

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKALİ YAKIT PİLİNDE
BİLEŞEN-BAŞARIM İLİŞKİSİ

Zafer SARI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ENERJİ SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2002

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKALİ YAKIT PİLİNDE
BİLEŞEN-BAŞARIM İLİŞKİSİ

Zafer SARI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ENERJİ SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANLARI
Yar. Doç. Dr. AlpEr Ş. KONUKMAN
Yar. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

GEBZE
2002

ÖZET

Bu çalışmanın ilk aşamasında alkali yakıt pili teknolojisi incelenmiş ve açık literatür en yeni çalışmaları da kapsayacak şekilde irdelenmiştir. Başlıca teknik sorunlar ortaya konulmuş ve çözüm arayışları, voltaj, akım ve güç yoğunluğu gibi başarımlar ölçütleri de dikkate alınarak sunulmuştur. İkinci aşamada ise hidrojen ve oksijen gazlarından elektrik akımı üreten bir alkali yakıt hücresi tasarlanmış ve elektrot başarımını test etmek üzere bir deney düzeneği kurulmuştur. Bu çalışmada test edilen bütün elektrotlar çift katlı, teflon katkılı, gaz geçirgen tipte olacak şekilde ve yaş açma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çalışma ile elektrot bileşimi ve üretim yöntemi değiştirilerek yakıt hücresinin başarımının iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

Yakıt hücresinin voltaj-akım özellikleri, 25-80 °C arasında değişen sıcaklıklarda, yataşkın halde ölçülmüştür. Ölçülen açık devre voltajı ve voltaj karakteristiği literatür değerleri ile benzeşmektedir. Bunun yanı sıra çalışma sıcaklığı 25 °C'den 60 °C'ye çıkarıldığında hücre voltajı derece başına ortalama 4 mV kadar artmıştır. Çalışma süresince hazırlanan elektrotların kalınlıkları 0.96-1.70 mm arasında değişmiş olup, elektrot kalınlığının başarımlar üzerine beklenildiği derecede önemli bir etkisi görülmemiştir. Bununla beraber elektrotların hazırlanmasında, daha önce literatürde uygulaması bulunmayan ksilen kullanılarak voltaj-akım değerleri artırılmıştır. En uygun sonuçlar katalizör tabakasında 1.25 mg/cm² platin, ağırlık % 21 PTFE, % 79 karbon ve % 25 oranlarında amonyum bikarbonat içeren elektrot ile elde edilmiştir. Voltaj akım özelliklerinin elektrotta kullanılan malzemelerin miktar ve özelliklerinden ve üretim yönteminden etkilendiği, özellikle bağlayıcı yüzdesinin ve sinterleme şartlarının başarımlar yüksek elektrotların üretilmesinde oldukça kritik parametreler olduğu görülmüştür.

SUMMARY

In the first part of this work, the alkaline fuel cell technology is examined and the public literature including the most recent studies has been reviewed. The major technical problems are stated as well as the solutions are discussed by taking care of the performance parameters such as voltage, current and power density. In the second part, an alkaline fuel cell, which generates electrical current from hydrogen and oxygen gasses and an experimental setup are constructed to test the performance of electrodes. All the electrodes tested in this study are double layered, teflon bonded, gas diffusion type and prepared by using wet rolling method.

The voltage-current characteristics of the fuel cell are measured at temperatures varying between 25-80 °C at steady state conditions. The open circuit voltage and voltage characteristics of the fuel cell are similar with the values reported in the literature. When the operating temperature is increased from 25 to 60 °C, the cell voltage is increased approximately 4 mV/°C. During the work, the thicknesses of the electrodes are changed between 0.96-1.70 mm indeed changing the thickness of electrodes has no detectable effect on the performance of the electrodes as would be expected. Especially, the xylene used in the preparation of electrodes, improved the voltage-current results. The optimum results are obtained with the electrode containing 1.25 mg/cm² platinum, 21 % PTFE, 79 % carbon and 25 % ammonium bicarbonate in the catalyst layer. It is observed that the voltage-current characteristics are affected by the properties and the amount of materials used and the manufacturing method, especially the PTFE amount and sintering conditions is found to be critical parameters in obtaining high performance electrodes.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her konuda yardımcı olan, desteklerini esirgemeyen, değerli vakitlerini benim için harcamaktan çekinmeyen, bilgilerinden ve tavsiyelerinden yararlandığım tez danışmanlarım Yar. Doç. Dr. AlpEr Ş. KONUKMAN ve Yar. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimde kullanılacak teçhizatın temininde büyük yardımı bulunan GYTE Mühendislik Fakültesi Dekan Yardımcısı Yar. Doç. Dr. M. Hakan HOCAOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Çok değerli zamanlarından tezime ve tez sınavıma vakit ayıran Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU ve Yar. Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a teşekkür ederim. Yıldız Teknik Üniversitesi Elektrik-Elektronik Fakültesi, Elektrik Müh. öğretim üyeleri Prof. Dr. Galip CANSEVER ve Yar. Doç. Dr. Ş. Naci ENGİN'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her konuda yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, fikirlerini paylaşmaktan çekinmeyen değerli arkadaşım Araş. Gör. Özgür KARACASU'ya ve çalışmalarımın başından sonuna kadarki tüm aşamalarında büyük yardımlarını gördüğüm araştırma görevlisi arkadaşlarım Mehmet ERMURAT, Bülent KAYA, Oğuz KAYABAŞI, Oltan CANLI ile teknisyen arkadaşlarım Önder GEDİK, Ali KAYA ve ayrıca Mehmet ÜNSAL'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile beni yalnız bırakmayan, hiç bir fedakarlıktan kaçınmayan başta annem Dudu SARI olmak üzere, babam Ramazan SARI ve kardeşlerime, zor günlerimde beni cesaretlendiren, bana karşı her zaman hoşgörülü ve sabırlı olan sevgili eşim Yeşim Vural SARI'ya ve ailesine teşekkür ederim.

Yüksek Lisans tez çalışmamı genç yaşta kaybettiğim sevgili ağabeyim Fevzi SARI'nın değerli anısına ithaf ediyorum.

Bu çalışma GYTE Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (Proje No:00 B 030803).

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
 1. GİRİŞ	 1
 2. YAKIT PİLİ TEKNOLOJİSİNE GENEL BAKIŞ	 5
2.1. Yakıt Pili Çalışma Prensibi	5
2.2. Güç Üretim Sistemi	10
2.3. Yakıt Pili Tipleri Ve Uygulama Alanları	12
2.3.1. Uzay Çalışmalarında Yakıt Pilleri	12
2.3.2. Taşıtlarda Yakıt Pilleri	14
2.3.3. Sivil Amaçlı Yakıt Pilleri	16
2.3.4. Askeri Amaçlı Yakıt Pilleri	17
2.4. Yakıt Piliinde Kullanılan Yakıtlar	18
2.5. Yakıt Piliinin Termodinamik Açından İncelenmesi	19
2.5.1. Yakıt Piliinin Tersinir Termodinamiği	20
2.5.2. Tersinmez Termodinamik	25
2.5.2.1. Ohmik Polarizasyon	26
2.5.2.1. Konsantrasyon Polarizasyonu	27
2.5.2.3. Aktivasyon Polarizasyonu	28
2.5.3. Toplam Elektrot Polarizasyonu	29
2.5.4. Yakıt Hücresi Net Voltajı	30
 3. ALKALİ YAKIT PİLİ	 32
3.1. Tarihçe ve Ticari Uygulamalar	32

3.2. Çalışma Prensibi	34
3.3. Ana Elemanlar	36
3.3.1. Elektrotlar	36
3.3.1.1. Anot (Yakıt Elektrodu)	40
3.3.1.2. Katot (Hava-Oksijen Elektrodu)	43
3.3.2. Elektrolit	44
3.3.3. Yakıt ve Oksidant	45
3.4. Alkali Elektrolitli Yakıt Pili Tipleri	46
3.4.1. Mobil Elektrolitli Alkali Yakıt Pili	47
3.4.2. Statik Elektrolitli Alkali Yakıt Pili	48
3.5. Elektrot Yapıları	49
3.5.1. Sinterlenmiş Nikel Tozu	50
3.5.2. Raney Metali	51
3.5.3. Açma Yöntemi İle Üretilen Elektrotlar	51
3.6. Çalışma Sıcaklığı ve Basıncı	52
3.7. Başarım Parametreleri	55
 4. ALKALİ YAKIT PİLİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	 58
4.1. Elektrotların Geliştirilmesi	58
4.2. Elektrokatalizör Geliştirme Çalışmaları	72
4.3. Yakıt Hücresi Başarım Ölçümleri	78
 5. DENEYSEL YÖNTEM	 84
5.1. Deney Düzeneği	84
5.1.1. Yakıt Pili Bloğu	86
5.1.2. Elektrolit Sirkülasyon Sistemi	90
5.1.3. Elektrik Devresi	92
5.2. Elektrotların Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler	93
5.3. Elektrotların Hazırlanması	93
5.4. Elektrolit Saflığı ve Değişimi	98
5.5. Deney Düzeneğinin Çalıştırılması	100

6. ALKALİ YAKIT PİLİ ELEKTROTLARININ	
BAŞARIMININ DEĞERLENDİRİLMESİ	102
6.1. Elektrot Üretim Yönteminin İyileştirilmesi	104
6.1.1 Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Belirlenmesi	107
6.2. Yakıt Pili Açık Devre Voltajı	110
6.3. Yatışkın Hal Voltaj-Akım Sonuçları	114
6.3.1. Sıcaklığın Voltaj-Akım Değerleri Üzerine Etkisi	115
6.3.2. Üretim Yönteminde Ksilen Kullanılmasının Etkisi	117
6.3.3. Elektrot Yapısı	119
6.3.3.1. Dolgu Maddesinin Voltaj-Akım Değerleri	
Üzerine Etkisi	120
6.3.3.2. Elektrot Bileşimi	121
6.3.3.3. Katalizör Miktarı	124
6.3.4. Özgül Güç Yoğunluğu	129
6.3.5. Yakıt Pili İç Direnci	130
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	134
8. ÖNERİLER	137
KAYNAKLAR	139
ÖZGEÇMİŞ	145

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım
e^-	Elektron
E	Hücre potansiyeli, V
E^o	Standart hücre tersinir potansiyeli, V
E_{anot}	Anot potansiyeli, V
E_{katot}	Katot potansiyeli, V
E_{tersinir}	Tersinir hücre potansiyeli, V
EMF	Elektro motor kuvvet, V
F	Faraday sabiti, 96500 coulombs
ΔG	Serbest enerji değişimi, kJ/mol
ΔG^o	Standart serbest enerji değişimi, kJ/mol
ΔH	Entalpi değişimi, kJ/mol
ΔH^o	Standart entalpi değişimi, kJ/mol
HHV	Yakıtın üst ısı değeri, kJ/mol
i	Akım yoğunluğu, mA/cm ²
I	Elektrik akımı, A
i_L	Limit akım yoğunluğu, mA/cm ²
n	Tepkimedeki elektron sayısı
P	Güç, W
PEM	Proton exchange membrane, proton geçirgen zar
PTFE	Polytetrafluoroethylene
R	Gaz sabiti, 8.314 J/mol K
R	Toplam pil direnci, Ω
R_d	Dış direnç (yük), Ω
r_i	Yakıt hücresi iç direnci, Ω
S	Elektrot yüzey alanı, cm ²
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

ΔS	Entropi değişimi, kJ/mol K
T	Sıcaklık, K
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
TGA	Termo gravimetrik analiz
T_H	Yüksek sıcaklıktaki ısı enerji deposunun (cismin, kaynağın) sıcaklığı, K
T_L	Düşük sıcaklıktaki ısı enerji deposunun (cismin, kuyunun) sıcaklığı, K
V_{anot}	Akım geçerken ölçülen anot potansiyeli, V
V_{ϕ}	Çalışma voltajı (aktüel voltaj), V
V_{katot}	Akım geçerken ölçülen katot potansiyeli, V
V_{pil}	Akım geçerken ölçülen elektrot potansiyellerinin farkı
Q_H	Düşük sıcaklıktaki ısı enerji deposuna (cisime, kuyuya) ısı geçişi, kJ
Q_L	Yüksek sıcaklıktaki ısı enerji deposundan (cisimden, kaynaktan) ısı geçişi, kJ
W	Hücredeki tepkimeler sonucu yapılan toplam iş, kJ
α	Elektron transfer katsayısı
$\mathcal{E}$	Toplam verim, %
$\mathcal{E}_c$	Carnot verimi, %
$\mathcal{E}_{\text{faradik}}$	Faradik verim, %
$\mathcal{E}_{\text{gercek}}$	Gerçek verim, %
$\mathcal{E}_{\text{gerilim}}$	Gerilim verimi, %
$\mathcal{E}_{\text{ideal}}$	İdeal verim, %
η	Toplam polarizasyon, V
η_{akt}	Aktivasyon polarizasyonu, V
η_{anot}	Anot toplam polarizasyonu, V
η_{elektrot}	Bir elektrodun toplam polarizasyonu, V
η_{katot}	Katot toplam polarizasyonu, V
η_{kon}	Konsantrasyon polarizasyonu, V

η_{ohm}

Ohmik polarizasyon, V

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1 Yanma teknolojisi ve yakıt pili ile güç üretimi	6
2.2 Yakıt pilleri ve alışlagelmiş güç üretim sistemlerinin verimlerinin karşılaştırılması	9
2.3 Proton değişim membranlı yakıt pili yığını	10
2.4 Yakıt pili güç üretim sistemi	11
2.5 Yakıt pili ile çalışan Necar 4 otomobili ve yapısı	15
2.6 Gerilim-akım yoğunluğu eğrisi	25
3.1 Grove'a ait dört adet H_2-O_2 yakıt pili hücresi	33
3.2 Alkali yakıt pilinin çalışma prensibi	35
3.3 a) Çok katlı gözenekli karbon elektrotların kesit görünüşü, b) Gözenekli elektrot yapısının şematik görünüşü	37
3.4 Gözenekli elektrotlarda üç fazlı bölge modeli	38
3.5 Gaz geçirgen elektrot modelleri a) basit gözenekli model, b) ince film model, c) toplu (yığın) model, d) kısmen elektrolit ile basılmış gözenekli elektrot	39
3.6 Hidrojenin anodik oksidasyonu boyunca gerçekleşen tepkime adımlarını gösteren basit bir model	41
3.7 Mobil elektrolitli yakıt pilinin temel yapısı	47
3.8 Statik elektrolitli yakıt pilinin temel yapısı	49
3.9 Karbon destekli katalizör ve PTFE karışımından açılmış elektrot yapısı	52
3.10 Değişik derişimlerde KOH çözeltisinin buhar basıncının sıcaklığa bağlı olarak değişimi	54
3.11 1970 yılından günümüze alkali yakıt pilinin başarımındaki azalma	55
3.12 Hücre parametrelerine bağlı olarak çalışma noktasının esnekliği	56
3.13 Voltaj-Güç ilişkisi	57

5.1	Deney düzeneğinin şematik görünüşü	85
5.2	Yakıt pili bloğunun açılmış ve montaj görünüşleri	87
5.3	Yakıt pili bloğu dış plakasının kesit ve perspektif görünüşleri	88
5.4	Yakıt pili bloğu elektrolit tabakasının kesit ve perspektif görünüşleri	88
5.5	Hazırlanan yakıt pili plakaları ve elektrotlar	89
5.6	Yakıt pili test hücresi	89
5.7	Deney düzeneğinin görünüşü (Elektrolit sirkülasyon sistemi ve yakıt hücresi)	91
5.8	Elektrot başarımını ölçmek için kurulan denetim düzeneği	92
5.9	Hücre voltajını ve akımını ölçmek için kurulan elektrik devresi	92
5.10	Açma yöntemi kullanılarak gözenekli karbon elektrotların hazırlanışı	94
5.11	Yaş ve kuru açma yöntemleri akış diyagramı	95
5.12	PTFE bağlı gözenekli karbon gaz difüzyon elektrotlarının açma yöntemi ile üretimi	96
5.13	Teflonun sinterlenmesinin şematik modeli	97
5.14	Sinterlenmiş elektrodun gözenek yapısı	98
6.1	Elektrot yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş fotoğrafı	106
6.2	Difüzyon tabakası termogravimetri grafiği	108
6.3	Katalizör tabakası termogravimetri grafiği	109
6.4	Difüzyon ve katalizör tabakaların ağırlık kaybı grafiği	110
6.5	(a) 325 °C'de bekletilmeden alınan numunenin SEM fotoğrafı (b) 325 °C'de yaklaşık 30 dakika sinterlenen numunenin SEM fotoğrafı	111
6.6	18,19 ve 20 nolu elektrotlara ait açık devre voltajı	113
6.7	Katalizör miktarının açık devre voltajı üzerine etkisi	114
6.8	Sıcaklığın voltaj-akım yoğunluğu üzerine etkisi	115
6.9	Üretim yönteminde yapılan iyileştirmenin etkisi	118
6.10	18 ve 19 nolu elektrotların 50 °C'deki voltaj-akım yoğunluğu grafikleri	119
6.11	Dolgu maddesinin elektrotların başarımına etkisi	120

6.12	21 ve 22 nolu elektrotların 50 °C'deki başarımlar eğrileri	121
6.13	Elektrot bileşiminin voltaj-akım yoğunluğu üzerine etkisi	122
6.14	Yakıt pili iç direncinin sıcaklıkla değişimi	123
6.15	17 ve 29 nolu elektrotların voltaj ve özgül güç yoğunluğu değerlerinin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi	126
6.16	20 ve 29 nolu elektrotların voltaj ve özgül güç yoğunluğu değerlerinin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi	127
6.17	Katalizör miktarının etkisi	128
6.18	Katalizör miktarı ve özgül güç yoğunluğu arasındaki ilişki	129
6.19	Yakıt pili eşdeğer direnç devresi	131
6.20	Katalizör miktarının yakıt pili iç direncine etkisi	133

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1 Yakıt pili tipleri ve özellikleri	13
2.2 Farklı Sıcaklıklarda ($H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$) tepkimesi için serbest enerji değişimi, E_{ter} ve tersinir haldeki verim üst sınırı	23
3.1 Tarihsel alkali yakıt pillerinin çalışma parametreleri	53
6.1 Çift katlı, teflon bağlı karbon gaz difüzyon elektrotlarının hazırlanış karakteristikleri	103
6.2 Karbon elektrotların bileşimi	104
6.3 Elektrotların farklı sıcaklıklarda ölçülmüş açık devre voltajlar	112
6.4 “17” Ve “31” nolu elektrotların değişik sıcaklıklarda hesaplanmış güç değerleri.	130
6.5 Elektrotların hesaplanmış direnç değerleri	132

1. GİRİŞ

1750'li yıllarda başlayan endüstri devriminden bu yana ekonominin gelişmesi, enerji kaynaklarının etkisi altında peş peşe beş dalgalanma şeklinde sürmüştür. 1750-1825 yılları arasındaki ilk dalgalanmanın başat enerji kaynağı kömürdür. 1825-1860 arasındaki ikinci dalgalanmada, ekonomiye ivme kazandıran elektrik olmuştur. 1860-1910 yılları arasındaki üçüncü dalgalanmada elektrik etkisini sürdürmüş, ama yeni kaynak olarak petrol ortaya çıkmıştır. Fosil kökenli yakıtlar günümüzde de dünyanın enerji talebinin karşılanmasında önemli bir paya sahiptir. 1910-1970 arasındaki dördüncü dalgalanmada ekonomiyi büyüten yeni enerji kaynağı nükleer enerjidir.

Ne var ki, dünya genelinde görülen enerji üretim ve kullanım konseptlerindeki değişim 2000'li yıllarda da devam etme eğilimindedir. Bu değişimin birkaç sebebi vardır; artan enerji ihtiyacına karşılık enerji kaynaklarının, özellikle fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması, yeni enerji kaynak ve taşıyıcılarına ihtiyaç duyulması, yenilenebilir enerji kaynaklarının öneminin anlaşılması, enerjinin daha bilinçli kullanılma gereğinin hissedilmesi ve enerji çevre ikileminin zorunlu kıldığı temiz enerji şartıdır. Bu durumda iki alternatif oluşmaktadır; birincisi halen dünya enerji talebinin %77'sini (Koçak, 1995) karşılayan fosil kökenli kaynakları daha yüksek bir verimle değerlendirmek ki bu kesin çözümü oluşturmamaktadır; ikincisi ise değişik enerji kaynak ve taşıyıcılarını devreye sokmaktır.

Fosil kökenli yakıtların yerini alacak değişik enerji kaynaklarından fosil kökenli yakıtların sahip oldukları özelliklere sahip olmaları beklenmektedir. Fosil kökenli yakıtlardan elektrik enerjisi üretilbildiği gibi doğrudan doğruya kullanılabilirler ve bu yüzden kullanıcı tarafından kontrol altında tutulabilmekte ve ihtiyaç duyulmadığı zaman depolanabilmektedirler. Bununla beraber teknoloji yalnızca elektriğe bağlı olarak değil, yakıtı da gerektiren biçimde gelişmiştir. Bunun nedeni, genel enerji tüketiminin % 60'ının ısı

biçiminde gerçekleşmesidir. Değişik enerji kaynaklarının kullanılmasında diğer ikinci önemli problem ise elektrik enerjisini doğrudan doğruya kullanamayan yani elektrik hattıyla ulaşılması mümkün olmayan kullanıcıların enerji ihtiyacının karşılanması problemidir. Bu ihtiyaçların çoğunluğunu motorlu taşıtlar oluşturmaktadır. Şimdilik bu taşıtların çoğunda fosil kökenli yakıtlar doğrudan doğruya kullanılmaktadır ve gelecek yıllarda iyi bir enerji taşıyıcı bulunamazsa problem oldukça büyük olacaktır.

Şu anda dünyanın gelecekteki enerji problemlerini çözecek değişik taşıyıcıları arasında, 21. yüzyıla damgasını vurması beklenen hidrojen bulunmaktadır. Hidrojen geleceğin önemli bir yenilenebilir ve temiz enerji taşıyıcısıdır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılabilmesine olanak sağlayan önemli bir etken de bu yakıtın yakıt pillerinde yüksek bir verimle dönüştürülerek elektrik üretilmesidir. Fakat hidrojenin yakıt pilleri için kullanımı alışlagelen teknolojiye çok farklıdır. Geliştirilen yeni teknolojiye artık yakıtların yakılarak ısı enerjisine dönüştürülmesi ve sonrada bu ısı enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesi söz konusu değildir. Yeni teknoloji ürünü yakıt pilleri ile yakıtta depolanmış bulunan kimyasal enerji, elektrokimyasal bir süreç sonunda, doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakıt pillerinin hareketli parçaları yoktur. Bu nedenle yakıt pilleri verimli, sessiz, modüler ve çevreyle uyumlu yeni bir enerji üretim teknolojisi olarak giderek daha geniş uygulama ve kullanım alanı bulmaktadır.

Bu çalışmada yakın gelecekte evlerimizden işyerlerine, taşıtlardan elektrik üretimine kadar bir çok alanda söz sahibi olacak yakıt pillerinin bir çeşidi olan, bir alkali elektrolitli yakıt pili düzeneği laboratuvar boyutunda kurulmuş ve gücünü etkileyen faktörler araştırılmıştır. Bu çalışma, yakıt pili teknolojisinin ve kullanılan malzemelerin, özellikle katalizör miktarının, karbon ve PTFE (Polytetrafluoroethylene) gibi temel elektrot yapı elemanlarının karışımlar içindeki yüzdesinin, çalışma sıcaklığı ve üretim teknikleri gibi etkenlerin etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi açısından önemlidir.

Bu tezin ikinci bölümünde yakıt pili teknolojisi genel hatları ile anlatılmış, temel çalışma prensipleri ve diğer enerji üretim sistemleri ile arasındaki farklılıklar ortaya konulmuştur. Yakıt pili tipleri tanıtılarak, uygulama alanları anlatılmış ve birer açık sistem olan yakıt pillerinin kimyasal ve termodinamik açıdan incelenmesine yer verilmiştir.

Üçüncü bölümde, bu çalışmaya temel teşkil eden alkali yakıt pili ve çalışma prensibi ile gücünü etkileyen parametreler, çeşitli tipleri, elektrot yapıları, kullanılan yakıtlar, ana elemanları, başarımlar ölçütleri ve çözülmesi gereken temel problemler ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Dördüncü bölümde, alkali yakıt pili ile ilgili literatür detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Alkali yakıt pili teknolojisindeki problemler ve bu problemlerin çözümü için yapılan çalışmalar ve yaklaşımlar; elektrot yapılarının araştırılması, ucuz ve yüksek aktiviteli katalizörlerin geliştirilmesi ve hücre başarımlarının incelenmesi gibi temel başlıklar altında irdelenmiştir.

Beşinci bölümde, bu tezin amacı olan alkali yakıt pilinin üretilmesi ve başarımlarının ölçülmesi için hazırlanan deney düzeneği, yakıt pili bloğu, elektrolit sirkülasyon sistemi ve elektrik devresinin yanı sıra bu çalışma süresince başarımları artırılmaya çalışılan, teflon ile bağlı gözenekli karbon gaz difüzyon elektrotlarının hazırlanışı ve üretiminde kullanılan malzemeler hakkında bilgiler verilmiştir.

Altıncı bölümde, değişik parametreler ile üretilen elektrotların, hazırlanan düzeneklerde kullanılması sonucu açık devre voltajı ile voltaj-akım özellikleri ölçülerek elde edilen verilerin değerlendirilmesine yer verilmiştir. Ayrıca bu çalışma ile ulaşılan sonuçlara değinilerek, en yüksek başarımlı elektrot yapısı, akım (mA/cm^2), güç (mW/cm^2) ve özgül güç yoğunluğu (mW/mgPt) gibi başarımlar kriterleri göz önüne alınarak tanımlanmıştır.

Yedinci bölümde, bu çalışmada elde edilen genel sonuçlar sunularak tartışılmıştır.

Sekizinci bölümde bu çalışmada yapılamayan ve uygulanmasında yarar görülen öneriler anlatılmıştır.

2. YAKIT PİLİ TEKNOLOJİSİNE GENEL BAKIŞ

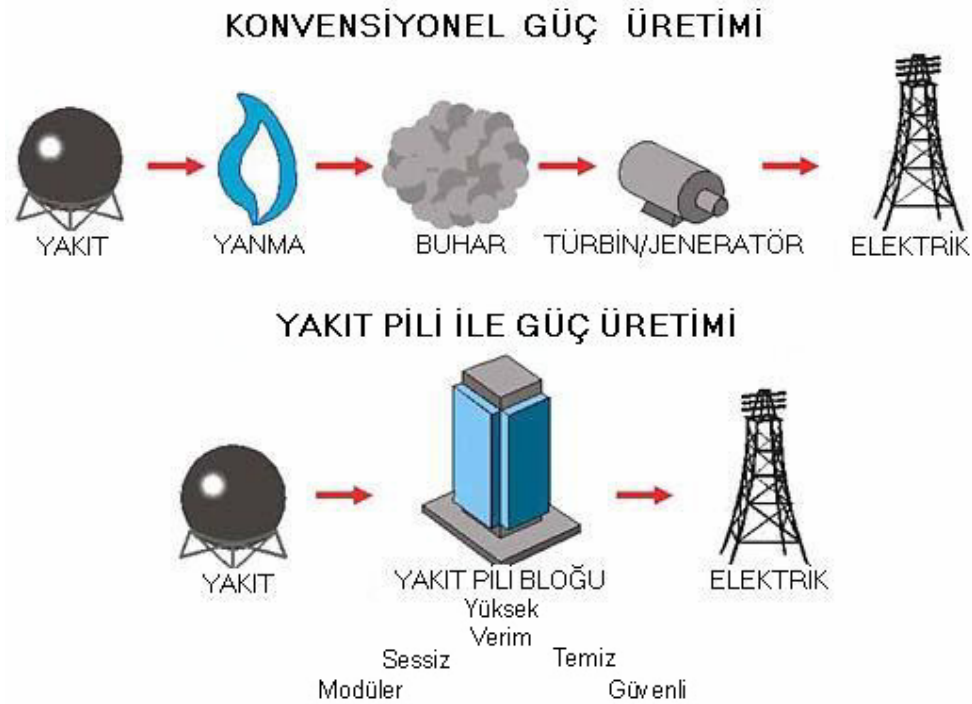
Uygulamaya başlanan ve yaygınlaştırılması planlanan yeni enerji çevrim yöntemlerinin başında, yakıt hücreleri gelmektedir. Yakıt olarak hidrojen kullanan yakıt hücreleri, atık olarak sadece su çıkardıkları ve yüksek verimleri nedeniyle, gelecekte enerji temininde önemli bir potansiyele sahip olacaktır. Bunların zararlı gazların yayımının düşürülmesine katkısı, hidrojenin elde edileceği birincil enerji kaynağının türüne bağlı olacaktır. Eğer nükleer veya yenilenebilir kaynaklar kullanılarak suyun elektrolizi sonucu hidrojen elde edilir ve bu hidrojen yakıt hücrelerinde yakılırsa, böyle bir yakıt çevriminde hiç CO₂ ortaya çıkmayacaktır. Bu çevre dostu teknoloji yakın geçmişte uzay araçlarında kullanılmış, otomobillerden traktörlere ve elektrik santrallerine dek bir çok uygulamaya konu olmuştur. 1839 yılında İngiltere’de Sir William Grove tarafından icat edilen yakıt pili, 1998 yılında ABD Houston’da yapılan 17. Dünya Enerji Kongresi’nde 21. yüzyılın enerji dönüşüm cihazları olarak öngörülmüştür.

Bu bölümde yakıt pilinin çalışma prensipleri genel hatları ile anlatılmış ve diğer enerji üretim sistemleri ile arasındaki farklılıklar ortaya konmuştur. Yakıt pili tipleri tanıtılarak, uygulama alanları anlatılmış ve yakıt pillerinin kimyasal ve termodinamik açıdan incelenmesine yer verilmiştir.

2.1. Yakıt Pili Çalışma Prensibi

Yakıt hücreleri, girdi yakıtın kimyasal enerjisini yüksek bir verimle elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç elemanlarıdır. Yakıtta kimyasal biçimde depolanmış olan enerji elektrokimyasal bir işlem sonucu, doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Klasik çevrim teknolojisinde ise, yakıtta bulunan enerji yanma tepkimesi ile ısıya ve ısı, bir güç çevrimi (Rankine çevrimi) ile mekanik enerjiye dönüştürülür (Şekil 2.1). Mekanik enerji jeneratörle elektriğe dönüştürülürken de yeni kayıplar

oluşmaktadır. Böylece, hem verim düşmekte, hem de kalabalık bir makina topluluğu gerekmekte ve çevre aşırı kirletilmektedir. Oysa, hareketli parçası olmayan, tipine göre 25-1000 °C arasında değişik sıcaklıklarda çalışabilen, çok az gürültü yapan yakıt pilleri, kompakt yapısı ile ideal bir çevrim aracıdır. Elektrik üretimini, dışarıdan sürekli yakıt beslendiğinde sürdürebilen böyle bir sistem, alışlagelmiş bir güç üretim sistemi olarak düşünülebilir [Blomen *et.al.* 1993, Özdemir ve Kılıçaslan 1995, Tüsiad 1998].



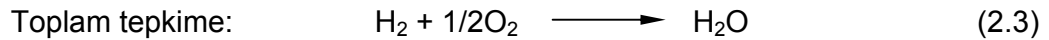
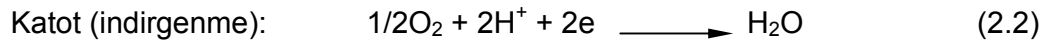
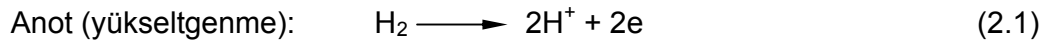
Şekil 2.1. Yanma teknolojisi ve yakıt pili ile güç üretimi
[www.fuelcellenergy.com].

Bir yakıt hücresi, elektrolit tabakasının iki yanına yerleştirilen bir anot (negatif elektrot) ve bir de katot (pozitif elektrot) olmak üzere iki ince elektrottan meydana gelir. Elektrotlar gözenekli metal veya karbondan yapılmış olup, aradaki elektrolit yalnızca iyonların içerisinde hareketine izin veren bir yapıdadır. Bu elektrolit, sodyum veya potasyum gibi bir bazik çözelti, fosforik asit gibi bir asidik çözelti, erimiş karbonat, seramik veya polimerik bir katı olabilmektedir. Kullanılan elektrolit tipine bağlı olarak, yakıt pillerinin tipleri, çalışma sıcaklıkları, iletilen iyonun türü ve aktarım yönü

farklılık gösterir. Elektrolitik iletkenliği sağlayan iyon pozitif veya negatif yüklü olabilir.

Elektroliti alkali çözelti olan yakıt pilleri genellikle 60 °C'de, elektroliti polimerik katı olan proton geçirgen zarlı (proton exchange membrane, PEM) yakıt pilleri 80 °C'de, elektroliti fosforik asit olan yakıt pilleri 220 °C'de, elektroliti ergimiş karbonat olan yakıt pilleri 650 °C'de ve elektroliti seramik olan katı oksitli yakıt pilleri 1000 °C'de çalıştırılır [Blomen *et.al.* 1993, Hirschenhofer *et.al.* 1999, Larminie and Dicks 2001].

Yakıt hücrelerindeki tepkime aslında; bir elektrik uygulanmak suretiyle sudan hidrojen ve oksijen ayrılmasını sağlayan ve elektroliz olarak bilinen tepkimenin tersidir. Elektrik üreten yakıt hücrelerinin çoğu hidrojen ve oksijen arasındaki kimyasal tepkimenin sonucunda işlev görürler. Bir hücredeki kimyasal tepkime sonucunda suyun yanı sıra, ısı ve elektrik enerjisi elde edilir. Bir hidrojen-oksijen yakıt pili için anottaki yükseltgenme tepkimesi, katottaki indirgenme tepkimesi ve toplam tepkime sırasıyla aşağıdaki gibi verilebilir;



Elektrik enerjisinin elde edilmesi süreci kısaca şöyle özetlenebilir; yakıt elektrodu olarak da anılan anoda hidrojen, katoda (hava elektrodu) ise oksijen beslenir. Anotta hidrojen biriktiğinde kimyasal tepkime başlar. (2.1) nolu yükseltgenme tepkimesi uyarınca, hidrojen iyonlarına ve serbest elektronlara ayrışır. Doğal olarak birleşme eğilimindeki iki gazın arasındaki elektrolit, yalnızca hidrojen atomu çekirdeklerinin geçmesine izin verirken, elektronlar ise anotta kalır. Elektronlar katoda doğru bir dış devre üzerinden iletilirken, iyonlar da elektrolit yolu ile katoda göç ederler. Katotta O_2 , H^+

iyonları ve elektronların birleşmesi ile su açığa çıkar. Hücre içerisindeki kimyasal tepkime sırasında oluşan su, çalışma sıcaklığına bağlı olarak bazı yakıt hücrelerinde sıvı bazılarında ise su buharı gibi farklı biçimlerde ortaya çıkar.

Yakıt hücresi, herhangi bir yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal süreç aracılığı ile doğrudan ve sürekli olarak elektrik enerjisine dönüştüren gereçtir. Aslında bu tanım pil/batarya için de geçerli sayılabilir. Yakıt hücresinin, pil/bataryadan en büyük farkı, oluşan kimyasal tepkimeden elektrot ve elektrolitinin etkilenmemesi ve kapasite veya şarj/deşarj ömrü sonunda atılmasının söz konusu olmamasıdır. Adi (birincil) bir elektrik pilindeki metal bir yakıt gibi düşünülebilir ancak burada yakıtı yenileyici ve yükseltgenme ürünlerini ortamdan uzaklaştırıcı bir mekanizma mevcut değildir. Yakıt pilleri ise bilinen pillerden farklı olarak tepken beslemesi yapıldığı sürece akım verirler. Bu özellik yakıt pillerinin en önemli avantajlarından biridir. Yakıt pillerinde moleküllerin kinetik çarpışması söz konusu olmayıp sadece elektron alışverişi olduğundan, yani kimyasal enerji doğrudan ısı enerjisine dönüştürülmediğinden dolayı % 40-80 gibi yüksek verimle çalışırlar [Ghouse *et.al.* 1995, Kadırgan ve Fıçıcıoğlu 1992, Kordesch and Simader 1996]. Herhangi bir alışılmış alevli yanma süreci, hareketli veya dönen parçalar da söz konusu olmadığından enerji verimini düşürecek büyük kayıplar da söz konusu değildir. Tabii ki bu ısı ile enerji kaybı olmadığı anlamına gelmez. Bununla beraber en iyi termik makina olan dizel motorunda bile verim % 40'a ulaşamaz. Günümüzdeki fosil yakıtlı termik elektrik santrallerinin ortalama verimi ise % 40 düzeyinde kaldığından, yakıt pilleri santrallere oranla küçük boyutları ve yüksek verimleri ile önem kazanmaktadır. Bu yüksek verimin nedeni, Carnot limitlerinin olmamasındandır. Çünkü yakıt pilleri ısı çevrim yerine elektrokimyasal bir tepkimeyle güç üretirler. Bu haliyle yakıt pili bir termik makina değil, bir soğuk enerji dönüşüm cihazıdır. Halihazırda yakıt hücrelerinin birkaç kW'dan başlayıp, sanayi kullanımı için 200 kW'lık, elektrik üretimi için 1-11 MW'lık uygulamaları vardır (Şekil 2.2). Ancak, bunlar tek bir hücreden değil, hücre

yığınlarından oluşmaktadır [Blomen *et.al.* 1993, Linden 1984, Kadırgan ve Fıçıcıoğlu 1992, Sunay 1998].



Şekil 2.2. Yakıt pilleri ve alışlagelmiş güç üretim sistemlerinin verimlerinin karşılaştırılması [Kordes and Günter 1996].

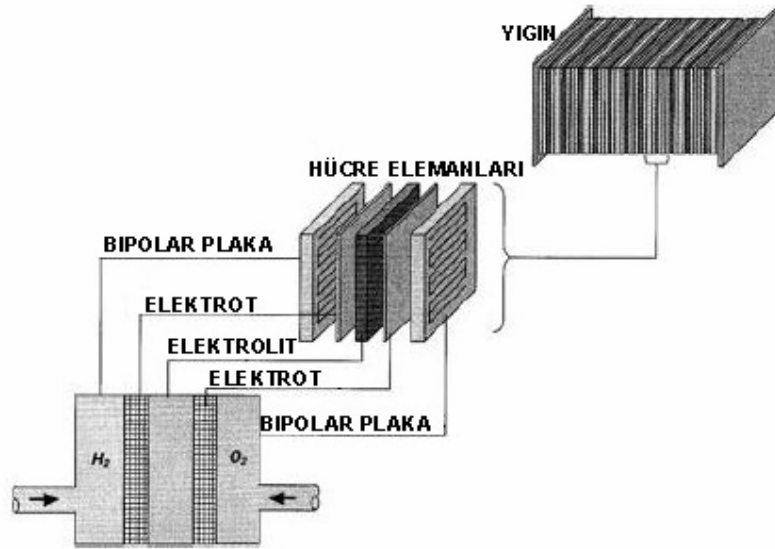
Yakıt pilleri alışlagelmiş sistemlere göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir:

- Sessiz çalışır.
- Yüksek enerji verimi nedeniyle enerji tasarrufu sağlar.
- Çevresel kirlilik oranı düşüktür.
- Modülerdir. Yerleşim ve kullanım kolaylığı vardır.
- Enerjiye en çok gereksinim duyulduğu anlarda çalıştırılabilir.
- Farklı tipteki yakıtlarla çalışabilir. (Doğal gaz, LPG, metanol, saf H₂)
- Ekzos (atık) ısısının yeniden kullanım imkanı vardır.
- Tesis süresi kısadır. Kısa sürede montaj edilebilir.
- Özerk olmalarından dolayı birbirinden uzak yerleşim merkezlerinde (küçük adalarda, çiftliklerde ve mezralarda) tellerle enerjiyi taşıyarak enerji kaybı yerine bu sistemler kullanılabilir.
- Çok güvenli bir teknolojiye sahip olmaları nedeniyle yerleşim birimlerinde, şehir merkezlerinde konuşlandırılabilirler. Böylece

binlerce kilometrelik elektrik nakil hatlarına gerek kalmaz [Blomen *et.al.* 1993, Larminie and Dicks 2001, Kadirgan ve Fıçıoğlu 1992].

2.2. Güç Üretim Sistemi

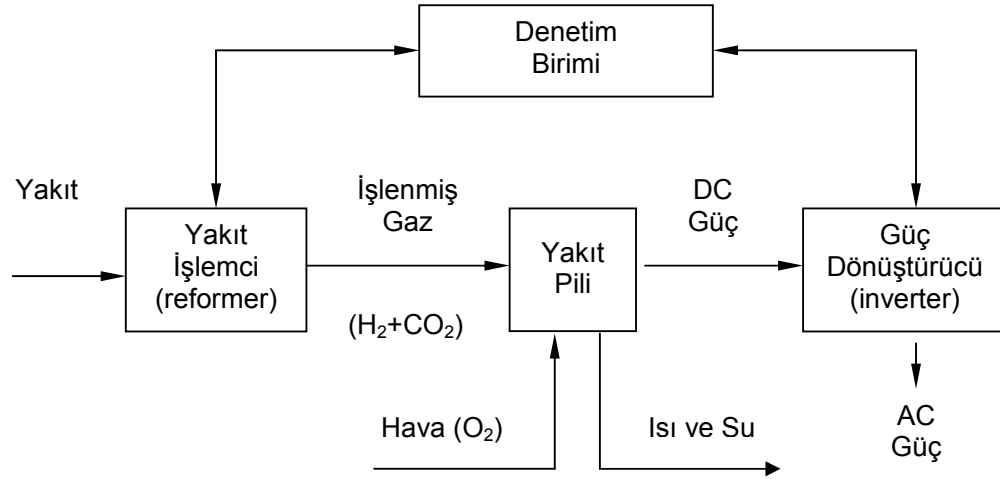
Tek bir hücreden elde edilen gerilim gerçekte 1 volttan daha az olduğundan gerekli gerilim seviyesine ulaşmak için birden fazla yakıt hücresi bataryalardaki mantıkla bir araya getirilerek seri olarak bağlanabilir. İnce, düz ve çok katmanlı yakıt hücrelerinin bir araya getirilmesi ile oluşturulan yapıya hücre yığını denir (Şekil 2.3). Bir yakıt hücresinden belli bir voltaj değerinde elde edilen akım değerini artırmak için ise elektrot yüzey alanını artırmak gerekir. Bununla beraber elektrot yüzeyini iki katına çıkarmak, akım değerini iki katına çıkarmayabilir. Bu olgu daha çok elektrotun yapısı ve aktif noktadaki tepkime mekanizması ile ilgilidir.



Şekil 2.3. Proton değişim membranlı yakıt pili yığını

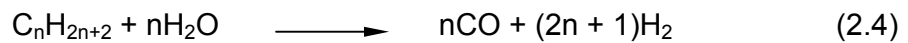
Bir yakıt pili güç üretim sistemi; yakıt hücresi yığını, bir yakıt işleme ünitesi ve pil tarafından üretilen DC (doğru akım) gerilimi ticari kullanım için AC (alternatif akım) gerilime çeviren bir güç dönüştürücü (inverter) ile sistemin tüm işleyişini denetleyen bir denetim biriminden meydana

gelmektedir. Özetle, yakıt hücreli bir sistem için işlemler üç bölümde gruplandırılabilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Yakıt pili güç üretim sistemi

1. **Yakıt İşlemleri:** Güç bölümüne gerekli yakıtı hazırlayan bir yakıt alt sistemidir. Özellikle doğrudan hidrojen içeriği zengin gaz kullanma olanağı yoksa, metanol veya doğal gaz vb. fosil yakıtlardan hidrojen içeren gaz üretilir. Orijinal yakıt, yakıt dönüştürücülerde H_2 ve CO 'ya dönüştürülür. Bunun için temel olarak buharlı yakıt dönüştürücüler kullanılır. Fosil yakıt kullanımında bu dönüştürücülerde oluşan temel tepkime:



tepkimesidir. Bu tepkime bazı yakıt pili sistemlerinde nikel temelli katalizler kullanılarak oluşturulur. Tepkime ısı alan bir reaksiyon olduğundan ısı girdisine de gereksinim vardır. Bu gereksinim yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde sistemin ürettiği ısı enerjisinden sağlanabilir.

2. **Güç Bölümü** (Yakıt Hücresi Yığınları): İstenilen gücün üretilebilmesi için yakıt hücrelerinin yığınlar halinde bulunduğu ve DC gerilimin üretildiği bölümdür.
3. **Güç Şartlandırıcı**: Hücrede üretilen DC gerilimi ticari kullanım için AC gerilime dönüştüren güç şartlandırıcı bölümdür.

Tüm bu bölümlere ek olarak bir yakıt pili güç sistemi şekli, tipi ve karmaşıklığı göz önüne alındığında; bir oksidant alt sistemi (katoda beslenen oksidantı işlemek için) ile ısı ve akışkan denetimini sağlayan alt sistemlere ihtiyaç da duyulabilir [Blomen *et.al.* 1993].

2.3. Yakıt Pili Tipleri ve Uygulama Alanları

Yakıt pili sistemleri, yakıtın hücreye doğrudan veya dolaylı olarak beslenişine göre, operasyon sıcaklığına göre, veya bu çalışmada olduğu üzere elektrolit tipine bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Kullanılan elektrolit tipine göre beş tip yakıt pili vardır (Tablo 2.1). Alkali elektrolitli yakıt pilleri uzay, denizaltı ve savunma araçları ile ulaştırma araçları gibi karasal uygulamalarda, fosforik asitli tip yakıt pilleri uzay ve savunma araçları için olduğu kadar küçük çaplı elektrik üretiminde, polimerli yakıt pilleri ise otomobil gibi ulaştırma araçları için ve ergimiş karbonatlı ile katı oksitli yakıt pilleri de sabit güç üretimi için geliştirilmişlerdir.

2.3.1. Uzay Çalışmalarında Yakıt Pilleri

İlk yakıt pili 1839 yılında günümüzden 163 yıl önce Sir William Grove tarafından İngiltere’de tasarlanmış ve günümüze kadar üzerinde bir çok çalışma yapılarak uygulama aşamasında önemli yol alınmıştır. Ne var ki kullanılabilir bir elektrik üretici olarak görülmediğinden 1950’li yıllara kadar unutulmuştur. Bu tarihte uzay uygulamalarında kullanılabileceği düşüncesiyle

Tablo 2.1. Yakıt pili tipleri ve özellikleri [Fuel Cell Handbook 2000, Kordesch and Simader 1996]

	Yakıt Pili Tipi				
	Alkali	Fosforik Asit	Erimiş Karbonat	Katı Oksit	Katı Polimer
Kullanılan Elektrolit	Alkali (KOH -NaOH)	Fosforik Asit (H ₃ PO ₄)	Ergimiş Karbonat Tuzu	Seramik	Polimer Membran
İşletme Sıcaklığı °C	25-120	160-220	600-700	900-1000	50-80
Kullanılan Yakıt	H ₂ (CO ₂ 'ye Tahammülsüz)	H ₂ (CO ₂ içerebilir)	H ₂ /CO	H ₂ /CO/CH ₄	H ₂
Yakıcı Madde	O ₂	O ₂ /Hava	CO ₂ / O ₂ /Hava	O ₂ /Hava	O ₂ /Hava
Enerji Verimliliği %	60-70	40-50	50-60	45-55	40-50
Katalizör	Platin	Platin	Nikel	Perovskite	Platin
Taşınan Yük	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼	H ⁺
Kullanım Alanı	Uzay araştırmaları, Mobil elektrik sistemleri	Uzay ve savunma projeleri	Mobil elektrik sistemleri	Mobil elektrik sistemleri	Ulaştırma, Taşınabilir güç kaynakları

NASA'nın ilgisini çekmiştir. Uzay araçları için gerekli olan elektrik enerjisi güneş panelleri, aküler yada RTG (radioisotope thermal generator - radyoizotoplu ısı üreteç) olarak bilinen nükleer bir aygıtla üretilebilir. Ama o dönemde güneş enerjisi sistemleri pahalı ve hacimli, aküler de ağır ve kısa ömürlü olduğundan uzay araştırmaları için uygun bulunmamıştır. Nükleer güç de uzay adamları için riskli olduğundan, uzay araçlarının elektrik gereksinimini karşılamak için yakıt pilleri yeğlenmiştir.

Uzay uçuşlarında güç kaynağı olarak yakıt pillerinin kullanılmasında ağırlığının az olması en büyük etken olmuştur. Bu nedenlerle Gemini ve Apollo projeleri gibi insanlı uzay projelerinde güç kaynağı olarak H₂/O₂ katı polimer ve alkali elektrolitli yakıt pilleri kullanılmıştır. Yakıt pilleri, uzayın sıfır yerçekimi, termal vakum, vibrasyon, şok direnç vs. gibi özelliklerinden dolayı

pek çok avantaj sağlar. Günümüzde uzay mekiklerinin elektriği de 12 kW' lık yakıt pilleri ile üretilmektedir [Sunay 1998].

2.3.2. Taşıtlarda Yakıt Pilleri

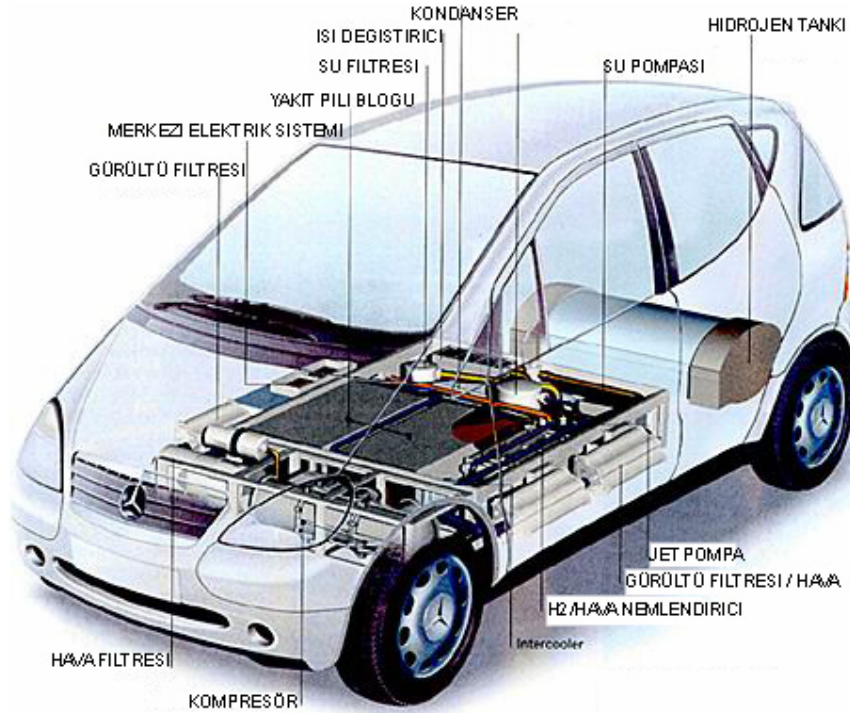
1990'da ABD'nin Kaliforniya eyaletinde çıkan bir yasa çevreye zararlı gaz yayan geleneksel taşıtların yerine, bu tür gazları hiç yaymayan taşıtların üretilmesini zorunlu kılmıştır. Bu tür taşıtlara kısaca ZEV (zero emission vehicle - zararlı gaz yaymayan taşıt denilmektedir. Bu yasa ile otomobil şirketleri 1998'de üretimlerinin % 2'sini ve 2001'de ise % 5'ini ZEV olarak gerçekleştirmek zorunda kalmıştır. Bu oran 2005'te % 10'a yükselecektir. Bu da 2001 yılından itibaren yılda ortalama 20000 ZEV üretimi demektir.

Aslında yasaya uygun taşıt üretmek için, üzerinde çalışılabilecek çok fazla seçenek yoktu. Şirketler doğal gaz yada sıvılaştırılmış petrol gazıyla (LPG) çalışan ve zararlı gaz çıkışını oldukça azaltan taşıtların deneme modellerini ürettiler. Ama gerek LPG gerekse de doğal gaz yenilenebilir enerji kaynakları değildi. Artan taşıt sayısı ve taşıtların artan kullanımı ile birlikte, bu kaynakların dünyada sınırlı miktarda olduğu da göz önüne alındığında bu tür taşıtların belki bir ara çözüm olabileceği görüldü. Çok geçmeden üzerinde asıl çalışılması ve gerçekleştirilmesi gereken taşıt tipinin elektrikli taşıt olduğu anlaşıldı. Akümülatörlü, hibrit (elektrikli/benzinli), yakıt pilli, elektrikli taşıtlar arasında gerek yüksek verimi gerekse de üstün teknolojisi ile en çok umut vaat eden teknoloji, yakıt pili teknolojisidir. Yakıt pilli elektrikli taşıtlarda, akülerin yerini bir yakıt pili bloğu ve bir de yakıt deposu alır.

Özellikle PEM tipi yakıt hücrelerinin günlük hayatı yakından ilgilendiren uygulamalarına ait prototip denemeleri başarı ile sürdürülmektedir. Örneğin; Ballard Power Systems Firması'nca geliştirilen 60 yolcu kapasiteli ve 275 HP gücünde ve yakıt hücreleri tavana yerleştirilen bir otobüsle yapılan denemede, 400 km'lik bir yol alınmıştır. Daimler-Benz Firması tarafından gerçekleştirilen tanıtımda ise yakıt olarak Metanol kullanan ve 42 litrelik yakıt

deposuna sahip yolcu aracı ile 400 km'lik bir mesafe katedilebileceği gösterilmiştir. Toyota'nın, geliştirdiği prototipe yönelik açıklamasında, bu mesafe 500 km'dir. ABD Posta İdaresi, Texas El Paso'da yakıt pilli bir Ford Fiesta aracını 1986 yılından beri posta dağıtım işlerinde kullanmaktadır. Ford'un FC5 kavram otomobili, geliştirilmekte olan beşinci nesil yakıt hücresi teknolojisiyle çalışacak ve Avrupa için düşünülen beş kişilik bir binek otomobilidir. Bu teknoloji, Ford, Ballard Power Systems ve Daimler-Chrysler tarafından birlikte geliştirilmektedir. Hidrojen araçta gaz yada sıvı halinde depolanabilmekte ayrıca da reformasyon teknolojisi kullanılarak metanolden hatta benzinden bile üretilebilmektedir. Ford, 2004 yılı itibariyle yakıt hücreli bir aracın seri üretimine başlamayı planlamaktadır.

Daimler-Chrysler şirketi tarafından NECAR 4 olarak adlandırılan otomobilin en önemli özelliği Amerika'da yakıt piliyle çalışan ilk otomobil olmasıdır (Şekil 2.5). Bu otomobilde yakıt olarak sıvı hidrojen kullanılmıştır. Silindir biçimiyle büyükçe bir termosu andıran sıvı hidrojen deposu aracın arka bölümüne yerleştirilmiştir. NECAR 4'te kullanılan yakıt pilleri, Kanada'nın



Şekil 2.5. Yakıt pili ile çalışan Necar 4 otomobili ve yapısı [Daimler-Chrysler].

Vancouver kentindeki Ballard Power Systems tarafından üretilmiştir. NECAR 4, Daimler-Benz şirketinin 1994 yılında ürettiği ilk yakıt pilli otomobil olan NECAR 1'e göre çok gelişmiş bir araçtır. NECAR 1'de kullanılan 800 kg'lık yakıt pili sistemi ancak bir minibüse yerleştirilebilirken, geriye şoförle birlikte iki kişilik yer kalmaktaydı. 1996'da geliştirilen NECAR 2 biraz daha gelişmişti; her şeyden önce minibüs değil artık sıradan bir otomobildi. NECAR 2, saatte 110 km'lik bir hıza ulaşabiliyor ve bir depo hidrojenle 250 km yol alabiliyordu. NECAR 4 ise saatte 145 km'lik bir hıza sahiptir ve bir depo hidrojenle tam 450 km gidebilmektedir. Daimler-Chrysler'in yanı sıra Honda, General Motors, Ford ve Toyota gibi dev otomobil şirketleri de yakıt pilli araçlar üzerinde çalışmaktadırlar. Tüm bu şirketlerin amacı 2004'te piyasaya, sınırlı sayıda da olsa, yakıt pili teknolojisine dayalı otomobiller sürmektir.

Dünyaca isim yapmış tüm araç üreticisi firmaların yakıt hücrelerine yönelik yoğun çalışmaları devam etmektedir. Bu konuda sadece, Daimler-Benz ve Ballard Firması tarafından yakıt hücresi teknolojisine yönelik olarak yaklaşık 350 milyon dolarlık ortak bir yatırımın gerçekleştirilmesi için bir çalışmanın başlatılmış olması, yakıt hücresi ile ilgili çalışmaların, dünyada söz sahibi firmalar tarafından ne derecede önemsendiğini göstermesi açısından anlamlıdır.

Yine geliştirilmekte olan proton değiştirici membranlı (polimer elektrolit kullanan) veya alkali elektrolitli yakıt hücreleri, ulaştırma sektörü ve dağıtılmış güç uygulamaları için önem taşımaktadır. Polimerler ve katalizör-elektrot-membran tasarımları konusunda yürütülen Ar-Ge çalışmaları sonucu, bunların maliyetlerinin düşmesi beklenmektedir.

2.3.3. Sivil Amaçlı Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri için, dünya pazarının otomotiv sanayi dışında, küçük elektrik santralleri sanayi olacağı düşünülmektedir. Bu sebeple, yakıt pillerinin elektrik

santrallerinde büyük miktarda elektrik üretiminde kullanılmasına yönelik araştırmalar önemli ölçüde artmıştır. Yakıt pillerinde, elektrik üretimi sırasında ortaya çıkan karbon dioksit ve sıcak su buharı da başka bir türbini döndürmede yani ek bir elektrik üretiminde kullanıldığında, yakıt pili elektrik santrallerinde enerji verimi % 80'ler düzeyine yükselmektedir. Bunların yanı sıra yakıt pili elektrik santralleri çok da az yer kaplarlar; 2 MW'lık güç üretebilen böyle bir santral, 20 m² den az bir alana kurulabilir.

Örneğin Kaliforniya'da kömürün gazlaştırılmasıyla elde edilen ürünlerin (CO, H₂ vs.) yakıt pillerinde kullanılması ile 150 MW'lık bir enerji üretim istasyonu kurulmuştur. Tokyo Elektrik Şirketi birkaç yıl öncesinde 4.5 MW'lık hidrojen yakıt pilli elektrik üretimi denemelerini başlatmış olup, şimdi 11 MW'lık yakıt pilli santralini ele almıştır. Hidrojen yakıt pilli elektrik üretimi üzerinde, adı geçen şirketten başka International Fuel Cells, Kansai Electric Power, Pratt & Whitney, Exxon, Texaco, Siemens, Toshiba, Westinghouse, ONSI, EPRI gibi şirketler de çalışmaktadır. Ballard Power Systems firması 2002 yılında 20 kW'lık ve 250 kW'lık yakıt pilli elektrik üreteçlerini ticari olarak piyasaya sürmeyi planlamıştır ve çeşitli prototipleri halihazırda dünyanın değişik yerlerinde kullanılmaktadır. ABD'nin ONSI şirketi ise 2 MW'lık ergimiş karbonat teknoloji ile 650⁰C sıcaklıkta çalışan bir santrali hizmete sokmuştur. Kanada'da demiryolu elektrifikasyonunda, Almanya'da denizaltıların çalıştırılmasında yakıt pillerinin kullanımı üzerinde durulmaktadır [Blomen *et.al.* 1993, Kadirgan ve Fıçıoğlu 1992, Özdemir ve Kılıçaslan 1995].

2.3.4. Askeri Amaçlı Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri askeri amaçla da kullanılmaktadır. Elde taşınabilen 0.5-1 kW'lık enerji kaynakları (telekomünikasyon vs. amacıyla) yanında yakıt pilleri ile çalışan araçların sessiz olmaları kullanım alanını artırır. Yakıt pilleri ağırlık ve hacmin kritik parametre olduğu denizaltı uygulamalarında da enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır.

2.4. Yakıt Pilinde Kullanılan Yakıtlar

Yakıt pillerinde yakıt olarak alkoller, doğal gaz, LPG yada hidrojen kullanılabilir. Hangi yakıt kullanılırsa kullanılsın, yakıtlardan hidrojen içeriği zengin gaz elde etmek esastır. Metanol, etanol, etilen glikol, gliserol ve propanol gibi alkoller; yüksek enerji yoğunlukları, sulu elektrolitlerdeki yüksek çözünürlükleri, emniyetli depolama ile kullanım kolaylığı, yüksek reaksiyon kabiliyeti gibi özellikleri nedeniyle yakıt pilleri için uygun yakıt kaynakları olarak düşünülebilir.

Metanol renksiz, saydam, hafif kokulu bir sıvıdır. Günümüzde doğal gaz veya kömürden metanol üretilmektedir. Ayrıca biyoteknolojik yöntemlerle metanol üretimi de gittikçe önem kazanmaktadır. Biyokütle kaynaklarından evsel ve endüstriyel atıklardan biyoteknolojik yöntemlerle metanol elde edilmektedir. Yakıt pilinin özel bir uygulama alanı olarak taşıtları düşünecek olursak, metanolün taşıtlarda yakıt olarak kullanılmasının bir çok üstünlükleri vardır. Metanol anotta hemen tepkimeye girer ve tıpkı benzin gibi oda sıcaklığında sıvı bir maddedir. Benzin istasyonlarında önemli bir değişikliğe gidilmeden kolayca satılabilir. Taşıtlarda metanol için gereken yakıt deposu hidrojeninkinden çok daha küçük ve hafiftir.

Etanol (C_2H_5-OH), içerisinde hidrokarbon bulunan mısır, buğday, arpa, patates, şeker pancarı, şeker kamışı gibi zirai ürünlerden elde edilmektedir. Bu nedenle ekonomisi tarıma dayalı ülkeler için alternatif yakıt olarak etanolü üretmek daha caziptir. Hidrazin yakan yakıt pilleri de yapılmıştır ancak bu pahalı yakıt, özel maksatlarla örneğin, uzay araçlarında kullanılmaktadır.

Bununla beraber tüm bu yakıtlar arasında enerji verimi en yüksek olanı hidrojendir. Bugün yakıt seçimindeki kriterler olarak; motor yakıtı olma özelliği, dönüşebilirlik yada çok yönlü kullanıma uygunluk, kullanım verimi, çevresel uygunluk, emniyet ve efektif maliyet açısından yapılan değerlendirmeler, hidrojen lehine sonuç vermektedir. Yakıtın dönüşebilirliği

yada çok yönlü kullanımı, yanma işlemi dışında, diğer enerji dönüşümlerine uygunluğunu gösterir. Hidrojen alevli yanmaya, katalitik yanmaya, direkt buhar üretimine, hidridleşme ile kimyasal dönüşüme ve yakıt hücresi ile elektrik dönüşümüne uygun bir yakıt iken, fosil yakıtlar yalnızca alevli yanmaya uygundur.

Kullanımı ilk sırada yer alan petrol ve doğal gazın sınırlı sunumuna karşın, hidrojen su içinde bol bulunan bir maddedir. Hidrojen doğada hazır bulunan bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilen bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen üretiminde genellikle kullanılan hammaddeler ise su, fosil yakıtlar ve biyomas malzemedir. Bugün dünyada teknolojik gereksinimlerle yılda $500-600 \times 10^9 \text{ m}^3$ hidrojen, fosil yakıtlardan üretilerek kullanılmaktadır. Hidrojenin temelde, sudan yenilenebilir enerjilerle üretilmesi ana ilkedir ve üretim yöntemlerinin başında suyun doğrudan elektrolizi gelir. Elektroliz için elektrik gereksinimi fosil yakıtlardan, hidroelektrik kaynaktan, nükleer güçten, jeotermal enerjiden, güneş, rüzgar ve deniz dalga enerjilerinden elde olunabilir. Gelecek için üzerinde en çok durulan yöntem fotovoltaiik güneş panellerinin kullanılmasıdır. Hidrojen, doğal gazın ve gaz hidrokarbonların buhar reformasyonu veya kömürün gazlaştırılması gibi yöntemler ile de üretilmektedir [Blomen *et.al.* 1993, Tüsiad 1998, Ültanır 1992].

2.5. Yakıt Pilinin Termodinamik Açıdan İncelenmesi

Fosil yakıtların yakılması ile elektrik enerjisi üreten enerji dönüşüm cihazlarının (ısı makinaları vb.) verimleri, Carnot çevrimi ile sınırlıdır. Tersinir veya tersinmez herhangi bir ısı makinasının ısı verimi:

$$\varepsilon_c = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (2.5)$$

ifadesiyle belirlenir. Burada Q_H ısı makinasına T_H sıcaklığındaki ısı enerji deposundan geçen ısı, Q_L ise ısı makinasının T_L sıcaklığındaki ısı enerji deposuna verdiği ısıdır. Tersinir bir ısı makinası için maksimum verim ise:

$$\varepsilon_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.6)$$

olarak ifade edilir. Carnot çevrimine göre, bir ısı makinasının verimi T_H sıcaklığı yükseltildikçe veya T_L sıcaklığı düşürüldükçe artar. Bugün iş yapan makinelerin çoğunluğunun ısı verimi % 40'ın altındadır. Bu noktada yakıt pillerinin en cazip tarafı da, verimlerinin Carnot çevrimi verimi ile sınırlandırılmış olmamasıdır. Yakıt pillerinde ideal halde, kimyasal enerji % 83'e ulaşan bir verimle dönüştürülebilir [Çengel and Boles 1996].

2.5.1. Yakıt Pilinin Tersinir Termodinamiği

Yakıt pilinin verebildiği elektriksel enerji pildeki tepkimelerde yapılan toplam W işine eşit alınabilir. Bir olaydaki yararlı W işi, olay tersinir olduğu takdirde en büyük değerdedir ve o zaman sistemdeki serbest enerji değişimi ΔG 'ye eşit olur. Kendiliğinden olan olayların serbest enerji değişimi eksi işaretlidir [Zeren 1997].

$$W = -\Delta G \quad (2.7)$$

Yakıt pilindeki serbest enerji değişimi, elektrotlarda yer alan toplam elektrokimyasal değişiklikler (kimyasal tepkimeler, çözünme v.b.) sonunda ortaya çıkar. Yakıt pilinin çalışması sırasında elektrotlarda bu olaylar olmakta ve bir iş yapılmaktadır. Bu arada, elektronlara pil gerilimine (E) eşit bir enerji verilmektedir. Her bir elektrona verilen enerji pil gerilimine eşit olduğuna ve devreden nF kadar elektrik yükü (elektron) geçtiğine göre, pilde yapılan toplam elektriksel iş $W=nFE$ kadar olacak ve dolayısıyla,

$$\Delta G = -nFE \quad (2.8)$$

yazılabilecektir. Bu denklem, pildeki tepkimelerin serbest enerji değişimini pil gerilimine bağlayan çok önemli bir bağıntıdır. Tepkimelerin serbest enerji değişimini biliyorsak pil gerilimini hesaplayabiliriz. Yada pil gerilimini deneyle belirleyerek pildeki toplam olayların serbest enerji değişimini bulabiliriz.

Bir yakıt pilinde sabit basınç ve sabit sıcaklıkta tersinir olarak yürüyen ekzotermik tepkime sırasında açığa çıkan ısı ΔH tepkime entalpisine eşittir. Bununla beraber yakıt pilinde tersinir olarak yürüyen bir kimyasal olay sırasında ΔH tepkime entalpisine eşit olan kimyasal enerjinin ancak ΔG serbest enerjisine eşit olan kadarı elektriksel işe dönüşebilmekte, geri kalan kısmı ise sistemde q_{tersinir} ısı (kullanılmayan enerji) olarak kalmakta ve $q_{\text{tersinir}}/T = \Delta S$ entropi artışına neden olmaktadır. q_{tersinir} yakıt pilinin çalışması sırasında yayılan ısı miktarıdır. Buradan hareketle:

$$W = \Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - q_{\text{tersinir}} \quad (2.9)$$

ifadesi yazılabilir. Ayrıca, serbest enerji değişimini sistemdeki entalpi değişimine bağlayan

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (2.10)$$

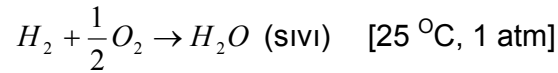
Gibbs-Helmholtz eşitliğindeki ΔG yerine (2.8) bağıntısındaki değerini koyup düzenleyerek, entalpi değişimini de pil gerilimine bağlanabilir.

$$\Delta H = -nF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] \quad (2.11)$$

Bu bağıntıdan yararlanarak, E ve sabit basınçtaki sıcaklık katsayısı $(\partial E / \partial T)$ [belli bir sistemin, sabit basınçta belirli sıcaklık aralıklarında Potansiyel ölçüldüğünde, potansiyel/sıcaklık katsayısı bulunabilir] bilindiğine göre, pilde oluşan tepkimenin entalpi değişimi hesaplanabilir. Ayrıca, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ olduğuna göre, Gibbs-Helmholtz denkleminde soldaki ΔG yerine bu değeri koyup gerekli kısaltmalar yapılarak ve sonra türevdeki ΔG yerine (2.8) bağıntısındaki karşılığını koyup düzenleyerek entropi değişimi de bulunabilir [Blomen *et.al.* 1993, Sahin 1989, Zeren 1997]:

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (2.12)$$

En genel halde bir yakıt pilindeki toplam tepkime;



şeklindedir. Standart şartlarda, yukarıdaki tepkime uyarınca açığa çıkan toplam enerji $\Delta H^\circ = -285.84$ kJ/mol iken bu enerjinin faydalı işe dönüşebilen kısmı $\Delta G^\circ = -237.2$ kJ/mol'dür. Buradan hareketle bir yakıt pilinin ideal haldeki en büyük verimi:

$$\mathcal{E}_{ideal} = \frac{\text{üretilen faydalı enerji}}{\text{açığa çıkan toplam ısı enerjisi}} \quad (2.13)$$

$$\mathcal{E}_{ideal} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{nFE^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{-237.2}{-285.84} = 0.8298 \text{ (~\% 83)} \quad (2.14)$$

olarak hesaplanır.

Yine normal koşullarda tersinir olarak çalışan bir yakıt pilinden elde edilebilecek en yüksek gerilim (E_{ter}^o) 1.229 voltur. Tablo 2.2'de (2.3) nolu tepkime için değişik sıcaklıklarda serbest enerji değişimi, tersinir haldeki hücre voltajı ve tersinir hal için verim üst sınırı verilmiştir. Fakat yakıt pili çalıştırıldığında ve devreden akım geçmeye başladığında, elektrotlarda meydana gelen tersinmezlikler nedeniyle, uygulamada çok daha düşük verim ve gerilim değerleri elde edilir. Uygulamadaki bu farklılık aktivasyon, konsantrasyon ve ohmik polarizasyonlar gibi, tersinmezliklere yol açan çeşitli kayıplardan ileri gelmektedir [Blomen *et.al.* 1993, Fuel Cell Handbook 2000, Hirschhenhofer *et.al.* 1999].

Tablo 2.2. Farklı Sıcaklıklarda ($H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$) tepkimesi için serbest enerji değişimi, E_{ter} ve tersinir haldeki verim üst sınırı.(yakıtın üst ısı değeri değeri baz alınmıştır.) [Larminie and Dicks 2001].

Ürün Suyun Fazı	Sıcaklık (°C)	ΔG (kJ/mol)	En Yüksek EMF (V)	Verim Sınırı (%)
SIVI	25	-237,2	1,229	83
SIVI	80	-228,2	1,18	80
GAZ	100	-225,2	1,17	79
GAZ	200	-220,4	1,14	77
GAZ	400	-210,3	1,09	74
GAZ	600	-199,6	1,04	70
GAZ	800	-188,6	0,98	66
GAZ	1000	-177,4	0,92	62

Elektrotlarda oluşan polarizasyonlar sonucunda meydana gelen gerilim düşümleri başarıımı düşürür. Bu nedenle, akım çekilirken gerilim değeri, $E_{tersinir}$ yerine daha küçük olan V_{ϕ} (belli bir akım yoğunluğuna karşılık gelen voltaj) değerine düştüğü için bir yakıt pilinin gerçek verimi çalışma voltajına (V_{ϕ}) bağlı olarak,

$$\varepsilon_{gerçek} = \varepsilon_{ideal} \times \frac{V_{\zeta}}{E_{ter}^o} = 0.83 \times \frac{V_{\zeta}}{1.229} = \frac{V_{\zeta}}{1.48} \text{ (veya } 0.6752 V_{\zeta}) \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir. $\frac{V_{\zeta}}{E_{ter}}$ oranı gerilim verimi $\varepsilon_{geri\ lim}$ olarak adlandırılır.

$$\varepsilon_{gerçek} = \varepsilon_{ideal} \times \varepsilon_{geri\ lim} \quad (2.16)$$

Bockris and Srinivasan 1969 ve Berger 1968 tarafından yakıt pilinin toplam verimi

$$\varepsilon = \varepsilon_{ideal} \times \varepsilon_{geri\ lim} \times \varepsilon_{faradik} \quad (2.17)$$

denklemleri ile tanımlanmıştır. (2.17) nolu denklemdeki $\varepsilon_{faradik}$ ifadesi akım veya

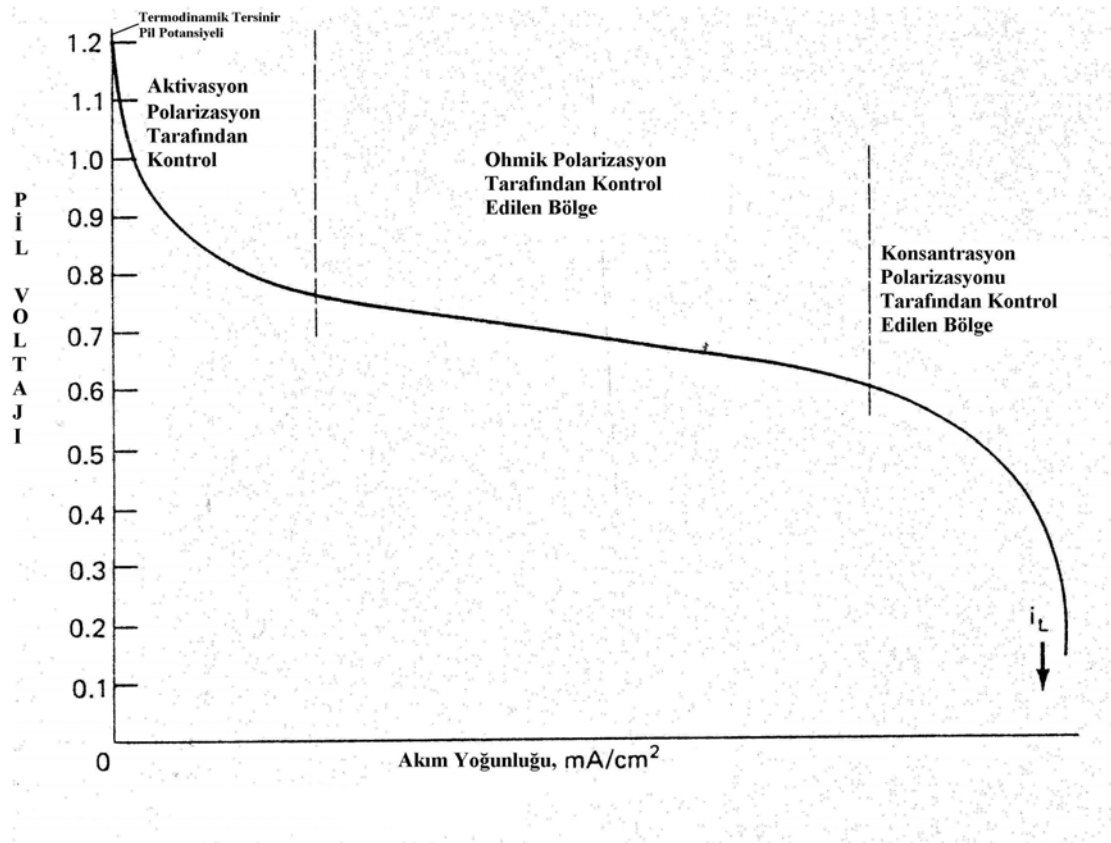
faradik verim olarak adlandırılır. $\varepsilon_{faradik} = \frac{I}{I_m}$ denklemi ile tanımlanır ve yakıt

pilinde genel olarak 1'e eşit alınabilir. Açıkça görüldüğü gibi yakıt pilinin verimi hücreden elde edilen voltaja bağlıdır. (2.15) bağıntısından da anlaşılacağı gibi, gerilim verimi daima 1'den küçük olacağına göre bir yakıt pilinin gerçek verimi hiç bir zaman ideal verime eşit olamaz. Ayrıca (2.14) bağıntısından da ideal verimin sonlu bir büyüklük olduğu ve en yüksek değerin 0.83 olabileceği görülmektedir. İdeal verimin 1 olması için $\Delta G = \Delta H$ olmalıdır. Oysa kimyasal tepkimelerde ΔG daima ΔH 'den küçüktür ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Tepkimelerin ve ürünlerin entropilerine bağlı olarak ΔG , ΔH 'den % 10-20 kadar küçük olur. Bundan dolayı enerji dönüşümünde ana hedef, (V_{ζ}/E_{ter}) değerinin mümkün olduğunca 1'e yaklaştırılmasıdır. Araştırmalar gerilim verimini artırmaya yönelik çabalar şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bunun içinde pilin iç direnci küçük olmalıdır. Öyleyse iletkenliği olabildiğince büyük

elektrolitler ve elektrotlar kullanılmalı ve yakıt pilinin başarımını önemli ölçüde etkileyen katalizör üzerine yoğun çalışmalar yapılmalıdır [Hirschenhofer *et.al.* 1999, Fuel Cell Handbook 2000, Zeren 1997].

2.5.2. Tersinmez Termodinamik

Bir yakıt pilinin başarımı en iyi şekilde 'Gerilim-Akım yoğunluğu' eğrisi (Polarizasyon eğrisi) ile ifade edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Gerilim-akım yoğunluğu eğrisi [Blomen *et.al.* 1993].

Akım yoğunluğu elektrotlardan birinin birim yüzeyine isabet eden akım şiddetidir. Genellikle $i=I/S$ şeklinde gösterilir.

i = akım yoğunluğu (A/cm^2)

I = devreden geçen akımın şiddeti (A)

S = elektrotlardan birinin yüzey alanıdır (cm^2).

Pratikte devreden geçen akımın miktarının artışına bağlı olarak voltaj değeri düşmektedir. Polarizasyon, aşırı potansiyel veya aşırı gerilim olarak adlandırılan voltajdaki bu kayıplar;

- (i) Ohmik polarizasyon (η_{ohm})
- (ii) Konsantrasyon polarizasyonu (η_{kon})
- (iii) Aktivasyon polarizasyonu (η_{akt})

olarak sınıflandırılabilir. Gerek anotta ve gerekse katotta meydana gelen ara tepkimelerden herhangi biri, bir nedenle yavaş cereyan ediyorsa dengeye ulaşmak mümkün olmaz ve elektrot tersinir davranmaz. Elektrokimya'da yavaş olan bu adımlar ve tersinmezlik nedenleri, polarizasyona neden olur. Belirtildiği gibi, polarizasyon elektrot prosesinde yavaş cereyan eden bir adımın sonucudur. Elektrotta meydana gelen olaylar başlıca dört adımdan oluşur:

- 1- Atomların elektrot yüzeyine soğrulması (adsorplanması),
- 2- Tepkenlerin yüzeye yayılması,
- 3- Etkin bölgede tepkime ve soğurulmuş ürünlerin oluşması,
- 4- Ürünlerin katalizör yüzeyinden uzaklaşması.

Bu dört adımdan herhangi biri, elektronların dolayısı ile akımın geçiş hızını belirleyen yavaş adım olabilir. Polarizasyon, devreden akım geçtiği haldeki elektrot potansiyeli ile o elektrotun tersinir potansiyeli (devreden akım geçmediği haldeki) arasındaki fark olarak ifade edilebilir [Petrucci and Harwood 1993].

2.5.2.1. Ohmik Polarizasyon

Yakıt pilinde gerçekleşen bütün ohmik kayıpların toplamını gösterir. Elektrotta meydana gelen elektronik empadanslar (öz dirençler), temaslar,

elektrolit boyunca göç eden iyonlara karşı elektrolitin direnci gibi kayıplar ohmik kayıplara örnek olarak verilebilir. Elektrotlar ve elektrolitteki bu kayıplar ohm kanunu uyarınca;

$$\eta_{ohm} = i.R \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilebilir [Blomen *et.al.* 1993].

η_{ohm} = Ohmik polarizasyon (V)

R = Toplam pil direnci (Ω)

2.5.2.2. Konsantrasyon Polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonu kütle transferi etkilerinden kaynaklanan enerji kayıplarını gösterir. Pratikteki akım yoğunluklarında, reaktanların elektrokimyasal tepkime bölgesine ve ürünlerin elektrokimyasal reaksiyon bölgesinden dışarıya transferlerindeki yavaşlıklar, konsantrasyon polarizasyonunun başlıca nedenidir. Elektrotta, akım geçtiği halde ve akım geçmediği haldeki, meydana gelen konsantrasyon değişikliği sonucu oluşan potansiyel farka konsantrasyon polarizasyonu denir. Konsantrasyon polarizasyonu:

$$\eta_{kon} = \frac{R \times T}{n \times F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (2.19)$$

denklemleri ile ifade edilir. Bu denklemde; R=Gaz sabiti (8.314 J/mol K), T=Sıcaklık-(K), n=Elektron sayısı, F=Faraday sabiti (96500 coulombs), i=Akım yoğunluğu-(mA/cm²), i_L =Limit akım yoğunluğu-(mA/cm²) ile ifade edilirler.

Bir yakıt pilinde konsantrasyon polarizasyonu her iki elektrotta da birbirinden bağımsız olarak meydana gelir. Bu nedenle bütün hücre için söz konusu konsantrasyon polarizasyonu her iki elektrotta meydana gelen

polarizasyonun toplamı olarak ifade edilir [Blomen *et.al.* 1993, Hirschenhofer *et.al.* 1999].

$$\eta_{\text{kon(hücre)}} = \eta_{\text{kon (anot)}} + \eta_{\text{kon(katot)}} \quad (2.20)$$

2.5.2.3. Aktivasyon Polarizasyonu

Aktivasyon polarizasyonu elektrotta meydana gelen tepkimelerden kaynaklanan enerji kayıplarını gösterir. Bir çok kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için aşılması gereken bir enerji sınırı vardır. Yalnızca yeterli enerjiye sahip moleküller bu enerji engelini aşabilirler.

Yakıt pilindeki elektrokimyasal tepkimeler için bu enerji sınırı aşılrken kaybolan aktivasyon enerjisi

$$\eta_{\text{akt}} = a + b \log(i) \quad (2.21)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklem, diğer nicelikler sabit iken bir elektrottaki polarizasyonun akım yoğunluğuna bağıllığı için Tafel tarafından denel olarak bulunmuştur. ($\eta_{\text{akt}} \geq 50-100$ mV olduğu elektrokimyasal denklemler için η_{akt} , Tafel denklemi ile tanımlanabilir.) Bu denklemde;

$$a, b = \text{sabitler} \left(a = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \log i_0 \text{ ve } b = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \right)$$

i = Akım yoğunluğu

α =Elektron transfer katsayısı

b sabitine Tafel eğimi denir ve η -log*i* eğrisinin eğimi ile ölçülür. Elektrokimyasal bir tepkime için Tafel eğimi, oda sıcaklığında 100 mV/(log akım yoğunluğu) değerindedir. Bu nedenle oda sıcaklığında, akım yoğunluğunun 10 misli artması, aktivasyon polarizasyonunun 100 mV artmasına neden olur. Yine bu sebeptendir ki, elektrokimyasal tepkimeler için daha düşük Tafel eğimi veren elektrokatalizörlerin araştırılması ve

geliştirilmesi yararlı olacaktır. Bir hücredeki toplam aktivasyon polarizasyonu ise:

$$\eta_{akt(hücre)} = \eta_{akt(anot)} + \eta_{akt(katot)} \quad (2.22)$$

Konsantrasyon ve aktivasyon aşırı potansiyelleri, sıcaklığa, elektrolitin konsantrasyonuna, akım yoğunluğuna ve elektrot yüzeyinin özelliklerine bağlıdır. Bir pilde toplam voltaj kaybı bu üç polarizasyonun toplamından oluşur.

$$\eta = \eta_{kon(hücre)} + \eta_{akt(hücre)} + \eta_{ohm(hücre)} \quad (2.23)$$

Toplam polarizasyon (2.23) bağıntısı ile hesaplanır [Blomen *et.al.* 1993, Hirschenhofer *et.al.* 1999].

2.5.3. Toplam Elektrot Polarizasyonu

Bir yakıt pilinde, konsantrasyon ve aktivasyon aşırı potansiyelleri hem pozitif (katot) hem negatif (anot) elektrotlarda meydana gelebilir. Bu elektrotlarda meydana gelen toplam polarizasyon, η_{kon} ve η_{akt} değerlerinin toplamıdır.

$$\eta_{anot} = \eta_{kon,a} + \eta_{akt,a} \quad (2.24)$$

$$\eta_{katot} = \eta_{kon,k} + \eta_{akt,k} \quad (2.25)$$

Elektrota meydana gelen bu polarizasyonlar, elektrot potansiyelinin ($E_{elektrot}$) değişmesine neden olmakta ve yeni elektrot potansiyeli ($V_{elektrot}$):

$$V_{elektrot} = E_{elektrot} \pm |\eta_{elektrot}| \quad (2.26)$$

bağıntısı ile hesaplanabilmektedir. Anot ve Katot potansiyelleri için sırasıyla;

$$V_{\text{anot}} = E_{\text{anot}} + |\eta_{\text{anot}}| \quad (2.27)$$

$$V_{\text{katot}} = E_{\text{katot}} - |\eta_{\text{katot}}| \quad (2.28)$$

yazılabilir. Bu durumda bir yakıt pilinden, akım geçmesinin net sonucu, anot potansiyelinin artması ve katot potansiyelinin pilin voltajını da indirgeyerek azalmasıdır.

2.5.4. Yakıt Hücresi Net Voltajı

Bir yakıt pilinin gerilimi (V_{pil} , elektrot potansiyellerinin farkı), katot potansiyelinden (V_{katot}), anot potansiyeli (V_{anot}) ve ohmik polarizasyon ($\eta_{\text{ohm}}=i \times R$) çıkarılarak bulunur;

$$V_{\text{pil}} = V_{\text{katot}} - V_{\text{anot}} - iR \quad (2.29)$$

(2.27) ve (2.28) ifadeleri (2.29) ifadesinde yerine konulursa :

$$V_{\text{pil}} = E_{\text{katot}} - |\eta_{\text{katot}}| - (E_{\text{anot}} + |\eta_{\text{anot}}|) - iR \quad (2.30)$$

veya [$\Delta E_e = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}}$ olmak üzere]

$$V_{\text{pil}} = \Delta E_e - |\eta_{\text{katot}}| - |\eta_{\text{anot}}| - iR \quad (2.31)$$

olarak ifade edilebilir.

Denklem (2.31) göstermektedir ki, yakıt pilinden akım geçmesi, elektrot kayıpları ve ohmik polarizasyon nedeniyle, pil voltajının azalması ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle araştırmalar bu polarizasyon kayıplarını azaltma yönünde devam etmektedir. Bu da ancak yakıt pilinin çalışma şartlarını modifiye etmekle mümkün görünmektedir (daha yüksek gaz basınçları, yüksek çalışma sıcaklığı vs.). Ayrıca daha iyi katalizör, daha

iletken bir elektrolit kullanarak ve elektrot yapıları yeniden düzenlenerekten önemli iyileşmeler sağlanabilir.

Bir yakıt pilinde, polarizasyona etki eden faktörler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 1- Akım yoğunluğu: Akım yoğunluğu arttıkça polarizasyon değerlerinde de bir artış meydana gelir.
- 2- Sıcaklık: Sıcaklıkla ters orantılıdır. Sıcaklık arttıkça polarizasyon azalır.
- 3- Basınç: Basınç artması ile (düşük basınçlarda) polarizasyon azalır.
- 4- Zaman: Bir elektrodun polarizasyonu genel olarak zamanla artar.

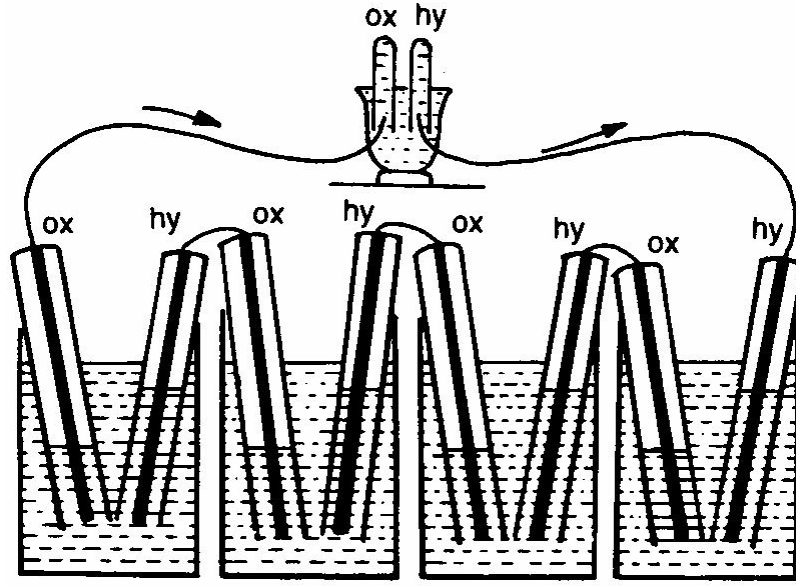
Bu polarizasyonların net sonucu olarak pratikte kullanılan yakıt pilleri $100-400 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluklarında, $0.5-0.9 \text{ V}$ gerilim üretirler. Herhangi bir yakıt pilinde daha yüksek sıcaklık veya basınçlarda çalışılması sonucu daha iyi başarımlar elde edilebilir, buna karşın daha zor koşullarda çalışma durumunda kalacak malzeme ve donanımlardan kaynaklanacak problemlerle karşılaşılır [Blomen *et.al.* 1993, Hirschenhofer *et.al.* 1999, Fuel Cell Handbook 2000, Şahin 1989].

3. ALKALİ YAKIT PİLİ

Alkali yakıt pili (AYP) 1960'lı yılların başında geliştirilmiş ilk modern yakıt pilidir. İlk kez Apollo uzay mekiğinin elektrik ihtiyacını karşılayarak uygulama alanı bulmuştur. Diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında, oksijen elektrodunun aktifliği ve bir çok malzemenin alkali elektrolitin daha az korozif olan ortamında katalizör olarak kullanılabilmesi, alkali yakıt pilinin üstün özellikleridir. Bu bölümde alkali yakıt pilinin tarihçesi ve ticari uygulamaları, çalışma prensibi ve parametreleri, tipleri, elektrot yapıları, kullanılan yakıtlar, ana elemanları, başarımlar ölçütleri ve çözülmesi gereken temel problemler ile ilgili bilgiler verilmiştir.

3.1. Tarihçe ve Ticari Uygulamalar

Aslında mesleği avukatlık olan Sir William Grove tarafından icat edilen ilk yakıt pili, sülfürik aside batırılmış platin elektrotlardan oluşmaktaydı. Grove, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi ardı sıra dizilen her bir hücreyi birbirine seri bağlayarak ürettiği elektriği suyun hidrolizinde kullanmıştır [Kiros 1996, Kivisaari 1992, Larminie and Dicks 2001]. Daha sonraları Ludwig Mond ve Charles Langer, Grove tarafından geliştirilen yakıt pilinde bazı değişiklikler yaparak, saf oksijen yerine hava ve saf hidrojen yerine ise kömürden elde edilecek saf endüstriyel gaz ile çalışacak bir yakıt pili tasarlamaya çalışmışlardır [Kivisaari 1992]. Buna karşın yakıt pilinin ilk başarılı uygulamaları Francis Bacon tarafından ancak 1932 yılında başlatılabilmektedir. O yıllarda Bacon yakıt pilinin ticari bir cihaz olabilmesi için asidik hücrelerde kullanılan ve oldukça pahalı olan Platin elektrot yerine maliyeti daha düşük bir alternatifi ile değiştirilmesi gerektiği sonucuna varır. Böylece ilk olarak, asidik elektrolit yerine daha az korozif olan ve nikel gibi düşük maliyetli malzemelerin kullanılabildiği alkali elektrolitli yakıt pilini tasarlar [Kivisaari 1992, Blomen *et. al.* 1993, Larminie and Dicks 2001].



Şekil 3.1. Grove'a ait dört adet H_2-O_2 yakıt pili hücresi

1952'de 5 kW'lık H_2-O_2 yakıt pili güç sisteminin inşasını tamamlayarak kullanıma sunar [Blomen *et.al.* 1993]. Bacon pili NASA çalışmalarının temelini oluşturur ve ilk olarak Apollo uzay mekiğinin elektrik ihtiyacının karşılanmasında kullanılır.

Amerika Birleşik Devletleri Apollo uzay programında kullanılan AYP, 57 cm çapında 112 cm uzunluğunda silindirik modüllerden üretilmişti ve toplam 110 kg ağırlığındaydı. Hidrojen ve oksijen gazı ile çalışan böyle bir yakıt pili 27-31 V gerilimde 1.42 kW pik güç üretme kapasitesine sahipti ve ortalama olarak 0.6 kW gücünde çalıştırılmıştı. Apollo projesinde derişik KOH (% 85 ağı.) elektroliti kullanılmıştır. Bununla beraber yüksek derişimli elektrolitlerde hücre başarımı daha seyreltik elektrolitli hücrelerde olduğu gibi yüksek değildir. Bu nedenle çalışma sıcaklığı 260 °C'ye yükseltilmiştir. Apollo yakıt pilinin tipik başarımı 150 mA/cm² akım yoğunluğunda 0.85 V olarak ölçülmüştür. Apollo 8'in aya gerçekleştirdiği görevde 440 saatte 291.7 Kwh elektrik ile birlikte 100 litreden fazla su üretilmiştir [Fuel Cell Handbook 2000].

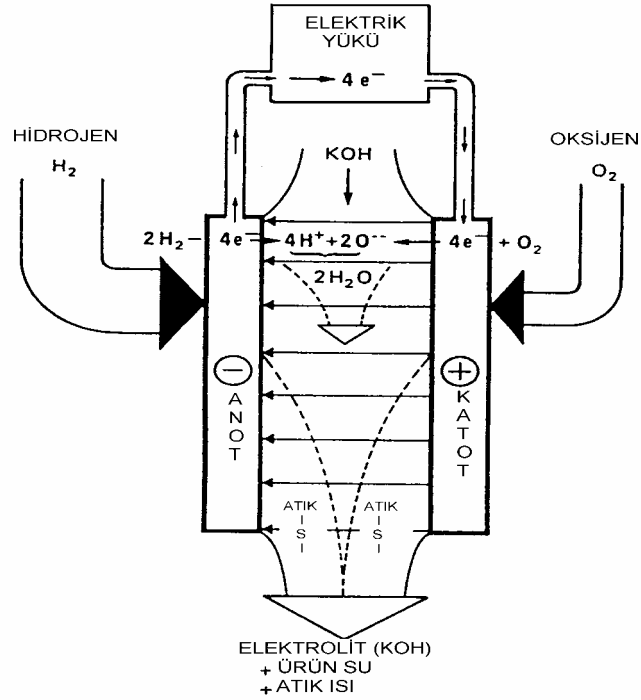
Orbiter uzay mekiğinde kullanılan alkali yakıt pili ise 38 cm eninde, 101 cm boyunda ve 35 cm yüksekliğinde dikdörtgen profilde üretilmişti ve toplam 91 kg ağırlığındaydı. 27.5 V gerilimde 12 kW pik güç üretebilen bu yakıt pili, ortalama 7 kW gücünde çalıştırılmıştır. Apollo projesindeki alkali yakıt pili ile aynı basınçta fakat daha düşük sıcaklık (80-90 °C) ve daha yüksek akım yoğunluğunda (0.86 V gerilim değerinde 470 mA/cm²) kullanılmıştır. Elektrolit olarak % 35 ağırlıkta KOH çözeltisi kullanılmış ve anot tarafına yerleştirilen bir elektrolit haznesi ile düzenli olarak tazelenmiştir [Fuel Cell Handbook 2000].

Yine aynı yıllarda Allis-Chalmers Manufacturing Company'den Dr. Hary Karl Ihriger, 20 beygir gücünde (14.9 kW) yakıt pili ile donatılmış traktörü tanıtır [Kivisaari 1992]. Takipeden yıllarda alkali yakıt pillerine önemli bir katkı Justi ve arkadaşları tarafından ucuz Raney nikel ve Raney gümüş elektrotların üretilmesi ile sağlanmıştır. Daha sonraları 70'li yıllarda Alman Siemens şirketi 7-20 kW gücündeki alkali yakıt pili sistemlerini geliştirmiştir. Bir Belçika firması olan ELENCO ise H₂/hava (10 kW) alkali yakıt pilleri üzerinde yoğunlaşarak küçük elektrik santralleri şeklinde ve şehir otobüslerinde kullanılan sistemler geliştirmiştir. Ağırlık ve hacmin kritik parametre olduğu denizaltı ve uzay ortamlarında kullanılmak üzere 60 hücreden oluşan alkali yakıt pili yığını yine Siemens tarafından üretilerek kullanıma sunulmuştur [Strasser 1990, Kadırgan ve Fıçioğlu 1992].

3.2. Çalışma Prensibi

Şekil 3.2'de bir alkali yakıt pili hücresi şematik olarak gösterilmiştir. Hücrede kullanılan elektrotlar, elektron toplayıcı ve dayanıklılığı artırıcı bir metal ağ üzerine (ör. Nikel elek teli), karbon ve teflon karışımı gaz geçirgen tabaka ve platin emdirilmiş karbon ve teflon karışımı ile hazırlanmış aktif tabakalardan meydana gelir. Aradaki elektrolit ise potasyum hidroksit (KOH) sulu çözeltisidir [Blomen *et.al.* 1993, Han 1998, Hirschenhofer *et.al.* 1999]. Alkali yakıt pili genellikle 25-120 °C arası sıcaklıklarda ve atmosferik basınç civarında çalıştırılır. Bazı özel uygulamalarda çalışma sıcaklığı 200 °C'ye

çalışma basıncı ise 14 atmosfere kadar çıkabilir [Blomen *et.al.* 1993, Cameron 1990].

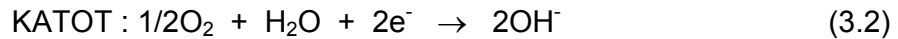


Şekil 3.2. Alkali yakıt pilinin çalışma prensibi [Strasser 1990]

Bir alkali yakıt pilinde elektrik enerjisinin elde edilme süreci kısaca şöyle özetlenebilir: Hidrojen ve oksijen gazları Şekil 3.2’de görülen gözenekli gaz difüzyon elektrotlarına beslenir. Anotta, hidrojen gazının OH^- iyonları ile tepkimeye girerek;



tepkimesi uyarınca yükseltgenmesi sonucu açığa çıkan elektronlar bir dış devre yolu ile katoda taşınır, katotta ise O_2 elektron alarak ve su ile tepkimeye girerek elektrolite indirgenmiş OH^- iyonlarını bırakır.





İyonların elektrolit boyunca göçü ile elektrik devresi tamamlanmış olur. Böylece alkali yakıt pili gibi bir galvanik hücrede, kendiliğinden yürüyen redoks tepkimeleri sırasında alınıp verilen elektronların bir metalik iletken üzerinden, bir elektrottan diğerine aktarılması sonucu hidrojenin kimyasal enerjisi doğrudan elektrik enerjisine dönüşmüş olur [Blomen *et.al.* 1993, Hirschenhofer *et.al.* 1999, Larminie and Dicks 2001, Sarıkaya 1997]. Anotta H_2 gazı ile OH^- iyonlarının tepkimesi sonucunda açığa çıkan suyun bir kısmı daha sonra katot tepkimelerinde tüketilmek üzere elektrolit boyunca göç eder. Bu nedenle ürün suyun yaklaşık 2/3'ü anottan, 1/3'ü katottan hücreyi terkeder [Blomen *et.al.* 1993].

3.3. Ana Elemanlar

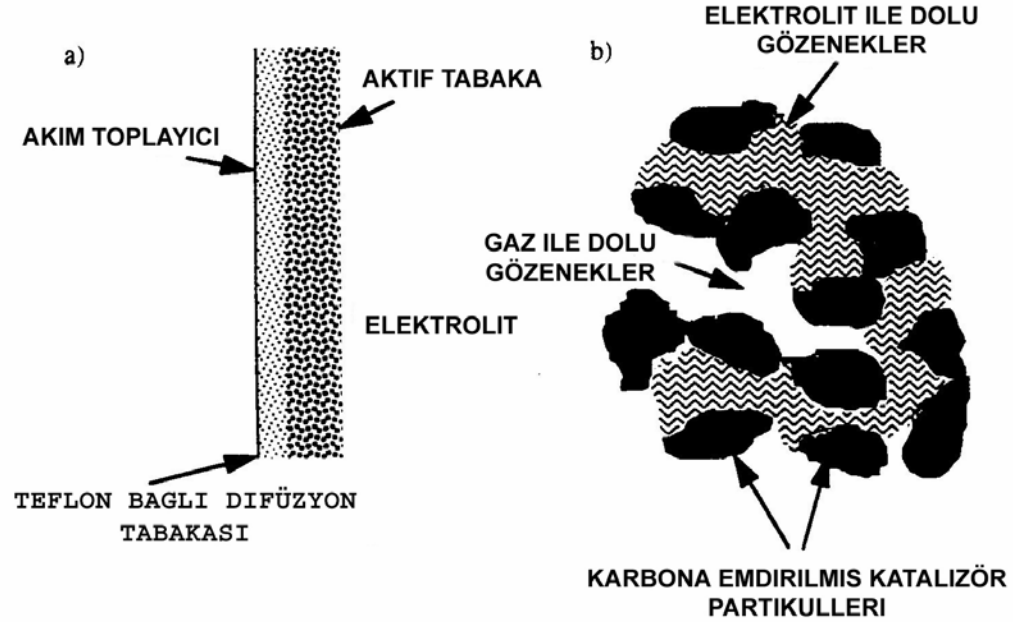
Bir yakıt hücresinin temel bileşenleri; elektrotlar, elektrolit, yakıt ve oksidant olarak sıralanabilir. Bu elemanların seçiminde, uygulamanın türü, yatırım ve işletme giderleri, malzemelerin temin edilebilirliği ve elde edilebilecek başarımlar önemli rol oynar.

3.3.1. Elektrotlar

Bir alkali yakıt pilinde, elektrot malzemelerinde aranılan en önemli özellik, dayanıklı olmalarının yanı sıra iletken olmalarıdır. Elektrotların, yakıt-elektrolit-oksijen arasında bir ara yüzey oluşturmaları ve elektrot tepkimeleri için katalitik görev görmeleri istenir. Bu özelliklere sahip elektrotlar, çok katlı ve gaz geçirgen tipte, gözenekli metal (Raney Nikeli) ve karbon siyahı veya aktif karbon gibi karbon çeşitlerinden yapılabilir [İsfendiyoğlu 1978, Kordesch *et.al.* 1984, Kordesch and Oliviera 1985, Blomen *et.al.* 1993].

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi çok katlı elektrotlar değişik görevler üstlenen tabakaların birleştirilmesi ile hazırlanır. Elektrotların hazırlanmasında akım

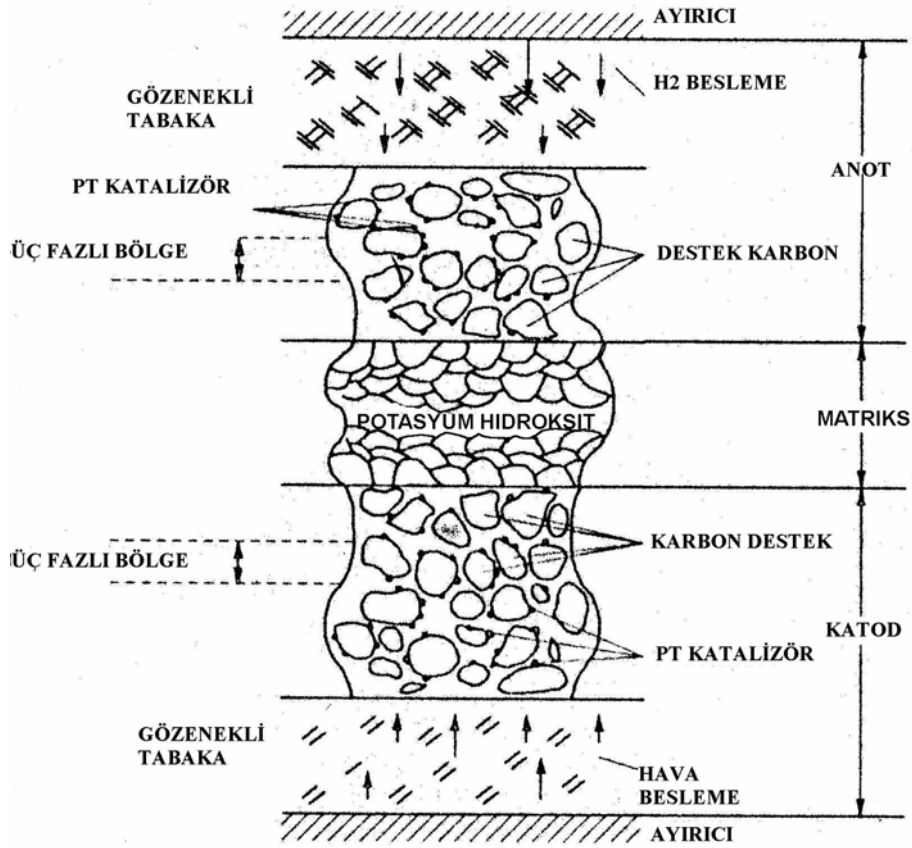
toplayıcı olarak metal bir ağ yerine kimi zaman karbon örtülerde kullanılmaktadır.



Şekil 3.3. a) Çok katlı gözenekli karbon elektrotların kesit görünüşü, b) Gözenekli elektrot yapısının şematik görünüşü [Kiros 1996].

Bir çok tepkime uygun bir katı yüzeyinde gerçekleştirilerek katalizlenebilir. Bu tür katalizlemenin en önemli yanı, gaz yada çözelti fazında bulunan tepkenlerin, katalizör yüzeyine tutunmalarıdır. Ancak yüzeydeki atomların hepsi katalizör görevi görmez. Gözenekli elektrotlarda elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleşebilmesi için beslenen gazlar ve elektrolit, katalizör bir tabaka ile üçlü bölge olarak adlandırılan aktif noktalarda temas etmelidirler. Tepkimelerin gerçekleştiği bu üçlü bölgeler, alkali yakıt pilinde; elektrodun gözeneklerine kısmen yayılmış sıvı fazdaki elektrolit (KOH), katı fazdaki katalizör yüzeyi (Pt) ve gaz fazındaki reaktanlardan (H_2 ve O_2) meydana gelir. Üçlü bölgelerdeki fazların, bu noktalardaki teması ile tepkimeler gerçekleşir. Katalizör ödevi görebilen yerlere etkin bölge denir [Blomen *et.al.* 1993, Petrucci and Harwood 1993]. Her elektrot uygun elektrokimyasal tepkimelere olanak sağlamak amacıyla geliştirilmiş bir katalizör içerir. Örneğin anotta katalizör olarak platin, paladyum, rhodyum, iridyum ve bunların karışım veya alaşımları toz halinde

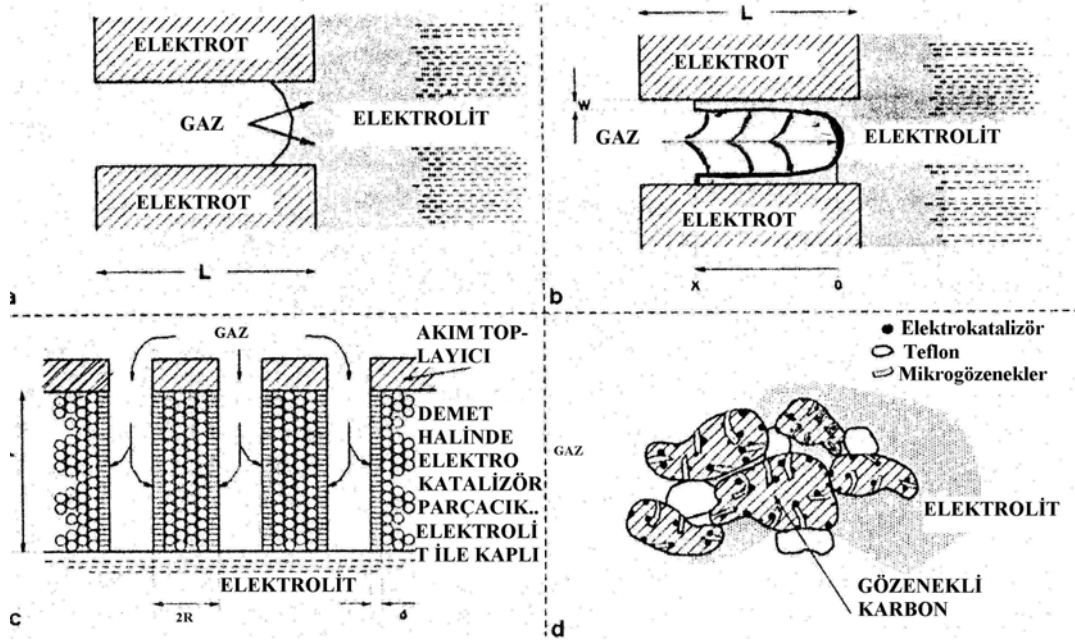
veya karbona emdirilmiş olarak kullanılır. Genellikle platin veya platin paladyum karışımı kullanılmaktadır. Katotta ise anotta kullanılan katalizörlerin yanı sıra altın ve gümüş de kullanılabilir. Yakıt hücrelerindeki tepkime bu katalizör yardımı ile düzenlenir. Yakıt pilindeki tepkimeler bu üçlü bölgede (Şekil 3.4) temaslar boyunca cereyan eder [Blomen *et.al.* 1993, İsfendiyaroğlu 1978, Larminie and Dicks 2001, Petrucci and Harwood 1993].



Şekil 3.4. Gözenekli elektrotlarda üç fazlı bölge modeli [Blomen *et.al.* 1993].

Fakat tepkime bu üçlü bölgeyle sınırlı kalmayıp metal katalizörün gazla temas eden yüzeyi üzerinde bir şerit boyunca da gerçekleşir. Bu da, katalizör yüzeyinin ince bir sıvı film ile kaplı olduğunu belirtmektedir. Film o derece incedir ki gaz bu tabakadan katalizörün yüzeyine difüzlenebilir. Tepkimeden oluşan gaz ürünlerde aynı yol boyunca geriye difüzlenebilir [Blomen *et.al.* 1993, İsfendiyaroğlu 1978]. İdeal bir gözenekli gaz difüzyon elektrodunda,

elektrolit tabakası elektrodun yüzeyinde ince bir film halinde bulunur. Bu film tabaka yeterince ince olduğunda yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilir [Hirschenhofer *et.al.*1999, Fuel Cell Handbook 2000] Şekil 3.5'te gözenekli gaz difüzyon elektrotlarına ait bazı modeller ve ince film model gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Gaz geçirgen elektrot modelleri [Blomen *et.al.* 1993].

- a) basit gözenekli model,
- b) ince film model,
- c) toplu (yığın) model,
- d) kısmen elektrolit ile basılmış gözenekli elektrot

Yakıt pili elektrotlarının gözenekliliği, pilin başarımını etkileyen önemli bir parametredir. Gözeneklerin çok küçük olması durumunda reaktif gazların katalizör ile teması veya gaz geçişi büyük ölçüde engellenirken, gözeneklerin çok büyük olması durumunda da reaktif gazlar kısmen tepkimeye girmeden harcanmış olmaktadır. Bu nedenle gözenek boyutunun eniyilenmesi oldukça önemlidir.

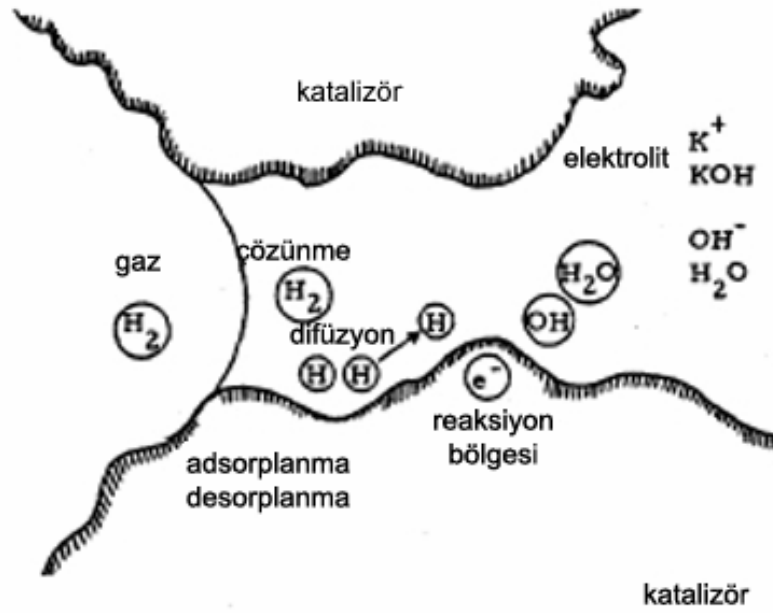
Eniyilenmesi gereken diğ er bir parametre de teflon miktarıdır. Elektrotlarda, gözeneklere sıvı sızmasını denetim altında tutmak, istenen hidrofobiteyi sağlamak amacıyla ve bağlayıcı olarak kullanılan teflon, fazla miktarda kullanıldığında, gerek elektrik iletimini sağlayan karbon partiküllerini ve gerekse de katalizör yüzeyini kaplayıp bloke etmekte, pilin iç direnci artarken katalizörün aktivitesi kısmen veya tamamen kaybolmaktadır. Ayrıca teflonun aktif tabakada gereğinden fazla kullanılması durumunda, katalizör tabakanın gözeneklerine elektrolit sızmasına karşı direnç aşırı artar ve üç fazla noktaların sayısı azalırken başarım d  er.

Diğ er taraftan teflon gerektiğinden az miktarda kullanılacak olursa, elektrodun mekanik direnci d  er ve yüzeyde çatlaklar meydana gelir. Bu çatlaklar boyunca, elektrot yüzeyinde gaz kaçakları ve elektrolit sızmaları gibi yakıt pilinin başarımını olumsuz etkileyen, istenmeyen olaylar meydana gelebilmektedir. Dolayısı ile elektrotlarda kullanılan teflon miktarının eniyilenmesi büyük önem taşımaktadır. Ortamın ne elektrolit tarafından fazlasıyla ıslatılmasına ne de gazlar tarafından fazlasıyla kurutulmasına izin verilmemelidir [Blomen *et.al* 1993, Eroğlu *et.al.* 2000, Ghouse *et.al.* 1995, Hirschenhofer *et.al.* 1999, Landsman *et.al.* 1996, Larminie and Dicks 2001].

3.3.1.1. Anot (Yakıt Elektrodu)

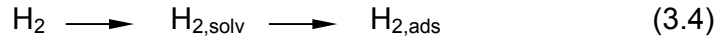
Anot, hidrojen ile elektrolit arasında ortak bir yüzey oluşturur. Hidrojenin anotta yükseltgenmesi ile açığa çıkan elektronlar, tepkime alanından, platin ve iletken karbon yüzeyi boyunca nikel tele ve oradanda dış devreye iletilirken, OH⁻ iyonları ise elektrolite iletilir.

Justi *et.al.* (1959) tarafından tanımlanan ve hidrojenin anodik oksidasyonu boyunca gerçekleşen tepkime adımlarını gösteren basit bir model  ekil 3.6'da gösterilmiştir



Şekil 3.6. Hidrojenin anodik oksidasyonu boyunca gerçekleşen tepkime adımlarını gösteren basit bir model [Kordesch and Simader 1996].

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi ilk adımda hidrojen gazı elektrolit içinde çözünür ve katalizör yüzeyine adsorplanır.

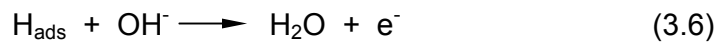


Daha sonra aktif bölgelerde hidrojenin hidrasyonu ve iyonizasyonu gerçekleşir. Bu olay aşağıdaki gibi iki farklı tepkime mekanizması ile gerçekleşebilir.

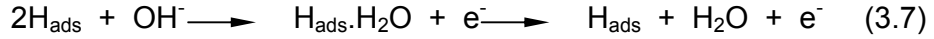
a-Hidrojen molekülünün çözülmesi,



ve bu tepkimeyi takiben Volmer tepkimesi'nin gerçekleşmesi,



b- veya hidrasyon ve iyonizasyon süreçlerinin tek bir adımda gerçekleşmesi,



ve katalizör yüzeyinde soğrulmuş, tepkime ürünlerinin oluşması. Anotta gerçekleşen bu tepkimeler sonrasında ürün su desorplanarak elektrolite karışırken, serbest kalan elektronlarda katoda iletilmek üzere dış devreye iletilir.

Anotta, çeşitli organik yakıtlardan elde edilen hidrojenin oksidasyonunda karşılaşılan başlıca problem, hidrojenin oksidasyonunun tamamen gerçekleşmemesi ve elektrot yüzeyine kuvvetli adsorblanmış ara ürünlerin birikerek elektrot yüzeyini zehirlemesidir. Böylece oksidasyon veriminin düştüğü söylenebilir [Dalbay N. 1993].

Zehirlenme olayına, aktif elektrot malzemesi olarak, araştırmalarda en çok kullanılan malzemelerde de (platin, altın, palladyum elektrotlar) rastlanır. Bu nedenle akım yoğunluğunu yükseltmek amacı ile bu elektrotların yüzeyi modifiye edilir. Bu amaçla da elektrotlarda katalizör olarak, platin, altın, palladyum gibi malzemeler birbirlerinin alaşımı olarak veya farklı metal adatomları (kadmiyum gibi) ile birlikte kullanılmışlardır.

Elektrodun akım verimini artırmanın bir diğer yolu ise, geniş bir yüzey alanına sahip elektrot kullanmaktır. Ancak bu elektrot yüzeyinde de tepkime kinetiği hızlı olmalıdır. Tepkime kinetiğinin hızlanması ise elektrot zehirlenmesine engel olmak anlamına gelir. Bu koşulu sağlamak için katalizör olarak, düşük miktarda platin tanecikleri homojen bir şekilde geniş bir yüzey alanına sahip elektrotlar üzerine depolanabilir. Bu yöntemde az miktardaki katalizör (Pt) gözenekli, iletken ve yüksek yüzey alanına sahip karbona emdirilir. Böylece yüzeyi zehirleyen ara ürün adsorbsiyonu engellenebilir. Bu yöntemin önemli bir diğer avantajı ise platin gibi çok değerli ve çok bol olmayan bir metalin çok düşük miktarlarda (genellikle birkaç mg/cm² seviyesinde) kullanılmasına karşılık elde edilen yüksek yüzeyli elektroaktif

elektrot ile, kütsel platin elektroda göre oldukça yüksek akım yoğunluklarının daha ekonomik olarak elde edilmesidir. Platin bir anot ile hidrojen yakıtı hemen hemen hiçbir aktivasyon polarizasyonu göstermeden tepkimeye girer, nikel de oldukça etkin bir elementtir [Dalbay 1993].

Platin elektrot üzerinde ve sıfır akım yoğunluğunda hidrojenin aşırı gerilimi sıfırdır; yani H_2 elektrodun tersinir olduğu koşullar söz konusudur. Buna karşılık akım yoğunluğu arttıkça aşırı gerilim de artar. Fakat hiç bir zaman büyük fark göstermez. Aslında $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.5 A/cm^2 'lik bir akım yoğunluğunda sadece 0.05 voltur. Buradan da H_2 'nin aşırı geriliminin platin elektrotta oldukça düşük olduğu görülür. Ne var ki platin az bulunan ve pahalı bir metaldir. Bu nedenle alternatif ve ucuz katalizör geliştirme çalışmaları olanca hızıyla devam etmektedir [İsfendiyoğlu 1978].

3.3.1.2. Katot (Hava-Oksijen Elektrodu)

Katot oksijen ile elektrolit arasında ortak bir yüzey oluşturur ve oksijenin indirgenmesi tepkimesini katalizler. Dış devreden gelen elektronların tepkime alanına iletilmesini sağlar.

Katot, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den daha düşük sıcaklıklarda, en iyi katalizörler aracılığıyla dahi fazlasıyla tersinmez olup, düşük akım yoğunluklarında bile anoda oranla daha yüksek bir aşırı gerilim göstermektedir. Yakıt pillerinin, tek başına katod polarizasyonu yüzünden verim kaybı % 20-40 civarında olabilmektedir. Bu kayıp hava yerine saf oksijen kullanılarak azaltılabilmekte, sıcaklık ve basınç artırılarak önlenabilmektedir. Ancak böyle sistemlerde de korozyon, dayanıklı malzeme seçimi gibi problemler ortaya çıkmaktadır [İsfendiyoğlu 1978, Blomen *et.al.* 1993].

Alkali yakıt pilinde diğer pillerden farklı olarak metal katalizörün yanı sıra destek olarak kullanılan aktif karbon da oksijenin indirgenmesinde katalizör görevi görür [Kordesch *et.al.* 1984, Kordesch and Oliviera 1988]. Oksijenin

indirgenme kinetiği, diğer düşük sıcaklık yakıt pillerine oranla daha az polarizasyona (voltaj kaybına) neden olmaktadır [Fuel Cell Handbook 2000]. Appleby (1986) tarafından, 70 °C sıcaklıkta % 30 KOH elektroliti ile 165 °C sıcaklıkta % 96 H₃PO₄ (fosforik asit) elektroliti içinde çalıştırılan aynı özelliklere sahip bir platin katot (0.25 mg/cm²) karşılaştırılmış ve 100 mA/cm² akım yoğunluğuna karşı gelen katot potansiyelinin (vs RHE, Referans Hidrojen Elektrodu) sırası ile 0.868 ve 0.730 mV olduğu rapor edilmiştir [Appleby 1986]. Platin katodunun yüksek başarımı sonucu alkali yakıt pili diğer düşük sıcaklık yakıt pillerine göre, aynı akım yoğunluğunda daha yüksek verim ile veya aynı verimde daha yüksek güç yoğunluğunda çalışabilir. Saf hidrojen ile çalışan bir alkali yakıt pilini verimi % 60 (hidrojenin yüksek ısı değeri (HHV) esas alındığı zaman) civarında iken yine bir düşük sıcaklık yakıt pili olan fosforik asit yakıt pilinin verimi % 50'dir. Bir çok durumda alkali yakıt pilinin verimi % 10-15 daha fazladır. Bu verim yüzdeleri platinden başka diğer uygulanan katalizörler içinde geçerlidir [Blomen *et.al.* 1993, Hirschenhofer *et.al.* 1999].

3.3.2. Elektrolit

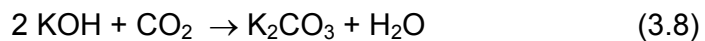
Elektrolit iletkenlerde, elektrik akımı maddede bulunan iyonlar yardımı ile iletilir. Akım geçmesi sonucu madde taşınması olur. Elektrolitik iletkenlik yükselen sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe solvasyonun azalması ve viskozitenin düşmesi iyonların daha hızlı hareket etmesine yol açmaktadır ve dolayısı ile hücre başarımı artmaktadır [Sarıkaya 1997]. Elektronların, elektrolite geçmeleri halinde ise sistem kısa devre olur [Hirschenhofer *et.al.* 1993, Kadirgan ve Fıçıoğlu 1992].

Alkali hidroksitler içinde en yüksek iletkenliğe sahip elektrolit potasyum hidroksit (KOH) çözeltisidir [Blomen *et.al.* 1993, Fuel Cell Handbook 2000]. Bu çözeltide iletim ortamdaki OH⁻ iyonları ile sağlanır. Yüksek sıcaklıkta (~260 °C) çalıştırılmak üzere tasarlanan alkali yakıt pillerinde derişik potasyum hidroksit elektroliti (% 85 ağı. KOH) kullanılırken, daha düşük çalışma sıcaklıklarında (<120 °C) çalıştırılmak üzere tasarlanan pillerde ise

daha seyreltik potasyum hidroksit elektroliti (% 30-50 ağırlık KOH) kullanılır. Alkali yakıt pilinin orijinal versiyonlarından birinde (Apollo), elektrolit olarak erimiş KOH (% 85) kullanılmıştır. Pratikte ise diğer bütün alkali yakıt pili sistemlerinde, potasyum hidroksitin derişimi, iletkenlik açısından aşağı yukarı optimal bir değeri olan % 30 ağırlık civarındadır [Blomen *et.al.* 1993, Cameron 1990, Kordesch *et.al.* 1989, Tomantschger *et.al.* 1986]. Elektrolit olarak sodyum hidroksit (NaOH) kullanan yakıt pilleri üzerine de bir takım çalışmalar yapılmaktadır. Bununla beraber sodyum hidroksit sisteme kaza ile sızabilecek CO₂ ile tepkimeye girerek, bu elektrolitin (sodyum hidroksit) derişik çözeltilerinde pek çözünür (yüksek iletkenlik için gerekli bir özelliktir) olmayan sodyum bikarbonat oluşmasına neden olur ve elektrodun gözeneklerini kapatarak verimi düşürür. Potasyum hidroksit çözeltisi ile de aynı problem söz konusu olmakla beraber bu elektrolitle meydana gelen karbonat formun çözünürlüğü daha yüksektir [Blomen *et.al.* 1993, Larminie and Dicks 2001]. Sodyum hidroksit daha ucuz bir kimyasal olmasına karşın, KOH elektroliti yakıt pili sistemlerinde oldukça uzun süre kullanılabilirdiği için toplam maliyete olan etki ihmal edilebilir.

3.3.3. Yakıt ve Oksidant

Yakıt olarak genellikle saf H₂ ve oksidant olarak ise saf O₂ veya hava kullanılmaktadır. Hidrojen; uygun katalizörler eşliğinde yüksek reaktifliği, karasal uygulamalar için hidrokarbonlardan üretilebilmesi ve yüksek enerji yoğunluğu gibi önemli özellikleri nedeniyle bir çok uygulama için tercih edilen yakıt olmuştur. Benzer olarak en çok kullanılan oksidant ise oksijendir [Fuel Cell Handbook 2000]. Fakat anodik ve katodik gaz akımlarında bulunabilecek CO₂ tamamen ayrıştırılmalıdır. Havada bulunabilecek çok küçük seviyelerdeki CO₂ dahi (yaklaşık 350 ppm) elektrolitin bozulmasına neden olur ve elektrot gözeneklerinde aşağıdaki tepkime uyarınca katı formda çökelmeler meydana gelir [Blomen *et.al.* 1993].



CO_2 potasyum hidroksit ile tepkimeye girerek karbonatlaşır. Bunun sonucu olarak OH^- iyonlarının CO_3^{2-} iyonları ile yer değiştirmesi ile OH^- derişimi azalır ve anottaki tepkime hızı düşer. Bu nedenle elektrodun hücre başarımı ve elektrotların ömrü önemli ölçüde azalır. Hirschenhofer (1995) tarafından karbon destekli katalizör kullanılarak üretilen ve 65°C sıcaklıkta, 100 mA/cm^2 akım yoğunluğunda işletilen elektrotların ömrünün 1600-3400 saat arasında olduğu belirtilmiştir. Buna karşılık benzer koşullar altında CO_2 filtre edilerek yapılan testlerde elektrotların ömrünün 4000 saate yükseldiği rapor edilmiştir. 100 mA/cm^2 daha yüksek akımlarda ise elektrotların ömrü önemli ölçüde kısalmaktadır. Sıcaklığın düşük olması da elektrot ömrünü kısaltan diğer bir faktördür. Düşük sıcaklıkta karbonatın çözünürlüğü azalır ve gözenekler tıkanır. Tüm bunların yanı sıra viskozite artışına bağlı olarak difüzyon hızı azalır ve kütle transfer kayıpları artar, oksijen çözünürlüğü azalırken katottaki aktivasyon kayıpları artar ve elektrolit iletkenliği azalacağından ohmik kayıplar artar. 1600 saat yaklaşık 66 güne tekabül eder ve önemli uygulamalar için fizibil bir süre değildir. Fakat aynı tip elektrotların kullanıldığı birincil-ikincil piller ile karşılaştırıldığında oldukça yeterlidir.

Karbon destekli elektrot kullanırken CO_2 hava akımından ayrıştırılması gerektiği açıktır. Sorunu çözümüne diğer bir yaklaşım karbon destekli katalizörlerin kullanılmadığı elektrotlar hazırlamak olabilir. Güllow (1996) tarafından Raney nikeli ile PTFE karışımından hazırlanmış bir anot tanımlanmıştır. Raney nikeli yerine gümüş kullanılarak da katot hazırlanabilmektedir. Bu elektrotların CO_2 'ten etkilenmediği iddia edilmektedir [Blomen *et.al* 1993, Hirschenhofer *et.al.* 1999, Larminie and Dicks 2001].

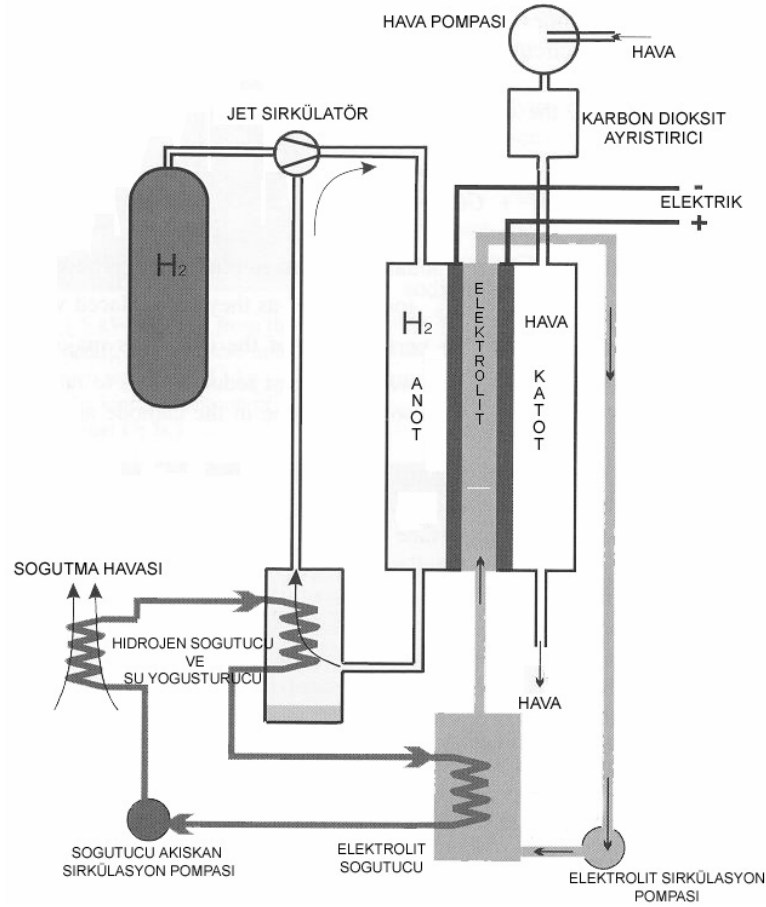
3.4. Alkali Elektrolitli Yakıt Pili Tipleri

Mühendislik açısından bakıldığında alkali yakıt pilleri diğer yakıt pillerine göre inşa etmesi en kolay olanıdır. Alkali yakıt pillerinde elektrolit bölmesi; sirkülasyonlu serbest sıvı halinde veya katı matriks yapısı içinde hapsedilmiş

olarak tasarlanabilir. Elektrolitin sirkülasyonlu veya sabit olmasına göre, mobil ve statik elektrolitli olmak üzere iki tip alkali yakıt pili vardır.

3.4.1. Mobil Elektrolitli Alkali Yakıt Pili

Mobil elektrolitli yakıt pilinin temel yapısı Şekil 3.7'de gösterilmiştir. KOH çözeltisi yakıt pili bloğu boyunca sirküle ettirilir. Hidrojen gazı yüksek basınçlı tüplerden sisteme beslenirken, oksidant olarak yine basınçlı bir gaz tüpünden beslenen oksijen veya direkt olarak hava kullanılabilir. Her ne kadar elektrolitin devir daim ettirilmesi tasarımı karmaşık hale getirirse de, tepkime



Şekil 3.7. Mobil elektrolitli yakıt pilinin temel yapısı [Larminie and Dicks 2001].

sonrası açığa çıkan ürünlerin uzaklaştırılması, soğutma ortamı olarak kullanılabilmesi (atık ısının uzaklaştırılması), yakıt pili bloklarında hızlı ve

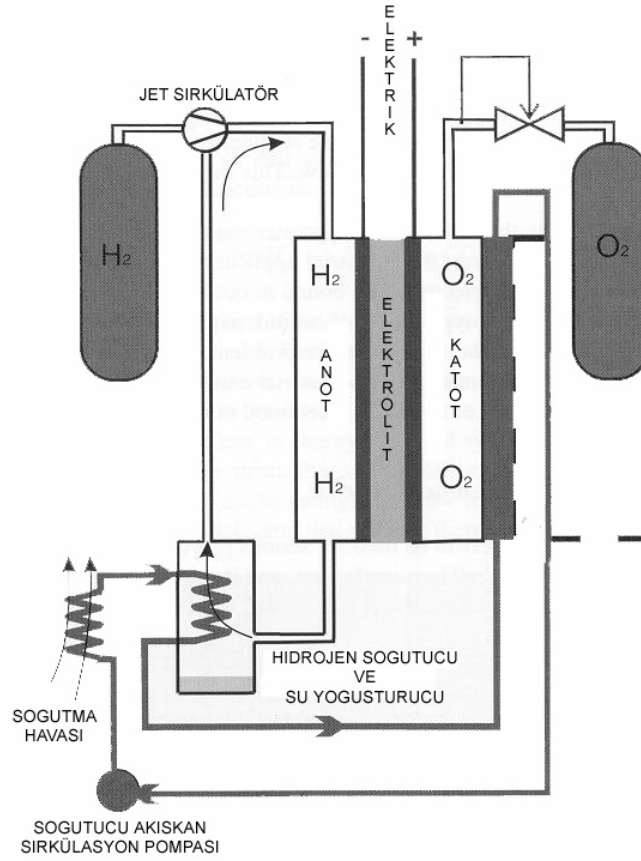
üniform sıcaklık dağılımı sağlaması ve gaz reaktantların arasında etkili bir engel gibi davranarak karşılıklı gaz sızmalarını önlemesi gibi avantajları nedeniyle tercih edilir.

Diğer yandan (3.1) nolu tepkime sonrasında açığa çıkan su katotta (3.2) nolu tepkime ile tüketildiğinden iki kat daha fazla hızla üretilmektedir. Dolayısı ile hidrojen akımı ile uzaklaştırılamayan fazla su anot tarafında elektrolite karışarak, elektrolitin seyrelmesine neden olurken, katot tarafında ise suyun daha yavaş tüketilmesi elektrolit derişiminin artmasına neden olabilir. Elektrolitin devamlı olarak sirküle etmesi sonucu KOH derişimi dengede tutularak bu problem en aza indirgenir [Kordesh *et.al.* 1989, Larminie and Dicks 2001, Tomantschger *et.al.* 1986].

3.4.2. Statik Elektrolitli Alkali Yakıt Pili

Alternatif olarak KOH çözeltisi asbest gibi gözenekli bir yapı içine emdirilerek, bir yığın içindeki her bir hücre için, ayrı ayrı elektrolit katmanları oluşturulabilir. Asbest oldukça yüksek gözenekliliğe sahip korozyona dayanıklı bir malzemedir. Bununla beraber topluma açık yerlerde kullanımının önemli sağlık ve güvenlik problemlerine neden olması ve bazı ülkelerde kullanımının yasaklanmış olması en büyük dezavantajdır.

Sekil 3.8'te görüldüğü gibi bu tipte de hidrojen ve oksijen gazları basınçlı tüplerden sağlanmaktadır. Hidrojen gazının oluşan suyu ortamdan uzaklaştırması için sirküle ettirilmesi zorunludur. Ayrıca bu sistemde ekstra soğutucu sistemlerin yanı sıra, asbest matriks içindeki elektrolitin tazelenmesi için ek bir elektrolit yenileme sistemine gerek vardır. Bu sistemin bazı önemli dezavantajları olmakla beraber elektrolitin sirküle ettirilmesi için pompa veya vanalara ihtiyaç duymaması ve herhangi bir elektrolit sirkülasyon hattı olmadığı için sızıntı gibi tehlikelerin bulunmaması avantajdır [Kordesh *et.al.* 1989, Larminie and Dicks 2001, Tomantschger *et.al.* 1986].



Şekil 3.8. Statik elektrolitli yakıt pilinin temel yapısı

[Larminie and Dicks 2001].

3.5. Elektrot Yapıları

Yakıt pillerinde temel olarak metal (katı) elektrotlar veya gözenekli yapıda elektrotlar kullanılmaktadır. Gözenekli elektrotlar ile katı elektrotlara oranla daha yüksek akım yoğunlukları elde edilebilir. Çünkü gözenekli elektrotlar katı elektrotlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek yüzey alanına, dolayısı ile çok daha fazla sayıda aktif tepkime alanına sahiptir. Bu nedenle katı elektrotlar artık kullanılmamaktadır [Blomen *et.al* 1993, Fuel Cell Handbook 2000]

Alkali yakıt pili geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında çalıştırılabilmektedir. Bunun sonucu olarak standart bir elektrot yapısı söz konusu değildir. Günümüze kadar yapılan çalışmalar sonrasında işletme şartları (basınç-sıcaklık), maliyet, başarımlar, gibi etkenler göz önüne alınarak üç değişik temel elektrot yapısı tanımlanabilir. Bu elektrotlarda çok çeşitli katalizörler kullanılmış olsa da, katalizör tipi bir elektrodun yapısını doğrudan etkilemez. Örneğin platin aşağıda açıklanan bütün ana elektrot yapılarında kullanılabilmektedir.

3.5.1. Sinterlenmiş Nikel Tozu

Bacon 1950'li yıllarda tasarladığı ilk yakıt pilinde, değerli metal katalizörler yerine basit ve düşük maliyetli malzemeler kullanmak istemiş ve bu nedenle nikel elektrotlara yönelmiştir. Elektrotların üretiminde nikeli toz halinde kullanarak elde ettiği gözenekli yapıyı, daha sonra sinterleyerek rijit yapılar elde etmiştir. Reaktant gazları, elektrolit ve katı elektrot arasında üç fazlı temas bölgelerinin oluşması için, tane boyutu farklı iki değişik nikel tozu kullanmış ve büyük gözenekler gaz tarafında küçük gözenekler ise elektrolit tarafında olacak şekilde iki katlı elektrotlar tasarlamıştır [Appleby 1990]. O yıllarda PTFE (modern elektrotlarda gaz ağını uygun oluşumunu ve sıvı kontrolünü sağlar) gibi bir bağlayıcı olmadığı için gaz ve elektrolit arasındaki diferansiyel basınç kontrolünü çifte gözeneklilik ile sağlanmıştır. Ayrıca katodun yüzeyine lityum tuzu ilave edilerek nikelin oksidasyonu azaltılmış ve böylece daha uzun ömürlü elektrotlar üretilenmiştir. Bacon çalışmalarında yüksek tepkime hızları elde edebilmek için sıcaklığı 200 °C'ye ve elektrolitin bu sıcaklıkta kaynamasını engellemek için ise basıncı 4 Mpa (40 atm)'e çıkarmıştır. Sinterlenmiş nikel elektrotlar ilk olarak Apollo uzay mekiğinin elektrik ihtiyacını karşılayan yakıt pilinde kullanılmıştır [Kivisaari 1992, Larminie and Dicks 2001].

3.5.2. Raney Metali

Gözenekli ve aktif bir elektrot hazırlamanın diğer bir alternatif yolu ise, alkali yakıt pillerinde 1960'lı yıllardan günümüze kadar kullanılagelen Raney Metali kullanmaktır. Raney Metali aktif bir metal (ör. Nikel) ile inaktif bir metalin (genellikle alüminyum) karıştırılması ile hazırlanır ve yapılandırılır.

Daha sonra karışım güçlü bir baz ile çözülerek alüminyum yapıdan uzaklaştırılır. Böylece geriye gözenekli ve oldukça yüksek yüzey alanına sahip bir elektrot kalır. Bu proseste nikel tozu sinterlenmez. İki metalin karışım oranları değiştirilerek gözenek boyutu değiştirilebilir [Larminie and Dicks 2001].

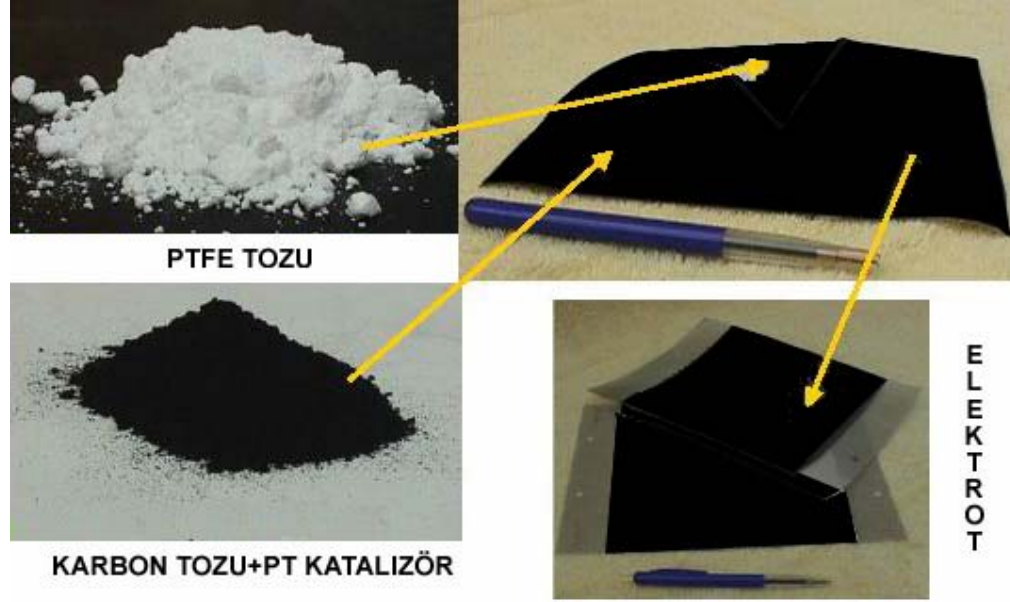
Bu yöntem ile hazırlanan elektrotlar hidrojen gazının yükseltgenmesi için anot olarak kullanılır. Katot ise gümüşten üretilir. Raney metali ve gümüşten hazırlanan bir alkali yakıt pili 1990'ların başında Siemens tarafından üretilmiş ve denizaltıların elektrik ihtiyacını karşılamada kullanılmıştır [Strasser 1990].

3.5.3. Açma Yöntemi (Rolling Method) İle Üretilen Elektrotlar

Modern elektrotlar karbon destekli katalizörler ile PTFE karışımdan hazırlanan bir hamurun Nikel ağ üzerine açılması ile üretilmektedir. PTFE karbon partiküllerini bağlamasının yanı sıra hidrofobik özelliği nedeniyle elektrodun gözeneklerindeki elektrolit miktarını kontrol eder, böylece gözenekli metal elektrotlarda olduğu gibi gaz-elektrolit dengesini sağlamak için reaktant gazlarını basıçlandırmaya gerek kalmaz. Dolayısı ile yüksek basınç altında çalışan pillere göre daha hafif piller tasarlanabilir.

Bu tür elektrotlar atık kağıt kazanım makinaları gibi makinalarda çok düşük maliyetler ile hazırlanabilir ve yakıt pillerinin yanı sıra, katot tepkimeleri

benzer olan metal/hava pillerinde de kullanılmaktadır. Örneğin bu yöntemle üretilen bir elektrot alkali yakıt pilinde, çinko/hava pilinde ve alüminyum/hava pilinde katot olarak kullanılabilir. Şekil 3.9'da karbon destekli katalizör ve PTFE karışımından açılmış elektrot yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Karbon destekli katalizör ve PTFE karışımından açılmış elektrot yapısı (Bazı durumlarda elektrodun gaz tarafına bir PTFE yaprağı da koyulabilir. Fakat PTFE ile kaplanan yüzey iletken olmadığı için bu durumda birden fazla hücre bipolar levhalar ile birleştirilemez.)

Bu elektrotlar platin dışındaki bir katalizör ile santimetre karesi 0.01\$'dan temin edilebilir. Katalizör olarak platin kullanıldığında, kullanılan platin miktarına bağlı olarak maliyet 3 kat civarında artsa da, yakıt pilleri baz alındığında platin içeren karbon elektroların maliyeti oldukça düşük kalmaktadır [Larminie and Dicks 2001].

3.6. Çalışma Sıcaklığı ve Basıncı

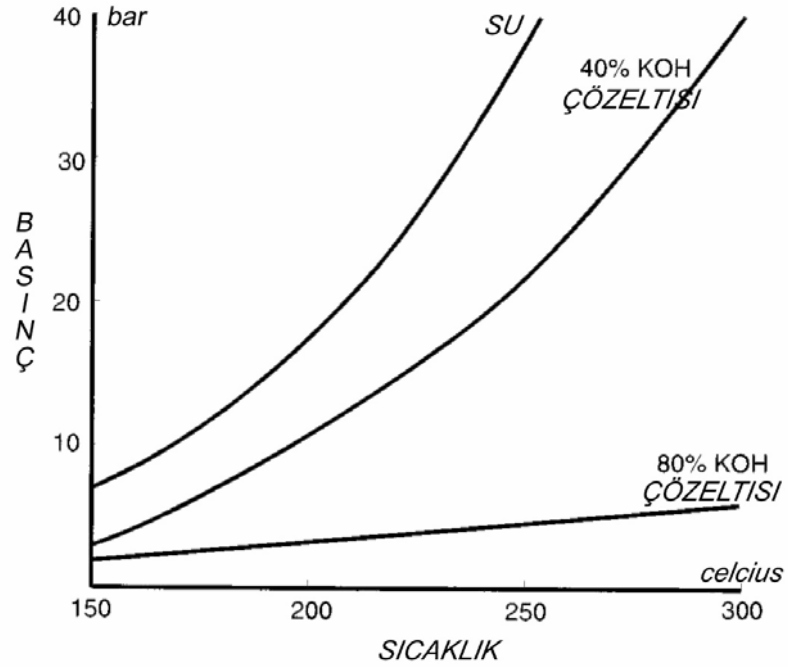
Alkali elektrolitli yakıt pilinin ilk örnekleri yüksek basınç ve sıcaklık altında oldukça iyi başarımlar göstermişlerdir. Bu pillere ait çalışma sıcaklık ve basınç değerleri ile kullanılan katalizör tipi Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Tarihsel alkali yakıt pillerinin çalışma parametreleri [Warshay&Prokopius 1990, Strasser (1990)].

YAKIT PİLİ	BASINÇ (bar)	SICAKLIK (°C)	KOH (% kons)	ANOT KAT.	KATOT KAT.
Bacon	45	200	30	Ni	NiO
Apollo	3,4	230	75	Ni	NiO
Orbiter	4,1	93	35	Pt/Pd	Au/Pt
Siemens	2,2	80	-	Ni	Ag

Sıcaklık, basınç, KOH derişimi gibi çalışma şartlarının belirlenmesi ve katalizör seçimi birbirine sıkı sıkıya bağlıdır. Uzay mekiklerinde kullanılmış olan Bacon pilinin başarımı ($0.85 \text{ V}-400 \text{ mA/cm}^2$ ve $0.8 \text{ V}-1 \text{ A/cm}^2$) oldukça iyi olmasına rağmen çok yüksek basınçta (200 bar) çalışması nedeniyle ağır bir tasarımdır. Özellikle uzay gibi ağırlığın kritik parametre olduğu bir ortamda hafif bir sistem için basınç düşürülmelidir. Ne var ki istenen başarımların değerlerine ulaşmak için daha sonra geliştirilen Apollo pilinde olduğu gibi düşük basınçtan kaynaklanan kaybı telafi etmek için sıcaklık (230°C) artırılmalıdır. Bu durumda KOH çözeltisinin derişimini % 75'e yükseltmek gerekecektir, aksi takdirde elektrolit kaynamaya başlayacaktır. KOH derişimini artırmak Şekil 3.10'da görüldüğü gibi buhar basıncını düşürür.

Çevre sıcaklığında bu derişimdeki KOH katı formdadır ve bu durumda sistemi devreye almak için ekstra ısıtıcılara ihtiyaç duyulur. Bu nedenle bir sonraki nesil yakıt pillerinden Orbiter yakıt pili sisteminde, elektrolit derişimi yeniden % 32'ye çekilmiş ve sıcaklık 93°C 'ye düşürülmüştür. Gerekli başarımları sağlamak için elektro aktivitesi yüksek bir katalizör kullanılmıştır. Katotta 20 mg/cm^2 altın/platin alaşımı kullanılırken, anotta 10 mg platin kullanılmıştır.

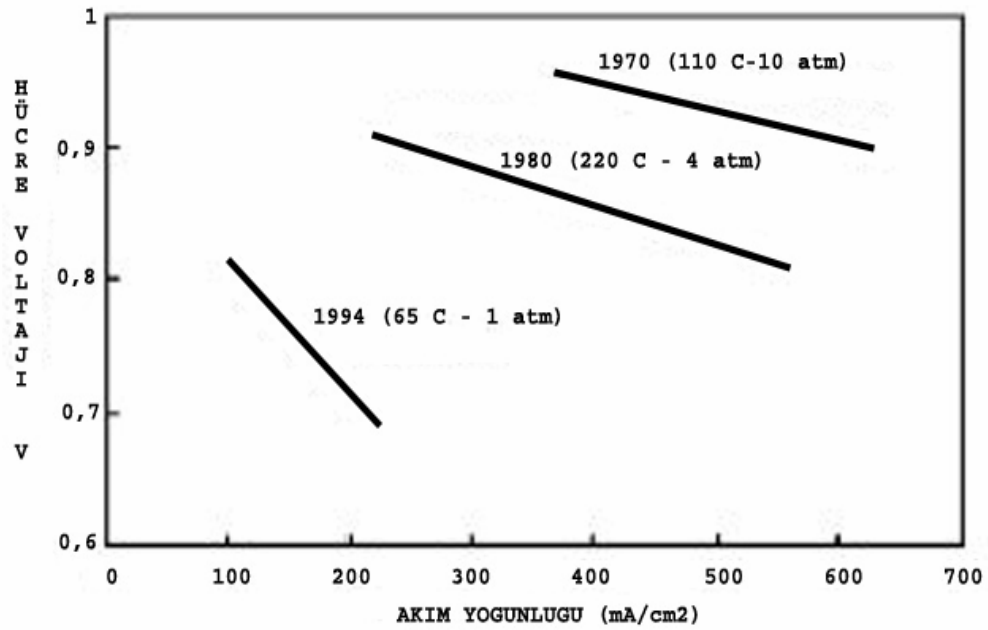


Şekil 3.10. Değişik derişimlerde KOH çözeltisinin buhar basıncının sıcaklığa bağlı olarak değişimi [Larminie and Dicks 2001].

Alkali yakıt pilinde sıcaklık arttıkça açık devre voltajı azalmaktadır. Bununla beraber özellikle katotta, aktivasyon aşırı geriliminin düşmesi nedeniyle belli bir akım yoğunluğuna karşılık gelen voltaj değeri artar. Hirschenhofer *et.al.* (1995) tarafından 60 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sıcaklığı artırmanın her bir hücre gerilimini 4mV/°C kadar artırdığı gösterilmiştir. Dolayısıyla sıcaklığı 30 °C'den 60 °C'ye yükseltmek hücre voltajını 0.12 V kadar artırır. Genellikle hücre başına 0.6 V gerilimde çalışan yakıt pillerinde bu artış % 20'lik bir iyileşmeye tekabül eder. 60 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise voltajda meydana gelen iyileşmenin 0.5V/°C kadar olduğu belirtilmiştir. Bu değerler göz önüne alındığında alkali yakıt pilinin ortalama işletme sıcaklığının 60 °C civarında olması gerektiği sonucuna varılabilir.

3.7. Başarım Parametreleri

Yakıt pilinin başarımı; sıcaklık, basınç, gaz bileşimi, akım yoğunluğu gibi çalışma parametrelerinden, voltaj kayıplarına neden olan safsızlıklardan ve hücre ömrü gibi diğer faktörlerden kolayca etkilenir. Bir hücrenin çalışma parametrelerini değiştirmek hücre başarımını olumlu etkilese de, yardımcı sistemlere olan ihtiyacı artırması istenmeyen bir etkidir. Örneğin basıncı artırmak hücre başarımını artırırken işletme maliyetini de düşürecektir. Bununla beraber reaktan gazlarını sıkıştırmak için daha fazla parazitik güç gerekecek, hücrenin içine yerleştirileceği basınca dayanıklı kap gibi ekstra maliyetler çıkacaktır. Dolayısı ile sistem parametreleri belirlenirken gereklilikler iyi belirlenmelidir [Fuel Cell Handbook 2000].

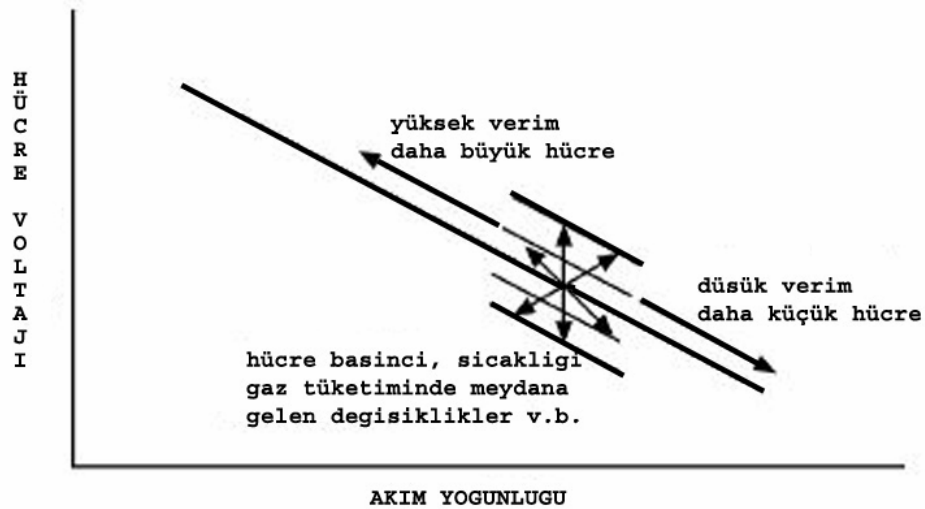


Şekil 3.11. 1970 yılından günümüze alkali yakıt pilinin başarımındaki azalma [Fuel Cell Handbook 2000].

Şekil 3.11'de 1970'li yıllardan buyana alkali yakıt pilinin başarımındaki değişim görülmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi, ilk alkali yakıt pilleri uzay ortamının gereksinimlerine uygun olarak nispeten yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta çalıştırılmıştır. Şimdilerde ise başlıca uygulama alanı olarak, düşük

sıcaklık ve atmosferik basınç civarında çalışan düşük maliyetli ve oksidant olarak hava kullanabilen karasal uygulamalar ön plana çıkmıştır. Şekilde görüldüğü gibi çalışma parametrelerindeki bu değişimin sonucu olarak başarımlar önemli ölçüde azalmıştır [Fuel Cell Handbook 2000].

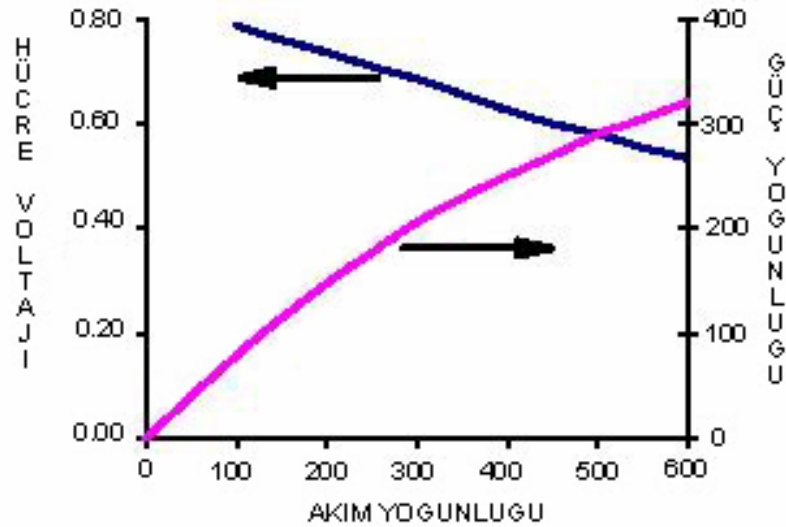
Uygulamada yakıt pilleri sistem gereksinimlerini (düşük maliyet, hafiflik, en yüksek güç yoğunluğu) sağlayacak şekilde başarımlar eğrisinin belli bir noktasında (istenilen akım yoğunluğu-voltaj noktasında), ihtiyaca göre değişik akım yoğunluğu değerlerinde çalıştırılır. Bir hücrede akım yoğunluğu arttıkça çıkış voltajı ters orantılı olarak azalır. Bu durumda yakıt pilinin verimini, hücrenin çalıştırıldığı akım yoğunluğuna karşılık gelen çıkış voltajı belirler. Örneğin Şekil 3.12’de görüldüğü gibi akım yoğunluğu azaldıkça çıkış voltajı ve dolayısı ile verim artar. Fakat akım yoğunluğu azaldığı zaman, istenilen gücü üretmek için aktif hücre yüzeyi artırılmalıdır. Bu da yakıt pilinin daha fazla yer kaplaması demektir. Bu nedenle yakıt pillerini yüksek verimde çalışacak şekilde tasarlamak yatırım maliyetlerini artırırken, işletme maliyetlerini ise düşürür [Hirschenhofer *et.al.* 1999, Fuel Cell Handbook 2000]. Düşük akım yoğunluğunda fakat yüksek voltajda (yüksek verim, düşük



Şekil 3.12. Hücre parametrelerine bağlı olarak çalışma noktasının esnekliği [Fuel Cell Handbook 2000].

işletme maliyeti) çalışmak üzere tasarlanan yakıt pilleri genelde güç üretim santralleri gibi sabit uygulamalarda kullanılır. Buna karşın yüksek akım yoğunluğu ve düşük voltaja karşılık gelen bir tasarım noktası ise daha çok hafifliğin ve küçüklüğün önemli olduğu kara taşıtlarında tercih edilir.

Benzer şekilde Şekil 3.13'e bakıldığında, yakıt pilini en yüksek akım yoğunluğuna karşılık gelen maksimum güç yoğunluğunda (pik nokta) çalışacak şekilde tasarlamak mantıklı gözükabilir. Fakat yakıt pilini pik güç yoğunluğunda çalışacak şekilde ayarlamak denetimde kararsızlığa neden olabilir. Sistem pik güç etrafında düşük ve yüksek akım yoğunlukları arasında salınma eğilimine girecektir. Ayrıca yakıt pilinin yüksek güç yoğunluğunda çalışması aynı zamanda daha düşük voltaj ve düşük verimde çalışması anlamına gelir.



Şekil 3.13. Voltaj-Güç ilişkisi [Fuel Cell Handbook 2000].

Yakıt pilleri, genelde güç yoğunluğunun tepe yaptığı noktanın sol tarafında ve düşük işletme maliyeti (yüksek voltaj/düşük akım yoğunluğu'nda yüksek hücre verimi) ile düşük yatırım maliyetinin (düşük voltaj/yüksek akım yoğunluğunda daha az hücre alanı) kıyaslandığı uygun bir noktada çalıştırılır.

4. ALKALİ YAKIT PİLİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Alkali yakıt pili araştırma ve geliştirme çalışmaları genellikle elektrot yapısı ve katalizör kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Elektrotların geliştirilmesi için yapılan çalışmalar; değişik elektrot yapılarının incelenmesi, üretim tekniklerinin iyileştirilmesi, kimyasal ve fiziksel açıdan uygun, elektriksel iletkenliği yüksek malzemelerin araştırılması, daha aktif ve düşük maliyetli elektrokatalizörlerin geliştirilmesi veya kullanılan katalizör miktarının başarımdan ödün vermeksizin azaltılması üzerine odaklanmıştır.

4.1. Elektrotların Geliştirilmesi

Düşük sıcaklık yakıt pillerinde uzun yıllardır PTFE katkılı gözenekli, karbon gaz difüzyon elektrotları kullanılmaktadır. Genellikle bu elektrotlar gerekli fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlamak üzere çok katlı ve ince olacak şekilde tasarlanır. Buna karşın en iyi katalizörler aracılığıyla dahi oksijenin indirgenmesinde, tepkime kinetiğinin oldukça yavaş olması, voltaj kayıplarının büyük bölümünün katottan kaynaklanmasına ve dolayısı ile araştırmaların çoğunlukla katot üzerine yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Bununla beraber anotta da voltaj kayıpları söz konusu olmakta ve uygun katalizör ve farklı elektrot yapıları geliştirme çalışmaları tüm hızıyla devam etmektedir. Ancak, elektrot polarizasyonundan kaynaklanan bu kayıplar, elektrot malzemelerinin uygun seçimi ve üç fazlı bölgelerin katalitik aktiviteyi artıracak şekilde ve kararlı yapıda oluşturulması ile giderilebilir. Bu nedenle yüksek verimli bir elektrot geliştirme çalışmaları; aktif elektrokatalizörlerin geliştirilmesi, elektrolitin ve gazların penetrasyonu için elektrot yapısındaki makro ve mikro gözeneklerin uygun dağılımı, dolayısı ile kullanılan malzemelerin en iyilenmesi ve yüksek iletkenlikli bir destek üzerine odaklanmıştır [Blomen *et.al* 1993, Kiros 1996, Kordesch *et.al* 1984, 1985, 1988, 1989].

Kordesch *et.al.* (1984) tarafından üç değişik elektrot üretim yöntemi kullanılarak, farklı yapılarda çok sayıda elektrot üretilmiş ve üretim yöntemi ile elektrotta kullanılan maddelerin hücre başarımı üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan elektrot üretim yöntemleri başlıca; Açma yöntemi, Presleme yöntemi ve Spreyleme yöntemi olarak sınıflandırılmıştır. PTFE ve dolgu maddesi ile birlikte karbon olarak Asetilen siyahı, Furnace siyahı ve Grafit değişik bileşimlerde kullanılarak hazırlanan elektrotlar laboratuarda önce tek hücreli düzeneklerde test edilmiş daha sonra bipolar hücre tasarımları üzerinde çalışılmıştır. Bipolar tasarımda iletken bir levhanın her iki tarafına aktif tabaka oluşturulur ve elektriksel olarak bağlanırlar. Seri olarak bağlanmakta olan hücrenin, sadece en sondaki elektrotları tekil polariteye sahiptir. Bipolar hücre tasarımının seri üretime uygunluğu, gözenekli nikel veya nikel meshler gibi pahalı metal desteklere olan gereksinimin ortadan kalkması ve maliyetinin düşük olması, bipolar tasarımın avantajları olarak bildirilmiştir.

Tomantschger and Kordesch (1989) tarafından alkali yakıt pillerinde kullanılan gaz difüzyon elektrotlarının ve elektrot maddelerinin karakterizasyonu yapılmıştır. SEM (Scanning Electron Microscopy-Taramalı Elektron Mikroskobu), TEM (Transmission Electron Microscopy-Transmisyon Elektron Mikroskobu) ve civalı porozimetre ile yapılan karakterizasyon deneyleri sonucunda elektrotların birincil ve ikincil olarak adlandırılan iki gözeneklilikli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Birincil yapı (makro yapı) karbon partiküllerinin PTFE ile kısmen bağlanmaları sonucu oluşmaktadır. Bu yapı elektriksel iletkenliği sağlamasının yanı sıra elektroda mekanik dayanım kazandırır. İkincil yapı (mikro yapı) ise karbon partiküllerinin gözenek sistemi tarafından oluşturulur. Elektrot boyunca gazın transferi bu gözenekler ile mümkün olmaktadır. Elektrokimyasal tepkimelerin makro ve mikro yapı arasındaki sınırdaki reaktant gazlarının, elektrolitin ve elektrokatalizörün temas ettiği üç fazlı bölgelerde meydana geldiği açıklanmıştır.

Çift katlı ince elektrotların üretimi ve eniyilenmesi hakkında bir başka çalışmada Shibli and Noel (1993) tarafından yapılmıştır. Teflon katkılı,

gözenekli karbon gaz difüzyon elektrotları, aktif tabakasında platin-ruthenyum bimetal katalizörü kullanılarak sıcak presleme tekniği ile üretilmiştir. Hem hidrojenin oksidasyonu hem de oksijenin indirgenmesi tepkimeleri için presleme sıcaklığı, sıkıştırma yükü, sıcak presleme süresi ve bağlayıcı miktarı gibi bazı üretim parametreleri sırasıyla 623 K, 150 kg /cm², 120 s ve % 20 ağırlık olmak üzere en iyilenmiştir. Bimetal katalizör için en uygun değerler ise % 2.5 Pt ve % 5 Rt olarak belirlenmiştir.

Song *et.al.* (1998) fosforik asit yakıt pili için konvansiyonel kaplama (coating method) yöntemi ile açma yönteminin avantajlı yanlarını bir arada toplayan yeni kombinasyon yöntemi üzerinde çalışmışlardır. Konvansiyonel kaplama yönteminde elektrot, karbon kağıdının üstüne elektrokatalizör asıltısı kaplanılarak üretilmektedir. Tabakanın üniform kalınlığı kaplama bıçağı (coating blade) ile ayarlanabilmektedir. Bu işlem elektrotun kurutulması ve sinterlenmesi ile tamamlanır. Kaplama yönteminin en önemli dezavantajlarından biri kurutma ve sinterleme işlemleri sırasında elektrotta çatlakların meydana gelmesidir. Belli sayıdaki çatlak elektrot başarımına katkısı olsa da çatlak miktarının artması aktif tabakadaki gözeneklerin elektrolit ile dolmasına ve üç fazlı aktif noktaların azalmasına neden olur. Bunun yanı sıra aktif tabakadaki karbon partikülleri arasındaki düşük çekim kuvveti nedeniyle, aktif tabaka ile destek tabakası arasındaki adhezyon kuvvetleri çok zayıftır ve kolaylıkla birbirinden ayrılabilirler. Açma yönteminde ise üniform kalınlıkta büyük yüzeyli elektrotlar hazırlamak oldukça zordur. Bu tür elektrotlar hazırlanılabilirse bile bu elektrotları üniform kuvvet uygulayarak presleyecek bir presin imali hem pahalı hem de teknik olarak zordur. Uygulanan kuvvet üniform olmazsa tabakalar belli bölgelerde kısmi olarak birbirinden ayrılır. Song *et.al.* geliştirdikleri kombinasyon yöntemi ile elektrotları önce konvansiyonel kaplama yöntemiyle üniform kalınlıkta üretmiş, 225 °C'de kurutmuş daha sonra aktif tabakadaki PTFE'yi yeniden modifiye ederek çatlakların oluşmasını engellemek ve elektrokatalizör tabaka ile gaz difüzyon tabakası arasındaki adhezyon kuvvetlerini artırmak için iki silindir arasından geçirerek açma işlemine tabi tutmuşlardır. Bu işlemi takiben 350 °C'de inert atmosferde sinterlemişlerdir. Elektrokatalizör tabakanın

kalınlığı 60 μm ve açma derecesi (elektrodun açma işleminden önceki ve sonraki kalınlıkları arasındaki fark) 40 μm alındığında verimli bir şekilde geniş elektrotlar (2000 cm^2) üretilebilmiştir. 10 cm^2 yüzey alanına sahip konvansiyonel kaplama ve kombinasyon yöntemleri ile üretilen iki farklı elektrodun başarımı kurulan bir yakıt hücresinde test edilmiştir. Yeni kombinasyon yöntemi ile yakıt hücresinden 80 °C sıcaklıkta 0.6 V gerilimde cm^2 başına 260 mA akım değeri elde edilmiştir. Optik ve taramalı elektron mikroskobu ile yapılan değerlendirmelerle kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlarda katalizör tabakadaki teflonun fiber şeklini almamasından dolayı bir çok çatlak oluştuğu ve bu elektrotların yoğunluğunun açma yöntemi ile hazırlananlara göre daha az olduğu görülmüştür. Açma yöntemi ile hazırlanan elektrotların yüzeyinin düzgün, pürüzsüz olduğu ve çatlak içermediği tespit edilmiştir. Elektrot yüzeyinde teflon fiberlerine rastlanılmıştır ve bu yüzden elektrodun yoğunluğu oldukça fazladır. Kombinasyon yönteminde ise elektrot yüzeyinde yine az miktarda çatlığa rastlanılmıştır ve yoğunluğu kaplama yönteminden çok daha fazladır. Buradan hareketle yoğunluğun düşük olması durumunda çatlak oluşumu artmakta ve başarımlar azalmaktadır. Diğer taraftan açma yönteminde olduğu gibi yoğunluk çok fazla artarsa ve yapıda hiçbir çatlak oluşmazsa, elektrolitin gözeneklere dolması engellenmiş olur (direnç artar) ve bu sefer de aktif tabakada tepkime bölgelerinin oluşumu zorlaşır. Bu nedenle yeni kombinasyon yöntemi ile elde edilen yüksek başarımın, elektrokatalizör tabakada çatlakların sayısı ve yoğunluğu gibi yapısal özelliklerin uygun oluşumundan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Kiros *et.al.* (1999) tarafından değişik malzemeler ve üretim teknikleri ile hazırlanan alkali yakıt pili elektrotlarının, uzun süreli testlerdeki kararlılığı ve aktiviteleri incelenmiştir. Karbon destekli CoTPP, $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ (perovskite) ve Pt-Co alaşımı gibi katalizörler kullanılarak hazırlanan çeşitli yapıdaki hava elektrotları 80°C sıcaklıkta, 100 mA/cm^2 sabit yükte ve 6M KOH elektrolit çözeltisinde çalıştırılarak test edilmiştir. Benzer şekilde anotta Pt-Pd bimetallik ve Pt-Pd-Ru katalizör kombinasyonları yine yarı pil düzeneklerinde test edilmiştir. Bu çalışmada elektrot araştırma ve geliştirme çabalarının yanı sıra

harici ve dahili monifoldlu yığın tasarımı, yakıt işleme ünitesi, gaz temizleme ünitesi, alkaline yakıt pili ile bütünleşik bir yakıt işlemcinin geliştirilmesi gibi komple bir yakıt pili sistemini oluşturan yardımcı düzenekler de araştırılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler yarı pil düzeneklerinde, ikili veya yedili hücre gruplarından oluşan hareketli veya sabit elektrolitli yakıt pili yığınlarında yapılmış ve elektrotların analizinde SEM ve TEM kullanılmıştır. Elektrotlar açma yöntemi ile nikel elek teli üzerine gaz difüzyon tabakasında % 60 gibi yüksek bir PTFE yüzdesi ve difüzyon tabakasında % 17 PTFE olmak üzere, toplam 1mm kalınlığında olacak şekilde hazırlanmıştır. Hem katot ve hem de anot 280 °C'de 1 saat süreyle sırasıyla hidrojen ve azot atmosferinde sinterlenmiştir. Bu çalışmada; elektrolit derişiminin ve sıcaklığının etkisi, elektrotların sinterleme sıcaklığı aralığı, difüzyon tabakasının değişik miktarlarda PTFE ile üretimi, elektrot hazırlama yöntemi (karıştırma, kollodial mil ile karıştırma ve ultrasonik banyoda yaşlandırma) üzerine de araştırmalar yapılmıştır. Katotta alternatif katalizör olarak kullanılan perovskite ve CoTPP benzer başarımlar göstermiştir. Pt-Co katalizörü ise tek başına kullanılan Pt veya Co katalizörlerinden daha üstün başarımlar göstermiştir. Elektrolit matriksi olarak polypropylene non-woven, polyamide non-woven, herhangi bir iyileştirme işlemine tabi tutulmamış asbest, % 1'lik polysulphone çözeltisi emdirilmiş asbest (yapının kararlılığını artırmak için) ve Celgard 3401 menbranı gibi malzemeler teste tabi tutulmuştur. Celgard 3401 menbranı anot tarafında ve polypropylene katot tarafında olmak üzere iki değişik menbranın birleşmesinden oluşan yapı daha düşük ohmik direnç göstermiş ve iyi bir elektrolit akışı sağlamıştır. Bu konsept 75 °C sıcaklığa kadar herhangi bir yapısal değişim olmadan başarıyla çalıştırılmıştır. Ayrıca dünyanın ilk biomass alkali yakıt pili uygulaması Kiro ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bioyakıtlardan elde edilen hidrojen zengin gaz ancak CO₂ tamamen arındırıldıktan sonra yakıt hücresine beslenmiştir.

Eroğlu ve arkadaşları (2001) tarafından hidrojen-oksijen alkali yakıt pili elektrotlarının yüzey fotoğrafları taramalı elektron mikroskopuyla çekilmiş ve yüzeyde bulunan elementlerin analizi yapılmıştır. Deneylerde daha önceki çalışmalarda Han (1998) tarafından üretilen tek veya çift katlı teflon içeren

gözenekli, karbon gaz difüzyon elektrotları kullanılmıştır. Elektrotların yüzeylerindeki yapısal farklılıklar incelenmiş ve literatürde yer alan benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Bunun için elektrotların yüzeyinden öncelikle küçük parçacıklar alınıp altınla kaplanılarak numuneler hazırlanmış ve bu numunelerin değişik büyütmelerde JEOL JSM-6400 elektron mikroskobu ile fotoğrafları çekilmiştir. Aynı cihazla x-ışınları kullanılarak yüzeydeki elementlerin analizi yapılmış ve bulunan elementlerin ağırlıkça oranları tespit edilmiştir. Yüzeylerinde aktif karbon içeren elektrotların homojen olmayan ve gözenekli bir yapı sergiledikleri görülmüştür ve bu elektrotların başarımları yüzeylerinde karbon siyahı içeren ve homojen, gözeneksiz bir yapı içeren elektrotlardan daha iyidir. Ayrıca Eroğlu ve arkadaşları Ghouse *et.al.* (1995) tarafından üretilen elektrotların, kendileri tarafından üretilen elektrotların yapısına çok benzediğini ancak bu elektrotların 2-3 kat daha fazla teflon içerdiğini belirtmişlerdir. Ghouse *et.al.* tarafından üretilip 1000 saat denenilen elektrotlar ile bu çalışmada kullanılan ve 30 saatlik teste tabi tutulan elektrotlar karşılaştırılmıştır. Ghouse *et.al.* tarafından üretilen elektrotlarda, yer yer kullanımdan kaynaklanan kırıklara rastlanırken bu elektrotlarda böyle bir olaya rastlanılmadığı belirtilmiştir. Ayrıca adı geçen çalışmada teflon fiberinin çok açık bir şekilde görüldüğü bu çalışmada denenilen elektrotların yüzeylerinde ise teflon fiberlerine rastlanılmadığı bildirilmiştir.

Elektrotların imalatında karbon seçimi, karbonun kalitesi ve safsızlıklardan arındırılmış olması büyük önem taşımaktadır. Elektrokimyasal sistemlerde uygulama alanı bulmuş birçok karbon malzemesi vardır. Hali hazırda grafit, gözenekli karbon kağıdı, karbon örtü (cloth) ve polimer bağlı karbonlar (polymer bonded carbons) gibi malzemeler yakıt pili elektrotlarında kullanılmaktadır. Karbon, elektrodun ana iskeletini oluşturan iletken bir malzemedir. Diğer pillerden farklı olarak Alkali yakıt hücresinde ve metal/hava pillerinde destekleyici olarak kullanılmasının yanı sıra katalitik etkinliğe de katkıda bulunur ve elektrokatalizör görevi görür [Fuel Cell Handbook 2001, Kivisaari 1992, Tomantschger *et.al.* 1992, Kordesch and Oliviera 1988].

Değişik karbon tipleri kimyasal, ısıl yada elektrokimyasal tesire maruz bırakılarak bu karbonların yüzeyleri aktive (surface activation) edilebilir. Böylece elektrokimyasal aktivite ve kararlılık artar. Ross *et al.* (1975) tarafından değişik yüzey alanlarına sahip çeşitli furnace siyahlarının korozyon davranışı üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda 2700 °C sıcaklığa maruz bırakılan karbonların bu işlemten sonra kimyasal dirençlerinde ve kararlılıklarında artan düzelmeler gözlemlenmiştir. Gözenekli karbon elektrotların hazırlanmasında, karbon kullanılmadan önce nitrik asit, sülfürik asit ve toluene içinde işlenebilir veya çeşitli atmosferlerde ısıl işleme tabi tutulabilir. Karbona uygulanan aktivasyon prosedürleri sonrasında yüzey safsızlıkları ve kirleticiler uzaklaştırılır, kullanılan karbonun tipine bağlı olmak üzere, yüzey alanı artar veya azalır ve karbonun hidrofobik ve/veya hidrofilik karakteristikleri değiştirilebilir [Kordes *et al.* 1984, 1989].

Kivisaari *et al.* (1990) tarafından 30 adet hava elektrodu üretilmiş ve elektrotların gaz difüzyon tabakalarının, elektriksel iletkenliği ile hava geçirgenliği ölçülerek en uygun elektrot yapısı araştırılmıştır. Elektrotların katalizör tabakası her bir elektrot için aynı yapıda olup ısıl işleme tabi tutulmuş CoTMPP (CobaltTetraMethoxyPhenylPorphyrine) katalizöründen üretilmiştir. Gaz difüzyon tabakaları ise çeşitli iyileştirme işlemlerine tabi tutulmuş karbon siyahı, PTFE, iki değişik çözücü (Heptane, Shellsol) ve bazı elektrotlar için dolgu maddesi kullanılarak hazırlanmıştır. Deney süresince karbon siyahı olarak VulcanXC72 (partikül boyutu: 300 Å, yüzey alanı 238 m²/g) ve BalckPearls 2000 (partikül boyutu: 150 Å, yüzey alanı 1475 m²/g) kullanılmış ve bu karbonlar konsantre nitrik asit içinde 24 saat süre ile kaynatma (nitrik asit ile kaynatılan karbon daha hidrofilik hale gelir), N₂ atmosferinde 850 ve 1000 °C'de 30 dakika süre ile ısıl işleme tabi tutma, 850 ve 900 °C'de CO₂ atmosferinde yine 30 dakika süre ile ısıtılma gibi işlemlerden geçirilmiş veya hiçbir ön işleme tabi tutulmadan direkt olarak kullanılmıştır. Elektrotlar açma yöntemi ile hazırlanmış ve PTFE'nin süspansiyon veya toz halinde kullanılmasına göre sırasıyla yaş ve kuru yöntem olmak üzere iki değişik prosedür izlenilmiştir. Elektrot hamurunun hazırlanılmasında kullanılan solvent çeşidi, karbon tipi, karbon işleme

yöntemi ve üretim yöntemi değiştirilerek, bu değişimlerin gaz difüzyon tabakası üzerine olan etkileri gözlenilmiş ve kalınlık, ağırlık, gözeneklilik, dirençlilik, akım ve voltaj değerleri ölçülerek karakterize edilmiştir. Elektrik iletkenliği açısından en iyi sonuçlar BlackPearl 2000 ile elde edilmesine karşın bu elektrodun [% 70 BlackPearl2000 (ön işlem yok) + % 30 DP30N + Shellsol solvent -dolgu maddesi kullanılmamış-] hazırlanmasında kullanılan hamurun işlenebilirliğinin az olduğu ve oldukça yapışkan yapıda olduğu rapor edilmiştir. Hava geçirgenliği açısından ise en iyi sonuçlar Vulcan XC72 kullanılarak hazırlanan elektrot [% 70 Vulcan XC72 (ön işlem yok) + % 30 PV (katkılanmış polyvinylidene) + Shellsol solvent, dolgu maddesi kullanılmamış] ile elde edilmiş fakat kırılgan, gevrek bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Hem elektrik iletkenliği hem de hava geçirgenliği göz önüne alındığında en iyi sonuçlar 850 °C'de 1 saat süreyle CO₂ atmosferinde ısıtılma tabi tutulan Vulcan XC72 karbonu ile hazırlanan elektrot [% 65 Vulcan XC72 + % 35 DP 30N + Shellsol+n-Heptane karışımı (% 50 - % 50) + % 20 NH₄HCO₃] ile yapılan deneylerde elde edilmiştir.

Lamminen *et.al.* (1991) alkali elektrolit (7 M KOH) ortamında oksijenin indirgenmesi için alternatif katalizör (CoTMMP, LaNiO₃ ve MnO₂) geliştirme çalışmaları süresince, hava (katot) elektrotlarının üretim yönteminin iyileştirilmesi ve bu elektrotların uzun süreli test edilmesi çalışmalarını birlikte yürütmüşlerdir. Elektrotlarda çözülmesi gereken problemler karbonun muhtemel korozyonu, meydana gelen mikro çatlaklar ve zamanla hidrofobitenin kaybolması olarak bildirilmiştir. Elektrotların üretiminde, iletkenlik ve gözeneklilik gibi özellikleri açısından en iyi karbon olarak kendini kanıtlamış, 850-900 °C sıcaklıklarda 0.5-1.5 saat süreyle CO₂ atmosferinde ısıtılma tabi tutulmuş Vulcan XC72R (Cabot Corp.) karbonu kullanılmıştır. Isıl işlem ile karbonun partikül boyutunun indirgenmesi hedeflenmiştir. Fakat bu işlemin karbonun ihtiva ettiği az miktardaki sülfürü uzaklaştıramadığı da rapor edilmiştir. Bağlayıcılığı ve uygun hidrofobiteyi sağlaması için çeşitli tipte PTFE denenmiş ve gerek kimyasal kararlılığı ve gerekse de üstün hidrofobik özelliği dolayısı ile DuPont 30-N kullanılmıştır. Hava geçirgenliğini artırmak için PTFE-karbon karışımına toplam ağırlığın % 20'si kadar amonyum

hidrojen karbonat (NH_4HCO_3) eklenilmiştir. Açma yöntemi ile üretilen çok katlı elektrodun son kalınlığı 1 mm'ye indirilmiştir. Deney süresince malzemenin, presleme adımından sonra, sinterleme öncesinde veya sinterlenmeyi takiben çatlaması gibi ciddi bir problemle karşılaşılmış fakat elektrot hamurunun hazırlanmasında kullanılan Shellsol K (Shell) çözücüsüne daha uçucu bir çözücü olan n-Heptane'nin (Merck AG) eklenmesi ve malzemenin hem açma işlemini takiben hem de tüm tabakaların birleştirildiği son açma işlemi sonrasında, oda sıcaklığında 0.5 saat süreyle kurumaya bırakılmasının, malzemenin çatlamasını azalttığı yazarlar tarafından belirtilmiştir. Ayrıca PTFE miktarının çatlakların oluşmasında kritik olduğu ve PTFE miktarının elektrodun gözeneklilik, iletkenlik ve hava geçirgenliği gibi belli özelliklerini etkilediği bir önceki çalışmanın (1990) sonucu olarak aktarılmıştır. Polarizasyon eğrisinin, aktif tabakada kullanılan PTFE miktarının bir fonksiyonu olarak ele alınmasının faydalı olacağı bildirilmiştir. Lamminen ve arkadaşları tarafından CoTMMP ile katalizlenmiş bir elektrot 100 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 424 saat boyunca uzun süreli testlere tabi tutulmuştur. 250 saat sonunda hava tarafında karbonatlaşmanın oluşması ile elektrotta bozunma başladığı rapor edilmiştir. Bunun üzerine hazırlanan başka bir elektrot, 659 saat boyunca 100 mA/cm^2 yük altında başarıyla çalıştırılmıştır. Bu uzun süreli deneyde potansiyeldeki azalma 0.041 mV/saat olarak gerçekleşmiştir. Buna karşın elektrolitin mikro çatlaklar boyunca ve karbon korozyonu nedeniyle gözeneklere gereğinden fazla sızması hala ciddi bir problem oluşturduğu bildirilmiştir. Söz konusu problemler gaz difüzyon tabakasına daha fazla PTFE eklenmesi ve üretim yönteminin geliştirilmesi ile çözümlenebileceği sonuca varılmıştır.

Kiros and Shwartz (1991) tarafından farklı tipte karbonlar kullanılarak çift tabakalı gözenekli gaz difüzyon hava elektrotlarının hazırlanma yöntemleri ve voltaj-akım karakteristikleri incelenilmiştir. Çalışmanın amacı katalizör içeren bazı karbonların ("Vulcan XC72" yüzey alanı $254 \text{ m}^2/\text{g}$, "Ketjenblack EC" yüzey alanı $950 \text{ m}^2/\text{g}$, "Flamrus 101 grafit" yüzey alanı $20 \text{ m}^2/\text{g}$) elektrokimyasal başarımlarının değerlendirilmesinin ve karşılaştırılmasının yanı sıra elektrodun başarımında destek katısının

fizikokimyasal yapısının etkilerinin araştırılması olarak belirlenmiştir. Elektrotların katalizör tabakasında, aktif karbon destekli Kobalt/Demir TetraphenylPorphyrin veya gümüş kullanılmış ve farklı miktarlarda katalizör içeren aktif tabakanın morfolojisi ve yapısı; yüzey alanı ölçümü (BET), SEM, TEM, elektron mikroskobu ile bütünlük EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ve EELS gibi çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda yüksek başarımlı oksijen indirgenme elektrotlarının, yüksek yüzey alanına sahip karbon katalizör desteklerinin kullanılması ile hazırlanabileceği belirtilmiş, katalizörün karbon içinde uygun ve etkili bir şekilde dağıtılmasının önemi vurgulanmış ve hava elektrotlarının başarımlarının, elektrodun artan yüzey alanı ile birlikte doğrusal olarak arttığı rapor edilmiştir. Metalloporphyrin gibi organik metal kompleks katalizörlerin özellikle 400-1000 °C sıcaklıklarda ısıtılma işleminden geçirilmesi sonrasında, oksijenin indirgenmesi tepkimesi için mükemmel katalitik özellikler gösteren ve pahalı metal katalizörlere başlıca ve ucuz bir alternatif katalizör olduğu bildirilmiştir.

Alkali yakıt pilinde anot olarak kullanılabilen diğer bir elektrot türü bölüm 3.5.2'de anlatıldığı gibi Raney nikelidir. Raney Nikeli mükemmel hidrojen adsorplama kapasitesine ve nispeten yüksek yüzey alanına sahip olmasına rağmen gözenek boyutunun küçük olması ve düşük gözenek hacmi nedeniyle elektrolitin difüzyonuna yüksek direnç gösterir [Shim *et.al.* 1998].

Kenjo and Nakajima (1983) ve Kenjo (1985) elektrotların içerdiği katalizör ve PTFE miktarının, elektrot kalınlığının ve elektrolit derişiminin Raney Nikeli elektrotlarında polarizasyon üzerine olan etkilerini incelemiştir. Polarizasyonun artan KOH derişimi ile arttığı bulunmuş ve bunun nedeni olarak hidrojen difüzyonunun ve çözünürlüğünün azalması gösterilmiştir. Jenseit *et.al.* (1990) ile Al-Saleh *et.al.* (1996) Raney Nikeli elektrotlarına bakır emdirerek elektrot başarımlarını artırmışlardır. Jenseit *et.al.* tarafından ağırlıkça % 15 bakır içeren elektrodun en yüksek başarıma sahip olduğu açıklanmıştır. Tomido *et.al.* (1992) tarafından süngerimsi nikel plaka üzerine, ergimiş alüminyum spreylenecek hazırlanan süngersi Raney Nikeli

elektrotlarının oldukça iyi ısı ve elektriksel iletkenliklere sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu elektrotların mekanik dayanımı da artmıştır. Bu yöntem ile hazırlanan elektrotlarda polarizasyon direncinin düşük olduğu ve alaşımlama esnasında ısı işlem sıcaklığının artırılmasının elektrot karakteristiğini geliştirdiği gözlemlenmiştir.

Gültekin *et.al.* (1994) tarafından alkali yakıt pillerinde, CO içeren H₂ gazının Ni/PTFE gaz difüzyon elektrotları üzerine olan etkileri bir yarı pil düzeneğinde araştırılmıştır. Deney süresince 12 adet elektrot hazırlanmış ve CO derişiminin değişik sıcaklıklarda (25°C, 52°C, 72°C) hücre başarımına etkisi incelenmiştir. Özellikle düşük sıcaklık yakıt pillerinde platin katalizör içeren yakıt elektrodunun başarımı yakıtın saflığına bağlıdır. Bununla beraber H₂ gazı birincil bir yakıt olmadığı için ve ağırlıklı olarak fosil yakıtlardan buharla katalitik reformasyon süreci ile üretildiğinden dolayı, reforme yakıtta hidrojen ile birlikte CO safsızlık olarak bulunabilmektedir. Uygulanan deney koşullarında hidrojenin içerdği karbonmonoksitin elektrodu deaktifleştirdiği gözlenmiştir. Karbonmonoksitin derişiminin artması veya sıcaklığın azalması Ni elektrodun başarımını hızla düşürmüştür. Düşük sıcaklıklarda deaktivasyonun tersinmez olduğu saptanmıştır. Hidrojen gazındaki karbonmonoksit temizlendiğinde, elektrot orijinal aktivitesinin ancak % 40'ını geri kazanabilmiştir. Oysa 72 °C sıcaklıkta çalıştırılan elektrot % 100'lük gerikazanımla çalışmıştır. Katalizörün deaktivasyonu ise başlıca; karbonmonoksitin, hidrojenin adsorpsiyonunu engelleyecek şekilde aktif noktalarda kemisorplanması ve karbonmonoksitin mikro gözeneklerde OH⁻ iyonları ile tepkimeye girmesi gibi iki nedenden kaynaklandığı bildirilmiştir.

Shim *et.al.* (1998) tarafından hidrojenin oksidasyonu için karbon siyahı içeren Raney Nikeli elektrotları hazırlanarak, 80 °C sıcaklıkta ve 6M KOH elektrolit çözeltisinde test edilmiştir. Bu çalışma ile Raney Nikeli elektrotlarına karbon siyahı gibi iletken maddeler eklenerek KOH difüzyon direncini azaltılması, iletkenliğin ve elektrotların başarımının artırılması hedeflenilmiştir. Elektrotlar açma yöntemi ile nikel ağ üzerine çok katlı olarak hazırlanmıştır. Aktif tabakaya yüksek yüzey alanına sahip ve yüksek

iletkenlikli Vulcan XC 72 ilave edilmiştir. Bu elektrotlara karbon siyahı gibi iletken bir maddenin eklenmesi, hidrojenin oksidasyonunda limitleyici akım yoğunluğunu (limiting current density) ve gaz ile hidroksit iyonlarının difüsitesini artırmıştır. Gerek KOH difüsitesi gerekse de iletkenlik karbon siyahının ağırlıkça oranı % 8 olana kadar artmaktadır. Karbon siyahı içeren Raney Nikeli elektrotlarının katalitik aktivitesi karbon siyahı içermeyen elektrotlara göre yaklaşık iki kat daha fazladır. En yüksek başarımlar değerleri ağırlıkça % 8 Vulcan XC 72 içeren Raney nikel elektrotları ile elde edilmiştir. Başarımlar değerlerindeki bu artış karbon siyahının fiziksel özelliği gereği mikro gözenek sayısının artması ve Raney nikel elektrodunun gözenek yapısının değişerek oldukça mikro gözenekli hale gelmesi, hidroksit iyonlarının difüsitesinin ve iletkenliğin artması ile açıklanmıştır. Elektrotta ağırlıkça % 10 karbon siyahı kullanılması durumunda katalizör ve elektrolit arasındaki temas alanlarının azalmasının bir sonucu olarak limit akım değerinin (i_L) düşmeye başladığı görülmüştür. Mikro gözeneklerin gözenek hacminin artan karbon miktarı ile arttığı fakat makro gözeneklerin gözenek hacminin giderek azaldığı yazarlar tarafından rapor edilmiştir.

Tanaka *et.al.* (2000) tarafından bir nikel tel üzerine, alüminyum ve kalay tozu kullanılarak Raney Nikel elektrotları hazırlanmıştır. Elektrotların hidrojenin oksidasyonu tepkimesine olan etkileri 1M NaOH elektrolit çözeltisinde ve 30 °C sıcaklıkta incelenmiştir. Kalay eklenerek hazırlanan modifiye Raney Nikel elektrodunun hidrojenin oksidasyonu tepkimesi için yüksek katalitik aktivite gösterdiği ve polarizasyonu azalttığı tespit edilmiştir. Raney Nikel elektrotları hakkında yapılan bir başka çalışmada, Al-Saleh *et.al.* (1994) tarafından alkali ortamda nikel elektrotların başarımları incelenilmiştir. Raney Nikel elektrodunun fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli analitik teknikler kullanılarak tanımlanmıştır. Çalışma sıcaklığının artırılmasının ohmik direnci ve elektrot polarizasyonunu düşürdüğü sonucuna varılmıştır.

Bir düşük sıcaklık yakıt pili olan fosforik asit elektrolitli yakıt hücrelerinde kullanılan gaz difüzyon elektrotlarının yapısı alkali yakıt pili elektrotlarına çok benzemektedir ancak ihtiva ettikleri PTFE miktarı daha fazladır. Bu

elektrotların gaz difüzyon tabakası diğer elektrotlardan farklı olarak PTFE emdirilmiş karbon kağıdından (carbon paper) meydana gelir. Aktif tabakaları ise çoğunlukla PTFE, karbon, dolgu maddesi ve Pt gibi katalizör karışımlarından hazırlanır. Bu elektrotlar da tıpkı alkali yakıt pili elektrotları gibi yaygın olarak açma yöntemi ile üretilir.

Ghouse *et.al* (1995) tarafından teflon katkılı, gözenekli, karbon gaz difüzyon elektrotları hazırlanmış ve H_2-O_2 ile H_2 -hava fosforik asit yakıt hücrelerinde $175-180\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta atmosferik basınçta test edilmiştir. 200 cm^2 ($20\text{ cm} \times 10\text{ cm}$) boyutunda gözenekli karbon elektrotlar açma yöntemi ile üretilmiştir. Elektrotların karakterizasyonu porozimetre, x-ışını ve taramalı elektron mikroskopu cihazları kullanılarak yapılmıştır. Değişik bileşimlerdeki karbon elektrotlar ile $175\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve atmosferik basınçta 0.5 V gerilim değerinde; H_2-O_2 yakıt hücresi ile $600-750\text{ mA/cm}^2$ ve bununla beraber H_2 -hava yakıt hücresi ile $250-275\text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır. Ghouse *et.al* tarafından yüksek başarımlı elektrotların üretiminde kullanılan malzemelerin önemi belirtilmiş ve özellikle katalizör olarak kullanılan Platinin kristal boyutunun $\sim 20-40\text{ Å}$ civarında olması ve yüksek yüzey alanına sahip karbon destekli Pt katalizörlerin ($\sim 140\text{ m}^2/\text{g}$) kullanılması önerilmiştir. Alkali yakıt pilinden farklı olarak, gaz difüzyon tabakasında % 50 PTFE emdirilmiş karbon kağıdı kullanılmıştır. Aktif tabakadaki PTFE oranı ise % 40 gibi yüksek bir orana sahiptir. Elektrotlar son aşamada $370\text{ }^\circ\text{C}$ gibi nispeten yüksek bir sıcaklıkta 10 dakika süre ile sinterlenmiştir. Ayrıca tekli (mono) hücrelerden oluşan dört adet fosforik asit yakıt pili $175\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve 1 atmosfer basınçta 600 saat süreyle dayanıklılık (kararlılık) testine tabi tutulmuştur. 600 saatlik denemenin sonunda hücre başarımında yaklaşık 10 mV'luk (0.06 W) bir düşüş meydana geldiği bildirilmiştir.

Ghouse and Aboud (1998) tarafından 100 W ($12\text{ hücre}-125\text{ cm}^2$), 250 W ($16\text{ hücre}-220\text{ cm}^2$ ve $6\text{ hücre } 400\text{ cm}^2$) ve 1000 W'luk ($30\text{ hücre}-400\text{ cm}^2$) harici gaz manifoldlu fosforik asit yakıt pili yığınlarının tasarlandığı ve üretildiği bildirilmiştir. Bu yığınlar 300 ile 1000 saat arasında süreklilik testine

tabi tutularak kararlılıkları incelenmiştir. Bütün yığınlar 170-180°C sıcaklıkta atmosferik basınç altında yakıt olarak ticari H₂/CO₂ gazı ve hava kullanılarak çalıştırılmıştır. 30 hücreden oluşan yığın ile yapılan deneylerde, hücre başına 0.7 V ortalama geriliminde 130 mA/ cm² akım yoğunluğuna denk gelen 1 kW'lık (20,5V×50A) güç elde edilmiştir. 1 kW gücündeki bu modül 300 saat süreyle kararlılığını korumuştur. Yığın içinde üretilen ısının herhangi bir ek ısıtmaya gerek kalmadan sistemin çalışma sıcaklığını 175-180°C arasında sabit tutmaya yettiği görülmüştür. Açık sistem olarak çalıştırılan yakıt pilinin elektriksel verimi % 35 bulunmuştur. Eğer sistem kapalı olarak çalıştırılırsa ve yığın tarafından üretilen ısı değerlendirilecek olursa yığının toplam veriminin % 70-75 (elektriksel+ısı) gibi yüksek değerlerin elde edilebileceği bildirilmiştir.

Ghouse (1999) teflon bağlı gözenekli, karbon gaz difüzyon elektrotları ile hazırladığı iki adet H₂-hava yakıt hücresini, 1000 saat süreyle 175 °C'de atmosferik basınçta test ederek uzun süreli testlerin platinin kristal boyutu üzerine muhtemel etkilerini incelemiştir. 0.5 V gerilim değerinde 175 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilmiştir. 1000 saat çalıştırılıp denenen elektrotların morfolojisi ve katalizör partikül boyutu sırasıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X-ışını difraktometresi (XRD) ile karakterize edilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde teste tabi tutulan anot ve katot yüzeylerinde çatlakların oluştuğu ve gazların kısmen tepkimeye girmeden harcandığı dolayısı ile başarımın düştüğü gözlenmiştir. XRD analizi sonucunda anottaki platin partikül boyutunun 22 Å'dan 40 Å'a ve katotta ise 26 Å'dan 46 Å'a kadar yükseldiği tespit edilmiştir. Platinin partikül boyutunun artmasına yakıt hücresinin uzun süre (45 dakika) açık devre voltajında çalıştırılması neden olmuştur. Bu yüzden hem katalizörün partikül boyutunun artmasını önlemek hem de çalışma esnasında karbonun korozyonunu engellemek için, elektrotların uzun süre açık devre voltajında çalıştırılmamaları gerektiği vurgulanmıştır. 1000 saat sonunda mono hücrenin başarımının 3 W kadar azaldığı rapor edilmiştir.

4.2. Elektrokatalizör Geliştirme Çalışmaları

Günümüzde yakıt pili araştırma ve geliştirme çalışmaları elektrot tepkimeleri için uygun ve ucuz elektrokatalizör geliştirme çabaları şeklinde ortaya çıkmaktadır. Çoğu kimyasal tepkime, sistemde ikinci bir faz olarak bulunan ve heterojen katalizör adı verilen katılar yanında yürütülmektedir. Heterojen katalizörler aktivasyon enerjisini büyük ölçüde azaltarak tepkime hızının yükselmesine yol açmaktadırlar. Heterojen katalizörlerin çoğu metaller ve metal oksitleridir. Metalik katalizörlerin çoğu, d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilen geçiş metalleridir [Sarıkaya 1997]. Elektrotlarda yaygın olarak kullanılmakta olan Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Ag, Gümüş v.b. [Blomen *et.al.* 1993, US Patent 3.859.139, 4.405.544, 5.480.735] gibi pahalı metallerin yanı sıra Raney Nikeli (% 50 Ni - % 50 Al) [Blomen *et.al.* 1993, Shim *et.al.* 1998], metalloporphyrinler ve phthalocyanines [Kiros 1996] gibi daha ucuz katalizörler de özellikle oksijenin indirgenmesinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla beraber yakıt pilinin ticarileşmesi aşamasında önemli engellerden biriside maliyetinin yüksek olmasıdır. Bu nedenledir ki seri üretime uygun daha düşük maliyetli üretim tekniklerinin geliştirilmesi ve pahalı metal katalizörlerin elektrot yapısı içinde daha etkin ve uygun şekilde dağıtılarak daha az miktarlarda kullanılması veya bunların bimetale alaşımları gibi alternatif ucuz katalizörlerin geliştirilmesi bir zorunluluk olmaktadır.

Platin gerek hidrojenin indirgenmesinde gerekse de oksijenin yükseltgenmesindeki yüksek katalitik aktivitesi ve korozyona dayanıklılığı gibi nedenlerden dolayı tercih edilen katalizör olmuştur. Karbon destekli platin katalizörler yakıt pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlangıçta karbon elektrotlar 20-40 mg/cm² gibi yüksek miktarlarda platin ile katalizlenmekteydi [Baker 1969, Young and Linden 1965]. Günümüzde ise, platinin yüksek yüzey alanlı karbon destekler içinde dağıtılarak etkin bir şekilde kullanılması ile elektrotlarda kullanılan platin miktarı 0.1-1.0 mg/cm² gibi düşük değerlere çekilebilmiştir [Dalbay 1993, Kordesch 1978, Kordesch *et.al.* 1984, 1985, 1989]. Buna rağmen maliyetler diğer konvansiyonel enerji üretim sistemlerine

göre yüksek olduğundan dolayı alternatif yöntemler düşünölmeye devam edilmelidir. Nikel ve gümüş katalizörler nispeten düşük maliyetleri ile alternatif olmaya devam etmektedirler fakat çalışma sıcaklığına platinden çok daha duyarlıdırlar ve sadece 70 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda etkilidirler.

Tomantschger *et.al.* (1986) tarafından elektrotlarda pahalı metal katalizör kullanılmasıından kaynaklanan yüksek maliyetleri daha aşağılara çekebilmek amacı ile, katalizör tabakaları farklı bileşimlerde hazırlanmış iki değişik elektrodun voltaj-akım karakteristiğı üzerinde çalışılmıştır. Hava elektrodunda 0.5 mg/cm² Pt ve yakıt elektrodunda 1 mg/cm² Pd/Rh bimetal katalizör içeren birinci nesil IHS (International Hydrogen Systems Co.] elektrotları ile hazırlanan yakıt hücresi ile anodunda 0.5 mg/cm² Pd/Rh katalizör içeren buna karşın katodunda pahalı metal katalizör içermeyen ikinci nesil elektrotlarla hazırlanan diğör yakıt hücresinin oda sıcaklığında dahi başarımlarının benzer olduğü tespit edilmiştir. IHS elektrotları ile hazırlanan alkali yakıt pilleri mobil elektrolitli yapıda tasarlanmıştır. Elektrotlardan aynı koşullar altında benzer başarıml elde edilmesine karşın ikinci nesil elektrotların maliyetinin çok daha düşük olduğü (~% 50 daha ucuz) hesaplanmıştır. Birinci nesil elektrotlarla yapılan çalışmalarda özellikle aktif karbonun, oksijenin peroksit indirgenmesini katalizlediğı gözlemlenmiştir. Peroksitin OH⁻ iyonlarını oluşturmak üzere indirgenmesi ise peroksit ayrıştırıcılar (ör. Metal oksitler) ile sağlanabileceğı ve bu nedenle ikinci nesil IHS elektrotları pahalı katalizör kullanılmadığı belirtilmiştir. Değerli metal katalizörlerin aktivitesi ağırlığından ziyade yüzey alanına bağı olduğundan, değerli metal tozunun mümkün olduğunca küçük parçacıklar halinde (10 nm) karbona emdirilmesine ve indirgenmesine dikkat edilmelidir. Birinci nesil hidrojen elektrotlarında kullanılan katalizör miktarı 1 mg/cm² Pd/Rh iken bu miktar ikinci nesil elektrotlarda 0.5 mg/cm² Pd/Rh değerlerine kadar düşürölmüştür. Elektrokataliz geliştirme çalışmaları katotta oksijenin indirgenmesinde pahalı olmayan katalizörlerin kullanılması ve anottaki bimetal katalizör miktarının yarı yarıya azaltılması ile sonuçlanmıştır. Her iki nesil elektrotta 2000 saat süreyle çalıştırılabilmiştir. IHS tarafından bipolar

hidrojen-hava alkali yakıt pilinin maliyeti kW başına 175 \$ olarak hedeflendiği bildirilmiştir.

Lamminen *et.al.* (1991) tarafından alkali elektrolit ortamında (7M KOH) oksijenin indirgenmesi için bazı alternatif katalizörler test edilmiştir. Açma yöntemi ile bölüm 3.5.3'te anlatıldığı üzere üretilen ve gaz difüzyon tabakası benzer olan elektrotların, aktif tabakaları CoTMPP, LaNiO₃ (perovskite), Pt, MnO₂ katalizörleri ile hazırlanarak test edilmiştir. Perovskite ile katalizlenen elektrotlarda, katalizörün ısıtılma işleminden geçirilmesinin başarımı artırdığı görülmüştür. MnO₂ ile katalizlenen elektrotlarda çatlaklar meydana gelmiş bu nedenle PTFE miktarı % 20'den % 30'a artırılarak çatlakların oluşması engellenmiştir. MnO₂ katalizörü ile, kullanılan PTFE miktarının eniyilenmemesine karşılık şaşırtıcı şekilde oldukça iyi sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir. CoTMPP ise iki değişik yöntemle karbona emdirilmiştir. N-Hekzan ile hazırlanan katalizör ile sülfürik asit içinde hazırlanan katalizöre oranla çok daha iyi başarımlar elde edilmiştir. İkinci yöntem ile hazırlanan elektrotların başarımının düşük olması, katalizörün tekniğine uygun bir şekilde hazırlanmamasından kaynaklandığı yazarlar tarafından bildirilmiştir. En iyi sonuçlar CoTMPP katalizörü ile elde edildiği rapor edilmiştir.

Kiros *et.al.* (1993) tarafından kobalt ve pirolize macrocycle (pyrrolized macrocycle) (ör. Porphyrin ve phtalocyanines) ile katalizlenmiş yüksek yüzey alanlı karbonlar üzerinde, oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi ve hazırlanan elektrotların uzun süreli başarımlarını etkileyen faktörler araştırılmıştır. Kobaltın katalizör olarak rolü ortaya konulmuştur. Elektrotlar açma yöntemi ile katalizör tabakasında % 12 ve gaz difüzyon tabakasında % 60 PTFE içerecek şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlar 6M KOH çözeltisinde yarı pil düzeneğinde test edilmiştir. Uzun süreli testler ise 50 mA/cm² akım yoğunluğu altında gerçekleştirilmiştir. CoTTP ile katalizlenen elektrot bir önceki çalışmada (1991) incelenen katalizörlerden daha yüksek aktivite göstermiştir. Pirolize CoTPP ve metal kobalt tozunun katotta, düşük sıcaklıkta başarı ile kullanılabildiği belirtilmiştir. Fakat yüksek

sıcaklıkta kobalt oksidin elektrolite çözünmesi ile aktivitenin azaldığı bildirilmiştir. Piroliz macrocyle ile kobaltın birlikte kullanılmasının katalitik aktiviteyi artırdığı, elektrodun başarımında zamanla meydana gelen azalmanın bir çok nedeninin olduğu fakat en önemlisinin kobaltın zamanla kaybının olduğu belirtilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ve uzun bir zaman aralığında, elektrotların oldukça küçük bozunma oranıyla kararlılığını koruduğu çalışmanın önemli sonuçları olarak bildirilmiştir.

Shibli and Noel (1993) tarafından sıcak presleme, sıkıştırma yükü, sıcak presleme süresi ve bağlayıcı miktarı gibi üretim parametrelerinin ve bimetal katalizörlerin elektrot başarımı üzerine olan etkileri incelenmiştir. Elektrotlar nikel elek teli üzerine iki tabakalı olarak hazırlanmış ve NaOH elektrolit ortamında test edilmiştir. Gaz difüzyon tabakası teflon ve asetilen siyahı (partikül boyutu: 20-80 μm ve yüzey alanı: 380 m^2/g) karışımından, katalizör tabaka ise aktif karbona (partikül boyutu: 5-20 μm ve yüzey alanı: 1050 m^2/g) emdirilmiş değerli katalizörler ve teflon-asetilen siyahı karışımından sıcak presleme tekniği ile hazırlanmıştır. Aktif tabakada katalizör olarak platin ile birlikte rutheniyum kullanıldığında sadece Pt kullanılan elektrotlara oranla daha yüksek hücre başarımları elde edilmiştir. Sonuç olarak hem anot hem de katot için en uygun katalizör bileşimi % 2.5 ağı. Pt ve % 5 ağı. Ru olarak tespit edilmiştir. Anotta Ru miktarının platine oranının artırılmasının hidrojenin oksidasyonu tepkimesini olumsuz etkilediği görülmüştür. Yazarlar tarafından literatürdeki üretim parametrelerinden; presleme sıcaklığının 373 K - 648 K aralığında, sıkıştırma yükünün ise 20-200 kg/cm^2 arasında değiştiği, 600 saniyeye kadar sıcak preslemelerin mevcut olduğu ve değişik oranlarda bağlayıcı kullanıldığı belirtilmiştir. Her seferinde bir parametre değiştirilmek suretiyle yapılan denemelerde en uygun sıcak presleme sıcaklığı, sıkıştırma yükü, sıcak presleme süresi ve bağlayıcı miktarı sırasıyla 623K, 150 kg/cm^2 , 120 s ve % 20 ağı. olarak tespit edilmiştir. En uygun deney koşullarında, 6 M NaOH (sodyum hidroksitin bu derişiminde elektrolit iletkenliği maksimumdur) elektrolit ortamında, 50 mmHg gaz basıncında ve 6 mm elektrot mesafesinde, 100 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 0.7 V, 150 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 0.65 V gerilim elde edilmiştir. Bunun yanı sıra yakıt pilinin

karakteristik özelliği olarak çalışma sıcaklığı ve gaz basıncı gibi değerlerin artırılması belli bir akım yoğunluğuna karşılık gelen voltaj değerinin artmasına neden olduğu ifade edilmiştir.

Kiros (1996) tarafından alkali elektrolit ortamında (yarı pil düzeneği, 80°C, 6 M KOH) yüksek yüzey alanına sahip karbonlara (Vulcan Carbon 220 m²/g ve Ketjenblack EC-950 m²/g) emdirilmiş platin, kobalt ve kobalt-platin alaşımının, oksijenin indirgenmesindeki rolü incelenmiştir. Kobalt, platin ve kobalt-platin (3:1 atomik oran) alaşımı içeren katalizörler kloroplatinik asit ve kobalt asetatından hazırlanmıştır. Bütün katalizörler 700 ve 900 °C sıcaklıklarda azot ve hidrojen gazları karışımından oluşan atmosfer altında ısıtılma tabii tutulmuşlardır. Elektrotlar açma yöntemi ile hazırlanmış, aktif ve difüzyon tabakalarında sırasıyla % 17 ve % 60 PTFE kullanılmıştır. Aktif tabaka 0.5 mm ve difüzyon tabakası ise 0.7 mm kalınlığında açıldıktan sonra, tabakalar üst üste koyularak açma ve presleme (200 kg/cm²) işlemleri sonrasında 0.55 mm son kalınlığına indirtmiştir. Hazırlanan elektrotlar 280°C'de hidrojen atmosferinde 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Katalizörlerin ve destek karbonun birleşik yüzey alanları 440-541 m²/g aralığında, tanecik çapı ise ortalama 60 Å olarak ölçülmüştür. 900 °C'de ısıtılma işleminden geçirilen Pt-Co alaşımından oluşan katalizörün oksijenin indirgenmesinde yalnızca Pt ve Co'tan oluşan katalizörlere oranla üstün aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Gerek yalnızca kobalttan oluşan gerekse de kobaltın platin ile alaşımından hazırlanan elektrotlarda kobaltın zamanla çözündüğü yazarlar tarafından bildirilmiştir.

Elektrotlarda kullanılan katalizörlerin, bunların alaşımlar içindeki yüzdesinin ve bu katalizörlerin üretim tekniklerinin elektrot başarımı üzerine etkileri büyük olmaktadır. Özellikle değişik üretim teknikleri ile hazırlanan katalizörler benzer potansiyeller üretse de, yük altında çalıştırılırken kayda değer farklar meydana gelmektedir.

Yasuda *et.al.* (1996) platin partiküllerinin iyon değişimi (exchange) ile depozisyonu (deposition) ve impregnasyon yöntemini kullanarak katalizör

hazırlama yöntemleri üzerine çalışmışlardır. Katalizör desteği olarak karbon siyahı veya PTFE içeren yaprak (sheet) kullanılmıştır. İyon değişim yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizör ile üretilen gaz difüzyon elektrotlarının başarımının diğer katalizör hazırlama yöntemleri ile üretilen elektrotlara göre daha yüksek başarımlar gösterdiği rapor edilmiştir. Bu yöntem ile daha düşük miktarlarda platin içeren elektrot hazırlanmasının mümkün olduğu bildirilmiştir.

Kiros and Schwartz (2000) tarafından hidrojenin oksidasyonu tepkimesi için Pt/Pd bimetal ve Raney nikeli katalizörü ile imal edilen elektrotların uzun süreli başarımları incelenmiştir. Yazarlar tarafından hidrojenin oksidasyonu için platinin diğer Pt grubu metallerle tekli, ikili, üçlü veya bimetalik kombinasyonları, düşük ve orta sıcaklıkta çalışan Alkali, Fosforik ve Polimer elektrolitli gibi yakıt pillerinde her zaman tercih edildiği bildirilmiştir. Bu tip katalizörler için gaz difüzyon elektrotlarının yatışkın hal akım-gerilim ölçümleri yüksek aktivite göstermiştir. 400 mA/cm^2 'den küçük akım yoğunluklarında polarizasyon sadece 20 mV civarındadır. 55°C sıcaklıkta test edilen Pt/Pd bimetal katalizörü içeren gaz difüzyon elektrotları, 60°C sıcaklıkta test edilen Raney Nikeli ile üretilmiş elektrotlardan daha yüksek kararlılık sergilemiştir. Komposit elektrot/katalizör yapısını karakterize etmek için elektrokimyasal testten önce ve sonra BET yüzey alanı, TEM ve EDS gibi yöntemler ile yüzeysel, yapısal ve kimyasal analizler yapılmıştır. Bununla beraber PTFE miktarı ve tipi, katalizör miktarı, karbon desteğin tipi, değişik dolgu maddeleri, hidrokarbon çözücünün etkisi, sinterleme gazları ve sıcaklık gibi birçok parametre incelenmiş ve en uygun elektrot tipi değerlendirilmiştir. Elektrotların uzun süreli testleri 100 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda 6M KOH çözeltisinde yapılmıştır. Raney nikeli Fe ve Cr ile karıştırıldığında hidrojenin oksidasyonu için daha yüksek aktivite göstermiştir. Ama elektrodun uzun dönem başarımı devamlı artan bir düşüş göstermiştir. Bu sorun daha içerideki gözeneklerin zamanla ıslanmasından ileri gelmektedir. Bu olay elektrodun hidrofobik ve hidrofilik yapısı yeniden modifiye edilerek giderilebilir. Pt/Pd bimetal katalizör içeren elektrotlar her iki metalden de düşük miktarlar içerdiği halde tatmin edici bir başarımlar ve kararlılık

sergilemiştir. Bu elektrotların başlangıç başarımı, elektrokimyasal test başladıktan sadece kısa bir süre sonra bozulmaya başlamıştır. Başarımdaki bu azalma katalizördeki morfolojik değişime bağlanabilir. Katalizörün yüzdesi gerek elektrokimyasal testten önce ve gerekse de sonra aynı olduğu halde, yapılan TEM analizi sonucu Pt/Pd katalizörün parçacık boyutunun başlangıçtaki değerinden üç kat daha fazla arttığı tespit edilmiştir. Pt/Pd alaşımı 1:1 oranında, birim cm^2 alan başına 0.55'er g olarak hazırlanmıştır. Katalizördeki Pt miktarı azaltılıp Pd miktarı aynı oranda artırıldığında hidrojenin oksidasyonu için yüksek aktiviteli katalizör elde edilmiştir. Ayrıca yapılan deneyler sonucunda gerek karbonatlaşma gerekse de seyrelme gibi nedenlerle elektrolitin her 500 saatte bir değiştirilmesinin yararlı bulunduğu rapor edilmiştir.

4.3. Yakıt Hücresi Başarım Ölçümleri

Literatürde hazırlanan elektrotların yakıt hücrelerinde test edildiği çok az çalışma mevcuttur. Elektrotların başarımlarının değerlendirilmesi ve karakterizasyonu genellikle yarı pil düzeneklerinde, üretilen elektrodun başarımının Hg/HgO elektrodu gibi referans bir elektrot karşısında test edilmesi ile yapılmıştır.

Hao (1972) tarafından bazı alkali yakıt pili sistemlerinin dinamik yük altındaki başarımı incelenmiştir. Hao çalışmalarında iki tip elektrot kullanmıştır. Bunlardan ilki Union Carbide şirketinin çifte gözenekli nikel elektrodu diğeri ise Teledyn tarafından üretilen PTFE bağlı elektrotlardır. Gözenekli nikel elektrotlar, bir mobil elektrolitli alkali yakıt hücresinde (% 34.4 KOH çözeltisi) test edilmiş ve 25 °C sıcaklıkta 0.4 V gerilim değerine karşılık 250 mA/cm^2 akım yoğunluğu elde edilmiştir. Diğer bütün koşullar aynı kalmak üzere sıcaklık 50 °C'ye çıkarıldığında akım değeri 350 mA/cm^2 olarak ölçülmüştür.

Tomantschger *et.al.* (1986) tarafından yapılan deneylerde, 65°C sıcaklıkta 7 N KOH çözeltisi ile kurulan bir bipolar alkali hidrojen-hava yakıt pili ile, 100 mA/cm² akım yoğunluğunda 0.85 V gerilim değeri rapor edilmiştir. Aynı şartlar altında hava yerine saf oksijen kullanıldığında gerilim değeri aynı akım yoğunluğunda 0.9 V değerine yükselmiştir. Ayrıca uzun süreli başarımlar testleri sırasında elektrolitin önemli ölçüde seyreltiği fark edildiğinden dolayı daha sonraki çalışmalar daha konsantre olan 12 N KOH çözeltisi ile devam ettirilmiştir.

Daha sonraları Shibli and Noel (1993) NaOH elektrolit ortamında hazırladıkları elektrotları bir yakıt pili düzeneğinde test etmişlerdir. Elektrotların en iyilenme parametreleri bir önceki bölümde verilmiştir. En uygun deney koşulları altında (elektrolit: 6M NaOH, gaz basıncı 50 mmHg, çalışma sıcaklığı 353K) yakıt hücresinin başarımlar değeri 150 mA/cm² akım yoğunluğunda 0.65 V olarak ölçülmüştür.

Ward *et.al.* tarafından (1993) maksimum 500 W gücünde, 2000 W saatlik enerji depolama kapasitesine ve 24 saatlik deşarj süresine sahip, -40 ile +40 °C arasında değişen çevresel sıcaklıklarda çalışan taşınabilir bir güç kaynağının tasarım ve fizibilite çalışması yapılmıştır. Taşınabilir güç kaynağı sistemi bir alkali yakıt pili modülünden ve bir hidrojen depolama ortamından oluşturulmuştur. Enerji üretici olarak diğer düşük sıcaklık yakıt pillerine göre sahip olduğu yüksek güç ve yüksek yük yoğunluğu gibi üstünlükleri nedeniyle alkali elektrolitli yakıt pili seçilmiştir. Hidrojen depolama ortamı olarak kalsiyum hidrit ve lityum alüminyum hidrit gibi iki kimyasal hidrit denenmiştir. Sonuçlar lityum alüminyum hidritin, kalsiyum hidritli depolama sisteminden % 25 daha hafif olduğunu göstermiştir. Bu kombine sistem 3.4 kg ağırlığında ve 3.2 l hacminde olup düşük sıcaklıklarda da başarıyla çalıştırılmıştır.

Khalidi *et.al.* (1994) tarafından bir statik elektrolitli alkali yakıt pilinde, suyun gaz difüzyon elektrotları boyunca transferi ve ortamdaki uzaklaştırılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Deneylerde suda çözölmüş KOH (7M) emdirilmiş membran vasıtasıyla, birbirinden ayrılmış iki geniş

gözenekli elektrottan oluşan bir alkali yakıt hücresi kullanılmıştır. Hücrenin başarımını kararlı kılmak için hidrojenin debisinin ve neminin en iyilenmesi edilmesi gerektiği bildirilmiştir. Deney sonuçları, hidrojenin debisinin ve neminin, tepkime sonucu açığa çıkan suyun üretilir üretilmez gözeneklerden uzaklaştırılması ile ayarlanabileceğini göstermiştir. Böylece en yüksek potansiyel farkını veren en uygun hidrojen debisi elde edilebildiği açıklanmıştır.

Ergül (1995) tarafından hidrojen gazından elektrik üretebilecek bir alkali yakıt hücresi tasarlanmış, kurulmuş ve gücünü etkileyen etkenler araştırılmıştır. Bu çalışma süresince 30 kadar çok katlı, teflon katkılı, gaz geçirgen tipte elektrot hazırlanmış bunlardan 25 kadarı, elektrolit haznesinde KOH çözeltisi dolaştırılan bir alkali yakıt hücresinde test edilmiştir. Hazırlanan elektrotlar 0.5 mm kalınlığında, 5 cm² yüzey alanında ve 0.2 ile 4.5 mg/cm² arasında değişen miktarlarda platin içermektedir. Yakıt pilinin voltaj-akım özellikleri 20 ile 60 °C sıcaklık aralığında, % 30 veya % 50 potasyum hidroksit içeren elektrolit kullanılarak ölçülmüştür. Yakıt pilinin açık devre voltajı mevcut yakıt pillerine oldukça yakın bir değerde, 0.95 V civarında ölçülmüştür. Voltaj-akım özelliklerinin, pilin geometrisi, elektrotta kullanılan maddeler, miktarları ve hazırlama yöntemleri ile etkilendiği görülmüştür. En yüksek başarımın elde edildiği yakıt pili koşullarında, örneğin, 0.4 V çalışma voltajında 70 mA/cm² akım yoğunluğu ölçülmüştür.

Elde edilen bu başarımın artırılmasının, elektrotların iyileştirilmesi ile sağlanabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla elektrotların yapısı ve üretim yöntemi değiştirilmiştir. Han (1998) tarafından çift ve tek katlı olmak üzere teflon katkılı, gaz geçirgen tipte elektrotlar hazırlanılarak başarımları Ergül (1995) tarafından kurulan alkali yakıt pili düzeneğinde test edilmiştir. Araştırmalar çift ve tek katlı olmak üzere iki değişik elektrot tipi üzerine yoğunlaştırılmıştır. Çift katlı elektrotta, nikel elek teli üzerine gaz geçirgen tabaka ve katalizör tabakası bulunmaktadır. Bununla beraber tek katlı elektrotta nikel elek teli üzerine sadece katalizör tabakası bulunmaktadır. Bu araştırmada elektrot yapısı ve üretim yöntemi modifiye edilerek yakıt pilinin

başarımının iyileştirilmesine çalışılmıştır. Han tarafından, uygulanan sıkıştırma yükü ve sinterleme şartları değiştirilerek farklı miktarlarda teflon ve platin içeren elektrotlar üretilmiş ve bu elektrotların voltaj-akım özellikleri 25 ile 70 °C sıcaklık aralığında, % 30 KOH çözeltisi ile, test ünitesinde ölçülmüştür. Çift katlı elektrotlar kullanılarak, tek katlı elektrotlara oranla daha yüksek güç elde edilmiştir. Buradan difüzyon tabakasının pillerin başarımında önemli bir rolünün olduğu ve üretim yönteminin başarımı önemli ölçüde etkilediği belirtilmiştir. En düşük birim kilowatt elektrik üretim maliyeti 0.3 mg/cm² platin içeren çift katlı elektrotlar ile elde edilmiş ve bu elektrotlarla hazırlanan yakıt hücresinde 0.6 V çalışma voltajında 129 mA/cm² akım yoğunluğu ölçülmüştür. Platin miktarının 2 mg/cm²'ye artırılması ile aynı voltajdaki akım yoğunluğu değerinin 225 mA/cm²'ye yükseldiği gözlenmiştir. Ayrıca mevcut yakıt pilleri sürekli ve aralıklı çalıştırılarak uzun süreli başarımları incelenilmiştir.

Rowshanzamir and Kazemeini (2000) tarafından elektrolitin gözenekli matriks yapı içine emdirildiği yeni bir tür statik elektrolitli alkali H₂-O₂ yakıt hücresi tasarlanmış ve yapılmıştır. Ayrıca farklı bir yaklaşımla presleme tekniği kullanılarak tek tabakalı, teflon katkılı gaz difüzyon elektrotları hazırlanılmıştır. Bu çalışmada elektrotlar komple katalizörden hazırlanmış ve bağlayıcı olarak PTFE tozu kullanılmıştır. Hidrojen elektrodu 0.2 mm kalınlığında bakır ağı üzerine Raney nikeli (% 77) ve PTFE (% 8) karışımı ile oksijen elektrodu ise nikel kaplı bakır ağ (0.2 mm) üzerine altın (% 90) ve PTFE (% 10) karışımı ile preslenerek imal edilmiştir. Anotta bakır emdirilmiş Raney nikeli kullanıldığında bakırın temas direncini azaltmasından dolayı yalın Raney nikeline göre daha yüksek başarımlar elde edilmiştir. Bu nedenle en iyi başarımları elde edebilmek için Raney nikeline bakır oksit (CuO₂) (% 15) eklenilmiştir. Ayrıca gözenekliliği sağlamak için katoda amonyum bikarbonat ilave edilmiştir. Anot ve katodun yüzey alanları sırasıyla 43 ve 14 m²/g ve gözenek hacimleri ise 0.0744 ve 0.0255 cm³ olarak ölçülmüştür. Elektrolit haznesi olarak 3 mm kalınlığında asbest kullanılmış ve gözeneklerine % 30'luk KOH çözeltisi emdirilmiştir. Tepkimeler sonucunda açığa çıkan su buharı olarak hidrojen gazı devresi ile uzaklaştırılmıştır. Sıvı

elektrolitli yakıt pillerinde ise su elektrolite karışmakta ve derişimini azaltmaktadır. 25 °C sıcaklıkta ve 100 kPa basınç altında limit akım değeri 1.8 A, açık devre voltajı 0.976V olarak ölçülmüştür. Aynı koşullarda verimi ise % 66 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık sabit tutulup basınç 200 kPa değerine artırıldığında limit akım değeri 2.2 A, açık devre voltajı 1.093 V ve verimi % 74 tespit edilmiştir.

Eroğlu *et.al.* (2000) tarafından, açma yöntemi ile hazırlanan çift katlı, teflon katkılı gaz difüzyon elektrotlarının yapısı ve üretim yöntemi değiştirilerek, kesikli ve sürekli çalışma altında, uzun dönem başarımları incelenilmiştir. Elektrotların üretiminde destek katısı olarak karbon siyahı ve aktif karbon, katalizör olarak Pt ve elektron toplayıcı olarak Ni elek teli kullanılmıştır. Elektrot üretim yöntemi değişik sıkıştırma yükleri uygulanarak ve sinterleme koşulları değiştirilerek modifiye edilmiştir. Alkali yakıt hücresinin voltaj-akım karakteristiği 25-70 °C sıcaklıklarda ölçülmüştür. % 30'luk KOH çözeltisinde, 30°C sıcaklıkta, 33 saat süreyle test edilen hücrenin başarımlarının zamanla bozulduğu gözlenmiştir. Bu bozunmanın, elektrolit derişiminin açığa çıkan su tarafından seyreltilmesine ve elektrolit iletkenliğinin azalmasına bağlı olabileceği bildirilmiştir. Tomantschger *et.al.* (1986) tarafından yapılan başka bir çalışmada, eğer hücre 12 N KOH çözeltisi ile çalıştırılmaya başlanırsa, çeşitli çalışma parametrelerine bağlı olarak, 240 saatlik çalıştırma sonunda elektrolitin seyrelmesi sonucu, elektrolit derişiminin litre başına 7-9 mol olacak şekilde dengelendiği rapor edilmiştir. Eroğlu *et.al.* buradan hareketle, ürettikleri en iyi elektrodu 12 N KOH çözeltisinde 30°C sıcaklıkta test etmiş ve polarizasyon davranışını incelemişlerdir. Elektrolit derişiminin daha yüksek olması polarizasyonun daha yüksek olmasına neden olmuştur. 55 saatlik bir sürekli çalıştırma testi sonunda, 6 N'lik KOH çözeltisini 12 N'lik KOH çözeltisi ile değiştirmenin, başarımın azalmasının engellenmesinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Alkali yakıt pili ile ilgili literatür incelendiğinde, ağırlıklı olarak elektrot üretim yöntemi ve elektrotlarda kullanılan katalizör tipi ile miktarı üzerinde durulduğu görülmüştür. Özellikle elektrotlarda kullanılan PTFE miktarının ve

sinterleme şartlarının, başarımı yüksek elektrotların üretilmesinde oldukça kritik parametreler olduğu anlaşılmıştır. Bunlara ek olarak gözenekliliğin, karbon seçiminin, çalışma sıcaklığının, elektrolit katmanı kalınlığının ve elektrolit derişiminin başarıma etki eden önemli etkenler olduğu belirlenmiştir. Elektrotların hazırlanması aşamasında meydana gelen mikro çatlakların ve karbon korozyonunun engellenmesi, PTFE miktarının en iyilenmesi, kullanılan değerli katalizör miktarının azaltılarak maliyetin düşürülmesi, yakıtta bulunan safsızlıkların özellikle CO₂'in yol açtığı zararlı etkilerin azaltılması ve elektrotların kullanım sürelerinin artırılması, önemli problemler olarak tespit edilmiş ve çalışmaların bu sorunların çözülmesi doğrultusunda sürdürülmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Alkali yakıt pili 1970 ve 80'lerde oldukça popüler olmasına ve günümüzde bu popülaritesini bir miktar kaybetmesine rağmen, diğer düşük sıcaklık yakıt pillerine olan yüksek güç yoğunluğu ve yüksek verim gibi üstünlükleri nedeniyle, araştırma ve geliştirme çalışmalarının odak noktası olmaya devam etmektedir.

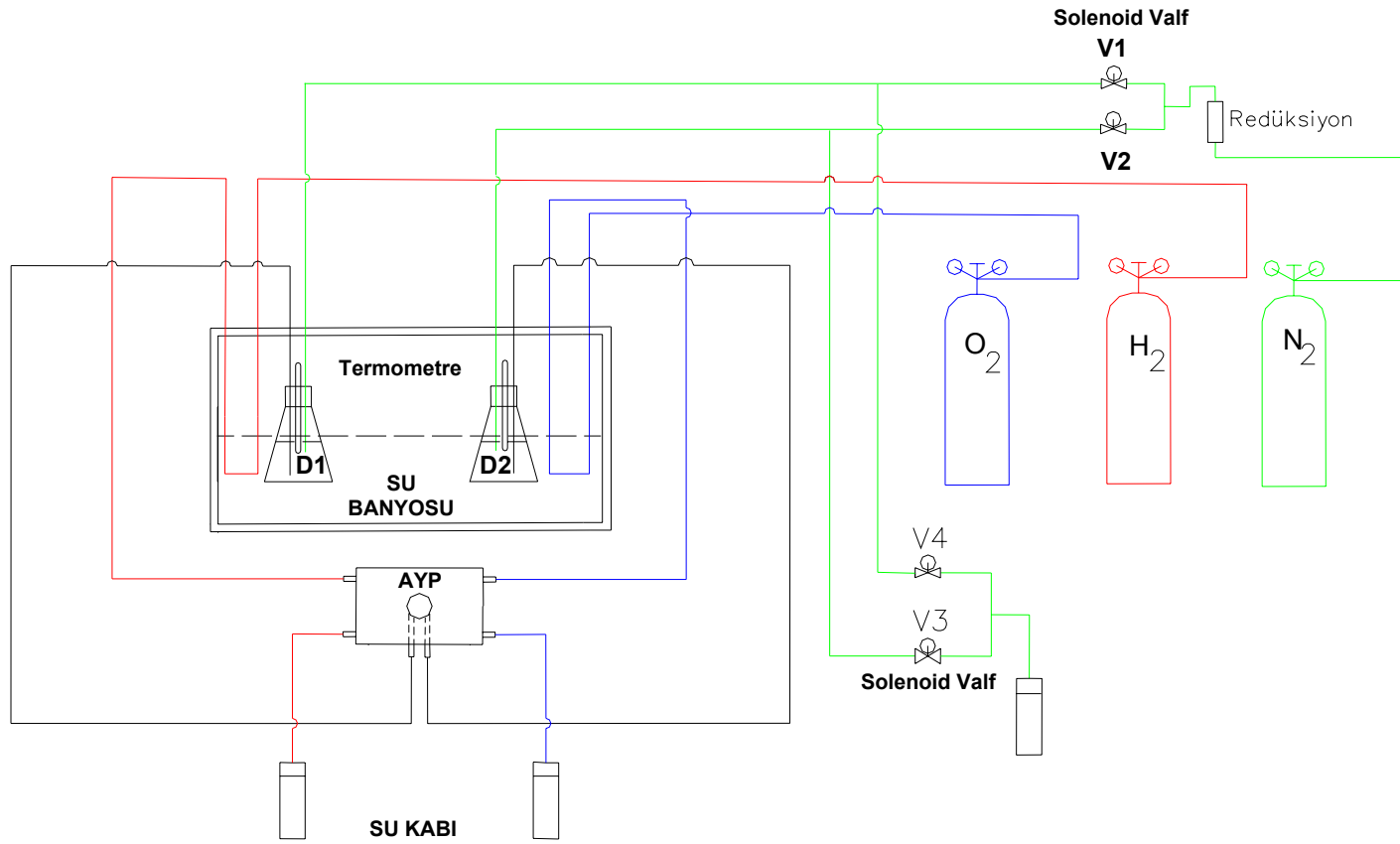
5. DENEYSEL YÖNTEM

Bu bölümde alkali yakıt pilinin başarımını ölçmek için hazırlanan deney düzeneği, yakıt pili bloğu, elektrolit sirkülasyon sistemi ve elektrik devresinin yanı sıra bu çalışma süresince başarımları artırılmaya çalışılan, teflon ile bağlı gözenekli karbon gaz difüzyon elektrotlarının hazırlanışı ve üretiminde kullanılan malzemeler açıklanmıştır.

5.1. Deney Düzeneği

Deney düzeneği Şekil 5.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Sistemde yüksek saflıkta, yüksek basınçlı H_2 , N_2 ve O_2 (230 bar-BOS) gaz tüpleri kullanılmıştır. Güvenlik nedeniyle hidrojen ve azot tüpleri laboratuvarın dışında bir depoya yerleştirilmiştir. Yakıt elektrotuna (anot) hidrojen gazı ve hava elektrotuna (katot) da oksijen gazı beslenilmektedir. Azot gazı ise elektrolitin sirkülasyonunda basınç oluşturuca gaz olarak kullanılmıştır. Tepkimeye girmeyen gazlar atmosfere salınmıştır. Tüplerin bulunduğu depodan valflere kadar olan hidrojen hattı ile hidrojen ve oksijen gazlarının, tepkime öncesinde sıcaklığını artırmak için kullanılan ve su banyosu içine yerleştirilen ısı değıştirciler 6×9 mm çapında bakır borudan yapılmıştır. Isı değıştirciler ile yakıt pilinin gaz girişleri arasındaki bağlantılar, gaz çıkışları, elektrolit, oksijen ve azot hattı tamamen 6×8 mm çapında poliüretan borudan yapılmıştır.

Gaz basınçları ve debisi, gaz basınç regülatörleri (Lincoln Elektrik) ile ayarlanmıştır. Yakıt pilinin çalışma sıcaklığını sabit tutmak için sirkülasyonlu su banyosu (GFL 1012) kullanılmıştır. Elektrolit haznesi olarak kullanılan iki adet 500 mililitrelik cam Erlenmayer ve bakır ısı değıştirci borular, bu su banyosu içine yerleştirilerek sırasıyla elektrolitin ve tepkime gazlarının sıcaklığı sabit tutulmaya çalışılmıştır. Yakıt pilinin sıcaklığı elektrolitin sirkülasyonu ile sabit tutulmaktadır.



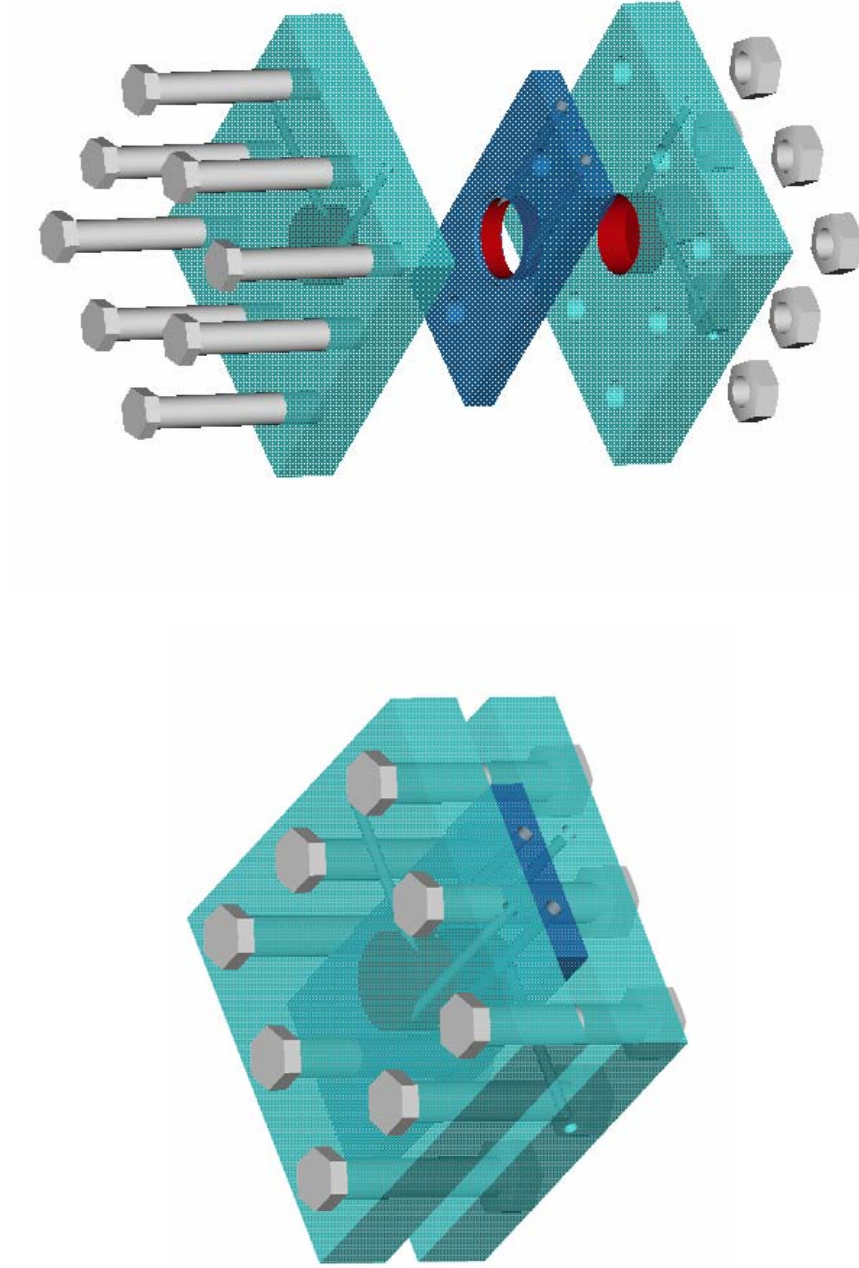
Şekil 5.1. Deney düzeneğinin şematik görünüşü

Elektrolitin iki erlenmayer depo arasında ileri geri akışını kontrol etmek maksadıyla, dört adet solenoid valften (TORK TGM 101, 12 V DC) iki adedi azot gazı giriş hattı, diğer iki adedi de azot gazı çıkış hattı olmak üzere, azot gazı hattına bağlanmıştır. Şekilde görülen sıvı elektrolit tipli (KOH) alkali yakıt pili, aynı zamanda koruma görevi gören hidrojen ve oksijen gazlarının geçtiği bölümler, hidrojen ve oksijen elektrotları ve potasyum hidroksit çözeltisinin bulunduğu elektrolit bölmesinden oluşmaktadır. Gazların geçtiği bölümler ve elektrolit haznesi sırasıyla 20 ve 10 mm kalınlığında pleksiglas malzemeden yapılmıştır.

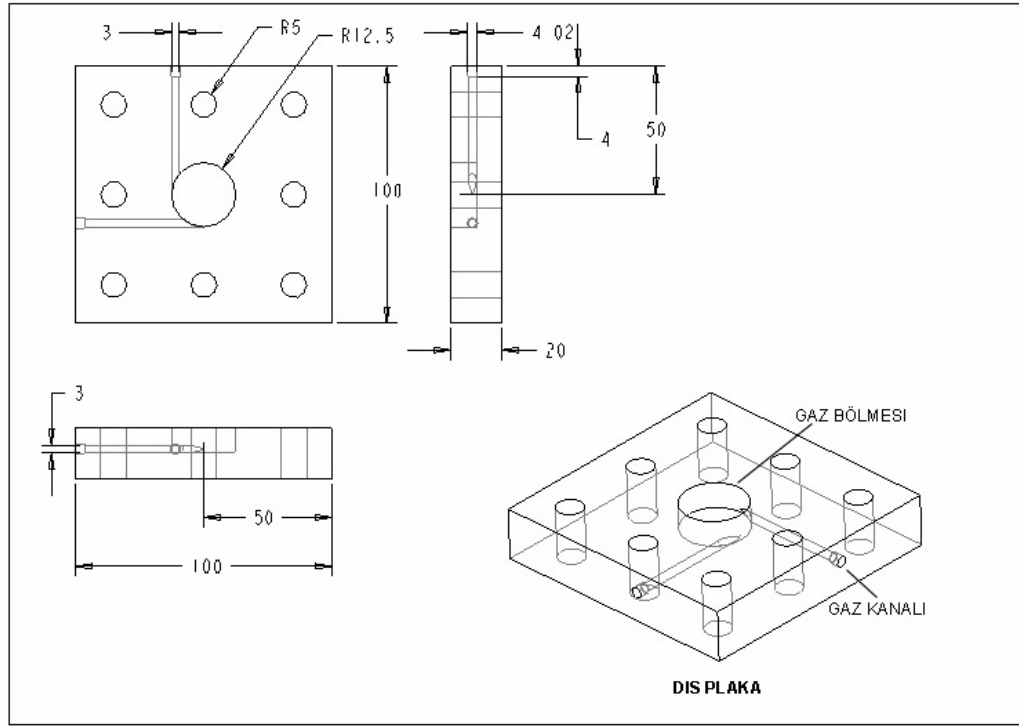
5.1.1. Yakıt Pili Bloğu

Şekil 5.2’de yakıt pili bloğunu oluşturan pleksiglas dış plakalar ile elektrolit tabakasının montaj görünüşü verilmiştir. Hazırlanan yakıt pili bloğu $100 \times 100 \times 50 \text{ mm}^3$ boyutunda ve kare prizması şeklindedir.

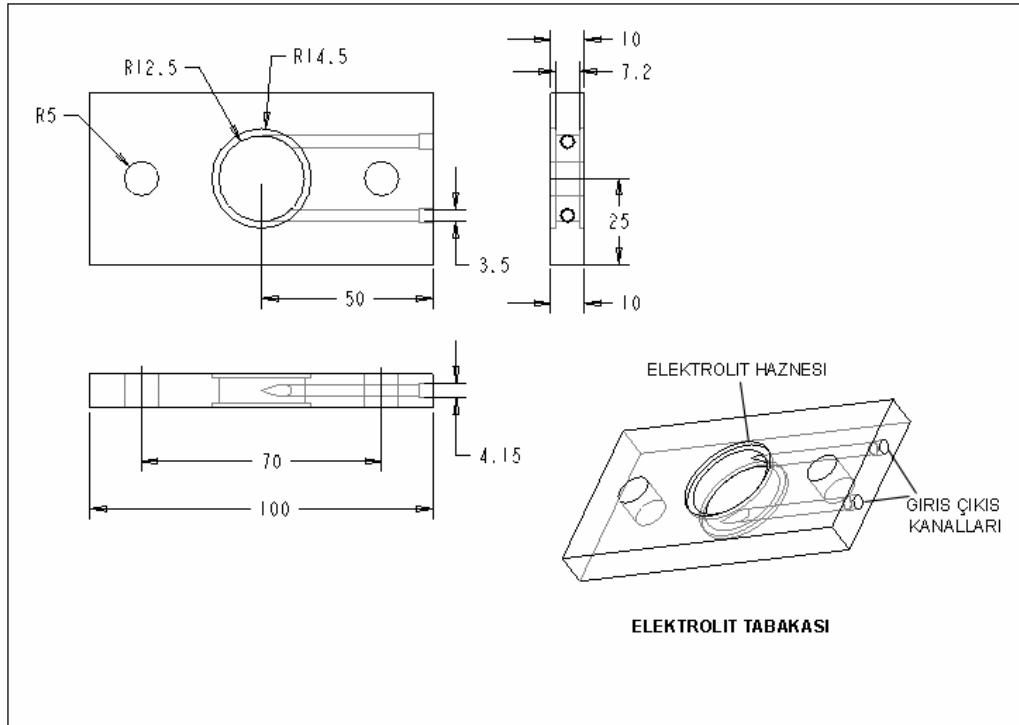
Hücre üç ayrı bölümden oluşmaktadır. Hücrenin her iki tarafındaki 20 mm kalınlığındaki pleksiglas dış plakalar (Şekil 5.3), merkezinde 25 mm çapında ve 10 mm derinliğinde bir kör delik ve gazların tepkime bölgesine ulaştırılması ve tepkimeye girmeyen fazla gazın ortamdan uzaklaştırılması için bu deliğe açılan gaz giriş-çıkış kanallarından oluşturulmuştur. Üçüncü bölüm, hidrojen ve oksijen elektrotları arasında potasyum hidroksit çözeltisinin sirkülasyonunu sağlayan ve elektrolit boşluğunu oluşturan bölmedir (Şekil 5.4). 10 mm kalınlığındaki bu tabaka da ortasında 25 mm çapında bir delik ve bu deliğe açılan giriş çıkış kanallarından meydana gelmektedir. Ayrıca elektrolit tabakasının her iki yüzeyinde de 27 mm çapında sızdırmazlık cebi bulunmaktadır. Yakıt pili bloğu 8 adet M10*80 paslanmaz cıvata ile birleştirilmiştir. Her iki elektrotunda gaz tarafına, gaz sızmasını önlemek ve yakıt pili bloğunun cıvatalarla sıkıştırılması sırasında elektrotların fiziksel zarar görmesini engellemek amacıyla kauçuk conta yerleştirilmiştir. Elektrotların elektrolit ile temas eden kısımlarına ise potasyum hidroksit sızmasını önlemek üzere 25 mm iç çapında 2 mm kalınlığında kauçuk o-ring contalar yerleştirilmiştir.



Şekil 5.2. Yakıt pili bloğunun açılmış ve montaj görüşleri



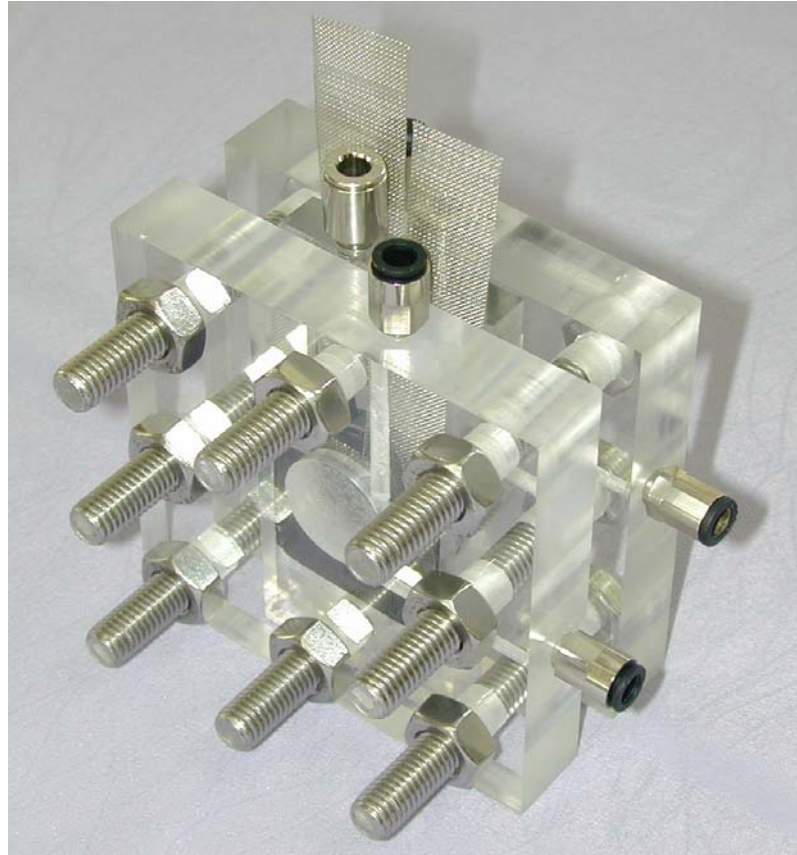
Şekil 5.3. Yakıt pili bloğu dış plakasının kesit ve perspektif görünüşleri



Şekil 5.4. Yakıt pili bloğu elektrolit tabakasının kesit ve perspektif görünüşleri



Şekil 5.5 Hazırlanan yakıt pili plakaları ve elektrotlar

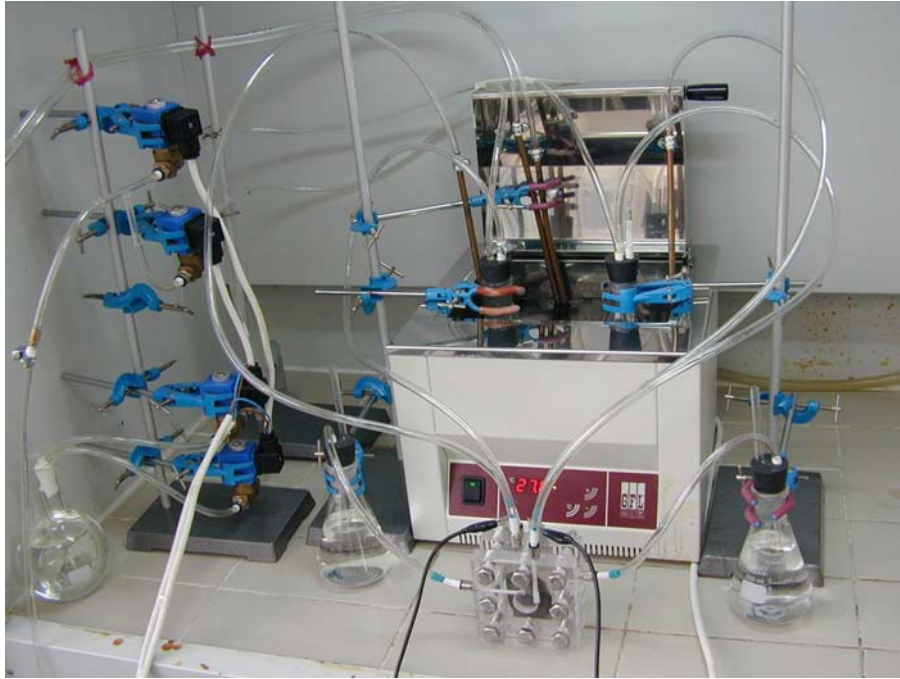


Şekil 5.6. Yakıt pili test hücresi

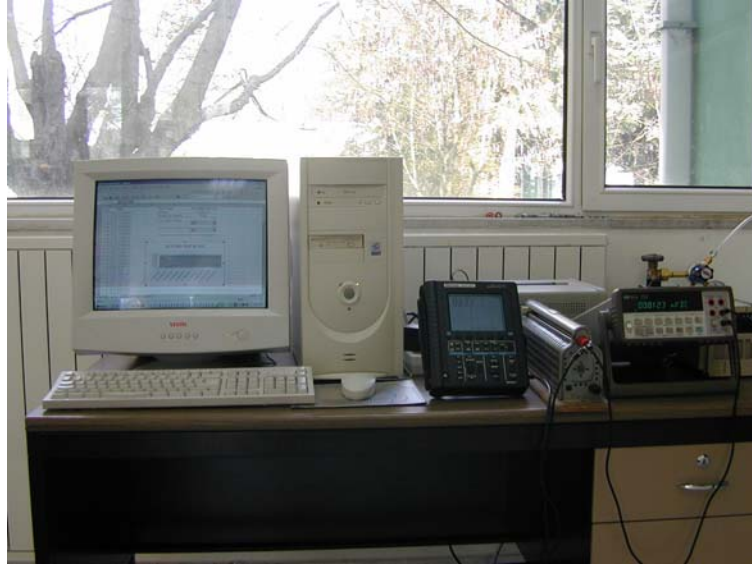
5.1.2. Elektrolit Sirkülasyon Sistemi

Elektrolit deposu olarak su banyosu içine yerleştirilmiş iki adet 500 mililitrelik cam erlenmayer (D1 ve D2) kullanılmıştır. Böylece potasyum hidroksit çözeltisinin yakıt pili bloğuna girmeden önce istenilen sıcaklığa ulaşması sağlanmıştır. Çözeltinin sıcaklığı, D1 ve D2 depolarına yerleştirilen, biri dijital ve diğeri cıvalı olmak üzere iki adet termometre ile kontrol edilmiştir. Elektrolitin bir depodan çıkıp yakıt pili bloğu boyunca dolaşarak diğer depoya ulaşması yani elektrolitin depolar ile yakıt pili bloğu arasındaki ileri-geri sirkülasyonu, basınçlı azot gazı yardımıyla sağlanmıştır. Sistemde elektrolit sirkülasyonunun kontrolü için dört adet solenoid valf kullanılmıştır. Bu valflerden ikisi (V1 ve V2), her bir elektrolit deposunun azot gazı giriş hattına ve diğer ikisinde (V3 ve V4) depolarda biriken gazları uzaklaştırmak üzere azot gazı çıkış hatlarına bağlanmıştır. V1 valfi açık konumda çalışırken basınçlı azot gazı D1 deposuna dolmakta ve bu deponun gaz çıkış hattındaki V4 valfi kapalı tutularak gaz çıkışına izin verilmemektedir. Bu esnada D2 deposunun gaz giriş hattındaki V2 valfi kapalı tutulurken çıkış hattındaki V3 valfi açık konumda çalıştırılmakta ve gaz çıkışına izin verilmektedir. Böylece D1 deposunun içinde biriken azot gazı, ortamı basınçlandırarak elektrolitin D1 deposundan çıkıp yakıt pili bloğu boyunca dolaşarak D2 deposuna boşalmasını sağlamaktadır. D2 deposunda elektrolit seviyesinin artması ile sıkışmaya başlayan azot gazı, açık olan V3 valfi ile atmosfere salınmaktadır. D2 deposundaki elektrolit seviyesi belli bir seviyeyi geçmeden, daha önce açık konumda çalıştırılan V1 ve V4 valfleri kapatılıp daha önce kapalı konumda çalıştırılan V2 ve V3 valfleri açılmaktadır. Valflerin bu şekilde tertibi sonucunda ise elektrolit, D2 deposundan çıkıp yakıt pili bloğu boyunca dolaşarak D1 deposuna geri boşalmaktadır. Azot gazının debisi gaz regülatörü ile ayarlanarak, elektrolitin istenen hızda akması sağlanmaktadır. Azot gazının akış hızını yavaşlatmak için ayrıca, girişinde 6 mm ve çıkışında 2 mm çapında delikler bulunan bakırdan yapılmış bir redüksiyon gaz giriş hattına bağlanmıştır.

Solenoid valfler, bir DC güç kaynağı ile beslenen OMRON SYSMAC C200HS marka programlanabilir lojik kontrolörü ile kumanda edilmiştir. Öncelikle elektrolitin bir depodan diğer depoya, belirlenen seviyeyi aşmayacak şekilde dolması ve deponun tamamen boşalmaması için geçen süre 10 saniye olarak ölçülmüştür. Solenoid valfler ikişerli gruplar halinde açılıp kapatılarak elektrolitin ileri-geri akışı sağlanmıştır. V1 giriş ve V4 çıkış valfleri açık iken diğer iki valf kapatılmakta ve V2 giriş ve V3 çıkış valfleri açıldığı anda daha önce açık olan diğer iki valf kapatılmaktadır. PLC 10'ar saniyelik periyotlarla valf gruplarının açılıp kapanmasını sağlamaktadır. Çıkış valflerinden akan fazla gaz bir kap içindeki suya verilir. Böylece sudaki kabarcık çıkışı takip edilerek sistemde herhangi bir valfin görevini yerine getirip getirmediği anlaşılabılır. Şekil 5.7 ve 5.8'de sırasıyla, alkali yakıt pili elektrotlarını test etmek için hazırlanan deney düzeneği ve başarımı ölçmek için kurulan kontrol düzeneği gösterilmiştir.



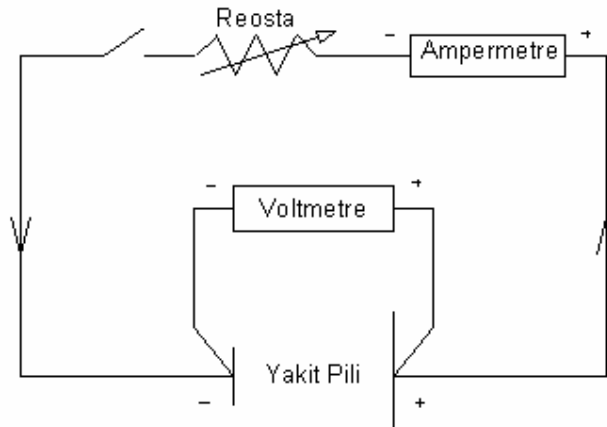
Şekil 5.7. Deney düzeneğinin görünüşü (Elektrolit sirkülasyon sistemi ve yakıt hücresi)



Şekil 5.8. Elektrot başarımını ölçmek için kurulan denetim düzeneği

5.1.3. Elektrik Devresi

Yakıt pilinin yatışkın haldeki voltaj ve akım değerlerini ölçmek için sırasıyla Tektronix THS730A 200 Mhz scope/dijital multimetre ve Tektronix TX1 True RMS Multimetre kullanılmıştır. Sistemde yük olarak 130 ohm-1,8 A ve 8,5 ohm-5 A değerlerine sahip iki adet ayarlı reosta kullanılmıştır. Başarım değerlerinin ölçülmesinde kullanılan elektrik devresi Şekil 5.9'da gösterilmiştir. Deney verileri (akım ve voltaj değerleri) bir bilgisayarın RS232 seri iletişim portu üzerinden otomatik olarak toplanmıştır.



Şekil 5.9. Hücre voltajını ve akımını ölçmek için kurulan elektrik devresi

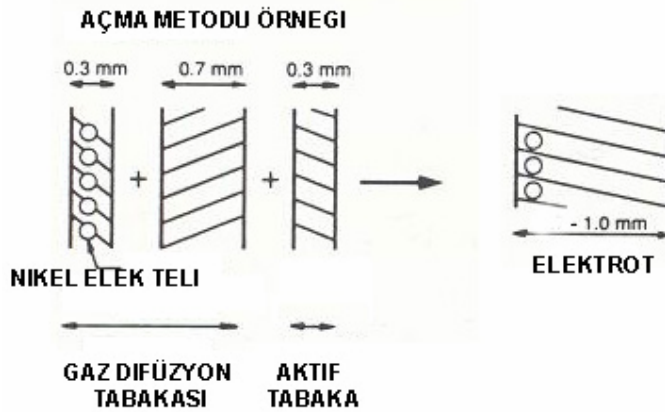
5.2. Elektrotların Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler

Elektrotların hazırlanmasında, elektron toplayıcı ve elektrot desteği olarak kullanılmak üzere 0,18 mm kalınlığında ve 297 μ göz açıklığında nikel-krom elek teli seçilmiştir. Elektrot tabakalarında sıvı geçirgenliğini ayarlamak ve gerekli dayanımı sağlamak için bağlayıcı olarak PTFE (Algoflon D60A-Ausimont) çözeltisi kullanılmıştır. Tabakalarda aktif karbon (Charcoal activated pure-Merck 102183) ve karbon siyahı (Vulcan Carbon XC-72R Cabot) olmak üzere iki tür karbon malzeme kullanılmıştır. Gaz difüzyonu için gerekli gözenekliliği sağlamak üzere dolgu malzemesi olarak Ammonium bicarbonate (Merck 101131) ve malzeme karışımlarını homojenize etmek için ise çözücü olarak Heptane (Merck 104365) kullanılmıştır. Hem hidrojen hem de oksijen elektrotlarında, karbona emdirilmiş Pt katalizör (% 10 Pt/Charcoal Activated-Merck 807339) kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisinin hazırlanmasında potasyum hidroksit pelletleri (Merck 105012) tercih edilmiştir.

5.3. Elektrotların Hazırlanması

Deney boyunca çok katlı, PTFE katkılı gözenekli gaz difüzyon elektrotları açma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bir alkali yakıt pili hücresi, aynı bileşimde ve aynı üretim yöntemi ile hazırlanan, hidrojen ve oksijen elektrotlarının kullanılması ile kurulmuş ve test edilmiştir. Kordes *et.al.* (1985) aynı üretim prosedürü ile hazırlanan benzer elektrotların her iki gazında difüzyonuna uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Şekil 5.10'da çok katlı gözenekli karbon elektrotların açma yöntemi ile üretilmesi şematik olarak gösterilmiştir. Çok katlı elektrotlarda nikel elek teli üzerine yerleştirilmiş bir gaz difüzyon tabakası ve en üstte elektrolitle temas halinde, katalizör ihtiva eden bir aktif tabaka bulunmaktadır.

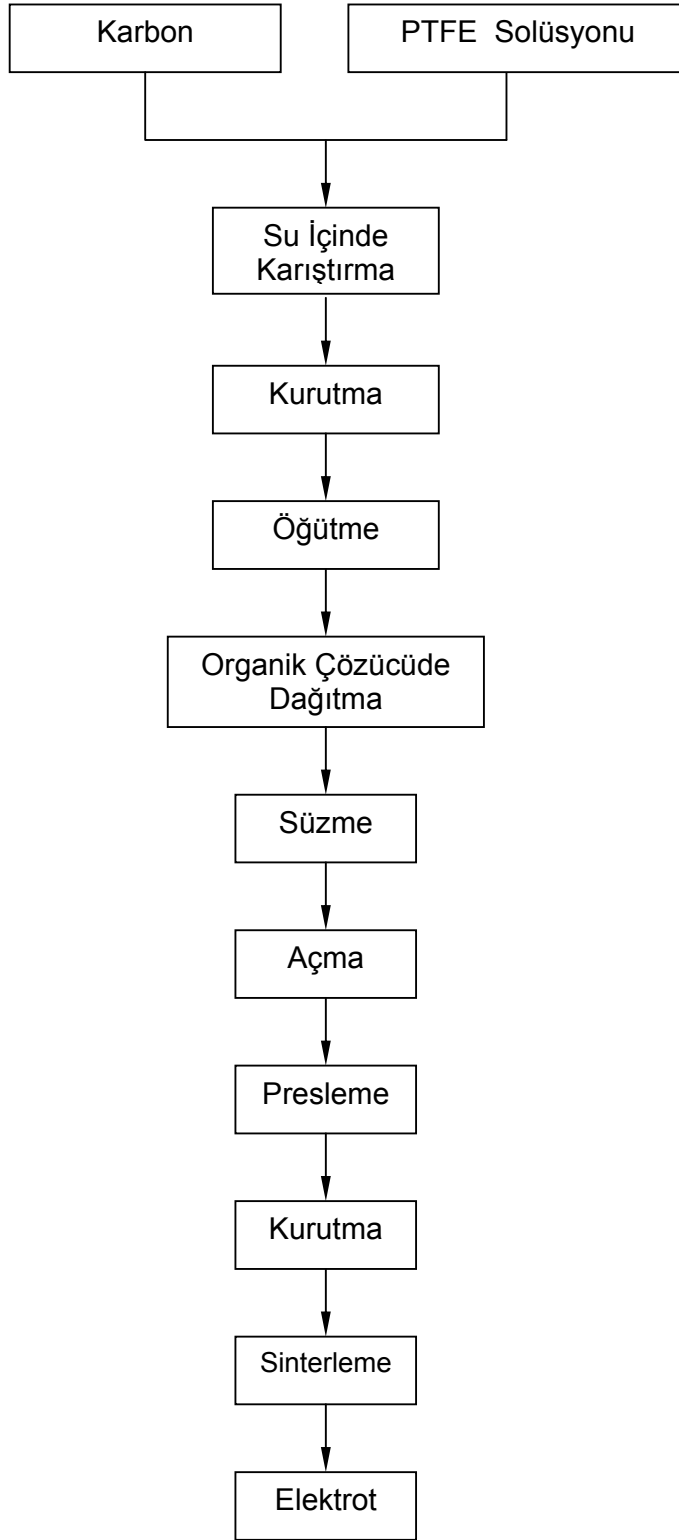
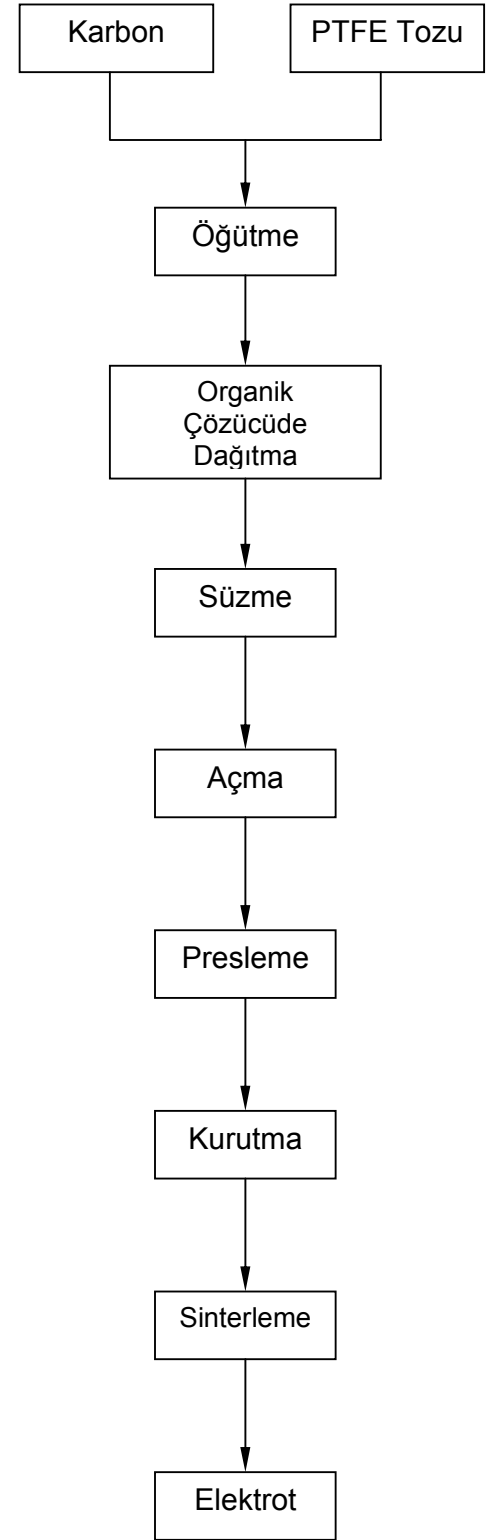


Şekil 5.10. Açma yöntemi kullanılarak gözenekli karbon elektrotların hazırlanışı

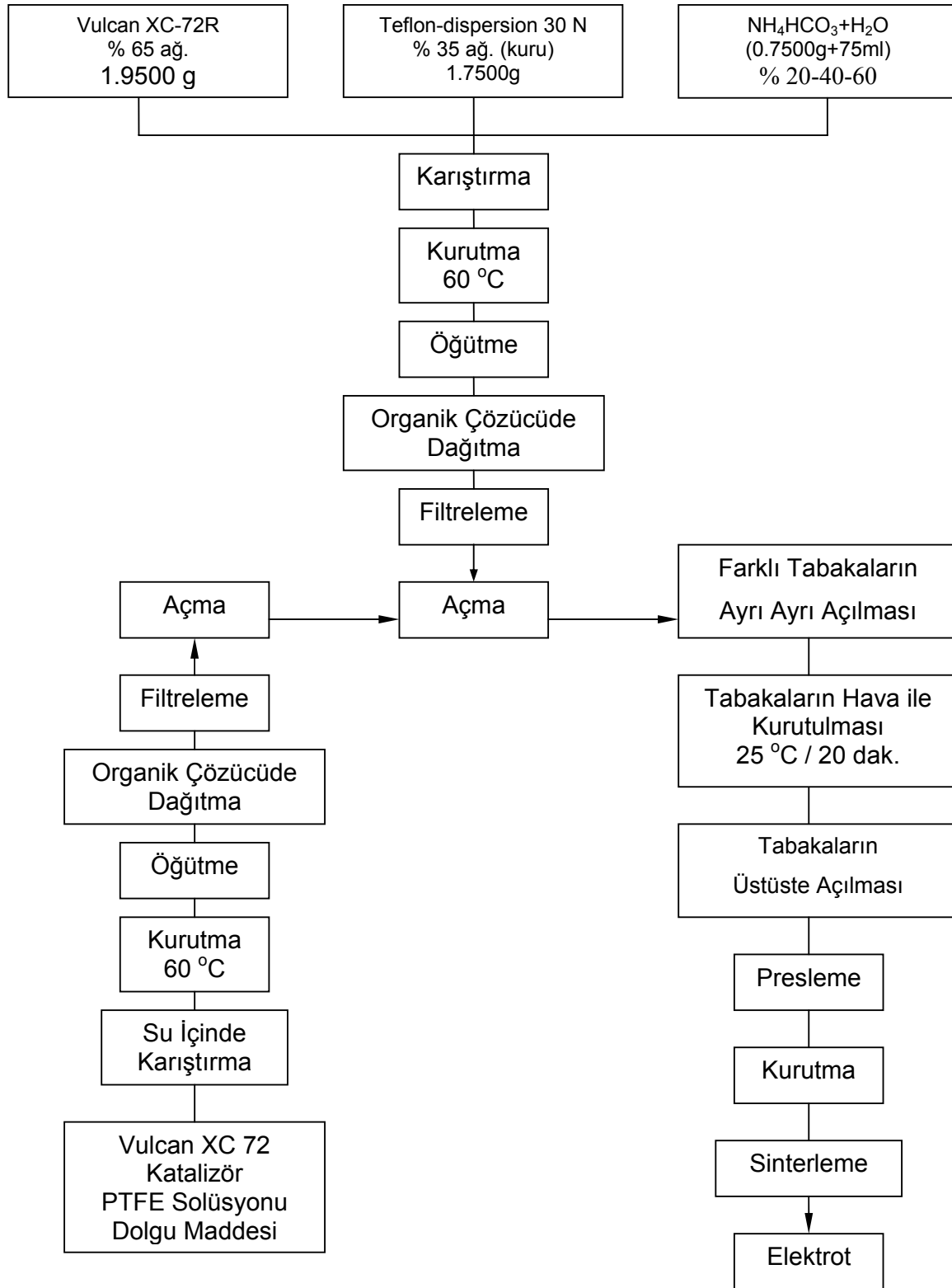
Bağlayıcı olarak PTFE tozu yerine, PTFE solüsyonu kullanıldığı için elektrotların üretiminde yaş yöntem uygulanmıştır. Kullanılan PTFE'nin cinsine göre "kuru" ve "yaş" olmak üzere iki çeşit açma yöntemi vardır (Şekil 5.11). Kuru açma yönteminde PTFE toz halinde kullanılır ve diğer tozlarla karıştırılarak direkt heptan içinde homojenize edilir. Yaş açma yönteminde ise PTFE solüsyonu (% 60 PTFE) kullanılmaktadır. Bu nedenle PTFE diğer tozlarla birlikte öncelikle su içinde karıştırılarak kurutulur. Daha sonra öğütülerek toz haline getirilen karışım heptan içinde homojenize edilir [Kivisaari *et.al* 1990, Kivisaari 1992, Kordesch 1984].

Bu çalışmada elektrotların hazırlanmasında, Kivisaari (1992) ve Lamminen *et.al.* (1991) tarafından tanımlanan yaş açma yöntemi kullanılmıştır (Şekil 5.12). Öncelikle elektrot desteği ve akım toplayıcı olarak 297μ gözeneklilikte ve 0,18 mm kalınlığında bir nikel elek teli seçilmiştir. Bu nikel tel yağ ve kirden arındırılmak üzere saf su ve alkol ile temizlenmiştir.

Gaz difüzyon tabakası uygun miktarlarda karbon, PTFE solüsyonu ve dolgu maddesinin (amonyumbikarbonat) saf su içinde karıştırılması ile hazırlanır. Bu karışım manyetik karıştırıcıda yaklaşık 30 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra 60 derecede ısıtılarak suyun buharlaşması sağlanır. Tamamen kuruyan karışım öğütülerek toz haline getirilir. Daha sonra bu toz

**Yaş Yöntem****Kuru Yöntem**

Şekil 5.11. Yaş ve kuru açma yöntemleri akış diyagramı [Kivisaari 1992].

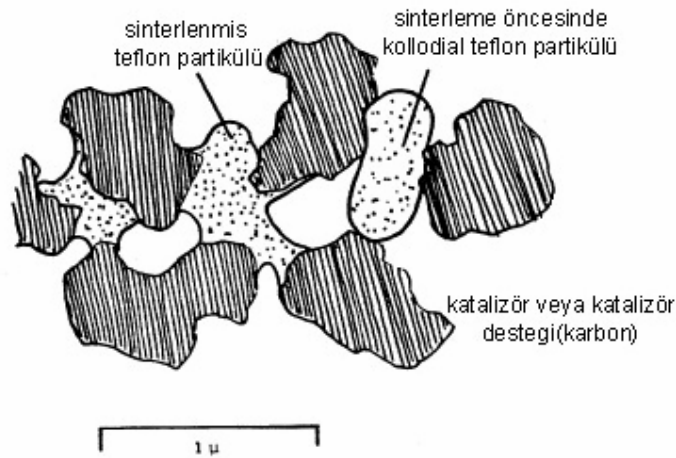


Şekil 5.12. PTFE bağlı gözenekli karbon gaz difüzyon elektrotlarının açma yöntemi ile üretimi [Kivisaari 1992, Lamminen *et.al.* 1991].

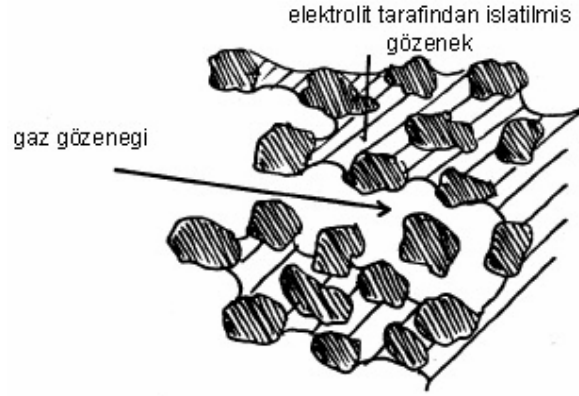
heptan gibi oda sıcaklığında kolaylıkla buharlaşabilen organik bir çözücü içinde, yarım saat süreyle homojenize edilir. Bu işlemi takiben karışım filtrelenererek sıvı uzaklaştırılır ve yoğrulabilir bir hamur elde edilir. Hamur bir miktar yoğrularak daha fazla sıvı uzaklaşması sağlanarak istenen kıvama getirilir. Bu hamur, silindirik bir merdane ile düz ve yapışmaz bir yüzey üzerinde istenen kalınlıkta ve ebatta nikel tel üzerine açılır.

Aktif tabaka hamuru ise karbon, PTFE solüsyonu ve amonyum bikarbonata ilave olarak katalizörün eklenmesi ile yukarıda anlatılan işlemler benzer şekilde tekrar edilerek hazırlanır ve bu tabaka da gaz difüzyon tabakası üzerine merdane ile açılır. Ham elektrot belli bir sıkıştırma yükü ($50-200 \text{ kg/cm}^2$) altında preslendikten sonra daha fazla sıvı uzaklaşması ve dolgu maddesinin buharlaşarak gözenekler oluşturması için 100°C 'de kurutulur. Son olarak elektrotlar 320°C sıcaklıkta sinterlenir [Kivisaari 1992].

Sinterleme işleminin yüksek başarımlı ve uzun ömürlü elektrotların üretiminde etkisi büyüktür ve elektrot üretiminde en önemli adımdır. Sinterleme işlemi süresince teflon kısmen depolimerize olur ve karbon taneciklerini sıvayarak, hidrofobik gözenekler oluşmasını sağlar. Şekil 5.13'te teflonun sinterlenmesi ve Şekil 5.14'te gözenekli elektroların yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.13. Teflonun sinterlenmesinin şematik modeli



Şekil 5.14. Sinterlenmiş elektrodun gözenek yapısı

Bu işlem sonrasında bazı katalizörler gerek teflon tarafından sıvanarak veya teflon tarafından fazlasıyla hidrofobik hale getirilmiş gözeneklerde yer alarak bloke olur ve elektrokatalitik aktifliklerini kaybederler. Bazı katalizörler ise tamamen elektrolit tarafından doldurulmuş gözeneklerde bulunur. Bu gözeneklerde ise gaz reaktanların difüzyon yolu çok uzun olduğundan etkili tepkime hızlarına ulaşılamaz. Bu gibi durumlarda pilin direnci yükselirken, katalizörün aktivitesi kısmen veya tamamen kaybolmaktadır. Difüzyon yolunun kısa olması katalizör yüzeyinin ince bir film, elektrolit tabaka ile kaplı olmasıyla mümkündür [Penner S.S. 1985].

5.4. Elektrolit Saflığı ve Değişimi

Voltaj kayıplarının önemli bir kısmı elektrolitteki dirençten kaynaklanmaktadır. Bu direnç elektrolit tabakasının kalınlığı ve iletkenliği tarafından belirlenir. Bu nedenle elektrotlar arasındaki mesafenin direncin çok fazla artmasına neden olacak şekilde kalın olmamasına ve özellikle sirkülasyonlu sistemlerde gazların karşılıklı sızmalarına neden olacak ve dolaşımı engelleyecek şekilde ince tasarlanmamasına dikkat edilmelidir [Larminie and Dicks 2001]. Elektrolit tabakasının kalınlığına karar verildikten sonra önemli olan diğer bir parametre de çözeltinin iletkenliği dolayısı ile değişimidir.

Kordesch and Oliviera (1988) tarafından 60 ile 80 °C sıcaklıklar arasında çalıştırılan alkali yakıt pillerinin elektrolit derişimlerinin ağı. % 25-40 arasında olabileceğı belirtilmiştir. Blomen *et.al.* (1993) tarafından bu oran % 20-50 olarak açıklanmıştır. Gülzow (1996) alkali yakıt pillerinin tarihçesini, ekonomisini, başarımlarını parametrelerini ve gücünü etkileyen faktörleri özetlediğı çalışmasında, 20-90°C sıcaklıklarda çalıştırılan yakıt pillerinde konvansiyonel olarak ağı. % 30-35 KOH çözeltisinin kullanıldığını ifade etmiştir. Kenjo (1985) tarafından, KOH derişiminin artması sonucu polarizasyonun arttığı tespit edilmiş ve bunun nedeni olarak hidrojen elektrolite yayınmasının ve çözünürlüğünün azalması gösterilmiştir.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında, pratikte bir çok alkali yakıt pili sisteminde, potasyum hidroksitin derişimi, iletkenlik açısından yaklaşık olarak en uygun değer olan ağı. % 30 civarında seçilmiştir [Blomen *et.al.* 1993, Cameron 1990, Kordesch *et.al.* 1989, Tomantschger *et.al.* 1986]. Alkali yakıt pilinin 1952 yılındaki ilk uygulamasında da Bacon tarafından ağı.% 30'luk KOH çözeltisi kullanılmıştır. Strasser (1990) tarafından da alkali yakıt pilinde elektrolit olarak ağı. % 30 KOH çözeltisi kullanıldığı belirtilmiştir. Ergöl (1995) tarafından elektrolit çözeltisi olarak ağı. % 30 ve ağı. % 50 KOH çözeltileri test edilmiş ve yakıt pili başarımlarları değerleri % 30'luk çözeltide daha yüksek çıktığından dolayı taipeden deneylere bu derişim değeriyle devam edilmiştir. Han (1998) tarafından ağı. % 30 KOH çözeltisi kullanılmıştır. Rowshanzamir and Kazemeini (2000) tarafından elektrolitin gözenekli matris yapı içine emdirildiğı, yeni bir tür statik elektrolitli immobilize alkali H₂-O₂ yakıt hücresi tasarlanmış ve yapılmıştır. Elektrolit haznesi olarak % 30'luk KOH çözeltisi emdirilmiş 3 mm kalınlığında asbest kullanılmıştır.

Elektrolit olarak sodyum hidroksit (NaOH) kullanan yakıt pilleri üzerine de bir takım çalışmalar yapılmaktadır. Bununla beraber Shibli and Noel (1993) tarafından alkali yakıt pillerinde kullanılan KOH çözeltisi ile NaOH çözeltilerinin polarizasyon davranışları benzer olduğu bildirilmiştir. Bununla beraber KOH çözeltisi ile karşılaştırıldığında NaOH çözeltisinin polarizasyonu

bir miktar yüksek olduğu, bunun nedeni olarakta aynı derişim oranlarında, KOH çözeltisinin iyonik iletkenliğinin NaOH çözeltisinden daha fazla olduğu rapor edilmiştir.

Bu çalışma süresince hazırlanan elektrotlar 25-80 °C gibi düşük çalışma sıcaklıklarında test edilmiştir. Bu nedenle deneyler süresince elektrolit olarak % 30 ağı. KOH çözeltisi kullanılmıştır. Elektrolit, potasyum hidroksit pelletlerinin distile suda çözünmesi ile hazırlanmıştır. Tepkimeler sonucu açığa çıkan suyun elektroliti seyreltmesi nedeniyle, elektrolit her deneyden sonra tamamen tazelenmiştir.

5.5. Deney Düzeneginin Çalıştırılması

İlk olarak 5.3 nolu bölümde bahsedildiği gibi elektrotlar hazırlanır. Yakıt pilinin elemanları yağ ve kirden arındırılmış ve temiz olmalıdır. Bu nedenle yakıt pilinin pleksiglas kısımları alkol ve su ile temizlendikten sonra, montajı yapılır. Hidrojen hattı yakıt hücresinin anot bölmesine ve oksijen hattı da katot bölmesine bağlanır. Elektrolit hattının da bağlanmasını takiben yakıt pili düzeneği çalışma esnasında olabilecek herhangi bir gaz veya sıvı sızmasına karşı kontrol edilir.

Su banyosunun sıcaklığı istenilen seviyeye ulaştığında elektrolit sirkülasyonu plc devreye alınarak başlatılır. Bir süre beklenerek, yakıt pili elemanlarının sıcaklığının dengelenmesi sağlanır. Daha sonra tepkime gazlarının vanası açılır ve elektrotlar tepkimeleri sonucu tüketilmeyen fazla gazın çıkışı ise su dolu bir kaba verilir. Tepkime gazlarının debisi, sudaki kabarcık çıkışı en az olacak şekilde ayarlanır. Devreden çekilen akım yüksek değerlere ulaştığında, gaz çıkış tarafındaki suyun geri akarak yakıt hücresine girmesini engellemek için, gazlarının debisi bir miktar artırılır. Yatışkın hale ulaşıncaya kadar yakıt hücrsi devresi açık devre olarak çalıştırılır. Yatışkın hale ulaşıldıktan sonra multimetreler ve ayarlı reosta devreye bağlanarak

açık devre voltajı, voltaj ve akım değerleri ölçümü için sistem hazır hale getirilir.

Devreden akım geçmezken yakıt pilinin iki elektrodu arasındaki elektrik potansiyelleri farkı, açık devre voltajı olarak ölçülür. Daha sonra en yüksek direnç değerinden başlanıp, direnç (yük) uygun aralıklarla azaltılarak devreden çekilen akımın miktarı ayarlanır ve voltaj-akım değerleri ölçülür. Yük her değiştirildiğinde kısa bir süre yatışkın hale ulaşıncaya kadar beklenir ve voltaj-akım değerlerinin ölçümüne devam edilir. Uygulanan testler her sıcaklık için tekrarlanır. Daha sonra yakıt pili deney düzeneği, farklı elektrotlarla test edilmek üzere aynı prosedürler izlenerek yeniden hazırlanır.

6. ALKALİ YAKIT PİLİ ELEKTROTLARININ BAŞARIMININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde değişik parametrelerle üretilen, teflon katkılı, çift katlı karbon gaz difüzyon elektrotlarının, kurulan düzeneklerde test edilmesiyle ölçülen açık devre voltajı ile voltaj-akım verilerinin değerlendirilmesine yer verilmiştir. Ayrıca bu çalışma ile ulaşılan sonuçlara değinilerek, en yüksek başarılı elektrot yapısı, akım (mA/cm^2), güç (mW/cm^2) ve özgül güç yoğunluğu (mW/mgPt) gibi başarımların kriterleri göz önüne alınarak tanımlanmıştır.

Bu çalışmada süresince, sıvı elektrolitli bir $\text{H}_2\text{-O}_2$ alkali yakıt pili tasarlanmış ve değişik karışım oranlarında elektrotlar hazırlanarak, kullanılan malzemelerin miktar ve özelliklerinin, katalizör miktarının, çalışma sıcaklığının, elektrot hazırlama yönteminde yapılan iyileştirmelerin, yakıt pilinin başarımına olan etkileri incelenmiştir. Hazırlanan elektrotlar 0.96-1.70 mm kalınlığında olup 1.25 ile 2.00 mg/cm^2 arasında değişen miktarlarda platin içermektedir. Çalışma süresince, elektrot üretim yönteminde önemli değişiklikler yapılarak uygun bir proses geliştirilmiştir. Üretilen elektrotlar yakıt pilinin açık devre voltajı ile voltaj-akım özellikleri ölçülerek incelenmiştir.

Elektrotlar nikel elek teli üzerine yerleştirilmiş, bir gaz difüzyon tabakası ve en üstte katalizör içeren bir aktif tabakadan meydana gelmiştir. Her iki tabakada da kontrol edilmesi gereken çok fazla parametre olması ve elektrot geliştirme çalışmalarının çoğunlukla aktif tabaka üzerine yoğunlaşması nedeniyle, deneyler süresince hazırlanıp test edilen elektrotların difüzyon tabakalarındaki malzeme oranları, Kivisaari *et.al.* (1990) tarafından yapılan çalışma örnek alınarak, Vulcan Carbon % 65, PTFE % 35 (kuru), NH_4HCO % 25 olacak şekilde sabitlenmiştir.

Çalışma boyunca 16 çift elektrot hazırlanarak 25 ile 80 °C arasında değişen sıcaklıklarda test edilmiştir. Bu elektrotların hazırlanış

karakteristikleri Tablo 6.1’de verilmiştir. (Katalizör tabakadaki karbon yüzdesi vulcan ve charcoal ticari karbonlarının karışımından oluşmaktadır)

Tablo 6.1. Çift katlı, teflon bağlı karbon gaz difüzyon elektrotlarının hazırlanış karakteristlikleri

ELEKTROT NO	KARBON TİPİ (%)		PTFE (%)	NH ₄ HCO ₃ (%)	Pt (mg/cm ²)	KALINLIK (mm)	
16*	D.T.	65	35	25	1.25	A	K
	K.T.	79	21	25		1.12	1.22
17	D.T.	65	35	25	1.25	1.18	1.26
	K.T.	79	21	25			
18*	D.T.	65	35	25	1.25	1.06	1.05
	K.T.	87	13	10			
19	D.T.	65	35	25	1.25	1.08	1.13
	K.T.	87	13	10			
20	D.T.	65	35	25	1.25	1.16	1.25
	K.T.	87	13	40			
21	D.T.	65	35	25	1.25	0.96	1.01
	K.T.	71	29	10			
22	D.T.	65	35	25	1.25	0.98	0.92
	K.T.	71	29	40			
23	D.T.	65	35	25	2.5	-	-
	K.T.	79	21	25			
24	D.T.	65	35	25	2.0	-	-
	K.T.	79	21	25			
25	D.T.	65	35	25	2.0	-	-
	K.T.	79	21	25			
26	D.T.	65	35	25	2.0	-	-
	K.T.	79	21	25			
27*	D.T.	65	35	25	2.0	-	-
	K.T.	79	21	25			
29	D.T.	65	35	25	2.0	1.70	1.60
	K.T.	85	15	25			
30	D.T.	65	35	25	2.0	-	-
	K.T.	82	18	25			
31	D.T.	65	35	25	1.5	1.35	1.32
	K.T.	79	21	25			
32	D.T.	65	35	25	1.75	1.37	1.54
	K.T.	79	21	25			
D.T : Difüzyon Tabakası – A.T : Aktif Tabaka – A : Anot – K : Katot NH ₄ HCO ₃ : Amonyum bikarbonat – PTFE : Polytetrafluoroetilen							

*Elektrotların hazırlanmasında ksilen kullanılmamıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında aktif tabakadaki katalizör miktarı sabit tutulmuş ve karbon, bağlayıcı (PTFE) ile dolgu maddesi (NH_4HCO_3) gibi malzemelerin elektrot içindeki yüzdeleri değiştirilerek en yüksek başarımları verecek elektrot yapısı araştırılmıştır. Bu konuda literatürde yer alan kısıtlı veriler değerlendirilerek elektrotların aktif tabakasında kullanılan malzemelerin alt ve üst sınırları belirlenmiştir (Tablo 6.2).

Tablo 6.2. Karbon elektrotların bileşimi

Metal Ağ	Difüzyon Tabakası			Aktif Tabaka				
	C	PTFE	NH_4HCO_3	C		PTFE	NH_4HCO_3	Pt (mg/cm^2)
Nikel Krom Elek Teli	% 65	% 35	% 25	Üst	% 83	% 29	% 10	0.3
				Alt	% 71	% 13	% 40	5

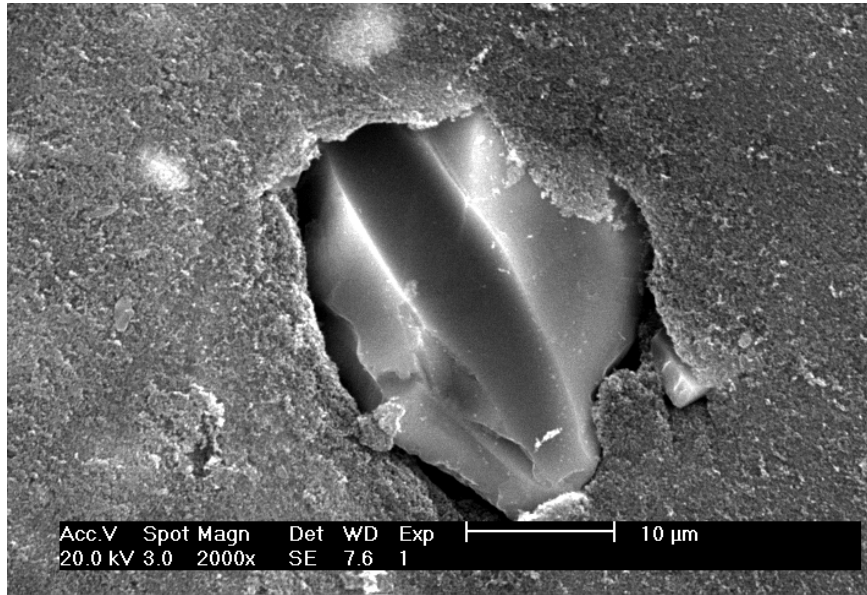
İkinci aşamada, bölüm 6.3'de de anlatılacağı gibi, yatışkın hal voltaj-akım değerleri incelenerek yapılan değerlendirme sonucu, en yüksek başarımları gösteren 17 nolu elektrot değerleri için katalizör miktarı artırılmış ($2 \text{ mg}/\text{cm}^2$), karışımdaki diğer malzemelerin yüzdeleri ise sabit tutulmuştur. Bununla beraber bu bölümde hazırlanan elektrotlar (24, 25, 26, 27, 30) sinterlenme aşamasında yanmaya başlamıştır. Daha önce literatürde böyle bir problem bildirilmemiştir. Bu problem ancak artan katalizör miktarına karşılık diğer malzemelerin de yüzdesinin değiştirilmesi ile çözülmüştür. Ne var ki bu şekilde hazırlanan 29 nolu elektrot ile, içerdiği yüksek katalizör miktarına rağmen daha az katalizör içeren diğer elektrotlara göre daha düşük voltaj-akım değerleri elde edilmiştir. Bu nedenle üçüncü aşamada ilk deneyler sonrasında elde edilen en yüksek başarıma sahip 17 nolu elektrot bileşiminde yeni elektrotlar (31 ve 32) hazırlanmış ve bu elektrotların katalizör miktarı sırasıyla 1.50 ile $1.75 \text{ mg}/\text{cm}^2$ arasında değiştirilerek, yeni deneyler yapılmıştır.

6.1. ELEKTROT ÜRETİM YÖNTEMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Bu çalışmanın başlangıcında uygun bir elektrot elde edilene kadar, katalizör kullanılmadan 15 adet deneme elektrodu üretilmiştir. Araştırmalar,

işlem süresinin yaş yöntemle oranınla daha kısa olması nedeniyle, öncelikle kuru yöntem (Kordes *et. al.* 1984, 1985) ile elektrot üretimi üzerine yoğunlaşmıştır.

İlk deneme elektrodunun üretiminde kuru yöntem uygulanmış ve elektrot malzemeleri, heptan içinde yaklaşık 30 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra filtrelene işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sırasında heptan ile birlikte bir miktar PTFE'nin de filtre altına geçtiği gözlenmiş ve yapıda yeterli miktarda bağlayıcı kalmadığı için işlenebilir bir elektrot hamuru elde edilememiştir. Bu nedenle daha sonraki denemelerde, heptanın filtrelene olarak karışımdan uzaklaştırılması yerine, manyetik karıştırıcıda 60 °C sıcaklıkta buharlaştırılarak uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Bu yöntem ile başarılı elektrotlar hazırlanabilmesi üzerine, cm^2 başına 0.6 mg Pt katalizör içeren yeni bir elektrot hazırlanarak 320 °C'de sinterlenmiştir. Hazırlanan elektrodun yüzey fotoğrafı taramalı elektron mikroskobu (SEM-Philips XL 30SFEG) ile çekilmiş ve yüzeyde bulunan elementlerin analizi yapılmıştır. Şekil 6.1'de görüldüğü gibi platin partiküllerinin elektrot yüzeyinde belli noktalarda topaklaştığı ve katalizörün yapıya homojen bir şekilde dağıtılamadığı belirlenmiştir.



Şekil 6.1. Elektrot yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş fotoğrafı

Kuru yöntem uygulanırken kullanılan tüm malzemelerin toz halinde bulunması esastır. Bununla beraber partikül boyutu ortalama $0,22 \mu$ civarında toz PTFE temin edilemediği için yerine $0,22 \mu$ ortalama partikül boyutunda PTFE çözeltisi kullanılmıştır. PTFE çözeltisi heptan ile karışmayarak ikinci bir faz oluşturmaktadır. Ancak karışım çok uzun süre çalkalandıktan sonra, yaş yöntemin aksine oldukça koyu kıvamda ve yoğun bir karışım olduğu görülmüştür. Dolayısı ile bu yoğun karışıma ilave edilen katalizör tozu ıslatılamamakta ve homojen bir şekilde dağıtılamamaktadır. Bu nedenle heptan ile kuru yöntemin uygulanmasına devam edilmemiştir.

Elektrotların hazırlanmasında hangi yöntem uygulanırsa uygulansın, malzemeler organik bir çözücü içinde homojenize edilmelidir. Literatürde Heptan (Kiros 1996, Kivisaari *et.al.* 1990), Kerosen (Ghouse *et.al.* 1992, 1993 ,1998) ve Shellsol (Kivisaari 1992) gibi organik çözücüler yakıt pili elektrotlarında sıklıkla kullanılmıştır.

Heptane yerine kerosen kullanılarak uygulanan kuru yöntem ile hazırlanan elektrotların, yüzeylerinde çok fazla sayıda çatlak içerdiği gözlenmiştir. Yine kerosen ile birlikte yaş yöntem uygulandığında ise işlenebilir bir elektrot hamuru hazırlanamamıştır. Elektrotlar kullanılmadan parçalanmıştır. Bu olay, elektrotların mekanik dayanımının düşük olduğunu ve bağlayıcının işlevini yerine getiremediğini göstermektedir.

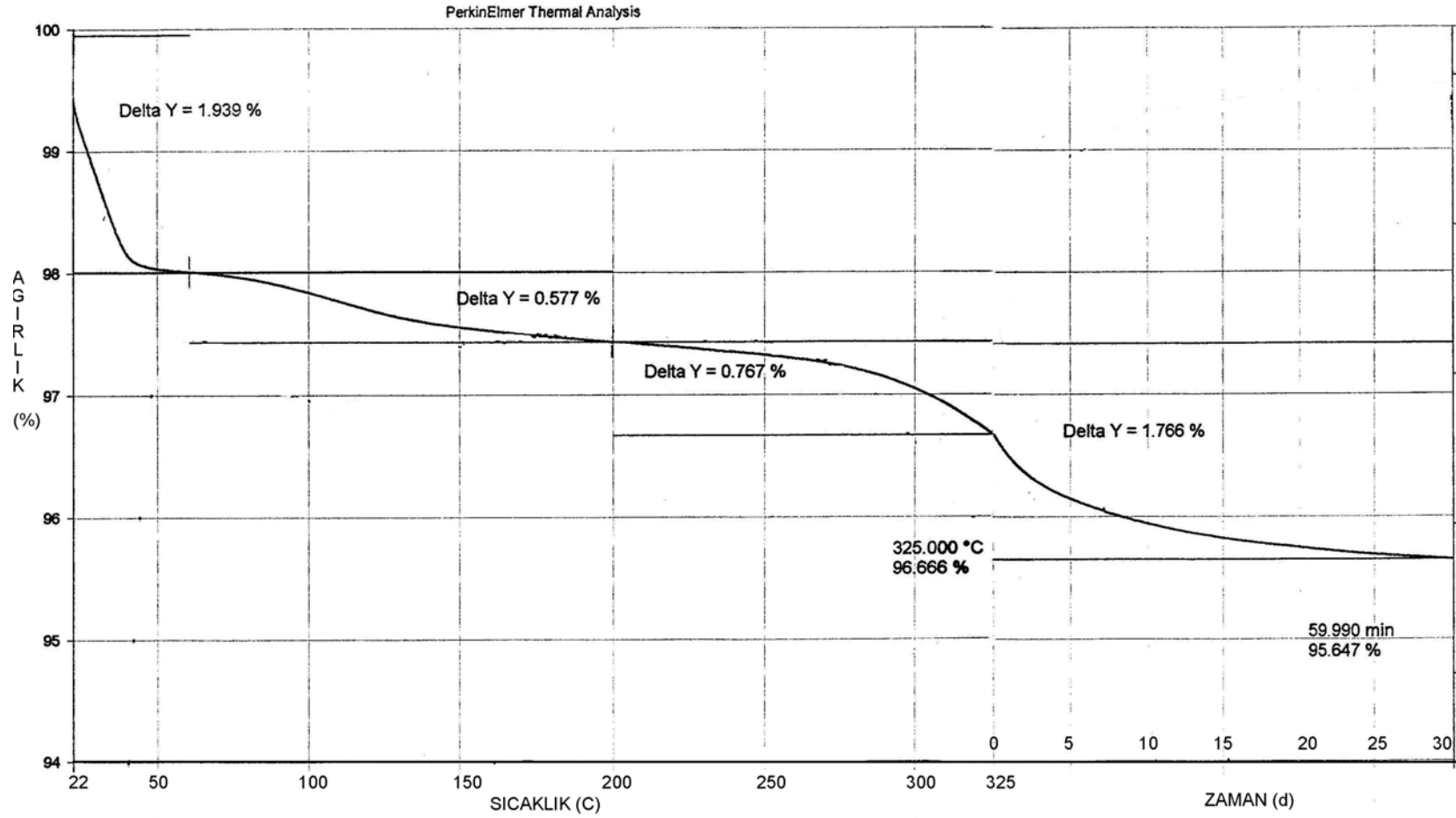
Bu nedenle, Kivisaari (1992) ve Lamminen *et.al.* (1991) tarafından tanımlanan yaş üretim yönteminin uygulanmasına karar verilmiştir. Bu yöntem uyarınca öncelikle saf su ile karıştırılan PTFE çözeltisi, heptanın aksine ikinci bir faz oluşturmada homojen bir karışım oluşturmuştur. Tüm elektrotların hazırlanmasında, daha önce belirtildiği gibi PTFE'nin filtrelenirken süzülmesi nedeniyle, filtreleme adımı yerine kurutma işlemi uygulanmıştır. Bu yöntem ile kolay işlenebilen, yüzeyleri pürüzsüz ve düzgün elektrotlar hazırlanabilmiştir. Yaş yöntem ile hazırlanan elektrotlarda karşılaşılan önemli bir sorun, elektrotların presleme esnasında baskı

yüzeylerine yapışarak malzeme kaybına uğraması ve yapısının bozulması olmuştur. Sıkıştırma yükü 150 kg/cm^2 'den (Kivisaari 1992) 50 kg/cm^2 'ye düşürülerek yapışma sorunu kısmen giderilmiştir.

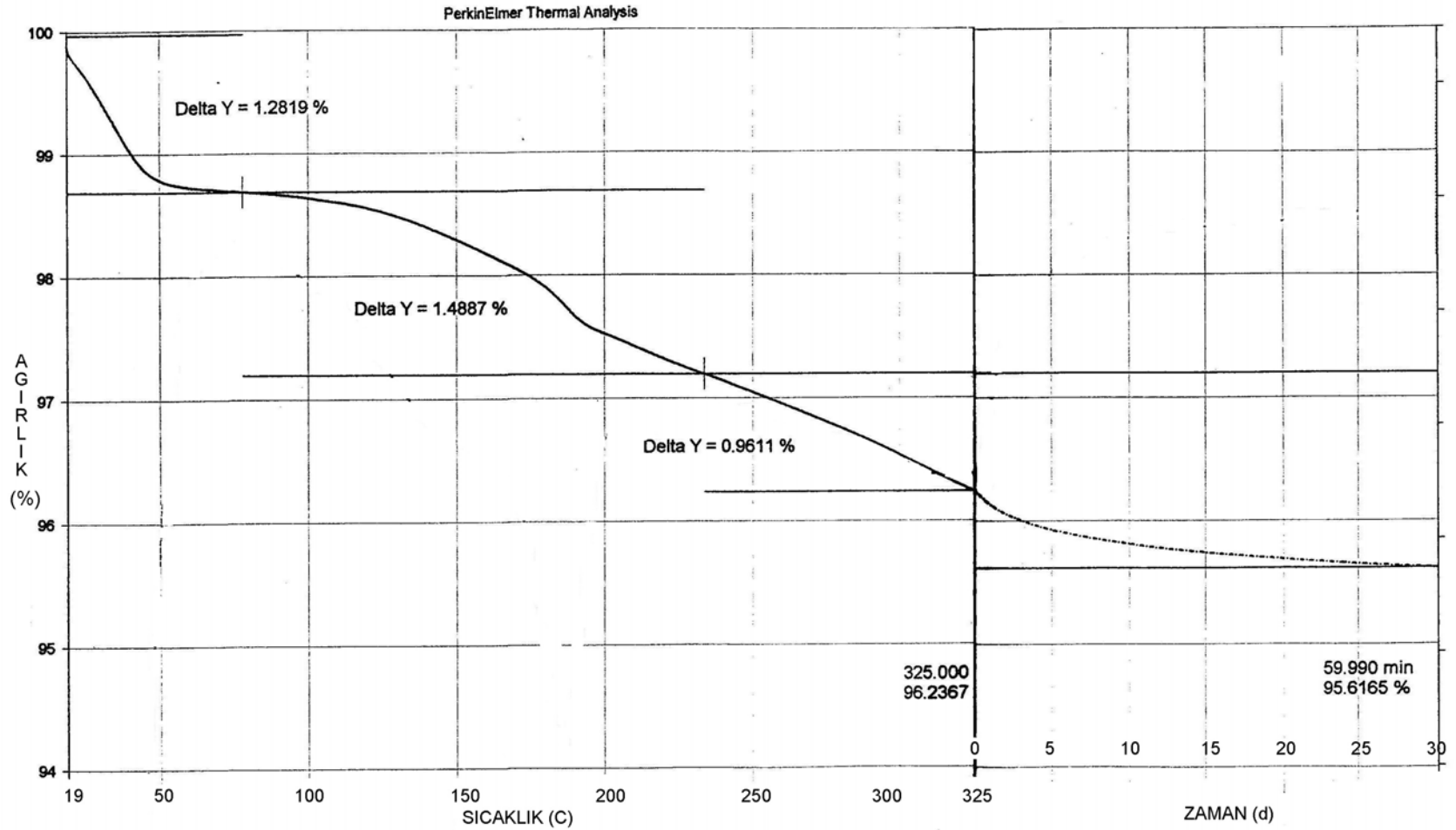
6.1.1. Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Belirlenmesi

Sinterleme işlemi elektrot üretiminde en önemli adımlardandır. Bu nedenle, bu çalışmada hazırlanan difüzyon ve katalizör tabakası hamurları, bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimlerini belirlemekte kullanılan termogravimetrik analiz (PerkinElmer Thermal Analysis) deneyine tabi tutulmuştur. TGA analizi Tübitak-Mam, Malzeme ve Kimya Teknolojileri araştırma enstitüsünde yaptırılmıştır. Literatürde sinterleme işlemi ağırlıklı olarak 320°C civarında olmak üzere $280\text{-}360^\circ\text{C}$ arasında değişen sıcaklıklarda, 20 dakika ile 1 saat arasında değişen sürelerde ve azot veya hidrojen içeren kontrollü atmosferler altında yapılmıştır [Kiros 1996]. Bu nedenle, hazırlanan numuneler 10°C/d ile oda sıcaklığından 325°C 'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilerek sinterlenmiştir.

Şekil 6.2 ve 6.3'te, sıcaklık artışı ile elektrotların uğradığı ağırlık kayıpları tespit edilebilmektedir. Her iki şekilde de görüldüğü gibi, difüzyon tabakası için yaklaşık $20\text{-}60^\circ\text{C}$ ve katalizör tabakası için benzer olarak $20\text{-}80^\circ\text{C}$ arasında heptan ve nem buharlaşmaktadır. Amonyum bikarbonatın parçalanması ise difüzyon ve katalizör tabakalar için sırasıyla yaklaşık olarak $60\text{-}200^\circ\text{C}$ ve $80\text{-}230^\circ\text{C}$ arasında gerçekleşmektedir. Her iki grafikte de 325°C sıcaklığa ulaşılan kadar bir miktar PTFE uzaklaşmaya devam etmektedir. Sistem 325°C 'ye ulaştıktan sonra gerek katalizör tabaka gerekse difüzyon tabakalarında mevcut olan PTFE'nin bir miktarının yapıdan uzaklaşması devam etmekte ve bu durum ağırlıklı olarak ilk 20 dakika içinde gerçekleşmektedir. Son 10 dakikalık süre içinde ise meydana gelen ağırlık kaybı ihmal edilebilecek boyuttadır. Bu nedenle sinterleme süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir.

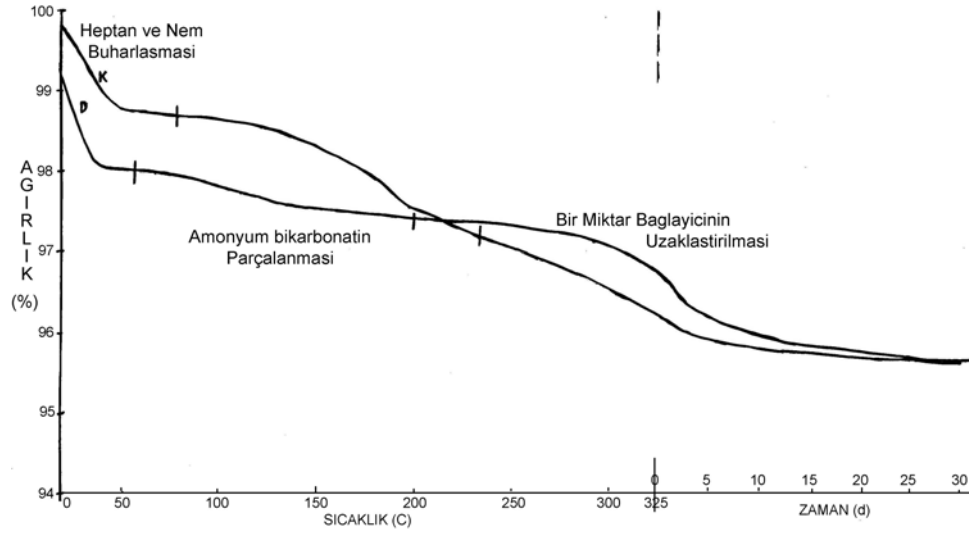


Şekil 6.2. Difüzyon tabakası termogravimetri grafiği



Şekil 6.3. Katalizör tabakası termogravimetri grafiği

Difüzyon ve katalizör tabakaların sinterlenme karakteristikleri arasındaki farklılık Şekil 6.2 ve 6.3'ün birleştirilmesi ile oluşan Şekil 6.4'te açıkça görülmektedir. Katalizör tabakadaki ağırlık kaybı, difüzyon tabakasına oranla daha hızlı gerçekleşmektedir. Katalizör tabakasında farklı olarak Charcoal karbona emdirilmiş Pt katalizör kullanılmıştır. Sinterlenme karakteristiğindeki bu değişimin bu farklılıktan kaynaklandığı söylenebilir.

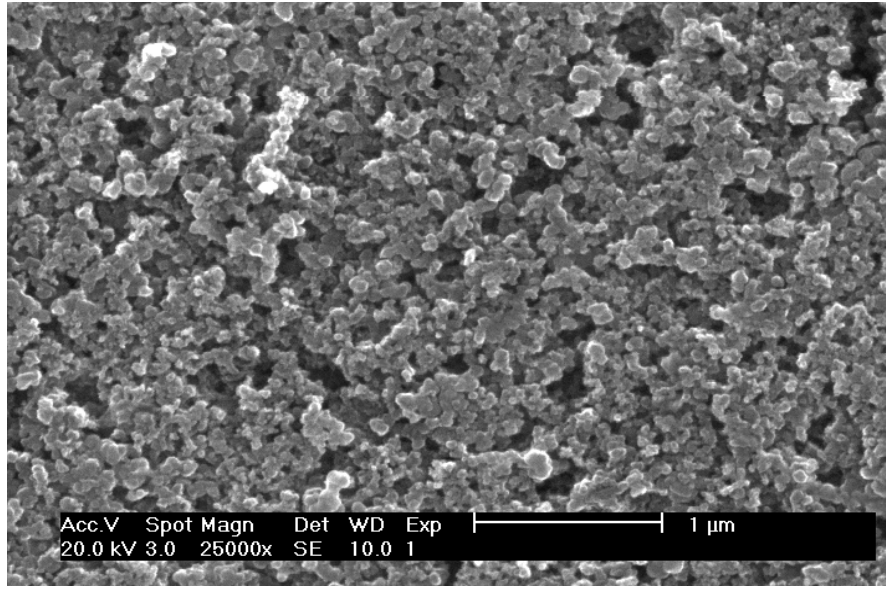


Şekil 6.4. Difüzyon ve katalizör tabakaların ağırlık kaybı grafiği

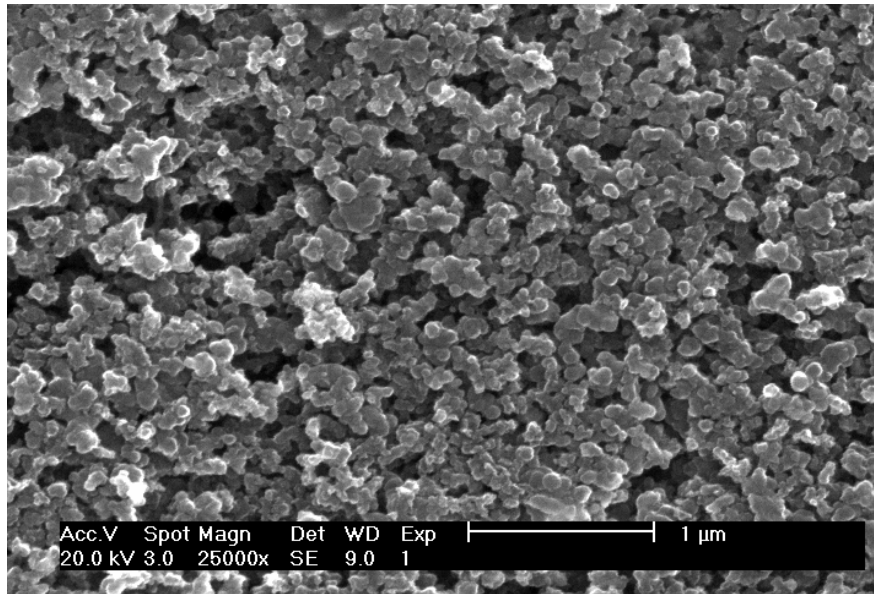
Şekil 6.5a'da ise 10 °C/d ile 325 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra hemen alınan ve şekil 6.5b'de bu sıcaklıkta yaklaşık 30 dakika bekletildikten sonra alınan, aynı elektrota ait iki numunenin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş fotoğrafları gözükmemektedir. 30 dakika ile sinterlenen elektrot daha gözenekli bir yapı sergilemektedir. Sinterleme süresinin elektrot gözenekliliğine ve gözenek yapısına (hidrofobik veya hidrofilik) önemli etkileri söz konusudur.

6.2. Yakıt Pili Açık Devre Voltajı

Elektrotların aynı koşullar altında ölçülmüş açık devre voltajları Tablo 6.3 'te gösterilmiştir.



(a)



(b)

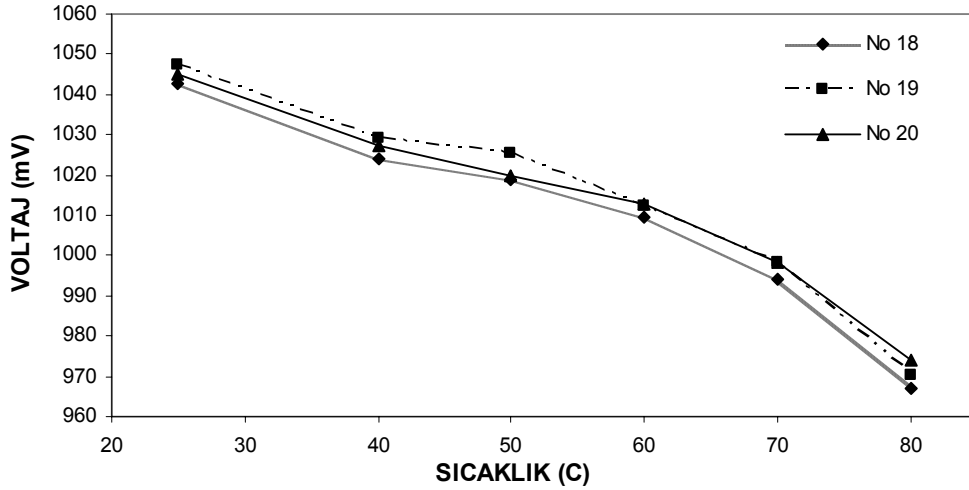
Şekil 6.5. (a) 325 °C'de bekletilmeden alınan numunenin SEM fotoğrafı
(b) 325 °C'de yaklaşık 30 dakika sinterlenen numunenin SEM fotoğrafı

Elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile oldukça benzerdir. Literatürde çift katlı karbon elektrotlar ile Ergül (1995) tarafından 25°C sıcaklıkta 956 mV ve Han tarafından 953 mV gibi açık devre voltajları bildirilmiştir. Bu çalışmada yakıt pilinin açık devre voltajı 1041 ile 1048 mV arasında değişmiştir. Yakıt pilinin bir düşük voltaj cihazı olduğu düşünüldüğünde, ortalama 100 mV'luk bir fark, önemli bir değer olarak kabul edilebilir. Bu fark voltaj değerinde % 10'luk bir azalmaya denk gelmektedir. Bir yakıt pilinde sabit yük altındaki voltaj değeri, açık devre voltajı ile bağıntılıdır ve ideal olarak akım değerine karşılık gelen voltajın yüksek olması istenir. Bu nedenle açık devre voltajının mümkün olduğunca teorik voltaja yakın olması istenir.

Tablo 6.3. Elektrotların farklı sıcaklıklarda ölçülmüş açık devre voltajları

Elektrot No	Açık Devre Voltajı (mV)					
	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
16	1048	1030	1024	1019	1006	984
17	1048	1030	1024	1010	999	975
18	1043	1024	1019	1009	994	967
19	1048	1029	1024	1012	998	971
20	1045	1027	1019	1012	998	974
21	1041	1024	1017	1009	995	971
22	1045	1027	1023	1011	997	970
29	1046	1022	1015	1009	1001	984
31	1042	1024	1017	1005	996	977
32	1046	1030	1026	1015	1005	988

Şekil 6.6'da 18,19 ve 20 nolu elektrotların açık devre voltajları sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterilmiştir. 18 ile 19 nolu elektrotlar aynı bileşimde hazırlanmıştır ve elektrot üretiminde ksilen kullanılmasının etkisini incelemek üzere test edilmiştir. 19 nolu elektrot farklı olarak açma (rolling method) işlemine geçilmeden önce ksilen ile yoğrulmuştur. 19 ile 20 nolu elektrotlar ise, gözenekliliği artırmak için kullanılan amonyum bikarbonat miktarının, elektrot başarımına olan etkisini incelemek üzere test edilmiştir. 20 nolu elektrotta yaklaşık 4 kat daha fazla amonyum bikarbonat kullanılmıştır.

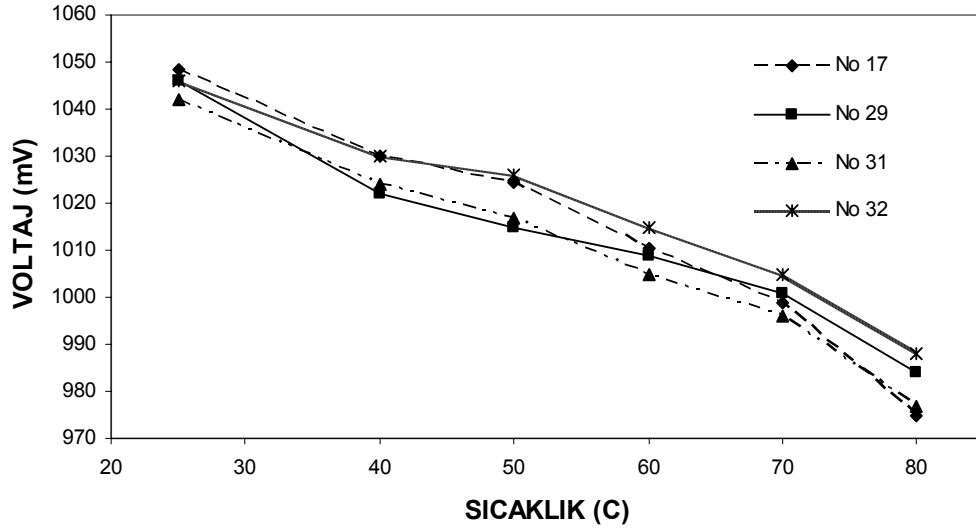


Şekil 6.6. 18,19 ve 20 nolu elektrotlara ait açık devre voltajı

Şekil 6.6'da görüldüğü gibi açık devre voltajları yakın bir aralıkta değişmektedir. Üretim yönteminde yapılan iyileştirmenin ve amonyum bikarbonat miktarının artırılmasının açık devre voltajına önemli bir etkisi gözlenmemiştir.

Uygulamada açık devre voltajı ve voltaj-akım yoğunluğu eğrisinin başlangıç karakteristiği birlikte incelenmelidir. Dış devreden akım çekilmeye başlandığı ilk anda, voltaj değerinde keskin bir düşüş gözlenir. Bu nedenle yüksek açık devre voltajı ve eğrinin başlangıç kısmında küçük düşümler istenmektedir. Bu hedeflere katalitik aktivite veya yüzey karakteristikleri geliştirilerek ulaşılabilir.

17, 31, 32 ve 29 nolu elektrotlar katalizör miktarının yakıt pili başarımına olan etkisini incelemek üzere test edilmiştir. 17, 31 ve 32 nolu elektrotların karbon, PTFE ve NH_4HCO_3 yüzdeleri aynıdır. Bu elektrotlar sırasıyla 1.25, 1.50, 1.75 ve 2.00 mg/cm^2 platin içermektedir. Şekil 6.7'de görüldüğü gibi katalizör miktarının açık devre voltajı üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır. 29 nolu elektrodun bileşimi diğer üç elektrottan farklı olmasına karşılık, açık devre voltaj değerleri benzerdir. 25 °C sıcaklıkta elektrotların açık devre voltajları 1045 mV civarındadır. Bu beklenen bir sonuçtur. Elektrot yapısındaki ve bileşimindeki farklılıkların başarıma olan etkileri, ancak bir yük



Şekil 6.7. Katalizör miktarının açık devre voltajı üzerine etkisi

uygulandığında artan polarizasyon ve tersinmezlikler nedeniyle belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

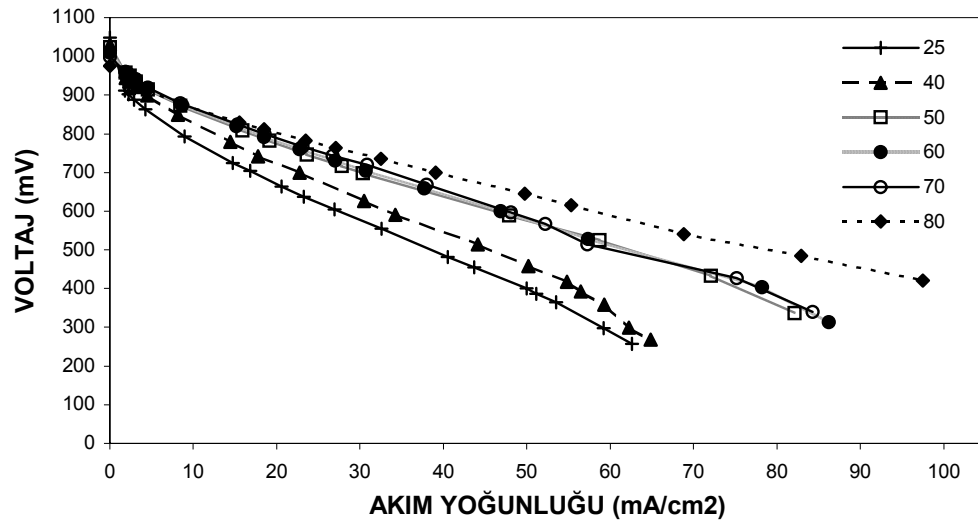
Bununla beraber Şekil 6.6 ve 6.7’de de görüldüğü gibi açık devre voltajı artan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. Bu durum teorik voltaj değerleri için de benzerdir [Blomen *et.al.* 1993, Hirschenhofer *et.al.* 1999, Kordes and Simader 1996].

6.3. Yatışkın Hal Voltaj-Akım Sonuçları

Yakıt pilinin başarımı voltaj-akım değerleri ölçülerek test edilmiştir. Elektrotların karşılaştırılmasında birim alan (cm^2) başına düşen akım miktarı (mA) bir başka deyişle akım yoğunluğu (i) değerlendirilmiştir. Böylece elektrot boyutundan bağımsız bir değerlendirme yapılabilmektedir. Hazırlanan elektrotların aktif alanı 5 cm^2 ’dir ve sabit yük altında yatışkın halde test edilmiştir.

6.3.1. Sıcaklığın Voltaj-Akım Değerleri Üzerine Etkisi

Şekil 6.8'de 17 nolu elektrot için yatışkın hal voltaj-akım yoğunluğu eğrisinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi verilmiştir. Görüldüğü gibi yakıt pilinde sıcaklık arttıkça özellikle katotta, aktivasyon aşırı geriliminin düşmesi nedeniyle belli bir akım yoğunluğuna karşılık gelen voltaj değeri artmıştır. Bu durum test edilmiş olan diğer tüm elektrotlar için de geçerlidir.



Şekil 6.8. Sıcaklığın voltaj-akım yoğunluğu üzerine etkisi

Hirschenhofer *et.al.* (1999) tarafından 60 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sıcaklığı artırmanın her bir hücre gerilimini 4mV/°C kadar artırdığı gösterilmiştir. Dolayısı ile sıcaklığı 30 °C'den 60 °C'ye yükseltmek hücre voltajını 0.12 V kadar artırır. Genellikle hücre başına 0.6 V gerilimde çalışan yakıt pillerinde bu artış % 20'lik bir iyileşmeye karşılık gelmektedir. 60 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise voltajda meydana gelen iyileşmenin 0.5mV/°C kadar olduğu belirtilmiştir.

Bu çalışmada 17 nolu elektrot için 220 mA akım değerine karşılık 25 ve 60 °C sıcaklıklarında sırasıyla 454.9 mV ve 608.5 mV voltaj değerleri elde edilmiştir. Bu sonuç hücre voltajının derece başına 4.4 mV arttığını

göstermekte ve Hirschenhofer *et.al.* (1999) tarafından bildirilen değerlerle uyumaktadır.

Yakıt pilindeki tersinmezliklerin önemli bir kısmı katotta, oksijenin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Oksijenin indirgenmesi düşük ve orta sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde, yüksek sıcaklığa göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Bununla beraber bu tepkime alkali elektrolit ortamında diğer yakıt pillerine göre daha hızlı gerçekleşir ve tepkime hızı sıcaklıkla birlikte artarak polarizasyonun azalmasına ve dolayısıyla elektrot başarımının artmasına neden olur.

Yakıt pilinin başarımını etkileyen önemli bir parametre de elektrolitin davranışdır. Sıcaklık yükseldikçe solvatasyonun azalması ve viskozitenin düşmesi iyonların daha hızlı hareket etmesine yol açmaktadır. Tüm bunların yanı sıra viskozite azalmasına bağlı olarak difüzyon hızı artar ve kütle aktarım kayıpları azalır, oksijen çözünürlüğü artarken elektrolit iletkenliği de artacağından ohmik kayıplar düşer. Böylece yakıt pilinin başarımı önemli ölçüde artar.

Kordesch and Oliviera (1988) tarafından elektrotların başarımının artan sıcaklık ile birlikte arttığı bildirilmiştir. Alkali yakıt pili için karakteristik çalışma özellikleri; 60-80 °C sıcaklıkları arasında, 0.6-0.8 V voltaja karşılık 10-150 mA/cm² akım yoğunluğu değerleri ile tanımlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen başarımlar literatürdeki bu değerler ile uyumaktadır. 17 nolu elektrot ile 80 °C sıcaklıkta % 30 potasyum hidroksit çözeltisi ortamında, 0.6 V-58.2 mA/cm², yine aynı şartlarda 31 nolu elektrot ile 0.6 V-62 mA/cm² ve 0.4 V-102.4 mA/cm² voltaj-akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir.

Shibli and Noel (1993) tarafından 0.7 V voltajda 100 mA/cm² ve 0.65 V voltajda 150 mA/cm² gibi yüksek akım değerleri bildirilmiştir. Fakat bu elektrotlarda Pt/Ru bimetalik katalizörü kullanılmıştır. Katalizör malzemeler birbirlerinin alaşımı olarak kullanıldıklarında sadece Pt kullanılan elektrotlara

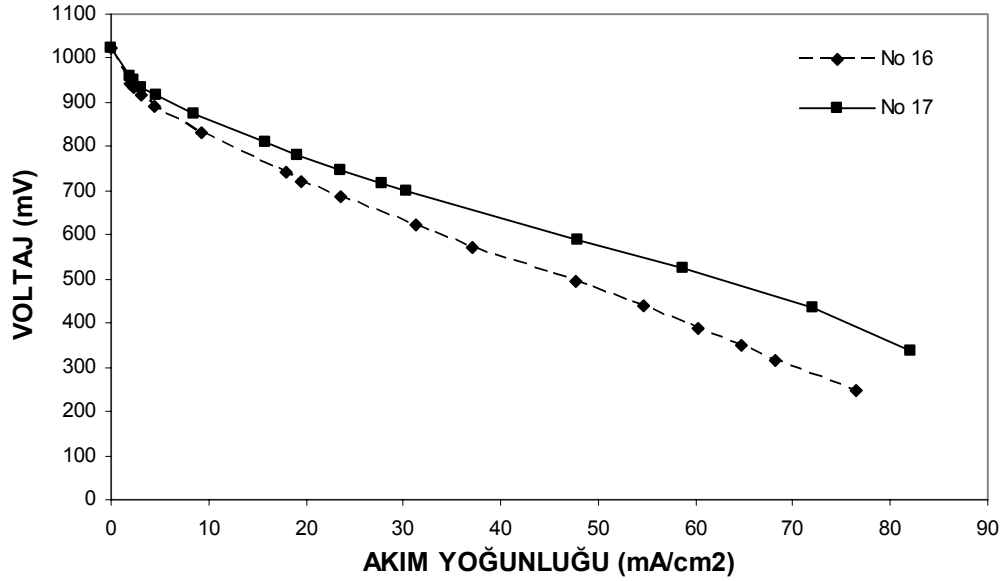
oranla daha yüksek başarımlar verdiği literatürde bildirilmiştir [Kiros 1996, Kivisaari 1992]. Özellikle NASA tarafından gerçekleştirilen Orbiter uzay projesinde; 93 °C sıcaklıkta ve yüksek basınçta (~4.1 bar), % 35 potasyum hidroksit elektroliti ile 0.85 V voltaja karşılık 150 mA/cm² akım yoğunluğu gibi yüksek başarımlar bildirilmiştir. Bu projelerde anotta 10 mg/cm² Pt/Pd ve katotta 20 mg/cm² Au/Pt gibi fazla miktarda ve oldukça pahalı katalizörler kullanılmıştır. Fakat bu uygulamalarda kullanılan katalizör miktarı belli değildir ve basınç değerleri çok yüksektir. Genel olarak artan katalizör miktarı, artan basınç ile birlikte elektrotların başarımları da büyük ölçüde artmaktadır [Hao 1972, Hirschenhofer *et.al.* 1999, Kordesh and Oliviera 1988]. Ayrıca uzay ortamı gibi kritik ortamlarda fazla miktarlarda kullanılan katalizörden kaynaklanan yüksek maliyet de arka planda kalmaktadır.

6.3.2. Üretim Yönteminde Ksilen Kullanılmasının Etkisi

Tüm elektrotların hazırlanmasında Şekil 5.12'de verilen yaş açma yöntemi kullanılmıştır. Ancak deneyler süresince üretim yönteminde, 6.1 nolu bölümde anlatıldığı üzere bir takım değişiklikler yapılmıştır. Şekil 6.9'da aynı bileşimde hazırlanmış 16 ve 17 nolu elektrotların, 50 °C'deki başarımları karşılaştırılmıştır.

16 ve 17 nolu elektrotların bileşimi tamamen aynıdır. 17 nolu elektrot hamuru farklı olarak, alüminyum merdane ile nikel-krom tel üzerine açılmadan önce doyurulana kadar ksilen ile yoğrulmuştur. Şekil 6.9'da da görüldüğü gibi 17 nolu elektrodun başarımları aynı koşullar altında çok daha yüksektir. Özellikle yüksek akım yoğunluklarına çıkıldıkça belli bir akım yoğunluğuna karşılık gelen voltaj değerleri daha da fazla artmıştır. Ksilen elektrot hamurunun işlenebilirliğini artırarak düzgün yapılı elektrotların hazırlanmasına olanak sağlamıştır.

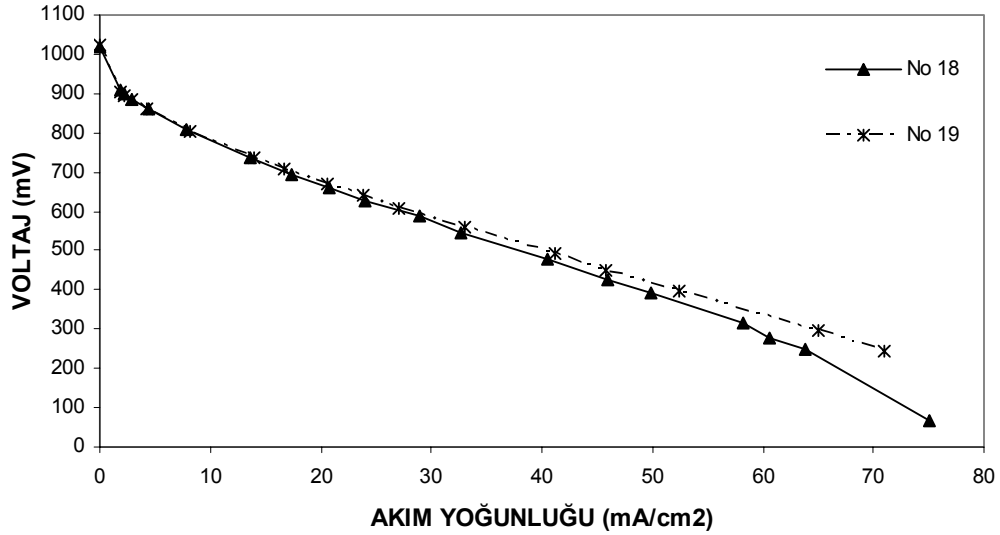
Oysa 16 elektrot hamurunun işlenebilirliği, yapısındaki heptan buharlaştıkça azalmıştır. Elektrot hamuru zamanla daha da sertleşmiş ve üzerine bir miktar heptan eklenmesi fayda sağlamamıştır. Gaz difüzyon ve



Şekil 6.9. Üretim yönteminde yapılan iyileştirmenin etkisi

aktif tabakaların birbiri üzerine yapıştırılmasında zorluklar yaşanmıştır. Karbon elektrotlar açma işleminden sinterlenme safhasına ve hatta montaj aşamasına kadar dikkatle üretilmelidir. Literatürde bir çok elektrodun yapısında darbeler nedeniyle çatlaklar oluştuğu, tabakaların kısmi bölgelerde birbirinden ayrıldığı ve buna bağlı olarak başarımının düştüğü rapor edilmiştir [Laminnen *et.al.*1991]. Aktif tabakada gerçekleşen tepkimeler sonucu serbest kalan elektronlar, birbirine temas eden karbon partikülleri üzerinden gaz difüzyon tabakasına, oradanda nikel-krom tele ve dış devreye iletilmektedir. Dolayısıyla arayüzde meydana gelebilecek kısmi temassızlıklar iç direncin artmasına yol açarken başarımın azalmasına neden olmuştur. Arayüzde tam bir temasın sağlanmasında önemli bir süreç de presleme adıdır. Fakat elektrotlar, alüminyum folyo ve yağlı kağıt gibi değişik tabakalar arasında preslenmesine rağmen, elektrot yüzeyin baskı plakalarına yapışması nedeniyle sıkıştırma yükü 50 kg/cm²'nin üstüne çıkarılamamıştır.

Bu aşamada açma işlemi öncesinde hızla kuruyan elektrot hamuru, ksilen ile yoğrularak işlenebilirliği artırılmış ve 17 nolu elektrot hazırlanmıştır. Tabakaların kolayca işlenebilmesinin yanı sıra presleme esnasında da herhangi bir yapışma olayı meydana gelmemiştir. Ksilenin 17 nolu elektrodun



Şekil 6.10. 18 ve 19 nolu elektrotların 50 °C'deki voltaj-akım yoğunluğu grafikleri

başarımına olan katkısını doğrulamak adına, bu elektrotlardan farklı bileşimde, Tablo 6.2'de verilen üst sınırdaki 18 ve 19 nolu benzer bileşime sahip iki adet elektrot hazırlanmıştır. Şekil 6.10'da bu elektrotların 50 °C'deki voltaj-akım yoğunluğu grafikleri verilmiştir. Ksilen kullanılarak hazırlanan 19 nolu elektrodun başarımı ksileniz olarak hazırlanan 18 nolu elektrottan yüksektir. 60, 70 ve 80 °C'de yapılan testlerde elektrotların başarımı arasındaki fark daha da açılmaktadır.

Yapılan deneyler sonucunda ksilenin elektrotların başarımına önemli bir katkısının olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle bu aşamadan sonra hazırlanacak elektrotların ksilenli olarak hazırlanmasına karar verilmiştir.

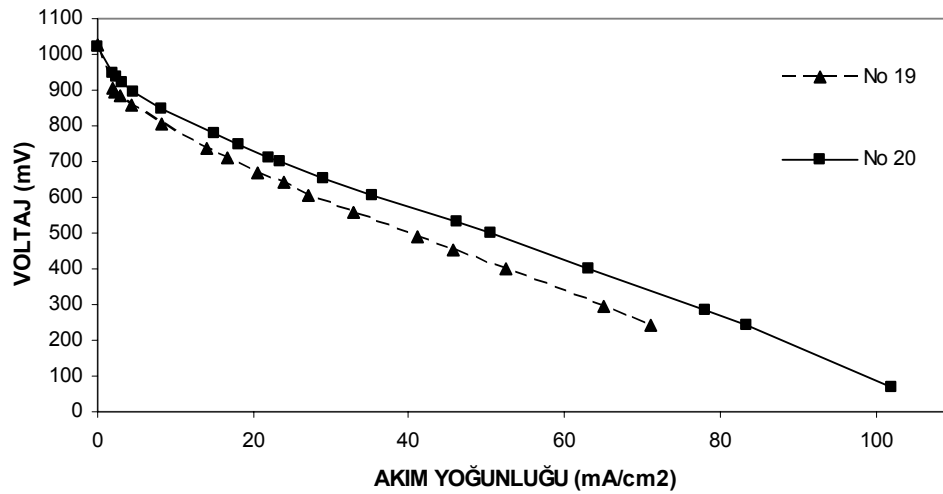
6.3.3. Elektrot Yapısı

Üretim yönteminin yanı sıra, elektrotların hazırlanmasında kullanılan malzemelerin miktar ve özellikleri de, pilin başarımını etkilemektedir. Malzemelerin elektrot yapısında en uygun miktarlarda kullanımı büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle 17, 19, 20, 21 ve 22 nolu elektrotlarda üretim yöntemi ve katalizör miktarı sabit tutularak, aktif tabakadaki bağlayıcı, karbon

ve dolgu maddesi miktarları sistematik olarak değiştirilmiş ve en yüksek başarımı verecek elektrot yapısı araştırılmıştır.

6.3.3.1. Dolgu Maddesinin Voltaj-Akım Değerleri Üzerine Etkisi

Dolgu maddesinin ve gözenekliliğin etkisini incelemek üzere 19 ve 20 nolu elektrotlar test edilmiştir. Her iki elektrotta 1.25 mg/cm^2 katalizör içermektedir. 20 nolu elektrotta diğerinden farklı olarak amonyum bikarbonatın toplam ağırlık içindeki yüzdesi % 10'dan % 40'a çıkarılmıştır. Bu elektrotların 50°C 'de voltaj-akım yoğunluğu grafikleri Şekil 6.11'de verilmiştir.

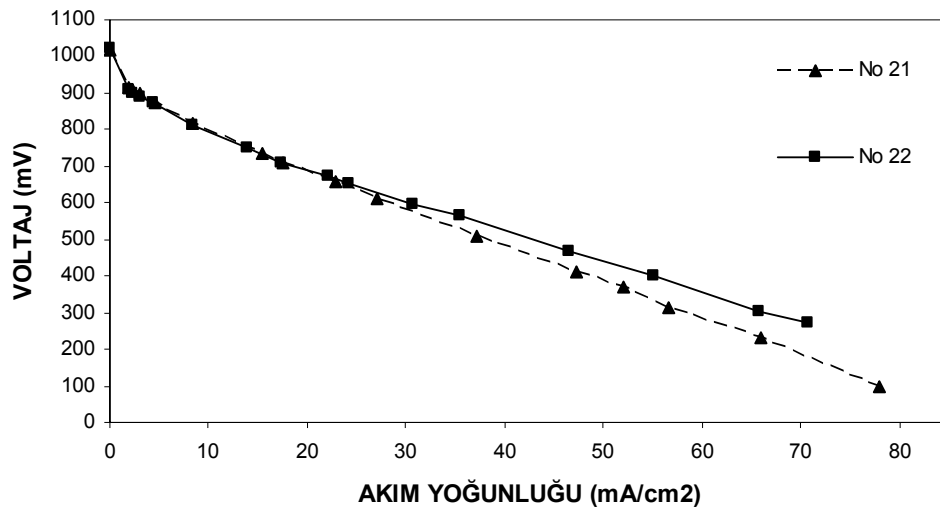


Şekil 6.11. Dolgu maddesinin elektrotların başarımına etkisi

20 nolu elektrodun başarımı belirgin bir şekilde yüksektir. Aynı şekilde amonyum bikarbonat miktarının artırılmasına bağlı olarak, benzer bir başarımla artışı 21 ve 22 nolu elektrotlarla yapılan deneylerde de görülmüştür (Şekil 6.12). Bu elektrotlar Tablo 6.2'de verilen alt bileşim değerlerinde üretilmiş ve 1.25 mg/cm^2 platin içermektedir. 22 nolu elektrotta 19 nolu elektrot ile benzer olarak, kendisiyle aynı bileşimde üretilen 21 nolu elektrottan 4 kat daha fazla amonyum bikarbonat içermektedir.

Dolgu maddesi gözenekliliği artırmak amacıyla kullanılmıştır. Elektrotlar sinterleme işlemi öncesinde 100°C 'de yaklaşık 10 dakika süreyle

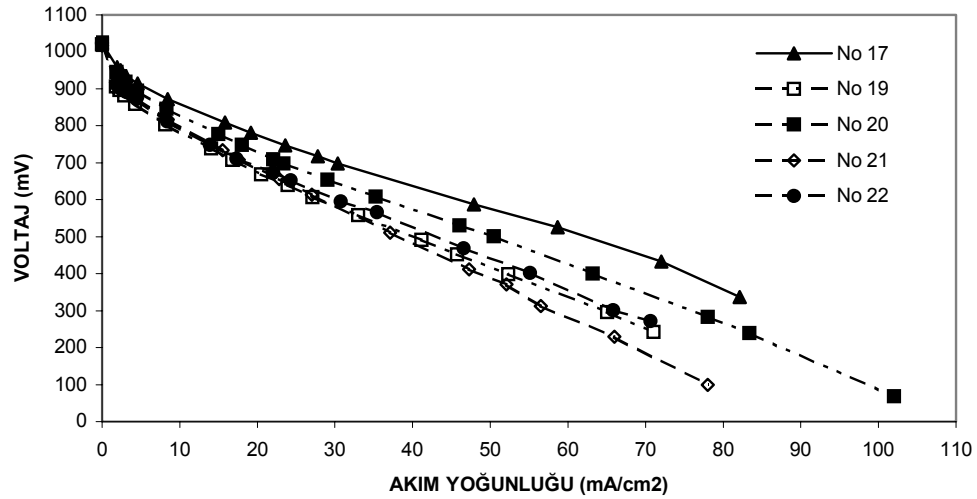
kurutulmuştur. Heptan ve amonyum bikarbonat gibi organik maddeler kurutma süreci esnasında buharlaşarak (Şekil 6.2 ve 6.3) geride gözenekli bir yapı bırakmıştır. Amonyum bikarbonat miktarının artırılması gözenekliliği önemli ölçüde artırmıştır. Elektrokimyasal tepkimeler bu gözeneklerde; gaz fazındaki reaktanlar ile sıvı fazdaki elektrolitin, katı fazdaki katalizör yüzeyinde teması ile gerçekleşmektedir. Gözenek miktarının artması elektrot yüzeyinin ve tepkime bölgelerini önemli ölçüde artırarak başarımın artmasını sağlamıştır.



Şekil 6.12. 21 ve 22 nolu elektrotların 50 °C'deki başarımları

6.3.3.2. Elektrot Bileşimi

17, 19, 20, 21 ve 22 nolu elektrotlar için 50 °C'de ölçülmüş voltaj-akım yoğunluğu grafikleri Şekil 6.13'te verilmiştir. Tüm elektrotların bileşimleri farklıdır. Bununla beraber elektrotların tümü 1.25 mg/cm² platin içermektedir ve ksilen ile hazırlanmışlardır. Bu elektrotlarla yapılan deneylerde katalizör miktarı sabit tutularak en uygun bağlayıcı-karbon oranı saptanmaya çalışılmıştır.



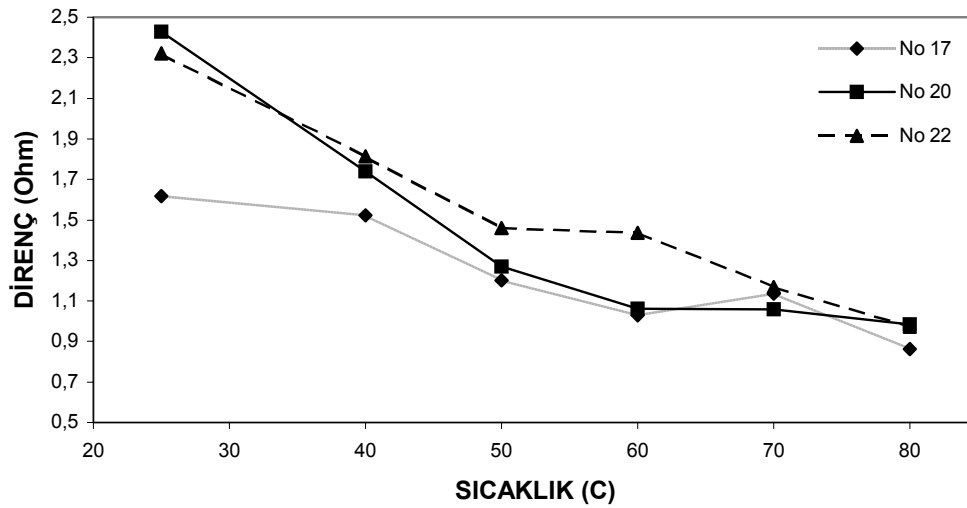
Şekil 6.13. Elektrot bileşiminin voltaj-akım yoğunluğu üzerine etkisi

En yüksek voltaj-akım değerleri 17 nolu elektrot ve en düşük voltaj-akım değerleri ise 21 nolu elektrot ile elde edilmiştir. 21 ve 22 nolu elektrotlar yüksek miktarda bağlayıcı (% 29 ağırlık) içermektedir. PTFE miktarının eniyilenmesi büyük önem taşımaktadır. Elektrotlarda, gözeneklere sıvı sızmasını kontrol altında tutmak, istenen hidrofobiteyi sağlamak amacıyla ve bağlayıcı olarak kullanılan teflon, fazla miktarda kullanıldığında, gerek elektrik iletimini sağlayan karbon partiküllerini ve gerekse de katalizör yüzeyini kaplayıp bloke etmekte, pilin iç direnci artarken katalizörün aktivitesi kısmen veya tamamen kaybolmaktadır. Bu durum polarizasyonun artmasına ve elektrot başarımının düşmesine neden olmuştur.

En az bağlayıcı ise % 13 oranında 19 ve 20 nolu elektrotlarda kullanılmıştır. 20 nolu elektrodun başarımı, % 21 oranında PTFE içeren 17 nolu elektrottan düşük olup, % 29 oranında PTFE içeren 22 nolu elektrottan yüksektir. Elektrot yapısında az miktarda bağlayıcı kullanıldığında, yüzeyde mikro çatlaklar oluşmakta ve elektrodun mekanik direnci düşmektedir. Bu tür çatlakların oluşması durumunda elektrolite karşı direnç azalacağından ve gözeneklerin yeterince hidrofobik olması sağlanamayacağından dolayı gözenekler istenenden fazla miktarda elektrolit ile doldurulabilir. Bu durum gazların tepkime bölgelerine olan difüzyon yolunun uzamasına ve akım

yoğunluğunun düşmesine neden olur. Oysa ideal bir gözenekli gaz difüzyon elektrodunda, elektrolit tabakası elektrodun yüzeyinde ince bir film halinde bulunmalıdır. Ancak bu film tabaka yeterince ince olduğunda yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilir [Hirschenhofer *et.al.*1999, Fuel Cell Handbook 5 2000].

Bu nedenlerden dolayı 20 ve 22 nolu elektrotların iç direnci artarken başarımları düşmüştür. Bu elektrotlarla kurulan yakıt hücrelerinin hesaplanan iç dirençlerin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.14'te gösterilmiştir. 17, 20 ve 22 nolu düzeneklerin 50 °C'deki iç dirençleri sırasıyla 1.20, 1.27 ve 1.46 ohm olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.13'te de görüldüğü gibi 17 nolu elektrot en düşük dirence sahiptir. Ayrıca en az miktarda bağlayıcı içeren 20 nolu elektrodun başarımlar eğrisi en çok miktarda bağlayıcı kullanılan 22 nolu elektrottan daha iyi ve direnci daha düşüktür.



Şekil 6.14. Yakıt pili iç direncinin sıcaklıkla değişimi

Yukarıda anlatılanlar ışığında 17 nolu elektrot ile kurulan düzenekte, 1.25 mg/cm² platin içeren elektrotlar arasında, yapısındaki karbon ve teflon oranlarının uygun dağılımı sonucu en yüksek voltaj-akım değerleri elde edilmiştir.

6.3.3.3. Katalizör Miktarı

Bu çalışmada katalizör olarak aktif karbona emdirilmiş Pt kullanılmıştır. Genel olarak katalizör miktarı arttıkça, elektrot başarımı da artmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde 17 nolu elektrot ile ulaşılan başarımların değerinin yükseltilmesi için katalizör miktarının artırılması uygun bulunmuştur.

23 nolu elektrodun platin miktarı 2.5 mg/cm^2 'ye artırıldığında aktif tabakadaki "Vulcan XC72" karbonu miktarı azalırken "Charcoal" karbon miktarı artmış ve dolayısıyla tabakanın işlenebilirliği azalmıştır. Elde edilen hamurun yapışkanlığının az olduğu ve kolaylıkla dağıldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle aktif tabakanın difüzyon tabakası üzerine işlenmesi mümkün olmamıştır. Bu çalışmanın başlangıcında "Charcoal" karbonundan katalizörsüz olarak ve değişik miktarlarda bağlayıcı kullanılarak, gerek yaş yöntem gerekse kuru yöntem ile üretilen elektrotlarla yapılan denemelerde, işlenebilir bir elektrot hamuru elde edilememiştir. "Charcoal" ticari ismi ile anılan bu aktif karbonun su tarafından ıslatılamadığı ve Algoflon 60 bağlayıcısı ile bağlanamadığı görülmüştür. Bu nedenle aktif tabakada kullanılan "Vulcan XC72" karbonunun miktarı önem kazanmaktadır. Karbon siyahı daha kolay işlenebilmektedir. Yapılan denemelerde "Vulcan XC72" karbonunun miktarına bağlı olarak aktif tabakanın yapışkanlığı artmıştır.

Ergül (1995) tarafından 5 mg/cm^2 Pt ile hazırlanan bir elektrodun, artan katalizör miktarına karşılık aktif tabakadaki karbon siyahı miktarının düştüğü ve dolayısıyla işlenebilirliğin azaldığı bildirilmiştir. Bu elektrotlarla yapılan deney esnasında elektrotların parçalandığı rapor edilmiştir.

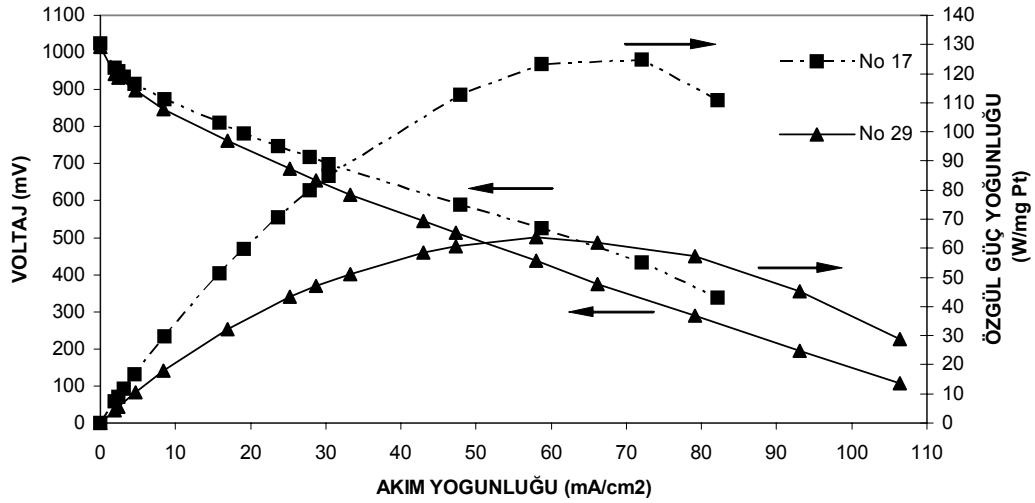
Nitekim malzemelerin yüzdeleri ve birbirlerine olan oranları aynı kalmak şartıyla, toplam madde miktarı artırılarak aktif tabakadaki "Vulcan XC72" karbon miktarının artırılması sağlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan 24 nolu elektrot için işlenebilirliği yüksek bir hamur elde edilmiştir. Ne var ki 24 ve benzer şekilde hazırlanan 25 nolu elektrot çifti sinterleme aşamasında

beklenmedik bir şekilde yanmıştır. Daha önce literatürde böyle bir problem bildirilmemiştir.

Yanma nedenleri araştırılırken yapılan çalışmalarda 24 ve 25 nolu elektrotların hazırlanmasında kullanılan ksilenin (Atabay-Teknik) değiştiği fark edilmiştir. Daha sonra hazırlanan 26 nolu elektrotta daha önce uygulanmakta olan ksilenin (Merck 1.08685) kullanılmasına rağmen, bu elektrotta sinterleme aşamasında yanmıştır. Yanmaya neden olan sebeplerin, ksilen, katalizör (Pt/C) ve fırın ortamı olabileceği düşünülerek çalışma bu yönde sürdürülmüştür. Bu aşamada 24, 25 ve 26 nolu elektrotlar ile aynı bileşime sahip 3 adet deneme elektrodu üretilmiştir. Deneme elektrotları katalizör ve dolayısıyla aktif karbon içermemektedir. Bu elektrotlar sırasıyla Merck 1.08685 (ksilen), Atabay-Teknik ksilen ve ksilensiz olarak hazırlanmış ve sinterleme işlemine tabi tutulduğunda yanma olayının gerçekleşmediği görülmüştür. Ayrıca bu çalışmalarla eş zamanlı olarak sadece heptan ile hazırlanan 27 nolu elektrot da yanmıştır. Bu denemelerle yanma olayının, katalizör ile birlikte gelen aktif karbonla olan bir etkileşimden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır.

Mevcut bileşimde (% 79 C - % 21 PTFE) ve 2 mg/cm^2 katalizör miktarında yanma engellenememiştir. Bu nedenle elektrot bileşimi değiştirilerek teflon miktarı azaltılmış ve 29 nolu elektrot hazırlanmıştır. Sinterleme prosesinde kullanılan fırın tüpüde temiz bir tüple değiştirilerek, fırın ortamı safsızlıklardan arındırılmıştır. Bu şartlar altında hazırlanan 29 nolu elektrotta yanma meydana gelmemiş ve katalizör miktarının etkisi incelenmek üzere değişik sıcaklıklarda test edilmiştir.

Farklı bileşime sahip 17 ve 29 nolu elektrotların, 50°C 'de, voltaj ve özgül güç yoğunluğu (mW/mgPt) değerlerinin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi Şekil 6.15'te verilmiştir.

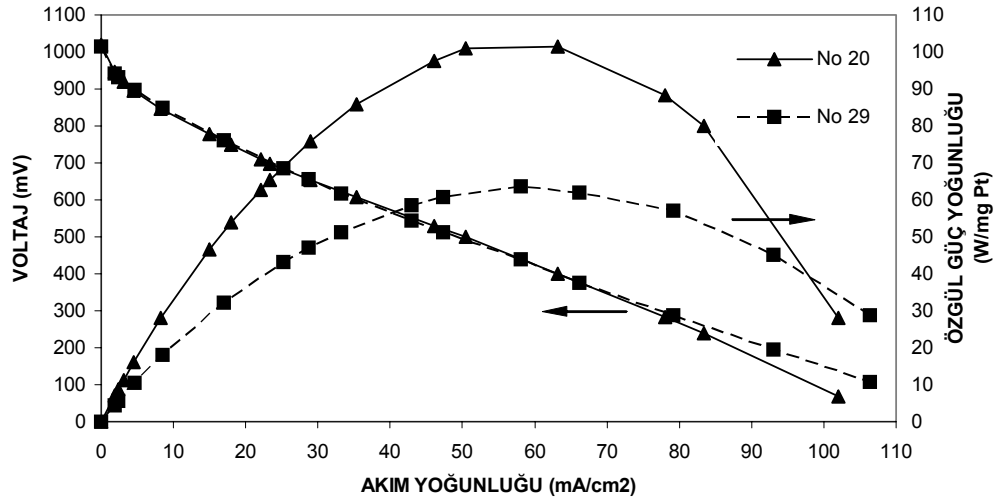


Şekil 6.15. 17 ve 29 nolu elektrotların voltaj ve özgül güç yoğunluğu değerlerinin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi

29 nolu elektrodun içerdiği katalizör miktarı diğerinden daha fazla olmasına rağmen aynı voltaja karşılık gelen akım değerleri daha düşüktür. Elektrotların özgül güç yoğunluğu eğrileri incelendiğinde, 29 nolu elektrodun birim platin miktarı başına düşen güç değeri çok düşüktür. Katalizör miktarının yüksek olmasına rağmen, akım yoğunluğunun düşük olmasının belirgin nedenleri vardır. Bu nedenler; gaz-elektrolit-katalizör arasındaki temasın az olması, tepkime hızının yavaş olması, elektrot malzemesinden, elektrolit tabakasının kalınlığından ve arayüzdeki temassızlıklardan kaynaklanan dirençler ve elektronların elektrolite geçmesi sonucu oluşan kayıplar olarak sıralanabilir.

Bu elektrotta etkin olabilecek mekanizmalar gerek teflon miktarının azlığına ve elektrot kalınlığına bağlı olarak direncin artması gerekse tepkime kinetiğinin daha yavaş olmasına bağlı olarak polarizasyonun artması olabilir. Tepkime kinetiğini hızlandırmanın ve dolayısıyla daha yüksek başarımlar elde etmenin başlıca yolları; katalizör kullanımı, sıcaklığın artırılması ve elektrot yüzey alanının artması olarak sıralanabilir.

$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ tepkimesini ele alacak olursak, gerekli aktivasyon enerjisinin yanı sıra (katalizör aktivasyon enerjisini düşürürken, sıcaklıkta moleküllerin kinetik enerjisini artırır) yakıt ve OH^- iyonların elektrot gözeneklerinde Pt ile teması gerekmektedir. Bu aktif bölgelerin sayısının artması belli bir voltaj karşılık gelen akım yoğunluğunu artırmaktadır. 29 nolu elektrotta bağlayıcı miktarının azlığı nedeniyle yeterli sayıda karbon partikülü bağlanarak uygun miktarda gözenek oluşması sağlanamamıştır. Ayrıca daha önce de belirtildiği üzere bağlayıcı miktarının az olması nedeniyle gözeneklere elektrolit sızması sonucu gazın aktif noktalara difüzyonu engellenmektedir. Gerek aktif noktaların azlığı gerekse direncin artması önemli voltaj kayıplarına neden olmuştur. 17 nolu elektrodun 25 °C'deki direnci 1.61 ohm iken 29 nolu elektrodun direnci 2.29 ohm'dur.

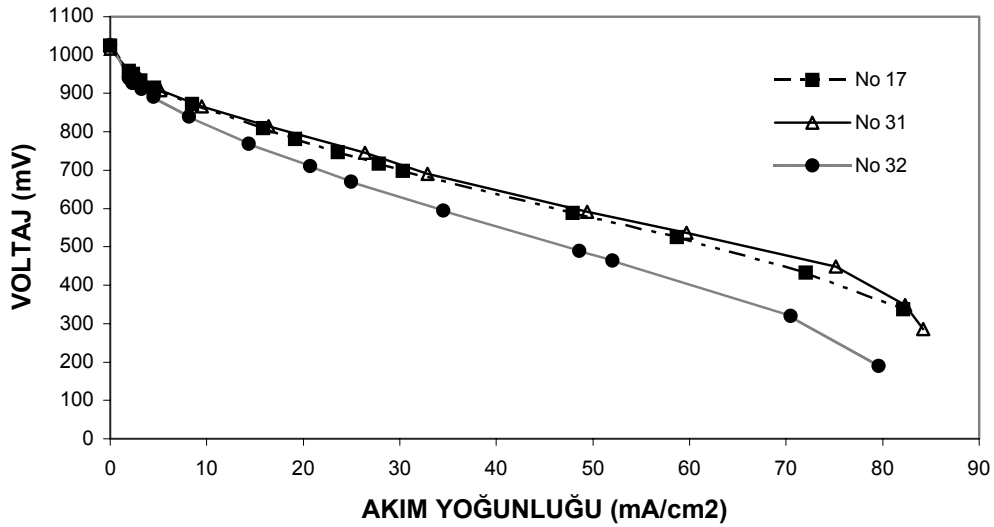


Şekil 6.16. 20 ve 29 nolu elektrotların voltaj ve özgül güç yoğunluğu değerlerinin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi

Şekil 6.16'da bileşimleri birbirine çok yakın olan 20 ile 29 nolu elektrotlara ait başarımlar verilmektedir. Bu grafikte de görüldüğü gibi katalizör miktarının 2 mg/cm²'ye çıkarılması fayda sağlamamıştır.

İkinci aşamada yapılan deneyler sonucunda teflon miktarı azaltılarak yanma engellenmiş fakat istenilen başarımlar değerlerine ulaşamamıştır. Daha önce % 21 oranında teflon içeren elektrotlar yandığı için bu oran bir üst sınır olarak kabul edilmiştir. Teflon miktarı 29 nolu elektrot ile % 15 oranına düşürüldüğünde başarımlar da önemli ölçüde azaldığı için, uygun gözenek oluşumun sağlanması amacıyla teflon miktarı % 18 gibi orta bir değere çıkarılarak 30 nolu elektrot üretilmiştir. Fakat bu elektrot da sinterleme aşamasında yanmıştır. Çeşitli deneyler sonucunda yanma olayına ksilen ve fırın ortamının bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Sonuç olarak 2 mg/cm² platin içeren elektrotlarla kör bir noktaya ulaşılmıştır. Bu miktar ile test edilebilen tek elektrot 29 nolu elektrot olmuştur. % 15 ile % 18 arasında kalan bağlayıcı oranlarının etkisinin incelenmesine gerek duyulmamıştır.

Hazırlanan elektrotların voltaj-akım değerlerinin artırılabilmesi için 17 nolu elektrot ile aynı karbon, PTFE ve NH₃HCO₄ yüzdesine sahip, sırasıyla 1.50 ve 1.75 mg/cm² platin içeren 31 ve 32 nolu elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotlar katalizör miktarının etkisini incelemek üzere aynı koşullar altında test edilmiştir. Şekil 6.17'de 50 °C sıcaklıktaki voltaj-akım yoğunluğu eğrileri platin miktarının fonksiyonu olarak verilmiştir.

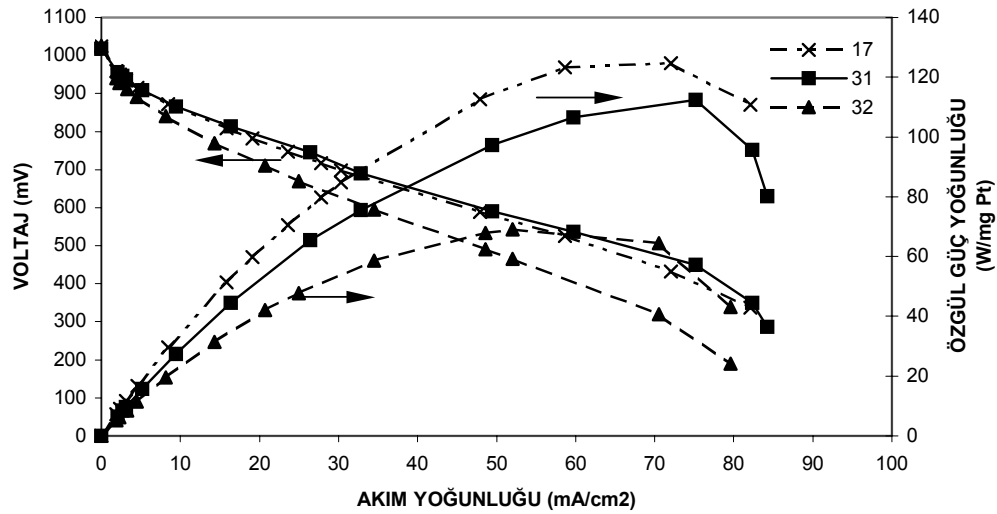


Şekil 6.17. Katalizör miktarının etkisi

31 nolu elektrodun içerdği platin miktarı, 32 nolu elektrottan daha az olmasına rağmen, tüm deneyler arasında en iyi sonuçlar bu elektrot ile elde edilmiştir. 32 nolu elektrot ise daha önce sinterleme aşamasında yanan 24, 25, 26 ve 27 nolu elektrotlar ile aynı bileşimdedir ve katalizör miktarı 2 mg/cm^2 'ye oldukça yakındır. 32 nolu elektrot yanmamakla birlikte, bileşiminin yanma üst sınırlarına çok yakın olması nedeniyle, elektrodun yapısının değiştiği ve katalizörün kısmen etkisini kaybettiği öngörülmektedir.

6.3.4. Özgül Güç Yoğunluğu

Yakıt pilinin diğer teknolojilerle rekabet edebilirliği, enerji dönüşüm veriminin yüksek olmasının yanı sıra yatırım maliyetinin düşük olmasına ve işletme ekonomisinin sağlanmasına bağlıdır. Araştırma ve geliştirme çalışmalarının temel amacı, belli bir akım yoğunluğuna karşılık gelen voltajı mümkün olduğunca artırmak ve katalizör miktarını azaltarak yüksek özgül güç yoğunluğu (mW/mg Pt) elde etmektir.



Şekil 6.18. Katalizör miktarı ve özgül güç yoğunluğu arasındaki ilişki

Şekil 6.18'te voltaj ve özgül güç yoğunluğunun, 50°C sıcaklıkta akım yoğunluğu ile değişimi gösterilmiştir. En yüksek özgül güç yoğunluğu 17 nolu elektrot ile elde edilmiştir. Şekil 6.16 ve 6.18'te görüldüğü gibi 29, 31 ve 32

nolu elektrotların özgül güç yoğunlukları, içerdikleri yüksek platin miktarına karşılık, 17 nolu elektrottan daha düşüktür.

Bununla beraber yukarıda anlatılan kriterlere ek olarak, en uygun elektrodun seçiminde özgül güç yoğunluğunun yüksek olmasının yanı sıra uygulamanın tipi ve gereksinimleri de önemli rol oynamaktadır. Özellikle mobil, uzay, denizaltı ve askeri amaçlı bazı uygulamalarda yüksek akım ve güç yoğunluğunun (mW/cm^2) elde edilmesi daha önemlidir.

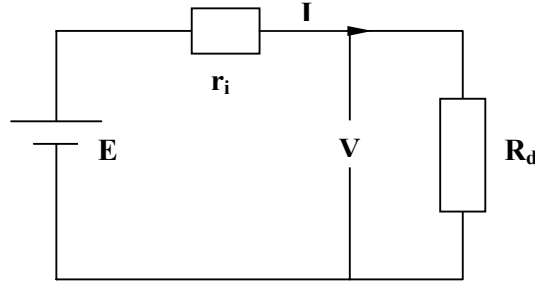
Tablo 6.4 “17” Ve “31” nolu elektrotların değişik sıcaklıklarda hesaplanmış güç değerleri.

V=500mV	No 17		No 31	
	50	80	50	80
Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	62.1	79	67.1	85.4
Güç Yoğunluğu (W/cm^2)	30.9	39.3	32.7	42.6
Ö. Güç Yoğunluğu ($\text{W}/\text{mg Pt}$)	123.6	157.3	109	142.1

Bu açıdan bakıldığında Tablo 6.4'te görüldüğü gibi, 17 nolu elektrodun özgül güç yoğunluğu her iki sıcaklıkta da daha yüksektir. Bununla beraber 31 nolu elektrodun ise akım ve güç yoğunluğu değerleri, 500 mV voltaj değerinde ve aynı sıcaklıklarda, 17 nolu elektrottan daha yüksektir.

6.3.5. Yakıt Pili İç Direnci

Yakıt pili başarımlı eğrisinin doğrusal kısmının karakteristiği elektrot ve elektrolitte meydana gelen dirençler tarafından kontrol edilmektedir. Yakıt pilinde gerçekleşen bütün dirençlerin toplamı yakıt pili iç direncini verir. Hao (1972) tarafından, yakıt pilinin iç direncinin ölçülmesinin mümkün olmadığı durumlarda, bu doğrusal kısmın eğiminin yakıt pili iç direncinin hesaplanmasında kullanılabileceği bildirilmiştir.



Şekil 6.19. Yakıt pili eşdeğer direnç devresi

Bu çalışmada ise aşağıda verilen hesaplamalar sonucu, yakıt pili iç direnci (r_i), elde edilen gücün maksimum olduğu noktadaki dış direnç (R_d) değerine eşit alınarak bulunmuştur. Şekil 6.19'da gösterilen yakıt pili eşdeğer devresinde dış direnç üzerindeki güç aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir;

$$P = V \times I \quad (6.1)$$

Bu denklemde V yerine $I \times R_d$ değeri yerine konulursa,

$$P = I^2 \times R_d \quad (6.2)$$

ve pilin iç gerilimi (E) sabit kabul edilerek, akım yerinede $\left(\frac{E}{r_i + R_d}\right)$ değeri alınırsa,

$$P = \frac{E^2}{(R_d + r_i)^2} \times R_d \quad (6.3)$$

denklemini yazılabilir. 6.3 nolu denklemin R_d 'ye göre türevi alınıp sıfıra eşitlenecek olursa 6.4 ve gerekli düzenlemeler yapılarak 6.5 denklemleri elde edilir.

$$\frac{dP}{dR_d} = \frac{E^2 \times (R_d + r_i)^2 - 2 \times (R_d + r_i) \times E^2 \times R_d}{(R_d + r_i)^4} = 0 \quad (6.4)$$

$$E^2 \times (R_d + r_i)^2 = 2 \times (R_d + r_i) \times E^2 \times R_d \quad (6.5)$$

6.5 nolu denklemde gerekli sadeleştirmeler yapılarak ,

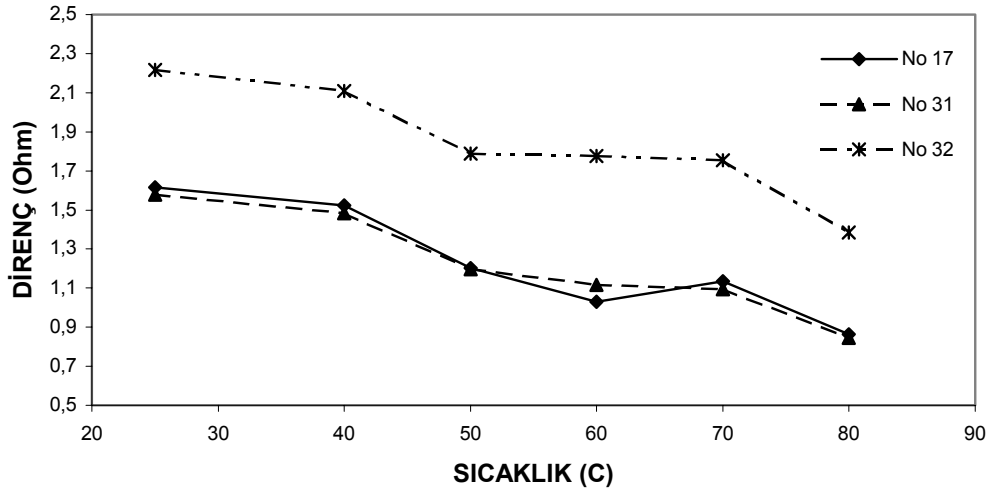
$$R_d + r_i = 2R_d \Rightarrow R_d = r_i \Leftrightarrow P = P_{\max} \quad (6.6)$$

ifadesi elde edilir. 6.6 nolu denklemden gücün maksimum olduğu noktada yakıt pili iç direncinin dış dirence (yük) eşit olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tablo 6.5'te elektrotların yukarıda anlatılan yöntem ile hesaplanmış, değişik sıcaklıklardaki direnç değerleri ve 500 mV'a karşılık gelen akım yoğunluğu değerleri verilmiştir.

Tablo 6.5. Elektrotların hesaplanmış direnç değerleri

Elektrot No	50 °C (V=500mV)		80 °C (V=500mV)	
	r_i (Ω)	i (mA/cm ²)	r_i (Ω)	i (mA/cm ²)
16	1.60	46.7	1.37	56.7
17	1.20	62.3	0.86	79.0
18	1.86	38.0	1.22	65.8
19	1.52	40.1	0.99	71.8
20	1.26	50.4	0.99	77.6
21	1.74	38.1	1.36	65.1
22	1.46	43.0	0.97	72.1
29	1.51	49.2	1.25	60.8
31	1.19	66.1	0.84	85.4
32	1.79	47.2	1.39	56.3

Şekil 6.20'de direncin sıcaklıkla değişimi katalizör miktarına bağlı olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi hesaplanan iç dirençler artan sıcaklıkla birlikte düşmektedir. Direncin artan sıcaklıkla birlikte düşmesinin ana nedenlerinden biri elektrolit direncinin yüksek sıcaklıklarda daha düşük olmasıdır. Bunun yanı sıra iç direncin artan katalizör miktarına bağlı olarak da düşmesi gerekmektedir. 31 nolu elektrodun direnci, aynı bileşimde olan 17 nolu



Şekil 6.20. Katalizör miktarının yakıt pili iç direncine etkisi

elektroda göre biraz daha düşüktür. 31 nolu elektrodun içerdiği katalizör miktarının fazla olması direncinin düşmesine yol açmıştır. Bununla beraber benzer bileşimde olan iki elektrot arasındaki direnç değerlerinin farkı çok yüksek değildir. Katalizör miktarının artmasına bağlı olarak dirençte meydana gelen düşmenin az olması 31 nolu (A:1.35, K:1.32 mm) elektrodun 17 nolu (A:1.18, K:1.26 mm) elektrottan daha kalın olmasından kaynaklanabilir. 32 nolu elektrot ise aynı bileşimde olan 17 ve 31 nolu elektrotlara göre en çok platin miktarını içermesine rağmen direnci en yüksek olan elektrottur. Bu durum daha önce de belirtildiği gibi yapısının sinterlenme aşamasında bozulmasından kaynaklanabilir.

Bu çalışma süresince üretilen elektrotlarla kurulan düzeneklerin iç direnci genellikle 1Ω değerinin üzerinde hesaplanmıştır. Literatürde Han (1998) tarafından aktif tabakadaki platin miktarı 2 mg/cm^2 'ye artırılarak, 5 mm kalınlığında bir elektrolit tabakasına sahip olan alkali yakıt pili ile iç direnç değerinin 0.2 ohm 'a kadar düşürüldüğü rapor edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan elektrolit tabakası ise 10 mm kalınlığındadır ve en düşük direnç değeri 80°C 'de, 0.84Ω olarak 31 nolu (1.50 mg/cm^2 Pt) elektrot ile elde edilmiştir. Akım yoğunluğu değerlerinin artırılabilmesi için bu direnç değerlerinin çok daha düşük değerlere çekilmesi gerekmektedir.

7. SONUÇ ve TARTIŞMA

Alkali yakıt pili araştırma ve geliştirme çalışmaları genellikle elektrot yapısı ve katalizör kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışma ile yakıt pili teknolojisinin ve kullanılan malzemelerin, özellikle katalizör miktarının, karbon ve PTFE gibi temel elektrot yapı elemanlarının, elektrot bileşimleri içindeki yüzdesinin, çalışma sıcaklığı ve üretim teknikleri ile sinterleme sıcaklığı gibi etkenlerin, yakıt pilinin başarımı üzerine önemli etkileri olduğu anlaşılmıştır.

Çalışma süresince üretilen elektrotların kalınlıkları 0.96 ile 1.70 mm arasında değişmiş olup, elektrot kalınlığının başarımlar üzerinde beklenildiği derecede önemli bir etkisi görülmemiştir. Fakat elektrotların hazırlanmasında kullanılan malzemelerin oranlarının ve üretim yönteminde yapılan iyileştirmelerin etkisi büyük olmuştur. Özellikle, elektrotların hazırlanmasında ksilen kullanılarak voltaj-akım yoğunluğu değerleri artırılabilmiştir. Ksilen ile yoğrulan elektrot hamurunun işlenebilirliği artmış ve yüzeyleri pürüzsüz, düzgün yapılı elektrotlar üretilmiştir. Ayrıca elektrotların presleme esnasında baskı yüzeylerine yapışarak malzeme kaybına uğraması ve yapısının bozulması engellenmiştir. Bu şekilde elde edilen hamurun işlenebilirliği yüksek olduğu için tabakaların arayüzünde meydana gelen kısmi temassızlıklar en aza indirilerek iç direnç azaltılmış ve başarımlar artırılmıştır.

Elektrotların gözenekliliği amonyum bikarbonat kullanılarak artırılmıştır. Yüksek miktarda amonyum bikarbonat içeren elektrotlarla hazırlanan yakıt hücrelerinde daha yüksek voltaj-akım değerleri ölçülmüştür.

Literatürde çift katlı karbon elektrotlar ile yaklaşık 950 ile 1100 mV arasında değişen değerlerde açık devre voltajları bildirilmiştir. Bu çalışmada yakıt pilinin açık devre voltajı 1041 ile 1048 mV arasında değişmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile oldukça benzerdir. Bununla beraber Hirschenhofer *et.al.* (1999) tarafından 60 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sıcaklığı artırmanın her bir hücre gerilimini 4mV/°C kadar artırdığı

gösterilmiştir. Dolayısı ile sıcaklığı 30 °C'den 60 °C'ye yükseltmek hücre voltajını 0.12 V kadar artırmaktadır. Bu çalışmada ise 17 nolu elektrot ile sıcaklık 25°C'den 60°C'ye çıkarıldığında hücre voltajının derece başına 4,4 mV arttığı ve yüksek başarımlı elektrotlardan biri olan 31 nolu elektrotta da bazı akım değerlerinde ortalama 4mV/°C bir artış sağlandığı görülmüştür. Görüldüğü gibi açık devre voltajı ve voltaj karakteristiği literatür değerleri ile benzeşmektedir. Diğer taraftan bir yakıt pilinin gücü voltaj ve akım değerlerinin çarpımı ile hesaplanır. Bu açıdan bakıldığında en iyi elektrotlarla kurulan düzeneklerde bile akım yoğunluğu değerleri bir miktar düşüktür. Fakat literatürde bildirilen çoğu akım yoğunluğu değerinin hangi koşullar altında gerçekleştiğine dair ciddi bilgi eksikleri vardır. Bu çalışmalarda kimi zaman kullanılan katalizör miktarı, kimi zaman çalışılan sıcaklık ve elektrolit derişimi kimi zaman da elektrotta kullanılan malzemelerin hangi yüzdelerde kullanıldığı gibi çok hayati parametreler bildirilmemiştir. Bu yüzden çok sağlıklı bir karşılaştırma yapılamasa da, bu çalışmada 17 nolu elektrot ile 80 °C sıcaklıkta %30 potasyum hidroksit çözeltisi ortamında, 0.6 V-58.2 mA/cm², yine aynı şartlarda 31 nolu elektrot ile 0.6 V - 62 mA/cm² ve 0.4 V-102.4 mA/cm² gibi başarımlı değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin, ticari değeri olabilecek bir yakıt pili için daha yüksek olması gerektiği kabul edilebilir. Öte yandan Kordes and Oliviera (1988) tarafından alkali yakıt pili için karakteristik çalışma özellikleri; 60-80 °C sıcaklıkları arasında, 0.6-0.8 V voltaja karşılık 10-150 mA/cm² akım yoğunluğu değerleri ile tanımlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen başarımlı değerleri literatürdeki bu değerler ile de uyusmaktadır.

Bu çalışmada elektrotların içerdği karbon, PTFE ve NH₄HCO₃ miktarları eniyilendikten sonra katalizör miktarı artırılarak yakıt hücresinin başarımlı artırılabilmiştir. Ama katalizör elektrot maliyetini artıran pahalı bir malzemedir. Araştırma ve geliştirme çalışmalarının temel amacı, belli bir akım yoğunluğuna karşılık gelen voltajı mümkün olduğunca artırmak ve katalizör miktarını azaltarak yüksek özgül güç yoğunluğu (mW/mg Pt) elde etmektir. Yapılan çalışmada 31 nolu elektrot ile yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiş ama mg Pt başına düşen güç yoğunluğuna bakıldığında, 17 nolu

elektrot ile sıcaklığa bağı olarak % 10 ile % 14 arasında değışen oranlarda daha fazla özgül güç yoğunluğu elde edilmiştir. 17 nolu elektrot ile daha az katalizör kullanılarak birim katalizör miktarı başına daha fazla güç yoğunluğuna ulaşılmıştır.

8. ÖNERİLER

Düşük sıcaklıklarda daha verimli çalışacak, ucuz ve uzun ömürlü elektrotların üretilmesi ancak daha aktif ve düşük maliyetli elektrokatalizörlerin geliştirilmesi veya kullanılan katalizör miktarının performanstan ödün vermeksizin azaltılması ile mümkündür. Katalizör elektrot maliyetini artıran ana kalemlerdendir. Çalışma süresince imkanların kısıtlı olması nedeniyle sadece, literatürde de sıklıkla kullanılmış olan karbona emdirilmiş Pt katalizör kullanılabilmektedir. Ne var ki platin oldukça pahalı bir katalizördür. Bununla beraber platinin diğer Pt grubu metallerle tekli, ikili, üçlü veya bimetalik kombinasyonları, alkali elektrolitli gibi yakıt pillerinde kullanılarak birim maliyet başına düşen güç yoğunluğu daha da artırılabilir. Buna ek olarak maliyetin düşürülmesinde önemli bir parametre de hazırlanan elektrotların daha uzun süre kullanılabilmesidir. Bu nedenle üretilen elektrotlar uzun süreli deneylere tabi tutularak elektrot ömrünü kısaltan etkenler incelenebilir ve bu sorunların çözümü için gerekli çalışmalar yapılabilir.

Bununla beraber çalışma süresince, sinterleme aşamasında elektrotların yanması gibi daha önce literatürde belirtilmemiş sorunlarla karşılaşmıştır. Sinterleme işleminin yüksek performanslı elektrotların üretiminde etkisi büyüktür ve elektrot üretiminde en önemli adımdır. Bu nedenle ileride yapılacak olan çalışmalarda, bu tür istenmeyen etkilerin engellenmesi ve daha sağlıklı bir sinterleme işleminin gerçekleştirilebilmesi açısından, elektrotlar inert bir atmosfer altında sinterlenebilir. Öte yandan bu çalışmada yanan elektrotların bileşiminde numuneler hazırlanarak termogravimetrik analize (TGA) tabi tutulabilir. Bu çalışmanın başında difüzyon ve katalizör tabakalara uygulanan termogravimetrik analiz sonucunda, gaz difüzyon tabakasından farklı olarak Pt emdirilmiş karbon içeren katalizör tabakanın daha hızlı bir ağırlık kaybına uğradığı tespit edilmiştir. Bu nedenle yanan elektrotların ağırlık kaybı incelenerek elektrot yapısının oluşumu hakkında detaylı bir araştırma yapılabilir.

Yakıt pili performansı elektrot yapısı ile yakından ilgilidir. Akım yoğunluğu değerlerinin artırılması için, elektrotların porozitesi ve porozite boyut dağılımı gibi pil performansını etkileyen önemli bir parametrenin civalı porozimetre ile incelenmesi faydalı olabilir. Elektrotlarda gözeneklerin çok küçük olması durumunda reaktif gazların katalizör ile teması veya gaz geçişi büyük ölçüde engellenirken, gözeneklerin çok büyük olması durumunda da reaktif gazlar kısmen reaksiyon görmeden harcanmış olması mümkündür. Bu nedenle gözenek boyutunun optimum olması istenir. Ayrıca elektrot yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu gibi cihazlarla incelenmesi ile elektrot yapısı hakkında daha fazla bilgi elde edilerek (çatlak oluşumu, gözeneklilik v.b.) üretim şartları değiştirilebilir.

KAYNAKLAR

Alderucci V., V. Recupero, L. Pino, R. Di Leonardo, D.L. Cocke, N. Giordano, F. Parmigiani (1990). "Characterization of the Morphological Modification Induced by Long Term Operations on Phosphoric Acid (PAFC) Fuel Cell Electrodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, **20**, 811-817.

Al-Saleh M.A., S. Gültekin, A.S. Al-Zakri, H. Çeliker (1994). "Performance of Porous Nickel Electrode for Alkaline H₂/O₂ Fuel Cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, **19(8)**, 713-718.

Appleby A.J. (1986), *Energy*, **11**, 13. (Fuel Cell Handbook'da atıfta bulunulduğu üzere)

Aragane J., H. Urushibata, T. Murahashi (1994). "Evaluation of an Effective Platinum Metal Surface Area in a Phosphoric Acid Fuel Cell", *Journal of Electrochemical Society*, **141(7)**, 1804-1808.

Berger C. (1968). Handbook of Fuel Cell Technology, Prentice-Hall Inc., New Jersey. (Han 1998'de atıfta bulunulduğu üzere)

Bockris J.O'M., S. Srinivasan (1969). Fuel Cells. Their Electrochemistry, McGrawHill Inc., NewYork.

Blomen L.J.M.J., M.N. Mugerwa (1993). Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York.

Cameron D.S. (1990). "World Development of Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, **15(9)**, 669-675.

Çengel Y.A., M.A. Boles (1996). Thermodynamics: An Engineering Approach, McGraw-Hill, New York.

Dalbay N. (1993). Determination of the Reaction Mechanism of Electrocatalytic Oxidation of Ethylene-Glycol on Pd-based Electrodes, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Ergül M.T., L. Türker, İ. Eroğlu (1996). "Alkali Yakıt Pili İle Elektrik Üretimi", *İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Bildiri Kitabı*, 2. Cilt, 9-13 Eylül, İstanbul, 1354- 1359.

Ergül M.T., L. Türker, İ. Eroğlu (1997). "An Investigation on the Performance of an Alkaline Fuel Cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, **22(10/11)**, 1039-1045.

Ergül M.T. (1995). Design and Manufacture of a Low Temperature Hydrogen-Oxygen Alkaline Fuel Cell, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Eroğlu İ., E. Han, L. Türker (2000). "Long Term Performance of an Alkaline Fuel Cell with Double Layer Electrodes", *Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference*, 12-15 June, Beijing, China.

Eroğlu İ., A.Ö. Yazaydın, E. Han, L. Türker (2001). "Alkali Yakıt Pili Elektrotlarının Taramalı Electron Mikroskobu ile İncelenmesi", 3. *Ulusal Enerji Sempozyumu Bildirileri*, 15-17 Kasım, İstanbul.

Fuel Cell Handbook Fifth Edition (2000). EG&G Services, Parsons, Inc. and Science Applications International Corporation for the U.S. Department of Energy.

Ghouse M., H. Aba-Oud, M. Ba-Junaid, M. Al-Garni, M.I. Quadri (1992). "Phosphoric Acid Fuel Cell R&D Activities at KACST", *Proceedings of the 9th World Hydrogen Energy Conference*, Paris, France.

Ghouse M., H. Aba-Oud, A. Al-Boeiz, M. Al-Garni (1993). "Preparation and Evaluation of the Porous Teflon Bonded Gas Diffusion Carbon Electrodes Used in Fuel Cell Applications", *Proceedings of the First International Conference on New Energy Systems and Conversions*, Yokohama, Japan.

Ghouse M., A. Al-Boeiz, H. Aboud, M. Al-Garni (1995). "Preparation and Evaluation of PTFE-Bonded Porous Gas Diffusion Electrodes Used in Phosphoric Acid Fuel Cell Applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, **20(9)**, 727-736.

Ghouse M., H. Aboud, A. Al-Boeiz, S. Al-Zaharani (1998). "Fabrication and Characterization of the Graphite Bi-Polar Plates Used in a 0.25 kW PAFC Stack", *International Journal of Hydrogen Energy*, **23(8)**, 721-730.

Ghouse M., H. Aboud, A. Al-Boeiz, M. AbdulHadi (1998). "Development of Phosphoric Acid Fuel Cell Stack", *Applied Energy*, **60**, 153-167.

Ghouse M. (1999). "Effect of the Long Term Testing of the Phosphoric Acid Fuel Cell Stacks on The Platinum Catalyst Crystallite Size", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **2**, 79-84.

Ghouse M., H. Abaoud (1999). "Materials Used in the Development of a 1 kW Phosphoric Acid Fuel Cell Stack", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **2**, 201-206.

Giardano N., P.L. Antonucci, E. Passalacqua, L. Pino, A.S. Arico, V. Antonucci, V. Alderucci, V. Recupero (1994). "Effect of the Platinum Particle Size on the Performance of PAFC O₂ Reduction Electrocatalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, **19(2)**, 165-168.

Gültekin S., M.A. Al-Saleh, A.S. Al-Zakri (1994). "Effect of CO Impurity in H₂ on the Performance of Ni/PTFE Diffusion Electrodes in Alkaline Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, **19(2)**, 181-185.

Gülzow E. (1996). "Alkaline Fuel Cells: A Critical View", *Journal of Power Sources*, **61**, 99-104.

Han E. (1998). Amelioration of Electrodes in Alkaline Fuel Cells, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Han E., İ. Eroğlu, L. Türker (2000). "Performance of an Alkaline Fuel Cell with Single or Double Layer Electrodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**, 157-165.

Hao B.R. (1972). Experimental Determination of Dynamic Characteristics of Hydrogen-Oxygen Fuel Cell Systems, Ph.D. Dissertation, The University of Michigan, U.S.A.

Hirschenhofer J.H., D.B. Stauffer, R.R. Engleman, M.G. Klett (1999). Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy, Parsons Corporation.

İsfendiyaroglu A. (1978). Elektrokimyanın Prensipleri, Özarkadaş Matbaası, İstanbul.

Jenseit W., A. Khalil, H. Wendt (1990). *Journal of Applied Electrochemistry*, **20**, 893 (Shim *et.al.* 1998'de atıfta bulunulduğu üzere).

Justi E.A., M. Pilkuhn, W. Scheibe, A. Winsel (1959). Akad. Wiss. Lit. Mainz Abhandl. Math.-Nat. K1. 8 (Penner S.S. 1985'de atıfta bulunulduğu üzere)

Kadırgan F., N.D. Fıçıcıoğlu (1992). "Yakıt Pilleri Ve Uygulamaları, Etilen Glikol Hava Yakıt Pillerini Geliştirme Çabaları", *Türkiye 6. Enerji Kongresi Teknik Oturum Tebliğleri*, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 22-26 Ekim, Ankara.

Kenjo T., N. Nakajima (1983). *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **56(1)**. (Shim *et.al.* 1998'de atıfta bulunulduğu üzere).

Khalidi A., B. Lafage, P. Taxil, M.J. Clifton (1994). "Water Transport in the Porous Electrodes of a Hydrogen-Oxygen Fuel Cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, **(19)3**, 245-251.

Kiros Y., S. Schwartz (1991). "Pyrolized Macrocycles on High Surface Area Carbons for the Reduction of Oxygen in Alkaline fuel Cells", *Journal of Power Sources*, **36**, 547-555.

Kiros Y., O. Lindström, T. Kaimakis (1993). "Cobalt and Cobalt Based Macrocycle Blacks as Oxygen Reduction Catalysts in Alkaline Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, **45**, 219-227.

Kiros Y. (1996). Characterization and Optimization of Alkaline Fuel Cell Electrodes and Electrocatalysts, Ph.D. Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

Kiros Y., C. Myren, S. Schwartz, A. Sampathrajan, M. Ramanathan (1999). "Electrode R&D, Stack Design and Performance of Biomass Based Alkaline Fuel Cell Module", *International Journal of Hydrogen Energy*, **24**, 1549-564.

Kiros Y., S. Schwartz (2000). "Long Term Hydrogen Oxidation Catalysts in Alkaline Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, **87**, 101-105.

Kivisaari J., J. Laminen, M.J. Lampinen, M. Viitanen (1990). "Preparation and Measurement of Air Electrodes for Alkaline Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, **32**, 233-241.

Kivisaari J. (1992). Preparation, Characterization and Modeling of Air Electrodes for Alkaline Fuel Cells, Ph.D. Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

Kohlmayer G.M., P. Stonehart. (1979). Method of Fabricating a Fuel Cell Electrode, U.S. Patent, Patent No: 4,163,811.

Kordesch K.V. (1978). "25 Years of Fuel Cell Development (1951-1976)", *Journal of the Electrochemical Society*, 77C-91C.

Kordesch K., S. Jahangir, M. Schautz (1984). "Engineering Concepts and Technical Performance of Oxygen-Reducing Electrodes for Batteries and Electrochemical Processes", *Electrochimica Acta*, **29(11)**, 1589-1596.

Kordesch K., J. Gsellmann, R.D. Findlay (1985). "Electrode Designs and Concepts for Bipolar Alkaline Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, **10(5)**, 317-324.

Kordesch K., J.C.T. Oliveira (1988). "Fuel Cells: The Present State of the Technology and Future Applications, with Special Consideration of the Alkaline Hydrogen/Oxygen (Air) Systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, **13(7)**, 411-427.

Kordesch K., Ch. Gruber, J. Gsellmann, P. Kalal, J.C.T. Oliveira, K.H. Steininger, O. Taghezout, G. Winkler (1989). "Fuel Cell Research and Development Projects in Austria", *International Journal of Hydrogen Energy*, **14(12)**, 915-925.

Kordesch K., G. Simader (1996). Fuel Cells and Their Applications, VCH Publishers Inc., New York.

Lammien J., J. Kivisaari, M.J. Lampinen, M. Viitanen, J. Vuorisalo. (1991). "Preparation of Air Electrodes and Long Run Tests", *Journal of the Electrochemical Society*, **138(4)**, 905-908.

Landsman D.A., P.A. Plasse, B. Mass (1996). High Current Alkaline Fuel Cell Electrodes, U.S. Patent, Patent No : 5,480,735.

Larminie J., A. Dicks (2001). Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons Ltd., England.

Linden, D. (1984). Handbook of Batteries and Fuel Cells, Mc Graw-Hill Publishing Company, NewYork.

McLean G.F., T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali (2002). "An Assessment of Alkaline Fuel Cell Technology", *International Journal of Hydrogen Energy*, **27(5)**, 507-526.

Özdemir E., İ. Kılıçaslan (1995). "Yakıt Hücreli Güç Sistemlerinin Bugünkü Durumu ve Geleceğine İlişkin Beklentiler", *Elektrik Mühendisliği 6. Ulusal Kongresi, Oturum Tebliğleri*, S 190-197, 11-17 Eylül, Bursa.

Passalacqua E., P. Staiti, L. Pino, M. Vivaldi, N. Giordano, E.J. Taylor, G. Wilemski (1992). "Influence of the Morphological-Absorptive Properties Upon The Performance of Phosphoric Acid Fuel Cell Gas Diffusion Electrodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, **17(10)**, 771-776.

Penner S.S. (1985). Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells by the DOE Advanced Fuel Cell Working Group (AFCWG), U.S Department of Energy Contract No: DE-AC01-84ER30060.

Petrucchi R.H., W.S. Harwood (1993). Genel Kimya, Prensipler ve Modern Uygulamalar, Cilt 2, Çeviri editörü Tahsin Uyar, Palme Yayıncılık.

Ross P.N., K.Kinoshita, A.J. Scarpellino, P. Stonehart (1975). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **59**,177 (Shibli S.M.A., M. Noel 1993'de atıfta bulunulduğu üzere).

Recupero V., V. Alderucci, R. Di Leonardo, M. Lagana, G. Zappala, N. Giordano (1994). "1 kW PAFC Stack: A Case History", *International Journal of Hydrogen Energy*, **19(7)**, 633-639.

Rowshanzamir S., M. Kazemeini (2000). "A new Immobilized-Alkali H₂/O₂ Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, **88**, 262-268.

Sarıkaya Y. (1997). Fizikokimya, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.

Shibli S.M.A., M. Noel (1993). "Development and Evaluation of Platinum-Ruhenium Bimetal Catalyst-Based Carbon Electrodes for Hydrogen/Oxygen Fuel Cells in NaOH Media", *Journal of Power Sources*, **45**, 139-152.

Shim J.P., Y.S. Park, H.K. Lee, J.S. Lee (1998). "Hydrogen Oxidation Characteristics of Raney Nickel Electrodes with Carbon Black in an Alkaline Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, **74**, 151-154.

Song R.H., D.R. Shin, C.S. Kim (1998). "New Method of Electrode Fabrication for Phosphoric Acid Fuel Cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, **23(11)**, 1049-1053.

Strasser K. (1980). "Development of a 7 kW H₂/O₂-Fuel Cell Assembly with Circulating Electrolyte in a Compact Modular Design", *Journal of the Electrochemical Society*, 2172-2177.

Strasser K. (1990). "The Design of Alkaline Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, **29**, 149-166.

Sunay Ç., (1998). "Geleceğin Temiz Enerji Kaynağı, Yakıt Pilleri", *Bilim ve Teknik Dergisi*, S. 34-41, Ekim, Tübitak.

Şahin M. (1989). *Elektrokimya ve Kimyasal Termodinamik*, Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi, İstanbul.

Tanaka S., N. Hirose, T. Tanaki (2000). "Evaluation of Raney-Nickel Cathodes Prepared with Aluminum Powder and Tin Powder", *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**, 481-485.

Tomantschger K., F. McClusky, L. Oporto, A. Reid (1986). "Development of Low Cost Alkaline Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, **18**, 317-335.

Tomantschger K., K. Kordesch (1989). "Structural Analysis of AFC Electrodes and Electrode Materials", *Journal of Power Sources*, **25**, 195-214.

Tomantschger K., R. Findlay, M. Hanson, K. Kordesch, S. Srinivasan (1992). "Degradation Modes of Alkaline Fuel Cells and Their Components", *Journal of Power Sources*, **39**, 21-41.

Tüsiad (1998). "21. Yüzyıla girerken Türkiye'nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi", TY/172/1998.

Ültanır M.Ö. (1992). "Hidrojen Enerjisi ve Türkiye'de Hidrojene Geçiş Sorunları", *Türkiye 6. Enerji Kongresi Teknik Oturum Tebliğleri*, 549-561, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 22-26 Ekim, Ankara.

Ward C.A., D. Stanga, L. Pataki, R.D. Venter (1993). "Design for the Cold Start-Up of a Man Portable Fuel Cell and Hydrogen Storage System", *Journal of Power Sources*, **41**, 335-352.

Yasuda K., K. Amine, M. Mizuhata, O. Keisuke, H. Takenaka (1996). "Material Research on Polymer Electrolyte Fuel Cell", *Proceedings of the 11th World Energy Conferences*, 1933-1939.

Young G.J., H.R. Linden (1965). "Fuel Cell Systems", *American Chemical Society*, Reinhold Publishing Co. (Ergül 1995'de atıfta bulunulduğu üzere).

Zeren A. (1997). *Elektrokimya*, Birsan Yayınevi, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında İstanbul'da doğdum. İlk öğrenimi Burgazada İlkokulu'nda, orta ve lise eğitimimi İSTEK Vakfı Özel Beyhan Aral Lisesi'nde tamamladım. 1993 yılında başladığım İstanbul Teknik Üniversitesi, Makina Fakültesi, Makina Mühendisliği bölümünden 1999 yılında mezun oldum. Eylül 1999 tarihinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Enerji Sistemleri Bölümü yüksek lisans programına başladım. Halen aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.