

YAKIT PİLLERİNE GENEL BİR BAKIŞ

DR. MUSTAFA TURHAN ÇOBAN

1. GİRİŞ

Dünya'nın en önemli ticari malı olan ham petrolün, küresel önemi ve mevcut miktarı 1991 yılının Ocak ayında Körfez Savaşı ile birlikte tekrar gündeme geldi. 1973 yılındaki ilk petrol krizinden günümüze kadar geçen süre içinde dünyanın enerji konusuna bakış açısı değişmiştir. Birçok zengin ülke birincil enerji kaynaklarının çeşitliliği ile petrole olan bağımlılıklarını azaltmaya teşebbüs etmişlerdir. Artan çevre şartlarının enerji üretimi üzerine olan baskısı da göz ardı edilmemelidir.

Yakıt pillerinin gelişimi 150 yıldan beri devam etmektedir. İngiltere Swansea'da yaşayan Avukat William Grove yakıt pillerinin gerçek mucididir. Seyreltik sülfürik asit ile yaptığı ilk hidrojen-oksijen yakıt pili 1839 yılında Philosophical Magazine dergisinde yayınlanmıştır.

Yakıt pilleri, fosil yakıtlardan elektrik enerjisi üretiminde hem yeni, hem de verimli dönüşüm gösterdiğinden gelecek vaat etmektedir. Yakıt pilleri, kimyasal reaksiyonun enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine çeviren aygıtlardır. Temel bir yakıt hücresinde, gaz yakıtlar anottan (negatif elektrodan) devamlı olarak beslenirken, oksitleyici (Hava veya oksijen) gazlarda katoddan (pozitif elektrodan) devamlı olarak gönderilir. Elektrik akımını oluşturmak için elektrodalarda elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Bir yakıt pili, bilinen bataryalardan bazı yönleri ile farklılıklar gösterir. Batarya bir tür enerji depolama aygıtı olup, kendisinde depolanmış kimyasal enerjinin miktarı ile belirlenen maksimum enerjiyi depolar. Bu nedenle batarya depolanmış kimyasal enerji bitene kadar(deşarj) elektrik enerjisi üretmeye devam edecektir. Yakıt pili yakıt ve yakıcının elektrodalarda bulunduğu süre boyunca elektrik enerjisini üretme yeteneğine teorik olarak sahip olan enerji dönüşüm aygıtıdır.

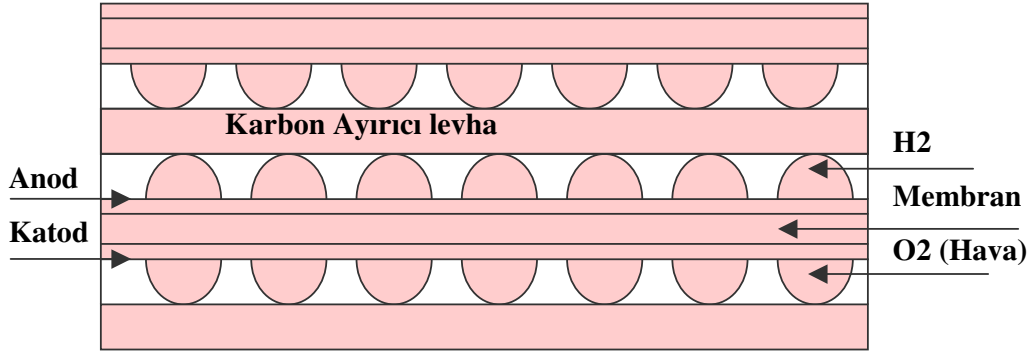
2. YAKIT PİLLERİNİN ÇEŞİTLERİ

Birtakım yakıt hücreleri halen gelişmektedir. Bunlar genellikle hücrelerinde kullanılan elektrolitlere göre sınıflandırılmaktadır. Şu anda üzerinde çalışılan başlıca yakıt pilleri türleri şunlardır :

1. Proton değişim membranlı (PEM) veya katı polimer elektrolitli yakıt pili (SPEFC)
2. Alkali yakıt pili (AFC)
3. Fosforik asit yakıt pili (PAFC)
4. Erimiş karbonat yakıt pili (MCFC)
5. Katı oksitli yakıt pili (SOFC)

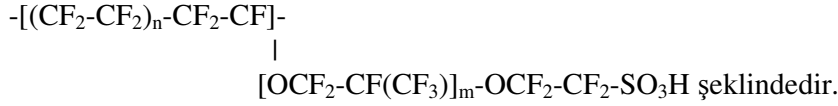
Bu yakıt pillerinden bazılarının özellikleri ve çalışma prensiplerine kısaca göz atalım:

2.1 Proton değişim membranlı (PEM) veya katı polimer elektrolit yakıt pili (SPEFC)

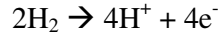


Şekil 1. PEM yakıt pilinin kesiti

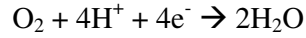
PEM tipi yakıt pilinin kesiti Şekil 1’de gösterilmektedir. Bu yakıt pilinde pilin elektrolit malzemesi perflorovinil polieter gibi hidrojen iyonunu (proton) geçirebilen bir polimer yapıdır. Bu polimerin kimyasal yapısı :



Anot ve katod olarak, gözenekli karbona emdirilmiş platin ve rutenyum gibi yüksek elektrokimyasal reaksiyon aktivesi sağlayan katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizör üzerinde anotta hidrojen gazı hidrojen iyonuna dönüşür.



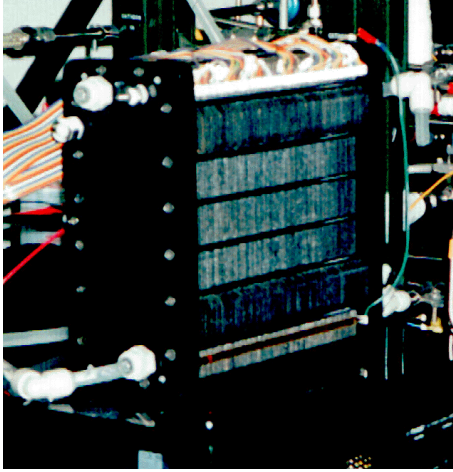
Elektron dış devreden elektrik enerjisi olarak akarken, Proton (H^+) iyonu polimer elektrolit üzerinden katoda ulaşır. Katod tarafında havanın içindeki oksijen polimer elektrolitden gelen proton ve dış devreden dolaşan elektronla birleşerek su oluşturur.



PEM yakıt pilinin çalışma sıcaklığı 80 ile 120 °C arasındadır. Optimum çalışma basıncı 3 ile 5 bar civarında değişebilir. Bu tür yakıt pilinde, 0.87 Voltta santimetrekare alan başına 600 miliamper elektrik enerjisi elde edilebilmektedir. Ballard Dow chemical şirketinin ürettiği membranlarla 3.5 barda 1100 mA/cm² (0.5 V/cell) değerini hidrojen hava illerinde yakalamıştır. Kullanılır volt ve akım değerlerine ulaşabilmek için piller seri ve paralel olarak bağlanarak bataryalar veya pil dizileri oluşturulur. Şekil 2’de PEM tipi bir yakıt pili dizisi görülmektedir.

Reaksiyonlardan da görüldüğü gibi bu tür yakıt pilinin temel yakıtı hidrojendir. Ancak gerçek hidrokarbon yakıtların, yakıt dönüştürücü (reformer) adını verdiğimiz sistemlerde hidrojene dönüştürülmeleri mümkündür. Dönüşüm işlemi, nikel temelli katalizör yataklarında buharlaştırılmış yakıt-su karışımının kimyasal değişimi ile veya

yakıtın kısmi hava ile dönüşümü ile gerçekleşir. Bu reaksiyonlara su ile dönüşüm veya kısmi oksidasyon reaksiyonları adı verilir.

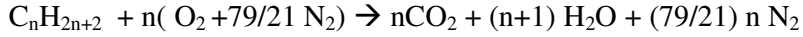


Şekil 2. PEM tipi yakıt pili dizini

Su dönüşüm reaksiyonu :



Kısmi oksidasyon reaksiyonu :

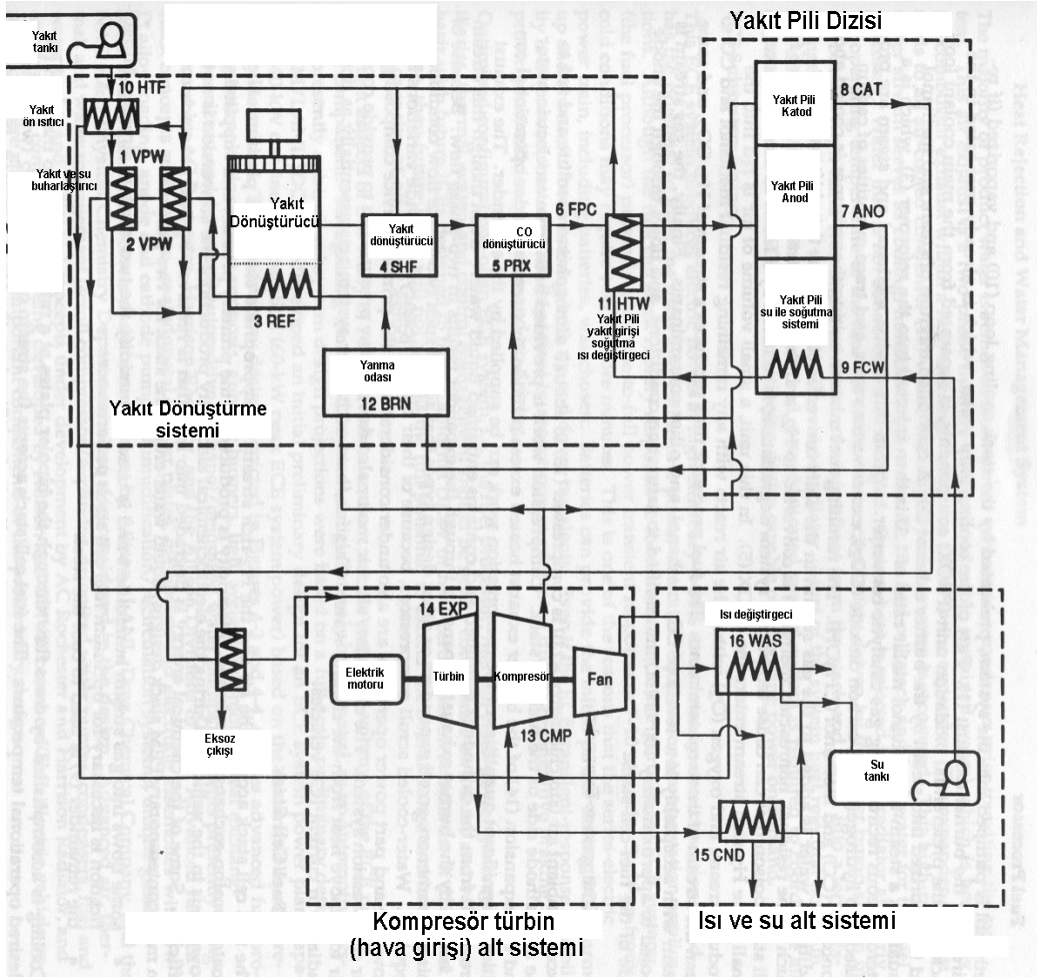


şeklinde. Gerçek reaksiyonda yakıttaki karbonun, karbondioksit tam dönüşümü sağlanamayacağından karbonmonoksit ve hidrokarbonların tam dönüşümü sağlanmadığında çeşitli daha düşük hidrokarbon zincirli hidrokarbonlar da oluşabilir. Reaksiyon hidrokarbonların tamamen dönüştürülebilmesini sağlayacak şartlar için kontrol altında tutulmalıdır. Bu reaksiyonlarda bilhassa katı karbon parçacıklarının çıkması, yüzeyleri karbonla kaplayarak reaksiyonların durmasına sebep olduğundan tehlikelidir. Bu oluşum dönüşüm reaksiyonlarında ihtiyaç olan sudan çok daha fazlası sağlanarak, kısmi oksidasyon reaksiyonunda ise su ilave edilerek sağlanır.

PEM tipi yakıt pillerinde yakıt dönüştürücüde oluşan karbonmonoksitinde karbondioksit dönüştürülmesi gerekir. Karbonmonoksit yakıt pilinde zehir etkisi yapar (elektrolit proton geçişini engeller). Bu proses ya alumina gibi seçici katalitik yüzeylerde oksijen (veya hava) kullanılarak gerçekleştirilir, ya da karışımdan hidrojenin seçici membranlardan süzülerek saflaştırılmasıyla yapılır.

Yakıtın içindeki kükürt bileşenleri de yakıt pilini zehirler. Bu yüzden yakıtın içindeki kükürt bileşenlerinin de alınması zorunludur. Bunun sağlanması için çinko, molibden oksitleri gibi katalizörlerin kullanıldığı kükürt ayrıştırıcılar kullanılır.

Şekil 3 de PEM türü bir yakıt sisteminin akış diyagramı görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, yakıt tankındaki metanol önce ısı eşanjörlerinde buhar fazına dönüşmekte, sonra yakıt dönüştürücüde, hidrojen, karbondioksit ve su buharına dönüşmektedir. Bu sistemde alumina katalistli bir karbonmonoksit dönüştürücüsü kullanılmıştır.



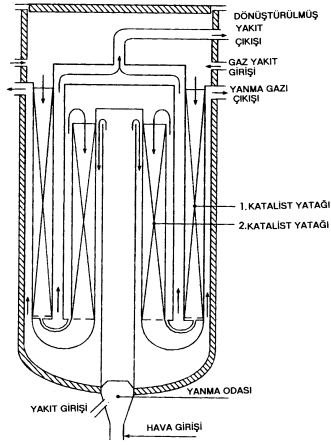
Şekil 3. PEM tipi, 50 KW güç çıkışlı, metanol yakıtlı, yakıt pili akış şeması, GM araba dizaynı.

Karbonmonoksit karbondioksit dönüşükten sonra yakıt karışımı son bir ısı değiştirgecinde soğutulduktan sonra yakıt piline girmektedir. yakıt pilinden çıkan fakirleşmiş yakıt ise yanma odasına yakıt olarak verilmektedir. Bu sistemde sistem basıncı 3.5 bar civarında olduğundan hava tarafında bir türbo-kompresör gurubu kullanılmış ve giren gazların basıncı, çıkan gazların basıncı kullanılarak yükseltilmiştir. Bu sistemde yakıt metanol olduğundan sülfür artırıcı kullanılmamıştır. Şekil 4 de yakıt dönüştürücü sistemiyle yanma odasının bir arada bir arada dizayn edildiği regenerative bir yakıt dönüştürücü kesiti görülmektedir.

2.2 Katı Oksit Yakıt Pili

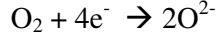
Bu yakıt pilindeki elektrolit genellikle Zirkonyumoksit (ZrO_2) ile kararlı kılınmış yttiryum oksit (Y_2O_3) gibi katı bir metal oksittir. Bu tür metal oksitlere seramik denildiğinden katı oksitli yakıt pilleri seramik yakıt pilleri olarak da bilinir.

Anot elektrik aktivasyonunu sağlayan nikel karıştırılmış zirkonyum seramiğinden yapılır. Katod da $LaCo_{1-x}Mn_xO_3$, $x = 0.2-0.3$ veya $LaSrMnO_3$ gibi seramik yapılardan

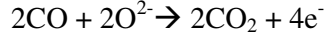
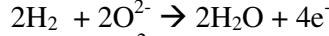


Şekil 4 Regeneratif yakıt dönüştürücü kesiti

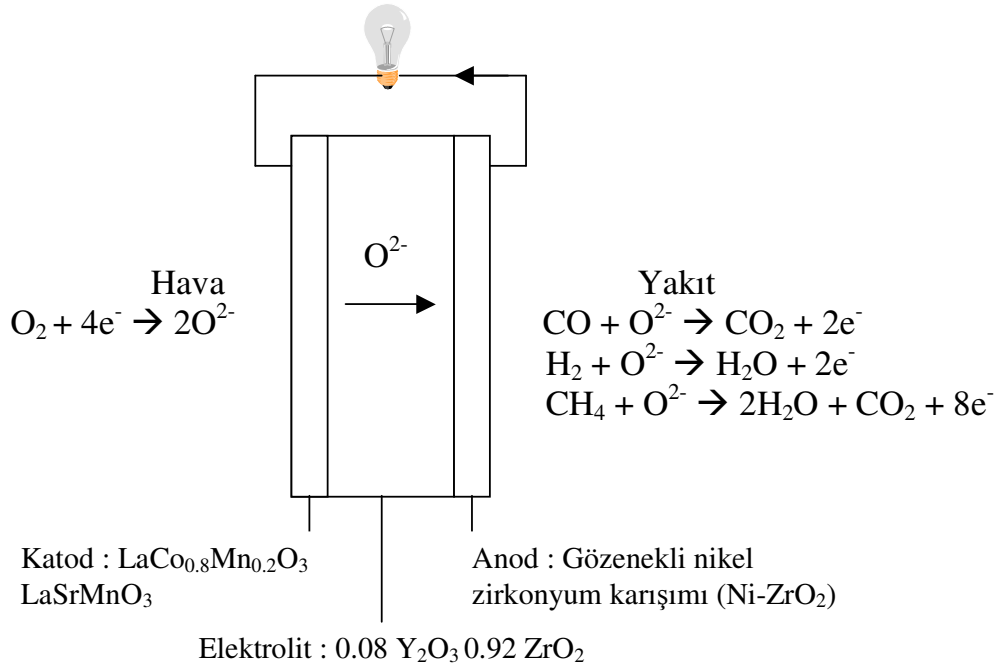
oluşur. Elektrotlar seramik yüzeye ya mürekkep şeklinde uygulanıp, yüksek sıcaklıklarda fırınlanarak, ya da plazma (çok yüksek sıcaklıklı maddenin dördüncü hali) spreyi şeklinde püskürtülerek uygulanır. Bu yakıt pilinde PEM türü yakıt pilinden farklı olarak oksijen iyonu (negatif yüklü) elektrolitten geçmektedir. İyonize olan oksijen atomu olduğundan dolayı anod tarafında herhangi bir hidrokarbon yakıt kullanılabilir. Katotta dış devreden gelen elektronla Oksijen iyonlaştırılır.



Oksijen iyonu seramik elektrolitten anot tarafına iletilir. Anotta yakıt oksijen iyonu ile birleşir, yanma gazları ve elektron açığa çıkar.



Elektron dış devreden katot tarafına aktarılır. Şekil 5 de bu çalışma prensibi şematik olarak da gösterilmektedir.



Şekil 5 Katı oksitli yakıt pilinin çalışma prensibi

SOFC türü yakıt pilleri göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda çalışır. Çalışma sıcaklıkları 700-1000 °C arasındadır. Bunun temel nedeni göreceli olarak daha büyük olan oksijen iyonunun katı seramikten yapılmış bir elektrolitten geçirme zorunluluğudur. Geçişini kolaylaştırmak için elektrolit levha mümkün olduğu kadar ince olarak dizayn edilir (50-70 mikron). Çalışma basınçları düşük (atmosferik) veya yüksek olabilir. Bu dizayn şartlarında yakıt pili 0.78 V da santimetrekare başına 600 miliamper civarında elektrik enerjisi üretebilir.

Yüksek basınçlı sistemlerin gaz türbünleri ile integrasyonunun sağlanıp toplam sistem elektrik enerjisine dönüşme verimlerini %70 lere varan seviyelere getirmek mümkündür. Bu sistemlerin çalışma sıcaklıkları yüksek olduğundan ısıtma sistemi uygulamalarında kullanımları da göreceli olarak kolaydır.

Bu tür yakıt pilinde de PEM tipi yakıt piline benzer yan işletim sistemleri kullanılır. Ancak bu piller için karbonmonoksit bir yakıt olduğundan (zehir etkisi göstermez) karbonmonoksit elimine sistemine gerek duyulmaz. Ayrıca asıl yakıt dönüştürme işlemi yakıt pilinin içinde elektrokimyasal olarak yapılabildiğinden sadece bir ön yakıt iyileştirme (kısmi hidrojen ve metanlaştırma) işlemi uygulanır. Şekil 6 da 2 KW lık SOFC tipi bir yakıt pili sisteminin resmi görülmektedir. Şekil 7 de ise aynı tür yakıt pilinin akış diyagramı verilmiştir.



Şekil 6 Doğal gazla çalışan, 2 KW gücünde katı oksitli yakıt pili sisteminin bir görüntü, Ceramic Fuel Cells Limited Avustralya

Şekil 7 2 KW SOFC doğal gaz yakıtlı yakıt pili sistemi

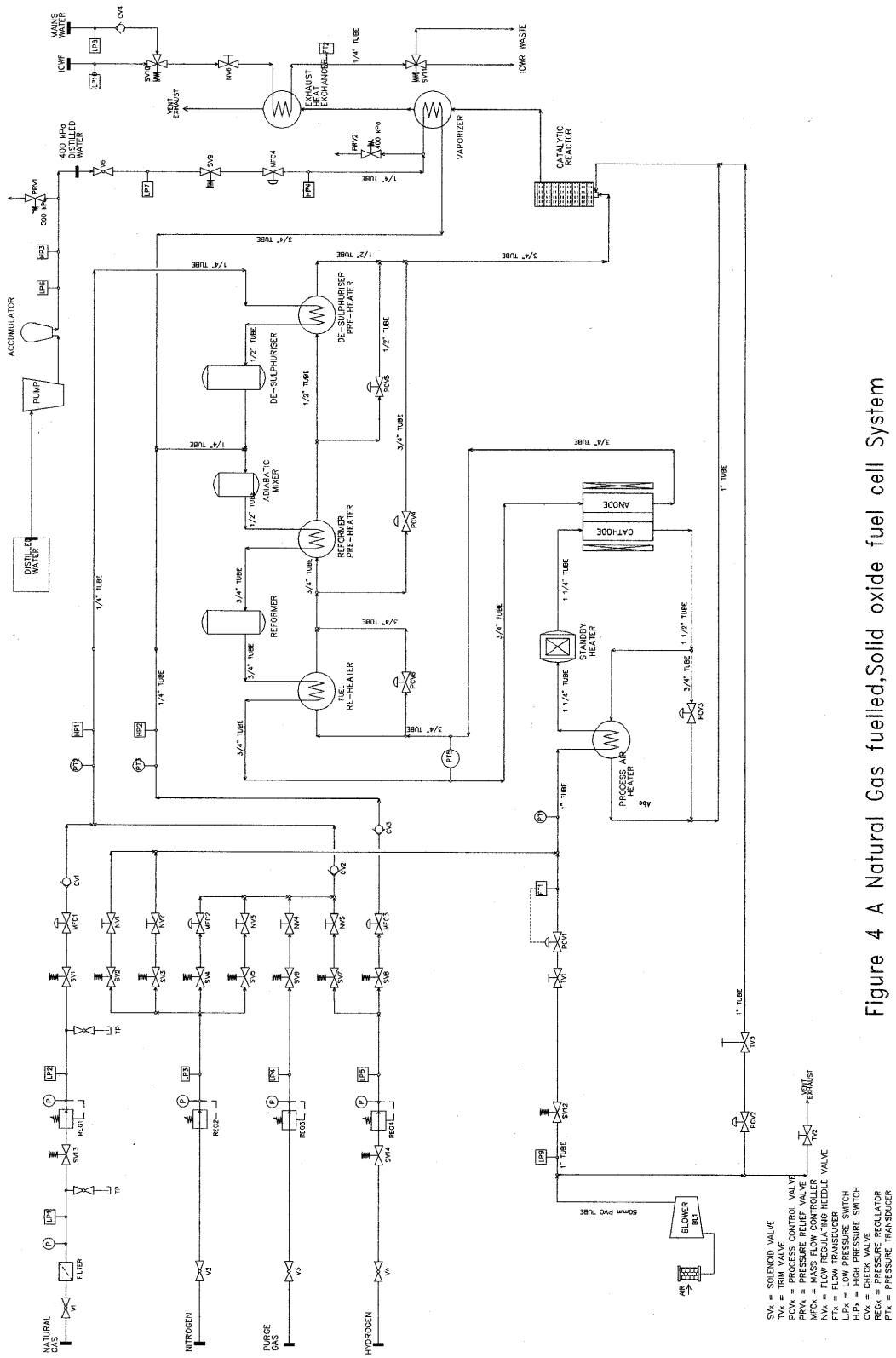


Figure 4 A Natural Gas fuelled, Solid oxide fuel cell System

3. YAKIT PİLLERİNİN KULLANILMA ALANLARI VE GELECEĞİ

Yakıt pilleri teknolojisi yüksek verimi ve modüler yapısıyla elektrik enerjisi üretiminde çığır açacak ve yeni bir dönemi başlatacaktır. Yakıt pillerinin hidrokarbon temelli çalışma prensipleri hidrokarbon yakıtların tükenmesiyle bu tür teknolojilerin kullanılmasının biteceği gibi bir düşünce getirirse de bu doğru değildir. Yüksek verimli bir kimyasal yakıt-elektrik enerjisi dönüşüm yöntemi olduğundan, güneş enerjisi, termonükleer enerji gibi birincil derecedeki enerji kaynaklarından kimyasal yakıt elde edilerek tüketiciye bu şekilde ulaştırılması ve tüketim ortamında yakıtın tekrar elektrik enerjisine dönüştürülmesi pratik olacaktır. Ayrıca yakıt pillerinin kömür dahil her türlü yakıtı yakabilme avantajı, birinci derece hidrokarbon yakıtlarının yakıt pilleriyle kullanılabilme olasılıklarını, içten yanmalı motorlara göre de cazip kılmaktadır. Yakıt pilleri, çevre kirlenmesi yönünden klasik elektrik enerjisi dönüşüm sistemleriyle karşılaştırıldığında oldukça caziptir. Gerek yüksek çalışma verimleri, gerekse yanma reaksiyonuna göre çok daha kontrollü olarak oluşturulan elektrokimyasal dönüşüm reaksiyonu nedeniyle kükürt ve azot oksit emisyonu sıfıra yakın değerlere düşürülürken, karbondioksit emisyonu da azalmaktadır. Bu ise atmosferimizdeki sera etkisinin gittikçe önem kazandığı günümüzde oldukça önemli bir faktördür.

Yakıt pillerinin şu andaki en önemli uygulama alanı ulaşım endüstrisinde içten yanmalı motorlara bir alternatif olarak geliştirilmesidir. Dünyadaki hemen hemen tüm otomobil şirketleri yakıt pilleri sistemleri üzerinde çalışmaktadırlar. Halen ilk prototip çalışmaları sürmekte olup, 2003-2004 yıllarında yakıt pili ile çalışan ulaşım araçlarını karayollarında görmeye başlayacağız. Elektrik enerjisi üretim sektöründe de oldukça fazla miktarda araştırma yapılmaktadır. Şu anda 10 MW civarında yakıt pili santralleri halen çalışmaktadır, ancak elektrik enerjisi üretim alanında yakıt pillerinin ağırlığını hissettirmesi belli bir zaman alacaktır. Uzun vadede evlerimizde yeni bir beyaz eşya olarak yakıt piline dayanan elektrik ve ısı elde etme ünitesi görme olasılığımız oldukça yüksektir.