

Gazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

MM548 Yakıt Pilleri

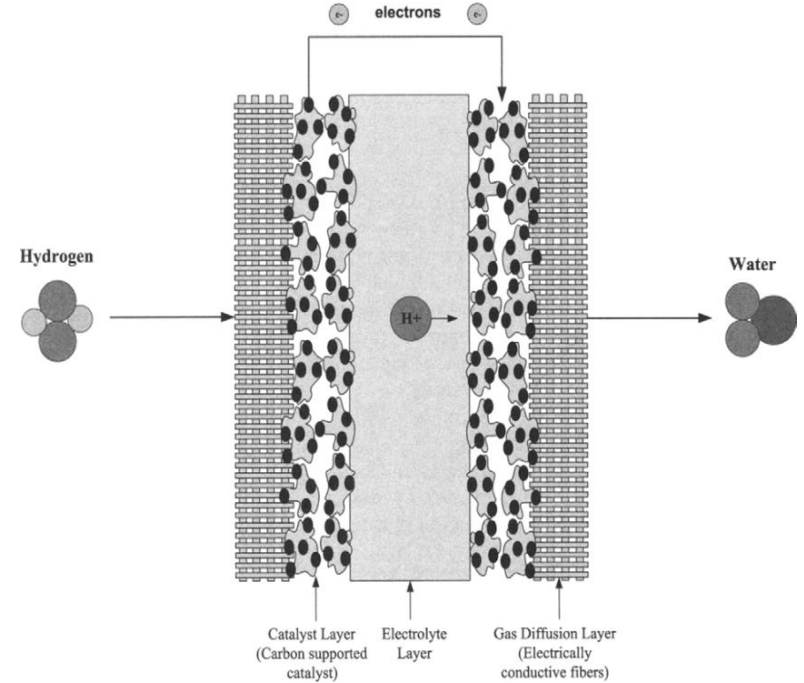
Bölüm-2

Elektro-Kimyasal Süreçler ve Elektrik Üretimi

Dr. Muhittin Bilgili

Yakıt Pili nedir?

- Yakıt pili negatif olarak yüklenmiş elektrot (anot), pozitif olarak yüklenmiş elektrot (katot) ve elektrolit membrandan meydana gelir.
- Hidrojen anotta proton ve elektronlarına ayrılır, oksijen katotta indirgenir. Protonlar anottan katoda elektrolit membran vasıtasıyla transfer edilirler. Elektronlar katoda dış bir devre üzerinden taşınırlar.
- Doğada moleküller iyonik halde kalamazlar ve bir an evvel nötr hale geçmek için başka bir molekül ile birleşirler. Yakıt pili içerisindeki hidrojen protonları özel malzemelerin kullanımı ile molekülden moleküle hareket ederken iyonik halde kalırlar.
- Protonlar polymer membran (persulfonic acid groups with a Teflon backbone) üzerinden hareket ederler. Elektronlar, elektrik iletken malzemeler ile harekete geçirilerek yüke doğru taşınırlar.



Tek hücreli PEM yakıt pili konfigürasyonu [2]

Elektro-Kimyasal Süreçler ve Elektrik Üretimi

- Kimyasal reaksiyon,
- Elektrokimyasal reaksiyon,
- Bilimsel birimler,
- Sabitler (Faraday sabiti),
- Temel Kanunlar.

Elektrokimyasal ve Kimyasal Reaksiyonların Karşılaştırılması

- Kimyasal üretim veya güç üretiminde genellikle, istenilen sonucu elektrokimyasal veya tamamen saf kimyasal bir reaksiyonla elde etme seçeneğimiz vardır. Buna bir örnek elektrik üretimidir.
- Elektrik üretmek için, bir yakıt ve oksitleyicinin saf kimyasal reaksiyonu (yanma) ısı üretmek için kullanılır. Bu ısı harekete dönüştürülür (örneğin pistonlar yardımıyla) daha sonra bu hareket bir jeneratöre aktarılarak elektrik enerjisi elde edilir.
- Elektrik enerjisini, direkt olarak yakıt ve oksitleyicinin -akım üreten- elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda elde etme seçeneğimiz de vardır. Bu iki seçenekten birinin tercih edilmesi hususunda pratikte kolaylık, kalite, güvenlik ve maliyet gibi birçok neden vardır. Her iki tipte de, aynı yakıt ve oksitleyicinin toplam reaksiyonu, reaksiyona girenlerin (reaktant) kimyasal bağlarındaki aynı enerjiyle başlar ve mol başına aynı kimyasal enerji açığa çıkar. Aradaki fark, kimyasal enerjinin ortaya çıkma formundadır.
- Bir pil veya yakıt pilindeki gibi, **elektrokimyasal reaksiyonlar** atom bağlarında depolanmış kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü **direkt olarak** (akım ve voltaj) sağlar. Kimyasal reaksiyonda ise, bu kimyasal enerji ısıya çevrilir.

Carnot Verimi

Bir ısı makinesinin termal verimi Carnot verimiyle sınırlıyken elektrokimyasal reaksiyon kullanan bir makinenin ise değildir. Kimyasal reaksiyonla çalışan bir ısı makinesinin termal verimi

$$\eta_{th,carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Sonuç olarak, çevre sıcaklığı ve çalışma sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı düşükse, ısı makineleri verimsizdir.

Elektrokimyasal reaksiyonda carnot limitleri uygulanmasa da bu durumun aşağıdaki anlamlara gelmediğinin bilinmesi önemlidir:

- Elektrokimyasal reaksiyonun veriminde limit yoktur. Bu konu Yakıt Hücresi Sistemlerinin Termodinamiği bölümünde incelenecektir. (Bölüm-3)
- Elektrokimyasal reaksiyon her zaman kimyasal reaksiyondan daha yüksek termal verime sahiptir. Fakat; çalışma şartlarına bağlı olarak, kimyasal bazlı çevrim elektrokimyasal bazlı çevrimden daha yüksek verime de sahip olabilir.

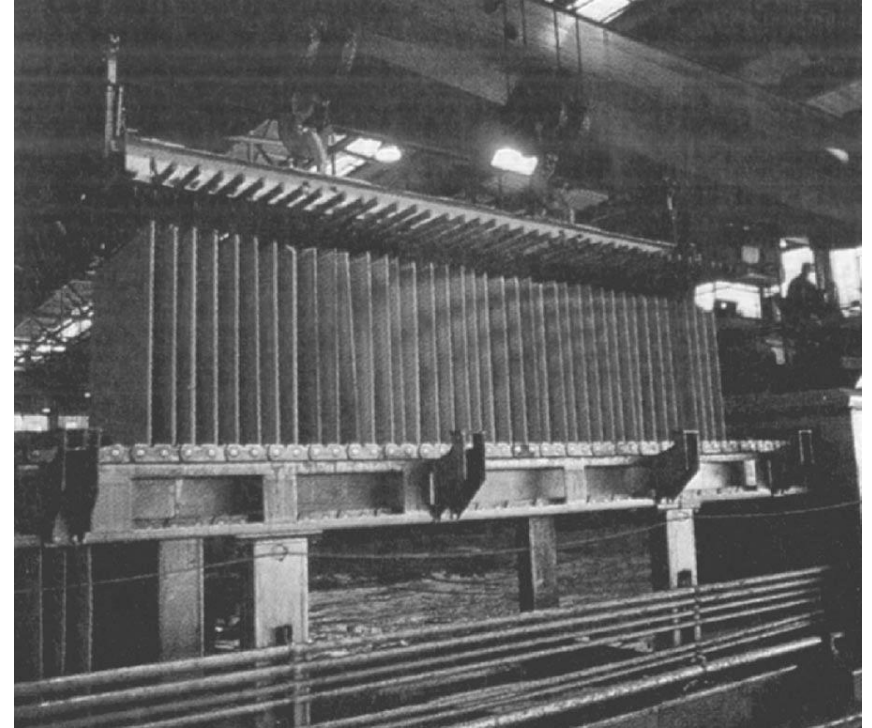
Elektrokimyasal ve Kimyasal Reaksiyonlar

Birçok elektrokimyasal reaksiyon, kimyasal reaksiyona kıyasla çok daha düşük sıcaklıklarda, çok daha verimli olarak çalışma potansiyeline sahiptir. Elektrokimyasal yöntemlerin, mekanik veya kimyasal alternatiflerine göre çok daha yaygın kullanıldığı bir çok örnek mevcuttur. Örneğin;

- 1. Kimyasal veya Malzeme Üretimi:** 1800'lerin ilk yıllarından 1900'lere kadar, Alüminyum, alüminyum kloridin kimyasal indirgenmesi yöntemiyle üretilmiştir. Bu yöntemle üretilen alüminyum, nadir ve pahalı olmuş, kıymetli bir metal gibi görülmüştür.
- 2. Piller:** 2005 yılında yapılan bir çalışmaya göre, yılda 38 milyar dolar değerinde 70 milyar pil üretilmekte ve bu rakamlar gitgide büyümektedir [2]. Alüminyum üretimine kıyasla küçük da olsa, bu değer taşınabilir ve kablosuz enerji ihtiyacı arttıkça sürekli olarak yükselmektedir.

Elektrokimyasal ve Kimyasal Reaksiyonlar

- 3. Elektroliz ile Kaplama:** Bu önemli elektrolitik işlem, sadece mücevherat ve diğer estetik uygulamalarda değil, ayrıca elektrik kontaklarında ve korozyona karşı kaplamalarda kullanılmaktadır (Şekil 2.1). 1991 yılında bile elektroliz ile kaplama tek başına 10 milyar dolar hacminde bir hacme sahipti.
- 4. Sensörler ve Ölçüm Aletleri:** Elektrokimyasal reaksiyonları temel alan birçok sensör mevcuttur. Bunların yaygın bir örneği, iki farklı metalin birleşme noktasında, sıcaklık ve voltaj arasındaki termodinamik ilişkiyi kullanan termokapıllardır. Fiziksel parametrelerin ölçülmesi, spiti için de elektrokimyasal bazlı sensörlerin kullanımı yaygındır.



Şekil 2.1. Bakır levhalarının elektroliz ile saflaştırılması.

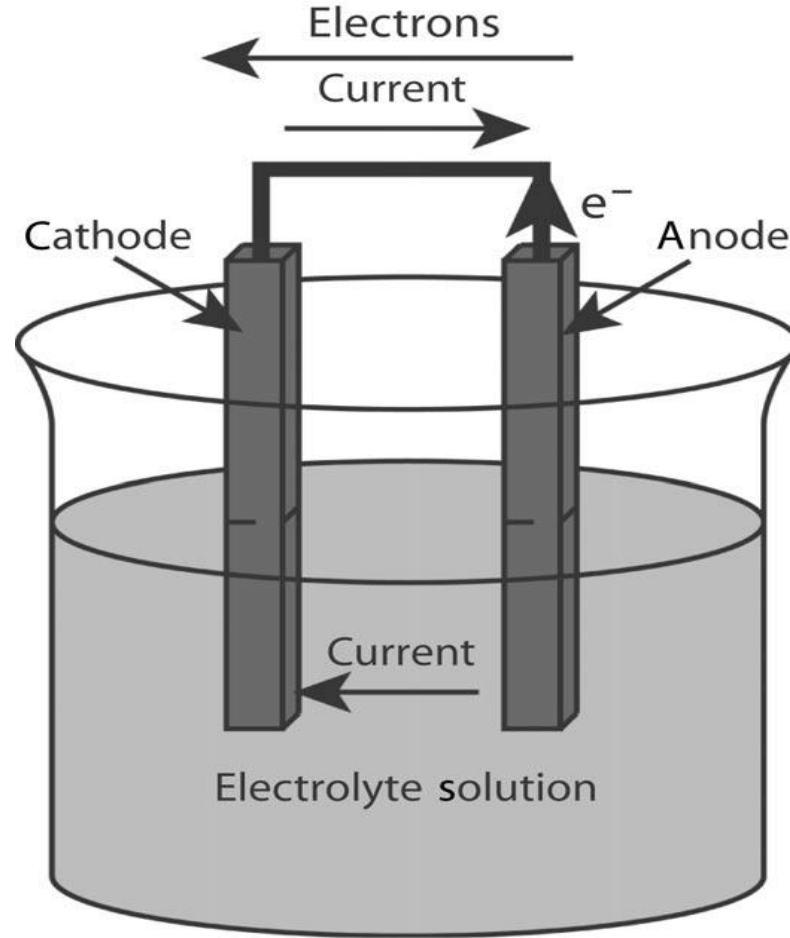
Elektrokimyasal ve Kimyasal Reaksiyonlar

- Elektrokimyasal işlemlerdeki yeni gelişmeler yüksek bir hızla ortaya çıkmaya devam etmekte ve kullanım alanı sürekli artmaktadır. TheElectrochemicalSociety (ECS) isimli topluluk, bu konuyla ilgili Amerika'daki tarihi 1902'lere dayanan en eski teknik topluluklardandır. H. H. Dow (Dow Kimyasalları'nın kurucusu), C.M. Halland Thomas Edison bu topluluğun üyelerindendir. Elektrokimyanın gelişimine ve bu konudaki uzmanlığa olan ihtiyaç (yakıt pilleri de dahil) görülebilen gelecekte var olmaya devam edecektir.

Elektrokimyasal Reaksiyon

- Bir elektrokimyasal reaksiyon meydana geldiğinde, genel reaksiyonda (global reaction), başlangıç ve sonuç hallerinde reaktantların ve ürünlerin kimyasal enerji farkı benzer kimyasal reaksiyonlar ile denktir.
- Ancak, elektrokimyasal reaksiyon, bir sürekli devrede akımı sirküle etme yoluyla reaksiyonu tamamlarken kimyasal reaksiyonda böyle değildir. Akım, yüklü bir parçacığın hareketi olarak tanımlanır. Bu tür
 - Anyon (negatif yüklü türler O^{-2} gibi)
 - Katyon (pozitif yüklü türler, H^{+} gibi)
 - Elektron (negatif yüklü) formunda olabilir. Ayrıca elektrokimyasal reaksiyon, kimyasal reaksiyona göre daha fazla ihtiyaca sahiptir.

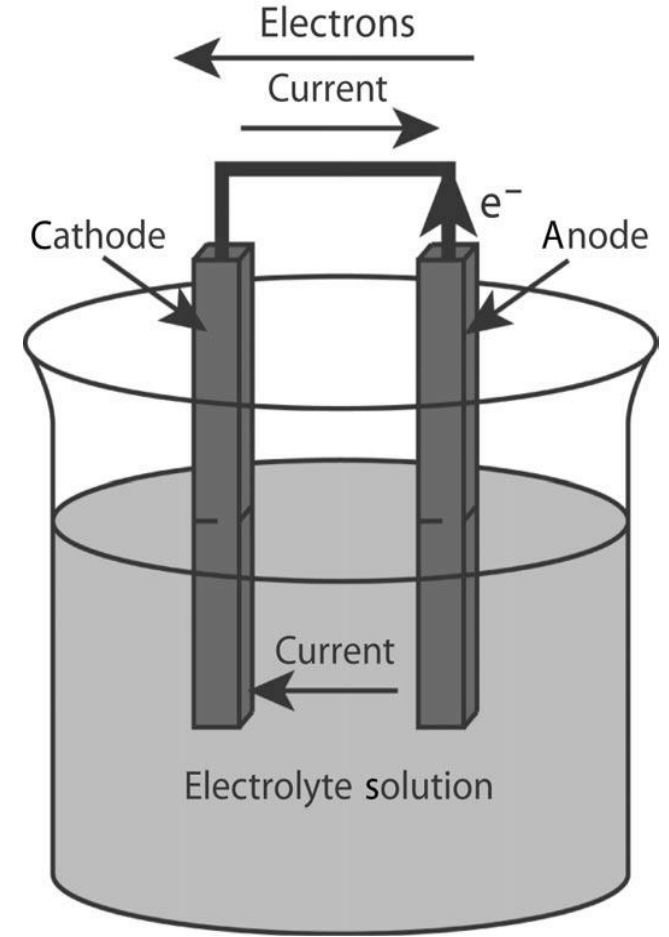
Elektrokimyasal Reaksiyon



Şekil 2.2 Temel bir elektrokimyasal reaksiyon hücresi

Bir elektrokimyasal reaksiyonun oluşması için gerekli bileşenler

1. Anot ve katot elektrotları,
2. Elektrolit ,
3. Elektrotlar arası akımı sağlayan dış devre.



Bir elektrokimyasal reaksiyonun oluşması için gerekli bileşenler

- 1. Anot ve Katot Elektrotları:** Elektrokimyasal reaksiyon, elektrot yüzeylerinde oluşur. Yükseltgenme (oxidation) anotta, indirgenme (reduction) katotta meydana gelir. İndirgenme reaksiyonuna yükseltgenme reaksiyonu tarafından eşlik edilir ve bu reaksiyon çiftine genellikle **redox reaksiyonu** denir. Elektrokimyasal indirgenme elektron harcayan bir reaksiyonda oluşur ve değerliliği düşürür. Elektrokimyasal yükseltgenme ise, elektron kaybıyla sonuçlanır ve değerlik durumunu artırır.
- 2. Elektrolit:** Elektrolitin temel görevi, iyonları bir elektrottan diğerine iletmeektir. Elektrolit katı veya sıvı olabilir ve ayrıca elektrotlar arası elektron kısa devresini önlemek için yakıt ve oksitleyiciyi birbirinden ayırır. Bu, yakıt ve oksitleyicinin bir arada reaksiyona girdiği kimyasal reaksiyondan esas olarak farklıdır.
- 3. Elektrotlar arası akımı sağlayan dış devre:** Eğer bu bağlantı bozulursa, akımın sürekli çevrimi ve devre açık demektir.

Reaksiyonlar

(Elektrolitten pozitif iyonların transfer edildiği asit çözeltili elektrotlitler için, örnek: PEMFC)

- Hydrogen Oxidation Reaction (**HOR**)

(Hidrojenin yükseltgenme reaksiyonu, HYR)



- Oxygen Reduction Reaction (**ORR**)

(Oksijen indirgenme Reaksiyonu, OİR)



Toplam reaksiyona karşılık basamak reaksiyon

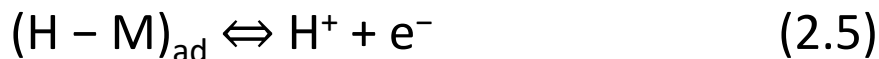
- **Toplam vs. Basamak Reaksiyonu:** Reaksiyon adımları arasındaki temel ayrım, toplam ve basamak reaksiyonlarının konseptidir. Genel yakıt pili reaksiyonunun aşağıdaki gibi gerçekleştiğini düşünersek:



- Bir yakıt pilinde hidrojen ve oksijenin elektrolit tarafından ayrıldığını biliyoruz. Bu yüzden bu reaksiyonun gösterildiği gibi tek basamakta gerçekleşmesi mümkün değildir. Bu, genel hidrojen-oksijen redox reaksiyonudur. Bir sonraki adımda, anota odaklanırsak, anotta ayrı bir genel anodik reaksiyonumuz vardır. Örneğin, bir asit elektroliti için hidrojen oksidasyonu:



- Çok basit görünse de gerçek durumda, reaksiyonun gösterildiği gibi tek basamakta gerçekleşme ihtimali çok azdır. Genel elektrokimyasal hidrojen oksidasyonu denklemi Eş.2.3'tedir. Takip eden başlangıç reaksiyonları, temel olarak genel oksidasyon mekanizmasının işlemesini sağlar:



M, reaksiyona girmeyen katalist yüzeyi

Toplam reaksiyona karşılık basamak reaksiyon

- Bu denklemlerde M, reaksiyona girmeyen katalist yüzeyini temsil eder. İlk adım **Tafel** reaksiyonu denen, çözünmeli kimyasal emilim (dissociative chemisorption) adımıdır. Bu adımda hidrojen bağları çözülür ve bir katman halinde atomik hidrojen katalist yüzeyine emilir. İkinci reaksiyon adımı **Volmer** reaksiyonudur. Bu reaksiyon, asıl yükü transfer eder ve akım oluşumunu sağlar. Ara reaksiyonların toplamının toplam genel mekanizmaya eşit olması gerekir. Buradan da anlaşıldığı üzere, temel hidrojen oksidasyonu reaksiyonunda bile birden fazla reaksiyon adımı vardır.
- Oksijen indirgeme reaksiyonu ise daha karmaşıktır. Onlarca potansiyel reaksiyon adımını içerebilir ve hala ilgi çeken bir araştırma konusudur.

Elektrolitten iyon taşınımı

- **Pozitif iyonların elektrolitten** geçtiği sulu asit elektrolitlerde: (e.g. PEFC, PAFC):

Anot hidrojen yükseltgenme reaksiyonu (HOR): $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (2.6)

Katot oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR): $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (2.7)

- **Negatif iyonların elektrolitten** geçtiği sulu alkalın elektrolitlerde (e.g. AFC, MCFC, SOFC):

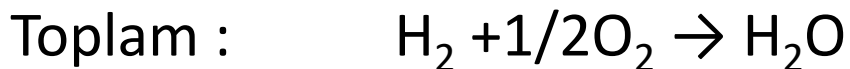
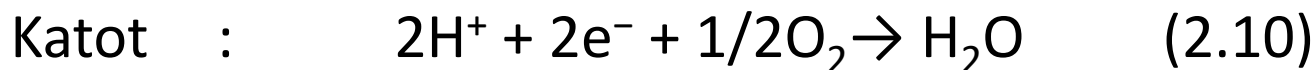
- Anode HOR: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ (2.8)

- Cathode ORR: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (2.9)

Yükün Korunumu

(Conservation of Charge)

- Yükün fazlası denge halinde korunamaz.
- **Yükün korunumunun** enerji ve kütle korunumundan daha zor olduğunu söyleyebiliriz fakat dikkatlice değerlendirilirse, bu durumun bir fizik kanunu olduğu açıktır.
- Akım taşıyan **elektron** ve **iyonlar**, birbirinden farklı fiziksel oluşumlar olduğundan, taşınan yükün birimleri de birbirinden farklıdır.
- Denklem 2.10'da verilen yakıt pilindeki birbirinden bağımsız iki anot ve katot reaksiyonu düşünelim:



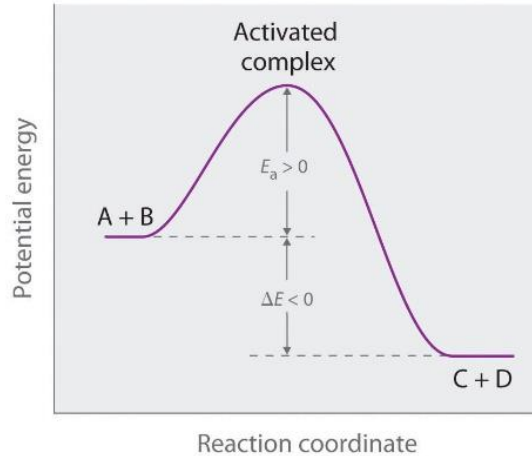
Yükün Korunumu

- Anot ve katot reaksiyonları bağımsız olsa da, toplam reaksiyonu dengeleme ihtiyacından dolayı birbirleriyle birlikte ilerledikleri ortadadır. Bunun sonucu olarak **HYR(HOR)**'da ortaya çıkan elektronlar, **OİR(ORR)**'da kullanılır.
- Burada toplam denge denklemi içinde, bağımsız yüklü bir iyon olmadığını ve hidrojenin havadaki yanma kimyasal reaksiyonu ile birebir aynı olduğunu gözlemleyebiliriz. Ancak elektrokimyasal reaksiyonda, HOR ve ORR reaksiyonları birbirinden ayrıdır ve yüklü iyonlar üreterek ya da tüketerek akımı oluştururlar.
- Yükün fazlası denge halinde korunamaz.

Galvanik ve Elektrolitik Reaksiyonlar

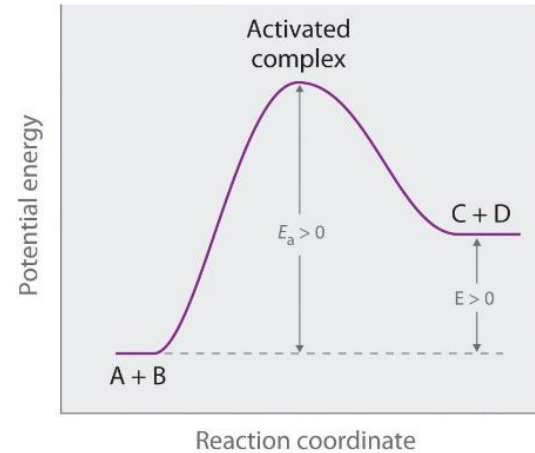
(Kitaptan ilgili kısmı okuyunuz. sayfa 31-35)

- Bir elektrokimyasal reaksiyonun ürünleri, reaksiyona girenlerden daha düşük bir kimyasal enerji durumundayken, reaksiyon termodinamik olarak uygun ve reaksiyon, elektron ya da iyon akışıyla akım üretebilir demektir. Böyle bir reaksiyona **galvanik reaksiyon** denir.
- Bir [yakıt hücresi](#), akü ve korozyon **galvanik elektrokimyasal reaksiyona** örnek olarak verilebilir. Gerekli şartlar sağlandığında, dış bir giriş olmadan temel devre için tüm bileşenler mevcut olmak üzere galvanik reaksiyonlar oluşabilir.



(a)

a) Galvanik Reaksiyon

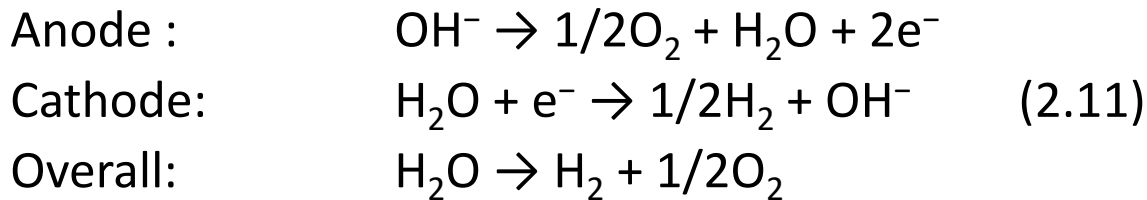


(b)

b) Elektrolitik Reaksiyon

Elektrolitik Reaksiyon

- Karşılaştırmak gerekirse, bazı reaksiyonların gerçekleşmesi için enerjiye ihtiyaç vardır ve ürünler reaktiflerden daha yüksek kimyasal enerji ihtiva ederler. «Elektrik enerjisi tüketen elektrokimyasal reaksiyonlara elektrolitik reaksiyon denir.»
- Suyun elektrolizi ile hidrojen ve oksijen üretimi elektrolitik reaksiyona örnektir. Altın kaplama, alüminyum gibi bazı kimyasalların üretimi gibi birçok endüstriyel işlem de elektrolitiktir.
- Örnek olarak, bir yakıt pilindeki galvanik HOR reaksiyonu (Denklem 2.2) ile suyun elektroliz reaksiyonunu karşılaştırılırsa,

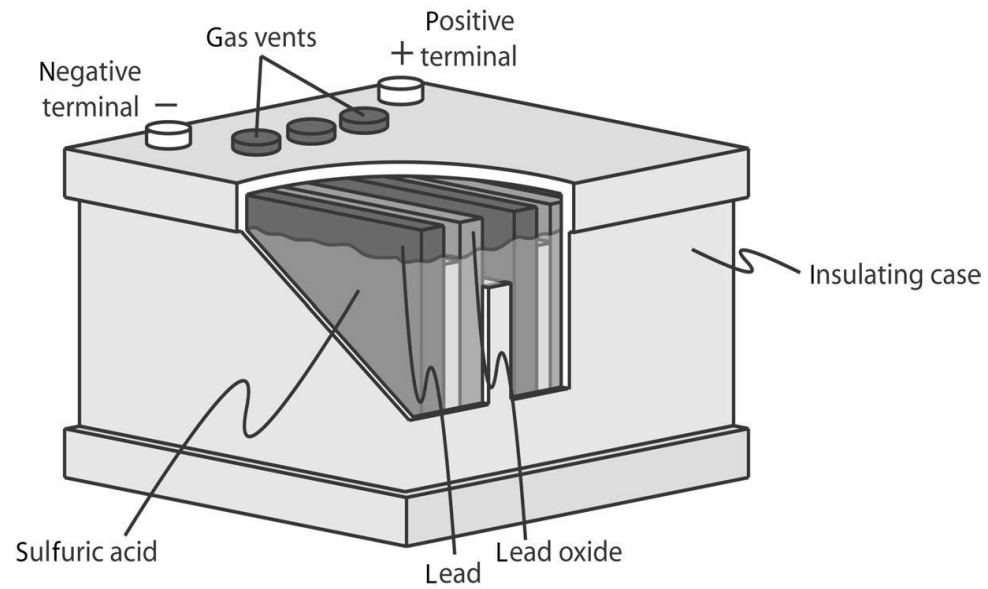


!! Tabi ki ürün olan suyu elektrolitik olarak bileşenleri olan hidrojen ve oksijene ayırabilmek için olan enerji ihtiyacı, galvanik reaksiyonda salınan enerjiden fazladır. Bunu aksi olsaydı, sınırsız bir enerji beslemesi mümkün olabilirdi.

Elektrokimyasal reaksiyonlarda bazı genel kurallar:

1. Akım, yüklü iyonların elektrolitten (iyonlar) ve dış devreden (elektronlar) akışıdır.
2. Akım, pozitif yükün akımı olarak tanımlanır ve bu yüzden elektron akışına ters yöndedir.
3. Galvanik ve elektrolitik reaksiyonlar için elektronlar anottan dış devre vasıtasıyla katoda aktarılır.
4. Galvanik ve elektrolitik reaksiyonlar için, yükseltgenme anotta, indirgenme katotta oluşur. Yani bir hidrojen yakıt pilinde hidrojen yükseltgenirken oksijen indirgenir.
5. Elektrotun işareti yakıt pilinin tipine göre değişir. Galvanik bir reaksiyon, indirgenme daha yüksek potansiyel farkta oluşur bu yüzden katot pozitif elektrot olacak şekilde tasarlanır. Elektrolitik bir yakıt pili için, bu durumun zıttı geçerlidir ve anot pozitif elektrot olacak şekilde tasarlanır. Bir otomobil aküsünde, katot pozitif (+), kırmızı etiketli elektrottur.

Otomobil aküsü



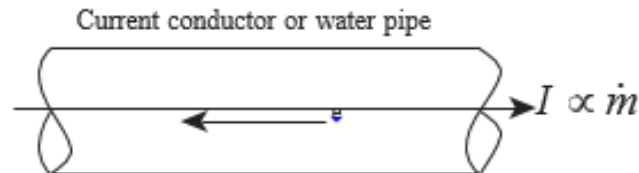
2.3. Birimler, Sabitler ve Temel Kanunlar

(Scientific Units, Constants, and Basic Laws)

- Elektriksel Yük, q [C],
 - Elektriksel Akım, I [A] ,
 - Voltaj, V [V],
 - Direnç(Rezistans),
- Kitaptan ilgili kısmı okuyunuz! (sf. 35-43)

Elektrik Yüğü, Akım ve Direnç

- **Elektrik akımı** (I) yüklü parçacıkların akış oranıdır. Toplam yük geöişi, bir borudan geçen toplam kütle akış oranına benzerdir:
- Boru: Geçen toplam kütle $= m = \int \frac{dm}{dt} dt = \int \dot{m} dt$
- Kablo :Geçen toplam **yük** $= q = \int \frac{dq}{dt} dt = \int I dt$
- Akımın uluslararası birimi Amper'dir. (Fransız matematikçi ve fizikçi Andre-Marie Ampere (1775-1836)).
- Elektron akışı akım yönünden ters yöndedir. Çünkü akımın yönü, pozitif yükün akışı olarak tanımlanır ve negative yüklü elektrondan ters yöndedir.



Elektrik Yüğü [C]

- Bir devreden geçen toplam **elektrik yüğü** (C) bir SI birimi olan **coulomb** ile gösterilir (Fransız fizikçi Charles Augustin Coulomb (1736-1806)). Bir coulomb, devreden geçen bir birim yüğe denir ve bir amper elektronun bir saniyedeki akışıyla oluşan toplam yüğe eşittir.
- $1\text{C} = 6.28 \times 10^{18}$ geçen elektron = 1 A.s (2.13)
- $1\text{ e}^- = -1.6 \times 10^{-19}\text{ C}$ a eşittir.
- Coulomb'da yaklaşık 6.28×10^{18} elementer yüğe eşit olduğundan, bir amper, 6.28×10^{18} yüklü parçacığın yüzey üzerindeki 1 saniyelik hareketiyle oluşur. [1A=1 C/s].

Elektrik yükü

Bazen, toplam yükü tanımlamak için birimimizi amper-saat (Ah) olarak kullanmak daha uygun olabilir. Bu biraz kafa karıştırıcı görünse de, birimleri incelediğimizde toplam yükün bir biriminin denklem 2.14'te verildiği gibi olduğunu görürüz.

- **$1 \text{ Ah} = (\text{C/s}) \cdot \text{h} \times 3600 \text{ s/h} = 3600 \text{ C}$ (2.14)**

Toplam enerji de genelde benzer şekilde açıklanır. Bir elektrik faturasına veya dizüstü bilgisayar bataryasına baktığımızda, genelde toplam enerjinin watt-saat şeklinde belirtildiğini görürüz. Aslında Watt-saat Joule'e eşittir.

- **$1 \text{ Wh} = (1 \text{ Jh/s})(3600 \text{ s/h}) = 3600 \text{ J}$ (2.15)**

Voltaj (V)

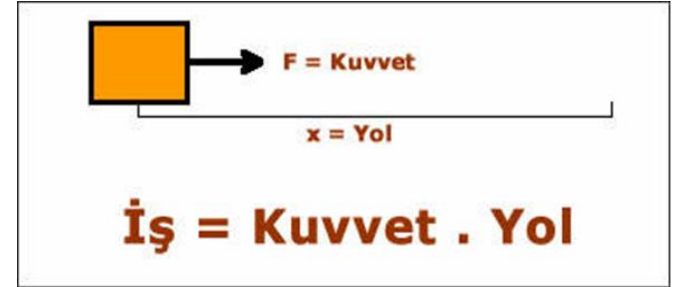
Voltaj: Volt (V), elektriksel işi yapacak potansiyelin bir ölçüsüdür. (İtalyan fizikçi Alessandro Volta (1745-1827) ilk elektrokimyasal aküyü 1800 yılında keşfetmiştir.).

Mekanik iş (kütlenin hareketi) $W = F \cdot x$

Elektriksel iş (akım direnç üzerinden geçtiğinde oluşur)

Voltaj ne kadar büyük olursa, elektriksel işi yapacak potansiyel de o kadar yüksek olur. SI birim sisteminde enerji birimi olarak Joule kullanılır. Voltaj potansiyeli de bir reaksiyona giren ve çıkanların kimyasal bağlarındaki enerji farkını belirten aynı termodinamik kökenden türetilmiştir. Bu kapsamda, elektrokimyasal iş için gerekli birimleri çevirebiliriz. Volt, elektriksel işi yapacak potansiyelin bir ölçüsüdür demiştik:

- $1V = 1 J/C$ (2.16)

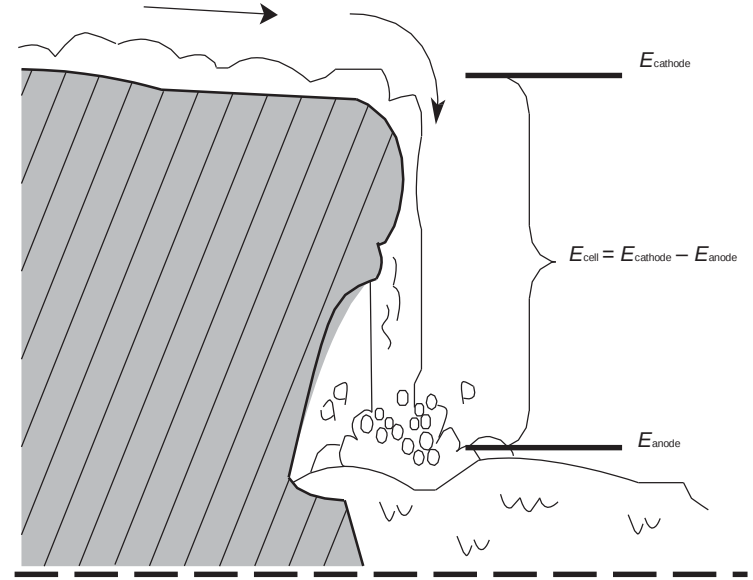


Voltaj

1 Volt; 1 Coulomb yükü iletmek için gereken işin ölçüsü olduğunu söyleyebiliriz.

Voltaj attıkça, yükü hareket ettirmek için kullanabileceğimiz potansiyel yükselir. Potansiyel ve volt aslında eş anlamlıdır. Daha kolay anlaşılabilmesi için Şekil.2.6'da bir şelale benzetmesi kullanılmıştır. Bir şelaleden akmakta olan suyun potansiyeli, üst ve alt arasındaki yükseklik farkına ve su debisine bağlıdır. Yükseklik farkı arttıkça, aynı akıştan hidrolik bir türbinin üretebileceği iş artar. Benzer şekilde, elektrokimyasal reaksiyonda elektrotlar şelalenin üst ve altına benzetilebilir. Kimyasal bağ enerjisini elektrik enerjisine çevirecek olan potansiyel, elektrotlar arasındaki potansiyel ile orantılıdır. Elektrotların mutlak değeriyle orantılı değildir (şelalenin yüksekliğinin 1 m olduğunu düşünelim, bu durumda pek de şelale diyemeyiz). Akım suyun şelaleden akış debisine benzer (Küçük bir su sızıntısı pek fazla güç üretemeyecektir), ve toplam yük, belli bir süredeki su debisinin integrasyonuna benzerdir veya şelaleden geçen toplam kütledir şeklinde tanımlanabilir. Tıpkı suyun akışıyla türbin kanatlarından üretilen mekanik enerji ve şelalenin yüksekliği gibi, **elektrik gücü** de akım ve voltajla direk olarak orantılıdır.

- $P_e = I V = I E_{\text{cell}}$ (Eş. 2.17)



Şekil 2.6 Voltaj potansiyeli için şelale benzetmesi.

E voltaj potansiyelini temsil eder.