ayrıca istenmeyen bir durumdur. Gaz akımı içerisindeki H₂O’nun kısmi basıncı düşürülerek karbon çökeltisi azaltılabilir. Yapılan ölçümlerle; 650°C’de 10 atm’de gazlaştırılmış maden kömürü kullanan (%38 H₂ / %56 CO / %6 CO₂) 10cm x 10 cm hücreler çok düşük miktarlarda CH₄ oluşturmuşlardır. 163°C’de nemlendirilen, 10 atm basınçta yüksek CO yakıt gazla gerçekleşen deneyler bir MCFC’de karbon çökmesine ait hiçbir iz ortaya koymamıştır. Bu çalışmalar ile anottaki CH₄ oluşumu ve karbon çökmesinin kömürden elde edilen yakıt kullanan MCFC’lerde kontrol edilebileceğini ve bu şartlar altında yan reaksiyonların sistem verimi üzerinde çok düşük etkileri olacağını ortaya koymuştur.

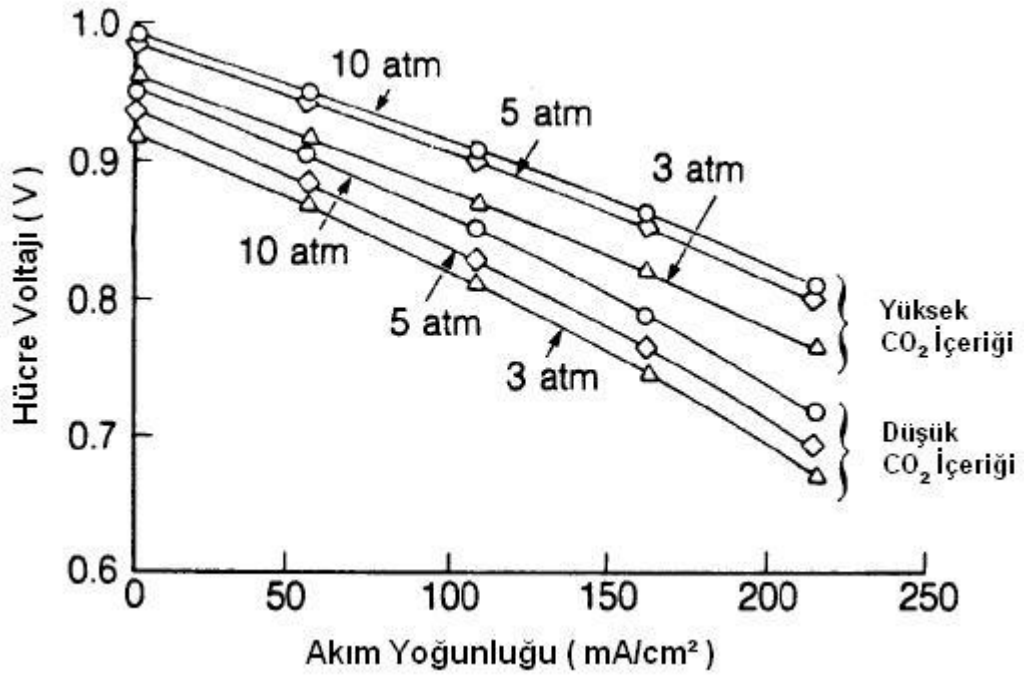
Şekil 7.6 650°C’de 70.5cm² alanlı MCFC’nin performansı üzerinde oksitleyici bileşimi ve basıncın (3, 5, 10 atm) etkilerini göstermektedir. Oksitleyici bileşimleri, düşük CO₂ içeriği için; %3.2 CO₂ / %23.3 O₂ / %66.3 N₂ / %7.3 H₂O ve yüksek CO₂ içeriği için %18.2 CO₂ / %9.2 O₂ / %65.3 N₂ / %7.3 H₂O’dur. CO₂ basınç değişikliği ile ortaya çıkan ana değişiklik, CO₂ içeriği ve basıncın artışıyla artan hücre voltajıdır. 160 mA/cm² akım yoğunluğunda basıncın 3 atm’den 10 atm’ye değişimi 44 mV’luk hücre gerilimi değişimine sebebiyet verir.

ΔV_p hücre potansiyeli değişiminin toplam gaz basıncının bir fonksiyonu olması ile birlikte gaz bileşimlerinin de ΔV_p üzerinde etkisi olduğu görülmüştür. Bu sonuç temel alınarak basınç değişiminden kaynaklanan hücre potansiyeli değişimi aşağıdaki denklemle açıklanabilir:

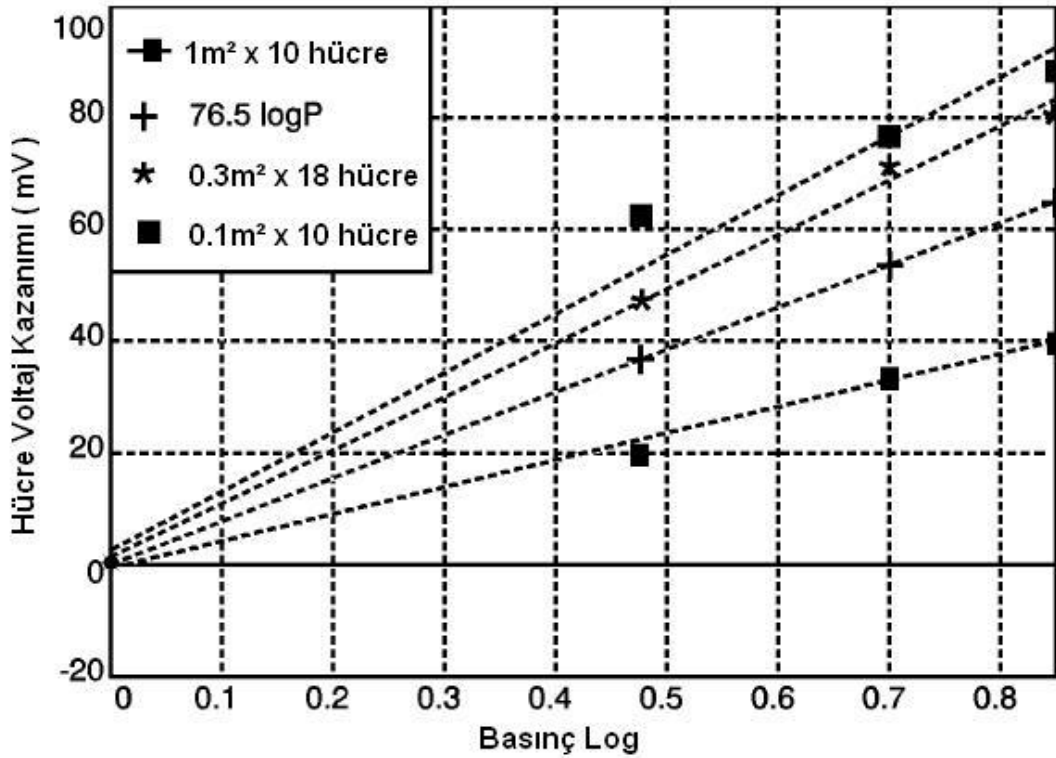
$$\Delta V_p = 84 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (7.13)$$

Denklemden P₁ ve P₂ farklı basınçlardır. Başka bir analizde ise Benjamin (1980) 84’ten daha düşük bir katsayının uygulanabilir olduğunu savunmuştur. Buna göre voltaj değişimi:

$$\Delta V_p = 76.5 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (7.14)$$



Şekil 7.6 650°C'de çalışan bir MCFC için hücre basıncının performans üzerindeki etkisi



Şekil 7.7 Voltaj kazanımında basıncın etkisi

Denklem (7.14) 160 mA/cm² akım yoğunluğu ve 650°C sıcaklık kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca denklemin çok geniş bir aralıkta yakıtlar için ve $1 \text{ atm} \leq P \leq 10 \text{ atm}$ basınç aralığında

geçerli olduğu görülmüştür. Şekil 7.7 basınç değişiminin, 3 farklı hücre demeti için voltaj kazanımı etkilerini göstermektedir. Bu değerler 150 mA/cm² akım yoğunluğunda , %70 yakıt kullanımı ile 650°C elde edilmiştir.

7.2.2 Sıcaklık Etkisi

Bir MCFC'nin tersinir potansiyeli üzerinde sıcaklığın etkisi birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörlerden bir tanesi yakıt olarak kullanılan gazın denge bileşimidir. Su gaz değişim reaksiyonu MCFC'nin anodunda hızlı olarak dengeye erişir ve sonuç olarak CO, H₂'nin dolaylı bir kaynağı gibi hareket eder. Denge sabiti (K) sıcaklıkla artar.

$$K = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{CO_2}} \quad (7.15)$$

Sıcaklıkla denge bileşimi değişimi ve kullanım, hücre voltajını etkiler.

Baker vd. (1983) küçük hücreler üzerinde sıcaklığın etkilerini araştırmışlardır. İşlenmiş doğal gazın yakıt, %30 CO₂ / %70 hava karışımının oksitleyici olarak kullanıldığı bir hücrede, hücre voltajı 200 mA/cm² akım yoğunluğunda, sıcaklığın 650°C'den 600°C'ye düşmesiyle 1.4 mV/°C azalmıştır. Sıcaklığın 600°C'den 575°C'ye düşmesiyle 2.16 mV/°C hücre voltajı düşüşü gözlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde 650°C-700°C aralığında 0.25 mV/°C düşüşlük bir bağıntı elde edilmiştir. Bu sonuçları özetlersek:

$$\Delta V_T = 2.16 (T_2 - T_1) \quad 575^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C} \quad (7.16)$$

$$\Delta V_T = 1.40 (T_2 - T_1) \quad 600^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C} \quad (7.17)$$

$$\Delta V_T = 0.25 (T_2 - T_1) \quad 650^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C} \quad (7.18)$$

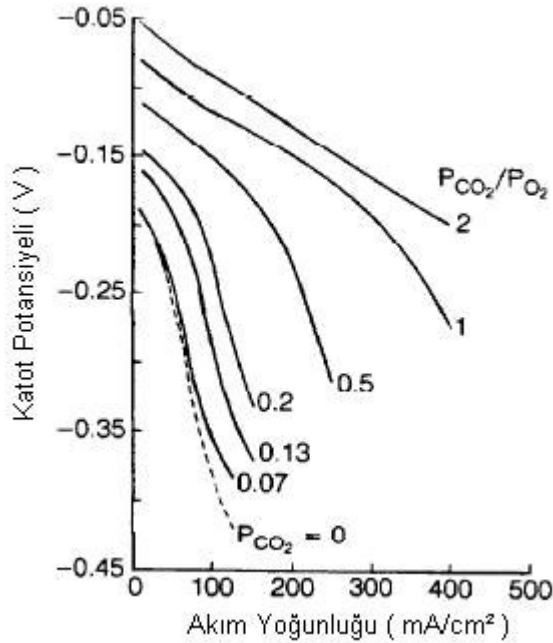
Sıcaklık ile hücre voltajı değişiminin iki ana etkeni ohmik kutuplaşma ve elektrot kutuplaşmasıdır. 575°C ile 650°C sıcaklık aralığında, sıcaklık düşmesi sebebiyle oluşan toplam hücre kaybının 1/3'ü ohmik kutuplaşmadaki artışa bağlıdır ve diğer kalan kısım ise anot ve katotta yaşanan elektrot kutuplaşmasıdır. MCFC'lerin büyük bir çoğunluğu ortalama 650°C'de çalışırlar. Karbonatların birçoğu 520°C'nin altında erimemektedir ve bir önceki

denklemden görüldüğü gibi sıcaklık artışı hücre performansını iyileştirmektedir. Ancak 650°C'ye yaklaşıldıkça bu sıcaklık artışına bağlı iyileşme azalmaktadır. Ayrıca sıcaklık artışı ile birlikte buharlaşma ile elektrolit kaybı ve malzeme korozyonu artmaktadır. 650°C'lik çalışma sıcaklığı yüksek performans ile hücre ömrü arasında uygun bir optimum nokta olarak gözükmektedir.

7.2.3 Reaktant Gaz Bileşimi ve Kullanımın Etkisi

Reaktant gazların bileşimi ile MCFC'lerin voltajı değişmektedir. Reaktant gazların kısmi basınçlarının analizi oldukça zor bir işlemdir. Bunun bir sebebi CO varlığına bağlı olarak anotta gerçekleşen su gaz değişim reaksiyonudur. Diğer bir sebep ise katotta CO₂ ve O₂ tüketimi ile ilgilidir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda reaktant gaz kullanımının artışının genellikle hücre performansında düşüşe sebebiyet verdiği görülmüştür.

Çalışan bir hücrede reaktant gazların tüketilmesiyle hücre voltajı, kutuplaşmaya ve değişen gaz bileşimine bağlı olarak düşmektedir. Bu etkiler reaktant gazların kısmi basınçları ile ilgilidir.

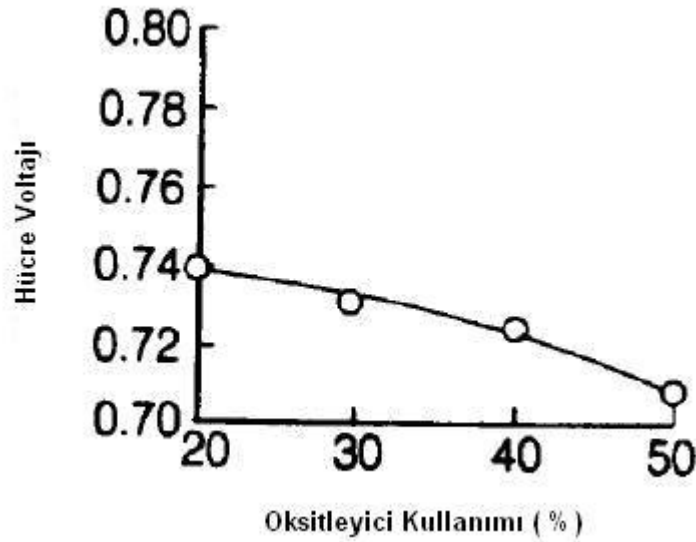


Şekil 7.8 Bir MCFC'de katot performansı üzerinde CO₂/O₂ etkisi

7.2.3.1 Oksitleyici: Katottaki elektrokimyasal reaksiyon, her bir mol O_2 için 2 mol CO_2 tüketilmesi sonucu oluşmaktadır. Bu oran optimum katot performansını sağlamaktadır. Katot performansı üzerinde $[CO_2] / [O_2]$ oranının etkisi şekil 7.8’de gösterilmektedir(UTC, 1983). Bu oran düştüğünde katot performansı da azalmaktadır ve bir sınır eğri görülebilir. Bu sınır, oksitleyici akım içerisinde CO_2 ’nin bulunmaması ile ortaya çıkar ve karbonat iyonlarının bölünmesiyle oluşan denge önemli bir hal almaktadır.



Bu şartlar altında, elektrolit içerisinde oluşan bileşim değişimi sebebiyle en büyük kutuplaşma görülür. Oksitleyici kullanımının bir fonksiyonu olarak 10 hücreli bir demetin ortalama hücre voltajı değişimi şekil 7.9’da gösterilmiştir. Bu demette, ortalama hücre voltajı 172 mA/cm^2 ’de oksitleyici kullanımının %30 artmasıyla (%20’den %50’ye) 30 mV azalmaktadır.



Şekil 7.9 MCFC hücre grubunun ortalama hücre voltajı üzerinde reaktant gaz kullanımının etkisi

Bu bilgiye dayanarak, oksitleyici kullanımına bağlı voltaj kaybı aşağıdaki formüllerle ifade edilebilir (Kaneko, 1989):

$$\Delta V_{KATOT} = 250 \log \frac{\left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right)_2}{\left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right)_1} \quad 0.04 \leq \left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right) \leq 0.11 \text{ için} \quad (7.20)$$

$$\Delta V_{KATOT} = 99 \log \frac{\left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right)_2}{\left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right)_1} \quad 0.11 \leq \left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right) \leq 0.38 \text{ için} \quad (7.21)$$

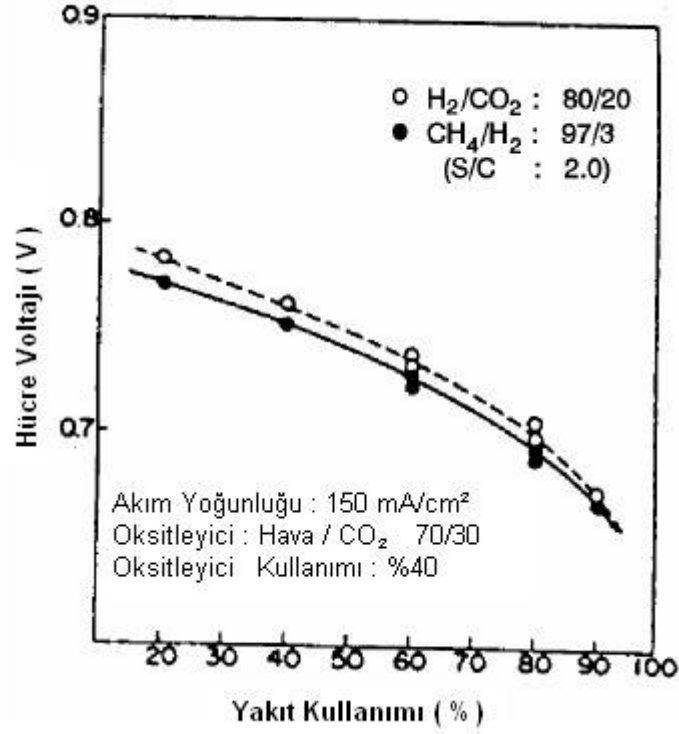
$\bar{P}_{O_2}^{-1/2}$ ve $\bar{P}_{CO_2}$ sistemdeki CO₂ ve O₂'nin kısmi basınçlarıdır.

7.2.3.2 Yakıt: Daha önce Nernst denklemi göz önüne alınarak yapılan analizde, verilen bir yakıt gaz kompozisyonu için maksimum potansiyelin, [CO₂] / [O₂]= 2 olduğunda ortaya çıktığı gösterilmişti. Bununla birlikte katoda inert gazların ilave edilmesiyle, verilen bir [CO₂] / [O₂] oranı için tersinir potansiyelde bir düşme yaşanmaktadır. Diğer taraftan anoda inert gazların ilave edilmesiyle, verilen bir [H₂] / [H₂O] [CO₂] oranı ve oksitleyici kompozisyonu için tersinir potansiyel artmaktadır. Bu ikinci sonucun nedeni her bir mol H₂ reaktantı için iki mol reaksiyon ürününün seyreltilmiş olmasıdır. Ancak çalışan bir yakıt hücresinde her iki akıma da inert gazların ilave edilmesi konsantrasyon kutuplaşması problemini ortaya çıkartmaktadır. Şekil 7.10 yakıt kullanımındaki %30'luk bir artış (%30'dan %60'a) ile bir hücre demeti için ortalama voltaj kaybının yaklaşık 30 mV olduğunu göstermektedir. Bu ve diğer veriler ile yakıt kullanımına bağlı voltaj kaybı aşağıdaki denklem ile açıklanabilir:

$$\Delta V_{ANOT} = 173 \log \frac{\left(\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{H_2O} \right)_2}{\left(\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{H_2O} \right)_1} \quad (7.22)$$

Denklemden $\bar{P}_{H_2}$, $\bar{P}_{CO_2}$ ve $\bar{P}_{H_2O}$ H₂, CO₂ ve O₂'nin ortalama kısmi basınçlarıdır.

Yukarıda açıklanan şartlara göre MCFC'lerde yüksek voltaj seviyeleri elde edebilmek için düşük yakıt kullanımında çalıştırılmaları gerekmektedir. Ancak bu çok verimsiz bir yakıt kullanımını beraberinde getirecektir. Bu sebeple tüm yakıt pili performansı üzerinde bir optimizasyon gerekmektedir. Tipik kullanım oranları, yakıtın %75'i ve %85'idir.



Şekil 7.10 Yakıt kullanımına bağlı hücre voltajı

7.2.4 Saflığı Bozan Maddelerin Etkisi

Gazlaştırılmış kömürün, MCFC'ler için ana yakıt kaynağı olması beklenmektedir. Fakat kömürün çok geniş bir konsantrasyon aralığında farklı saflığı bozan maddeler içermesi, bu kaynaktan elde edilecek yakıtın da bu maddeleri içermesi sonucunu ortaya çıkaracaktır. Bu durumda en kritik nokta olarak, yakıt pili çalışma ömründe ve performansında önemli düşmelere yol açmadan MCFC'ler tarafından tolere edilebilecek saflığı bozan maddelerin konsantrasyon seviyeleri gözükmektedir. Kömür kaynaklı gazlarda bulunan saflığı bozan maddelerin MCFC'ler üzerindeki etkileri Çizelge 7.2 ile verilmiştir.

Kömürden elde edilen gaz yakıt içerisinde çok sayıda saflığı bozan madde bulunduğu bu örnekle açıkça görülmektedir. Bu saflığı bozan maddelerin yakıt içerisinde uzaklaştırılması verime önemli derecede katkı yapacaktır.

Çizelge 7.2 Kömürden elde edilen yakıtın içeriğinde bulunan saflığı bozan maddeler ve olası etkileri

SINIF	KİRLLETİCİ	ETKİ
Partiküller	Kömür tozu , kül	Gaz kanallarını tıkama
Kükürt Bileşikleri	H ₂ S, COS, CS ₂ , C ₄ H ₄ S	- Voltaj Kayıpları - SO ₂ vasıtasıyla elektrolitle reaksiyon
Halojenürler	HCl, HF, HBr, SnCl ₂	- Korozyon - Elektrolitle reaksiyon
Azot Bileşikleri	NH ₃ , HCN, N ₂	- NO _x vasıtasıyla elektrolitle reaksiyon
Metaller	As, Pb, Hg, Cd, Sn, Zn, H ₂ Se, H ₂ Te, AsH ₃	- Elektrot üzerinde çökeltme - Elektrolitle reaksiyon
Hidrokarbonlar	C ₆ H ₆ , C ₁₀ H ₈ , C ₁₄ H ₁₀	- Karbon çökeltmesi

7.2.4.1 Kükürt: Yakıt içerisinde çok düşük konsantrasyonlarda bulunan kükürt bileşiklerinin MCFC'ler için zararlı oldukları tespit edilmiştir (Remick, 1984). Kükürt bileşikleri için MCFC'lerin tolerans limitleri sıcaklık, basınç, gaz bileşimi, hücre elemanları ve sistemin çalışmasına bağlıdır. Hücre performansı üzerinde ters etkiye sahip en önemli kükürt bileşiği H₂S'dir. Atmosferik basınç ve yüksek yakıt kullanımında (~%75) yakıt içerisinde bulunan <10 ppm H₂S, anodun tolerans limitleri içindedir. Ayrıca oksitleyici içerisindeki <1 ppm SO₂ kabul edilebilir bir değerdir. Bu konsantrasyona ait tolerans limitleri sıcaklık artışı ile artarken, basınç artışı ile düşmektedir. H₂S'in olumsuz etkileri aşağıdaki sebeplerle oluşmaktadır:

- Ni yüzeyler üzerinde kimyasal olarak tutunarak aktif elektrokimyasal bölgeyi bloke etmesi
- Su gaz değişim reaksiyonu için katalitik reaksiyon bölgesini zehirlemesi
- Yanma reaksiyonunda SO₂'ye yükseltgenirler ve ardından gelen reaksiyon ile elektrolit içerisindeki karbonat iyonları ile tepkimeye girmesi.

Şekil 7.11 ile H₂S'in MCFC performansı üzerindeki olumsuz etkileri gösterilmektedir. 650°C sıcaklıkta 10cm x 10 cm hücrenin voltajı, yakıt (%10 H₂ / %5 CO₂ / %10 H₂O / %75 He) içerisine 5 ppm H₂S eklenmesiyle düşmektedir. Yapılan ölçümler hücrenin açık devre potansiyelini düşük konsantrasyondaki H₂S'in etkilemediğini ancak akım yoğunluğunun artmasıyla hücre voltajı üzerinde çok önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Bu hücre voltajı düşümü geçici özelliğe sahiptir. Hücre içerisine yapısında H₂S bulunmayan yakıtın

gönderilmesiyle voltaj normal seviyesine döner. Bu sonuçlar H_2S ve S^{-2} ihtiva ederek oluşan kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar ile açıklanır. Anodik potansiyeldeki bir nikel anot nikel sülfid oluşturmak için H_2S ile tepkimeye girer:



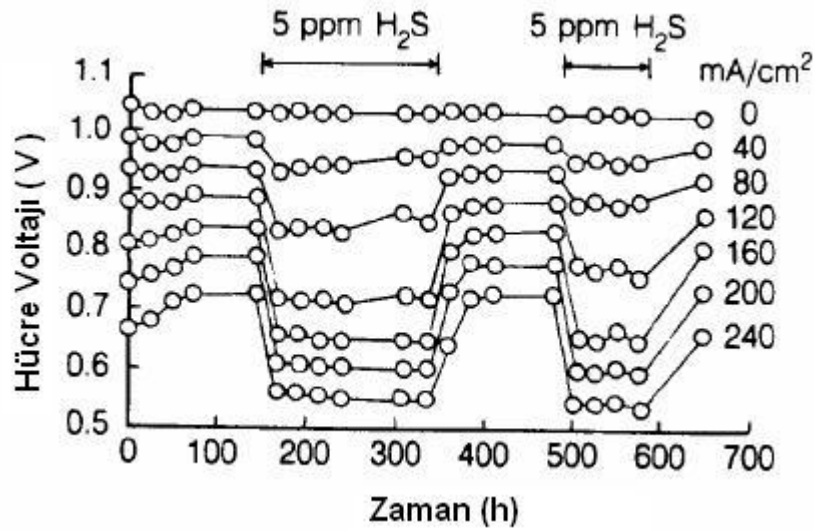
bu reaksiyonun ardından:



Sülfidleşen anot açık devreye geri dönerse NiS_x , H_2 tarafından indirgenir:



Benzer olarak, içeriğinde H_2S bulunmayan bir yakıt sülfidleşen anoda gönderilirse, NiS_x 'in H_2 tarafından indirgenmesi oluşur.



Şekil 7.11 650°C'de MCFC performansı üzerinde 5 ppm H_2S etkisi

Anot bölgesindeki su gaz değişim reaksiyonunun hızlıca dengeye erişmesi CO ve H_2O 'nun reaksiyonu ile dolaylı bir H_2 kaynağı yaratır. Eğer H_2S , değişim reaksiyonunun aktif bölgesini zehirlerse, hücre içerisinde denge sağlanamayabilir ve H_2 içeriği tahmin edilenden daha düşük seviyelerde kalabilir. Ancak elde edilen kanıtlar, değişim reaksiyonunun H_2S 'ten önemli

ölçüde etkilenmediğini ortaya koymaktadır. Cr kullanılan kararlı Ni anotlar su gaz değişim reaksiyonu için kükürt toleranslı katalizör gibi hareket ediyor gözükmemektedirler.

Katot reaksiyonu için gereken CO_2 temini, anot gaz çıkışını katoda doğru besleyen bir çevrim ile gerçekleşir. Anot atık gazı içerisinde bulunan kükürt, kükürdü ortamdan uzaklaştıracak herhangi bir sistem kullanılmazsa katot girişine erişir. Kükürdün katoda SO_2 olarak girişiyle birlikte SO_2 karbonat iyonları ile reaksiyona girerek alkali sülfatları oluşturur. Sülfat iyonları hücre çalışması süresince elektrolit içerisinden anoda taşınır. Anotta SO_4^{2-} ayrışarak S^{2-} halini alır ve böylece anottaki S^{2-} konsantrasyonunda artış yaşanır.

Yapılan çalışmalar sonucunda; MCFC'lerin uzun dönemli çalışmaları için (40000 saat), yakıt olarak kullanılacak gazların içerisindeki kükürt oranının 0.01 ppm'den daha düşük olması gerektiği ortaya konmuştur. Eğer sistem içerisinde kükürdü gazlardan ayırabilecek ayrı bir sistem bulunmaması halinde bu oran 0.5 ppm'e kadar çıkabilmektedir. Kükürdün ayrıştırılabilmesi için düşük maliyetli sistemlerin araştırma ve geliştirme faaliyetleri günümüzde de devam etmektedir.

7.2.4.2 Halojenürler: Halojen içeren bileşikler katot yapısı üzerinde ağır biçimde korozyona sebebiyet verdikleri için MCFC'ler için tahribat vericidir. Termodinamik hesaplamalar HCl ve HF'in erimiş karbonatlarla tepkimeye girerek CO_2 , H_2O ve alkali halojenürleri oluşturduğunu göstermektedir (Magee, 1987). Buna ek olarak LiCl ve KCl'nin yüksek buhar basınçları sebebiyle hücredeki elektrolit kaybı oranı artmaktadır. Cl^- türevlerinin kömür kaynaklı yakıt içerisindeki konsantrasyonu 1 – 500 ppm aralığındadır. HCl seviyesinin 1 ppm düzeyinin altında, mümkün olur ise 0.5 ppm düzeyinin de altında olması tavsiye edilmektedir. Ancak uzun süreli çalışma için tolerans limiti şu ana kadar tespit edilememiştir.

7.2.4.3 Azot Bileşikleri: Düşük miktarlarda NH_3 ve HCN gibi bileşiklerin MCFC'lere verdiği bir zarar gözükmemektedir. Ancak ortamda NO_x ortaya çıkarsa, katot bölümündeki elektrolit ile tepkimeye girerek nitrat tuzlarını oluşturur ve olumsuz bir etki gösterir. MCFC'lerin NH_3 toleransı 0.1 ppm'dir (US DOE, 2004).

7.2.4.4 Katı Parçacıklar: Bu saflığı bozan maddeler birçok kaynaktan ortaya çıkabilmekte ve gaz kanallarını ve / veya anot yüzeyini bloke edebildikleri için çok önemli bir problemdir. Kükürdün ortamdan uzaklaştırılması işleminde kullanılan ZnO gibi maddeler daha önce

incelenen karbon çökmesinde olduğu gibi hücre performansına olumsuz etkiler yapmaktadır. Çapı 3µm'den daha büyük parçacıklar için MCFC tolerans limiti < 0.1g / l'dir.

7.2.4.5 Diğer Bileşikler: Deneysel çalışmalar ile yakıt gaz içerisinde bulunan AsH₃'den kaynaklanan 1 ppm'lik As konsantrasyonunun hücre performansını etkilemediği görülmüştür. Ancak bu seviye 9 ppm As'ye çıktığında 160 mA/cm² akım yoğunluğunda hücre voltajı çok hızlı bir şekilde 120 mV düşmektedir. Yakıtta bulunan Pb, Cd, Hg ve Sn gibi metaller elektrot yüzeyinde çökelediği ya da elektrolit ile tepkimeye girdiği için hücre performansını etkilemektedirler.

7.2.5 Akım Yoğunluğu Etkisi

Bir MCFC'den elde edilen voltaj; akım yoğunluğunun artması ile artan ohmik, aktivasyon ve konsantrasyon kayıpları ile düşer. Akım yoğunluğu aralığı ile ilgili en temel kayıp ohmik kayıplardır. Bu kaybın şiddeti aşağıdaki denklemler ile açıklanabilir.

$$\Delta V_J = -1.21 \Delta J \quad 50 \leq J \leq 150 \text{ için} \quad (7.26)$$

$$\Delta V_J = -1.76 \Delta J \quad 150 \leq J \leq 200 \text{ için} \quad (7.27)$$

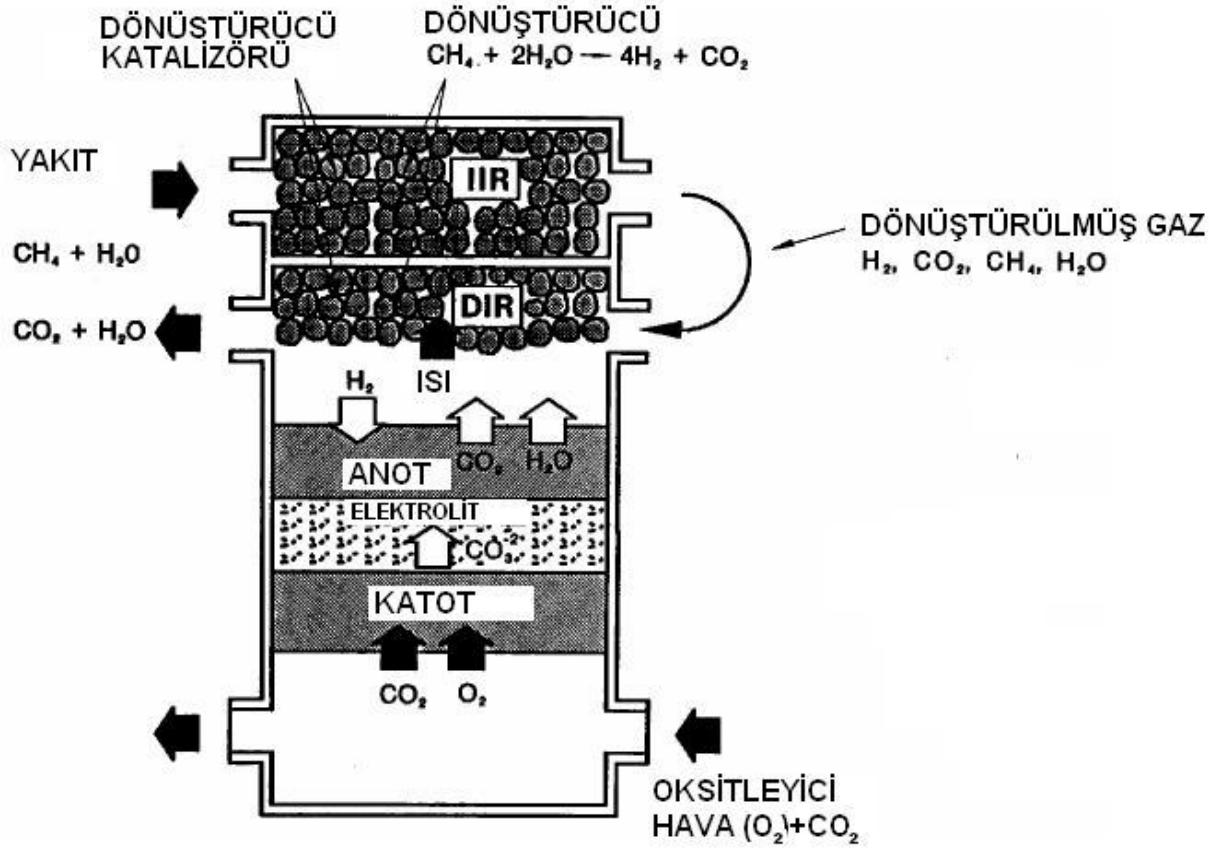
Denklemlerde J hücrenin çalıştığı akım yoğunluğudur (mA/cm²).

7.2.6 Hücre Ömrü Etkisi

Hücre demetlerinin dayanıklılığı MCFC'lerin ticarileşmesindeki en kritik aşılması gereken problemdir. Yeterli hücre performansı arzu edilen servis süresi boyunca sağlanmalıdır. Bu konuda MCFC geliştiricilerinin önlerine koydukları hedef; 40000 saat çalışma süresi boyunca ortalama potansiyel kaybı oranı 2 mV / 1000 saat'tir (Farooque, 1990). Ancak günümüzde kullanılan MCFC'lerin gösterdikleri performans ise:

$$\Delta V_{\text{ömür}} = -5 \text{ mV} / 1000 \text{ saat 'tir.} \quad (7.28)$$

7.3 Dahili Yakıt Dönüşümü



Şekil 7.12 IIR/DIR çalışma konsepti

Günümüz yakıt pili sistemlerinde, yapısında karbon bulunan yakıt, yakıt dönüştürücüsüne gönderilir ve yakıt dönüştürücüsünde buhar dönüşümü ile H_2 üretimi (H_2 ile birlikte diğer ürünler CO ve CO_2 gibi) sağlanır. Daha sonra bu H_2 yakıt pilene gönderilir ve elektrokimyasal olarak yükseltgenir. Dahili yakıt dönüşümlü erimiş karbonat yakıt pili ile yakıt dönüşümü için, hücre dışına ayrı bir yakıt dönüşüm ünitesi koyma zorunluluğu ortadan kalkmaktadır. Bu teknik, katalizör ile yakıt dönüşüm reaksiyonunun gerçekleştiği yüksek sıcaklık yakıt pilleri için oldukça pratiktir. Dahili yakıt dönüşümlü MCFC'ler ile geleneksel MCFC'lere karşı yüksek verimli, basit, güvenilir ve maliyet avantajına sahip bir sistem kurulmuş olur.

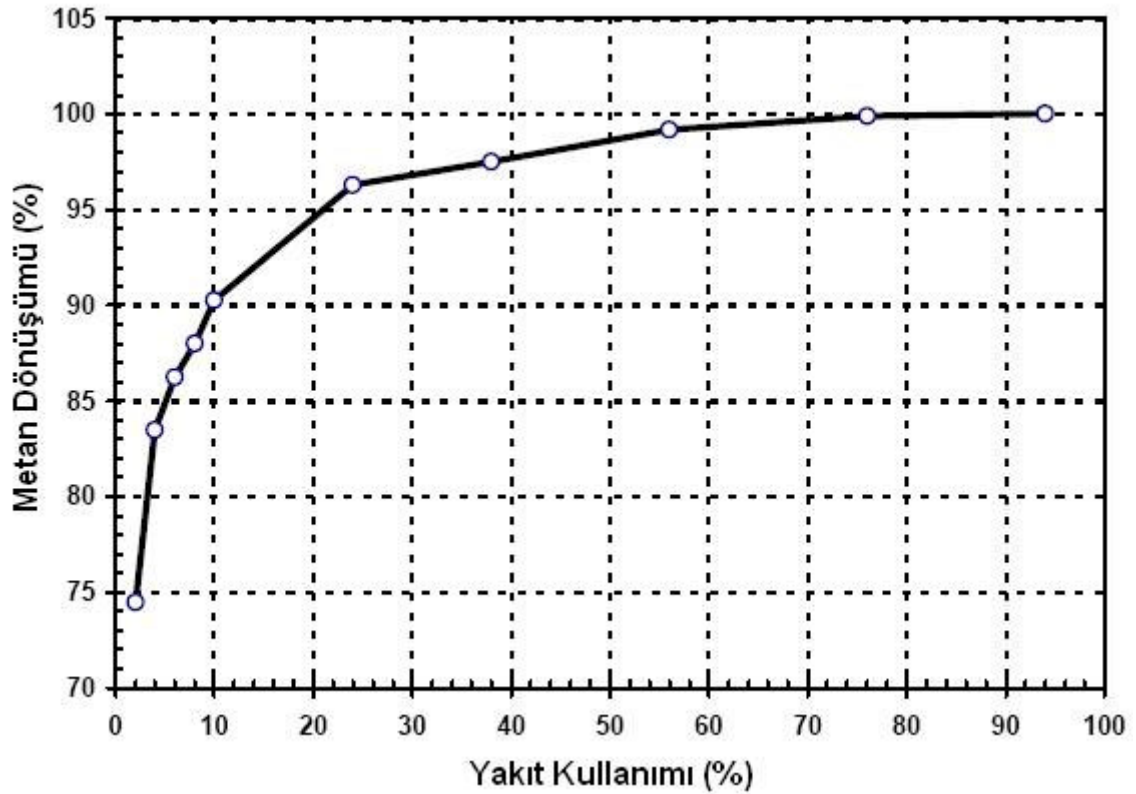
Dahili yakıt dönüşümlü erimiş karbonat yakıt pilleri için iki farklı yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler; dahili dolaylı dönüşüm (IIR) ve dahili direkt dönüşüm (DIR)'dür. Birinci yaklaşımda dönüştürücü bölümü yakıt pili anodundan ayrı ancak bitişiktir. Böylece yakıt pili reaksiyonu ile elde edilen ekzotermik ısı, endotermik dönüşüm reaksiyonunda

kullanılmaktadır. Bir başka avantaj ise, dönüştürücü ile hücre ortamının birbiri üzerinde direkt fiziksel bir etkiye bulunmamasıdır. Bu yöntemdeki en önemli dezavantaj ise; metanın hidrojene dönüşümü direkt yöntemdeki kadar verimli olmamasıdır. Direkt yöntemde ise hidrojenin kısmi basıncı düşmektedir. Şekil 7.12 geliştirilmekte olan direkt ve dolaylı yakıt dönüşüm sistemi kombinasyonunu göstermektedir.

MCFC dahili yakıt dönüşüm uygulamalarında metan en çok kullanılan yakıttır.

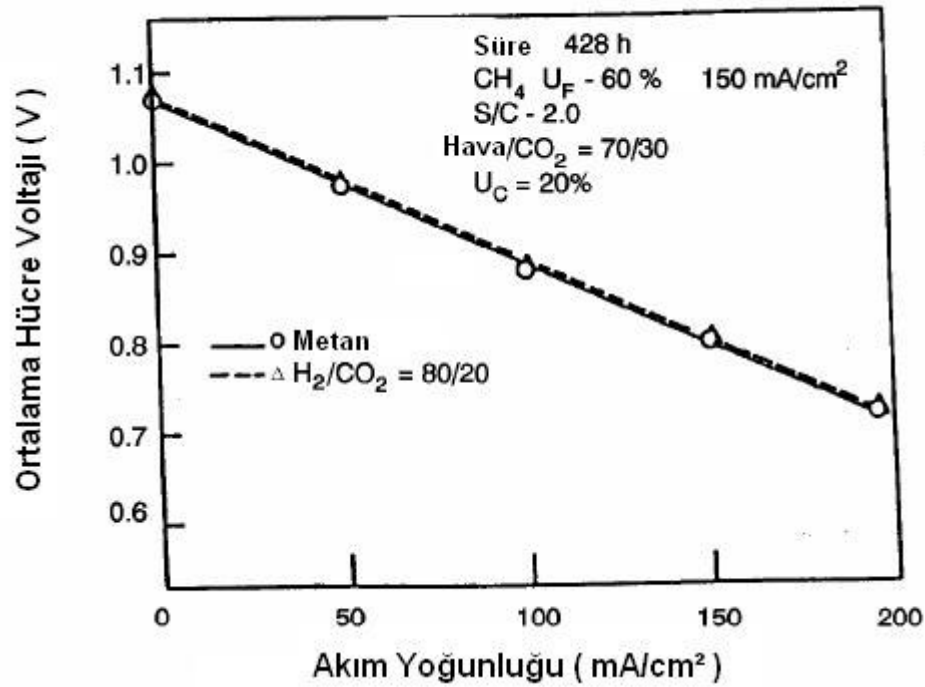


Yukarıdaki dönüşüm reaksiyonu ortaya çıkmaktadır. Tüm hücre reaksiyonu ekzotermik iken buhar dönüşüm reaksiyonu, endotermik bir tepkimedir ($\Delta H_{650^\circ C} = 53.87 \text{ kcal/mol}$). Dahili yakıt dönüşümü bulunan bir MCFC’de, yakıt dönüşümü için gerekli ısı yakıt pili reaksiyonundan elde edilir. Ayrıca dönüşüm reaksiyonun ilerleyişi yüksek sıcaklık ve düşük basıncı tercih etmektedir. Bu sebeple dahili yakıt dönüştürücüsü en iyi performansı atmosferik basınca yakın değerlerde verir.

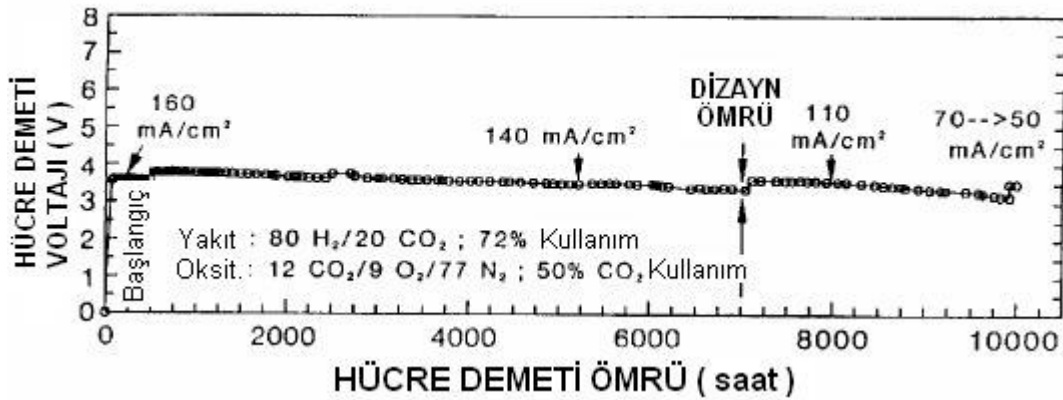


Şekil 7.13 DIR yakıt pilinde yakıt kullanımının bir fonksiyonu olarak CH₄ dönüşümü

Destekleyici Ni katalizörü (Ni ile desteklenen MgO ya da LiAlO₂), 650°C’de yakıt pilinin ihtiyacını karşılayacak H₂ üretiminin gerçekleşmesini sağlar. 650°C’de bir dahili yakıt dönüşümlü MCFC’de CH₄’ün H₂’ye dönüşümü ile CH₄ kullanımı arasındaki karşılıklı ilişki Şekil 7.13’te gösterilmiştir. Açık devrede %83 oranında CH₄ H₂’ye dönüştürülmüştür. Hücreden akım geçmeye başladığı anda H₂ tüketilerek H₂O üretilir, CH₄ dönüşümü artar ve CH₄ kullanımı %65’i geçtiği anda dönüşüm oranı %100’e yaklaşır. CH₄ dönüşümü ile elde edilen hücre performansının benzeri doğal gaz ya da H₂ ve CO₂ içeren gaz dönüşümü ile de elde edilmektedir. Bu sonuçlar şekil 7.14’te gösterilmektedir.



Şekil 7.14 3 kW’lık DIR yakıt pilinin voltaj-akım karakteristikleri



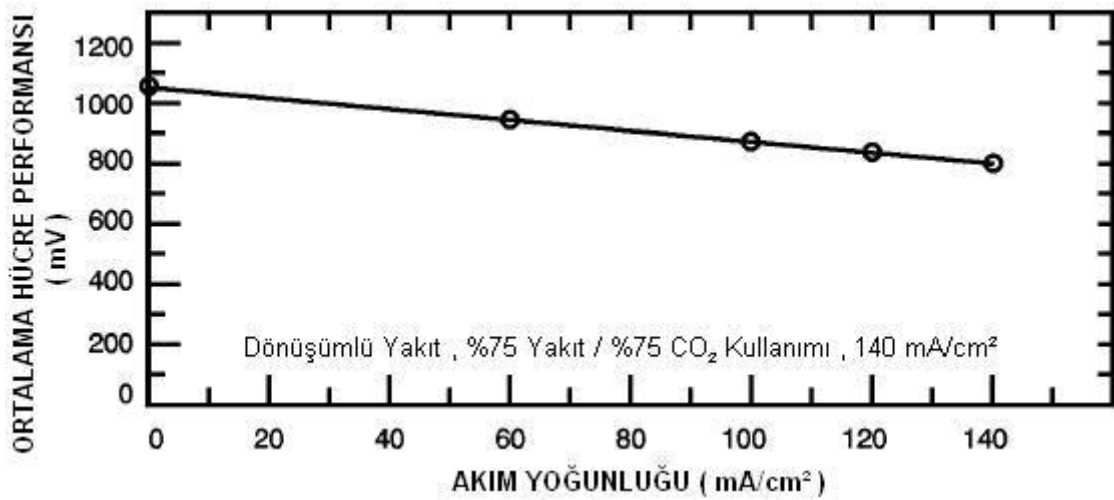
Şekil 7.15 650°C’de dahili yakıt dönüşümlü MCFC performansı

Dahili yakıt dönüşümlü 5 kW'lık bir hücre demeti 15000 saatten fazla çalışma süresinde başarıyla test edilmiştir. 250 kW'lık bir başka hücre demeti ise 10000 saat üzerinde test edilmiştir. 2 kW'lık bir demete ait performans değerleri Şekil 7.15'te gösterilmektedir.

7.4 Erimiş Karbonat Yakıt Pili Denklemlerinin Özeti

Çizelge 7.3 erimiş karbonat yakıt pili denklemleri

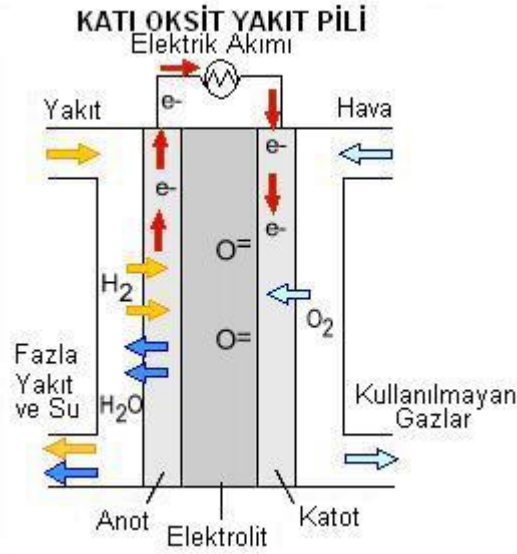
PARAMETRE	DENKLEM	AÇIKLAMA
BASINÇ	$\Delta V_P = 76.5 \log \frac{P_2}{P_1}$	$1 \text{ atm} \leq P \leq 10 \text{ atm}$
SICAKLIK	$\Delta V_T = 2.16 (T_2 - T_1)$	$575^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$
	$\Delta V_T = 1.40 (T_2 - T_1)$	$600^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C}$
	$\Delta V_T = 0.25 (T_2 - T_1)$	$650^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$
OKSİTLEYİCİ	$\Delta V_{KATOT} = 250 \log \frac{\left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right)_2}{\left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right)_1}$	$0.04 \leq \left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right) \leq 0.11$
	$\Delta V_{KATOT} = 99 \log \frac{\left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right)_2}{\left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right)_1}$	$0.11 \leq \left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2} \right) \leq 0.38$
YAKIT	$\Delta V_{ANOT} = 173 \log \frac{\left(\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{H_2O} \right)_2}{\left(\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{H_2O} \right)_1}$	
AKIM YOĞUNLUĞU	$\Delta V_J = -1.21 \Delta J$	$50 \leq J \leq 150 \text{ mA/cm}^2$
	$\Delta V_J = -1.76 \Delta J$	$150 \leq J \leq 200 \text{ mA/cm}^2$
ÖMÜR ETKİSİ	$\Delta V_{\text{ömür}} = -5 \text{ mV} / 1000 \text{ saat}$	



Şekil 7-16 Dahili yakıt dönüşümlü MCFC ortalama hücre gerilimi (650°C, 1 atm)

Şekil 7.16 referans bir MCFC performansını göstermektedir.

8. KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ



Şekil 8.1 Katı oksit yakıt pili şeması

Bu yakıt pili tipinde gözeneksiz metal oksit genellikle Y_2O_3 - stabilize ZrO_2 bir katı elektrolit kullanılır. Hücre, oksijen iyonlarının iyonik iletiminin sağlandığı $600^\circ C$ - $1000^\circ C$ sıcaklık aralığında çalışmaktadır. Tipik bir katı oksit yakıt pili için; anot Ni- ZrO_2 sermet (yüksek sıcaklığa dayanıklı madeni oksitli seramik), katot ise Sr katkılı $LaMnO_3$ 'tür. Elektrolit kontrol problemlerine ve malzeme korozyonuna sebebiyet veren bir sıvı elektrolit bulunmamaktadır. Ancak yüksek çalışma sıcaklıkları sebebiyle malzeme özelliklerinde uyulması zorunlu katı sınırlar bulunmaktadır. Düşük maliyetli uygun malzeme ve imalat günümüzde SOFC'ler için aşılması gereken en önemli teknik sorundur.

Önceleri katı elektrolitin sınırlı iletkenliği için $1000^\circ C$ civarında yakıt pili çalışma sıcaklığı gerekirken, ince elektrolite sahip iyileştirilmiş katotlu hücreler ile sıcaklık $650^\circ C$ – $850^\circ C$ aralığına düşürülmüştür. Birçok araştırmacı bu sıcaklıkları daha da düşürebilmek için uğraş vermektedir. Bu sayede son on yılda yüksek performanslı ve boyutu daha ufak SOFC'lerin gelişmesi sağlanmış ve böylece düşük maliyetli imalat malzemelerinden yararlanılmıştır.

SOFC performansında ortaya konan iyileştirmelerin sonucunda, SOFC'ler merkezi güç üretimi, hareketli güç üretimi, araçlar için yardımcı güç üretimi ve bazı özel servis şartlarını içine alacak geniş bir uygulama alanı için düşünülmektedir.

Hücre, iki adet gözenekli elektrot arasında elektrolit bulunacak şekilde inşa edilmiştir. Hava katot boyunca akar. Bir oksijen molekülü katot/elektrolit ara yüzeyi ile temas ettiği anda, iki adet elektronu katottan kazanmış olur. Oksijen iyonu elektrolit içerisine doğru yayılır ve hücrenin diğer ucuna doğru hareket ederek anot ile temas edeceği bölgeye ulaşır. Oksijen iyonları elektrolit/anot ara yüzeyinde yakıt ile karşılaşarak reaksiyona girer ve bu reaksiyon sonucunda su, karbondioksit, ısı ve elektronlar elde edilir. Elde edilen elektronlar bir dış devre ile katoda iletilirler ve böylece elektrik enerjisi sağlanmış olur.

Katı oksit yakıt pilleri, birçok hidrokarbon yakıtı içeren geniş bir seçim aralığındaki yakıtın dönüşümüne olanak tanır. Oldukça yüksek çalışma sıcaklığı yüksek verimle güç üretimini ve reaksiyon sonucu ortaya çıkan ısıнын kojenerasyon çevrimi içerisinde kullanımını sağlar. Basit çevrim ya da hibrid SOFC'lerin her ikisi, güç üretim sistemleri arasında en yüksek verimi düşük hava kirlenme emisyonları ve düşük sera gazı emisyonları ile sağlamaktadır. SOFC'lerin bu kapasitesi, 2kW ile 10 MW aralığında sabit güç üretim tesisleri için ilgi çekici bir teknoloji olmasında rol oynamaktadır.

Daha yeni bir teknoloji olarak, düşük sıcaklıklarda (700°C-850°C) yüksek verimle çalışan SOFC sistemleri (düzlemsel) geliştirilmiştir. SOFC'lerin fosil yakıtları da kullanabilmesi düşük sıcaklıklarda daha düşük maliyetli malzemelerin kullanımına olanak sağladığından, yakıt pili maliyeti düşümüne etkisi olacaktır. Bu özellik, uygulama aralığına ait ekonomiklik üzerinde iyileştirmeye yol açtığından, SOFC'ler düşük ölçekli güç üretiminden (2 kW) araçların yardımcı güç ünitesine, sivil ya da askeri uygulamalarda kullanılacak mobil jeneratörlere kadar geniş bir kullanım alanı bulacaktır. SOFC'lerin araçlarda birincil enerji kaynağı olarak kullanılmaları için de bir olasılık her zaman bulunmaktadır. SOFC teknolojisini geliştirmek için uğraş veren kişilerin günümüzde odaklandıkları konu; düşük maliyetli malzeme ve imalat şekillerini temel alan dayanıklı ve yüksek performanslı hücre demeti teknolojisini ortaya çıkarabilmektir.

- Avantajları: SOFC'ler en uzun gelişim periyoduna sahip yakıt pilleridir. Periyodun başlangıcı AFC'lerden de eskiye uzanır ve 1950'li yılları bulur. Elektrolitin katı olması sebebiyle yakıt hücresi çok farklı şekillerde tüp, düzlemsel ya da yekpare olabilir. Katı seramik yapı hücre içerisindeki korozyon problemlerini en aza indirmektedir. Ayrıca katı elektrolit, üç aşamalı ara yüzey sınırının kusursuz tasarımına ve elektrolit hareketinden kaçınılmasını sağlar. Hücre kinetiği diğer yakıt

pilleri ile karşılaştırıldığında hızlı ve CO, MCFC’de olduğu şekilde direkt olarak yakıt pili içerisinde kullanılabilir yakıttır. MCFC’de katotta ihtiyaç duyulan CO₂ gereksinimi, SOFC’larda bulunmamaktadır. Katı oksitli yakıt pillerinde kullanılan malzemeler maliyet bakımından da oldukça makul seviyelerdedir. İnce elektrolit düzlemli SOFC’ler, PEFC’ler ile elde edilen güç yoğunluğuna yakın bir değer ortaya koyabileceğini ispatlamıştır. MCFC’lerde olduğu gibi yüksek çalışma sıcaklıkları atık ısının kojenerasyon çevrimlerinde kullanılmasına olanak tanımaktadır. Sistem verimliliği %40 (basit çevrimli ufak sistemler) ile %50’li (hibrid sistemler) değerler arasında yer almaktadır. Yine MCFC’de olduğu gibi atık ısının kojenerasyon sistemi ile değerlendirilmesiyle sistem verimi %60 ve üzeri değerleri bulmaktadır.

- Dezavantajları: SOFC’lerin sahip olduğu en büyük dezavantaj yüksek çalışma sıcaklığıdır. Malzemeler arasında termal genleşme uyumsuzlukları bulunur ve düz plaka biçimine sahip hücrelerin arasında sızdırmazlık zorlaşır. Yüksek çalışma sıcaklığı malzeme seçimine çok ağır sınırlamalar getirir ve bu sınırlaman zor bir imalat işlemi sonucunu ortaya koyar. Metal demet elemanlarının (birçok dizayn içersindeki ara bağlantılar gibi) korozyonu da ayrıca halledilmesi gereken bir problemdir. Bu faktörler yakıt pilinin sağladığı güç yoğunluğunu, (dikkate değer biçimde PAFC ve MCFC’den yüksektir), termal çevrim ve demet ömrünü (MCFC ve PEFC’den daha iyidir) sınırlandırmaktadır.

8.1 Hücre Elemanları

Tek bir SOFC hücresinin ana elemanları katot, anot ve elektroliti içermektedir. Hücre demetleri, hücreleri seri ya da paralel olarak bağlayan elektriksel bağlantıları içermektedir. Elektrolit, oksijen iyonlarını iletme fonksiyonuna sahip itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyumdioksit gibi bir seramikten imal edilir. Oksijen atomları katot yüzeyinde elektronlarca indirgenir ve ardından seramik elektrolit içersinden anoda doğru yol alır. Anotta yakıtle reaksiyona giren oksijen iyonları elektronlarını verir ve bu elektronlar harici bir devre üzerinden katoda iletilir.

8.1.1 Elektrolit Malzemeleri

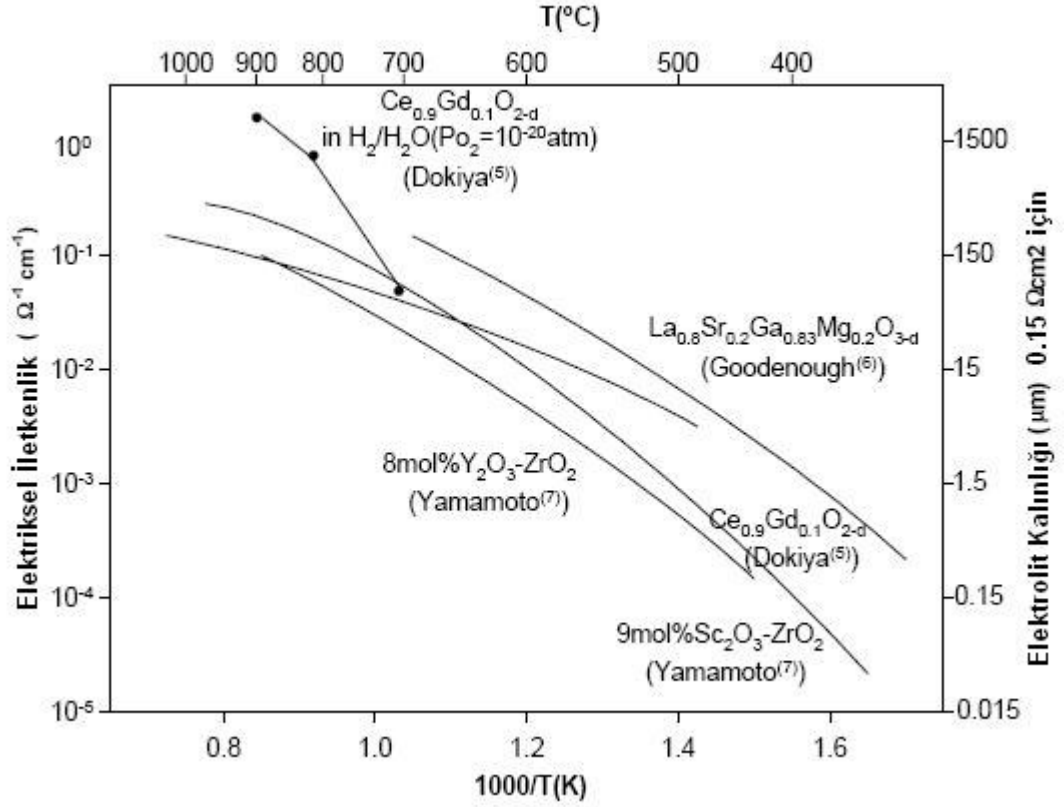
Adından da anlaşılacağı gibi katı oksitli yakıt pilleri tipik olarak perovskitler gibi katı oksit seramikleri elektrolit olarak kullanırlar. 1890'lı yıllarda Nernst bazı perovskitlerin ve stabilize edilmiş zirkonyumdioksitin belirli bir sıcaklık aralığı için iyonları ilettiğini farkına varmıştı. Günümüzde itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyumdioksit (%3, %5 ya da %10 oranında itriyumoksit ile, YSZ olarak gösterilir) SOFC'ler için en yaygın olarak kullanılan iletkenidir. YSZ, 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik göstermektedir. Bu sıcaklık değerlerinde elektronik iletkenliği ihmal edilebilecek kadar azdır (1500°C'nin üzerine çıktığında elektronik iletken halini alır). 250 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1000°C'de 200µm elektrolit kalınlığına sahip olarak çalışan bir yakıt pilinde elektrolitteki direnç kaybı 50 mV'dur. Ancak mekanik sebeplerle SOFC'lerin daha düşük sıcaklıklarda çalıştırılması tercih edilir. 800°C'de çalışma için, benzer bir şiddete sahip elektrolit ohmik kaybı elde edilmesi amacıyla elektrolit kalınlığı azaltılmalıdır.

İmalat yöntemlerindeki gelişmeler ile YSZ membranlar gözenekli elektrot yapısı üzerinde ince filmler olarak üretilmektedir. Bu ince film tabaka membranlar hücre performansını artırırken, SOFC'nin çalışma sıcaklığını düşürürler. Bu koloidal işlemlerin başarılı olması için daha ince taneli YSZ tozu gerekmektedir.

Alternatif elektrolitler göz önüne alınmakta ve geliştirilmektedir. Şekil 8.2'de skandiyum katkı zirkonyumdioksitin çalışma sıcaklığında izin verilecek 50-100°C'lik düşüş ile YSZ'den daha iyi bir iyonik iletken olduğu görülmektedir. Gadolinyum katkı seryumoksit incelenen tüm membranlar içerisinde en iyi iletkenliğe sahip olanıdır. Fakat 600°C'nin üstündeki sıcaklıklarda Ce⁺³ iyonlarının düzeninin elektron boşlukları yaratması nedeniyle seryum oksit elektriksel olarak da iletken hale geçer ve hücrenin kısa devre yapmasına sebebiyet verir.

İletkenliği önemli derecede yüksek başka bir malzeme Goodenough (1987) tarafından keşfedilmiştir. Perovskitin bir yüzüne stronsiyum katkı lantan gallik asit diğer yüzüne ise megnezyum uygulandığında 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda daha kalın elektrolit ile başarılı sonuçlar alınmıştır. Laboratuvar ortamındaki yakıt pilleri bu elektrolit ile test edilmiştir. Ancak tipik sorunlar olan termal genleşme katsayılarının birbiri ile uyumu, mekanik dayanım ve kimyasal uyum için daha gelişime ihtiyaç duyulmaktadır.

Yukarıda açıklanan tüm elektrolitler oksijen iletkenidir. Bunun sonucu olarak, erimiş karbonatlı yakıt pillerinde olduğu gibi tüm elektrokimyasal tepkime ürünleri en son olarak anotta toplanır. Dahili yakıt dönüşümü ve su gaz değişim reaksiyonu için faydalı olan bu durum, yakıtı seyreilmekte ve yüksek kullanım oranlarında Nernst potansiyelini düşürmektedir.



Şekil 8.2 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elektrolit iletkenliği

8.1.2 Anot Malzemeleri

SOFC'lerin anot malzemesi olarak birçok seçim yapılmış olmasına rağmen, bu seçimler içerisinde günümüzde kabul göreni Ni ve YSZ'den oluşan yüksek sıcaklığa dayanıklı seramiktir. SOFC'lerin gelişiminin en başında platin ya da altın gibi değerli metaller anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Ni ve demir gibi saf geçiş metalleri ile de denemeler yapılmıştır.

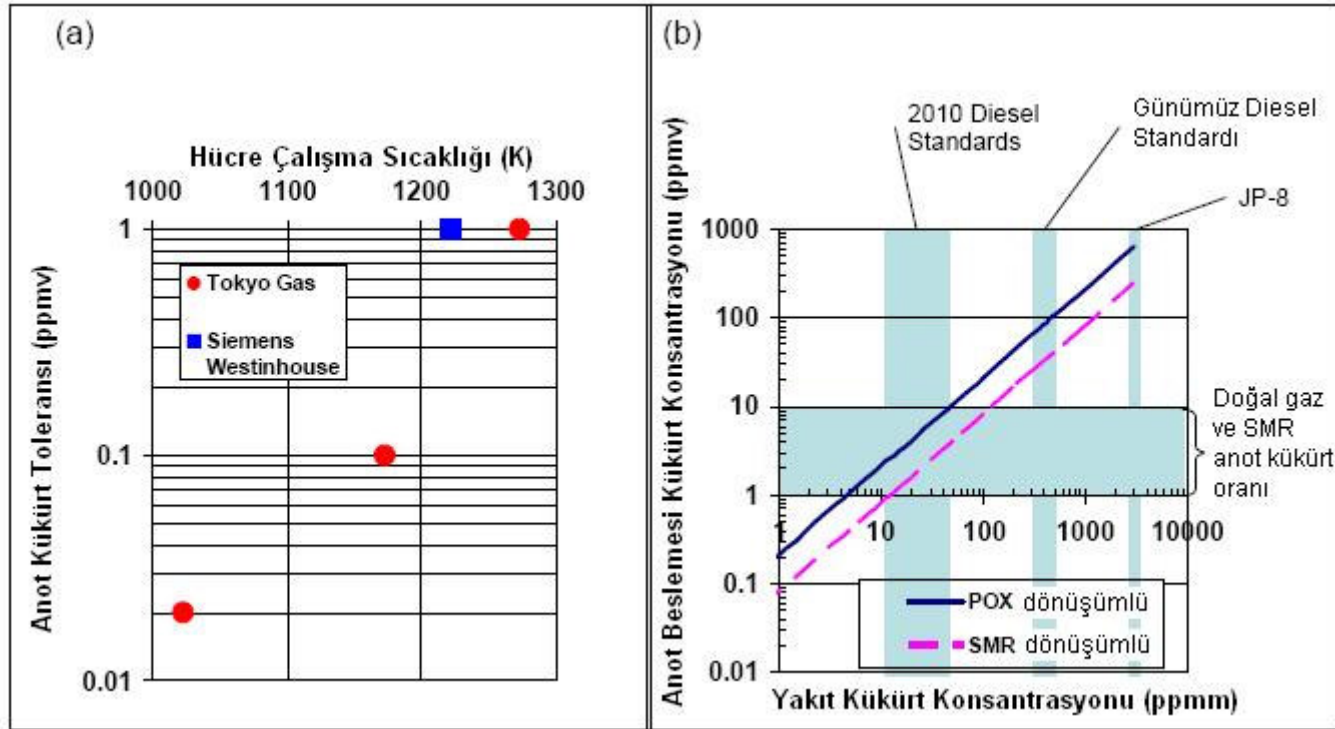
En sonunda 1970 yılında nikel ve YSZ partikülleri ile kararlı ve yüksek aktiviteye sahip anot yapısı oluşturulmuştur (Spacil, 1970). Yüksek elektriksel iletkenlik, yeterli iyonik iletkenlik

ve değişim reaksiyonu, yakıt dönüşüm reaksiyonu, elektrokimyasal reaksiyonlar için yüksek aktivitenin sağlanması anodun imalat yöntemi, tozların partikül boyutları ve anodun bileşimi anahtar role sahiptir. Günümüze daha yakın bir süre içerisinde geliştirilen anotlarda ayrıca oldukça iyi mekanik özellikler de elde edilmiştir.  rnek olarak, iri ve ince taneli YSZ tozunun bir kombinasyonu kullanılarak Ni fazı ile YSZ fazı arasında arzu edilen temas elde edilerek mekanik dayanım sağlanmıştır. Ni-YSZ anotların diğer anotlarla karşılaştırılmasında başarılı olmasına karşın bazı dezavantajlara sahiptir.

- Kükürt ve diğer saflık bozan maddelere karşı duyarlılık: 1000 C’de çalışan bir yakıt pili için yakıt beslemesi içerisinde bulunacak 1 ppm’lik H₂S anodun kuvvetli bir şekilde zehirlenmesine yol açacaktır. Bu anot zehirlenmesi tersinirdir. Çalışma sıcaklığı 750 C’ye düştüğünde H₂S tolerans limiti de 50 ppb’ye inecektir. Bu sebeple eğer yakıt düşük kükürt içeren doğalgaz ya da benzinden üretilmiş olsa dahi anoda gelen akım içerisinden kükürdün ayrılaştırılması gerekmektedir. Bir diğer kuvvetli şekilde anodu zehirleyen madde ise HCl’dir. Düşük konsantrasyonlarda tersinir bir zehirlenme gösterse de konsantrasyon oranı 200 ppm’in üzerine çıktığında anot üzerinde geri dönülemez hasarlar bırakır.
- Yükseltgenme indirgenme duyarlılığı: Ni – YSZ anotlar NiO ile YSZ’nin karılaştırılması ve ardından NiO’nun Ni’ye indirgenmesi ile imal edilir. Eğer anot daha sonra özellikle yüksek sıcaklıklarda havaya maruz bırakılırsa, Ni yeniden oksidasyona uğrar. Anodun büyük hacimlerde indirgenme/yükseltgenme değişimi sebebiyle anodun yapısı ve dayanımında şiddetli değişimler yaşanır. Etkin olarak anotlar indirgenme şartlarında sürekli muhafaza edilmelidir.
- Anodun termal genleşme katsayısı elektrolit ve katottan oldukça yüksektir. Özellikle termal çevrim süresince bu durum mekanik ve boyutsal kararlılık problemlerine yol açmaktadır.
- Hidrokarbonların direkt oksidasyonu için düşük aktiviteye sahiptirler. Direkt oksidasyon için aktivitenin arttırılması amacıyla bakır – seryum oksit anotlar geliştirilmektedir.

Tipik olarak bu dezavantajların özel sistem dizaynı ile hafifletilme şansı bulunsa da birçok araştırmacı daha iyi anotlar gerektiğine inanmaktadırlar. Anotların kükürt ve indirgenme yükseltgenme toleranslarının iyileştirilmesi için, birçok grup oksit bazlı anotlar üzerinde çalışmaktadır. Oksit bazlı anotlar ile yapılan çalışmalarda kısa s reler için kükürt toleransının 100 ppm oranına erişebildiği saptanmıştır. Ayrıca beklendiği gibi oksit bazlı anotlar

mükemmele yakın yükseltgenme/indirgenme kararlılığı ortaya koymuştur. Ancak hidrojen oksidasyonu için etkinlik Ni – YSZ anotlarda geliştirilmesi gereken bir konudur.



Şekil 8.3 a) Ni-YSZ anot kükürt toleransı b) Yakıt ve anot kükürt konsantrasyonunun ilişkisi

8.1.3 Katot Malzemeleri

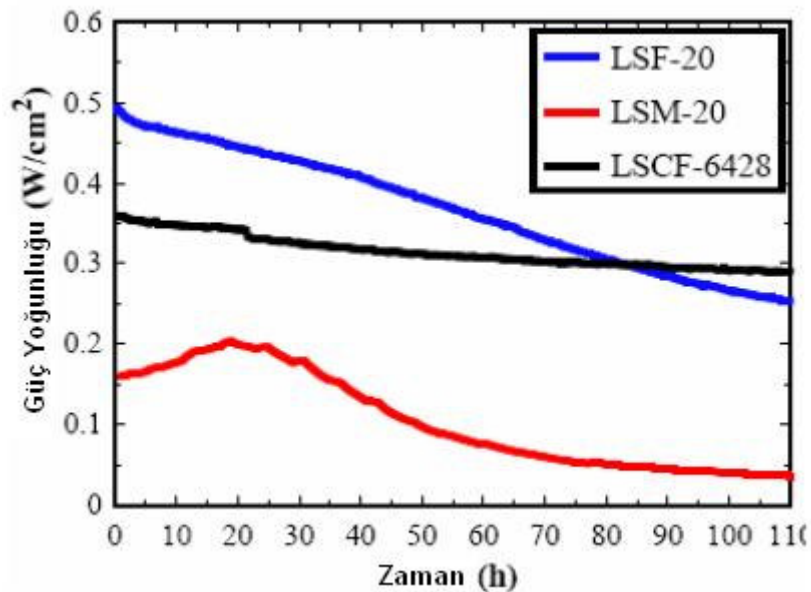
Günümüzde SOFC’lerde kullanılan en yaygın olarak kullanılan katot malzemesi lantan bazlı perovskit malzemelerdir. Gelişiminin ilk devrelerinde, SOFC’lerde platin, manyetit gibi malzemeler katot malzemesi olarak kullanılmıştı (Möbius, 2003). Ancak kimyasal ve fiziksel kararsızlıkları, birçok elektrolit ile uyumsuzlukları ve platinin maliyeti sebepleriyle bu malzemelerin kullanımından vazgeçilmiştir. Günümüzde kullanılan katotların bir çoğu lantan katkılı manganitlerdir. Yüksek sıcaklık (çalışma sıcaklığı ~1000°C) SOFC’lerinde stronsiyum katkılı LaMnO_3 (LSM) kullanılmaktadır. Bu malzemenin seçimi birkaç faktör arasında gerçekleşen değerlendirmeden sonra yapılır.

- Kimyasal kararlılık ve elektrolitle daha düşük etkileşim: YSZ elektrotlar ile birçok La bazlı bileşikler yalıtkan $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ’yi oluşturur. Seryum oksit bazlı elektrolitler kullanıldığında bu problem ortadan kalkar ve (La, Sr) ya da LSCF gibi diğer katot malzemeleri de kullanılabilir.

- Yeterli iyonik ve elektronik iletkenlik: LSM'nin her iki iletkenliği de yeterli olmakla birlikte iyonik iletkenliği YSZ'den düşüktür. Ayrıca iyonik ve elektronik direnç, hücre dizaynının katot içerisinden geçen uzun akım yolları içermesi durumunda önemli bir faktör halini alır. Düşük çalışma sıcaklıklarında LSM iletkenliği yetersiz kalır ve stronsiyum katkılı lantan ferrit (LSF) gibi malzemeler dikkate alınır.
- Göreceli yüksek aktivite
- Seramik bağlantılar ile kontrol edilebilir etkileşim (özellikle lantan kromit)
- YSZ ile oldukça yakın termal genleşme katsayısı

Bu faktörler göz önüne alındığında YSZ ile iyi uyumu ve yüksek elektrokimyasal aktivitesi LSM'nin 1000°C civarında çalışan SOFC'ler için katot malzemesi olarak seçilmesini sağlamaktadır. Daha düşük sıcaklıklardaki iyon iletkenliği azalımı probleminin ortadan kaldırılabilmesi için orta dereceli çalışma sıcaklıklarında (700°C – 800°C) YSZ ve LSM'nin bir kompozit tabakası (20µm – 40 µm kalınlıkta) kullanılmaktadır. Alternatif olarak LSCF ve LSF bu tarz uygulamalarda tercih edilebilir (Ghosh, 2001).

Orta dereceli sıcaklıklarda çalışan SOFC'lerde katot malzemesi olarak LSM seçimiyle ortaya çıkan ciddi problemler, metalik bağlantılar kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu metal malzemelerin birçoğu krom içermekte ve bu krom, kabul edilebilir iletkenlikte koruyucu bir oksit tabakası (krom oksit) oluşturmaktadır. Ancak krom oksit tabakasının buharı katodun ciddi olarak zehirlenmesine yol açmaktadır. Bunun katottan daha fazla bağlantı elemanlarına bağlı olduğu düşünülmüş olsa da yapılan çalışmalar zehirlenme etkisinin katot elektrolit malzeme kombinasyonuna kuvvetlice bağlı olduğunu göstermektedir (Simner, 2004).



Şekil 8.4 Farklı elektrolite sahip hücrelerin krom oksit zehirlenmesi

8.1.4 Bağlantı Elemanı Malzemeleri

En genel anlamda SOFC'ler için bağlantı malzemeleri iki kategoriye ayrılmaktadır:

- Yüksek çalışma sıcaklıkları (900°C – 1000°C) için iletken seramikler (perovskit)
- Düşük çalışma sıcaklıkları için metal alaşımları

SOFC bağlantılarının şekli ağırlıklı olarak hücre ve hücre demeti dizaynına bağlıdır. Malzeme seçimi ise çalışma şartları altındaki fiziksel ve kimyasal kararlılık ile tespit edilmektedir.

Yüksek sıcaklık SOFC'lerde tercih edilen seramik bağlantılar katkılı lantan ve itriyum kromitlerdir. Tipik katkılar ise magnezyum, stronsiyum ve kalsiyumdur. Bu perovskitler yüksek elektronik iletkenlik göstermektedirler. Bu malzemelerin elektronik iletkenlikleri sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Bu durum düşük sıcaklıklar için uygun olmamalarına yol açar. Lantan kromit bazlı bağlantılar 69000 saat süre ile kararlı yapı göstermişlerdir (Singhal, 1997). Bununla birlikte seramik bağlantılarda yaşanan problem; zayıf ve bükülmeyen malzemeler olmaları sebebiyle iyi bir temas basıncı sağlayabilmek için hiçbir esneklikleri bulunmamasıdır. Bazı dizaynlarda seramik bağlantılar için bir temas keçesi ya da iletken temas macunu kullanılır.

Son on yılda, anot destekli ince elektrolitli daha düşük sıcaklıklarda (<800°C) çalışan SOFC'lerin gelişimi ile metalik bağlantıların kullanımı olasılığı ortaya çıkmıştır. Ancak sıcaklıkların 650°C-800°C aralığında olmasına rağmen bazı çalışma şartları problemleri ve dizayn gereksinimleri bulunmaktadır:

- Birçok bilinen metal için yüksek sıcaklıklar dayanımdaki düşüşün artmasına sebebiyet verir. Aynı zamanda bağlantılar, elektrotlar ile uniform temas sağlamak (genelde biraz daha basınç artışı gerektirir) zorundadır.
- Kuvvetli oksitleyici ortamına maruz kaldıklarında aynı zamanda elektrotlar ile düşük temas direncine gerek duymaktadırlar. Ancak bu durum aşılması gereken bir problemdir. Kararlı oksitlerin birçoğu çok düşük iletkenliklere sahip olmaları sayesinde yüksek sıcaklık alaşımlarını korozyondan korurlar. En çok kullanılan kararlı oksit olan krom oksit (aynı düşük iletkenliğe sahip) buharlaşmaya ve buharlaşma sonucu elektrot zehirlenmesine yol açar.

SOFC gelişiminin önceki dönemlerinde 900°C civarında çalışan hücreler için metalik bağlantılar yüksek krom alaşımları içermekteydi (Köck, 1995). Bu krom alaşımı yüksekliğinin elektrot zehirlenmesine yol açması bir tarafa bırakıldığında, yüksek krom içeriği yüksek maliyetlere yol açmaktaydı. Bunun sebebi bu alaşımların toz metalurjisi kullanılarak imal edilmesidir.

Daha düşük çalışma sıcaklıkları ayrıca ferritik çeliklerin kullanımına olanak tanır. Ferritik çeliklerin kullanımı ile malzeme maliyeti düşmüş ve aynı zamanda daha düşük maliyetli imalat tekniklerine imkan tanınmıştır. Çeliğin korozyon direnci, üzerindeki oksit tabakanın düzenine bağlıdır. Çeşitli özel alaşımların gelişimine öncelik edecek daha uygun bileşimlerin geliştirilmesi çalışmalarına devam edilmektedir. Krom oksit tabakasının buharlaşmasını minimize etmek ve iyi bir temas direnci sağlayabilmek için birçok araştırmacı stronsiyum katkılı lantan kobaltit ya da manganit bağlantı kaplaması kullanmışlardır. Bu kaplamalar en az birkaç bin saatlik süre için etkili olduklarını kanıtlamışlardır. Ancak tüm bu gelişmelere rağmen, ürünün ticarileşebilmesi için birçok iyileştirmeye gerek duyulmaktadır.

- Temas direncinde iyileştirme
- Korozyon direncinde iyileştirme
- Kaplamalar için daha iyi performans ve mekanik stabilite
- Malzemeler ve kaplamalar için daha düşük maliyetli imalat yöntemleri
- Hücreler için dizayn esnekliğinin artırılabilmesi için daha iyi sünme direnci

8.1.5 Sızdırmazlık Malzemeleri

Düzlemsel SOFC’lerde oksitleyici ve yakıtın sızdırmazlığının sağlanması çok önemli bir konudur. SOFC sızdırmazlık elemanlarının görevleri:

- Yakıt ve oksitleyicinin karışmasını önlemek
- Bazı yapılandırmalarda, reaktantların ortamla karışmasını engellemek
- Bazı yapılandırmalarda, elemanların mekanik olarak bağlanmasını sağlamak
- Bazı dizaynlarda, hücre demeti elemanları arasında elektriksel yalıtıklık sağlamak.

Sızdırmazlık elemanları çalışma şartlarında kimyasal ve fiziksel açıdan kararlı olmalıdırlar. Bazı uygulamalarda (taşıtlar gibi) hızlanma kuvvetlerine dayanımlı olmalıdırlar. En son olarak da sızdırmazlık elemanları düşük maliyetli ve düşük maliyetli hücre demeti imal metotlarına uyumlu olmalıdır.

Bu gereksinimlerin aynı anda karşılanmasında zorluklar bulunmaktadır. Sızdırmazlık elemanlarının dizaynı hücre ve hücre demeti dizaynına özgüdür. Tüp şeklindeki dizaynların birçoğu sızdırmazlık elemanlarına ihtiyaç duymazlar. Düzlemsel dizaynda ise her tekrar ünitesinde birçok sızdırmazlık elemanına ihtiyaç duyulmaktadır (US DOE, 2004).

8.1.5.1 Bağlayıcı Contalar: Bağlayıcı contalar sert ya da yumuşak olabilir. Hermetik sızdırmazlık, sızdırmazlık malzemesi ile bu malzemenin her iki tarafındaki yüzeyler arasındaki adhezif kuvvetler ile gerçekleşir. Bunun bir sonucu olarak sızdırmazlık malzemesinin çok iyi adhezif özelliklere sahip olması istenir. Eğer conta sert ise diğer elemanlar ile contanın termal genleşme katsayıları yakın değerlerde olmalıdır. Yumuşak tipte conta kullanıldığında ise bu gereksinim daha esnek bir hal alır. Cam ve cam seramiği SOFC uygulamaları için kullanımı düşünülen bağlayıcı contalar içerisinde en çok tercih edilenidir.

Bu tipteki sızdırmazlık elemanlarını ilgi çekici hale getiren nedenler:

- Camın viskoz/ıslatma davranışı hermetik sızdırmazlığı kolaylaştırmaktadır.
- Pahalı değildirler ve imalatları kolaydır.
- Cam ve seramiklerin bileşimleri birçok anahtar özelliğin uyarlanmasına izin verir.
- Cam-seramikler viskoz akıştan ve işlem süresince kontrolsüz olarak ilerleyen kristalleşmeden kaçınacak şekilde dizayn edilebilir.

Bunlarla birlikte cam-seramiklerin bazı dezavantajları da bulunmaktadır:

- Kırılğandırılar.
- Çok az sayıda cam sistem diğer önemli hücre elemanları ile termal genleşme katsayısı bakımından uyum gösterir.
- Birçok cam bileşik, diğer hücre elemanları özellikle de bağlantılar ile etkileşime girer.
- Camın yapıtaşlarından bazıları (silis, borat, alkali metaller) çalışma sırasında uçucu hale gelirler. Bu maddeler daha sonra ortamda kirletici, elektrot katalizörü için zehirleyici gibi davranırlar ya da diğer hücre elemanları ile etkileşime girerler.

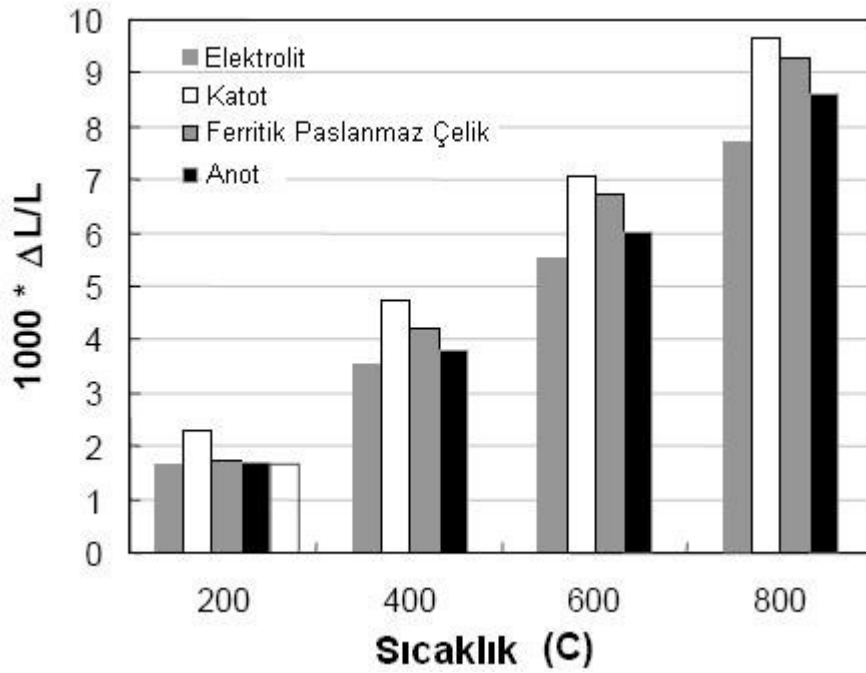
Sızdırmazlık sağlamak amacıyla erimiş metal dolgu malzemesi kullanılan metal lehimleri bazı ilgi çeken özellikler ortaya koymaktadır:

- Erimiş metaller hermetik sızdırmazlığı kolaylaştırmaktadır.
- Üretimleri kolaydır.
- Mantıklı bileşim tercihleri ile birçok özellikleri uyumlu hale getirilebilir.

Ancak birkaç faktör SOFC'lerdeki kullanımlarını kısıtlamaktadır:

- Lehimlerin elektriksel olarak iletken olmaları birçok sızdırmazlık tipi için uygunsuzluk ortaya koymaktadır.
- Çok az sayıda lehim malzemesi SOFC'nin çalışma şartları ile uyumludur. Soy metallerin SOFC hücre demeti dizaynında kullanılması çok büyük maliyet artışı getirir. Gümüş maliyeti daha düşüktür fakat kimyasal kararsızlığa yol açmaktadır.

Yukarıda açıklanmaya çalışılan tüm durumlara ek olarak, metal bağlantılar kullanılan hücrelerdeki termal genleşme uygunsuzluğu sert sızdırmazlık malzemelerinin kullanımı için çok büyük olabilir. Şekil 8.5 tipik bir yakıt hücresi için termal uzama miktarlarını göstermektedir. Bu sonuçlara göre sızdırmazlık elemanı üzerindeki kesme gerilimi 17 MPa değerine ulaşabilir ve bu değer sert cam ya da cam-seramik sızdırmazlık elemanının dayanabileceği değerin çok üzerindedir. Günümüze kadar tanımlanmış ya da geliştirilmiş yumuşak bir bağlayıcı conta bulunmamaktadır.



Şekil 8.5 Tipik hücre elemanlarının genleşmeleri

8.1.5.2 Sıkıştırıcı Contalar: Hermetik sızdırmazlık, sızdırmazlığın sağlanacağı iki yüzey arasına sızdırmazlık malzemesinin sıkıştırılması ile elde edilir. Çalışma sıcaklığının üzerindeki aralıkta sızdırmazlık malzemesi elastik özellikte olmalı ve sızdırmazlığın sağlandığı yüzeylerdeki mikro pürüzleri doldurabilmek için yeteri kadar yumuşak olmalıdır.

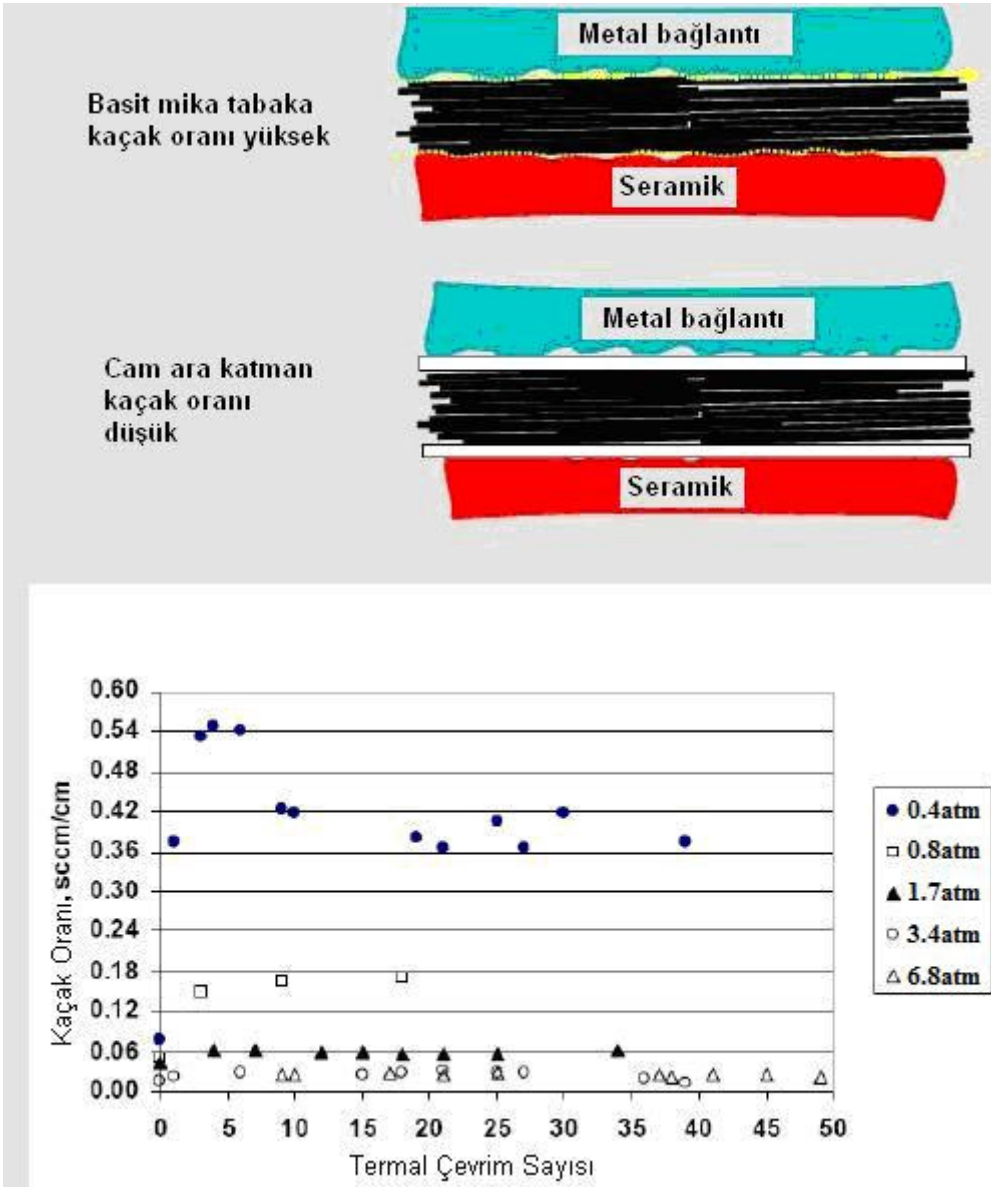
Bu tip contaların avantajları:

- Bitişik hücre demeti elemanlarını mekanik olarak ayırır. Bu sebeple çevrim boyunca ısı gerilim azalmaktadır.
- Hücre elemanları arasındaki termal gerilim katsayısı uyumluluğu problemi daha rahat bir hale bürünmektedir.
- Üretimleri kolay ve maliyetleri düşüktür.

Bu avantajlarla birlikte aşılması gereken bazı sorunlar bulunmaktadır (Stevenson, 2003):

- Yumuşak oturma ara yüzeyi sağlanana kadar birçok malzeme ile hermetik bir sızdırmazlık sağlamak güçtür.
- Çok az sayıda malzeme yumuşaktır ve çalışma sıcaklıklarında hermetik sızdırmazlık sağlamaktadır.
- Diğer hücre demeti elemanları uzun süreli basınca maruz kalacak şekilde tasarlanmalıdır.
- Tüm sızdırmazlık elemanlarının sıkıştırılması için bir yük uygulayacak yapıya ihtiyaç bulunmaktadır. Bu tipte araçlar hacimli ve pahalıdır.

Günümüzde mika ve hibrit mika sızdırmazlık elemanları uygun bir teknoloji olarak geliştirilmektedir. Mika sızdırmazlık elemanları birçok arzu edilen özelliği bünyesinde barındırmaktadır. Fakat bu maddeler kabul edilemez kaçak oranları ortaya koymaktadır. Sızdırmazlık elemanının her iki tarafına da sızdırmazlık elemanı ile diğer hücre demeti elemanı arasındaki boşlukların doldurulması amacıyla ince bir cam tabaka konulduğunda kaçak oranı oldukça düşmekte ve diğer özellikler aynı kalmaktadır. Şekil 8.6'da bu durumu açıklayan veriler ortaya konmaktadır.



Şekil 8.6 Mika ve mika-cam hibrid yapı ve performansı

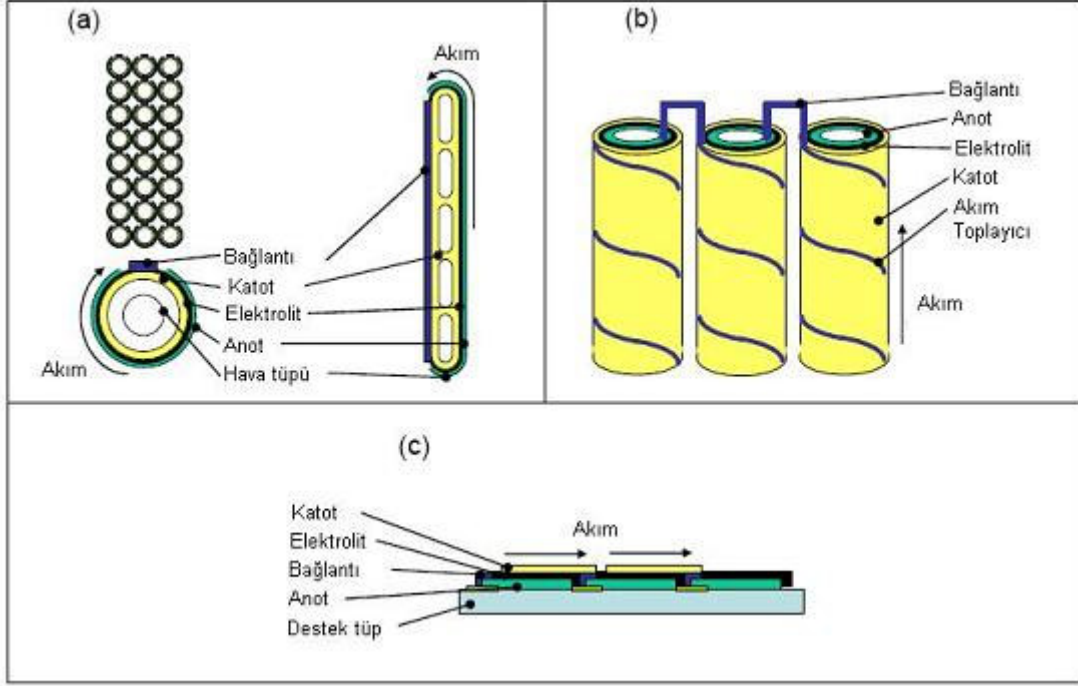
Bu ilerleme ümit verici olsa da SOFC'ler için düşünülen tüm sızdırmazlık elemanı tiplerinin uzun dönem fiziksel ve kimyasal kararlılıklarında iyileştirmeler gerekmektedir.

8.2 Hücre ve Demet Dizaynı

İki tip hücre dizaynı SOFC'ler için gerçekleştirilmektedir. Bu tipler; tüp şeklinde hücreler ve düzlemsel hücrelerdir. Tüp şeklindeki hücre dizaynı SOFC'ler için özeldir. Diğer tüm yakıt pilleri düzlemsel dizayndadır.

8.2.1 Tüp Şeklinde SOFC

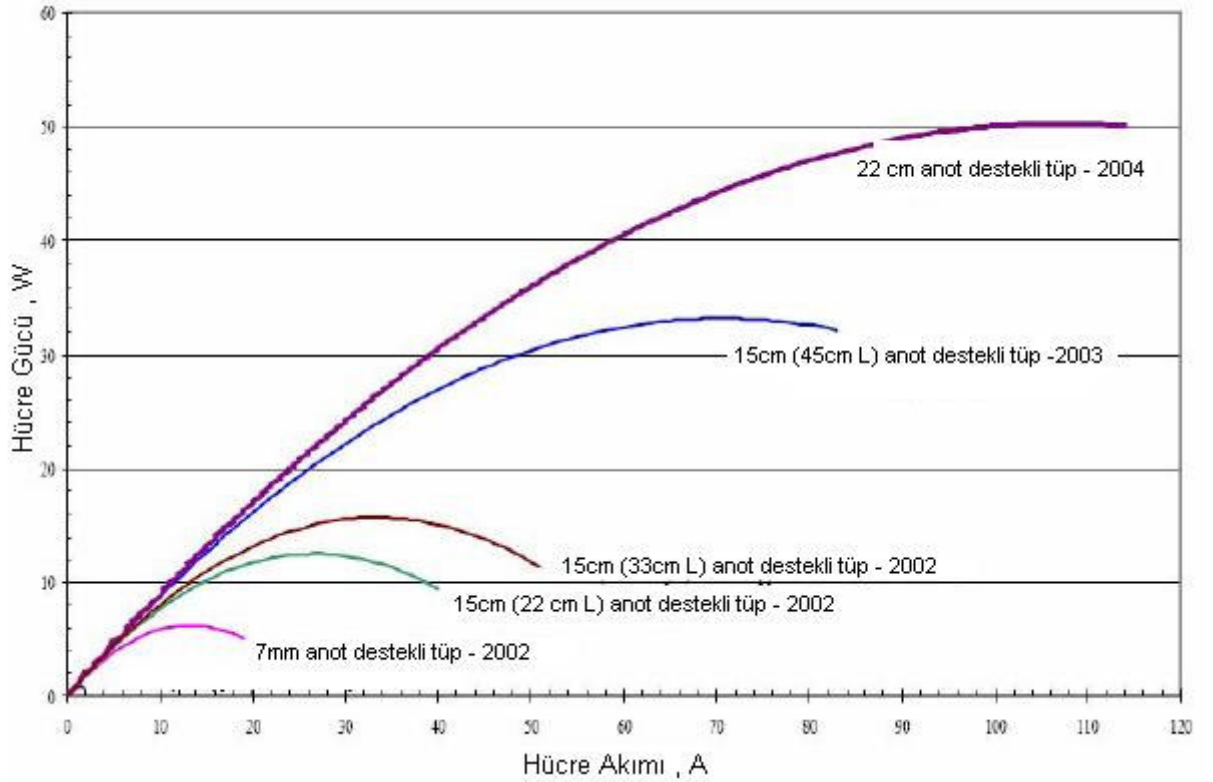
Şekil 8.7 ile üç farklı tipteki tüp şeklinde SOFC dizaynı ve bu hücrelerin birbirleri ile bağlantıları gösterilmiştir. Çok farklı dizaynlar önerilmiş olsa da bu üç dizayn dışında kalanlar takip edilmemiştir.



Şekil 8.7 Üç farklı tipte tüp şeklinde SOFC

- 1) Siemens – Westinghouse teknolojisi: Bu teknolojiye akım tüp çevresinde teğetsel olarak iletilmektedir. Her tüp bir hücre içermektedir. Tüpler seri ya da paralel olarak bağlanabilmektedir. Bu yaklaşımda hacimsel güç yoğunluğunu arttırmak ve akım yolunu kısaltmak için bir düzeltme yapılarak, tüpler düzleştirilir ve bir omurga üzerine oturtulur.
- 2) Mikro tüpler şeklindeki SOFC teknolojisi: Akım tüp boyunca eksenel olarak iletilir. Hücre demeti içerisinde hücrelerin bağlantısı, hücre bitişlerinde farklı özellikte bağlantı sistemleri kullanılarak gerçekleştirilir. Katot tarafındaki direnci azaltmak için metalik bir akım toplayıcı (genellikle gümüş) kullanılır. Tipik tüp boyutları ve performansları Şekil 8.8’de gösterilmektedir. Hücreler 2 kW’lık demetler içerisinde bağlanmıştır.
- 3) Seri bağlı bölümlere ayrılmış tüp SOFC teknolojisi: Tüpün aktif hücre alanı bölümlere ayrılmıştır ve bu bölümler seri halde birbirine bağlıdır. Seri şekilde

bölmelere ayırma metodunun bir sonucu, her tüpteki voltajın yüksek böylece toplam akımın düşük olması ve tüpler arasında daha az dayanımlı bağlantılar gerektirmesidir. Mitsubishi Heavy Industries tarafından silindirik tüpler kullanılarak geliştirilen bu teknik ile atmosferik ve basınçlı 10 kW'lık hücre demetleri imal edilmiştir. Bu demetler ile 140 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir. Rolls Royce firması düzleştirilmiş tüpler ile geliştirme çalışmalarına devam etmektedir.



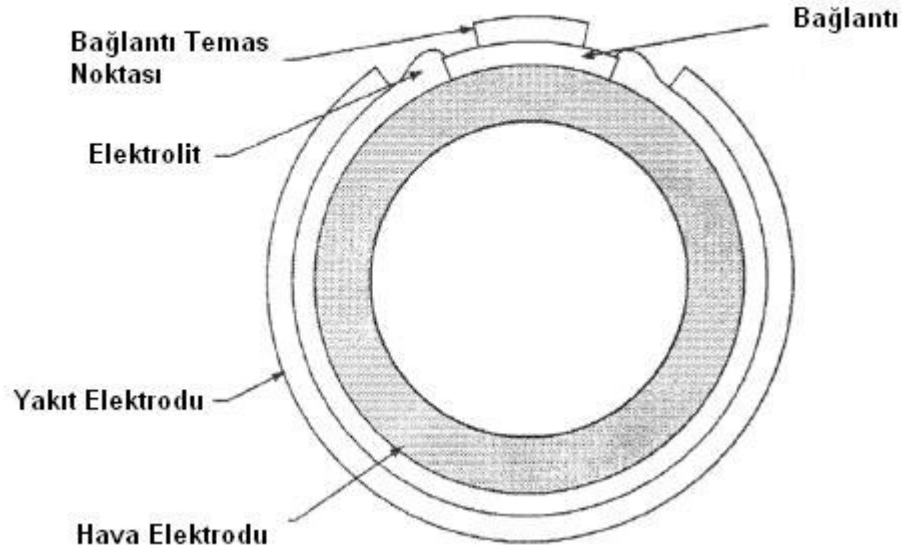
Şekil 8.8 Acumentrics Technology hücre performansı ve boyutları

Bugüne kadar en çok ilerleme yaşanan tüp şeklinde SOFC teknolojisi ise Siemens – Westinghouse tarafından gerçekleştirilen dizayndır.

8.2.2 Tüp Şeklinde SOFC Hücresi İmalat Metodu

Şekil 8.9'da Siemens – Westinghouse hücresine ait bir kesit şematik olarak gösterilmektedir. Hava, alüminyum oksit besleme tübünden geçirilerek, yakıt dış kısımdan sağlanır. Hücre boyu 30 cm'den 150 cm'ye kademeli olarak arttırılmıştır. Hücre 1.27 cm çapa sahiptir. Şekil 8.10 3 hücrenin seri, 6 hücrenin ise paralel bağlandığı 18 hücrelik bir hücre demetini

göstermektedir. Tüpler arasında iyi bir temas sağlanabilmesi için nikel keçe kullanılır. Bunun gerekçesi; akımın elektrotlara teğet olarak akması ile özellikle katotta tüp çapı üzerinde üst bir limit koyan oldukça yüksek bir ohmik kaybın ortaya çıkmasıdır.



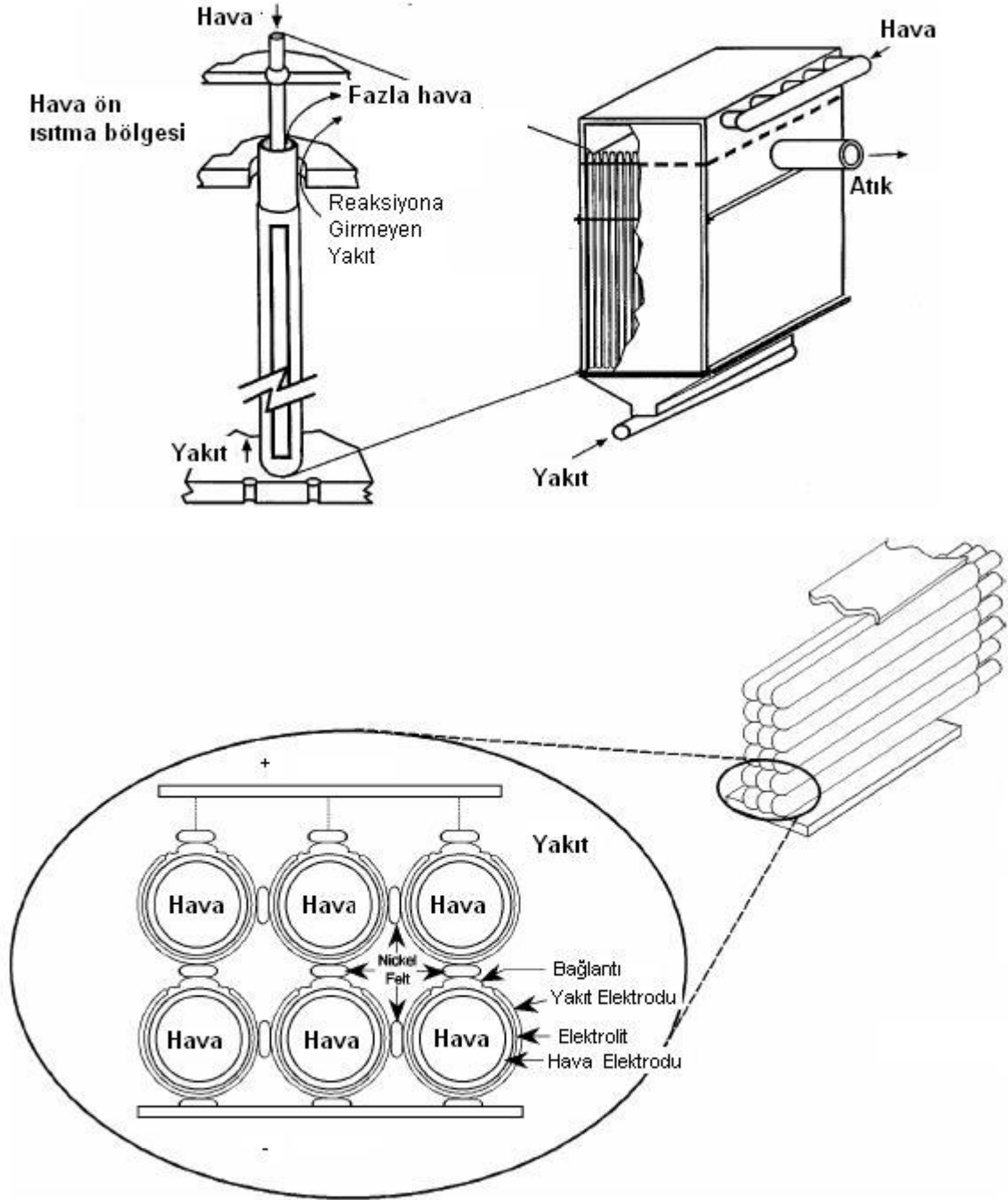
Şekil 8.9 Siemens Westinghouse SOFC tübü şematik kesit alanı

Tüp şeklinde bir SOFC imal edebilmek için öncelikle katot ekstrüzyon ve sinterleme ile imal edilir. Katot %30 - %40 gözenekliliğe sahiptir. Bu gözeneklilik oranı elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği katot/elektrolit ara yüzeyine reaktant ve reaksiyon ürünü gazların çok hızlı transferine izin verir. Elektrolit, katot tüplere elektrokimyasal buhar biriktirme (EVD) ile uygulanır. Bu teknikte metal klorür buharı tüp yüzeyinin bir tarafına gönderilir. Tüp yüzeyinin diğer tarafına ise O_2/H_2O gönderilir. Tübün her iki tarafındaki ortam galvanik çiftler gibi hareket eder ve bu durum aşağıdaki denklemlerle açıklanır :



Bu reaksiyonların net sonucu yoğun ve uniform bir metal oksit tabakadır. Metal oksit tabakadaki birikme oranı elektronik yük taşıyıcıların konsantrasyonu ve iyonların difüzyon oranı vasıtasıyla kontrol edilir. Bu prosedür katı YSZ elektrolitin imalatında kullanılır.

Anot ise metalik Ni ve YSZ'den oluşur. Anot yapısı %20-%40 gözeneklilik ile reaktant ve reaksiyon ürünü gazların transferini kolaylaştıracak şekilde imal edilir.



Şekil 8.10 Tüp şeklinde SOFC için gaz manifoldu dizaynı ve hücre – hücre bağlantısı

Hücre bağlantıları yakıt ve oksitleyici gazlar için sızdırmaz olmalı ve çok iyi elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır. Bağlantılar anot ve katot ortamlarının ikisine de maruz kalmaktadır. Bu sebeple 1000°C'de $1 - 10^{-18}$ atm aralığındaki O_2 kısmi basıncında kimyasal

kararlılığını korumalıdır. Bağlantı malzemesi katoda dar bir şerit şeklinde, elektrolit birikimi gerçekleştirilmeden önce uygulanır. Benzer şekilde bağlantı şeridi de elektrolit uygulanması ile örtülmüş olur.

Diğer hücre elemanları yalnızca elektronik iletme izin vermeli ve 1000°C’de bu malzemelerin içersinde iyonların difüzyonu, elektronik iletkenliği etkilememelidir. Bu hücre elemanları için diğer sınırlamalar ise hücre içersindeki gaz haldeki ortamda kararlı olmaları ve termal çevrimlere dayanacak kapasitede olmalarıdır.

SOFC’nin katı elektrolit kalınlığı 1000°C’de ohmik kayıpların PAFC ile karşılaştırılabilir olması için 25 µm - 50 µm aralığında olmalıdır (Sverdrup, 1972). 40 µm kalınlığında ince film elektrolit yapılar EVD, döküm ve diğer seramik işleme teknikleri ile üretilebilmektedir.

SOFC’lerin çalışması hücre elemanlarının termal olarak uyumlu olmasını gerektirmektedir. Bu uyum sayesinde 1000°C’de SOFC’ler kararlı olarak çalışır. Hücre elemanları için termal genleşme katsayıları, elemanlar arası farklı genleşmelerden oluşan termal gerilimlerin azaltılması için birbirine yakın olmalıdır. %100 nikelden imal edilen bir anot mükemmel yakın elektrik iletkenliğine sahiptir. Ancak %100 nikelden imal edilen bu anodun termal genleşme katsayısı, katot tüp ve seramik elektrolitten %50 daha fazladır. Bu termal uyumsuzluk seramik tozların Ni ile karıştırılmasıyla çözülür. En uygun olarak görünen karışım, hacimce %30 Ni / %70 YSZ karışımıdır (Minh, 1993).

Şekil 8.10’da bir gaz manifoldu dizaynı ve tipik bir tüp demetin kesit alanı şematik olarak gösterilmektedir. Bu dizaynda katot ekstrüzyon yöntemi ile şekillendirilmiştir. Elektrolit ve hücre bağlantıları katot üzerine sırasıyla elektrokimyasal buhar birikimi (EVD) ve plazma püskürtme yöntemleri ile biriktirilmiştir. Daha sonra anot elektrolit üzerinde bulamaç şeklinde çöktürülmüştür. Bu dizaynın en önemli avantajı, göreceli olarak daha büyük tek tüp şeklinde hücrelerin imal edilebilmesidir. Destek tüpü bir ucundan kapatıldığı için hücreler arası gaz sızdırmazlığı problemi ortadan kalkmış olur.

Oksitleyici, hücre içersine Al₂O₃ enjektör tüp vasıtasıyla iletilir. Gaz yakıt ise katot tüpünün kapalı tarafından harici bir sistemle hücre içersine iletilir. Bu yapıda Al₂O₃ tüpler katot tüpünün kapalı ucuna kadar uzanır ve oksitleyici katot yüzeyi boyunca geriye doğru akarak

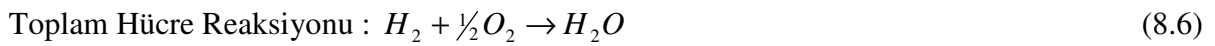
açık uca erişir. Yakıt ise hücre dışından anot yüzeyinde akar. Yakıt ve oksitleyici aynı doğrultuda paralel akışlıdır.

Günümüzde kullanılan YSZ elektrolitin yeterli oksijen iletimini sağlayabilmesi için yüksek bir sıcaklığa (900°C-1000°C) erişmiş olması gerekmektedir. Bu sebeple yakıt pilinde pahalı, yüksek sıcaklık alaşımlarının kullanılması zorunludur. Ancak bu durumda yakıt pilinin maliyeti oldukça artmaktadır. Eğer çalışma sıcaklığı 600°C – 800°C aralığına indirilebilirse bu maliyetler düşecektir. Bunun sebebi de bu sıcaklıkların maliyeti daha düşük olan paslanmaz çelik gibi malzemelerin kullanımına olanak tanınmasıdır. Daha düşük bir çalışma sıcaklığı daha yüksek bir sistem verimi sağlayacağı gibi ayrıca seramik yapı üzerindeki termal gerilimi azaltacağı için yakıt pili ömrünü uzatacaktır.

Çalışma sıcaklığını düşürebilmek için, YSZ yerine kullanılabilecek alternatif elektrolit malzemesi geliştirilmeli ya da daha ince elektrolitlerde YSZ iletkenliği artırılmalıdır.

8.3 Performans

Hidrojen yakıtı bağlı elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki denklemler ile açıklanmıştır.



Denklem (8.6)'da verilen reaksiyon için ilgili Nernst denklemi;

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (8.7)$$

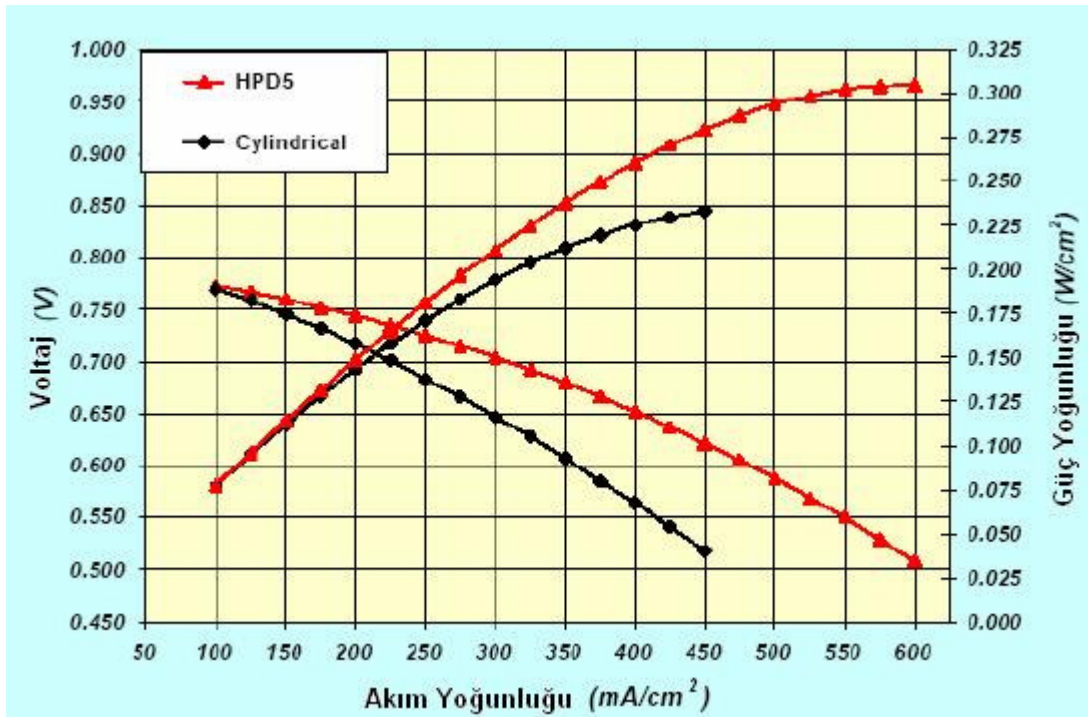
Hidrojene ek olarak, karbonmonoksit ve metan gibi diğer hidrokarbonlar yakıt olarak kullanılabilir. SOFC'nin yüksek sıcaklığa sahip ortamında su gaz değişim reaksiyonu ve metanın buhar dönüşümü, anotta oksitlenecek H₂ üretimi için uygulanabilir.

Yüksek sıcaklıklarda düşük serbest enerji sebebiyle açık devrede voltajında çalışan SOFC'lerin termodinamik verimi PAFC ve MCFC'lerden düşüktür. Diğer taraftan

SOFC'lerin yüksek çalışma sıcaklıkları kutuplaşma direncinin azaltılmasında olumlu etkiye sahiptir.

SOFC'lerdeki voltaj kayıplarının ana sebebi hücre elemanlarındaki ohmik kayıplardır. Tüp şeklindeki 1000°C'de çalışan hücrede ohmik kutuplaşma kalınlıklara bağlı olarak; %45 katot (2.2mm), %18 anot (0.1mm), %12 elektrolit (0.04mm) ve %25 bağlantılar (0.085mm) kaynaklıdır. Elektrolit ve hücre bağlantıları özgül dirençlerinin daha yüksek olmasına rağmen toplam ohmik kaybın yarısına yakını katot kaybı oluşturmaktadır. Bunun nedeni, özgül direncin yüksek olduğu malzemeler kısa iletim yoluna sahipken katot içerisinde akımın aldığı yol daha uzundur.

Siemens – Westinghouse performans, güç yoğunluğu ve maliyette iyileştirmeler ortaya koyabilmek için düzleştirilmiş tüpler ile teknolojisini geliştirmeyi seçmiştir. Akımın aldığı yolu kısaltarak güç yoğunluğu artırılmıştır (SECA program, 2004)



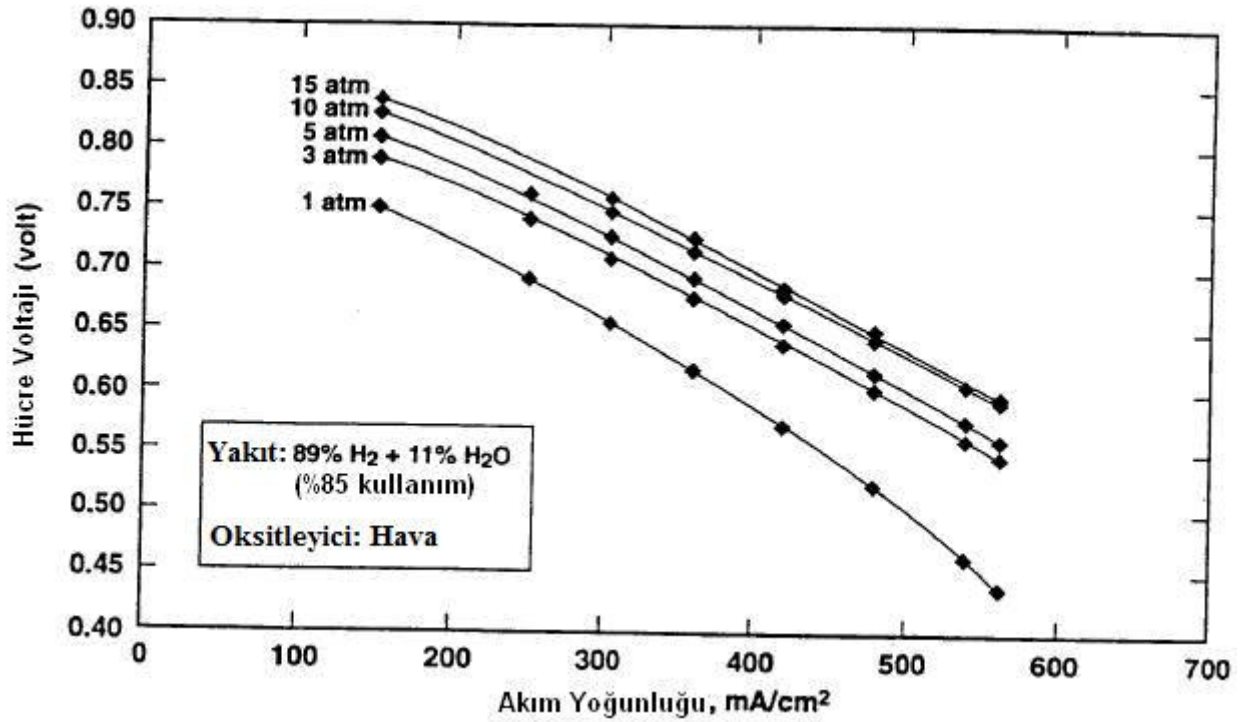
Şekil 8.11 Sızdırmazlık elemanı kullanılmayan düzlemsel yapının Siemens Westinghouse teknolojisi karşısındaki performans avantajı

8.3.1 Basınç Etkisi

Katı oksit yakıt pilleri de fosforik asit ve erimiş karbonat yakıt pilleri gibi hücre basıncının artmasıyla performans artışı gösterirler. Aşağıdaki denklem 1000°C'de hücre performansı üzerindeki basınç etkisi için yaklaşık bir değer ortaya koymaktadır.

$$\Delta V_p = 59 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (8.8)$$

Denklemden P_1 ve P_2 farklı hücre basınçlarıdır. Şekil 8.12'de 15 atm basınca kadar değişik basınç değerlerinde hücre performansının değişimi görülmektedir.



Şekil 8.12 1000°C'deki hücre üzerinde basıncın etkisi

8.3.2 Sıcaklık Etkisi

SOFC performansının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 8.13'de verilmiştir. Şekilde çift hücreli, hava kullanan bir demet ve yakıt olarak da %67H₂ / %22CO / %11H₂O bileşimi kullanılmıştır. Hücre voltajında keskin düşüş, akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak 800°C'de, bu sıcaklıkta katı elektrolitin yüksek ohmik kutuplaşması (düşük iyonik iletim)

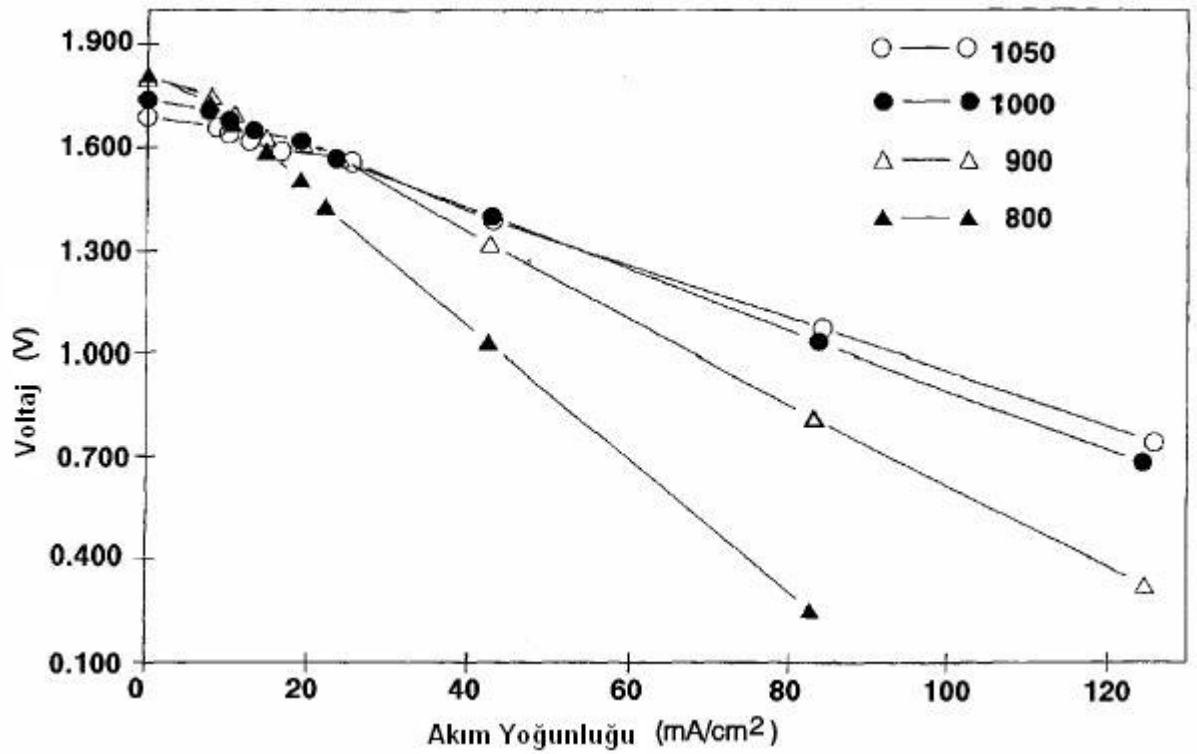
sebebiyle görülmektedir. Sıcaklığın 1050°C'ye yükselmesi ile ohmik kutuplaşma azalmakta ve buna bağlı olarak verilen bir hücre voltajı değerinde akım yoğunluğu artmaktadır. Sabit bir akım yoğunluğunda sıcaklığın 900°C'den 800°C'ye düşmesi ve 1000°C'den 900°C'ye düşmesi ile büyük hücre voltajı kaybı yaşandığı ortadadır. Bu ve diğer veriler sıcaklık ile ilgili voltaj kazanımının çok güçlü bir şekilde sıcaklık ve akım yoğunluğunun fonksiyonu olduğunu ortaya koymuştur. Bir referans olarak voltaj kazanımı (Singhal, 1997);

$$\Delta V_T = 1.3 (T_2 - T_1) \quad (8.9)$$

Denklem (8.9), 1000°C'de 160 mA/cm² akım yoğunluğunda ve %67H₂ / %22CO / %11H₂O bileşimi kullanarak çalışan yakıt pili için geçerlidir. Ancak voltaj kazanımının akım yoğunluğuna güçlü bir şekilde bağlı olması sebebiyle, voltaj kazanımını aşağıdaki denklemle ifade etmek daha doğru olacaktır.

$$\Delta V_T = K (T_2 - T_1) \cdot J \quad (8.10)$$

Denklemde J akım yoğunluğu ve birimi mA/cm²'dir.



Şekil 8.13 İki hücreli demet performansı

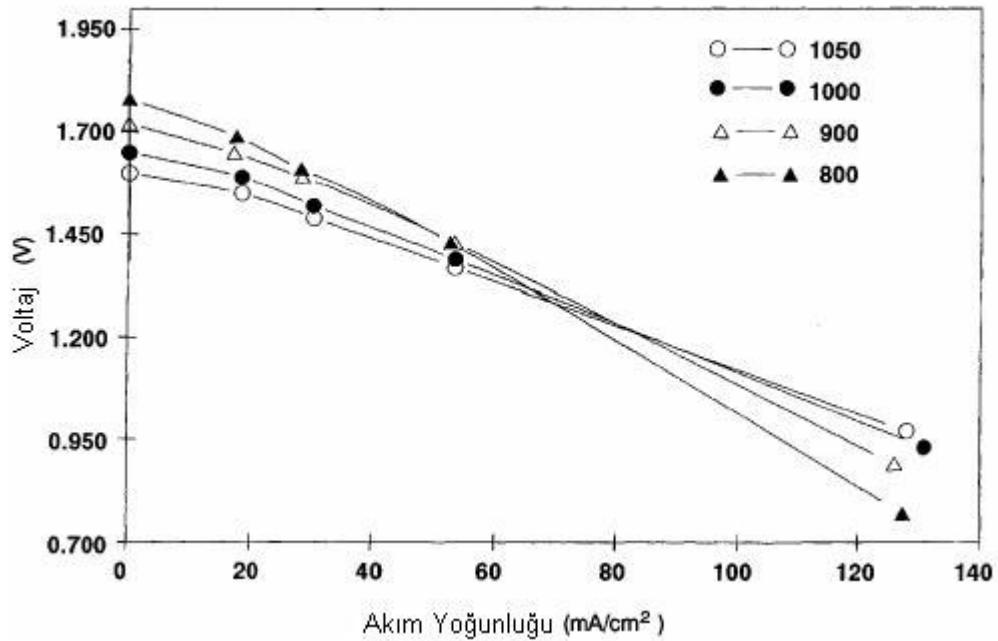
%67H₂ / %22CO / %11H₂O yakıt bileşimi ve oksitleyici için hava kullanılan birçok referanstan gerekli K değeri elde edilebilir. Eğer başka bir bilgi elde edilemiyor ise aşağıdaki denklemler voltaj kazanımını tahmin etmekte kullanılabilir.

$$\Delta V_T = 0.008 (T_2 - T_1) \cdot J \quad 900^\circ\text{C} \leq T \leq 1050^\circ\text{C} \quad (8.11)$$

$$\Delta V_T = 0.040 (T_2 - T_1) \cdot J \quad 800^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C} \quad (8.12)$$

$$\Delta V_T = 1.300 (T_2 - T_1) \cdot J \quad 650^\circ\text{C} \leq T \leq 800^\circ\text{C} \quad (8.13)$$

Yapılan araştırmalar farklı yakıt bileşimlerinde yukarıda verilen denklemlerin geçerli olmadığını ortaya koymuştur. Şekil 8.14 %97 H₂ / %3 H₂O bileşimine sahip yakıt için performans eğrilerini göstermektedir. Hücre voltajı 65 mA/cm² akım yoğunluğunun altındaki değerlerde sıcaklık düşüşü ile artmaktadır.

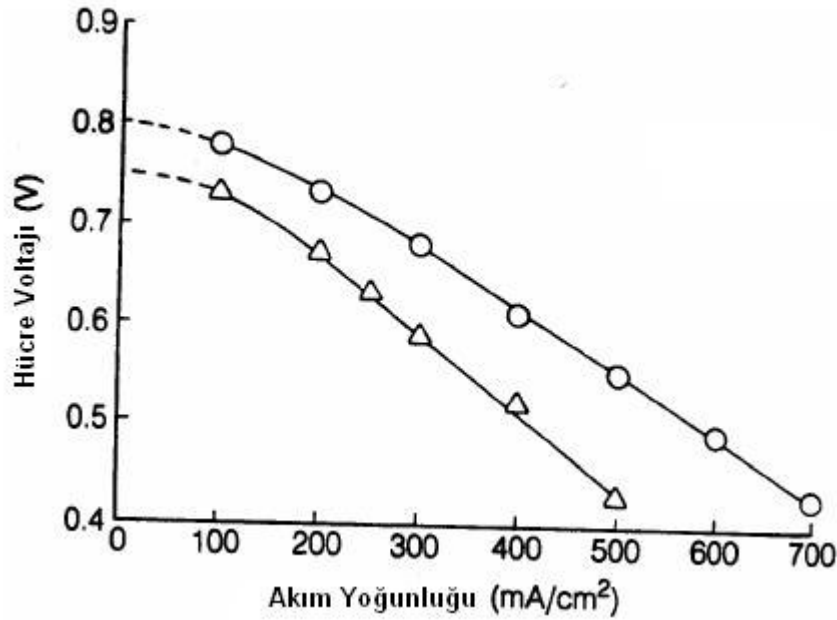


Şekil 8.14 İki hücreli demet performansı

8.3.3 Reaktant Gaz Bileşimi ve Kullanımı

SOFC'lerin yüksek sıcaklıkta çalışmaları sebebiyle, dahili olarak katalizör kullanmadan yakıtları (CH₄ gibi) işleme kapasitesine sahiptirler. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın bu ilgi çeken özelliği deneysel olarak da doğrulanmıştır.

8.3.3.1 Oksitleyici: Diğer yakıt pillerinde olduğu gibi SOFC’lerde de oksitleyici olarak hava yerine saf oksijen kullanıldığında performans artmaktadır. %67H₂ / %22CO / %11H₂O yakıt bileşimi, %85 yakıt kullanımı ile 1000°C’de saf oksijen ile havaya göre daha yüksek performans alındığı Şekil 8.15’te görülmektedir. Seçilen 160 mA/cm² akım yoğunluğunda hücre voltajında 55 mV’luk bir fark elde edilmektedir. Akım yoğunluğu arttığında saf oksijen kullanımı durumunda elde edilen voltaj değeri ile hava kullanımı durumunda elde edilen voltaj değeri arasındaki fark da artmaktadır. Bunun sebebi ise O₂’nin havada indirgenmesi esnasında konsantrasyon kutuplaşmasının rol almasıdır. Şekil 8.15’te (o) saf oksijeni, Δ havayı göstermektedir.



Şekil 8.15 Saf oksijen ve hava ile 1000°C’de hücre performansı

Nernst denklemini temel alarak, 1000°C’de oksitleyici kullanımının değişimine bağlı voltaj kazanımı;

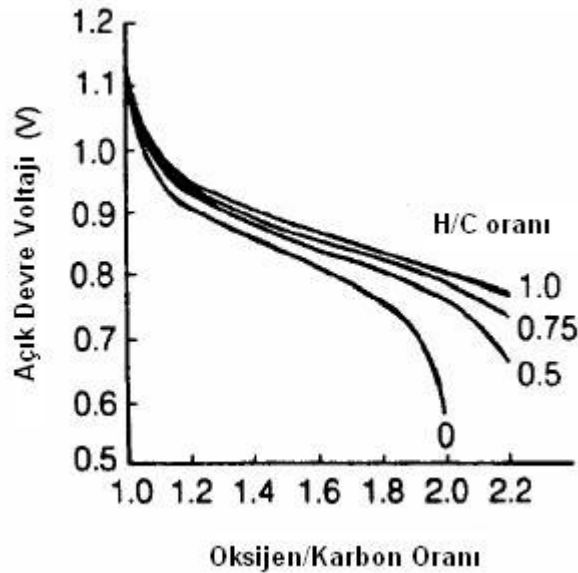
$$\Delta V_{Katot} = 63 \log \frac{(\bar{P}_{O_2})_2}{(\bar{P}_{O_2})_1} \quad (8.14)$$

denklemini ile verilebilir. Denkleminde $\bar{P}_{O_2}$ sistem içerisindeki oksijenin ortalama kısmi basıncıdır. Deneysel yollarla elde edilen veriler, voltaj kazanımını açıklamakta kullanılacak daha doğru bir bağıntının aşağıdaki şekilde olması gerektiğini ortaya koymaktadır.

$$\Delta V_{Katot} = 92 \log \frac{(\bar{P}_{O_2})_2}{(\bar{P}_{O_2})_1} \quad (8.15)$$

8.3.3.2 Yakıt : SOFC’lerin teorik açık devre potansiyelleri üzerinde yakıt bileşiminin etkisi Şekil 8.16’da gösterilmektedir. Yakıt bileşimini belirleyen oksijen/karbon (O/C) atom oranı ve hidrojen/karbon (H/C) atom oranı 1000°C’de teorik açık devre voltajının bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. Yakıt içerisinde hidrojen bulunmadığında H/C = 0 olacaktır. Saf CO için O/C = 1, saf CO₂ için O/C = 2 olacaktır. Şekildeki elde edilen sonuçlara göre, O₂ miktarı arttıkça ve yakıt bileşimi CO’dan CO₂’ye doğru değiştikçe teorik hücre potansiyeli yaklaşık 1V’tan 0.6 V’a kadar düşecektir. Yakıt içerisinde hidrojenin bulunması iki sonuç doğurmaktadır:

- Potansiyel daha yüksektir
- Tüm oksidasyonla ilgili olarak O/C oranı daha yüksek değerlere çıkmaktadır.



Şekil 8.16 Teorik açık devre voltajı üzerinde gaz bileşiminin etkisi

Karbon (CO) ve hidrojen (H₂O) içeren su gaz değişim reaksiyonundan elde edilen denge durumunda hidrojen üretilmesi sebebiyle bu etkiler oluşmaktadır. Ancak bu reaksiyon yüksek sıcaklıkları tercih etmemektedir. Ayrıca H₂/O₂ reaksiyonu için teorik potansiyel, 800°C’de gerçekleşen CO/O₂ reaksiyonunun potansiyelini aşmaktadır. Sonuç olarak yakıt içerisine hidrojenin eklenmesiyle SOFC’lerde daha yüksek bir açık devre potansiyeli elde edilecektir. Nernst denklemini temel alarak 1000°C’de yakıt kullanımına bağlı voltaj kazanımı

$$\Delta V_{Anot} = 126 \log \frac{\left(\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{H_2O} \right)_2}{\left(\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{H_2O} \right)_1} \quad (8.16)$$

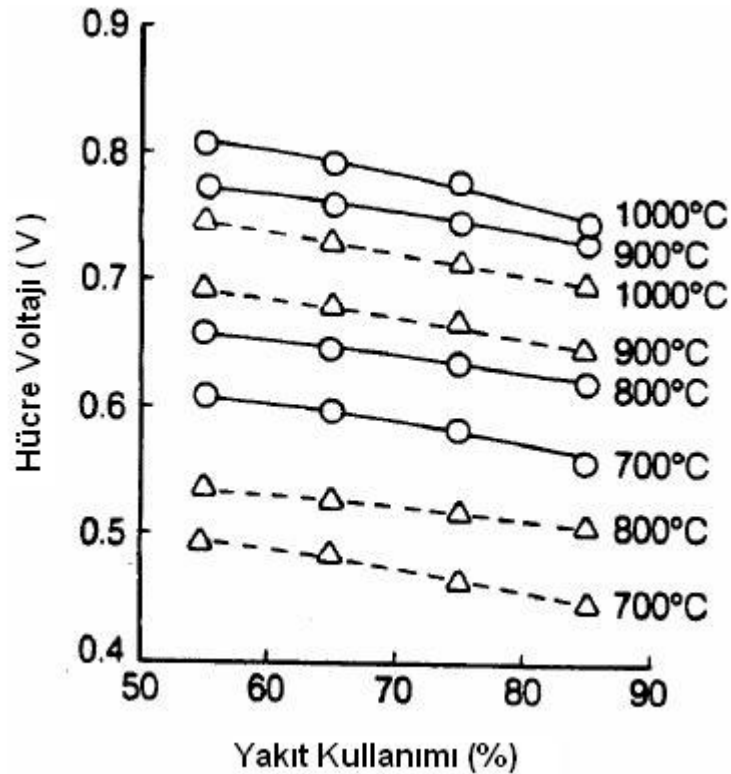
denklemden $\bar{P}_{H_2}$ ve $\bar{P}_{H_2O}$ yakıt içerisindeki H₂ ve H₂O’nun ortalama kısmi basınçlarıdır.

SOFC'lerin hücre voltajı üzerinde yakıt bileşiminin çok önemli bir etkisi bulunmaktadır. 1000°C'de çalışmakta olan tüp şeklinde 15 hücrelik demete sahip bir SOFC için performans verileri :

Çizelge 8.1 Yakıt Bileşimi – Akım Yoğunluğu Tablosu

YAKIT BİLEŞİMİ	AKIM YOĞUNLUĞU
%97 H ₂ - %3 H ₂ O	~220 mA/cm ²
%97 CO - %3 H ₂ O	~170 mA/cm ²
%1.5 H ₂ - %3 CO - %75.5 CO ₂ - %20 H ₂ O	~100 mA/cm ²

%97 H₂ - %3 H₂O yakıt bileşimi ile %97 CO - %3 H₂O yakıt bileşiminden elde edilen birbirine yakın akım yoğunluğu değerleri, CO'nun SOFC'ler için kullanılabilir bir yakıt olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte düşük konsantrasyonlu H₂ ve CO içeren yakıtlar ile konsantrasyon kutuplaşması önemli bir hal almakta ve hücre performansı düşmektedir.



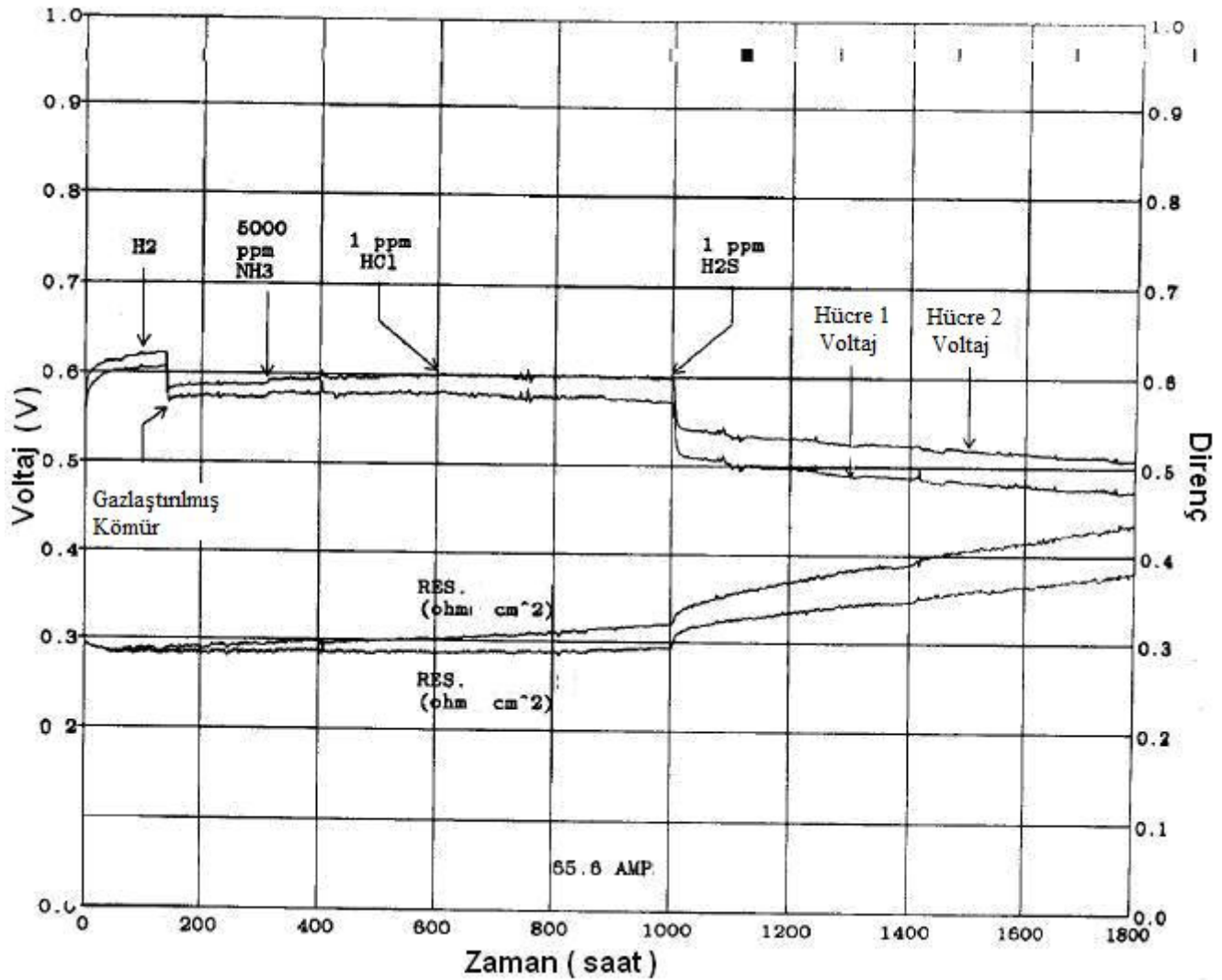
Şekil 8.17 Sıcaklık ve yakıt kullanımı ile hücre voltajı değişimi

Şekil 8.17'de, %67 H₂ - %22 CO - %11 H₂O bileşimine sahip yakıt ile çalışmakta olan bir SOFC'nin, oksitleyici olarak hava Δ (%25 kullanım) ya da saf oksijen (o) kullanması halinde yakıt kullanımına bağlı hücre voltajı değişimi verilmektedir. Yakıt kullanımının artışı ile hücre voltajı düşmektedir. Ayrıca sıcaklığın da yakıt kullanımına bağlı hücre voltajı

değişiminde etkisi olduğu Şekil 8.17'den görülmektedir. Ek olarak 1000°C'de ortaya çıkan voltaj düşüşünün 800°C ve 900°C'de yaşanan düşüşten daha büyük olduğu da izlenmektedir. Bu ve diğer verileri temel alarak 1000°C'de havanın oksitleyici olarak kullanılması durumunda voltaj kazanımı

$$\Delta V_{Anot} = 172 \log \left(\frac{\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{H_2O}}{\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{H_2O}} \right)_2 \quad (8.17)$$

8.3.3.3 Saflığı Bozan Maddelerin Etkileri



Şekil 8.18 1000°C ve 350 mA/cm² akım yoğunluğunda SOFC performansı

Hidrojen sülfür (H₂S), hidrojen klorür (HCl) ve amonyak (NH₃) kömür gazı içerisinde bulunan tipik saflık bozan maddelerdir. Kömürden elde edilen %34.1 H₂ - %37.2 CO - %13.2

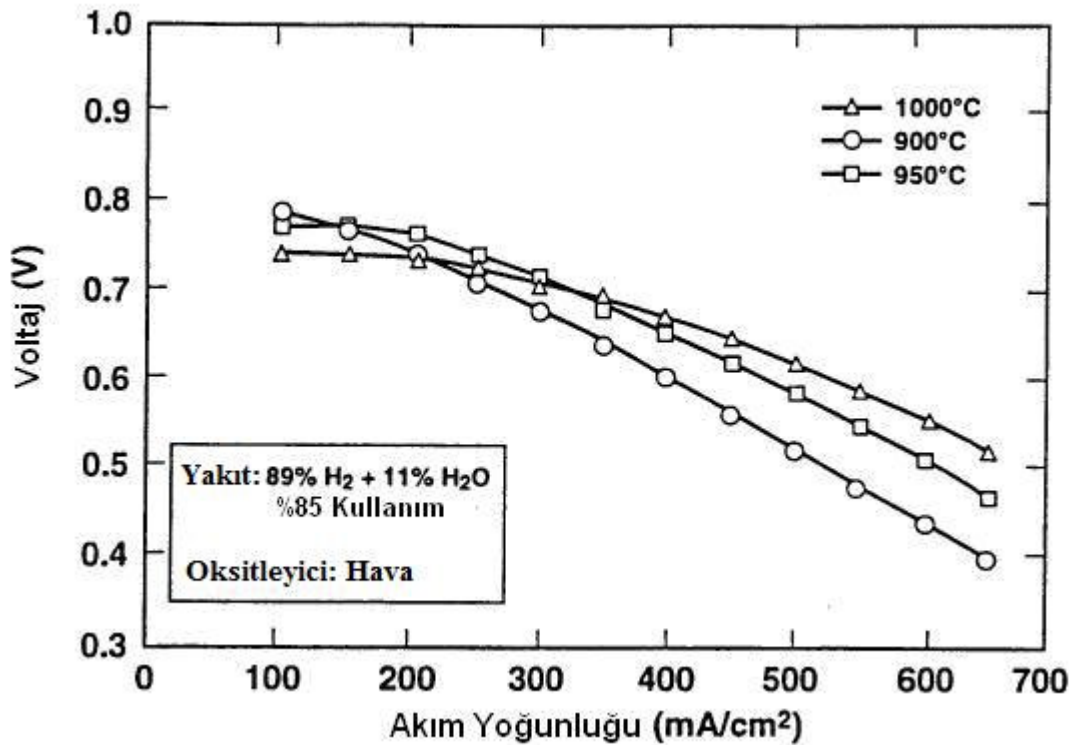
H_2O - %0.3 NH_3 - %14.4 CO_2 - %0.8 N_2 yakıtı ile bir SOFC’de yapılan deneylerde 5000 ppm NH_3 ’ün hiçbir bozulmaya sebebiyet vermediği tespit edilmiştir (Forbes, 2002). 1 ppm’lik HCl ’inde tespit edilebilir bir bozulmaya yol açmadığı görülmüştür. 1 ppm’lik H_2S seviyesinde ise ani performans düşüşü yaşanmış ve çok kısa bir sürede bu kayıp dengelenerek normal lineer bozulma periyoduna dönmüştür. H_2S ’in yakıt içerisinde uzaklaştırılması ile hücre performansının normal çalışma seviyesine döndüğü ayrıca da tespit edilmiştir.

Ayrıca silisyum kömürden elde edilen bu yakıtta bulunabilmektedir ve saflık bozan bir madde olarak incelenmiştir. Silis formunda yakıt elektrodu üzerinde biriktiğine inanılmaktadır. Hücre boyunca Si birikiminin, yakıt içerisindeki yüksek H_2O içeriği (~%50) vasıtasıyla arttığı tespit edilmiştir. Si aşağıdaki denklem ile taşınır.



Ancak kömürden elde edilen bu yakıt içerisindeki H_2O içeriği yalnızca ~%13’tür. Bu sebeple çok önemli derecede Si iletimini olanaklı hale getirmesi beklenemez.

8.3.4 Akım Yoğunluğu Etkisi



Şekil 8.19 Voltaj – akım karakteristikleri

SOFC'lerin voltaj seviyeleri; ohmik kayıplar, aktivasyon ve konsantrasyon kayıpları sebebi ile düşer. Bu kayıpların değeri akım yoğunluğu artışına bağlı olarak yükselmektedir ve bu değer aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir (Maskalick, 1992).

$$\Delta V_j = -0.73 \Delta J \quad (T = 1000^\circ\text{C}) \quad (8.19)$$

Denklemde J hücrenin çalıştığı akım yoğunluğu (mA/cm²) değeridir.

8.3.5 Hücre Ömrünün Etkisi

Hücre demetlerinin dayanıklılığı SOFC'ler için birincil sorundur. Siemens – Westinghouse tüp şeklinde dizaynı, 69000 saat kesintisiz elektriksel testinde, her 1000 saat için %0.5'den daha düşük bir voltaj azalması ortaya koymuştur. Yine Siemens – Westinghouse'ın gerçekleştirdiği hava elektrodu destekli (AES) hücreler, bir önceki dizayna göre yaklaşık %33 güç yoğunluğu artışı göstermiştir. Bu hücrelerle 25 kW'lık bir demette 44000 saat üzerinde çalışma ile elde edilen sonuçlarda her 1000 saat için %0.2 voltaj kaybı gerçekleşmiştir.

8.4 Tüp Şeklindeki SOFC Denklemlerinin Özeti

Çizelge 8.2 Katı oksit yakıt pili denklemleri

PARAMETRE	DENKLEM	AÇIKLAMA
Basınç	$\Delta V_p = 59 \log \frac{P_2}{P_1}$	$1 \text{ atm} \leq P \leq 10 \text{ atm}$
Sıcaklık	$\Delta V_T = 0.008 (T_2 - T_1) \cdot J$	$900^\circ\text{C} \leq T \leq 1050^\circ\text{C}$
	$\Delta V_T = 0.040 (T_2 - T_1) \cdot J$	$800^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$
	$\Delta V_T = 1.300 (T_2 - T_1) \cdot J$	$650^\circ\text{C} \leq T \leq 800^\circ\text{C}$
Oksitleyici	$\Delta V_{Katot} = 92 \log \frac{(\bar{P}_{O_2})_2}{(\bar{P}_{O_2})_1}$	$0.16 \leq \frac{\bar{P}_{O_2}}{\bar{P}_{toplam}} \leq 0.20$
Yakıt	$\Delta V_{Anot} = 172 \log \frac{(\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{H_2O})_2}{(\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{H_2O})_1}$	$0.9 \leq \frac{\bar{P}_{H_2}}{\bar{P}_{H_2O}} \leq 6.9$ T=1000°C , hava ile
Akım Yoğunluğu	$\Delta V_j = -0.73 \Delta J$	$50 < J < 400 \text{ mA/cm}^2$ T = 1000°C , P = 1 atm

8.5 Düzlemsel Katı Oksit Yakıt Pili

Düzlemsel SOFC'ler yapılarına göre alt gruplara ayrılır.

a) Membran/Elektrolit Montajı İçin Yapısal Destek

- Elektrolit Destekli: Geliştirilen düzlemsel SOFC'lerin birçoğu elektrolit destekli idi. Bu yapı, yüksek sıcaklıkta çalışma için gereken yüksek direnci sağlayacak kalın elektroliti (tipik olarak yaklaşık 200 μm ve her iki elektrot yaklaşık 50 μm) gerektiriyordu. Sulzer Hexis ve Mitsubishi Heavy Industries bu teknolojiyi takip ederek 15 kW'lık sistemlerde kullandılar. Sulzer'in imal ettiği demetler için 0.7 V'da güç yoğunluğu 140 mW/cm² iken MHI demetleri için 190 – 220 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmişti (Sakaki, 2001).

- Katot Destekli: Elektrolit destekli hücrelerden daha ince bir elektrolit kullanımına olanak sağlamaktadır. Fakat kütle transfer sınırlamaları (yüksek konsantrasyon kutuplaşması) ve imalat zorlukları bu yöntemin anot destekli ince elektrolitli tekniğin ardında kalmasına yol açmıştır.

- Anot Destekli: İmalat tekniklerindeki ilerlemeler ince elektrolitli anot destekli (0.5mm-1mm) hücrelerin imalatına olanak tanımıştır. Bu tipte hücreler için elektrolit kalınlığı 3 μm ile 15 μm arasındadır. Katot kalınlığı ise yaklaşık 50 μm 'dir. Bu hücreler oldukça yüksek güç yoğunlukları sağlamaktadır. Laboratuvar koşullarında 1.8 W/cm² güç yoğunluğu, 600 – 800 W/cm² güç yoğunluğu da ticari olmaya yakın koşullarda sağlamaktadır.

- Metal Bağlantı Destekli: Lawrence Berkeley National Laboratory ve Argonne National Laboratory metal destekli hücrelere öncülük etmişlerdir. Bu teknikte amaç kütle transfer direncini ve seramik malzeme (maliyeti yüksek) kullanımını minimize etmektir. Bu tip hücrelerde elektrotlar 50 μm , elektrolit ise yaklaşık 5 ile 15 μm kalınlık aralığındadır. Tekniğin yararları açık olmakla birlikte çalışma süresince olduğu gibi imalat aşamasında da ara yüz reaksiyonlarından, metal deformasyonundan ve korozyondan kaçınacak imalat yöntemi ve malzeme kombinasyonunun bulunması aşılması gereken sorunlardır.

b) Bağlantı Malzemesi

- Seramik (lantan ya da itriyum kromit) yüksek sıcaklıkta (900-1000°C) çalışma için: Bu malzemeler kimyasal ve termal genleşme açısından uyumlu ve kararlı malzemeler olsalar da mekanik olarak zayıf ve pahalıdırlar.

- Cr bazlı ya da Ni bazlı süper alaşımlar orta dereceli yüksek sıcaklıklar (800-900°C) için: Bu malzemeler 900°C'de kimyasal olarak kararlıdırlar. Ancak elektrotların Cr zehirlenmesini

önleyebilmek için ilave kaplamaya gereksinim duyarlar. Ayrıca bu malzemeler pahalı ve şekil vermesi zor olan malzemelerdir.

- Ferritik çelikler (kaplanmış ya da kaplanmamış) orta dereceli sıcaklıklar (650-800°C) için: Termal çevrim boyunca kaplanmamış çelikler kimyasal olarak kararsızken, kaplamalı çelikler yeni olduklarında kabul edilebilir iletkenlikle korozyon dayanımı sağlamaktadırlar. Ancak termal çevrim performanslarında iyileştirme gerekmektedir.

c) Hücre Şekli

- Dikdörtgenel, gazların birlikte, kesişen ve ters akışıyla.
- Dairesel, tipik olarak gazlar merkezden birlikte akışlı biçimde dışarı doğru akarlar ve karışıp hücrelerin kenarlarında yanarlar. Spiral akış ve ters akış biçimleri ayrıca bulunmaktadır.

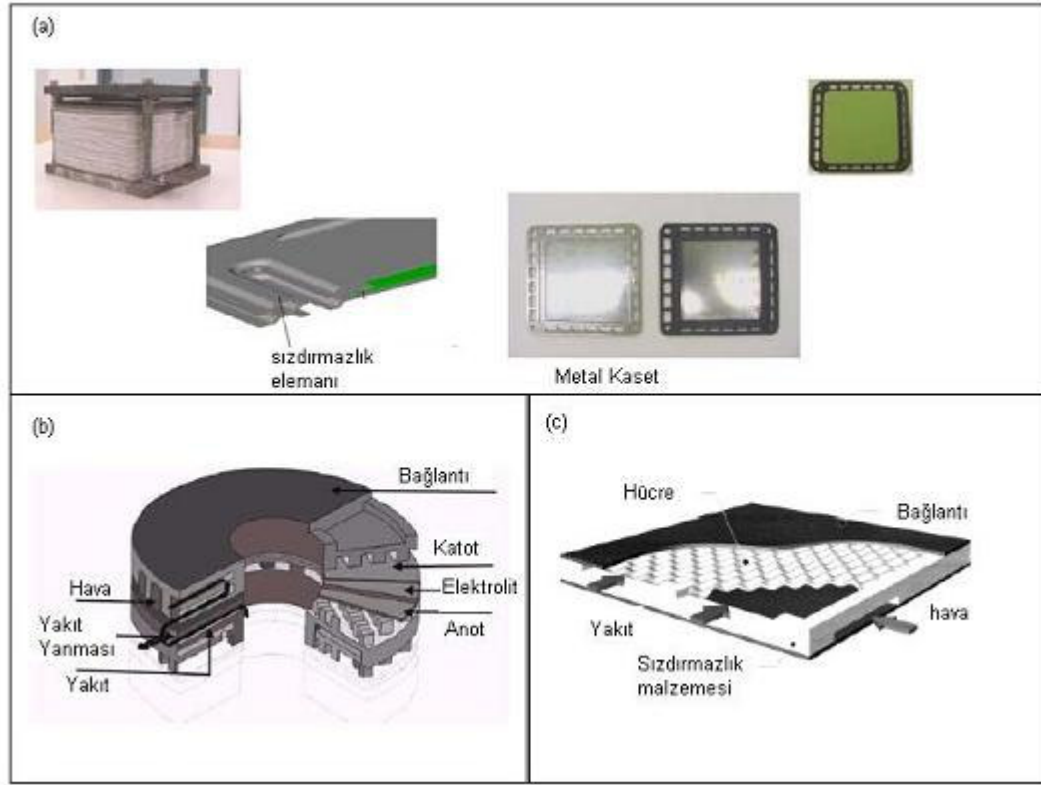
d) Akış kanalları yaratmak için metot

- Akış plakası ya da bağlantı içerisinde kanallı düz seramik hücre
- Düz bağlantılı oluklu seramikler

e) Dağıtım Düzeni

- Harici dağıtım
- Dahili dağıtım, elektrolit içerisinde
- Dahili dağıtım, bağlantı içerisinde fakat elektrolit içerisinde geçmeden.

Şekil 8.20 günümüzde araştırmaları devam eden düzlemsel SOFC yaklaşımlarından bir örnek göstermektedir. Mitsubishi 15 kW'lık seramik bağlantılı dizaynını, termal çevrim bulunmadan, 190-220 mW/cm² güç yoğunluğunda yaklaşık 10000 saat boyunca test etmiştir. Her bin saatlik çalışma süresinde %0.5'lik bozulma oranı elde edilmiştir. Ancak halen bu hücre demeti teknolojisi için maliyetlerin düşürülmesi birincil önceliktir. Ayrıca termal çevrim de sabit güç üretim uygulamalarını hedef olarak alan sistemle birlikte bir sorun olarak düşünülmektedir.



Şekil 8.20 Üç farklı tipte düzlemsel SOFC

8.5.1 Tek Hücre Performansı

İnce elektrolit ile birleşiminde metalik çift kutuplu bağlantıların kullanılmasıyla orta seviyeli sıcaklıklarda çalışan düzlemsel SOFC'lerin gelişiminde önemli ilerleme sağlanmıştır. Metalik bağlantılı anot destekli yaklaşımının faydaları (US DOE SECA Program, 2004):

- Sinterleme ve sünme: Daha düşük sıcaklıklar yakıt hücresi grubu malzemelerinin daha düşük oranda sinterlenmesine ve sünmesine yol açar. Bu durum geometrik kararlılığın ve reaksiyon için yüksek yüzey alanının sürdürülmesine yardım eder.
- Termal olarak aktive olan prosesler: Krom oksit buharlaşması, metalik korozyon, seramik yıpranması gibi termal olarak aktive olan proseslerin, düşük sıcaklıklarda çalışılması ile hücre üzerinde göstereceği etkilerinin şiddeti düşmektedir.
- Termal gerilim: Çalışma sıcaklığındaki azalma ile termal genleşme azalmış ve bu sayede geometrik kararlılık sağlanmıştır.
- Nernst potansiyelinde artma sağlanmıştır.
- Isı kaybı: Daha düşük çalışma sıcaklıklarında hücre grubundan kaynaklanan ısı kaybı azalmaktadır.
- Malzeme seçimi esnekliği: Potansiyel imalat malzemelerinin seçim aralığı düşük sıcaklık şartlarında daha büyüktür.

- Tesis dengesi: Tesisin dengelenmesinde kullanılacak elemanlarda daha düşük maliyetli malzemelerin kullanılması ile tesis dengesi masrafları düşebilir. Ek olarak hücre grubu sıcaklıkları tipik yakıt işleme ve kükürt ayrıştırma reaktörlerinin çalışma sıcaklıklarına yakındır. Bu durum termal kontrol sistemi üzerindeki yükü hafifletecektir.
- Çalışmaya başlama süresi düşüşü: Ağırlıkça daha hafif ve yüksek ısı iletkenliğine sahip metal bağlantılar ile çalışma sıcaklığına çok daha hızlı erişilmesine olanak sağlanacaktır.

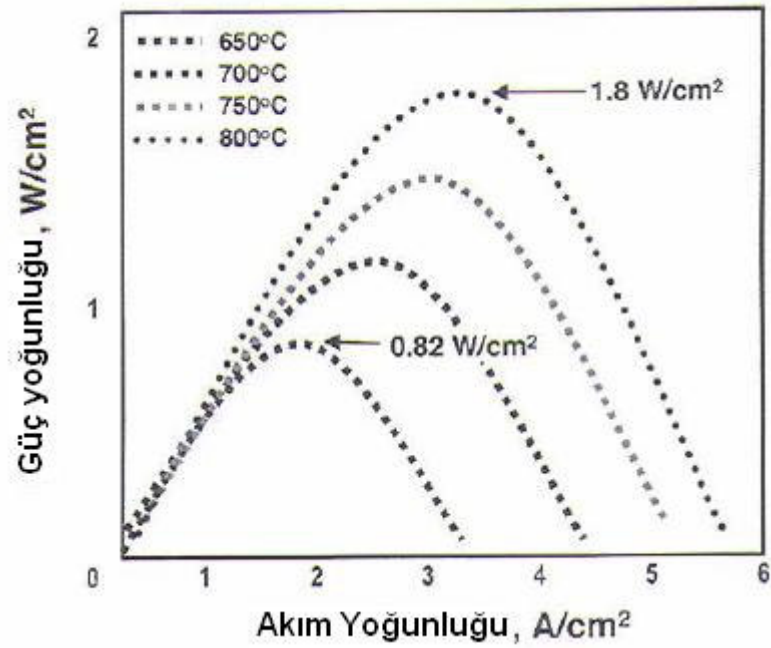
Tüm bu avantajların yanında SOFC çalışma sıcaklığının düşmesi ile bazı dezavantajlarda ortaya çıkmaktadır.

- Orta dereceli çalışma sıcaklığı aralığı (650° - 800°) için şu ana kadar uygunluğu ispatlanabilmiş bağlantı malzemesi yoktur.
- Kükürt dayanımı sıcaklık azalması ile düşmektedir. Ancak çok yeni bir çalışma, bazı katkı maddelerinin ilave edilmesiyle düşük sıcaklıklarda yeterli kükürt toleransının sağlanabileceğini göstermiştir.
- Düşük sıcaklıklar genel olarak direnç kayıplarını minimize edebilmek için düzlemsel dizayn gerektirirler. Bu dizaynın başarılı olabilmesi için çok ince elektrot ve elektrolit membranı kullanılması gerekmektedir. Bu durumda düzlemsel dizayn, çok etkin sızdırmazlık elemanlarına ihtiyaç duymaktadır.

Cizelge 8.3 Düzlemsel hücrelerde elde edilen en son teknolojik gelişmeler ve potansiyel faydaları

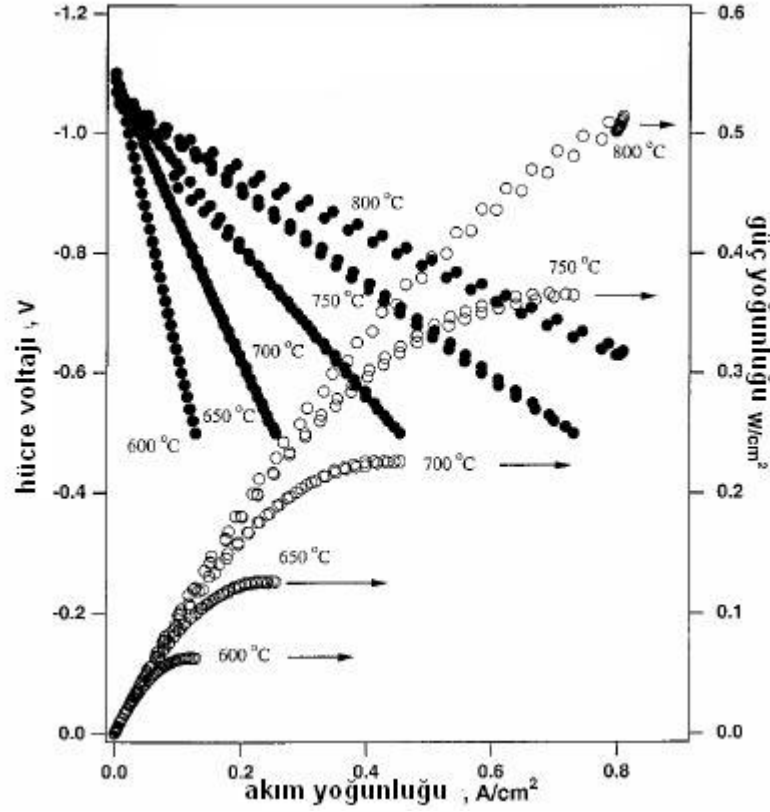
	Teknolojik Gelişme	Potansiyel Fayda
Dizayn	Elektrot destekli ince elektrolitli hücreler – ör. anot	- elektrolit direncinde azalma - güç yoğunluğu artışı
Sistem	Daha düşük sıcaklıkta çalışma	- metalik bağlantı ve dağıtım sistemi kullanımının olanaklı hale gelmesi
Malzeme	Metalik bağlantı plakaları	- düşük maliyet - düşük dirençli bağlantı - hücre grubunun termal genleşmesine mekanik çözüm
Malzeme	Daha iletken elektrolit malzemesi Sc-Zr oksitleri Ce-Gd oksitleri	- elektrolit boyunca azalan voltaj düşüşleri

Birbirinden ayrı hücreler aralarına metal bağlantı plakaları konularak hücre grupları haline getirilir. Metal plakalar yakıt ve havanın membrana doğru akışına izin verecek biçimde şekillendirilir. Elektrolit ve bağlantılar ince şerit döküm yöntemiyle imal edilir. Elektrotlara ise sulu bulamaç, plazma püskürtme ya da şerit döküm yöntemleri uygulanır. Yakıt hücresi demetleri, diğer yakıt pili teknolojilerinde olduğu gibi hücre katmanlarından oluşur. Şekil 8.21’de bir düzlemsel SOFC’ye ait ideal şartlar altında 1.8 W/cm^2 ’ye kadar güç yoğunluklarındaki performans eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 8.21 Anot destekli SOFC performansı

Elektrolit direncini düşürmek amacıyla çalışmalar elektrolit kalınlığının düşürülmesi üzerine yoğunlaşmıştır. University of Pennsylvania’da bulunan araştırmacıların yaptıkları çalışmalar ile $3 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$ kalınlığında ince film YSZ elektrolit imal edilmiştir. Ayrıca YSZ elektrotlara Tb ve Ti katkıları ile güç yoğunluklarında %15 ile %20 arasında artış sağlanmıştır.

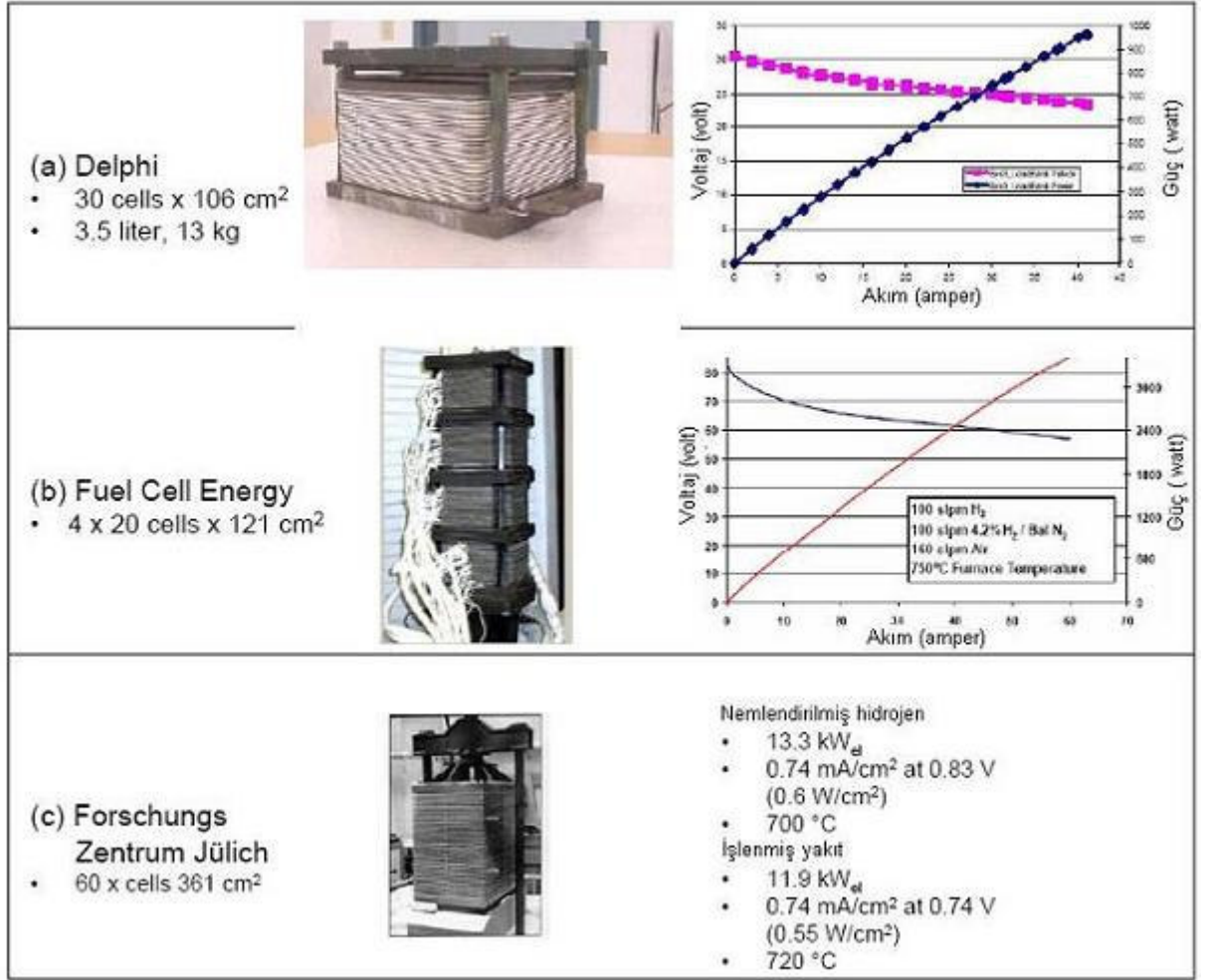


Şekil 8.22 LSGM elektrolit ile tek hücre performansı

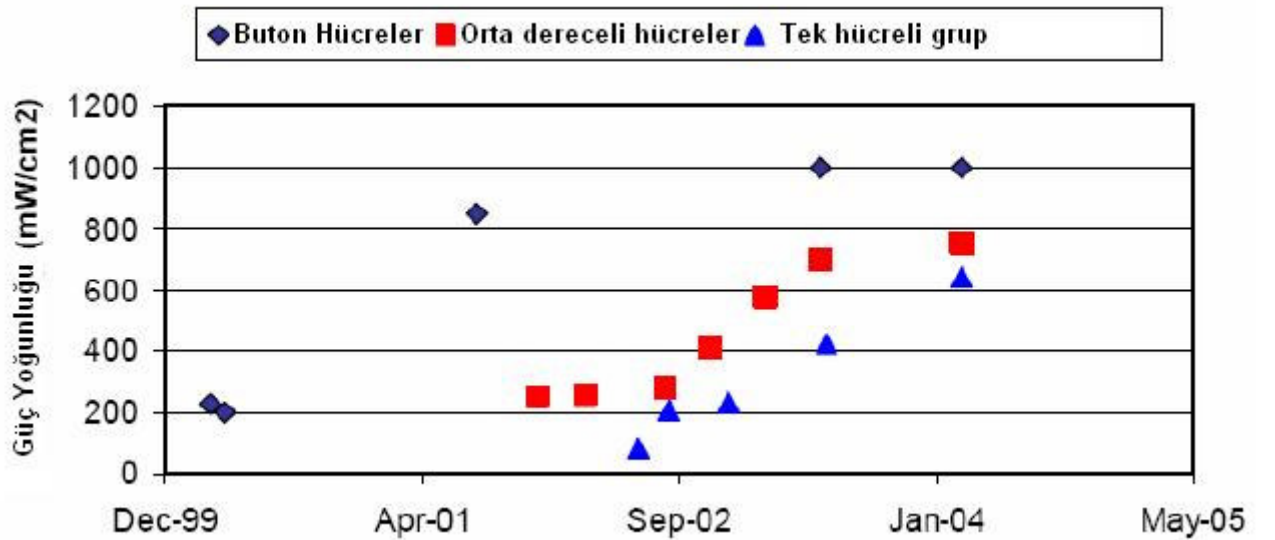
University of Texas'da gerçekleştirilen çalışmalarda ise YSZ'den daha yüksek iletkenliğe sahip bir elektrolit geliştirilmiştir. Goodenough ve Huang tarafından açıklan sistemde LaSrGaMgO (LSGM) oksit-iyon elektrolit olarak 800°C'de üstün bir performans göstermiştir. 1000°C'deki performansı ise YSZ ile karşılaştırılabilir. Şekil 8.22 LSGM elektrolitli bir tek hücrenin performansını göstermektedir.

8.5.2 Hücre Demeti Performansı

Metal bağlantılı, düzlemsel anot destekli SOFC yapısını temel alan birçok düzlemsel hücre demeti dizaynı geliştirilmiştir. Tipik olarak bu hücre demetleri kare ya da dikdörtgensel yapıya sahiptir. Şekil 8.23 günümüzdeki en son teknolojinin kullanılmasıyla geliştirilmiş düzlemsel anot destekli SOFC'leri ve bu yakıt pillerine ait performans verilerini göstermektedir (Steinberger, 2004). Bu hücre demetlerinin kapasiteleri (0.7 V'da ve dönüşümlü yakıt ile 2 -12 kW) düşük ölçekli sabit ve mobil uygulamalar için yeterlidir.



Şekil 8.23 En son teknoloji anot destekli SOFC örnekleri ve performansları



Şekil 8.24 Düzlemsel SOFC hücre ve tek hücre grubu performansı

Hücre demeti performansı, hücre seviyesinde ortaya konan etkileyici performansın gerisinde kalmaktadır. Bu konu ile ilgili veriler şekil 8.24’de gösterilmektedir. Ancak elde edilen bu sonuçlar, tek yakıt hücresi performansının en yaygın çalışma şartları için işlenmiş yakıtla ve %80 yakıt kullanımı durumunda düzeltildiğinde 600 mW/cm^2 - 800 mW/cm^2 aralığında bir güç yoğunluğu beklenmektedir. Bununla birlikte birçok hücre grubundan oluşan sistemde aynı koşullar için 300 mW/cm^2 - 400 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmektedir. Bu uyumsuzluk, bağlantılar ile elektriksel ara yüzün ve elektrotların kötüleşmesinden kaynaklanan yüksek temas direncinin sonucudur. Bu tip yakıt hücresi grupları için bozulma oranları her 1000 saat için %0.8 ile %3 arasında değişmektedir. Deneylerde kaplanmış ferritik çelik malzeme ile daha düşük bozulma oranları elde edildiği bildirilmiştir. Her bir hücre grubu için en uzun çalışma süresi günümüzde 6000 – 7000 saattir.

Tüm bu önemli problemlerin ortadan kaldırılabilmesi için Amerika, Avrupa ve Japonya’da özel ya da devlet destekli araştırma geliştirme çalışmaları sürmektedir.

8.5.3 Hücre Demeti Gücünün Arttırılması

Bazı SOFC uygulamaları, günümüzdeki tüp şeklinde ya da düzlemsel SOFC’lerin eriştiği 2kW- 10 kW ölçeğinde sistemlere ihtiyaç duymaktadır. Bununla birlikte global enerji kullanımında SOFC’lerin etkisinin görülebilmesi için orta ölçekteki güç dağıtım tesisleri olarak en az 200 kW’lık sistemlere ve büyük ölçekli santraller için yüzlerce MW’lık sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Tüp şeklinde SOFC sistemleri, 250 kW’lık kapasiteye sahip sistemler içerisine monte edilmiştir. Bu sistem ve kapasite, yaklaşık 2 kW gücündeki tüplerin kombinasyonu ile sağlanmıştır. Mitsubishi Heavy Industries tüp şeklindeki seri bağlı segmentler ile 10 kW (atmosferik ve basınçlı ortamda) ve seramik düzlemsel dizaynı ile 15 kW kapasiteye erişmiştir. Bu örnekler ile karşılaşıldığında akla gelen soru, bu sistemlerin kapasitelerinin ne şekilde 200 kW’dan en az 20 MW’a çıkacağıdır. Bu konudaki bir yaklaşım basit bir şekilde 5kW’lık hücre gruplarını modüler düzende büyük bir sistem içerisinde kombine etmektir. Ancak bu sistemde fazla sayıdaki hücreler için dağıtım sistemlerinin düzeni karmaşıklık yaratmaktadır. Ancak tüm olumsuzluklara rağmen bu sistemler önemini korumaktadır.

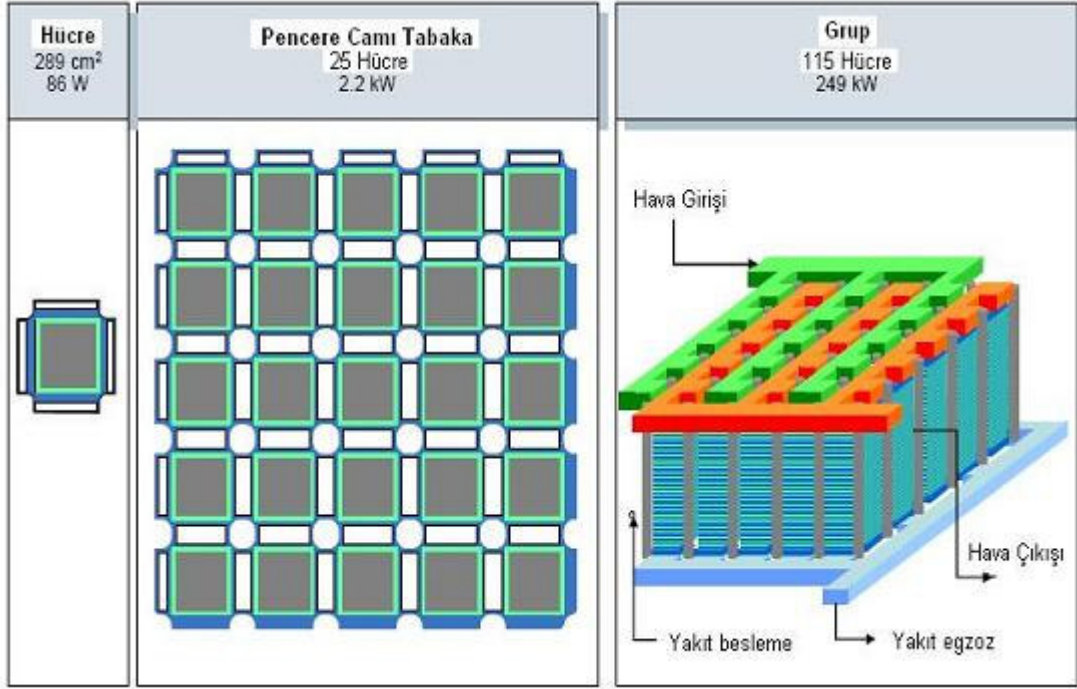


Şekil 8.25 Siemens Westinghouse 250 kW tüp şeklinde SOFC

Bu hücre ve hücre gruplarının kapasitelerinin artırılması bazı sınırlamalara sahiptir:

- Daha büyük hücreler ile ısı genleşme katsayısı uyumsuzluklarının daha ağır etkileri görülmektedir.
- Hücre boyutlarının artırılıp, gaz akış kanallarının boyutları arttırılmaz ise basınç düşüşlerinde artış yaşanacaktır. Ancak boyutu daha büyük gaz akış kanalları hücre direncini arttıracaktır.
- Mekanik denge sorunları sebebiyle hücre sayılarının arttırılması belirli limitlere sahip olacaktır.
- Gaz akışının tüm hücrelere dağıtılması güçleşecektir.
- Hücre sayılarının artması ile hücre geometrisinde ortaya çıkacak ufak kusurlar, hücre demeti içerisinde sızdırmazlık ve temas basıncının kötü dağılımına yol açacaktır.

Birbirine bağlı hücre demetlerinin inşa edilmesinde kullanılan bir başka yaklaşım ise pencere camı modelidir. Düzlemsel SOFC'lerin gelişiminin başlarında elektrolit destekli düzlemsel SOFC geliştiricileri büyük kapasiteli uygulamalar üzerinde yoğunlaşmışlar ve bu araştırmacıların birçoğu pencere camı modelini önermiştir. Maliyet, basitlik ve güvenilirlik avantajları ile büyük kapasiteli sistemlerin gelişimine öncülük edecek bir dizayn olarak gözükmektedir.



Şekil 8.26 Düzlemsel anot destekli SOFC – pencere camı stili

8.6 Sistemin Bağlı Olduğu Faktörler

Sistem dizaynı yakıt tipine, uygulamaya ve gerekli kapasiteye kuvvetlice bağlıdır. Fakat hücre gruplarının sistem dizaynı ve düzeni üzerinde birçok önemli etkisi bulunmaktadır.

- Hücre grubu çalışma sıcaklığı aralığı, dahili yakıt işlemi derecesi, çalışma voltajı ve yakıt kullanımı gereken hava soğutucu akımı ve aynı zamanda gereken geri kazanım seviyesini belirler. Bu tespit hava üfleyici, kompresörler ve termal kontrol sisteminin teknik özelliklerini belirler.
- Hücre grubu geometrisi ve sızdırmazlık elemanı düzeni, maksimum çalışma basıncını ve hücre grubu basınç düşümünü belirler.
- Hücre grubu kükürt toleransı, kükürtten arındırma sisteminin teknik özelliklerini belirler.

9. GÜNÜMÜZ YAKIT PİLİ UYGULAMALARININ TEKNİK ve EKONOMİK AÇIDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

Günümüz yakıt pili uygulamalarında, yakıt pilinin tipine bağlı olarak teknik ve ekonomik açıdan bazı avantaj ve dezavantajlar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca yakıt pili tiplerinin genel karakteristikleri, farklı uygulamalar için farklı tipteki yakıt pillerini uygun hale getirmektedir. Buna göre;

- Polimer Elektrolit Yakıt Pili Uygulamaları

Uygulamalar: Yedek güç, taşınabilir güç, düşük kapasiteli lokal güç üretimi, taşımacılık.

Avantajları: Katı elektrolitin korozyon ve elektrolit kontrolü problemini hafifletmesi, düşük sıcaklık ve hızlı çalışmaya başlama.

Dezavantajları: Pahalı katalizör gereksinimi, yakıt içerisindeki saflık bozan maddelere karşı hassasiyet, atık ısının kombine güç çevrimi için uygun olmaması.

- Alkali Yakıt Pili Uygulamaları

Uygulamalar: Uzay ve askeri uygulamalar.

Avantajları: Alkali elektrolit içerisinde katot reaksiyonunun hızlanması ve yüksek performans

Dezavantajları: Maliyeti yüksek olan, hava ve yakıt içerisindeki CO₂'yi ayrıştırarak sisteme gereksinim duyması.

- Fosforik Asit Yakıt Pili Uygulamaları

Uygulamalar: Lokal güç üretimi

Avantajları: Kombine güç çevrimleri ile yüksek verim, hidrojen içerisindeki saflık bozan maddelere karşı daha fazla tolerans.

Dezavantajları: Pahalı platin katalizör gereksinimi, düşük akım ve güç, büyük boyut ve ağırlık.

- Erimiş Karbonat Yakıt Pili Uygulamaları

Uygulamalar: Elektriksel kullanım, büyük kapasiteli lokal güç üretimi.

Avantajları: Yüksek verim, yakıt seçimi esnekliği, çok farklı katalizörler kullanılması, kombine güç çevrimine uygun oluşu.

Dezavantajları: Yüksek sıcaklığın korozyonu ve hücre elemanlarının bozulmasını hızlandırması, karmaşık elektrolit kontrolü ve yavaş çalışmaya başlama.

- Katı Oksit Yakıt Pili Uygulamaları

Uygulamalar: Yardımcı güç, elektriksel kullanım, büyük kapasiteli lokal güç üretimi.

Avantajları: Yüksek verim, yakıt seçimi esnekliği, çok farklı katalizörler kullanılması, kombine güç çevrimine uygun oluşu ve katı elektrolitin, elektrolit kontrolü problemini hafifletmesi.

Dezavantajları: Yüksek sıcaklığın korozyonu ve hücre elemanlarının bozulmasını hızlandırması, yavaş çalışmaya başlama ve termal çevrimle seramik elektrolitin kırılabilirliği.

Bu avantaj ve dezavantajlar yakıt pili uygulamalarının ticarileşmesi önünde engeller koymaktadır. Uygulama alanları için yakıt pili teknolojisinin önündeki engelleri incelersek:

Çizelge 9.1 Yakıt pili teknolojisinin ticarileşmesi önündeki engeller

UYGULAMA	ENGEL	ZORLUK DERECEŚİ
Taşımacılık	Maliyet	Yüksek
	Dayanıklılık	Yüksek
	Yakıt Altyapısı	Yüksek
	Yakıt Depolama	Yüksek
Sabit – Lokal Güç Üretimi	Maliyet	Yüksek
	Dayanıklılık	Yüksek
	Yakıt Altyapısı	Düşük
	Yakıt Depolama	Orta
Taşınabilir	Maliyet	Orta
	Dayanıklılık	Orta
	Sistem Boyutlarının Küçültülmesi	Yüksek
	Yakıt ve Yakıt Taşınması	Orta

Günümüzde bu üç uygulama alanında da araştırma-geliştirme faaliyetleri sürmektedir.

9.1 Yakıt Pillerinin Elektrik Maliyeti Açısından Karşılaştırılması

Yakıt pilleri çok yüksek sistem verimlilikleri ile çevre dostu enerji üretimine olanak tanırırlar. Yakıt pilleri aynı zamanda son kullanıcıya yakın, merkezi sistemden ayrı sabit enerji üretim tesisi uygulamaları için oldukça uygundur. Bununla birlikte sebebi son kullanıcılara ait pazar; bu kullanıcıların elektrik ve ısı ihtiyacı ile şekillenmektedir. Yakıt pilleri de kombine ısı ve güç üretimine uygun olmalarıyla bu ihtiyacı karşılayabilmektedir.

Yakıt pillerinin gelecekte alacağı rolü ekonomik verimlilikleri ve emisyon yönetmelikleri belirleyecektir. Gelecekte, yakıt pillerinin kombine ısı ve güç üretimi teknolojisine adaptasyonu ile ilgili ana belirsizlikler yakıt pili sistemlerinin ömrü ve maliyetidir. Yakıt pili sistemleri, yüksek maliyetlerinin kabul edilebilir sayılmasını sağlayacak çok özel avantajlar sunarak pazara giriş yapmaları halinde ticarileşmelerini kolaylaştıracaktır.

PEM yakıt pillerinin otomotiv ve düşük kapasiteli sabit güç üretim uygulamalarında, SOFC, PAFC ve MCFC'lerin ise yüksek sıcaklıklarda çalışarak daha yüksek kapasiteli sabit güç uygulamalarında kullanılmaları beklenmektedir. DMFC'lerinde taşınabilir elektronik aygıtlarda ve gelecek nesil elektrikli araçlarda kullanımı uygun görülmektedir.

Genel olarak, sabit yakıt pillerinin kesintisiz çalışması ve kojenerasyon potansiyeline sahip olarak aynı anda elektrik ve atık ısı üretmeleri beklenmektedir. FCV'ler ise güç üretimini, yakıt temini ve elektrik üretimi için uygun olan yerlere park ettiklerinde kesintili olarak sağlarlar. FCV'lerde yer alan yakıt pili sistemleri sabit yakıt pili sistemleri ile karşılaştırıldığında, bu sistemlerdeki atık ısının kullanım yeri yakınında yakalanması için gerekli ekstra maliyet ve sistem karmaşıklığına bağlı olarak kojenerasyon için uyumsuzluk göstermektedir.

PEM tipi yakıt pillerinin atık ısı sıcaklığının yaklaşık 80°C - 90°C olması sebebiyle su ve/veya ortam ısıtılmasında kullanıma oldukça uygundur. Diğer yakıt pili sistemlerinin atık ısı sıcaklıkları daha yüksek değerlerde (800°C – 900°C) olması sebebiyle özellikle buhar üretiminde kullanılabilirler.

Teknik bakımdan kojenerasyon sistemlerinde kullanım için oldukça uygun gözükse de PEM yakıt pilleri maliyet açısından ise aynı avantajı ortaya koyamamakta ve yaklaşık 10000\$/kW_e (Ballard Power System – Berlin) gibi bir yatırım maliyeti ile konvansiyonel sistemlere göre

oldukça yüksek maliyetli kalmaktadır. Düşük sıcaklık fosforik asit yakıt pilleri yıllık 8000 saat çalışma süreleri ile belirli bir teknolojik olgunluğa eriştiklerini ispatlamaktadırlar. Bununla beraber yaklaşık 6500\$/kW_e yatırım maliyeti ile rekabetçi olmaktan çok uzaktadırlar.

Çizelge 9.2 Değişik tipte yakıt pillerinin spesifik maliyetleri ile elektriksel verim ve güçlerinin karşılaştırılması

	PEFC (BPS)	PAFC (ONSI)	MCFC (MTU)	SOFC (SWPC)
Elektriksel Güç	250 kW _e	200 kW _e	280 kW _e	100 kW _e
Elek. Verim	%34	%38	%48	%47
Spesifik Maliyet	~10000 \$/kW _e	~6500 \$/kW _e	~8000 \$/kW _e	~20000 \$/kW _e

BPS: Ballard Power System – Berlin

ONSI: United Technologies Corporation – California

MTU: MTU Fuel Cell Hot Module – Bielefeld

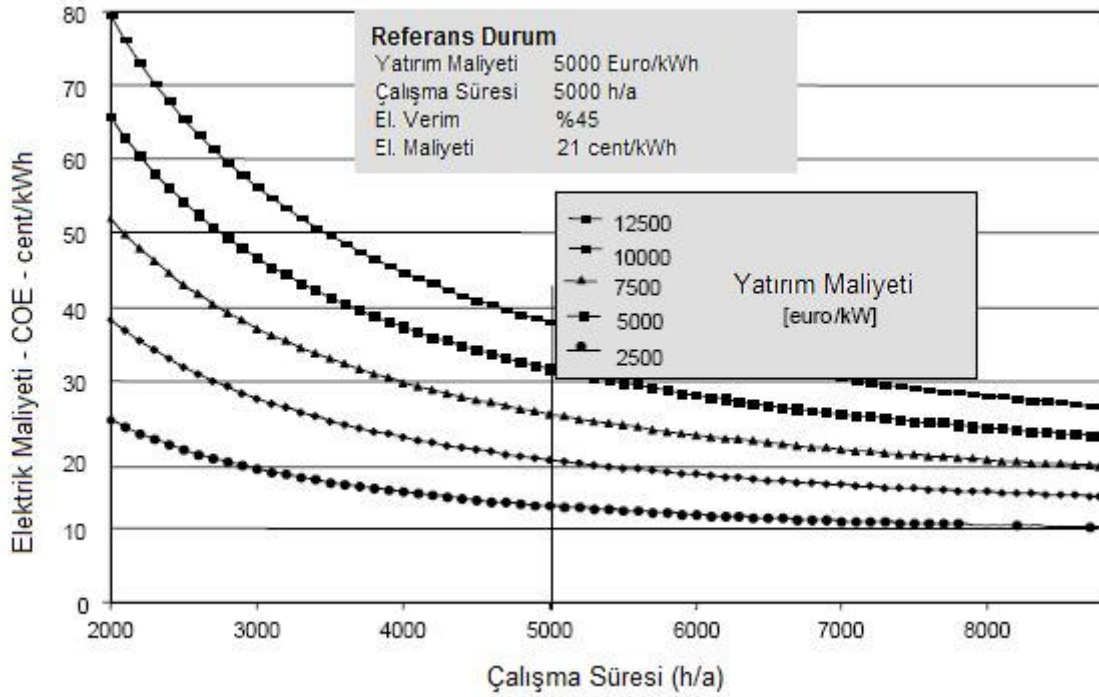
SWPC: Siemens Westinghouse tubular SOFC – Westervoort (Hollanda)

Çizelge 9.2’de değişik güç ve verimlerdeki sabit yakıt pili sistemlerinin elektriksel verimleri, elektriksel güçleri ve spesifik maliyetleri (\$/kW_e) görülmektedir (Lokurlu vd, 2003).

Günümüz konvansiyonel doğal gaz çevrim santrali için spesifik maliyet 700\$/kW civarındadır.

Elektrik üretim maliyetleri, konvansiyonel sistemler ile yakıt pili sistemlerinin karşılaştırılması için en sık kullanılan göstergelerdir. Elektrik üretim maliyeti hesaplaması yıllık maliyetleri temel alır. Çalışan sabit bir güç santralinde ana para, tüketim, çalışma ve bakım masrafları gibi birçok farklı masraf ortaya çıkmaktadır.

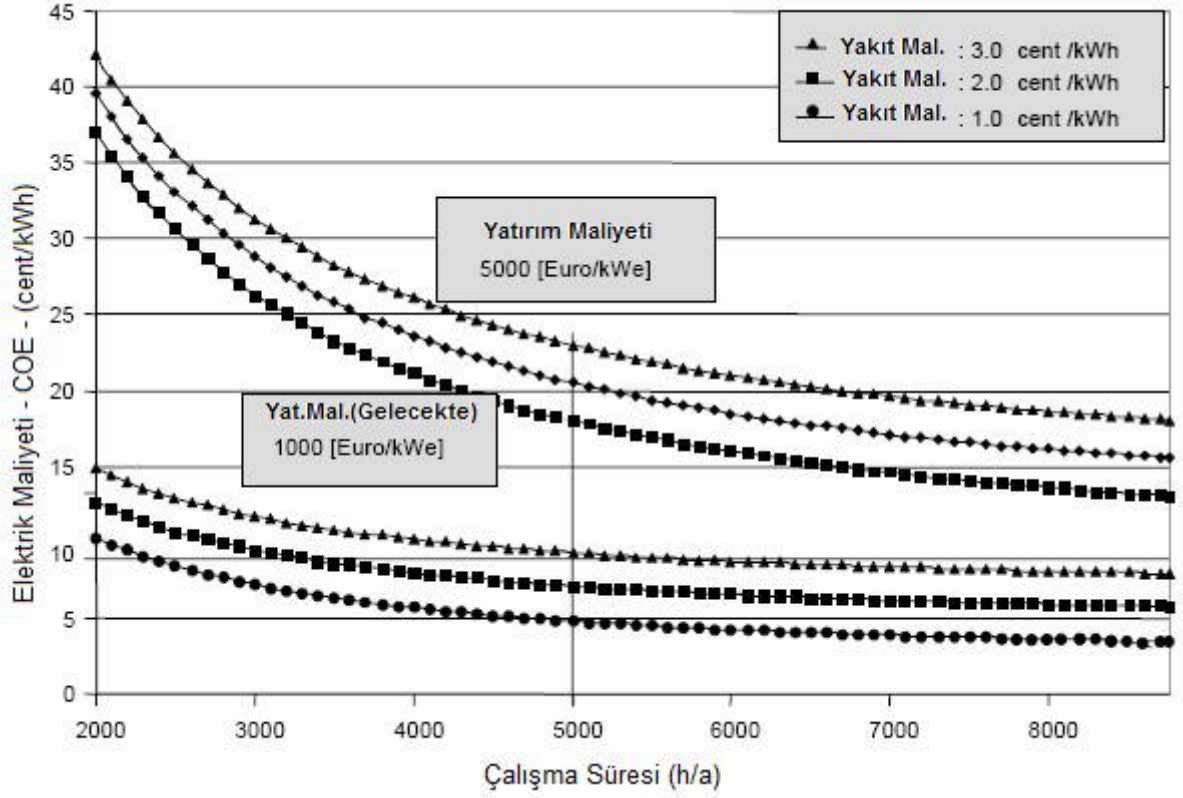
Hassas bir maliyet analizi, elektrik maliyetini oluşturan ana parametrelerin tanımlanması ile gerçekleştirilir. Çalışma ömrü en önemli parametrelerden biridir. Diğer önemli parametreler ise yatırım ve yakıt maliyetleridir.



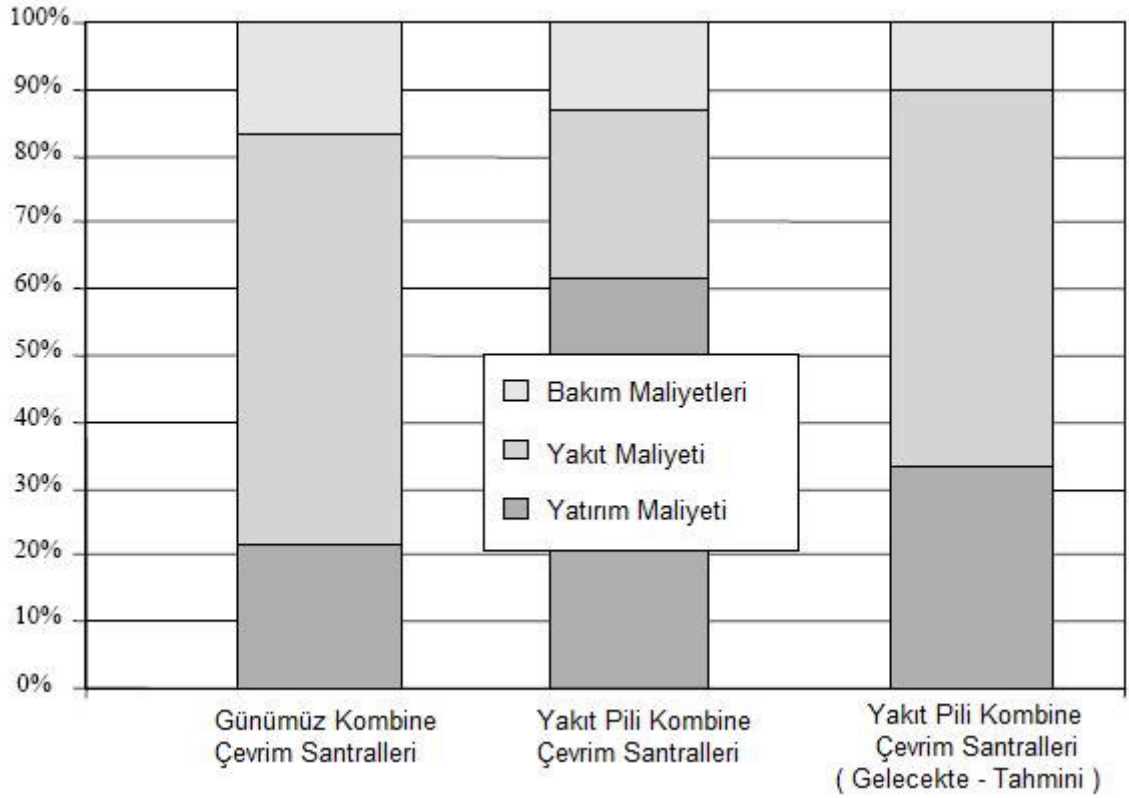
Şekil 9.1 Farklı tipte yakıt pilleri için çalışma süresinin birim elektrik maliyeti üzerindeki etkisi (Lokurlu vd., 2004)

Şekil 9.1’de yatırım maliyetlerinin 2500€/kW ile 12500€/kW arasında değiştiği görülmektedir. Referans olarak alınan 5000 saat çalışma süresi için elektrik maliyeti 0,14€/kWh ile 0,38 €/kWh aralığında değişmektedir ve bu değerler günümüz konvansiyonel sistemleri ile elde edilen elektrik maliyeti değerlerinin oldukça üzerindedir.

Şekil 9.2 ve Şekil 9.3’de ise yakıt maliyetlerinin, yakıt pili sistemlerindeki elektrik üretim maliyetleri üzerinde daha az etkisi olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Ancak gelecekte yatırım maliyetlerinde sağlanabilecek dikkate değer azalmanın ardından, dikkatin tamamen yakıt maliyetleri üzerinde toplanacağı öngörülmektedir.



Şekil 9.2 Yakıt pilleri için değişken yakıt fiyatlarının günümüzde ve gelecekte birim elektrik maliyeti üzerindeki etkisi (Lokurlu vd., 2004)



Şekil 9.3 Yakıt pillerinin birim elektrik maliyetini etkileyen faktörler (Lokurlu vd., 2004)

Lipman vd. (2004) yaptıkları çalışmalar ile PEM yakıt pillerini ekonomik olarak geliştirdikleri model ile incelemişlerdir. Geliştirdikleri modele CETEEM (Clean Energy Technology Economic and Emissions Model) adını vererek, doğal gazdan yeniden işleme metoduyla elde edilen hidrojenin kullanıldığı PEM yakıt pilleri için yaklaşık bir elektrik üretim maliyeti ortaya koymuşlardır.

Yaklaşık elektrik maliyeti için aşağıdaki formül kullanılabilir:

$$COE = \frac{CRF \cdot CC}{H} + \frac{3,412 \cdot FC}{\eta} + \frac{O \& M}{H} \quad (9.1)$$

Formülde; COE: elektrik maliyetini (\$/MWh), CRF: ana para geri kazanım faktörünü, CC: sermaye maliyetini (\$/kW), η : sistem verimini, FC: yakıt maliyetini (\$/GJ), O&M: işletim ve bakım masraflarını (\$/kW) ve H: yıllık çalışma saati toplamının 1000'e bölünmesi ile elde edilen değeri göstermektedir. Formülden elde edilen sonuç 1000 ile bölünerek COE'nin (elektrik maliyeti) \$/MWh yerine \$/kWh olarak elde edilmesi tercih edilir. Lipman ve arkadaşlarının kullandığı bu formül maliyet hesaplarında çok fazla sayıda kullanıcı tarafından (ör: US DOE – Amerikan Enerji Bakanlığı) tercih edilmektedir.

Evsel kullanım ve daha büyük alana sahip bir ofis binası için sırasıyla 5kW ve 250 kW'lık iki adet PEM yakıt pili kullanılmak istendiğinde, belirli bazı şartlar eşit tutularak CETEEM modeline göre aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Lipman vd, 2004). Buna göre 5 kW'lık bir PEM yakıt pili için elektrik maliyeti hesaplamasında kullanılacak çalışma şartları ve bazı maliyetler;

CRF: 0,12 (15 yıl ömür ve %8 faiz oranı ile)

CC: 10000 \$/kW

FC: 8\$/GJ

O&M: 300 \$/kW

H: 8,76 (yıllık 8760 saat çalışma süresi için)

η : %34

Üretilen Toplam Elektriksel Enerji: 10815 kWh/yıl

Buna göre denklem (9.1) kullanılarak birim elektrik maliyeti COE:

$$COE = \frac{0,12 \cdot 10000}{8,76} + \frac{3,412 \cdot 8}{0,34} + \frac{300}{8,76} \Rightarrow COE = 136,98630 + 80,28235 + 34,24658$$

$$COE = 251,51523 \$ / MWh \Rightarrow COE = 25,15 c / kWh \text{ olarak bulunur.}$$

250 kW'lık bir PEM yakıt pili için elektrik maliyeti hesaplamasında kullanılacak çalışma şartları ve bazı maliyetler;

CRF: 0,12 (15 yıl ömür ve %8 faiz oranı ile)

CC: 7500 \$/kW

FC: 6\$/GJ

O&M: 150 \$/kW

H: 8,76 (yıllık 8760 saat çalışma süresi için)

η : %34

Üretilen Toplam Elektriksel Enerji: 907144 kWh/yıl

Buna göre denklem (9.1) kullanılarak birim elektrik maliyeti COE:

$$COE = \frac{0,12 \cdot 7500}{8,76} + \frac{3,412 \cdot 6}{0,34} + \frac{150}{8,76} \Rightarrow COE = 102,73973 + 60,21176 + 17,12329$$

$$COE = 180,07478 \$ / MWh \Rightarrow COE = 18,01 c / kWh \text{ olarak bulunur.}$$

Her iki PEM yakıt pili için bulunan birim elektrik maliyeti değeri, günümüz konvansiyonel güç üretim tesislerinin birim elektrik maliyeti değerlerinin oldukça üstündedir.

Bir diğer yaklaşım ise Lokurlu vd. (2003) yine yakıt pilleri ve günümüz güç üretim tesislerinin karşılaştırılmasında kullanmışlardır. Bu yaklaşımda çizelge 9.2'de verilen spesifik maliyetler kullanılarak ve günümüz kombine çevrim santralleri spesifik maliyeti 700 \$/kWe kabulü ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 9.2'de verilen spesifik maliyetlerin karşılaştırılabilir olması için bu yakıt pili spesifik maliyet değerleri günümüz kombine çevrim santralleri ile

karşılaştırılarak verilmiş idi. Bu değerlerden yararlanarak birim elektrik maliyeti aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$COE = \frac{k}{T_a} \cdot \chi + \frac{k_b}{\eta} \cdot \varepsilon \quad (9.2)$$

Formülde yer alan :

$$\varepsilon = 1 + \frac{f_I}{100} + \frac{f_e}{100} \quad (9.3)$$

$$\chi = a + \frac{f_w}{100} + \frac{f_v}{100} \quad (9.4)$$

$$q = 1 + \frac{f_{ZB}}{100} \quad (9.5)$$

$$a = \frac{q^{NL}(q-1)}{q^{NL}-1} \quad (9.6)$$

olarak hesaplanır.

Formüller içerisinde yer alan k: yatırım maliyetini (\$/kW_e), T_a: yıllık çalışma süresini (h/yıl), NL: çalışma ömrü (yıl), f_{ZB}: yıllık faiz oranını (%/yıl), f_e: yakıt fiyat eskalasyonunu (%/yıl), f_I: yıllık enflasyon oranını (%/yıl), k_b: yakıt fiyatını (c/kWh), η : sistem verimini, f_w: yakıt pili sisteminin bakım masraflarını (c/kWh), f_v ise konvansiyonel tesisler için bakım masraflarını (c/kWh) göstermektedir.

Çizelge 9.2'den görüleceği gibi spesifik maliyetlere bağlı olarak en büyük birim elektrik maliyeti avantajını sağlayabilecek yakıt pili PAFC'dir. Günümüzde kullanılan konvansiyonel sabit bir güç üretim tesisi ile PAFC sisteminin aşağıdaki şartlar için karşılaştırılması yakıt pillerinin birim elektrik maliyeti konusunda oldukça net bir fikir ortaya koymaktadır.

Her iki tesis için güç: 200 kW_e

Yıllık Çalışma Süresi (T_a) : 8760 saat

Çalışma Ömrü (NL) : 15 yıl

Yıllık faiz oranı (f_{ZB}) : %5

Yıllık Enflasyon (f_I) : %4

Yıllık Eskalasyon (f_e) : %2

Sistem Verimi (η) : %40 (günümüz sistemi için)

Sistem Verimi (η) . %38 (PAFC sistemi için)

Yakıt Birim Fiyatı (k_b) : 2,5 c/kWh

Yakıt Pili Bakım Masrafları (f_w) : 2 c/kWh

Kon. Sistem Bakım Masrafları (f_v) : 1 c/kWh

Bu veriler ışığında her iki sistem için hesaplanması gereken değerleri denklem (9.3), denklem (9.4), denklem (9.5) ve denklem (9.6)'dan bulursak;

$$\varepsilon = 1 + \frac{f_I}{100} + \frac{f_e}{100} \Rightarrow \varepsilon = 1 + \frac{4}{100} + \frac{2}{100} \Rightarrow \varepsilon = 1,06$$

$$q = 1 + \frac{f_{ZB}}{100} \Rightarrow q = 1 + \frac{5}{100} \Rightarrow q = 1,05$$

$$a = \frac{q^{NL}(q-1)}{q^{NL}-1} \Rightarrow a = \frac{1,05^{15} \cdot (1,05-1)}{1,05^{15}-1} \Rightarrow a = 0,09635$$

$$\chi = a + \frac{f_v}{100} \Rightarrow \chi = 0,09635 + \frac{1}{100} \Rightarrow \chi = 0,10635 \text{ (konvansiyonel sistemler için)}$$

$$\chi = a + \frac{f_w}{100} \Rightarrow \chi = 0,09635 + \frac{2}{100} \Rightarrow \chi = 0,11635 \text{ (PAFC sistemi için)}$$

Elde ettiğimiz bu sonuçlara göre her iki sistem için birim elektrik maliyeti hesaplanırsa;

Günümüz konvansiyonel tesis için;

$$COE = \frac{k}{T_a} \cdot \chi + \frac{k_b}{\eta} \cdot \varepsilon \Rightarrow COE = \frac{700}{8760} \cdot 0,10635 + \frac{0,025}{0,40} \cdot 1,06 \Rightarrow COE = 0,075 \text{ \$ / kWh}$$

Bir başka şekilde; günümüz konvansiyonel güç üretim tesisi için elektrik üretimi birim maliyeti $COE = 7,5 \text{ c/kWh}$ 'dir.

PAFC sistemi için aynı işlemleri tekrarlırsak

$$COE = \frac{k}{T_a} \cdot \chi + \frac{k_b}{\eta} \cdot \varepsilon \Rightarrow COE = \frac{6500}{8760} \cdot 0,11635 + \frac{0,025}{0,38} \cdot 1,06 \Rightarrow COE = 0,1561 \text{ \$ / kWh}$$

Açıkça görüldüğü şekilde PAFC sistemi için gerekli hesaplama yapıldığında elektrik üretimi birim maliyeti yaklaşık $15,6 \text{ c/kWh}$ olarak, günümüz sistemlerinin uzağında kalmaktadır.

Yakıt pili sistemleri içerisinde görece olarak yatırım masrafları açısından daha avantajlı konumda olduğu düşünülen PAFC sisteminin de günümüz sistemlerinin birim enerji maliyetlerinin uzağında kalması, yakıt pili sistemlerinin maliyetlerinin daha kabul edilebilir duruma getirilmesi gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır.

Şekil 9.2 ve Şekil 9.3'de gösterilen gelecekteki yakıt pili kombine güç sistemleri ile ilgili tahminlere erişilmesini sağlayacak ekonomik ve teknik ilerlemelerin sağlanması durumunda; yatırım maliyetlerinin düşmesi, elektriksel verimin artması (%55), bakım masraflarının azalması ile yaklaşık elektrik birim maliyeti;

$$\chi = a + \frac{f_w}{100} \Rightarrow \chi = 0,09635 + \frac{1}{100} \Rightarrow \chi = 0,10635$$

$$COE = \frac{k}{T_a} \cdot \chi + \frac{k_b}{\eta} \cdot \varepsilon \Rightarrow COE = \frac{2750}{8760} \cdot 0,10635 + \frac{0,025}{0,55} \cdot 1,06 \Rightarrow COE = 0,082 \text{ c / kWh}$$

Konulan bu hedeflere erişilmesi halinde elektrik üretimi birim maliyeti yaklaşık 8,2 c/kWh olarak, günümüz sistemlerinin elektrik birim maliyetleri ile rekabet edebilecek bir düzeye gelecektir.

Elde edilen değerlerin ışığında, yakıt pili sistemlerinin günümüz kombine güç üretim tesisleri ile rekabet edebilecek düzeyde olmadığını görmekteyiz. Bununla birlikte hareketsiz yakıt pili sistemleri, bazı teknik şartlar değiştiğinde ve hedeflenen maliyet miktarlarına erişildiğinde, günümüz sistemleri ile rekabet edebilecek düzeye ulaşacaklardır. Özellikle bu hedefler içerisinde ilk yatırım maliyetlerinin azaltılması, güvenli çalışma süresinin artması ve bakım masraflarının yaklaşık 3 c/kWh'den 1 c/kWh'e gerilemesi önemli bir yer tutmaktadır.

10. SONUÇLAR

Günümüzde enerji ihtiyacı büyük bir oranda fosil yakıtlar ile karşılanmaktadır. Fosil yakıtlara ait varolan rezervlerin azaldığı bildirilmektedir. Yapılan bazı hesaplamalar ile fosil yakıtların önümüzdeki 50-60 senelik periyot içerisinde tükenmesi beklenmemesi ile birlikte alternatif enerji kaynaklarının yaratılması ihtiyacı her geçen gün biraz daha artmaktadır. Ayrıca küresel ısınmanın şiddetli etkilerini gördüğümüz bugünlerde fosil yakıt kullanımı ile ortaya çıkan ciddi çevresel zararlarda göz ardı edilmemeli ve çevreye zararlı etkisi daha düşük olan bir enerji üretimi zorunluluk haline gelmektedir.

Tüm bu sebeplerle araştırmalar fosil yakıtlara alternatif enerji kaynakları yaratılması üzerinde yoğunlaşmış ve yakıt pilleri bu konuda umut verici bir araç olarak ön plana çıkmıştır. Bu sebeple yakıt pili teknolojisinde araştırma ve geliştirme faaliyetleri çok etkin olarak sürmektedir.

Farklı özelliklere sahip yakıt pillerinin teknik ve ekonomik açıdan incelenmesiyle elde sonuçlar bu teknolojinin günlük hayata geçmesi için bazı ilerlemelerin sağlanması gerektiğini ortaya koymaktadır. Özellikle incelenen tüm yakıt pili tipleri için ilk yatırım maliyetlerinin günümüz sistemleri ile karşılaştırıldığında çok yüksek oluşu, yakıt pili teknolojisinin ticarileşerek günlük hayatımıza girmesi önündeki en büyük engel olarak karşımıza çıkmaktadır.

Taşımacılık, taşınabilir uygulamalar ve lokal bölge güç üretiminde en uygun yakıt pili tipinin PEFC olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıkta çalışma, hızlı çalışmaya başlama ve korozyon problemini düşük seviyede tutma gibi avantajlara sahip PEFC'lerin oldukça maliyetli platin katalizörlere gereksinim duymaları sebebiyle enerji maliyeti artmaktadır. Ayrıca PEFC'ler yakıt saflığı konusunda oldukça hassastır. Düşük çalışma sıcaklıkları sebebiyle atık ısıyı kombine çevrimlerde kullanılmamaktadır. PEFC'lerin kullanımının yaygınlaşabilmesi için öncelikle katalizör maliyetleri düşürülmeli ya da farklı katalizör kullanılmalıdır.

Bugün geldiği nokta ile teknolojik gelişimini tamamladığı düşünülen alkali yakıt pilleri uzay ve askeri uygulamalar için uygun bir yakıt pili tipidir. Ekonomik nedenlerle ve ihtiyaç duyduğu yakıtın saflık derecesinin oldukça yüksek olması gerektiğinden önümüzdeki yıllar içerisinde günlük hayatta kullanılabileceği düşünülmemektedir.

Fosforik asit yakıt pilleri de yine PEFC'ler gibi platin katalizöre ihtiyaç duymakta bu da maliyetini oldukça arttırmaktadır. Ayrıca büyük boyutları ve ağırlığı sebebiyle endüstriyel uygulamalarda kullanımının daha uygun olduğu görülmektedir.

Erimiş karbonat yakıt pilleri sabit, tüm güç üretim çeşitleri için uygun özelliklere sahiptir. Özellikle atık ısısının kombine çevrimlerde kullanılabilmesi ile elde edilen verim artmaktadır. Ayrıca tek bir katalizöre bağlı kalmadan birçok farklı katalizör bu teknoloji ile kullanılabilir. Aynı esneklik yakıt seçiminde de geçerlidir. Ancak çalışmaya yavaş başlamaktadırlar ve çok karmaşık elektrolit kontrolü gerektirirler. Çalışma sıcaklıklarının yüksek oluşu sebebiyle de hücre elemanlarının korozyonu oldukça hızlı olur.

Katı oksitli yakıt pilleri tüm sabit güç üretim tesislerinde kullanılabilir. Ayrıca araçlarda yardımcı güç ünitesi olarak da kullanılma imkanı bulunmaktadır. Katı elektrolit kullanması sebebiyle elektrolit kontrol problemi yaşanmamaktadır. Çok çeşitli katalizörler kullanabilir. Yüksek verimlidir ve kombine güç çevrimleri ile uyumludur. Yakıt seçiminde de esnekliğe sahiptir. Ancak yüksek sıcaklığın yarattığı korozyon etkisi düşürülmesi ticarileşmesi açısından önemlidir. Termal çevrimlerle birlikte seramik elektrolitin kırılabilirliğinin artması da ayrıca bir olumsuzluktur.

Konu edilen tüm yakıt pilleri için yukarıda ki açıklamalar ışığında maliyet ve malzeme dayanımının en önemli aşılması gereken problemler olduğunu söyleyebiliriz. Yakıtın depolanması, istenilen özelliklerde yakıtın sağlanması ve talep edilen elektriksel yüke anında cevap verebilme özellikleri de kimi uygulamalar için aşılması gereken bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

Amphlett, J.C., M. Farahani, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, in Proceedings of the 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, August 4-9, 1991, Volume 3, Conversion Technologies/Electrochemical Conversion, American Nuclear Society, La Grange, Illinois, p. 624, 1991.

Appleby, A. J., (bilinmiyor), Advanced Fuel Cells and Their Future Market, "Energy Conversation Strategies", New York.

Baldwin, R., Pham, M., Leonida, A., McElroy, J. and Nalette, T., Hydrogen-Oxygen Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Electrolyzers, Proceedings of the Space Electrochemical Research and Technology (SERT), NASA LEWIS Research Center, Cleveland, Ohio, April, 1989.

Bernardi D.M., Journal of Electrochemical Society, p. 137, 3344, 1990.

Cleghorn, S., New MEAs for Low Cost System Design. in 2003 Fuel Cell Seminar. 2003. Miami Beach, FL, USA: Department of Energy.

Cleghorn, S., Kolde, J., Liu, W., "Catalyst Coated Composite Membranes," Chapter 49, Fuel Cell Reference Book, to be published, Wiley-VCH, 2002.

Coker, T.G., LaConti, A.B., Nuttall, L.J., in Proceedings of the Symposium on Membranes and Ionic and Electronic Conducting Polymers, edited by B. Schumm, K. Mauritz, K. Abbey, D. Blankenship, J. Akridge, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, p. 191, 1983.

Communication with Plug Power, August 2002.

Debe, M., Activities of Low Pt Loading, Carbon-Less, Ultra-Thin Nanostructured Filmbased Electrodes for PEM Fuel Cells and Roll-Good Fabricated MEA Performances in Single Cells and Stacks. in 2003 Fuel Cell Seminar. 2003. Miami Beach, FL, USA: Department of Energy.

Donado, R. A., Marianowski, L. G., Maru, H. C., Selman, J. R., (1984)

Eisman, G.S., Patent No. 6,280,865, Plug Power Inc., August 28, 2001.

Ernst, W.D., "PEM Technology Development at Plug Power," 2000 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, Portland Oregon, sponsored by Fuel Cell Seminar Organizing Committee, October 30 – November 2, 2000.

Ernst, W.D. Patent No. 5,912,088, Plug Power Inc., June 15, 1999.

Farooque, M., (1990), Development on Internal Reforming Carbonate Fuel Cell Technology, Final Report

Giordano, N., in Proceedings 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, August 4-9, 1991, Volume 3, Conversion Technologies/Electrochemical Conversion, American Nuclear Society, La Grange, Illinois, p. 624, 1991.

Goodenough, J. B., Huang, K., (1997), Lanthanum Gallate as a new SOFC Electrolyte,

Fuel Cells' 97 Review Meeting

Gordon Research Conference, Rhode Island, July 29 - August 3, 2001.

Gottesfeld, S., "Polymer Electrolyte Fuel Cells: Transportation and Stationary Application," No. 10, in An EPRI/GRI Fuel Cell Workshop on Technology Research and Development, April 13-14, 1993, Stonehart Associates, Madison, Connecticut, 1993.

Gottesfeld, S. "The Polymer Electrolyte Fuel Cell: Materials Issues in a Hydrogen Fueled Power Source," LANL, undated.

"Information Sheet," prepared by the U.S. Department of Energy, Office of Propulsion Systems, Proton Exchange Membrane Fuel Cell Program, DE93000009, November 1992. K. Sikairi, K. Tsurumi, S. Kawaguchi, M. Watanabe, P. Stonehart, in 1992 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, Tucson, AZ, November 29 - December 2, 1992, sponsored by Fuel Cell Organizing Committee, p. 153, 1992.

"Investigation of Design and Manufacturing Methods for Low-Cost Fabrication of High Efficiency, High Power Density PEM Fuel Cell Power Plant," prepared by International Fuel Cells, Final Report FCR-11320A, June 10, 1991.

Kemp, F. S., (1992), Status of Development of Water-Cooled Phosphoric Acid Fuel Cells, in Proceedings of the Second Annual Fuel Cell Contractors Review Meeting, USA

Krumpelt, M., Myles, M., No. 8, An EPRI/GRI Fuel Cell Workshop on Technology Research and Development, April 13-14, 1993, Stonehart Associates, Madison, Connecticut, 1993. M. Krumpelt, R. Kumar, J. Miller, C. Christianson, in 1992 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, The Fuel Cell Seminar Organizing Committee, November 29 - December 2, 1992, Tucson, Arizona, p. 35, 1992.

Lipman, T., Edwards, J. L., Kammen, D. M., (2004), Fuel Cell Economics: Comparing the Costs of Generating Power with Stationary and Motor Vehicle PEM Fuel Cell Systems, University of California, Berkeley.

Lokurlu, A., Grube, T., Höhle, B., Sholten, D., (2003), Fuel Cells for Mobile and Stationary Applications-Cost Analysis for Combined Heat and Power Station on the Basis of Fuel Cells, Juelich, Germany.

Maskalick, N., (1992), Contaminant Effects in Solid Oxid Fuel Cell, 4th Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting, USA

Ralph, T., (1997), Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Progress in Cost Reduction of the Key Components.

Remick, R. J., Camara, E. H., (1984), at the Fall Meeting for Electrochemical Society, New Orleans

Savinell, R. F., Wainright, J. S., "High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells," The Electrochemical Society, Journal 98-27, p.81.

Sakaki, Y., Hattori, M., Miyamoto, H., Aiki, K. T., (2001), in Solid Oxid Fuel Cells VII, Tsukuba, Japan

Springer, T.E., Journal of Electrochemical Society, p. 138, 2335, 1991.

Springer, T.E., Wilson, M. S., Gottesfeld, S., "Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells," submitted to J. ElectroChem. Soc., LA-UR-93-1469 Los Alamos National Laboratory, New Mexico, 1993.

Stinberger-Wilckens R., (2004) Progress in SOFC Stack Development at Forschungszentrum Jülich, in Sixth European Solid Oxid Fuel Cell Forum, Luzern, Schweiz.

Teagan, W., Bentley, J., "Status: ADL/EPYX Fuel Processing Technology," Joint DOE/EPRI/GRI Workshop on Fuel Cell Technology, San Francisco, CA, May 18-20, 1998.

Teather, E. and J. Staser. MEA Improvements for Sub-humidified Fuel Cell Operation, in 2003 Fuel Cell Seminar, 2003, Miami Beach, FL, USA: Department of Energy.

US DOE, (2004) Fuel Cell Handbook 7th Edition, West Virginia, USA.

Yuh, C., Farooque, M., (2002), Carbonate Fuel Cell Materials, in Advanced Materials and Processes, American Society of Materials

Watkins, D. S., (1988) 37th International Power Source Symposium.

Wheeler, D. J., Clark, T., and Motupally, S., PEM Fuel Cell Programs at UTC Fuel Cells. in 2003 Fuel Cell Seminar. 2003. Miami Beach, FL, USA: Department of Energy.

Wheeler, D. J., Yi, R., Yang, D., Patterson, T., (2001), Advancements in Fuel Cell Stack Technology at International Fuel Cells.

Wilkinson, D., Thompsett, D. "Materials and Approaches for CO and CO₂ Tolerance for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, pp. 266-285, (Montreal, Quebec, Canada, July 6-10, 1997).

Yamamasu, Y., Kakihara, T., Kasai, E., Morita, T., (1992), Component Development and Durability Test of MCFC, in The International Fuel Cell Conference Proceedings, Tokyo, Japan

Zawodzinski, T.A., Journal of Electrochemical Society, p. 140, 1042, 1993.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 16.07.1980

Doğum yeri İstanbul

Lise 1991-1998 Üsküdar Anadolu Lisesi

Lisans 1999-2003 İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fak.
Makina Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2005-2008 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makina Müh. Anabilim Dalı, Enerji Programı

Çalıştığı kurumlar

2005-Devam ediyor CHN Hamle Makine San. Tic. Ltd. Şti.