

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

128799

YAKIT PİLLERİNDE ELEKTROT PERFORMANSININ  
MATEMATİKSEL MODELLEMESİ

Kimya Yük. Müh. Burcu Didem ÇORBACIOĞLU

F.B.E Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Tez Savunma Tarihi  
Tez Danışmanı  
Jüri Üyeleri

: 7.12.2001  
: Prof. Dr. Selahattin GÜLTEKİN (D.Ü)  
: Prof. Dr. Mustafa BERKEM (M.Ü)  
: Prof. Dr. Neşet KADIRGAN (M.Ü)  
: Prof. Dr. Melda TUNCAY (M.Ü)  
: Yrd. Doç. Dr. Eyüp ALTUN (YTÜ)

*Selahattin Gültekin*  
*Mustafa Berkem*  
*Neşet Kadirgan*  
*Melda Tuncay*  
*Eyüp Altun*

İSTANBUL, 2001

128799

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. PİLLER.....	4
2.1 Tanımı.....	4
2.2 Pillerin Sınıflandırılması.....	4
3. YAKIT PİLLERİ.....	5
3.1 Yakıt Pilinin Elemanları.....	6
3.2 Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması.....	9
3.3 Yakıt Pilleri Çeşitleri.....	12
3.4 Yakıt Pillerinin Avantajları.....	15
3.5 Yakıt Pillerinin Dezavantajları.....	15
3.6 Yakıt Pillerinin Uygulama Alanları.....	16
3.7 Yakıt Pilinin Performansında Etkili Olan Faktörler.....	16
3.7.1 Heterojen Katalitik Reaksiyon Adımları.....	16
3.7.2 Aşırı Potansiyel Kavramı.....	17
3.7.3 Akım Yoğunluğu Kavramı.....	21
3.7.4 Tek Bir Elektrot İçin Akım-Potansiyel İlişkisi.....	21
4. KATALİZÖR.....	23
4.1 Nikel Katalizörler.....	24
4.1.1 Nikel Katalizörün Yağların Hidrojenasyonunda Kullanılması.....	25
4.1.2 Nikel Katalizörün Metanasyon Reaksiyonlarında Kullanılması.....	25
4.1.3 Nikel Katalizörün İstim Reformingde Kullanılması.....	26
5. DENEYSEL KISIM.....	27
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	27
5.2 Deneysel Çalışma.....	28
6. ELEKTROTTAKİ REAKSİYONUN MATEMATİKSEL MODELLENMESİ.....	37
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	51

## SİMGE LİSTESİ

$\varepsilon$	Isı enerjisinin mekanik enerjiye dönüşümündeki verim
$\Delta G^\circ$	Gibbs Serbest Enerjisi (kcal)
$\Delta H^\circ$	Entalpi Değişimi (kcal)
$E^\circ$	Teorik Standart Pil Potansiyeli (volt)
F	Faraday Sabiti (96500 Coulomb)
n	Alınan veya verilen elektron sayısı
Ni	Nikel
t	Zaman (saniye)
A	Elektrot Alanı (cm <sup>2</sup> )
I	Akım yoğunluğu (amper/cm <sup>2</sup> )
r	Reaksiyon hızı (mol/s)
$\eta$	Aşırı potansiyel (volt)
PTFE	Politetraflora etilen



TEK YÜKSEKÖĞRETİM ENSTİTÜSÜ  
BOKURMANTASAVON MERKEZİ

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1 Alkali yakıt pilinin şematik olarak gösterimi.....	5
Şekil 3.2 Heterojen katalitik bir reaksiyonun mekanizması.....	17
Şekil 3.3 Bir yakıt hücresindeki potansiyel-akım ilişkisinin polarizasyonla değişimi...	20
Şekil 5.1 Yakıt pili deney düzeneği.....	28
Şekil 5.2 20 °C ve %25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi...	30
Şekil 5.3 30 °C ve %25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi...	31
Şekil 5.4 40 °C ve %25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişim....	32
Şekil 5.5 55 °C ve %25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi...	33
Şekil 5.6 20 °C ve %30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi...	34
Şekil 5.7 30 °C ve %30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi...	35
Şekil 5.8 40 °C ve %30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi...	36
Şekil 6.1 20 °C ve %25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması.....	39
Şekil 6.2 30 °C ve %25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması.....	40
Şekil 6.3 40 °C ve %25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması.....	41
Şekil 6.4 55 °C ve %25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması.....	42
Şekil 6.5 20 °C ve %30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması.....	43
Şekil 6.6 30 °C ve %30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması.....	44
Şekil 6.7 40 °C ve %30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması....	45
Şekil 6.8 Arrhenius lineerliği %25 KOH.....	46
Şekil 6.9 Arrhenius lineerliği %30 KOH.....	47

**TEK YAKIT HÜCRELERİ VE YAKIT PİLİ**  
**TEK YAKIT HÜCRELERİ VE YAKIT PİLİ**

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Sıcaklığa göre yakıt pillerinin sınıflandırılması.....	10
Çizelge 3.2 Elektrolite göre yakıt pillerinin sınıflandırılması.....	11
Çizelge 5.1 Deneylerdeki değişkenlerin şematik gösterimi.....	29



## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, özel olarak hazırlanmış Ni/PTFE den yapılmış çalışma elektrodu kullanılarak  $O_2/H_2$  alkali yakıt pillerinde  $H_2$  elektrotta oluşan reaksiyonun kinetiği incelenerek otokatalitik reaksiyon kinetiğine uygun model denklemi önerilmiştir.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, bana her koşulda destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Selahattin Gültekin'e teşekkür ederim.

Doktora tezim sırasında manevi desteklerini gördüğüm Sayın Doç. Dr. Seyfettin Erturan'a, Prof. Dr. Neşet Kadırgan'a, Yrd. Doç. Dr. Eyüp Altun'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bölüm olanaklarını kullanmama izin veren Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Salih Dinçer'e ve çalışmalarımına maddi destek sağlayan YTÜ Araştırma Fonuna (YTÜ AF:97-A-07-01-01) teşekkür ederim.

Hep yanımda olan, bana iyi ve kötü günlerimde yardımcı olan çok sevgili arkadaşlarım Dr. Seyfullah Keyfe, Kimya Yük. Müh. Emel Akyol'a, Kimya Yük. Müh. Zehra Altın'a, Kimya Yük. Müh. Özlem Doğan'a, Kimya Yük. Müh. İlkur Küçük'e, teşekkür ederim.

Manevi desteklerini asla inkar edemeyeceğim Aileme, tez yazım aşamasında bana karşı gösterdiği sabırdan dolayı küçük oğlum Birant'a sonsuz teşekkürler.

Bana göstermiş oldukları yakın ilgiden hoşnut kaldığım Doğuş Üniversitesindeki Sayın Prof. Dr. Şenel Boydağ, Sayın Prof. Dr. Cemal Koç, ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Songül Esin'e teşekkür ederim.

## ÖZET

Bu çalışmada, farklı hidrojen gaz akış debilerinde % 25 'ten % 30'a kadar değişen KOH konsantrasyonlarında ve 20°C'den 55°'ye değişen sıcaklık aralıklarında özel hazırlanmış Ni-gözenekli elektrodun yatışkın olmayan durumdaki davranışları incelenmiştir. Nikel- düz tabaka yardımcı elektrot olarak kullanılmıştır.

Sıcaklık arttıkça elektrodun daha hızlı yatışkın hal potansiyeline eriştiği gözlenmiştir. Ni/PTFE elektrot havada okside olur, bu sebeple yüzeyi NiO ile kaplıdır. Bu oksidin elementel Nikel'e indirgenmesi elektrokatalitik olarak gerçekleşir. Yüzeyde Nikel miktarı arttıkça daha fazla akım üretilir. Nikelin yüzeyde kaplanma yüzdesi ( $\theta$ )'yı gözetlemek için , belli zaman aralıklarında anot ile referans elektrotları arasındaki voltaj değerleri alınmıştır. Otokatalitik reaksiyon hız kanununa göre;  $d\theta/dt=k\theta(1-\theta)C_{H_2}^*$  reaksiyon ifadesinde (1-  $\theta$ ) yüzeydeki NiO yüzdesi ve  $C_{H_2}^*$  elektrolitteki hidrojenin çözünürlüğüdür. Yukarıdaki eşitliğin integralinin alınmasıyla denklem  $\ln [\theta / (1-\theta)] = at + b$  haline gelir. Üretilen voltaj,  $\theta$  ile orantılı olduğundan, son eşitlik  $\ln [V / (m-V)] = at + b$  haline gelir, buradaki m, a ve b sabitleri MATHCAD Paket Programı kullanılarak bulunmuştur. Deneysel veriler önerilen model denklemine oldukça iyi uymuştur. İndirgenme için aktivasyon enerjileri de saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Yakıt pili, elektrot potansiyeli, matematik modelleme, Ni/PTFE gözenekli gaz difüzyon elektrodu

## ABSTRACT

Specially prepared Ni- porous electrode used in this study has been investigated for its unsteady-state behaviour at the temperature ranges from 20°C to 55°C, and KOH electrolyte concentrations from 25 % to 30% with different hydrogen-gas flow rates. Ni-flat plate electrode has been used as counter electrode in the fuel cell.

It has been observed that the higher the temperature, the faster electrode reaches the steady-state voltage. Fresh Ni/PTFE electrode surface is normally oxidized in air; therefore, the surface is covered with NiO. Reduction of this oxide to elemental Ni is accomplished in situ electrocatalytically. The more Ni at surface, the more voltage generated. Voltage readings were taken between anode and reference electrode at certain time intervals to follow the fractional surface coverage of Ni ( $\theta$ ). According to the autocatalytic reaction rate law the reaction expression was  $d\theta/dt = k\theta(1-\theta)C_{H_2}^*$ , where  $(1-\theta)$  is the fraction of NiO on the surface and  $C_{H_2}^*$  is the solubility of hydrogen in the electrolyte. Upon integration of the above equation one gets  $\ln [\theta / (1-\theta)] = at + b$ . Since voltage generated is proportional to  $\theta$ , this last equation becomes  $\ln [V / (m-V)] = at + b$  where constants  $m$ ,  $a$  and  $b$  are determined by using the MATHCAD package program. Experimental data fit the proposed model equation reasonably well. The activation energy for the reduction was also determined.

**Key Words:** Fuel cell, electrode potential, mathematical modelling, Ni/PTFE porous gas diffusion electrode



## 1. GİRİŞ

21.yüzyıla girerken dünyanın enerji gereksinimi artmaktadır. Bunu karşılamak için temel enerji kaynaklarının (doğal gaz, kömür, nükleer enerji, hidrolik enerji, rüzgar enerjisi) yanı sıra diğer enerji kaynaklarına da ihtiyaç duyulmaktadır. Burada en önemli faktör, ucuz, temiz ve çevre ile dost bir enerji kaynağı bulmaktır. İşte uzun süren çalışmalardan sonra bilim adamları temiz, güvenilir ve ucuz enerji kaynağı olarak yakıt pillerini önermişlerdir.

Bugün fosil yakıtlar ısı, mekanik veya elektrik enerjisi elde etmek için kullanılırlar. Yakıtlardan elektrik enerjisi elde etmek için izlenen yol şöyledir:

Kimyasal enerji → Isı enerjisi → Mekanik enerji → Elektrik enerjisi

Bu yol hiç ekonomik değildir. Çünkü basamaklarda kayıplar olur. Isı enerjisini mekanik enerjiye dönüşümündeki verim,

$$\varepsilon = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (1.1)$$

bağıntısı ile verilmiştir; burada  $T_2$  sıcak kaynağın,  $T_1$  de soğuk kaynağın Kelvin cinsinden sıcaklıklarıdır. Termodinamiğin ikinci prensibi (Carnot Çevrimi) sadece bir olayın yönü ve olabilme koşullarını yani ısı enerjisinin hangi koşullarda mekanik enerjiye dönüşebileceğini gösterirken, birinci prensip ısı enerjisi türlerinin birbirleri arasındaki dönüşümlerinin belirli bir oran dahilinde meydana geldiğini açıklar. Bir ısı kaynağından alınan ısının sürekli olarak işe dönüşmesi mümkün olmadığı için en azından iki kaynağa ihtiyaç vardır. Isı kaynağından ısı alıp (sıcak kaynak) soğuk kaynağa ısı veren ısı makinelerinde ısının ne kadarının işe dönüşeceği konusu araştırıldığında verimin %100 olması imkansızdır. Çünkü tüm işlemleri reversibl olan bir ısı makinasında ısının büyük bir kısmı ara kademelerde harcanırken az bir miktarı ise soğuk kaynağa verilmektedir.  $T_2 > T_1$  olduğuna göre  $\varepsilon < 1$  dir ve en modern ısı makinelerinde maksimum verim %60 dır. Durum böyle iken direk olarak kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesi için dolaysız dönüşüm yolları aranmıştır. Bunun ise Carnot Çevrimine uymadan çalışan yakıt pilleri ile gerçekleştirilebileceği araştırılmıştır.

Kimyasal enerji → Elektrik enerjisi gibi

Bir yakıt pili, sürekli olarak çalışan ve verilen yakıtın kimyasal enerjisini dolaysız olarak elektrik enerjisine dönüştüren bir elektrokimyasal sistemdir (Berkem, 1993).

H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> yakıt pilleri son 10 yıl içinde gelişim göstererek bataryalara alternatif olarak tasarlanmışlardır. Genelde orta sıcaklık aralıklarında çalışan H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> yakıt pillerinde istenen verim elde edilmiştir.

İlk yakıt pili, Londra Enstitüsü'nde görev yapan İngiliz bilim adamı William Grove tarafından 1839'da yapılmıştır (Laidler ve Meiser,1982). Seyreltik sülfürik asit ile yaptığı ilk hidrojen-oksijen yakıt pili; günümüzdeki yakıt pili teknolojisinin temelini oluşturmaktadır.Bu sayede hidrojen ve oksijeni bir araya getirerek, su ve enerji elde eden ters-elektroliz metodunun öncüsü olmuştur.

1894'de Ostwold "kimyasal reaksiyonlar elektrokimyasal olarak tamamlanabiliyorsa reaksiyonun bütün serbest enerji değişimi doğrudan doğruya elektriğe dönüştürülebilir" demiştir (Bockris ve Srinivasan, 1969). İlk olarak yakıt pilinde elektrot olarak grafit kullanma düşüncesi 1966 'da Williams tarafından ortaya atılmıştır.

Tomantschger ve arkadaşları (1989) yakıt pilleri üzerindeki araştırmaları sonucunda dönüşümün % 50-65'lere vardığını göstermişlerdir. Dönüşümün yanı sıra yüksek enerji/ağırlık veya enerji/hacim oranlarının elde edilmesi diğer çalışmalara ışık tutmuştur.

Yakıt pilleri üzerindeki çalışmalar çok eski tarihe dayanmasına rağmen, uygulamaları yeni yeni başlamıştır Hidrojen kullanılmasının üstünlüğü elektrot reaksiyonunun reversibl olmasından kaynaklanır.

20. yüzyılda ünlü kimyacılar Nernst ve Haber büyük çabalar harcayarak karbon-oksijen yakıt pilleri üzerine çalıştılar. Diğer bir çalışmada ise yakıt olarak hidrazin kullanılmış, buna karşın maliyet artmıştır.

Tafel, çift tabaka boyunca reaksiyon hızı üzerine potansiyel farkının etkisini incelerken, daha sonraları Debye ve Hückel tarafından elektrolit davranışının gelişmiş modeli sunulmuştur

(Bockris ve Srinivasan, 1969). 1933'de Ba'ur ilk elektrokimyasal pili yapmıştır (Hart ve Womack, 1967).

1952'de çoklu jeneratörlerin geliştirilmesi ile 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarla çalışan erimiş karbonat elektrolitli yakıt pilleri Davyton tarafından kullanılmıştır.

İlk teknik uygulamalar Gemini ve Apollo uzay gemilerinde yapılırken yakıt pilinin avantaj ve dezavantajları da beraberinde gelmiştir. Sadece uzay çalışmalarında değil, mobil güç ile ilgili diğer alanlarda da kullanıma girmiştir. Yakıt pillerinin kullanımı arttıkça çevresel sorunların azalması doğaldır (Bockris ve Srinivasan, 1969).

Bizim çalışmamızın amacı ise; düşük sıcaklıkta çalışan O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> alkali yakıt pillerinde H<sub>2</sub> elektrodunda oluşan reaksiyonun kinetiğinin incelenmesidir. Potansiyel ve zaman arasındaki değişimler deneysel olarak ölçüldükten sonra, reaksiyonun matematiksel modellenmesi yapılmıştır. Sıcaklığın 20-55 °C arasında değişimi, yakıt elektrotundaki reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisi tayin edilmiştir.

## 2. PİLLER

### 2.1 Tanımı

Birinci sınıftan iki iletkenle (metallerle) bunların arasına yerleştirilmiş bir ya da daha fazla ikinci sınıftan iletkenin oluşturdukları sistemlere elektrokimyasal sistem veya kısaca pil denir

### 2.2. Pillerin Sınıflandırılması

Piller genelde iki sınıfa ayrılır;

- a) Galvanik Piller
- b) Elektrolitik Piller

Galvanik piller de fiziksel, kimyasal ve konsantrasyon pilleri olarak üçe ayrılır. Bu sınıflandırmaya göre yakıt pilleri kimyasal pillerden olmasına karşın çalışma prensibine göre kimyasal pillerden farklılık gösterir. Bir kimyasal pil çalışırken belli bir kimyasal reaksiyon meydana gelir. Kimyasal reaksiyona katılan reaktanlar bitinceye kadar pil dışarıya akım verirken, yakıt pilinde dışarıdan devamlı olarak yakıt ve oksijenin sağlanması ile sürekli olarak kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü sağlanır.

### 3. YAKIT PİLLERİ

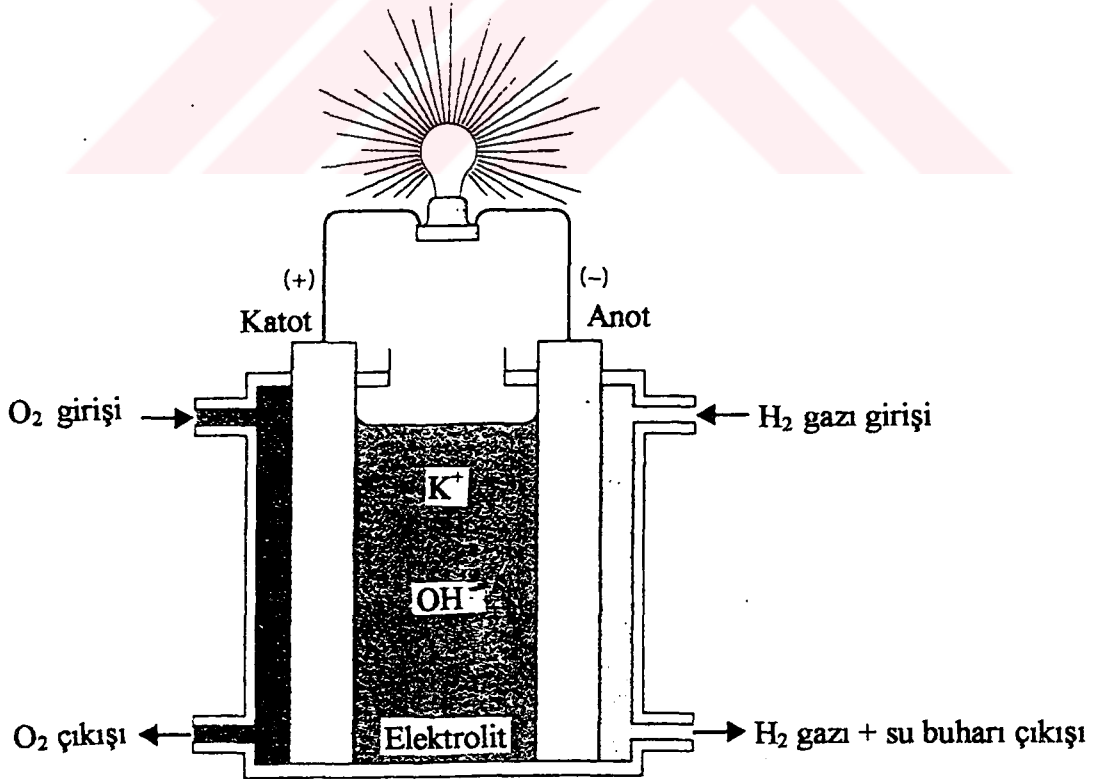
Galvanik pillerden olan yakıt pilleri belirli miktardaki hammaddeleri belirli miktarda elektriğe dönüştüren sürekli kimyasal işlemin sürdüğü sistemlerdir. Anotta yakıt okside olur ve elektronlar açığa çıkar, katotta ise oksijenin indirgenmesi ile (elektronları alarak) bir potansiyel fark oluşur, bu bir elektron akışı yaratır. Eğer anot ve katot bir iletkenle birbirine bağlanırsa böylece devre tamamlanır. Yük transferi elektrolitte hidroksil iyonları ile meydana gelir. Bir yakıt pili genel olarak şöyle bir düzenektir:

Yakıt/Elektrod/Elektrolit/Elektrod/Oksijen

Yakıt pilleri,

- 1) Direkt oksidasyonlu yakıt pilleri
- 2) Redox sistemli yakıt pilleri

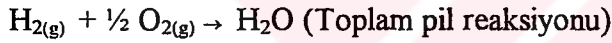
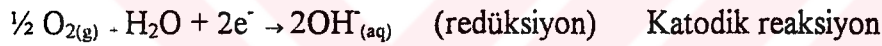
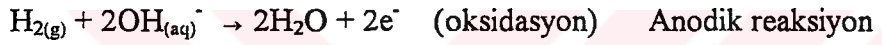
Bizim yakıt pilimiz, direkt oksidasyonlu yakıt pilidir. Alkali bir yakıt pilinin şematik olarak gösterimi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.1 Alkali yakıt pilinin şematik olarak gösterimi

Direkt oksidasyonlu yakıt pillerinde, bir yakıtın bir elektrotta elektrokimyasal olarak oksidasyonu ile elektrik enerjisi elde edilir. Primer yakıt pillerini kullandığımız yakıt ve oksidan türüne göre sınıflamamız mümkündür. Oksijen en çok kullanılan oksidandır, fakat hava çoğu kez oksijenin yerini alır. Hidrojen–oksijen sistemleri en yaygın kullanılmasına rağmen organik yakıtları kullanan (hidrokarbonlar, alkoller) yakıt pilleri de en çok araştırılan sistemlerden olmuşlardır. Yakıt olarak hidrojen, metanol, etanol, doğalgaz, LPG kullanılsa da enerji verimi bakımından hidrojenin üstünlüğünün olduğu kaçınılmazdır. İçten yanmalı motorlarda hidrojenin kullanımı nedeniyle karbonmonoksit, karbondioksit oluşmaz sadece yüksek motor sıcaklığında havanın azotunun oksijenle birleşmesi sonucu  $\text{NO}_x$  gazlarının oluşumu söz konusudur.  $\text{NO}_x$  gazları benzinle çalışan taşıtlarda % 10 dolayındadır (Twigg, 1989).

Alkali bir  $\text{H}_2/\text{O}_2$  yakıt pilindeki anot ve katot reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyonun  $\Delta G^\circ$  (Gibbs Serbest Enerjisi) pil potansiyeli cinsinden şu ifade ile verilmektedir.

$$\Delta G^\circ = -E \cdot n \cdot F \quad (2.1)$$

$$\Delta G^\circ = -56.7 \text{ kcal}$$

$$\Delta H^\circ = -68.3 \text{ kcal}$$

$$E^\circ = 1.229 \text{ Volt (25 }^\circ \text{ C'de)} \quad E^\circ = 1.2 \text{ Volt (40 }^\circ \text{ C'de)}$$

$n$  = Alınan verilen elektron sayısı

$E^\circ$  = Teorik standart pil potansiyeli

$F$  = Faraday Sabiti (96500 coulomb)

### 3.1 Yakıt Pilinin Elemanları

Bir yakıt hücrelerini elektrotlar, elektrolit, yakıt ve oksidan olarak ele almak mümkündür.

**Elektrotlar:** Gözenekli olmayan elektrotların gazlarla reaksiyona sokulduğunda  $\text{cm}^2$ 'de mikroamperden miliampere kadar değişen akım yoğunluklarında değişen etkileşmelerinin gözenekli elektrotlara oranla daha az olduğu görülmüştür. Bununla beraber alkali elektrolitlerle Raney Ni/PTFE gözenekli gaz difüzyon elektrodunun hidrojen oksidasyonu için kullanıldığı literatürde rastlanmamıştır. Bir elektrodun gaz geçirme özelliği, iyonik taşınım ve iletkenliğine bağlıdır. olmalıdır. Yakıt pillerinde kullanılan elektrotlr geniş yüzey alanlarından dolayı çok sayıda aktif merkeze sahiptirler. Yakıt pillerinde yüksek akım yoğunluğunun sistemden çekilebilmesi için elektrotlar gaz-sıvı elektroliti bir araya getirme özelliğine sahip, istenmeyen kütle transferini önleyici (köpük, şişme, sızma) bir tarzda dizayn edilmelidir. Kullanılan elektrotlar 3 tabakadan oluşur. Bunlar sırası ile; arka tabaka, gaz difüzyon tabakası ve aktif (elektrokataliz) tabakadır. Arka tabaka; yapısal olarak kuvvetli, yüksek iletkenliğe sahip, korozyona dayanıklı ve yüksek gaz geçirgenliğine sahiptir. Difüzyon tabakası ise elektrolitin içeriye girmesine izin verecek şekilde tasarlanmıştır. Katalitik tabaka ise; reaksiyonun meydana geldiği , akımın kolaylıkla iletilmesi için destek olarak görev yaptığı bölümdür.

Gözenekli yapıya sahip katalitik tabaka ara yüzeyinin şu unsurları gerçekleştirmesi gerekmektedir: (Çeliker vd, 1991).

Gaz ve elektrolit temasının geniş bir yüzeyde sağlanması, reaksiyonun katalizlemesi, elektrolidin; elektrodun çok ince( matris) yüzeyinde muhafaza edilmesi ve akımı geçirmesi gibi.

Alkali yakıt pillerinde nikel veya platin elektrotların kullanılması (Rahman, 1995) tarafından şöyle açıklanır: Katodun performansının asit elektrolite oranla iyi olduğu, düzeneğin kurma maliyetinin düşüklüğü ve bazik çözeltilerde ciddi sorunların yaşanmadığı görülmüştür.

Hidrojen oksidasyonu için uygun elektrokatalizörler arasında yer alan platin diğer metallere nazaran korozyona daha dayanıklıdır ve en etkin elektrokatalizör olarak bilinir. Elektrokatalizör seçiminde en önemli unsur, d orbitallerindeki boşluk sebebi ile metal-komponent arasındaki bağ ne çok kuvvetli ne de çok zayıftır. Bu da hidrojenasyon reaksiyonları için istenilen bir özelliktir.

Bizim deneyimizde kullandığımız Ni/PTFE elektrot (Nikel/Politetrafloraetilen) özel olarak hazırlanmıştır. İçeriği %92 Ni, %8 PTFE'dir. Yüzey alanı  $70 \text{ m}^2/\text{gram}$ dır. Gözenekli elektrot

hidrofobik bir madde olan PTFE karışımı Nikel tabaka üzerine sıkıştırılır. Katalizör miktarının ve PTFE dağılımının yakıt pili performansı üzerine etkisi büyüktür ( Vogel ve Klinedinst, 1977).

**Elektrolit:** Çözelti, erimiş veya katı halde bulunabilir. Bu bütünü ile yakıt pilinin operasyon şartları ile ilgilidir. Alkali sistemlerde elektrolitin yüksek iletkenliği sebebi ile oda sıcaklığında % 30-50'lik KOH ile çalışılır. Elektrolitlerin seçimi önemli bir sınırlama teşkil etmektedir. Örneğin, 50-150°C'de CO<sub>2</sub>'den arınmamış hava kullanıldığında, CO<sub>2</sub>'nin KOH elektrolitle bir reaksiyonu olabileceği düşünülür (karbonat oluşumu söz konusudur). Suyun elektrolizi sonucu hidrojen elde edilir ve bu hidrojen yakıt pillerinde yakılırsa, böyle bir yakıt çevriminde hiç CO<sub>2</sub> ortaya çıkmayacaktır (Larminie ve Dicks, 2000). Fosforik asit elektroliti ile çalışıldığında ise 150°C'nin altında çözelti iletkenliği oldukça düşüktür. 150°C'nin üstünde ise iletkenliğin hızla artmasıyla elektrolit miktarı azalır (kısmen buharlaşmada). Yakıt pillerinde sınırlamalar düşük operasyon şartları ile ilgilidir. Bu sıcaklıklarda verimdeki kaybın çoğundan en yavaş olan reaksiyon adımı sorumludur. (Bockris ve Srinivasan, 1969). Fakat elektrik iletkenliğinin sıcaklıkla artmasının yanı sıra ohmik düşüşler de azalır. Yüksek sıcaklıklarda ise durum daha farklıdır. Burada ise elektrolitin buharlaşması söz konusudur ve madde kaybı olur. Fakat saf hidrojen ve oksijen kullanıldığında verim yüksektir. Alkali sistemlerin en büyük avantajı elektrolit içerisinde bulunan materyallerin kararlılığıdır (Kordesh ve Oliveria, 1988). Sistemde madde kazancı veya kaybı söz konusu değildir ve aşağıdaki koşullar geçerlidir:

- ✓ Operasyon izotermaldir.
- ✓ Operasyon her fazda sabit basınçta devam eder.
- ✓ Operasyon tek bir konsantrasyonda ve tek bir elektrolitte devam eder.

**Yakıtlar:** Gaz (hidrojen, amonyak, karbon monoksit) olabildikleri gibi, sıvı (yüksek hidrokarbonlar, metanol) veya nadiren katı (karbon) olabilir. İçlerinde enerji verimi en yüksek olanı H<sub>2</sub>'dir ve ürün olarak sadece su verir. H<sub>2</sub> temiz enerji kaynaklarından biri olarak karşımıza çıksa da pahalı oluşu ve depolama güçlüklerinden dolayı kullanımı henüz yaygın değildir. Hidrojenin nikel üzerindeki reaksiyonu aynı sıcaklıktaki platin üzerindekiinden daha yavaş olduğundan Ni ile yüksek sıcaklıklarla çalışarak reaksiyonun hızının artırılması mümkündür (Bacon ve Young, 1960). Ayrıca gelen H<sub>2</sub> (özellikle) ve O<sub>2</sub> gazlarının katalizör zehirlerinden tamamen arındırılması gerekir.



Yakıt hücrelerinin beklenen potansiyele ulaşabilmeleri için, kurma maliyetlerinin düşürülmesine ve önemli teknolojik iyileştirmelere gerek duyulmaktadır.. Ancak maliyetlerin düşürülmesi konusu hala bir sorundur. Pazara girmeye hazır olan yakıt pilleri sistemlerinde verimlilik % 90'nin üzerindedir.

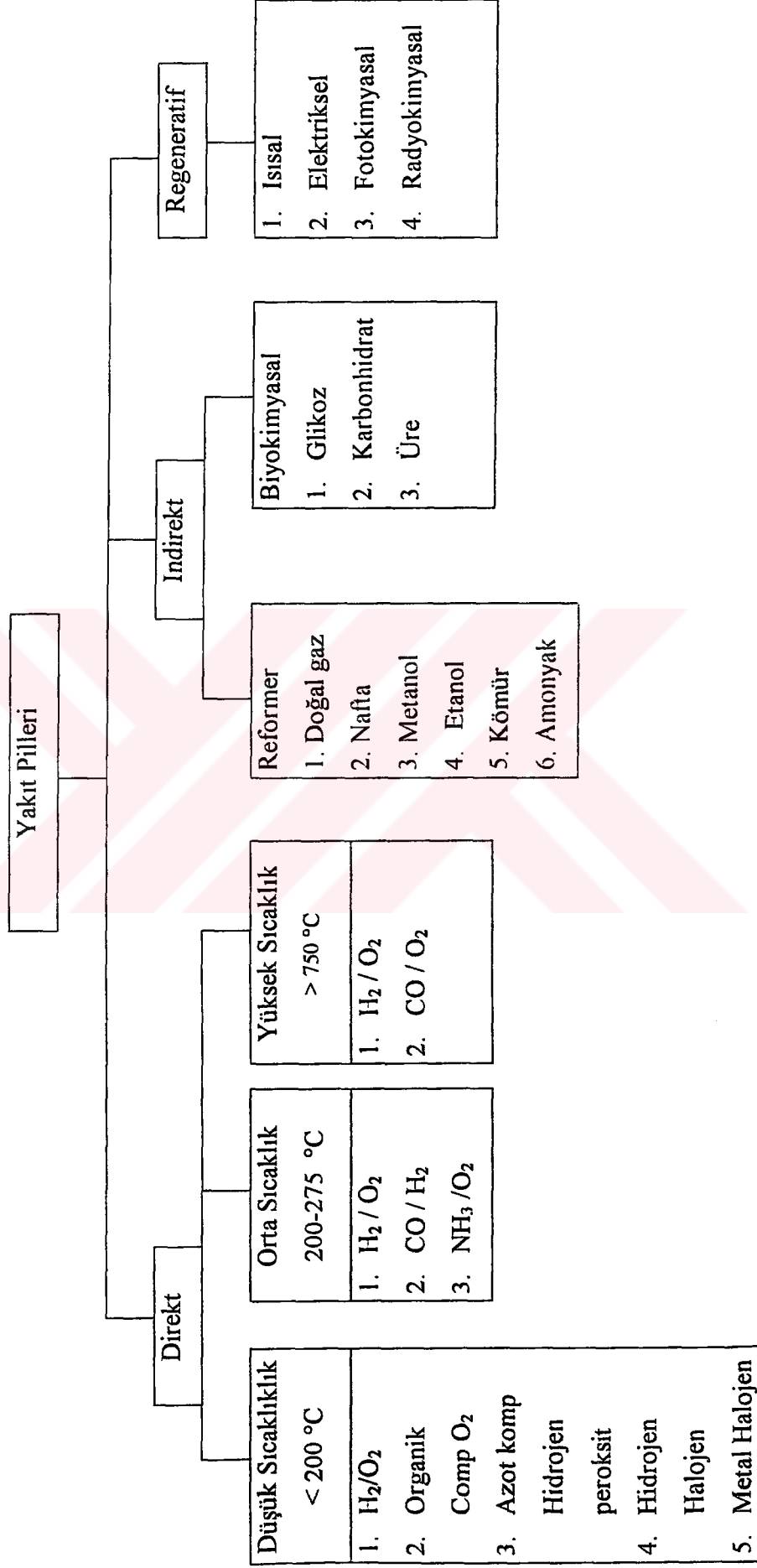
**Oksitleyici madde (oksidan):** Genellikle oksijen veya CO<sub>2</sub>'den arındırılmış hava kullanılır.

### 3.2 Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması

Yakıt pillerinin sınıflandırılmasını elektrolite, ve sıcaklığa göre yapmak mümkündür. Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de yakıt pillerinin çeşitli sınıflandırmaları görülmektedir.



Çizelge 3.1 Sıcaklığa göre yakıt pillerinin sınıflandırılması (Rahman, 1995)



Çizelge 3. 2 Elektrolite göre yakıt pillerinin sınıflandırılması (Srinivasan, 1977)

	Alkali Yakıt pili (AFC)	Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)	Katı Oksit Yakıt Pili (SFC)	Katı Polimer Elektrolit Yakıt Pili	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
Elektrolit	NaOH veya KOH	o-Fosforik asit	İyon-iletimli oksitler (ZrO ile YO)	İyon-iletimli membran	KLiC (Erimiş)
Yakıt	Saf H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> ve CO	H <sub>2</sub> ve CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> ve CO
Çalışma Sıcaklığı	< 100 °C	< 200 °C	800-1000 °C	< 100 °C	~ 800 °C
Elektrot Malzemesi	Metal veya Karbon	Karbon	Seramik	Karbon	Metal bazı
Konfigürasyon	Mono/ bipolar	Bipolar	Mono/ bipolar	Mono/ bipolar	Bipolar

### 3.3. Yakıt Pilleri Çeşitleri

Yakıt pilleri; elektrolit olarak kullanılan malzemeye göre sınıflandırılır. Şu anda üzerinde çalışılan başlıca yakıt pilleri türleri şunlardır:

- a) Fosforik Asit Yakıt Pilleri (PAFC)
- b) Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (MCFC)
- c) Katı Oksit Yakıt Pilleri (SOFC)
- d) Yakıt Proton Değişim Membranı Yakıt Pilleri (PEM) veya Katı Polimer Elektrolidli Pilleri (SPEFC)
- e) Alkali Yakıt Pilleri (AFC)

#### a. Fosforik Asit Yakıt Pilleri (PAFC) :

Yakıt pili çeşitleri arasında sıklıkta kullanılan Fosforik Asit Yakıt pilleridir. Karakteristiği itibarıyla taşıtlar ve elektrik şebekeleri için uygundur.

Bu yakıt pilinde fosforik asit kullanılmasının temel sebepleri; CO<sub>2</sub> içeren hava ile çalışabilmesi, geniş sıcaklık aralıklarında bile kimyasal stabilitesinin yüksek oluşu ve maliyetinin düşük oluşu olarak sıralanabilir.

PAFC, elektroliti asit olduğundan, CO<sub>2</sub> nedeniyle elektrolitte bir bozulma meydana gelmez. Besleme sıcaklıkları yüksek ve düşük sıcaklıklar için 260-370 C (500-700 F) ve 200-260 C (400-500 F) civarındadır. Düşük sıcaklıklarda fosforik asit zayıf bir iyonik iletkenliğe sahiptir ve Pt katalizörünün CO zehirlenmesi ciddi bir problemdir. Mobil iyon hidrojen iyonudur. 1960'lı yılların ortalarında karbon üzerine destekli elektrotların yapımında PTFE'nin kullanımına literatürde sıklıkta rastlanmaktadır. (Kordes, 1979). 1980'den sonraki çalışmalarda yakıt pillerinde fosforik asit kullanımı daha sıklıktadır.

#### b. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (MCFC)

Yapılan denemelerde ortaya çıkan en önemli problem, korrozif etkiden dolayı çalışma sıcaklığının 600 - 650 C civarında olmasıdır. Bu da elektrolit olarak fosforik asit kullanan yakıt pillerindeki çalışma sıcaklığının çok üzerindedir.

Erimiş karbonat yakıt pillerinde elektrolit lityum-potasyum karbonat ve lityum alüminat (inert toz) karışımını içerir. Bu tür pillerde lityum-potasyum veya lityum-sodyum karbonat'ları  $\text{LiAlO}_2$  seramik matrixi içinde bulunurlar. Kullanılan malzemeler farklı olmasına rağmen pilin yapısı PAFC'nin yapısına benzer.

Anot gözenekli nikelden veya % 10'luk nikel krom alaşımından yapılmıştır. Katotda anoda benzer özellikte olup nikel oksitler kullanılarak imal edilir. Gözeneklerinin büyüklüğü oldukça önem taşır. İyi bir performans için gerekli yüksek basınçlara dayanıklı olacak alternatif katot malzemelerine ihtiyaç duyulabilir. Yakıt ve oksitleyici gazın ayrılması esnasında iyonik direncinin minimum olması gerekmektedir.

Anotta dönüştürülen  $\text{CO}_2$  'nin katotta tüketilmesi çalışma prensibinin temelini oluşturur. Özellikle  $\text{CO}_2$  kısmi basıncı anot ve katot için önem taşır (Hirschenhofer vd., 1998). Erimiş karbonat pillerinde fosforik asit yakıt pillerine kıyasla daha yüksek sıcaklık söz konusudur. Yüksek sıcaklık, sistemin bütününde verimin artmasına ve her türlü yakıtın kullanılabilmesine imkan vermektedir. Diğer taraftan korrozyona karşı dayanıklılık, elektrolitin iletkenliği ve hücre ömrü üzerinde etkilidir. Ancak bu özellikleri sağlayacak malzemelerin temini oldukça güçtür.

En büyük problem yapı malzemelerinin çürümeye elverişli oluşudur. Zamanla katot akım toplayıcısı aşınarak aktivitesini kaybetmeye başlar. Bu sebepten kullanılan malzemelerin dayanıklılığı artırılmalıdır. Ayrıca malzemenin gerilimi sebebiyle elektrolitte de çatlaklar meydana gelir. Yakıt ve oksidan gazların karışmasına yol açan bu durum verimi düşürür. Bunun dışında pil performansı oldukça iyidir. Aktivasyon polarizasyonunun küçük olması dikkat çeker.

### c. Katı Oksit Yakıt Pilleri (SOFC)

Bu yakıt pillerinde anot olarak zirkonyumoksit ( $\text{ZrO}_2$ ) ile kararlı hale getirilmiş ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ve metalik Ni kullanılır. Doplanmış lantanyum mangan katot için kullanılan malzemedir.  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  gibi hidrokarbonlar yakıt olarak kullanılırlar (Hirschenhofer vd., 1993). İyonik iletkenliği sıcaklıkla artarken kalınlıkla azalır. Elektrolit kalınlığının 50-150 mikron arasında bir değer olması idealdir. Pillerin çalışma sıcaklığının yüksek oluşu sebebiyle kullanılan malzemeler

seramik ya da metal oksitlerdir. CO'in doğrudan oksidasyonu da bu pillerde iyi sonuç vermektedir.

Operasyon sıcaklığı genellikle 800-1000°C'dir. Çünkü oksijen atomu ancak böyle yüksek sıcaklıklarda katı seramik elektrolitten geçebilir. Bu uygulamanın dezavantajı sıcaklığa dayanacak malzemenin bulunma zorluğudur.

#### **d. Yakıt Proton Değişim Membranı Yakıt Pilleri (PEM) veya Katı Polimer Elektrolidli Pilleri (SPEFC)**

Düşük sıcaklık avantajı, korozyonun minimuma indirgenmesi, düşük operasyon şartları ilk olarak yakıt pillerinde organik katyon değişimli membran polimerlerin kullanılması ile açığa çıkmıştır (Appleby ve Yeager, 1986).

Elektrik ile çalışan taşıtlar için önemli bir alternatif olan proton değişim membranlı veya diğer bir deyişle katı polimer yakıt pillerinin çevreye zararsız olması, yüksek verimle çalışması gelecekte oldukça geniş kullanım alanına sahip olacağını düşündürmektedir. PEM yakıt hücreleri üzerinde çalışmalar dünyanın çeşitli ülkelerinde sürmektedir.

Yüksek performanslı polimerlerin bulunmasından sonra proton değişim membranlı yakıt hücreleri, uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemlerde kullanılmak üzere geliştirilmeye başlanmıştır.

Yakıt pilinde sıvı sadece sudur ve bu sebeple korozyon problemi minimumdadır. Burada ürün olan su üretilen sudan daha hızlı buharlaşmamalıdır. Proton değişim membranlı yakıt pillerinin en önemli özelliği akım yoğunluklarının yüksek ve ömürlerinin uzun oluşudur. Bu tip yakıt pillerinin çalışma sıcaklıkları 80 ile 120°C arasındadır.

#### **e. Alkali Yakıt Pilleri (AFC)**

Alkali yakıt pili daha önceki bölümde (3.1) açıklanmıştır.

### 3.4. Yakıt Pillerinin Avantajları

Dünya çapında elektrik açığı düşünüldüğünde teorik olarak yakıt pillerinin en etkin araçlardan biri olduğu bir gerçektir.

1. Buharlı elektrik jeneratörlerinde yakıtın enerjisinin %40'ının yararlı enerjiye dönüştürdüğü, içten yanmalı motorlara dayalı güç sistemlerinin %20-25 etkin olduğunu düşünürsek yakıt pillerindeki teorik %90'lık verim büyük önem taşır.
2. Yakıt pilinin bilinen en önemli avantajı Carnot Çevrimini elimine ederek (by-pass) üretilen elektrik enerjisidir.
3. Çevre ve insan sağlığı bakımından güvenilir bir teknolojidir.
4. Yakıt pilleri, sağladıkları yüksek enerji verimiyle fosil yakıtların tüketimini uzun bir zamana yayar.
5. Parçaların tamiri ve kolay değiştirilebilir olması otomobil bataryaları (akümülatörleri) ve elektrikle çalışan taşıtların yapılabilmesine olanak verir.
6. Yüksek verimde (ısı makinalarında %40-50, yakıt pillerinde %70-90), minimum hareketli parçalar, güvenilirlik, düşük operasyon koşulları, minimum aşınma riski, düşük kirlenme seviyeleri vardır (Tilak vd., 1981). İstenilen bir sıcaklık aralığında sistemi çalıştırabilme, modüler olarak kullanılabilme, emisyonlar diğer sistemlere göre düşüklüğü diğer avantajlar arasındadır.
7. Yeniden şarj edilebilir pillerin doldurulabilmesi için çok uzun zaman geçeceğinden yakıt pilleri bu amaçla daha çok tercih edilir (Sunay, 1998).

### 3.5 Yakıt Pilinin Dezavantajları

1. Katalizör ve aksesuarlarının pahalı oluşu
2. Kullanılabilirlik zamanının henüz tam olarak bilinmemesi
3. Gaz yakıt depolama güçlüğü, depolanmış enerjinin %30'unun hidrojenin sıvılaştırılmasında kullanılması ve temiz hidrojen için yüksek maliyet
4. Başlangıç maliyetinin fazlalığı
5. Kimyasal reaksiyonlar olmasa da  $\text{cm}^2$ 'de üretilen akımın oldukça düşük, elektrolitte güç kayıplarının fazlalığı
6. Elektrotlar genellikle Ni ve Pt'dir. Bu da maliyetin artmasına sebep olur.

### 3.6 Yakıt Pillerinin Uygulama Alanları

Enerji dönüşüm araçlarının uygun yer ve şartlarda kullanımı günümüzde oldukça önemlidir. Hatta güç kaynaklarının seçimi, gerekli güç seviyeleri ve etkinliklerinin belirlenmesi dünyadaki uygulamalar açısından önem taşımaktadır. Günümüzde yakıt pilleri çeşitli alanlarda kullanılır. Bunlar; uzay araştırmaları, uzak köy ve ulaşım yerlerinin aydınlatılması, küçük kamyonlar ve otomobiller, savaş gemileri olarak sıralanabilir (Suresh ve Subrahmanyam, 1994). Enerji dönüşüm kaynaklarının karşılaştırılabilmesi için göz önüne alınması gereken kriterler şunlardır: 1) verimlilik, 2) güç/ağırlık oranı, 3) güç/ hacim oranı, 4) ömrü, 5) kilowatt başına maliyet.

### 3.7 Yakıt Pili Performansında Etkili Olan Faktörler

#### 3.7.1 Heterojen katalitik reaksiyon adımları

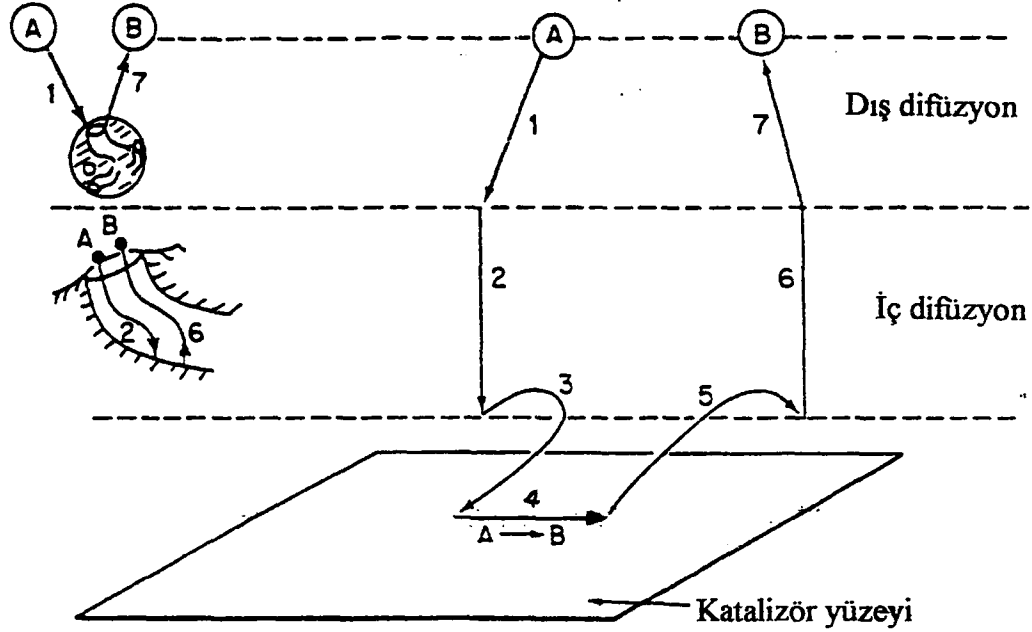
Konvansiyonel kimyasal reaksiyon adımları ile benzerlik gösteren heterojen katalitik reaksiyon adımları aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.

1. Reaktanın kütle transferi (katalizörün dış yüzeyine)
2. Katalizörün yüzeyinden partikül içine reaktanın difüzyonu
3. Katalizör yüzeyine reaktanın adsorbsiyonu
4. Katalizör yüzeyinde reaksiyon
5. Yüzeyden ürünlerin desorbsiyonu
6. Partikülün içinden gözeneğe ürünlerin difüzyonu
- 1) Gözenekten ürünlerin kütle transferi

Mekanizma içinde toplam reaksiyon hızını en yavaş adımın hızı belirler. Difüzyon adımları (1, 2, 6, 7) reaksiyon adımları ile karşılaştırıldığında (3, 4, 5) difüzyon adımlarının çok hızlı olduğu görülür (Fogler, 1999). Bu durumda, taşınım ve difüzyon adımlarının toplam reaksiyon hızı üzerine etkisi yoktur. Diğer reaksiyon adımlarının difüzyon adımları ile karşılaştırılmasında kütle transferi reaksiyon üzerinde etkindir (Satterfield, 1991). Gözenekli katalizörlerde, gözenek içerisindeki difüzyon reaksiyonunun hızını limitler. Her ne kadar toplam hız ifadesini fiziksel ve kimyasal olaylar arasındaki etkileşimler olarak alsak da heterojen bir reaksiyonu



karmaşıklığından dolayı ifade etmek güçtür. Şekil 3.2 heterojen katalitik reaksiyonlardaki mekanizmayı özetlemektedir.



Şekil 3.2 Heterojen katalitik bir reaksiyonun mekanizması (Satterfield, 1991)

### 3.7.2 Aşırı potansiyel kavramı

Akımın geçmesi ile elektrot potansiyelinin veya pilin elektromotor kuvveti (EMK)'nin reversibil halden sapması ve bununla ilgili tüm olaylara polarizasyon, elektrotlara veya pile ise polarize olmuş pil denir (Berkem, 1993). Bir yakıt pilinden elektrik akımı çekildiğinde sistem denge halinden sapma gösterir. Ve bu da elektrot potansiyelinde değişiklik olmasına neden olur. Bu oluşan polarizasyon potansiyeli  $E_p$  ve denge potansiyeli olan  $E_r$  arasındaki farka aşırı potansiyel denir ve aşağıdaki ifade ile gösterilir

$$\eta = E_r - E_p \quad (3.1)$$

Bir yakıt pili uygulamasında pil gerilimi pilden çekilen artan akım yoğunluğu ile azalır bu azalmayı şu sebeplere bağlayabiliriz:

- Elektrotlarda meydana gelen ara kademelerin (gerçek reaksiyonların) yavaşlığı
- Kütle taşınımının yavaş olması (reaktanlardan elektrot ürünlerine)
- Elektrolit boyunca ohmik kayıplar

Tüm kayıplar göz önüne alındığında etkin pil gerilimi;

$$E = E_r - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{conc,a} - \eta_{conc,c} - \eta_{ohm(IR)} \quad \text{ifadesiyle verilmiştir.} \quad (3.2)$$

$\eta_{act}$ 'ler anot ve katottaki aktivasyon aşırı potansiyelini,  $\eta_{conc}$  konsantrasyon aşırı potansiyelini,  $\eta_{ohm}$  ohmik aşırı potansiyeli gösterir.  $E_r$  reversibl potansiyeli göstermektedir.

Aktivasyon aşırı potansiyelini azaltmak için ;

1. Hücre sıcaklığı yükseltilebilir
2. Daha etkili katalizörler kullanılabilir
3. Elektrodun pürüzlülüğü artırılır buda  $1 \text{ cm}^2$ 'deki gerçek yüzey alanının artmasına sebep olur ve  $i_0$  değeri artar.
4. Reaktan konsantrasyonu artırılabilir ( buda bizim deneyimiz için hava yerine saf  $O_2$  kullanımı ile sağlanabilir bu sayede katalizör bölgeleri reaktanlar tarafından işgal edilir).
5. Basıncın artırılması ile katalizör merkezlerinin doldurulması artar.

Polarizasyonda eğer katodun polarizasyonu oluyorsa katodik polarizasyon, anodun polarizasyonu olursa anodik polarizasyon denir. Polarizasyonu 3'e ayırmak mümkündür.

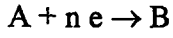
**1) Ohmik Polarizasyonu ( $\eta_o$ ):** Sistem çalışırken iyonların migrasyonuna (göçüne) karşı koyan bir oluşumdur.

$$\eta_{ohm} = IR \quad (3.3)$$

olarak ifade edilir. Kural olarak; elektrolit direnci elektrotlar arasındaki dirençten yüksektir. Elektrolit azaltılması anot ve katot arasındaki ohmik potansiyeli düşürebilir. Bununla beraber anodik ve katodik reaktanların karışması hücre potansiyelini düşürücü etki yapar. Ohmik polarizasyonu gidermek için elektrotlar arasındaki direnç tabakasının kalınlığını fiziksel veya kimyasal olarak azaltmak gerekir. Voltaj düşüşü akım yoğunluğu ile orantılıdır yani lineerdir.

**2) Aktivasyon Polarizasyonu ( $\eta_a$ ):** Elektrot reaksiyonları ile ilgili olan enerji kayıplarını temsil eder. Hücreden akım çekilmesi ile ileri ve geri olan reaksiyonlar eşit olmayacaktır. Elektrot reaksiyonları hızlı olduğunda veya akımın yeterince küçük olduğu durumlarda

dengeden ayrılma küçük olacaktır. Aktivasyon polarizasyonunu gidermek mümkün değildir. Matematiksel olarak basit elektron transferi prosesi ile aktivasyon polarizasyonu Tafel Denkleminde bulunabilir (Williams, 1966).



$$(\eta_a) = a + b \ln i \quad (3.4)$$

a, b sabitler i ise; akım yoğunluğudur.

Düşük ve orta sıcaklıkla çalışan yakıt pillerinde aktivasyon polarizasyonu çok önemlidir ve voltaj düşüşüne sebep olur ve katotta meydana gelir. Yüksek sıcaklık ve basınçlar için önemini yitirir.

**3) Konsantrasyon Polarizasyonu ( $\eta_c$ ):** Elektroliz sırasında elektrotlar etrafında meydana gelen konsantrasyon değişikliklerinden kaynaklanan farklılıklardır. Buda reaktanların elektroda varış hızları ve ürünlerin ayrılma hızları yeterli değilse oluşur (Dış kütle transferi limitasyonu). Bu etki yüksek çözünürlük veya elektrolitin difüzyon katsayıları ile elimine edilebilir. 200°C'nin aşağısındaki sıcaklıklarda yakıt pilinin verim kaybının ana nedenlerinden biri konsantrasyon polarizasyonu olabilir. Konsantrasyon değişikliklerinden çözeltinin ısıtılması veya hızlı bir şekilde karıştırılması ile kurtulmak mümkündür.

Toplam aşırı potansiyel; ohmik, aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonlarının toplamı şeklinde ifade edilebilir.

$$\eta = \eta_o + \eta_a + \eta_c \quad (3.5)$$

Toplam pil gerilimi E ise; pil içinde 1 mol ürün oluşumu sırasında çıkan enerji n.F.E olur ve verim;

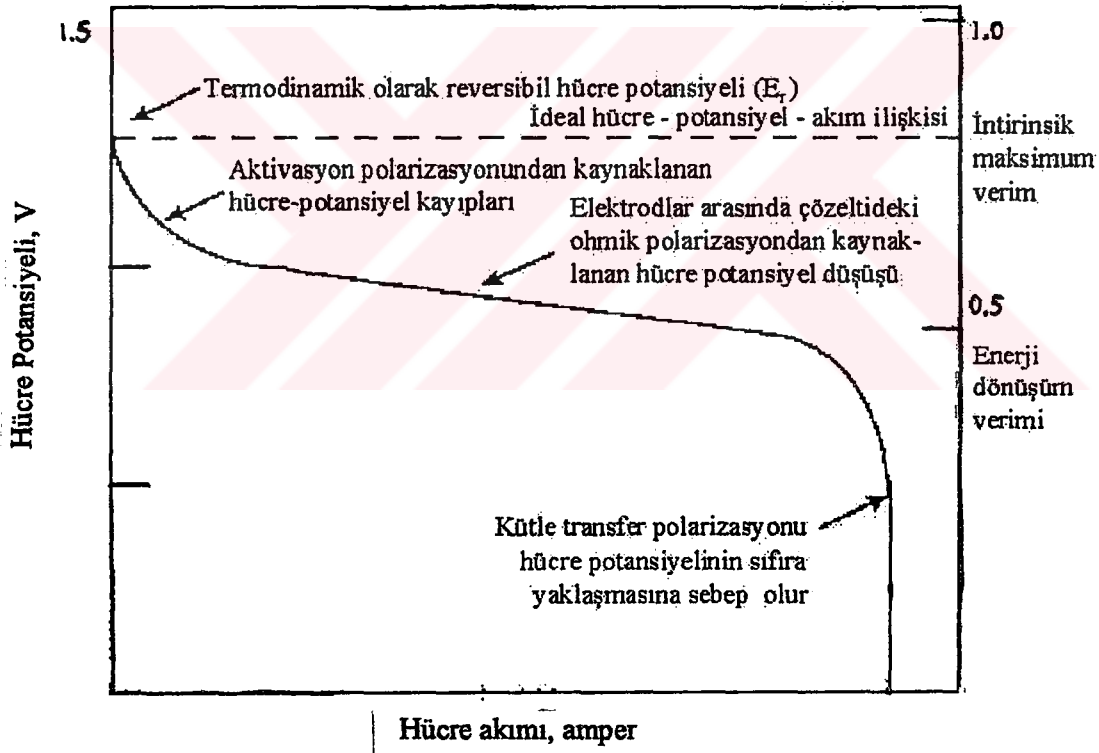
$$\epsilon = \Delta G / \Delta H \text{ veya;}$$

$$\epsilon = -nFE / \Delta H \quad (3.6)$$

Burada teorik verim % 83 olup konvansiyel yollardan elde edilen verimin iki katından daha fazladır.

Toplam pil gerilimi ve pilin toplam verimliliği artan akım yoğunluğu ile azalır. Bir pilin gerilim-akım yoğunluğu ilişkisi bir pilin en önemli göstergesidir. Alkali veya asit elektrolitli yakıt pilleri olsun hidrojenin aşırı potansiyeli oksijeninkinden düşük olduğundan istenilen akım yoğunluklarında reversibl halden ayrılmanın sebebi oksijenin aşırı potansiyeli olacaktır.

Elektrokimyasal elektrik dönüştürücüleri için söz konusu olan verimliliği etkileyen diğer bir faktör; elektrotta reaktanların ürünlere tam olarak dönüşmemesi veya ulaşamamasıdır. Şekil 3.3 her üç aşırı potansiyelin hangi rejimlerde daha belirgin olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.3 Bir yakıt hücresindeki potansiyel-akım ilişkisinin polarizasyonla değişimi (Han, 1998)

### 3.7.3 Akım yoğunluğu kavramı

Aşırı gerilimin akım yoğunluğu ile değişmesi Tafel denklemi ile belirtilebilir. Yüksek akım yoğunluklarında aşırı gerilimin akım yoğunluğunun logaritmasının doğrusal bir fonksiyonu olduğunu gösterir (Berkem, 1993).

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (3.7)$$

$i$ =akım yoğunluğu

$a$ =akım yoğunluğuna bağlı olmayan belli sıcaklıktaki metalin karakteristiğidir ve metalden metale büyük fark gösterir.

$b$ =sabit sayısı ise 0.03 ile 0.14 arasında değişen bir sabit ve metale bağlıdır.

Akım yoğunluğunu ; birim yüzeyden geçen akım şiddeti ( $\text{amper}/\text{dm}^2$ ,  $\text{amper}/\text{cm}^2$ ) olarak ifade edersek  $\text{cm}^2$  başına 1 ampere kadar olan akım yoğunlukları yukarıdaki denkleme uyar.

### 3.7.4 Tek bir elektrot için akım-potansiyel ilişkisi

Elektrokimyasal proseslerde elektrottaki akım yoğunluğunun ölçülmesi ile elektrot kinetiğindeki reaksiyon hızını ölçmek mümkündür. Bir elektrodun yüzey alanının reaksiyon hız ifadesine bağlı olduğunu **Faraday Kanunu** ile açıklarsak;

$$r = -dz/ dt = I/ nF \quad (3.8)$$

$r$ = reaksiyon hızı mol/s

$I$ = Akım yoğunluğu

$A$ = elektrot alanı

1  $\text{cm}^2$ 'lik alan için düzenlediğimiz ifade aşağıdaki gibidir;

$$r = I/ AnF = i/ nF \quad (3.9)$$

Buradan ise akım yoğunluğunun direkt olarak reaksiyon hızının fonksiyonu olduğu açıktır. Daha kapsamlı olarak pildeki akım aşağıdaki denklem ile verilmektedir.

$$i = i_0 [ \exp(\alpha F\eta / RT) - \exp(- (1 - \alpha) F\eta / RT) ] \quad (3.10)$$

Bu denklem **Butler-Volmer** eşitliğidir. Verilen elektrodun istenilen sıcaklık, basınç ve konsantrasyondaki akım-aşırı potansiyel ilişkisini verir. Aşırı potansiyelin büyük ve pozitif olduğu durumlarda, eşitlikteki birinci exponansiyel terim ikinci terimden büyük olacaktır. Bu durumda anodik polarizasyon aşağıdaki 3.11 denklemleri ile verilir.

$$i = i_0 \exp(\alpha\eta/RT) \quad (3.11)$$

$i_0$  = değişen akım yoğunluğu ( exchange current density)

$\alpha$  = yük transfer katsayısı

$\eta$  = aşırı potansiyel

Buna göre elde edilen eşitliğin her iki tarafının ln alıp  $\eta$  'ya göre çözersek 3.12 eşitliğini elde ederiz.

$$\eta = a + b \ln i \quad (3.12)$$

3.12 eşitliği Tafel eşitliği olarak bilinir. Tafel parametreleri yani a ve b  $\eta$  ve ln i arasındaki grafikten elde edilir.

$|\eta| < RT/F$  küçük aşırı potansiyelle karşılık Butler-Volmer eşitliği 3.13 'teki gibi lineerleştirilir.

$$i = 2i_0 \alpha F \eta / RT \quad (3.13)$$

$i_0$  kimyasal reaksiyonların hız sabiti k'ya benzer  $i_0$  ne kadar büyükse reaksiyon çok hızlı bir şekilde olur.

#### 4. KATALİZÖR

Çağımızda katalizörlerin önemi, günlük hayata girmesi ve yardımcı rollerinin artmasıyla gittikçe artmaktadır. Örneğin gıdaların bozunmasını, yağların acılaştırmasını yavaşlatıcı jel maddeler birer katalizör olarak görev yapar. Bunların yanısıra, reaksiyon hızına etkiyenlerden farklı olarak, katalizör zehiri olarak kullanılanlar da akla gelmelidir.

Katalitik olarak aktif olan malzemelerin, en fazla akım yoğunluğu sağlamak üzere elektrot yüzey alanı başına elektrot matrisi içinde bulunması gerekir. Bir katalizör, reaksiyon bitene kadar fiziksel bakımdan değişime uğrasa da kimyasal yönden değişime uğramadan kalır. Bir reaksiyon için çok az miktarda kullanılması , reaksiyon hızını arttırmaya yeterli olabilir. Katalizör kullanımı ile reaksiyon hızı artarken, belli bir müddet sonra reaksiyon hızının değişmediği gözlenir. Ancak katalizör, denge oluşumunu hızlandırır reaksiyonun denge konsantrasyonlarına etkisi yoktur (Pekin, 1970).

Katalizör kullanımı, reaksiyonların katalizör kullanılmadan gerçekleşen aktiflenme enerjisini daha aşağıya çekmektedir. Bu reaksiyon sırasında, katalizörle reaksiyona giren madde veya maddeler arasında aktif bir ara kompleksin oluşması, ve böylece oluşan ara kompleksin bozunması sonucunda ürün ve katalizöre ayrışmasıyla açıklanmaktadır.

Katalizör sadece termodinamik olarak mümkün olan reaksiyonların hızını artırırken, termodinamik olarak mümkün olmayan reaksiyonları başlatamaz.

Yakıt pillerinde çeşitli katalizörler kullanılabilmesine rağmen, metal katalizörleri ve uygulamalarında Raney-Nikel, Raney-gümüş, Paladyum en fazla kullanılan katalizör çeşitleridir. Katalizör seçiminde dikkat edilecek noktalar şunlardır:

1) Katalizörün kimyasal kompozisyonu: Elektrokatalizörler metal geçiş atomlarına veya iyonlarına bağlıdır. Bu sebeple elektrokatalizörler çiftleşmemiş elektron yoğunluğu ve geçiş metal merkezlerini optimize eden bir matrix içinde bulunurlar. Geçiş metalleri çiftleşmemiş d-elektronları ve doldurulmamış d-orbitaleri adsorbanlarla bağ yapmaya uygundur. Katalizör bağı orta kuvvette iken çok etkindir. Geometrik düzenin katalizör merkezleri üzerindeki etkisi açıktır.

Kullanılan katalizör çeşitlerinin daha çok metal olarak tercih edilmesinin sebebi, bir metalin d orbitalinde boşluk olduğu zaman daha iyi hidrojenasyon yapabilme kabiliyetinden dolayıdır. Nikel katalizör yüksek bir katalitik aktiviteye sahiptir. Nikelden daha sonra gelen palladyum, demir, bakır ve platin daha az hidrojen absorblama yeteneğine sahiptirler (Clarke, 1974). Bu sebeple bizim deneyimizde kullanılan katalizör Nikel katalizördür. Alkalin çözeltilerde indirgenmiş nikel oksit tabakası metal yüzeyinde  $Ni(OH)_2$  olarak oluşur. Bu tabaka hidrojen adsorblama kapasitesine sahiptir. Buda yüzeyde okside olmuş nikelin elektrokatalitik olarak çubuk nikelden daha fazla aktif olmasının sebebidir. Bunun sebebi, okside olmuş yüzeydeki indirgenmenin yüzeyin pürüzlülüğü arttıkça artmasıdır. Nikel katalizörlerin aktivitesinin ve kararlılığının soy metallerle (Pt, Pd) doping olduğunda arttığı da diğer yapılan çalışmalarda belirtilmiştir.

2) Yüzey alanı: Pürüzlü yüzey sağlanarak elektrodun akım yoğunluğu artırılır. Ve pürüzsüz yüzeylere nazaran elektrokimyasal reaksiyonun hızı artar.

3) Katalizör destek: Katalizörler genellikle pahalı olduklarından küçük partiküller halinde daha ucuz olan bir madde veya ince bir film tabakası içine dağıtılırlar. İyi bir elektrokatalizör yüksek aşırı akım yoğunluğuna sahip, düşük Tafel eğimli, oluşan yan reaksiyonları engelleme özeliğine sahip durağan bir yapıda olmalıdır.

Elektrokatalizlenme ise; Bir reaksiyonun hızlandırılması reaksiyon boyunca tüketilmeyen bir madde tarafından yapılır. Buradaki tüketilmeyen madde genelde elektrottur, ve çözücünün de katalitik aktiviteleri de az bir miktar karşılanabilmektedir. Elektrokatalizde, elektrokimyasal reaksiyonun bir kademesi elektrotla çözelti arasında oluşan potansiyel fark sebebi ile elektrot-çözelti arasında gerçekleşir. Bu yüzden elektrokataliz heterojen katalize benzer. Bu sebeple, bölüm 3.7.1'de heterojen reaksiyon adımlarına değinilmiştir.

#### 4.1. Nikel Katalizörler

Endüstrideki çok çeşitli hidrojenasyon reaksiyonları için tercih edilen katalizörlerin başında Nikel katalizörler gelmektedir (Bacon ve Young, 1960). İkinci sırada gelen paladyum katalizörler ise yüksek aktivite ve/veya seçiciliğe sahiptirler. Fakat pahalı olduklarından daha az tercih edilirler. (Ticari proseslerde gaz buharlarından hidrojen ayımda paladyum membranlar



kullanılmaktadır) Nikel katalizör metanasyon reaksiyonlarında çok fazla tercih edilir.

#### 4.1.1 Nikel katalizörün yağların hidrojenasyonunda kullanılması

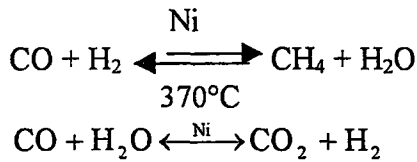
Yağların hidrojenasyonu, rafine edilmiş yağın, geniş bir alana sahip (50-100 m<sup>2</sup>/g) nikel destekli silika üzerinden geçirilirken, yüksek safılıktaki hidrojenin 150-200 °C ve 0,1-0,7 Mpa basınç aralığında yağa verilmesiyle gerçekleşmektedir. Ön saflaştırmadan sonra yağlarda bulunan az miktardaki sülfür bileşikleri ve diğer maddeler katalizörlerin zehirlenmesine yol açmaktadırlar. Bu yüzden bozulan katalizör tekrar stabilize edilir. Katalizörde aranan seçicilik oranı hidrojenin difüzyonel sınırlamasının derecesine göre değişmektedir ve optimum şartlarda düşük basınç, iyi bir karıştırma, yüksek sıcaklık ve yüksek katalizör yüklemesiyle bu elde edilir. Ancak bu reaksiyonlarda kullanılan nikel katalizörü diğer metallere göre daha aktif olduğundan zehirlenmeye de daha yatkındır.



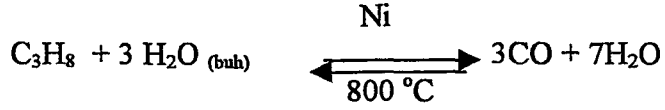
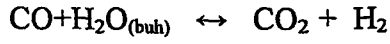
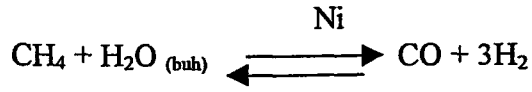
Yağların hidrojenasyonu aktif hidrojenle yapılırken, katalizör olarak seçilmiş olan nikel ince dağıtılmış bir şekilde reaksiyona sokulur. Ni ve Pd hidrojen gazı içinde bulunan H<sub>2</sub>S tarafından zehirlenirler.

#### 4.1.2. Nikel katalizörün metanasyon reaksiyonlarında kullanılması

Gaz saflaştırma proseslerinin başlangıcı 1950'lere dayanır. Düşük konsantrasyonlu CO ile H<sub>2</sub>'nin metan (CH<sub>4</sub>) veren reaksiyonunda kullanılan katalizörler nikel veya diğer oksit destekleridir. Oksit formasyonunda kullanılanların yüzey alanları 30-80 m<sup>2</sup>/g'a kadar değişmektedir. Demir daha az aktif olmasına rağmen zehirlenmeye karşı dirençlidir. Sentetik doğal gaz üretimi için de nikel katalizörler kullanılmaktadır (Satterfield, 1991).



#### 4.1.3. Nikel katalizörün istim reforming'de kullanılması

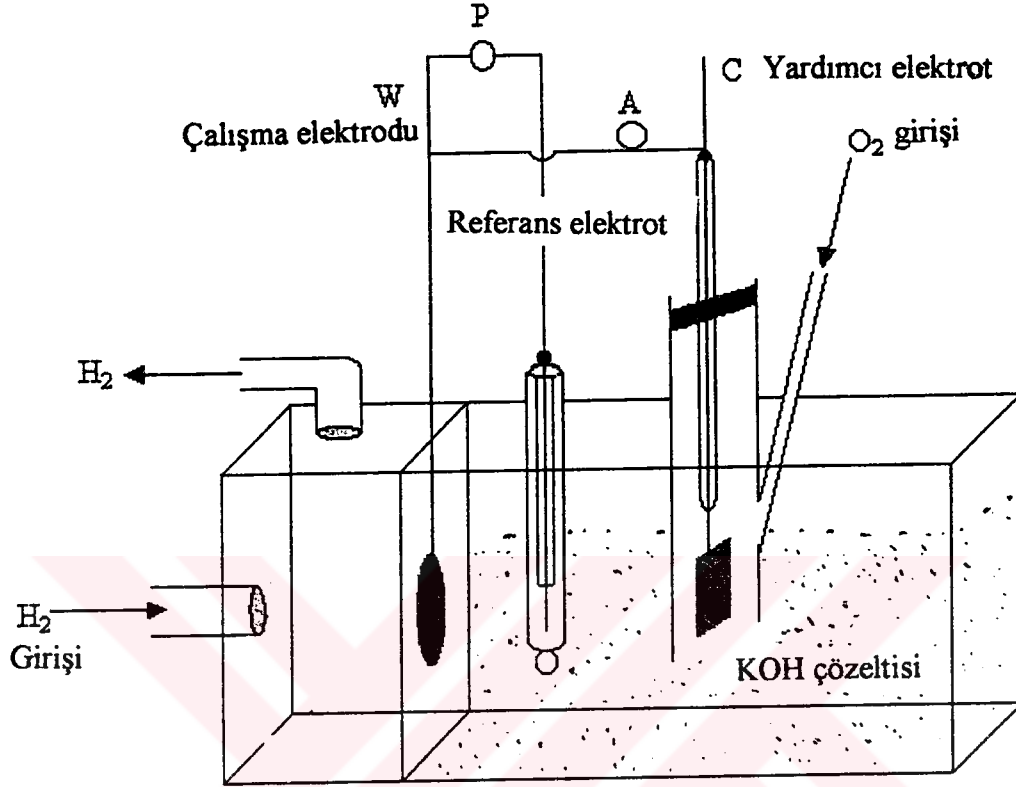


1960'ların başlarında kalsiyum alimüna silikatları ucuz ve rahat kullanılması sebebi ile tercih edilen katalizörlerin başında gelmekteydi. Daha sonraları piyasaya çıkan katalizörlerin uzun ömürlü oluşları, geniş bir yüzey alanına sahip olmaları sebebi ile özellikle ticari skalada kullanımları artmıştır. Bunların başında ise Nikel katalizör gelmektedir.

## 5. DENEYSEL KISIM

### 5.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar

- Kontakt termometre : 20-55 °C'ler arasındaki sıcaklıkların kontrolü için kullanıldı.
- Manyetik karıştırıcı: Yakıt hücresindeki elektrolit konsantrasyonunun ve sıcaklığın eşit bir şekilde dağılması için kullanıldı.
- Çalışma elektrodu: % 92 Ni, % 8 PTFE'den yapılmış gözenekli gaz difüzyon elektrodudur (70 m<sup>2</sup>/g).
- Yardımcı elektrot: 1 cm<sup>2</sup> yüzeyli Nikel- tabaka elektrot kullanılmıştır.
- Referans elektrot: Ag/AgCl(s)/Cl<sup>-</sup>(doymuş) kullanıldı.
- Potasyum hidroksit elektroliti (KOH Merck 64271):% 25'den % 40 'a kadar değişen konsantrasyonlarda hazırlandı.
- Saf su
- Potantiostat: Elektrot yüzeyine seçilmiş olan potansiyeli uygulamak için deneyimizde (Wenking POS 73) markalı potantiostat kullanılmıştır.
- Dijital multimetre (Dynascon Model 2832). Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyeli ölçen cihazdır.
- Yakıt pili hücresi şekil 5.1'de verilmiştir. Poliakrilamid'den hazırlanmış olduğumuz hücrede çalışma ,Nikel tabaka yardımcı elektrot, referans elektrot , H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazları giriş ve çıkışları bulunmaktadır.



Şekil 5.1 Yakıt pili deney düzeneği

## 5.2 Deneysel Çalışma

Elektrolit olarak kullanılan %25'lik, % 30 'luk KOH çözeltisi, Nikel-tabaka yardımcı elektrot, referans elektrot ve özel olarak hazırlanmış Ni/PTFE gözenekli çalışma elektrotu poliakrilamidden yapılmış olan yakıt hücresinin içerisine yerleştirildi.  $H_2$  ve  $O_2$  gazlarının debileri 3 cc/s olacak şekilde ayarlandı. Sistem potansiyostat ve dijital multimetreye bağlandı. Potansiyelin zamana göre değişimi kronometre tutularak ölçüldü. Elde edilen bu deneysel grafikler MATHCAD 8 paket programı kullanarak çizildi. Daha sonra aynı sistemde sıcaklıklar (20,30,40,55°C'ler) ve KOH konsantrasyonlarının (%25, % 30) ayrı ayrı değiştirilmesi ile denemeler tamamlandı. Daha sonra bulunan bu grafiklere göre matematiksel modelleme yapıldı.

Çizelge 5.1 Deneylelerdeki değişkenlerin şematik gösterimi

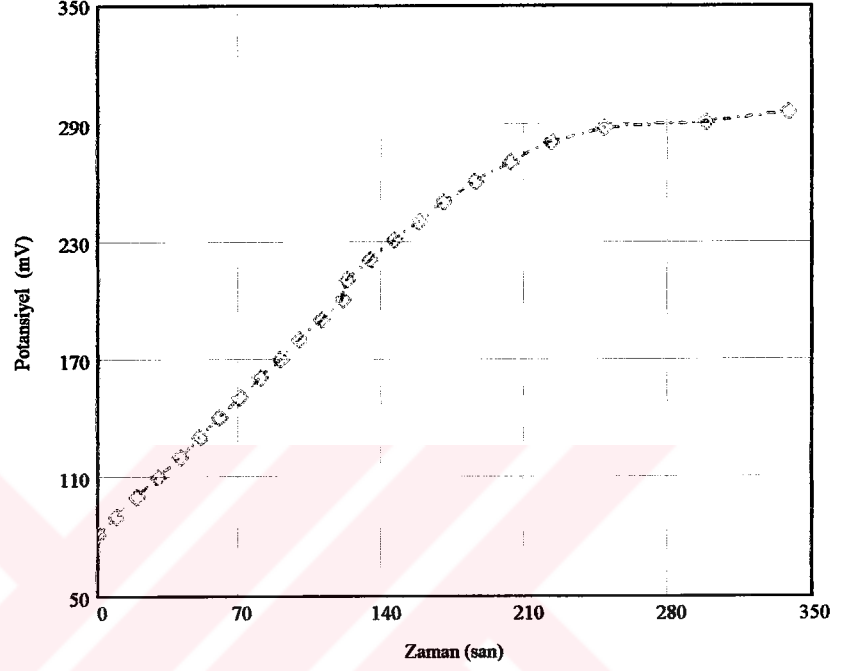
Deney No	Kullanılan KOH Konsantrasyonu	Deney Sıcaklığı °C
1	% 25	20
2	% 25	30
3	% 25	40
4	% 25	55
5	% 30	20
6	% 30	30
7	% 30	40

Çizelge 5.1' e baktığımızda örneğin 1.nolu deney için ağırlıkça % 25 'lik KOH çözeltisi hazırlanmıştır. Deney düzeneği içerisindeki sıcaklık kontakt termometre ile 20°C'de sabit tutulmuştur. H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazları debileri ayarlandıktan sonra yakıt pili sistemi çalıştırılmıştır. Değişen voltaj değerlerine karşı kronometre ile zaman ölçülmüştür Şekil (5.2-5.8). Bunlar tablo olarak MATHCAD Programında gösterilmiştir. Buna benzer şekilde sırası ile 2,3,4,5,6 ve 7 nolu deneyler %25-% 30 KOH konsantrasyonlarında ve değişen deney sıcaklıklarında (20, 30, 40, 55°C'lerde) yapılmıştır (Gültekin, S. vd., 1999).

**DENEY 1:**

i:=0..24

$t_i :=$	$V_i :=$
0	80
10	90
20	100
30	110
40	120
50	130
60	140
70	150
80	160
90	170
100	180
110	190
120	200
122	210
134	220
146	230
158	240
170	250
185	260
203	270
223	280
248	287
298	290
338	295



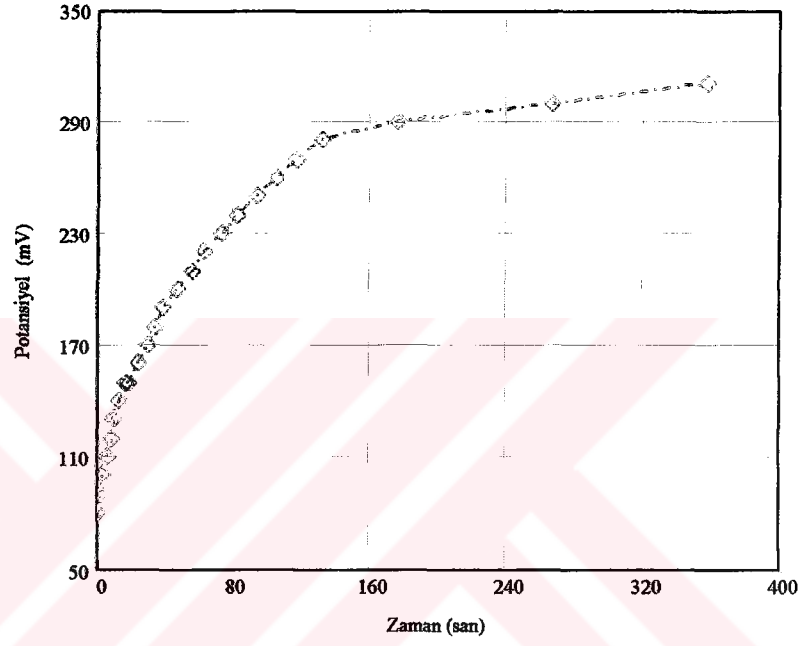
Şekil 5.220 C ve %25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi

**DENEY 2:**

i:=1..25

t<sub>i</sub>:= V<sub>i</sub>:=

0	80
2	90
4	100
6	110
8	120
10	130
13	140
16	150
19	150
24	160
29	170
34	180
39	190
47	200
55	210
63	220
73	230
83	240
93	250
105	260
117	270
132	280
177	290
267	300
357	310

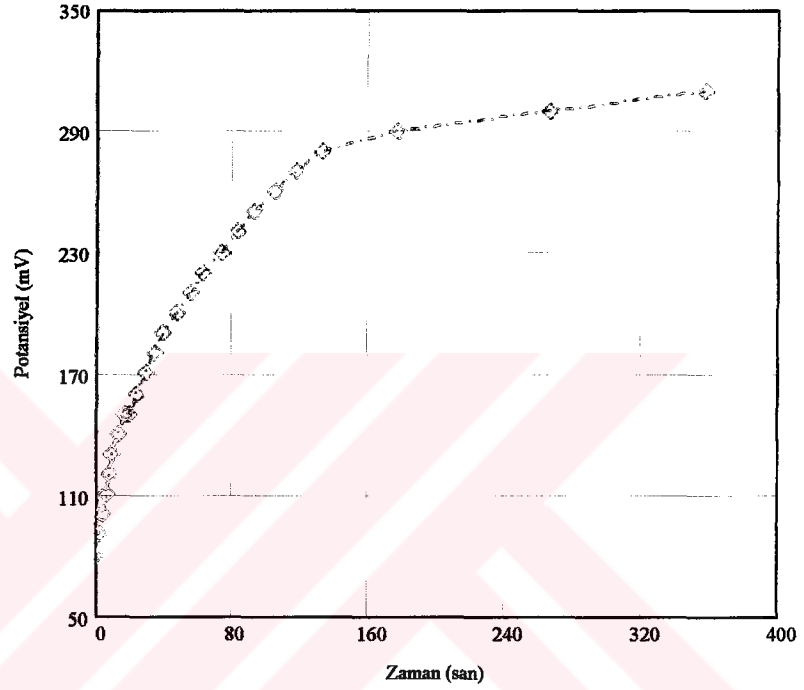


Şekil 5.3 30 C ve %25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi

**DENEY 3:**

i:=1..25

$t_i$ :=	$V_i$ :=
0	80
2	90
4	100
6	110
8	120
10	130
13	140
16	150
19	150
24	160
29	170
34	180
39	190
47	200
55	210
63	220
73	230
83	240
93	250
105	260
117	270
132	280
177	290
267	300
357	310



Şekil 5.4 40 C ve %25 KOH çözeltilisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi

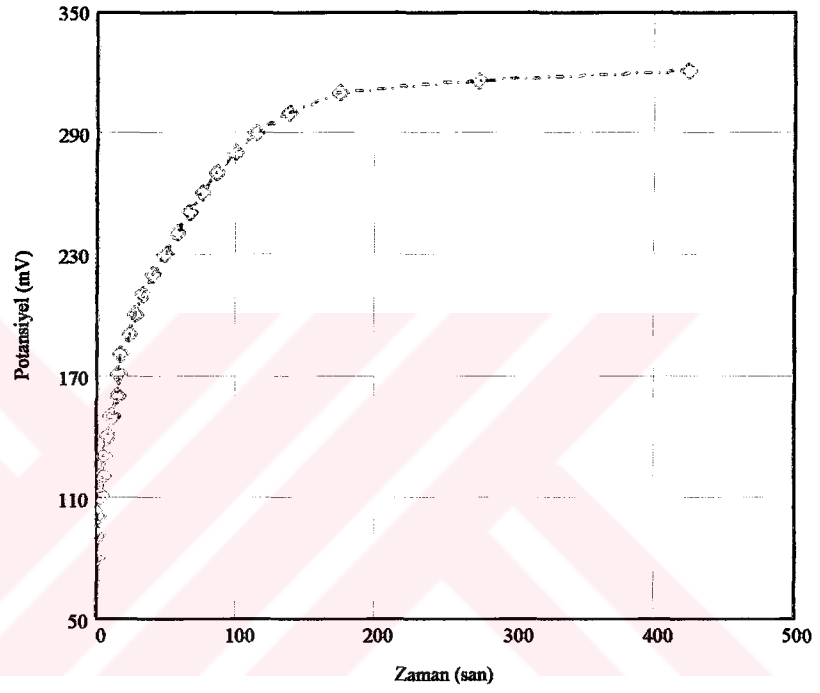


**DENEY 4:**

i:=1.. 27

t<sub>i</sub>:= V<sub>i</sub>:=

0	80
1	90
2	100
3	110
4	120
6	130
8	140
10	150
12	150
14	160
16	170
18	180
23	190
28	200
33	210
41	220
49	230
57	240
67	250
77	260
87	270
99	280
114	290
139	300
174	310
274	315
424	320



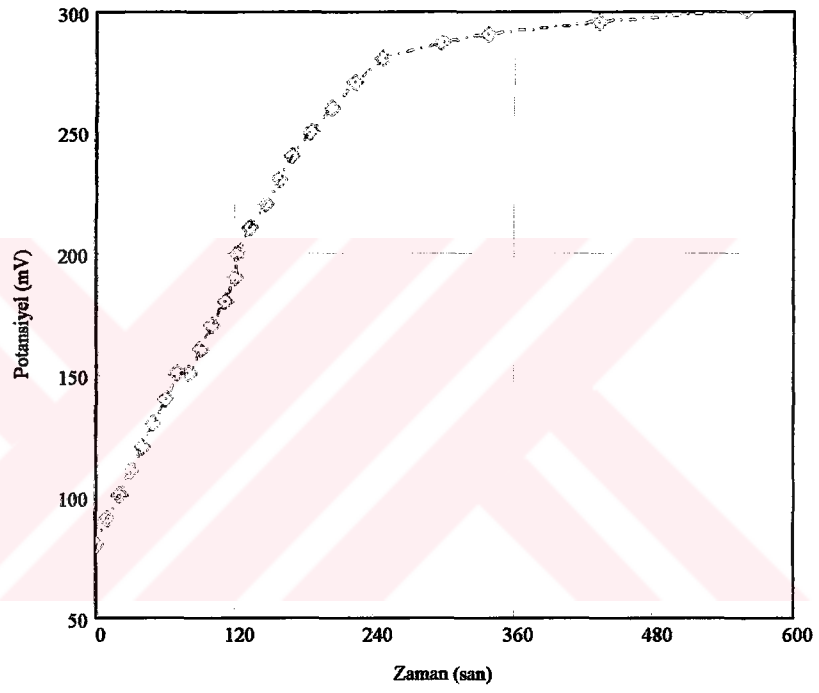
Şekil 5.5 55 C ve %25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi

**DENEY 5:**

i:=1..26

 $t_i :=$      $V_i :=$ 

0	80
10	90
20	100
30	110
40	120
50	130
60	140
70	150
80	150
90	160
100	170
110	180
120	190
122	200
134	210
146	220
158	230
170	240
185	250
203	260
223	270
248	280
298	287
338	290
433	295
558	300



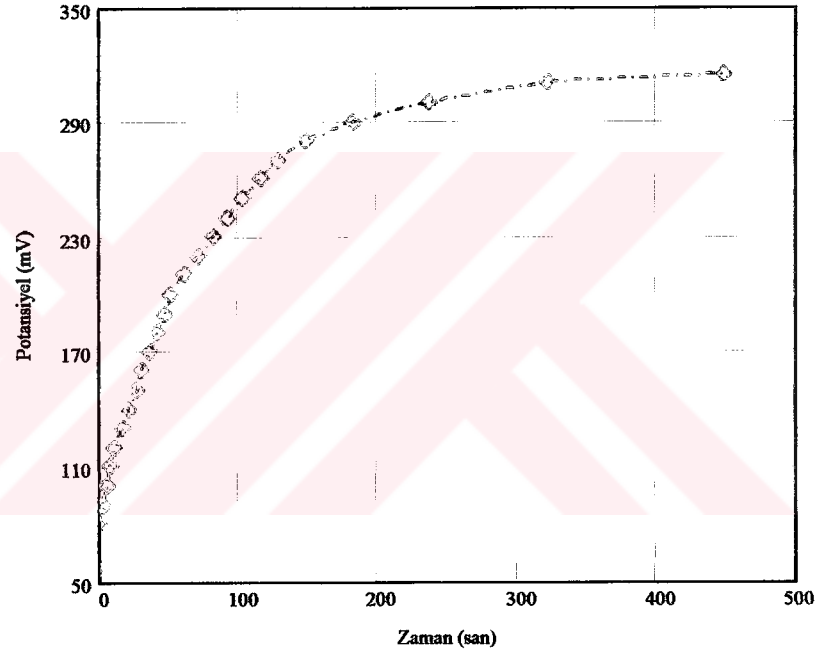
Şekil 5.6 20 C ve %30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi

**DENEY 6:**

i := 0.. 24

t<sub>i</sub> := V<sub>i</sub> :=

0	80
3	90
6	100
9	110
12	120
17	130
22	140
27	150
32	160
37	170
42	180
47	190
52	200
62	210
72	220
82	230
92	240
104	250
116	260
128	270
148	280
183	290
238	300
323	310
448	315



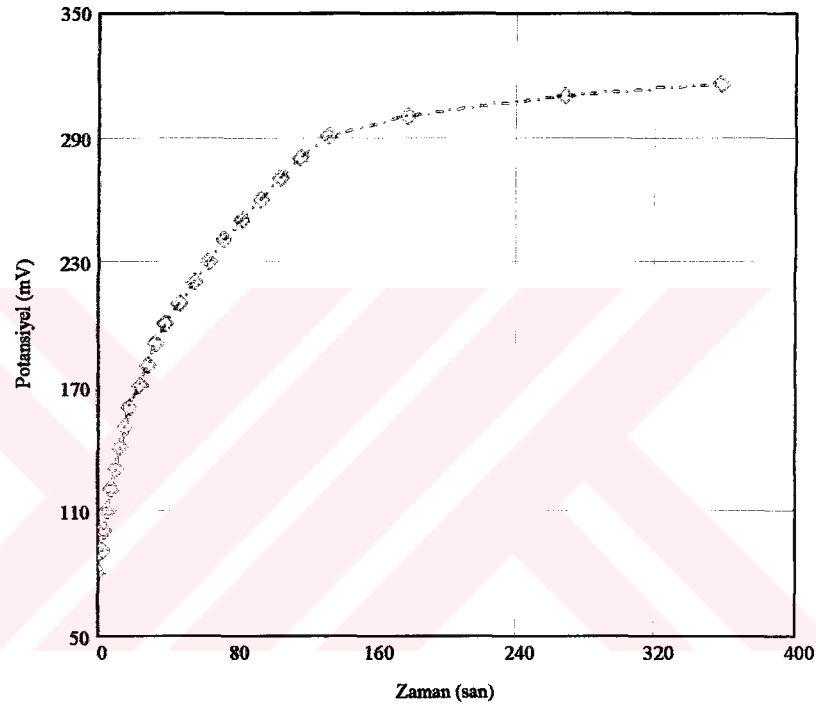
Şekil 5.7 30 C ve %30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi

**DENEY 7:**

i:=0..24

t<sub>i</sub>:= V<sub>i</sub>:=

0	80
2	90
4	100
6	110
8	120
10	130
13	140
16	150
19	160
24	170
29	180
34	190
39	200
47	210
55	220
63	230
73	240
83	250
93	260
105	270
117	280
132	290
177	300
267	310
357	315

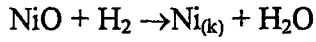


Şekil 5.8 40 C ve %30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin zamana göre değişimi

## 6. ELEKTROTTAKİ REAKSİYONUN MATEMATİKSEL MODELLEMESİ

Yatışkın olmayan durumda, potansiyelin zamana karşı ölçülmesinde elde edilen veriler Şekil 5.2 ile 5.8 arasında gösterilmiştir. Yakıt- elektrot yüzeyinde oluşan kinetiğin modeli için birçok model denendi. Bu modeller arasında, elde edilen verilerimize en uygun modelin otokatalitik model olduğu gözlenmiştir.

Modelin geliştirilmesinde, gözenekli Ni/PTFE elektrodunun yüzeyinin havanın O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek NiO'e dönüştüğü ve dolayısıyla yüzeyin tamamıyla NiO'le kaplanmış olduğu kabul edildi. Bu sebeple, elektrodun verimli çalıştırılabilmesi için NiO'in aşağıdaki reaksiyona göre elementel Ni'ye dönüşmesi gerekmektedir.



Birim yüzey alanı başına Ni miktarı arttıkça, yakıt pilinde daha fazla akım üretilecektir. Bu sebeple, voltajın zamana karşı davranışı NiO'in elementel Ni'ye indirgenme kinetiğinin davranışını verir. Bu sebeple bazı tanımlamalar matematik modelin daha iyi anlaşılması için gereklidir.

$\theta$  = Herhangi bir "t" anında yüzeydeki elementel Ni fraksiyonu

$1-\theta$  = Yüzeydeki NiO fraksiyonu

$C_{\text{H}_2}^*$  = Sulu KOH çözeltisinde H<sub>2</sub>'nin çözünürlüğü

Reaksiyon hızı,  $\theta$  ile orantılı olduğu gibi  $(1-\theta)$  ile de orantılıdır. Bu durumdan dolayı yüzeydeki Ni'nin fazla olması daha fazla H<sub>2</sub>'nin adsorbe olması ve NiO'in daha fazla indirgenmesi anlamına gelir. Hız kanunu aşağıdaki gibidir (Satterfield, 1991).

$$d\theta / dt = k'[\theta(1-\theta)]C_{\text{H}_2}^*$$

Herhangi bir sıcaklıkta  $k'$  ve  $C_{\text{H}_2}^*$  sabittir, bu sebeple eğer  $a = k' C_{\text{H}_2}^*$  ise yukarıdaki eşitliğin integralinin alınması ile ;

$$\text{Ln}[\theta/(1-\theta)] = at + b$$

Haline dönüşür.

Üretilen voltaj Ni'nin yüzeyde kaplanması ile orantılıdır. Bunun ifadesi aşağıdaki gibidir

$V \propto \theta$  veya  $V = \theta \cdot m$ 'dir.

$\ln[V/(m-V)] = at + b$  haline gelir. Buradaki  $m, a, b$  bilinmeyenleri MATHCAD Paket Programı ile bulunmuştur.

Deneylelerdeki  $m$  değerleri birbirlerinden biraz farklı olsa da 305 civarında kalmıştır. Teklif edilen model doğru ise,  $\ln[V/(m-V)]$  zamana karşı çizildiğinde düz bir doğru verecektir. Model ve deneysel verilerin birbiriyle uygunluğu Şekil 6.1 - 6.7 arasında verilmiştir. Şekiller kullanılan Mathcad Programındaki orijinal çıktılardır. Burada;

Given: Deneyde bulunan değerler

i: Deneyde hesaba katılan değer sayısı

Find: Bulunması istenilen değerler

slope: Eğim

intercept: Kesim noktası

Daha sonra Arrhenius denkleminde % 25 KOH konsantrasyonunda 20°C'den 55°C'ye değişen sıcaklıklara (1/T) karşı gelen görünür hız sabitlerinin logaritmalarının ( $\ln k$ ) değişimlerinin grafiği çizilerek deneysel verilere uygunluğu araştırılmıştır. Aynı şekilde % 30'luk KOH konsantrasyonu için de uygunluğu araştırılıp farklı iki konsantrasyon için görünür aktivasyon enerjileri bulunmuştur. % 20 ve % 30 KOH çözeltileri için bulunan görünür aktivasyon enerjileri sırasıyla 4457, 8480 Joule'dür.

**DENEY 1:**

i:=1..24

t<sub>i</sub>:= V<sub>i</sub>:=

m:=400

a:=1·10<sup>-2</sup>

b:=.745

Given

$$\ln\left(\frac{295}{m-295}\right)=a \cdot 338 + b$$

$$\ln\left(\frac{110}{m-110}\right)=a \cdot 30 + b$$

$$\ln\left(\frac{120}{m-120}\right)=a \cdot 40 + b$$

$$\text{Find}(m, a, b) = \begin{bmatrix} 301.776 \\ 0.014 \\ -0.978 \end{bmatrix}$$

0	80
10	90
20	100
30	110
40	120
50	130
60	140
70	150
80	160
90	170
100	180
110	190
120	200
122	210
134	220
146	230
158	240
170	250
185	260
203	270
223	280
248	287
298	290
338	295

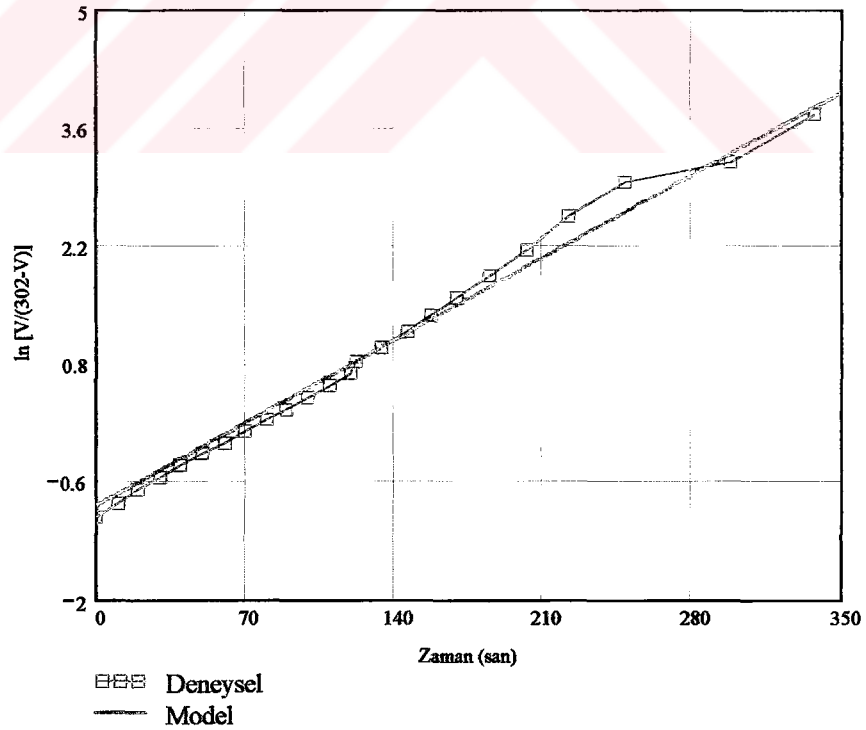
$$y_i := \ln\left(\frac{V_i}{302 - V_i}\right)$$

$$\text{slope}(t, y) = 0.014$$

$$T := 0..350$$

$$k(T) := .014T - .898$$

$$\text{intercept}(t, y) = -0.898$$



Şekil 6.1 20 C ve % 25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması

**DENEY 2:**

i:=1..25

t <sub>i</sub> :=	V <sub>i</sub> :=
0	80
3	90
6	100
9	110
12	120
17	130
22	140
27	150
32	160
37	170
42	180
47	190
52	200
62	210
72	220
82	230
92	240
104	250
116	260
128	270
148	280
183	290
238	300
323	310
448	315

b := .745

m := 400<sup>-2</sup>

Given

$$\ln\left(\frac{315}{m-315}\right) = a \cdot 448 + b$$

$$\ln\left(\frac{120}{m-110}\right) = a \cdot 12 + b$$

$$\ln\left(\frac{280}{m-280}\right) = a \cdot 148 + b$$

$$\text{Find}(m, a, b) = \begin{bmatrix} 315.124 \\ 0.019 \\ -0.767 \end{bmatrix}$$

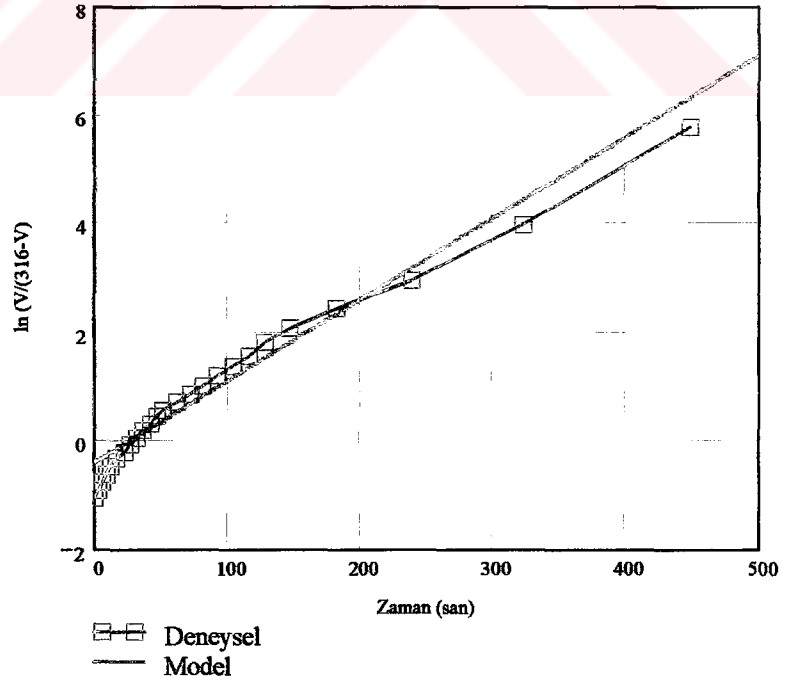
$$y_i := \ln\left(\frac{V_i}{316 - V_i}\right)$$

$$k1(T) := .015T - .43$$

$$\text{slope}(t, y) = 0.015$$

$$\text{intercept}(t, y) = -0.43$$

$$T := 0..500$$



Şekil 6.2 30 C ve %25 KOHçözeltilisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması



**DENEY 3:**

i:=1..25

t<sub>i</sub>:= V<sub>i</sub>:=

0	80
2	90
4	100
6	110
8	120
10	130
13	140
16	150
19	150
24	160
29	170
34	180
39	190
47	200
55	210
63	220
73	230
83	240
93	250
105	260
117	270
132	280
177	290
267	300
357	310

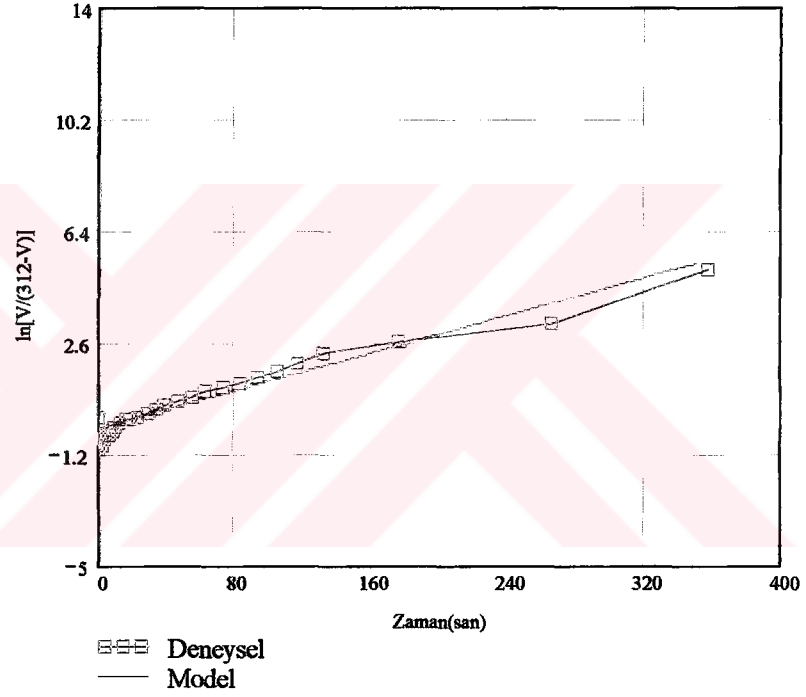
$$y_i := \ln\left(\frac{V_i}{312 - V_i}\right)$$

$$T := 0..350$$

$$\text{slope}(t,y) = 0.016$$

$$\text{intercept}(t,y) = -0.356$$

$$k1(T) := 0.016T - 0.356$$



Şekil 6.3 40 C ve % 25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması

**DENEY 4**

i:=1..27

$t_i :=$	$V_i :=$
0	80
1	90
2	100
3	110
4	120
6	130
8	140
10	150
12	150
14	160
16	170
18	180
23	190
28	200
33	210
41	220
49	230
57	240
67	250
77	260
87	270
99	280
114	290
139	300
174	310
274	315
424	320

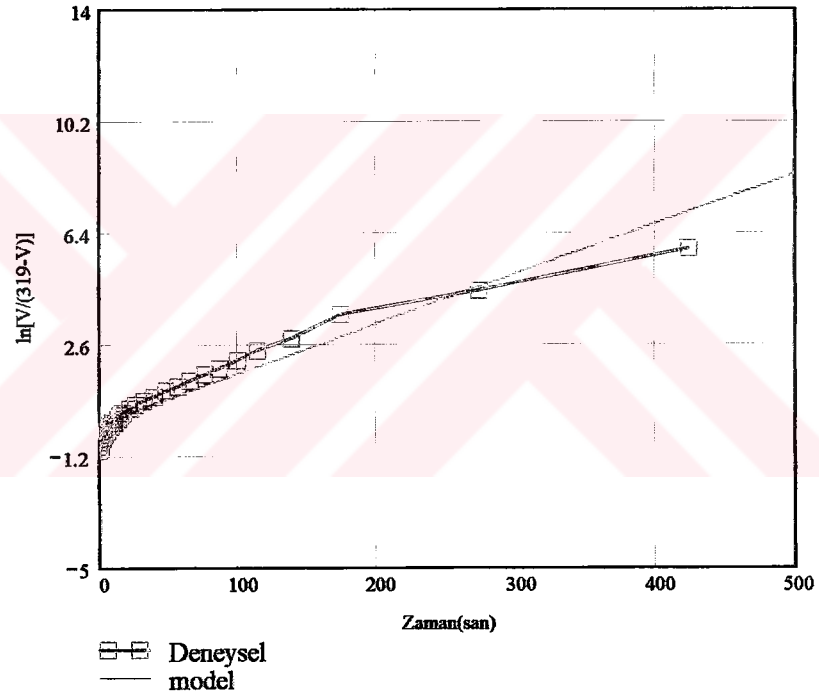
$$y_i := \ln\left(\frac{V_i}{319 - V_i}\right)$$

$$k1(T) := .017 \cdot T - .155$$

$$\text{slope}(t, y) = 0.017$$

$$\text{intercept}(t, y) = -0.155$$

$$T := 0..500$$



Şekil 6.4 55 C ve % 25 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması

**DENEY 5:**

i := 1..26

t<sub>i</sub> := V<sub>i</sub> :=

0	80
10	90
20	100
30	110
40	120
50	130
60	140
70	150
80	150
90	160
100	170
110	180
120	190
122	200
134	210
146	220
158	230
170	240
185	250
203	260
223	270
248	280
298	287
338	290
433	295
558	300

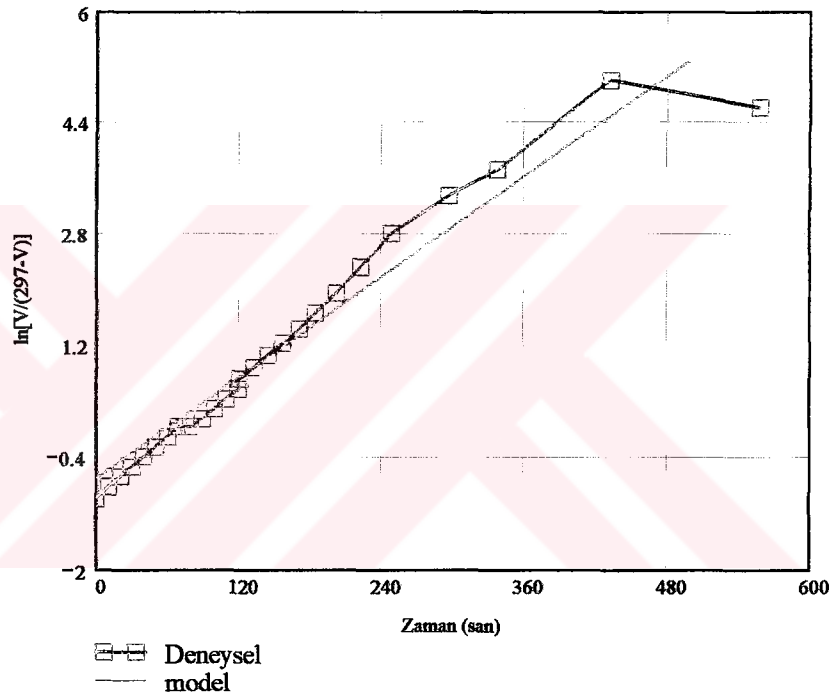
$$y_i := \ln\left(\frac{V_i}{297 - V_i}\right)$$

$$k1(T) := .012T - .705$$

$$\text{intercept}(t, y) = -0.705$$

$$\text{slope}(t, y) = 0.012$$

$$T := 0..500$$



Şekil 6.5 20 C ve % 30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılı

**DENEY 6:**

i:=0..24

t<sub>i</sub>:= V<sub>i</sub>:=

0	80
3	90
6	100
9	110
12	120
17	130
22	140
27	150
32	160
37	170
42	180
47	190
52	200
62	210
72	220
82	230
92	240
104	250
116	260
128	270
148	280
183	290
238	300
323	310
448	315

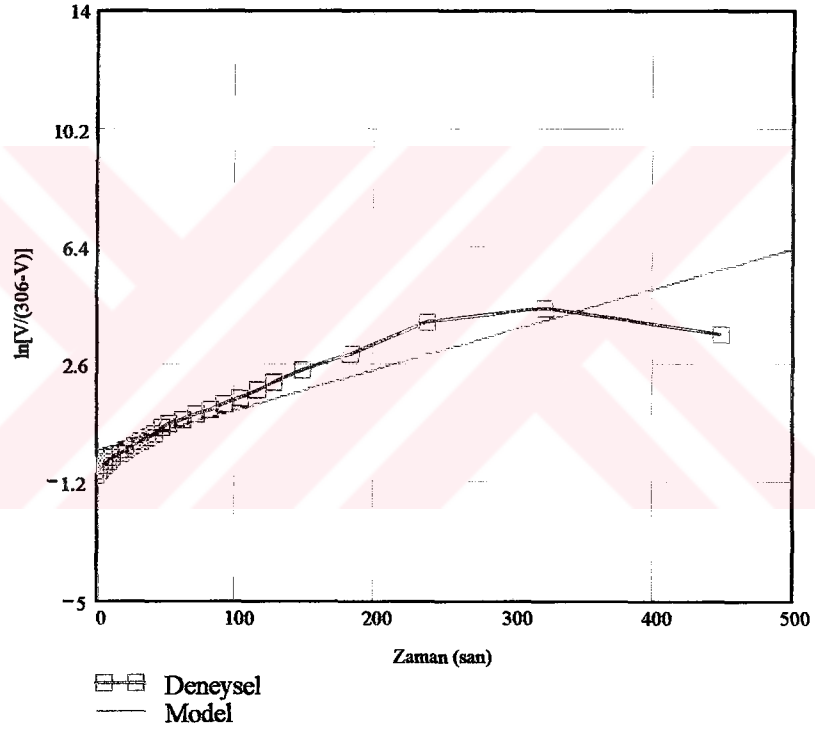
T:=0..500

$$y_i := \ln\left(\frac{V_i}{306 - V_i}\right)$$

kl(T) := .013T - .213

slope(t,y) = 0.013

intercept(t,y) = -0.213



Şekil 6.6 30 C ve % 30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması

**DENEY 7:**

i := 0.. 24

$t_i :=$	$V_i :=$
0	80
2	90
4	100
6	110
8	120
10	130
13	140
16	150
19	160
24	170
29	180
34	190
39	200
47	210
55	220
63	230
73	240
83	250
93	260
105	270
117	280
132	290
177	300
267	310
357	315

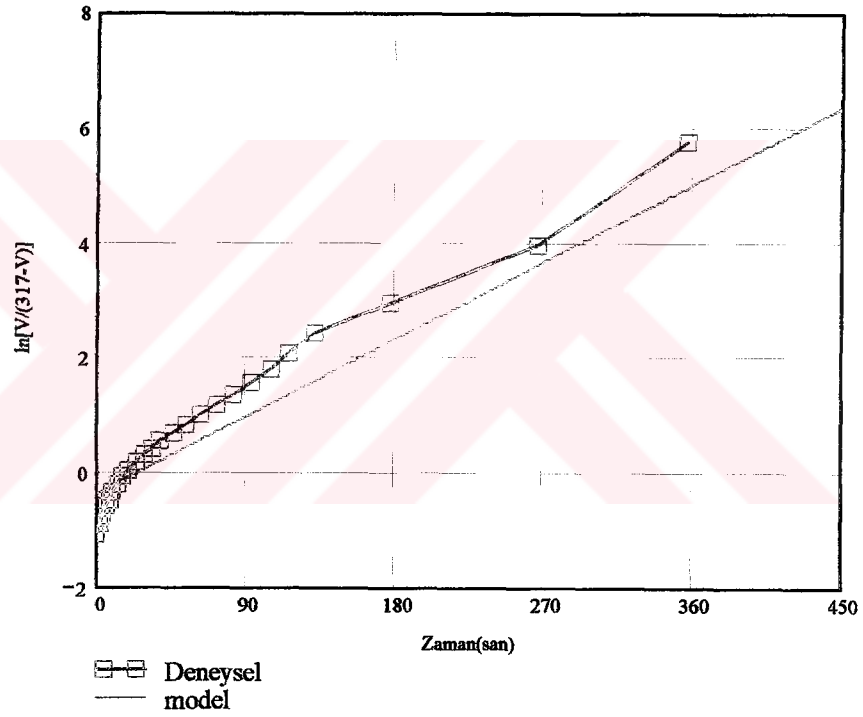
$$y_i := \ln \left( \frac{V_i}{316 - V_i} \right)$$

$$kI(T) := .015T - 0.4$$

$$\text{slope}(t, y) = -0.15$$

$$\text{intercept}(t, y) = -0.4$$

$$T := 0.. 500$$



Şekil 6.7 40 C ve % 30 KOH çözeltisinde deneysel verilerin modelle karşılaştırılması

### % 25 KOH çözeltisi için Arrhenius grafiği

$$k_1 := \begin{bmatrix} .014 \\ .015 \\ .016 \\ .017 \end{bmatrix} \quad T := \begin{bmatrix} 293 \\ 303 \\ 313 \\ 328 \end{bmatrix} \quad i := 0..3$$

$$k := 3600k_1$$

$$\ln(k) = \begin{bmatrix} 3.92 \\ 3.989 \\ 4.054 \\ 4.114 \end{bmatrix}$$

$$x := \frac{1}{T}$$

$$y_i := \ln(k_i)$$

$$u := 0.003, 0.00301, \dots, 0.0036$$

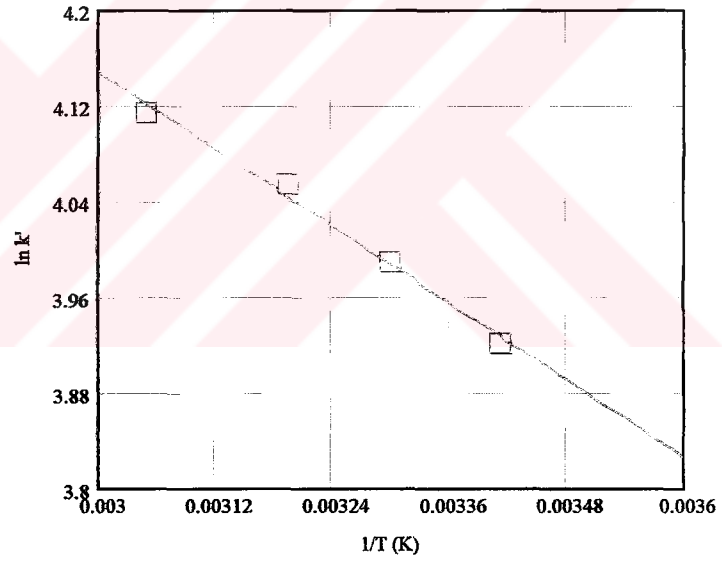
$$\text{slope}(x, y) = -536.163$$

$$z(u) := -536.16u + 5.756$$

$$\text{intercept}(x, y) = 5.756$$

$$E = 4457 \text{ J}$$

$$\frac{1}{T} = \begin{bmatrix} 3.413 \cdot 10^{-3} \\ 3.3 \cdot 10^{-3} \\ 3.195 \cdot 10^{-3} \\ 3.049 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$



□ □ Deneysel Veriler  
— Arrhenius Lineerligi

Sekil 6.8 Arrhenius lineerliği % 25 KOH

### % 30 KOH çözeltisi için Arrhenius grafiği

$$k := \begin{bmatrix} .012 \\ .013 \\ .015 \end{bmatrix}$$

$$T := \begin{bmatrix} 293 \\ 303 \\ 313 \end{bmatrix}$$

$$i := 0..2$$

$$k2 := 3600k$$

$$\ln(k2) = \begin{bmatrix} 3.766 \\ 3.846 \\ 3.989 \end{bmatrix}$$

$$x := \frac{1}{T}$$

$$u := 0.003, 0.00301, .0036$$

$$y_i := \ln(k2_i)$$

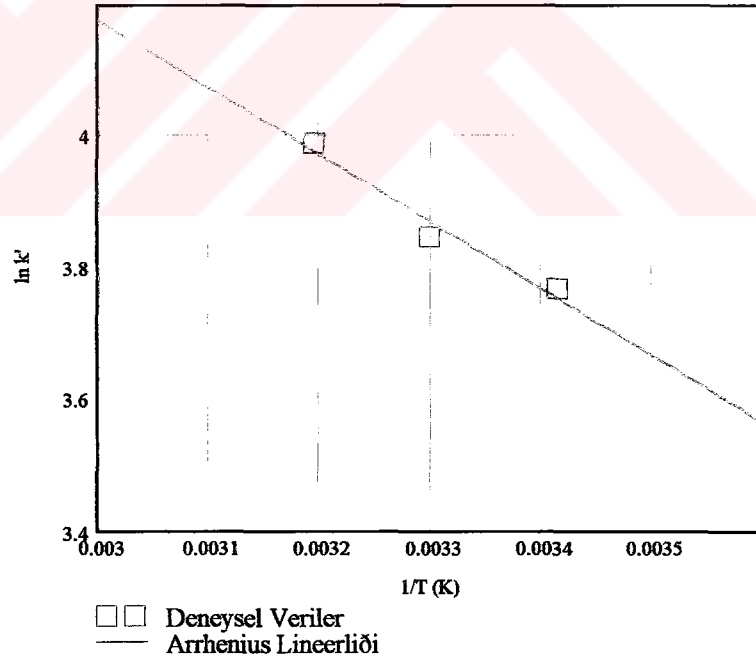
$$\text{slope}(x, y) = -1.02 \cdot 10^3$$

$$z(u) := -1.02 \cdot 10^3 \cdot u + 7.235$$

$$E = 8480 \text{ J}$$

$$\text{intercept}(x, y) = 7.235$$

$$\frac{1}{T} = \begin{bmatrix} 3.413 \cdot 10^{-3} \\ 3.3 \cdot 10^{-3} \\ 3.195 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$



Sekil 6.9 Arrhenius lineerliği 30 % KOH

## 1. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada özel olarak hazırlanmış Ni/PTFE'den yapılan çalışma elektrodu kullanılarak  $O_2/H_2$  alkali yakıt pillerinde  $H_2$  elektrodunda oluşan  $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$  reaksiyonunun indirgenme kinetiği incelenmiş ve otokatalitik reaksiyon kinetiğine uygun olduğu görülmüştür. Değişik sıcaklıklarda ( $20^\circ C$  ile  $55^\circ C$ ) ve farklı iki konsantrasyonda (% 25 KOH ve % 30 KOH) potansiyel değişimlerinin zamana karşı değişimi izlenmiştir. Sıcaklık arttıkça yatışkın hal durumuna erişme daha çabuk olmaktadır. Ayrıca KOH konsantrasyonu arttıkça yatışkın hale ulaşma daha uzun sürede olmaktadır

Model denklemimizde Nikelin alkali çözeltilerde katalizör görevi yaptığı ve indirgemenin otokatalitik reaksiyon davranışı gösterdiği gözlenmiştir.

Arrhenius Denkleminden %25 KOH ve % 30 'luk KOH'lardaki reaksiyon hız sabitlerinin logaritmasının  $1/T$  ( $1/K$ ) ya karşı çiziminden elde edilen lineer grafiklerden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. % 25 KOH için  $E_a=4457$  Joule/mol ve %30 KOH için  $8480$  Joule/mol bulunmuştur. Bu da KOH konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyonun daha zor olduğunu göstermiştir.



**KAYNAKLAR**

Appleby, A.J. ve Yeager, E.B., (1986), Energy,pg.11, 137.

Bacon, F.T. ve Young, G.J., (1960), Fuel Cells, Chapter 5, Reinhold Publishing Company, New York.

Berkem, A.R., (1993), Elektro Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

Bockris, J.O'M. ve Srinivasan, S., (1969), Fuel Cells, McGraw-Hill Book Company, New York.

Bockris, J.O'M. ve Srinivasan, S., (1969), Handbook of Fuel Cells Technology, Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Çeliker, H., Al- Saleh, M.A., Gültekin, S. ve Al- Zakri, A.S., (1991), “ A Mathematical Model for the performance of Raney Metal Gas Diffusion Electrodes”, Journal of the Electrochemical Society, 138:1671-1680.

Clark, A., (1974), The Chemisorptive Bond: Basic Concepts, Academic Press, New York.

Fogler, H.S., (1992), Elements of Chemical Reaction Engineering, 2<sup>nd</sup> Ed., Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

Hán, E., (1998), Amelioration of Electrodes in Alkaline Fuel Cells, Master of Science Thesis, The Middle East Technical University.

Hart, A.B. ve Womack, G.J., (1967), Fuel Cells: Theory and Application, Chapman and Hall Ltd., London.

Hirschenhofer, J., (1993), “ Status of Fuel Cell Commercialization Efforts”, American Power Conference, Chicago.

Gültekin, S., Yalvaç, B. ve Erturan, S., (1999), “ Effects of Temperature and Electrolyte Concentration on the Performance of Ni/ PTFE Porous Fuel Electrode in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Alkaline Fuel Cell ”, Sixth Grove Fuel Cell Symposium, 13-16 September 1999, Poster Session, London .

Kordesh, K ve Oliveria, J.C.T., (1988), "Fuel Cells: The Present State of The Technology and Future Applications, with Special Consideration of The Alkaline Hydrogen/Oxygen (Air) Systems", J. Hydrogen Energy, 13:411-427.

Laidler, K.J. ve Meiser, J.H., (1982), Physical Chemistry, The Benjamin/Cummings Publishing Company, California.

Marchetti, A.G. ve Loewe, W.R., (1994), Patent No:5,277,996, US.

Pekin, B., (1970), Fizikokimya Dersleri, Ege Üniversitesi Matbaası, İzmir.

Rahman, S., (1995), Development of Raney-Ni Gas Diffusion Electrodes for Fuel-Cells, PhD. Thesis, King Fahd University of Petroleum&Minerals, Dhahran.

Sanatade, G., (1971), "From Electrocatalysis to Fuel Cells", Battelte Research Center and The University of Washington Press.

Satterfield, C.N., (1991), Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2<sup>nd</sup> Ed., McGraw-Hill, Inc., New York.

Srinivasan, S., ( 1977), Journal of Electrochemical Society,136,2: 41c-48c.

Suresh, M.S. ve Subrahmanyam, A., (1994), “ Effects of Charged Open-Stand in Nickel/Hydrogen Cells”, Journal of Power Sources, 50,383-389.

Sunay, Ç., (Ekim 1998), Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi, 34-37.

Tilak, B.V. ve Yeo, R.S., Srinivasan, S., (1981), Comprehensive Teatise of Electrochemistry, Plenum Press, New York.

Twigg, M.V., (1989), Catalyst Handbook, 2<sup>d</sup> ed., Wolf Publishing Ltd., London.

Tomantschger, K. ve Kordesh, K., (1989), "Structural Analysis of AFC electrodes and Electrode Materials", J. Power Sources, 25:195-214.

Vogel, W. ve Klinedinst, K.A., (1977), Electrochim.Acta, 22,1385.

Williams, K.R., (1966), An Introduction to Fuel Cells, Elsevier Publishing Company, London.



**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 31.01.1967

Doğum yeri İstanbul

Lise 1978-1984 Beşiktaş Atatürk Lisesi

Lisans 1984-1989 Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fak.  
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 1991-1993 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Müh. Anabilim Dalı

Doktora 1993- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Müh. Anabilim Dalı

**Çalıştığı kurum**

1991-Devam ediyor YTÜ Kimya Müh. Bölümü Araştırma Görevlisi