Gazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

MM548 Yakıt Pilleri
(Faraday Yasaları)

Dr. Muhittin Bilgili

2.3 Birimler, Sabitler ve Temel Kanunlar

- Elektriksel Yük, q [C],
- Elektriksel Akım, I[A] ,
- Voltaj, V [V],
- Direnç(Rezistans),

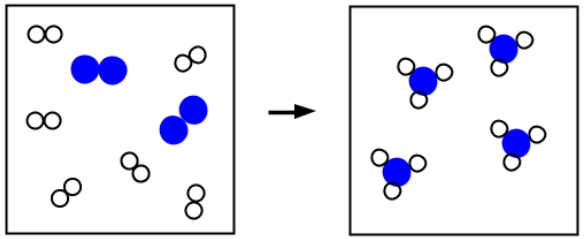
2.4.Faraday Kanunları (Türlerin Tüketimi ve Üretimi)

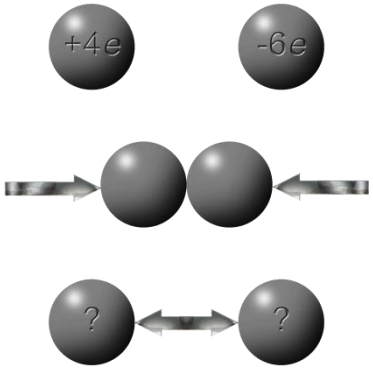
Bu bölümde, temel olarak önemli bir soruyu değerlendireceğiz:

- Belirli bir miktarda akımı üretmek için, belirli bir reaktifin ne kadarlık bir kütlesi gerekir?
- Tersinden, belirli bir miktarda ürünü üretmek için ne kadarlık bir akım gerekir?
- Açıkça görülüyor ki, temel ilişki, kütle ve yük korunumuna dayanmaktadır. Bir elektrokimyasal reaksiyondan kütle üretemeyiz, yalnızca onu yeni bir biçimde düzenleyebiliriz ve belirli miktarda reaktif, kimyasal denge reaksiyonu temelinde sabit sayıda yüklü bir tür üretebilir.

Faraday Kanunları
(Türlerin Tüketimi ve Üretimi)

- Belirli bir miktar akımın(elektrik) üretilmesi için, ne kadar reaktif gereklidir?
- Tersinden, belirli bir miktar ürün elde etmek için ne kadar akım gereklidir?
- kütlenin korunumu ~ yüklerin korunumu
- (Conservation of mass) ~ (conservation of charge)





Faraday Kanunları

Genel bir elektrokimyasal reaksiyon düşünelim

$$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$$

ν_i: Reaksiyon eşitliğindeki her bir i türünü dengelemek için gerekli molar katsayı.

Örneğin, Gümüşün zamanla kararması,
Gümüşün yükseltgenme reaksiyonu ; $\mathrm{Ag_s} \rightarrow \mathrm{Ag^+_{aq}} + \mathrm{e^-}$

1 mol gümüşten, 1 mol gümüş katyonu ve 1 mol elektron ortaya çıkar.
Ancak her reaksiyon **<u>1 mol reaktif-bir elektron</u>** prosesi DEĞİLDİR!!!

$$F = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ electrons/mole equivalent}}{6.242 \times 10^{18} \text{ electrons/C}} = 96{,}485 \text{ C/eq}$$

Faraday Sabiti (F)

<u>Faraday sabiti (F)</u>: Eşdeğer elektron molü başına geçen yükü temsil eder. Değeri **F=96 485 [C/eq.e$^-$]** ’dir.

$$F = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ electrons/mole equivalent}}{6.242 \times 10^{18} \text{ electrons/C}} = 96{,}485 \text{ C/eq}$$

Faraday sabiti **[Ah]** cinsinden de yazılabilir.

$$\frac{F = 96{,}485 \text{ C/eq}}{3600 \text{ C/Ah}} = 26.8 \text{ Ah/eq}$$

Eşdeğer Elektron (eq. e^-)

(**eq**uivalent **e**lectron)

Eşdeğer elektronlar (equivalent electron) çok önemli bir kavramdır. Fakat genellikle bir şekilde ihmal edilirler. Bir çok elektrokimyasal reaksiyon, gümüşün yükseltgenmesi (kararması) denkleminde olduğu gibi 1 mol reaktif için 1 mol elektron alıverişi olmayabilir.

- $Ag_s \rightarrow Ag^+ + e^-$ (1 mol reaktif, 1 mol elektron)

Örneğin: $4e^- + 4H^+ + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (1 mol O_2, 4 mol e^-)

Burada, bir mol oksijen için 4 mol elektron reaksiyona girer. Bu durumda, reaksiyona giren bir mol oksijen başına taşınan yük 4F olur. Ölçekleme (scaling) katsayısı **n**, ilgili türün bir molü başına aktarılan elektron sayısı olarak tanımlanır.

Ölçekleme Katsayısı, n [eq/mol] (scaling factor)

- $n = \frac{elektron\ sayısı}{ilgili\ türün\ molü} = [\frac{eq}{mol}]$

F=[C/eq]
nF=[eq.e^-/mol].[C/eq.e^-]=[C/mol]

- Böylece, nF kombinasyonu, ilgili türün bir molü başına geçen yüktür ve nF'nin birimi kulomb/mol'dür. "Mol" biriminin, seçilen türe özgü olduğu unutulmamalıdır. Yani, gerçekten de ilgili türün bir molüdür. İlgili türün seçimi bir fark yaratır ve basitçe n, herhangi bir seçilen türün reaktif tüketimi (veya ürün üretimi) ile geçen yük arasındaki ilişkinin belirlenmesine izin verir.
- Örneğin (2.29) denkleminde n, oksijen tüketimi için 4eq.elektron/mol.O_2'dir. Alternatif olarak, ilgili tür olarak üretilen su değerlendirildiğinde, n değeri 2'dir ve üretilen bir mol H_2O başına 2F Culomb geçmektedir.

Hidrojenin İndirgenmesi

Çoğu yakıt pili anodunda meydana gelen HOR'yi düşünelim:

- $H_2 \rightarrow 2e^- + 2H^+$ (2.31)

Burada, bir mol H_2 başına 2F kulomb geçmektedir (n = 2 eq elektron/mol H_2). Ayrıca elektrokimyasal reaksiyonlara paralel olarak bazı tamamen kimyasal olan reaksiyonların meydana gelebileceği unutulmamalıdır. Bu durumda, genel olarak çok reaksiyonlu prosesteki tüketim veya üretim ile geçen yük arasındaki ilişkiyi belirlemek için reaksiyonun tamamen kimyasal bileşeni de bilinmelidir.

Faraday Kanunları

Faraday Yasaları 1830'ların başlarında Michael Faraday, yük akışı ile kütle arasında bir ilişki kurarak, elektrolitik olarak ayrılan türlerin miktarının geçen toplam yükle orantılı olduğunu ortaya koydu [9]. Bu, Faraday'ın birinci elektroliz yasası için temel oluşturdu.

1. Geçen belirli bir yük için, oluşan ürünlerin kütlesi, ürünlerin elektrokimyasal eşdeğer ağırlığıyla orantılıdır.

Her ne kadar Faraday'ın sonuçları tamamen deneysel olsa da, bu orantı ilişkisinden yapılan önemli çıkarım, elektron akımının, genel bir denge reaksiyonu denkleminin bir parçası olarak korunan iyonlar ve elektronlar olduğunu bugün bildiğimiz ayrı parçacıkların bir sonucu olduğuydu. Bu anlayış, elektrikle ilgili çok sayıda olayın sayısal olarak ifade edilmesini sağladı ve protonlar ile elektronların doğasını ortaya çıkarmaya yardımcı oldu.

Faraday Kanunları

Faraday çalışmasında, ürün türünün kütlesinin geçen yükle doğru orantılı olduğunu da keşfetti. Bu yasa, elektrokimyasal denge reaksiyonu denklemleri yoluyla, bir reaksiyonda üretilen veya tüketilen kütle ile geçen yük arasında bir ilişki sağlamaktadır. Faraday'ın ikinci elektroliz yasası şöyledir:

2. Oluşan ürünün veya tüketilen reaktifin miktarı, geçen yükle doğru orantılıdır.

İkinci yasa, *yakıt pili çalışması* için en önemli yasadır. Bu sonuç, kütle korunumundan bekleyebileceğimiz şeydir; üretilen akım, reaksiyona giren veya üretilen kütleyle orantılıdır:

- $m \propto I$ (2.32)

Faraday Kanunları

Tamamen elektrokimyasal bir reaksiyonu düşündüğümüzde ve akımı taşıyan yüklü parçacıkların farklı yapısını kavradığımızda, geçen yük ile ilgili türün tüketimi veya üretimi arasında bir orantı ilişkisi olduğunu açıkça görürüz. Orantısallık, elektrokimyasal denge reaksiyonu denklemine dayanmaktadır ve şu şekilde ifade edilebilir:

- $$\dot{n}_x = \frac{iA}{nF} = \frac{I}{nF} \qquad (2.33)$$

Şimdi ilgili birimleri ve parametreleri inceleyelim:

$\dot{n}_x$ = x türünün molar tüketim veya üretim hızı (mol (x)/s)

I = akım (A)

A = yüzeysel elektrot alanı (cm^2)

i = akım yoğunluğu, = I/A (A/cm^2)

n = bir mol reaktant x başına eşdeğer elektron (eq/mol)

F = bir eşdeğer mol üzerinde taşınan yük (C/eq)

Faraday Kanunları

Yüzeysel (veya geometrik) elektrot alanı A, üstten bakıldığında elektrotun aktif alanıdır. Belirli bir elektrokimyasal reaksiyon için, [2.33] denklemi,

$$\dot{n}_x = \frac{iA}{nF} = \frac{I}{nF} \qquad (2.33)$$

belirli bir akımı üretmek için tüketilen reaktif miktarını ve bilinen bir akım için oluşan ürün miktarını belirlemede kullanılabilir. Bir elektroda gönderilen gerçek reaktif miktarı, Faraday yasasıyla belirlenenden daha fazla olabilir ancak kesinlikle daha az olamaz. Belirli bir reaksiyonda üretilen gerçek ürün miktarı, kesinlikle öngörülenden daha fazla olmayacaktır.

Örnek 2.2 Faraday Yasası Hesaplamaları

Akım çıkışı 4A olan tek bir hidrojen yakıt pilini (single cell) düşünelim:

Anot: $H_2 \rightarrow 2e^- + 2H^+$

Katot: $4e^- + 4H^+ + O^2 \rightarrow 2H_2O$

Genel: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

a) Elektrokimyasal reaksiyon için tüketilen H_2'nin molar hızı nedir?

b) Elektrokimyasal reaksiyon için tüketilen O_2'nin molar hızı nedir?

c) Elektrokimyasal reaksiyon için gereken havanın **minimum** molar akış hızı nedir? Havanın, hacimce %21 oksijen ve %79 azottan oluşan bir karışım olduğunu varsayalım.

d) Elektrokimyasal reaksiyon için sağlanan havanın **maksimum** molar akış hızı nedir?

e) Katotta su üretim hızı [gram/saat] cinsinden nedir? (Suyun moleküler ağırlığı MW_{H2O}=18 [g/mol])

f) Suyun üretim hızı (e) kısmında öngörülen değerden daha büyük veya daha küçük olabilir mi?

Çözüm 2.2 Faraday Yasası Hesaplamaları

<u>Verilenler:</u> I=4A tek hücreli bir hidrojen yakıt pili (single cell)

Anot: $H_2 \rightarrow 2e^- + 2H^+$

Katot: $4e^- + 4H^+ + O^2 \rightarrow 2H_2O$

Genel: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

SOLUTION (a) Consider the hydrogen as the "reactant of interest," x in Faraday's law. Also recall that 1 A = 1 C/s:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$$n = 2 \text{ electron eq/mol } H_2$$

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{iA}{nF} = \frac{4 \text{ C/s}}{(2 \text{ e}^-\text{eq/mol } H_2)(96{,}485 \text{ C/eq})} = 2.072 \times 10^{-5} \text{ mol } H_2/\text{s}$$

(b) Here, we are looking for the molar oxygen flow rate of oxygen consumed, which is determined from the oxidation–reduction reaction:

$$2H^+ + 2e^- + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

$$n = 4 \text{ electron eq/mol } O_2$$

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{iA}{nF} = \frac{4 \text{ C/s}}{(4 \text{ e}^-\text{eq/mol } O_2)(96{,}485 \text{ C/eq})} = 1.036 \times 10^{-5} \text{ mol } O_2/\text{s}$$

Çözüm 2.2 Faraday Yasası Hesaplamaları

(c) Now we are concerned with determination of the minimum required molar flow rate of air, which contains 79% nitrogen. The only required reactant here is oxygen, and the molar flow rate of oxygen required was solved in part (b). To achieve the same flow rate of oxygen in air, we simply must divide by the mole fraction of reactant (oxygen) in the air mixture. Note that nitrogen flow is inert here and simply "goes along for the ride":

$$\frac{\dot{n}_{O_2}}{0.21} = \dot{n}_{air} = \frac{i\,A}{nF} = \frac{4\ \mathrm{C/s}}{(0.21 \times 4\ \mathrm{e^{-}eq/mol\ O_2})(96{,}485\ \mathrm{C/eq}} = 4.94 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol\ O_2/s}$$

(d) There is no maximum of reactant supplied. The amount of reactant supplied is governed by, for example, the pumps and blowers that make up the system. Faraday's law only imposes a *minimum* amount of mass required to generate a given current.

e)

(e) Here, we are to determine the rate of water generation in grams per hours, which will require some minor unit conversion. The first step is to solve for the molar rate of water generation, which occurs at the cathode:

$$2H^+ + 2e^- + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

$$n = 2 \text{ electron eq/mol } H_2O$$

$$\dot{n}_{H_2O} = \frac{iA}{nF} = \frac{4 \text{ C/s}}{(2 \text{ e}^-\text{eq/mol } H_2O)}(96{,}485 \text{ C/eq}) = 2.072 \times 10^{-5} \text{ mol } H_2O/\text{s}$$

Now simply convert to the appropriate units using the molecular weight:

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{iA}{nF} \times \text{MW} = \frac{4 \text{ C/s}}{(2 \text{ e}^-\text{eq/mol } H_2O)(96{,}485 \text{ C/eq})}(18 \text{ g/mol})(3600 \text{ s/h})$$
$$= 1.34 \text{ g}_{H_2O}/\text{h}$$

(f) The value for water produced cannot be greater for a given current, since this would violate conservation of mass. Normally, the products cannot be less than that predicted either, unless another electrochemical reaction (called a side reaction) takes place that consumes some of the charge passed.

Örnek 2.3 (Yakıt Hücresi Yığın Hesaplamaları)

Her bir elektrotu 100 cm^2 aktif alana sahip, 20 hücreli bir yakıt hücresi yığını sürekli şartlarda 0.8 [A/cm^2] akım yoğunluğunda çalışmaktadır. Yakıt hücresinin nominal voltajı her hir hücre için 0.6 V'dur.

a) Bu yakıt hücresi yığınının saate ürettiği su miktarını gram cinsinden hesaplayınız.

b) Yığın potansiyelini ve elektriksel çıkış gücünü hesaplayınız.

Çözüm 2.3 Yakıt Hücresi Yığın Hesaplamaları

$i = 0.8\ A/cm^2$

$A = 100\ cm^2$

SOLUTION (a) This example is quite similar to the previous one, but with an additional complication that this is now a stack of fuel cells. Since they are in series, each fuel cell produces the same total current ($0.8\ A/cm^2 \times 100\ cm^2 = 80\ A$), and thus the total water produced is simply 20 times the rate of water generation of an individual fuel cell in the stack. Consider the ORR at the cathode:

$$4e^- + 4H^+ + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

For water production,

$$n = 2 \text{ electron eq/mol } H_2O$$

$$\dot{n}_{H_2O} = \frac{iA}{nF} = \frac{(0.8\ C/s \cdot cm^2\ 100\ cm^2)}{(2\ e^- eq/mol\ H_2O)(96{,}485\ C/eq)} = 4.15 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2O/s \text{ per fuel cell}$$

Now simply scale for the entire stack and to the appropriate units using the molecular weight and number of plates in series:

$$\begin{aligned}\dot{m}_{H_2O,stack} &= 20\frac{iA}{nF} \cdot MW \\ &= (20 \text{ cells})(4.15 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2O/s \text{ per fuel cell})(18\ g/mol)(3600\ s/h) \\ &= 538 \text{ g } H_2O/\text{ h per stack}\end{aligned}$$

Çözüm 2.3 Yakıt Hücresi Yığın Hesaplamaları

(b) Since the plates are in series, the stack voltage is

$$20 \text{ cells} \times 0.6 \text{ V per fuel cell} = 12 \text{ V per stack}$$

The cells are all in series and therefore all carry the same current of 80 A. The stack electric power is simply $P_e = IV$, or 960 W.

COMMENTS: This works out to be about 538 cm^3 of water per hour. Larger fuel cell engines have a significant amount of water production to manage. Consider that an automotive fuel cell engine should be on the order of 100 kW, and about 932 kg (around 2 lb) of water per minute would be produced! Much of this leaves the system as vapor, however.

2.5 Reaktif Kullanımı ve Verimi Ölçümleri

Bir elektrokimyasal reaksiyonun farklı açılardan verimini sayısal olarak belirlemek için kullanılan çeşitli ölçüler vardır. Tamamen elektrokimyasal bir reaksiyon için bir verim tipi, tüketilen türe dayanır. Bir galvanik proseste, Faraday yasasıyla hesaplandığı gibi ([2.33] denklemi) belirli bir reaksiyon için gereken ***minimum reaktif*** miktarı olacaktır. Uygulamada, minimum reaktif miktarını tam olarak sağlamak zorunda değiliz. Belirli bir akım için, hesaplanan bir minimum reaktif miktarı vardır ancak bir ***maksimum değer yoktur***.

Reaktiflerin gerçek akış hızı, reaktif beslemesi için kullanılan pompalar ve fanların bir fonksiyonudur. Açıkça görüldüğü gibi, ne kadar fazla akış beslemesi yapılırsa, o kadar fazla parazit güç (parasitic load) gerekir; bu nedenle genel olarak minimum gerekliliğe yakın bir besleme miktarı tercih etmeye çalışırız.

Reaktif Kullanımı ve Verimi Ölçümleri

Faraday verimi, bir galvanik proseste reaktifin kullanımının yüzdece ölçüsüdür.

- $$\varepsilon_f = \frac{teorik\ olarak\ gereken\ reaktant\ miktarı}{gerçekte\ temin\ edilen\ reaktant\ miktarı}$$

Faraday verimi, bir galvanik redoks reaksiyonunda yakıt için uygulandığında genellikle yakıt kullanımı verimi (μ_f) olarak adlandırılır:

- $$\mu_f = \frac{beslenen\ yakıt\ için\ teorik\ olarak\ gereken\ hız}{beslenen\ yakıtın\ gerçek\ hızı} \quad (2.35)$$

Reaktif Kullanımı ve Verimi Ölçümleri

- Bir elektrolitik proses için, bazı yan reaksiyonlar ve verimsizlikler meydana gelebilir ve tam dönüşümden daha azıyla sonuçlanabilir. Akım verimi şu şekilde tanımlanır:
- $$\varepsilon_c = \frac{reaksiyona\ giren\ veya\ \text{ü}retilen\ t\text{ürü}n\ gerçek\ h\text{ızı}}{reaksiyona\ giren\ veya\ \text{ü}retilen\ t\text{ürü}n\ teorik\ h\text{ızı}} \qquad (2.36)$$

Stokiyometrik oran

- **Stokiyometrik oran** Yakıt pili terminolojisinde, stokiyometri terimi, Faraday veriminin tersi olarak tanımlanır. Bu terminoloji öğrencilerin kafasını karıştırabilir çünkü stokiyometrik koşul tipik olarak aşırı yükseltgeyici bulunmayan bir kimyasal denge reaksiyonu denklemini açıklar. Burada stokiyometri terimi biraz farklı kullanılmaktadır ve anlamı, yanmada kullanılan eşdeğerlik oranının tanımına benzerdir. Kimyasal reaksiyonların aksine, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları elektrolitle ayrılır; bu nedenle her bir elektrotun farklı bir stokiyometrisi olabilir:
- Katodik stokiyometri şu şekilde tanımlanır:

$$\lambda_c = \frac{1}{\varepsilon_{f,c}} = \frac{katoda\ beslenen\ yükseltgeyicinin\ gerçek\ hızı}{yükseltgeyici\ için\ gereken\ teorik\ hız} \qquad (2.37)$$

- Anodik stokiyometri şu şekilde tanımlanır:

$$\lambda_a = \frac{1}{\varepsilon_{f,a}} = \frac{anoda\ beslenen\ yükseltgeyicinin\ gerçek\ hızı}{yakıt\ için\ gereken\ teorik\ hız} \qquad (2.38)$$

Kafa karışıklığını gidermek için, okuyucu, λ'nın yanı sıra ζ ve ξ dahil olacak şekilde literatürde stokiyometri için farklı sembollerin yaygın olarak kullanıldığını unutmamalıdır.

Stokiyometrik oran

- Reaktif için gereken teorik hız, Faraday yasasıyla hesaplanır ve beslenen reaktifin gerçek hızı, yakıtın veya yükseltgeyici besleme sisteminin bir fonksiyonudur. Bir önemli noktayı vurgulamak gerekiyor: Yakıt pilleri, daima 1'den büyük bir anot ve katot stokiyometrisine sahip olmalıdır.

- Birden daha küçük bir değer için, belirtilen akım üretilemez. Bölüm 4'te açıklanan nedenlerden dolayı, tam 1 olan bir stokiyometri de mümkün değildir çünkü reaktifin tek bir geçişi için anot veya katotta %100'lük bir Faraday verimi mümkün değildir.

Örnek 2.4 Stokiyometri ve Yakıt Kullanımı

Örnek: 20 cm^2 aktif alana sahip taşınabilir bir yakıt pili 0,75 V ve 0,6 A/cm^2 akım yoğunluğunda kararlı olarak (steadily) çalışmaktadır. Yakıt kullanım verimi % 50'dir ve katot stokiyometrisi (λ_c) 2,3'tür. Yakıt pilinin, şarj edilmeden önce üç gün çalışması beklenmektedir. Katot ortam havasıyla çalışırken, anot basınçlı hidrojen gazı ile beslenmektedir.

a) 200 atm (20,26 MPa), 298 K'de basınçlı gaz olarak depolanacaksa, gereken hidrojen yakıt deposunun hacmini belirleyiniz.

b) Eğer yükseltgeyici olarak saf oksijen kullanılacaksa, saf oksijen deposu ne kadar büyüklükte olmalıdır? Depolama basıncının 200 atm (20,26 MPa) ve ortalama ortam sıcaklığının 298 K olduğunu düşününüz.

Çözüm 2.4 Stokiyometri ve Yakıt Kullanımı

A= 20 cm^2

V=0,75 V

i=0,6 A/cm^2

$\lambda_c = 2{,}3$

$\mu_f = 0{,}5$

SOLUTION (a) First we need to solve for the total hydrogen required to provide three days of power: From Faraday's law for the anode on pure hydrogen

$$\dot{n}_{H_2} = \lambda_a \frac{iA}{nF} = 2 \times \frac{(0.6\text{A/cm}^2)(20\text{ cm}^2)}{(2\text{ e}^-\text{eq})/\text{mol H}_2)(96{,}485\text{ C/eq})}$$
$$\times (3600\text{ s/h})(24\text{ h/day})(3\text{ days}) = 32.25\text{ mol H}_2\text{ consumed}$$

$$(32.25\text{ mol})(2\text{ g mol}) = 64.5\text{ g H}_2$$

From the ideal gas law

$$PV = m\frac{R_u}{\text{MW}}T$$

For the hydrogen

$$\text{V} = \frac{mR_u}{\text{MW}} \cdot \frac{T}{P}$$
$$= \frac{(64.5\text{ g})[8.314\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}]}{2\text{ g/mol}}\left(\frac{298\text{ K}}{20{,}260{,}000\text{ Pa}}\right) = 0.0039\text{ m}^3 = 3.9\text{ L}$$

Çözüm 2.4 Stokiyometri ve Yakıt Kullanımı

(b) Following along the same methodology for the cathode side,

$$\dot{n}_{O_2} = \lambda_c \frac{iA}{nF} = 2.3 \times \frac{(0.6\ \mathrm{A/cm^2})(20\ \mathrm{cm^2})}{(4\ \mathrm{e^-eq/mol\ O_2})(96{,}485\ \mathrm{C/eq})}$$
$$\times (3600\ \mathrm{s/h})(24\ \mathrm{h/day})(3\ \mathrm{day}) = 18.51\ \mathrm{mol\ O_2\ consumed}$$

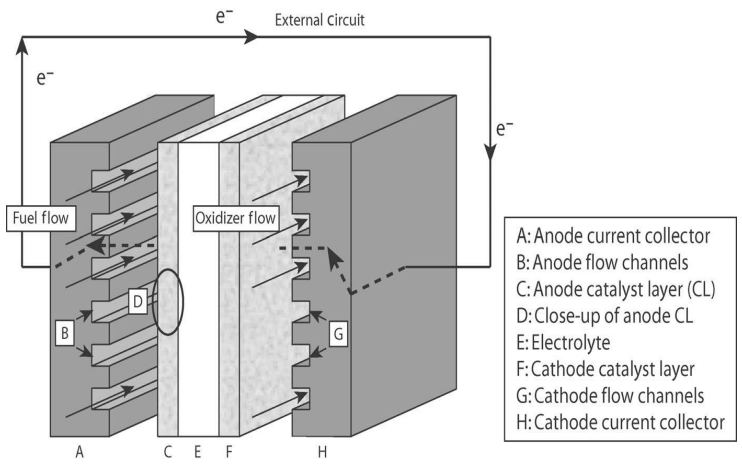
$$(18.51\ \mathrm{mol})(32\ \mathrm{g/mol}) = 592.2\ \mathrm{g\ O_2}$$

$$V = \frac{mR_u}{\mathrm{MW}}\frac{T}{P} = \frac{(592.2\ \mathrm{g})[8.314\ \mathrm{J/(mol \cdot K)}]}{32\ \mathrm{g/mol}}\left(\frac{298\ \mathrm{K}}{20{,}260{,}000\ \mathrm{Pa}}\right)$$
$$= 0.002265\ \mathrm{m^3} = 2.27\ \mathrm{L}$$

COMMENTS: Note these results are for a very low power (9-W) system. Around 10–20 W is needed for many portable applications, so the storage volume would greatly increase. Three days of power without a recharge in a portable device is quite difficult to achieve. Storage volume could be improved with increased performance, higher pressure storage fuel recirculation, or alternate storage techniques, such as use of liquid fuel.

2.6. Genel Olarak Yakıt Pili

Artık elektrokimyasal reaksiyonların temellerini öğrendiğimize göre, şimdi temel yakıt pili çalışma prensipleri üzerinde durabiliriz. Genel bir yakıt pili, ilgili bölgeler A ile H arasında etiketlenmiş halde Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Her yakıt pili tipi, kendine has malzeme, yapı ve tasarım özelliklerine sahiptir ancak temel düzeyde tümü bu genel tasarıma indirgenebilir. Temel bileşenlerin, Şekil 2.9'da gösterilenlerle aynı olduğunu unutmayalım. İyonik ve elektronik direnç kayıplarını azaltmak ve güç yoğunluğunu arttırmak için, bir yakıt pilindeki bileşenler, iyonlar ve elektronlar için mümkün olan en kısa yol uzunluğuna sahip olacak şekilde tasarlanır.

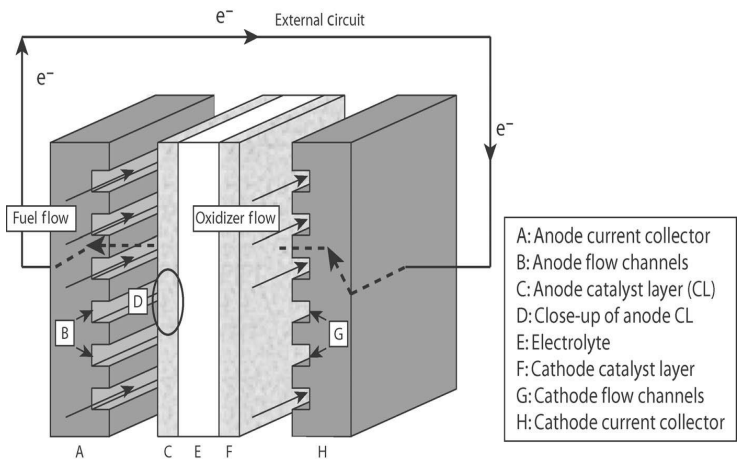


Şekil 2.9 Genel Yakıt Pili

2.6. Genel Olarak Yakıt Pili

Seri haldeki bitişik pillerin anot ve katodunu bağladığı için *bipolar plaka* veya *pil ara bağlantısı* olarak da bilinir. **Akım toplayıcının fonksiyonları** şu şekilde sıralanabilir:

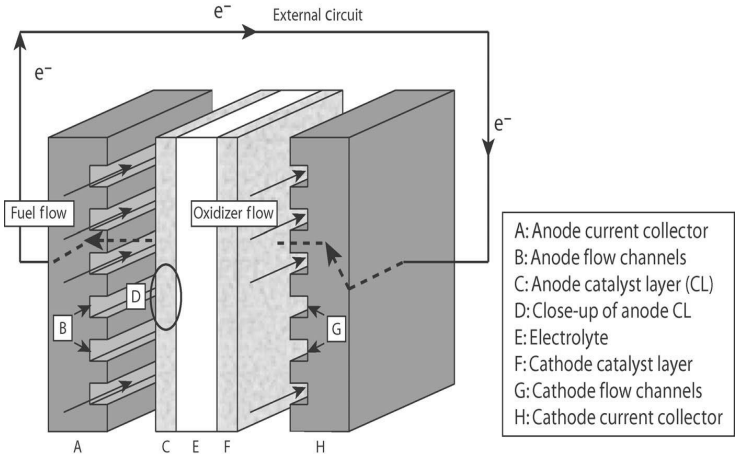
1. Elektronları anot B'den harici devreye veya bir yığındaki bitişik katoda iletirler.
2. "B" ile etiketli akış kanalları üzerinden yakıt (sıvı veya gaz) akışı beslemesi yapar. Yakıt, yakıt yükseltgenmesinin gerçekleştiği anot elektrotu C'ye difüze olur veya yayılır[4].
3. Yığının yapısal bütünlüğünü sağlar (hepsinde olmasa da çoğu tasarımda).
4. Genellikle akım toplayıcının içinden geçen bir soğutucu akışı yoluyla, reaksiyondaki verimsizlikler yüzünden üretilen atık ısıyı transfer ederek sıcaklığı sabit bir değere getirir.



Şekil 2.9 Genel Yakıt Pili

2.6. Genel Olarak Yakıt Pili

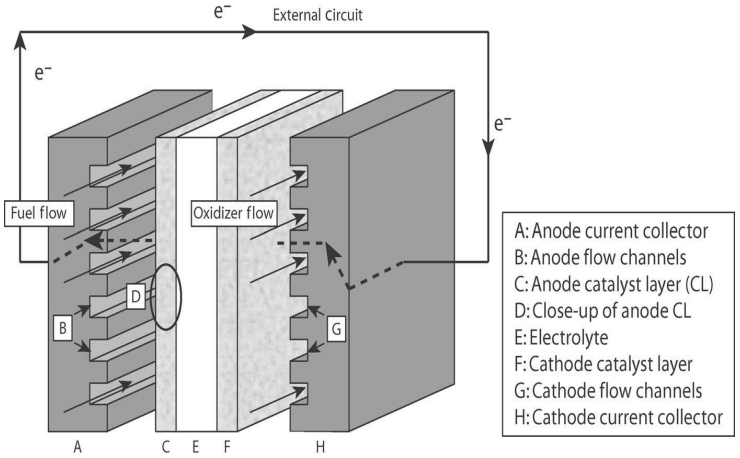
Her türden yakıt pili yığını için **akım toplayıcı malzemeleri** aşağıdaki gereklilikleri karşılamalıdır:
1. Hafif, kompakt ve yüksek düzeyde dayanıma sahip.
2. Düşük maliyetli malzeme ve imalat prosesi.
3. Öngörülen kullanım ömrü boyunca yüksek elektrik iletkenliği.
4. Yükseltgenme ve indirgenme ortamlarında yüksek korozyon direnci.
5. Yakıt ve yükseltgeyici akışına karşı geçirmezlik.
6. Kullanım ömrü boyunca malzeme ayrışması veya elektriksel bozunum olmamalıdır.
7. Uygun ısıl genleşme özellikleri (yüksek sıcaklıklı yakıt pilleriyle daha fazla ilgilidir).
8. Kaçakları önlemek amacıyla reaktant akışı için uygun sızdırmazlık özelliğine sahip olmalıdır. Bu genellikle pil plakasının çevresi etrafına takılan contalarla sağlanır.



Şekil 2.9 Genel Yakıt Pili

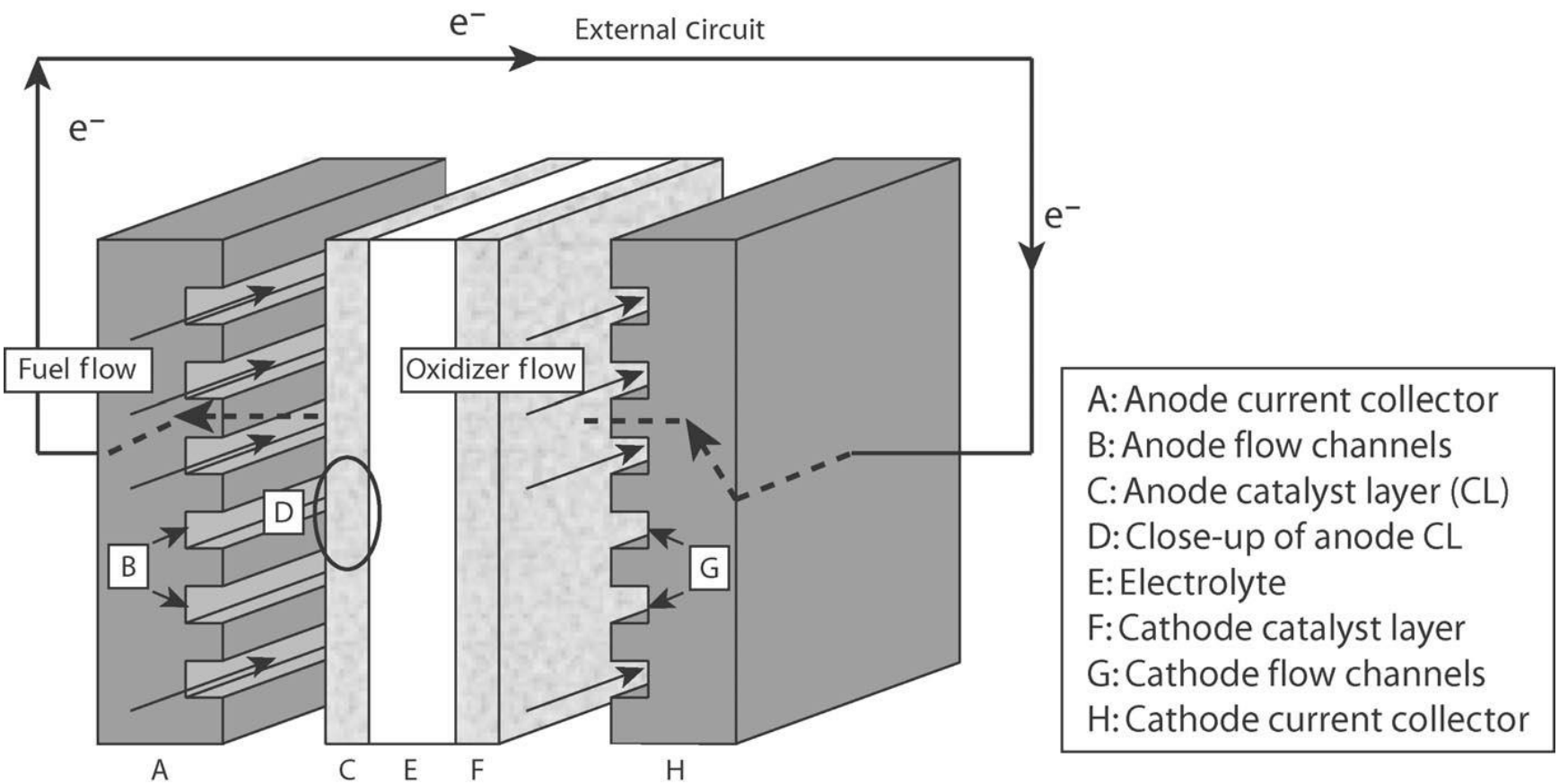
2.6. Genel Olarak Yakıt Pili

Akım toplayıcı malzemesi ve imalat mühendisliği, araştırma ve geliştirmenin aktif alanlarıdır. Halihazırda, yakıt pili yığınlarındaki bipolar plakalar için çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklı yakıt pilleri için özel kaplanmış metaller, grafit ve katkılı polimerler kullanılagelmiştir. Yüksek sıcaklıklı yakıt pillerinde bu amaç için birincil olarak seramikler kullanılagelmiştir.



Şekil 2.9 Genel Yakıt Pili

2.6. Genel Olarak Yakıt Pili



Şekil 2.9 Genel Yakıt Pili

Çeşitli gaz akış kanalı tasarımı örnekleri

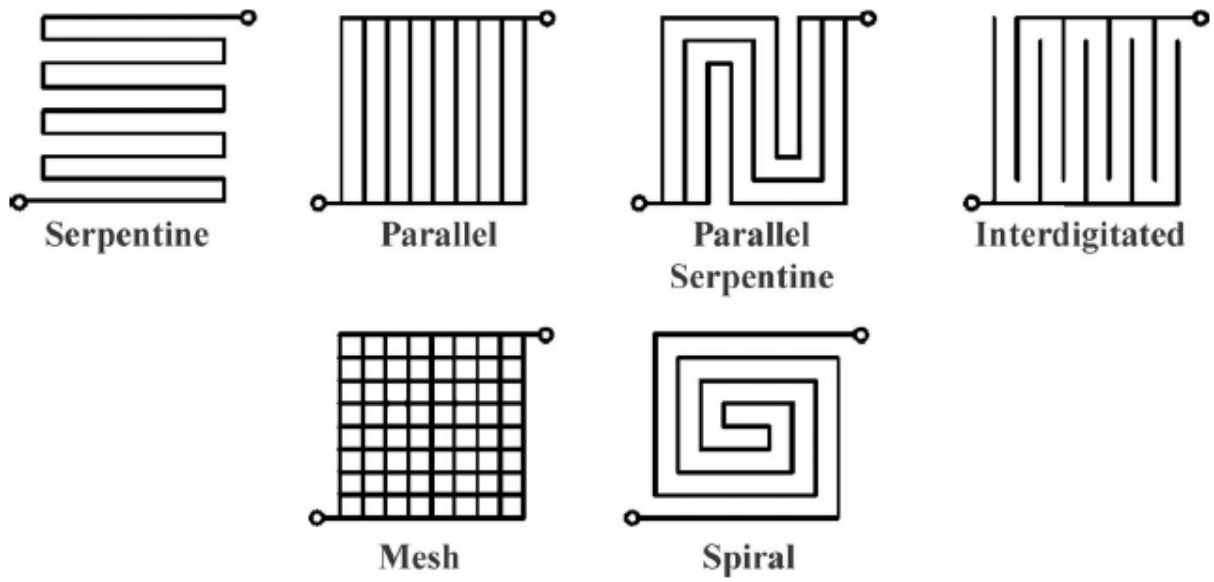


Figure 2.10 Examples of various flow field designs. (Images courtesy of Soowhan Kim.)

Şekil 2.10 Çeşitli akış kanalı tasarım örnekleri.

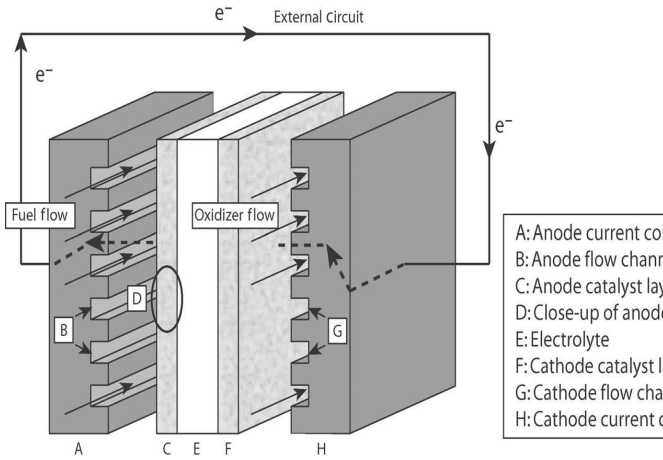
Şekil 2.9'daki bileşen B, anodik akış alanı veya yakıt akış alanı olarak bilinmektedir. Her ne kadar ayrı bir parça olabilse de, tipik olarak doğrudan akım toplayıcı plakanın içine işlenir veya burada oluşturulur. **Anot akış alanının temel işlevleri**,

1. yakıtın anoda taşınmasını kolaylaştırmak ve
2. reaksiyon ürünlerinin atılmasını kolaylaştırmaktır.

(Sayfa 50-58 arasını okuyunuz.)

Anot elektrot

Şekil 2.9'daki bileşen C, anot elektrotudur. Anot, elektrokimyasal reaksiyonu önemli oranda kolaylaştıran ince bir katalizör bölgesine sahiptir. Bu bölge genellikle katalizör katmanı olarak adlandırılır ancak bu adın ifade ettiklerinden çok daha karmaşık bir yapıdadır. Anot, yakıt yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği yerdir. **Anot katalizör katmanının** temel fonksiyonları şunlardır:



1. Katalizör yoluyla yakıt yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlamak.
2. İyonları reaksiyon alanından elektrolit bölgesi D'ye iletmek.
3. Elektronları reaksiyon alanından anot akım toplayıcısı A'ya iletmek.
4. Katalizör konumlarına/konumlarından reaktant taşınımını ve ürün atımını kolaylaştırmak.

CL-**C**atalyst **L**ayer (Katalizör Tabakası)

PEMFC katalizör tabakasının elektron mikroskobunda görüntüsü

Katalizör katmanının, yüksek elektriksel *ve* iyonik iletkenliğe sahip olması gerektiğine dikkat ediniz. Katalizör, kolaylaştırılmış bir reaksiyon alanı sağlayarak elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesini sağlar ve yakıtın anotta "galvanik olarak yakıldığı" söylenebilir. Katalizör katmanı, tipik olarak oldukça incedir ancak gözenekli ve üç boyutlu yapıdadır ve reaktant, katalizör ve bir reaksiyon olmasını sağlayan iyon ve elektron iletkenleri ile arayüz oluşturan tek elemandır.

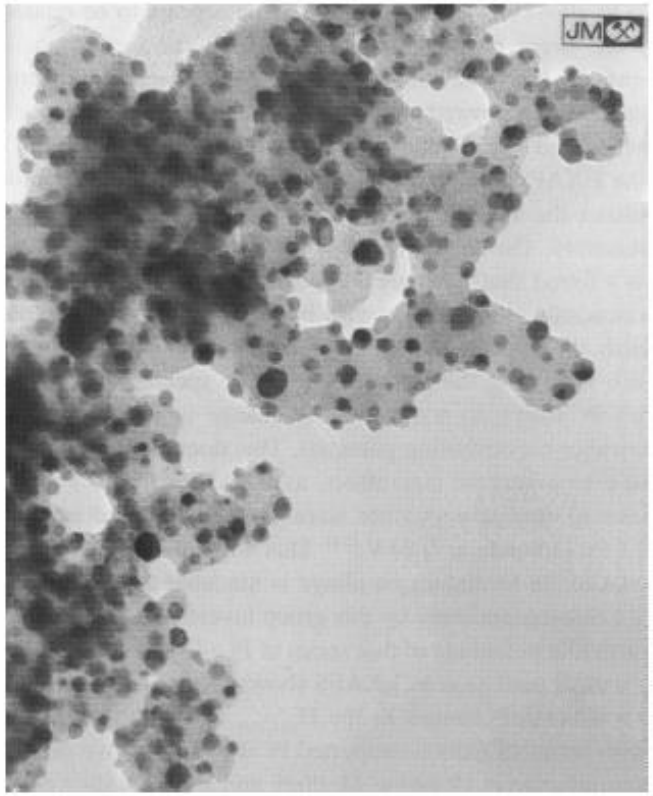
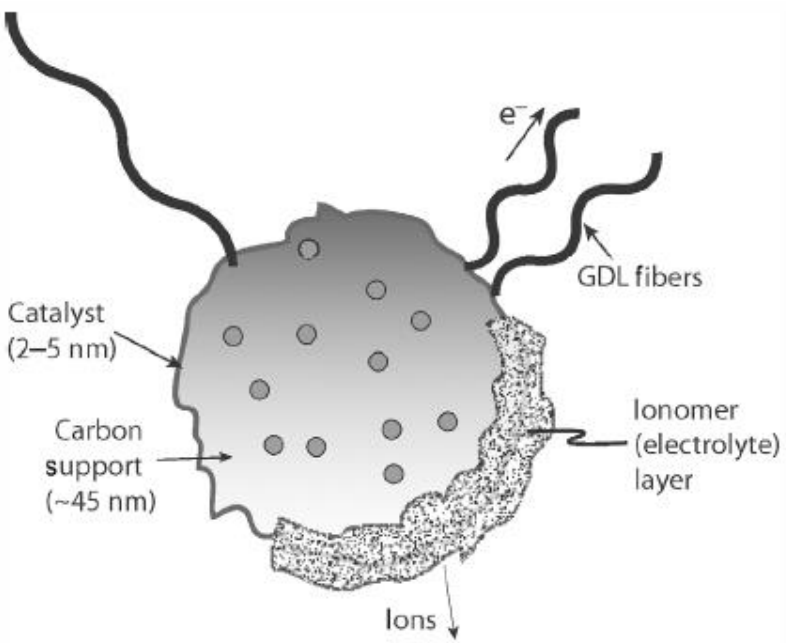


Figure 2.11 Transmission electron micrograph of PEFC catalyst layer [10].

Karbon destekli katalizör

Daha önce üzerinde durulduğu gibi, hem anot hem de katodun (F ile etiketli), yüksek düzeyde karışık halde iyonik ve elektronik iletkenlik ve gözenekliliğe sahip olması gerekir. Bunu sağlamak için katalizör katmanları, katalizör, elektrolit, elektron iletkeni ve reaktant taşınımı için boşluklardan oluşan, üç boyutlu ve yüksek düzeyde gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu katmanın, çoğu yakıt pili için tipik olarak yaklaşık %40 ila 70 arasında olan yüksek düzeyde göreli gözenekli yapısı dikkat çekicidir. Bu yüksek düzeyde gözenekli yapıdaki reaksiyon, reaktant, katalizör, ana elektrolite giden kesintisiz bir yol içeren bir iyonik iletken ve akım toplayıcıya giden kesintisiz bir yol içeren bir elektronik iletkenin aynı anda mevcut olmasına bağlıdır. Bu, Şekil 2.12'de şematik olarak gösterilmektedir. Her ne kadar akım yoğunluğunun hesaplanması için elektrotun yüzeysel aktif alanı olarak elektrotun geometrik veya planform[5] alanını rahatlıkla kullanıyor olsak da, reaksiyon için mevcut olan gözenekli elektrotun doğru aktif alanı, yüzeyin üç boyutlu yapısı nedeniyle daha büyük olabilir.



ıe simultaneous presence of reactant, catalyst, an ionic conductor v
electrolyte, and a continuous path of electrical conductivity is nee
ce at a catalyst site. A catalyst rendered inactive by these situati
.

Şekil 2.12

Efektif ve efektif olmayan katalizörün reaksiyon yolu

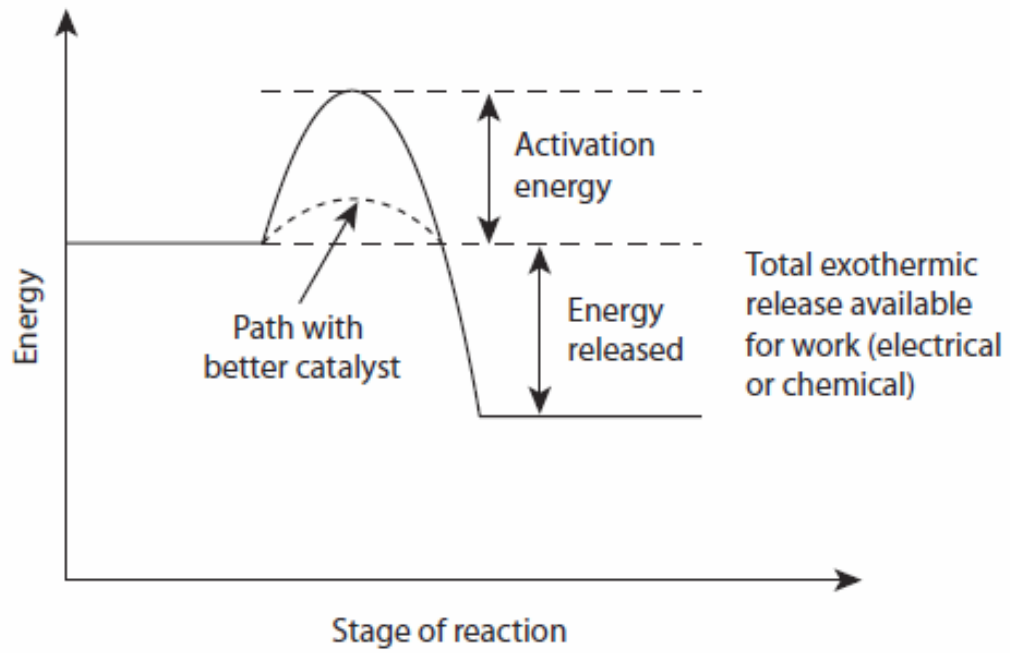
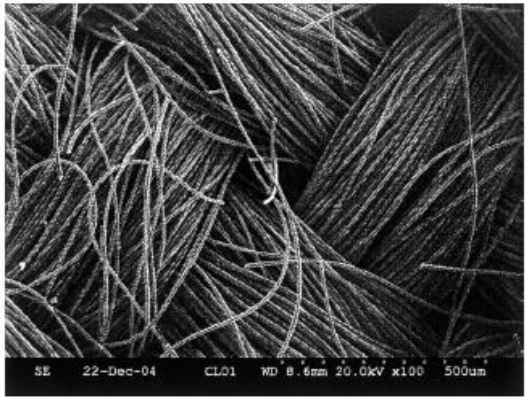
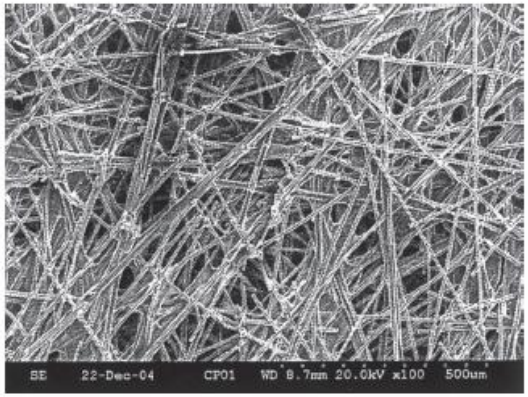


Figure 2.13 Reaction plane for effective and ineffective catalysts.

Gas **D**iffusion **L**ayer (GDL)



a) Woven carbon cloth



b) Nonwoven carbon paper bound with thermoset resin

Figure 2.14 Close-up scanning electron microscope images of (*a*) woven carbon cloth and (*b*) nonwoven carbon paper bound with graphitized thermoset resin diffusion media used in PEFCs.

Elektrolit

- Bir yakıt pilindeki elektrolitin (Şekil 2.9'da E) üç ana amacı vardır:

1. Reaktantları fiziksel olarak ayırmak.
2. Yük taşıyan iyonları bir elektrottan diğerine iletmek.
3. Anot ile katot arasında elektronik iletkenliği engellemek.