

# Yakıtlı Pillerle Direkt Olarak Elektrik Enerjisi İstihsalı<sup>(1)</sup>

Yazan : H. G. Plust

• Çeviren:  
Yalçın ERTEM  
Y. Müh. (Turizm Tanıtma)

## GİRİŞ:

Elektrokimya yoluyla direkt olarak yakacakların enerjisini elektrik enerjisine çevirmenin, termik makineler kullanma halinde Carnot çevriminin randımanı tahdidinden kurtulması sebebiyle büyük üstünlüğü vardır. Yakıtlı pillerin daha başka üstünlükleri: Birim güç başına daha az ağırlık ve hacimde oluşları, hareketli kısımların olmayışı, sessiz çalışma, büyük bir aşırı yüklenme kapasitesidir. Bununla beraber çözülmesi gereken birçok problemler vardır. Ve şimdiye kadar yapılmış yakıtlı piller tabii gaz gibi ucuz yakacakları kullanamamaktadırlar. Mamafih enteresan tatbikatlara raslanır. Makalede yazar yakıtlı pillerin temel prensiplerini, raslanan çeşitli tiplerini ve muhtelif tatbikatını ortaya koymaktadır.

## TEMEL PRENSİPLER:

Günümüzde dünyada kullanılan elektrik enerjisinin büyük kısmı yakacaktaki kimyasal enerjinin önce termik sonra mekanik enerjiye ve mekanik enerjinin de elektrik enerjisine dönüştürülmesiyle elde edilir. Bu değişim, enerji birbiri ardınca değişik şekiller aldığından ve bilhassa ısının Carnot çevrimine göre mekanik işe düşürülmesi termodinamiğin ikinci prensibine göre natamam olduğundan mahsurludur. Bu çevrimden alınacak iş ( $A_c$ ) aşağıdaki bağıntıya göre

değişimlerinin vuku bulunduğu sıcaklıklara bağlıdır.

$$A_c = \Delta H \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \Delta H - \Delta H \frac{T_2}{T_1}$$

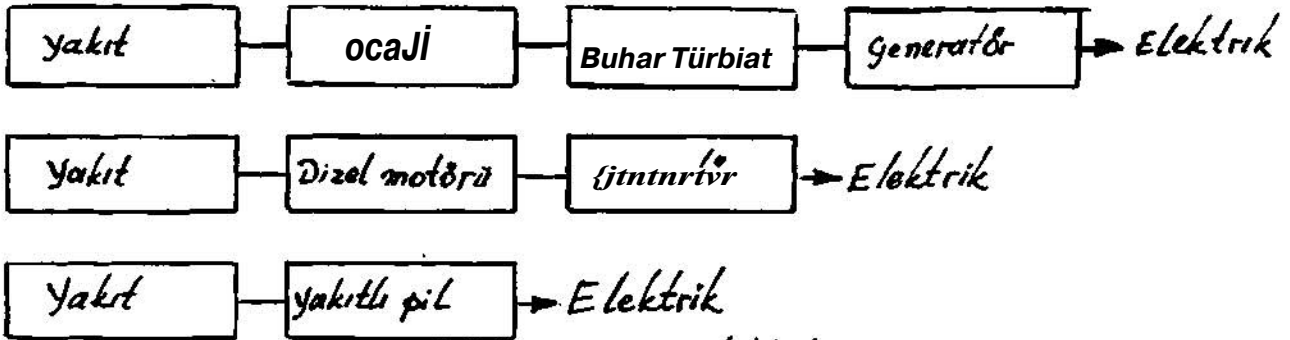
Burada  $\Delta H$  entalpi değişimi  $T_1$  ve  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ) mutlak sıcaklıklardır ( $K^\circ$ ). Görülüyor ki de-

ğişim  $\frac{T_2}{T_1}$  ne kadar küçükse o kadar tamdır.

Ancak oran 0 olduğu zaman teorik olarak randıman % 100 dür. Pratikte buhar türbinleri ile bu randıman % 40 mertebesinde olabilir, dizel motorlarında % 30 benzinlilerde % 15 kadardır.

Yakıtlı pillerde durum böyle değildir. Bu Piller direkt olarak kimyasal enerjiyi termik ve mekanik enerjiye lüzum kalmadan elektrik enerjisine çevirir ve Carnot çevrimi dolayısı ile karşılaşılan randıman sınırlanmasından kurtulmuş olur. Böylece elde edilen randıman % 90 ve hatta daha yüksek olur.

1894 te Wilhelm Ostwald bu mevzuda çalışmalarına başlamıştı. Şöyle yazıyordu : «Bilmem tekniğin böyle bir zirveye ulaştığı devrimizin en mühim enerji kaynağının ne kadar kusurlu olduğu biliniyor mu?» Fakat asırdaşları bu probleme hiç bir çözüm bulamadılar. Bütün hayatını bu aştırmaya hasretmiş ve yardımcıları ile birlikte zürich politeknğinde geniş çalışmalar yapmış



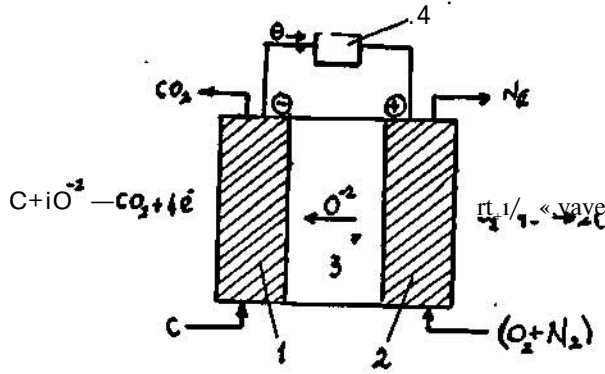
JaJtwkrtn iernu'Ä. ener/tâ t\* eiei/r/JL  
enerJ/sint çevtnejc. t\$to çts/6lydbtr

(\*) «Revue Brown Boveri», Cilt 49 Sayı 1/2 (Ocak - Şubat 1962) den çevrilmiştir.

olan. E. Baur 1921de şöyle yazıyordu «Bugün henüz elektrokimyanın hakikaten rantabl bir yakıtlı pile ulaştırarak bu büyük çalışmayı gerçekleştiren gerçekleştirilemeyeceği söylenemez». Bugün biliniyor ki normal sıcaklıkta ve sadece havanın oksijeni ile kömür kullanan ideal yakıtlı pilin gerçekleştirilmesi teknik ve ekonomik bakımından imkânsızdır. Fakat hidrojen, karbon monoksit hidrokarbürlerin pillerde kullanılabileceği gösterilmiştir ve bu mevzu ilerde çok büyük bir ehemmiyet kazanacaktır.

Yakıtlı pil sözü ile tarif edilen içine gaz, sıvı veya katı bir yakıt konulan ve elektrokimyasal reaksiyondan sonra elektrik enerjisi veren galvanik bir hücredir, (fuel-cell). Böyle bir hücrenin şeması şekil 1 de gösterilmiştir.

Esas kısımları gözenekli iki elektrot, anot ve katot'tur ve bir elektrolitle ayrılmıştır. Anodda bulunan C katoda getirilmiş olan havanın oksijeni ile oksitlenir yani yanar.



Şekil 1. Yakıtlı pilin şeması  
 Reaksiyonun itirahat e-tin e-um/er knrkon(C)  
 ve havadır (O₂+N₂). Bu  
 Elektrotlarda L, er > es, veren  
 reaksiyonun eşdeğeri C + O₂ -> CO₂ e/ir  
 i- Rnoöt 2- katot 3. e  
 •- kullanma LyÜİ) t/erresi

#### ENERJİ VEREN REAKSİYON :

$C + O_2 \rightarrow CO_2 + \text{enerji}$ . Bu reaksiyonun daha detayına inilirse görülür ki  $CO_2$  teşekkülünün mümkün olması için önce C atomlarının 4 elektronunu serbest bırakarak 4 pozitif yüklü C iyonları haline gelmesi gerekir. Oksijen atomları elektronları tutar ve negatif yük kazanırlar. Zıt yüklü bu iyonlar  $CO_2$  teşkil etmek üzere birleşirler. Umumi olarak denirki C'den O'ye elektron transferi olmuştur. Yakıtlı pilin prensibi her iki iyonizasyon bölgesini birbirinden ayırmaktan ibarettir. Bu takdirde elektron transferi atomdan atoma veya molekülden moleküle direkt olarak yapılmıyacaktır. Şekil 1'de görüldüğü gibi bir iletken üzerinden geçerek elektron transferi olacaktır. Bu kullanma devresinden geçen elektronlar

bir iş yapacaklar ve ancak bu şekilde  $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$  reaksiyona göre katoddaki oksijeni redükleyebileceklerdir. Böylece hasil olan oksijen iyonları elektrolit yoluyla anoda kadar giderler ve burada C iyonları ile birleşerek  $CO_2$  teşkil ederler.

Çok basitleştirilmiş bu şekil dahi hernekadar teoride kalıyor ve tamtamına istifade yolları henüz bulunmamışsa da bu enerji kaynağının temel üstünlüklerini göstermektedir. Ayrıca Carnot çevrimi dolayısıyla karşılaşılan randıman sınırlanmasından kurtulmuş olmasından başka birim güç başına hacim ve ağırlığın küçük olması hareketli kısımların bulunmayışı gürültüsüz oluşu temizlik ve aşırı yük kapasitesinin büyük olması, yüksek randıman, uzun hayat, ve işletmede az işleme ihtiyacı olması sayılması gereken üstünlükleridir.

#### TEORİK İNCELEME :

a) Bir yakıtlı pilin elektromotor kuvveti :

Bir yakıtlı pilin gerilimi veya e.m.k.i içinde vukubulan reaksiyonun termodinamik karakteristiği ile tayin edilir. Termodinamiğin ikinci kanununa göre izoterm ve tersinir bir reaksiyon neticesi hasil olacak e.m.k. aralarında reaksiyon olacak maddelerin aralarındaki tabii itme kuvvetini ölçme ile bulunur. Termodinamik bilgilerinden temin edilen elektrik miktarından gidilerek hesaplanabilen Eth. e.m.k. inin temin ettiği enerji kimyasal olaydaki maksimum A tersinir enerjisine eşittir. Bu neticeleri tek değerli bir mol iyonla tatbik edersek Faraday Kanununa göre ortaya çıkacak elektrik miktarı 96.497 kulomb veya 1 Faradaya eşittir.

(1  $F = 96497 \text{ As/mol}$ )

En umumi halde eğer bir transformasyonda Faraday elektroşimikl ekivalan değeri z ise reaksiyondan elde edilecek maksimum tersinir iş :

$$A = -z F \cdot E_{th} \text{ (Ws/Mol)} \quad (1)$$

Bu işi kalori cinsinden ifade etmek istersek yukarıdaki ifadeyi 0,2389 çevirme faktörüyle çarpmak gerekir.

Yukarıdaki A ifadesindeki eksi işareti reaksiyonun bir iş yaptığını ifade etmektedir. Termodinamiğin temel denklemlerinden biri de şudur.

$$A G = A F + p A V \quad (2)$$

Bu arada A G Gibbs termodinamik potansiyel veya tersinir serbest enerji F ise reaksiyonun serbest enerjisidir. Elektroşimik olaylarda en çok raslanan özel hal yani P basıncının sabit olması halinde serbest enerji değişimi

$$\Delta F_p = A - P \Delta V$$

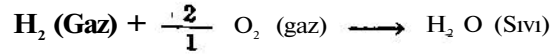
A Fin bu değerini (2) de yerine yazarak ve (1) i gözönünde tutarak

$$\Delta G = A = -z F E_{th} \text{ [w. />0]} \quad (3)$$

Reaksiyon sabit basınçta vuku bulduğu takdirde maksimum tersinir A işi  $\Delta G$  termodinamik potansiyel değişimine eşit olmaktadır. Bir kimyasal reaksiyonda karşılaşılan  $E_{th}$  e.m.k. inin değerini tayin mümkün olur. Kimyasal reaksiyondaki cisimlerin S entropi ve H entalpi değerleri biliniyorsa reaksiyondan sonra bu değerlerin toplam değişimleri bulunarak bundan aşağıdaki bağıntıya göre termodinamik potansiyeldeki değişim hesaplanabilir.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4)$$

burada T muhitin mutlak sıcaklığıdır. (K°) Meselâ şu reaksiyon için



entalpi değişimi reaksiyona iştirak eden elementlerin entalpi değerlerini toplayarak bulunur

$$\Delta H = \sum v_x H_x = -H(H_2O) - 2 \cdot H(O_2) + H(H_2)$$

aynı şekilde entropi değişimi için

$$\Delta S = \sum v_x S_x = -S(H_2O) - \frac{1}{2} S(O_2) + S(H_2)$$

Bu bağıntılarda  $H_x$  ve  $S_x$  toplam molekül gram kütlelerin entalpi ve entropisidir;  $v_x$  ise müteakbil stoikiyometrik katsayısıdır. Bu katsayı reaksiyonun ortaya çıkardığı bir cisim için pozitif, reaksiyon sonunda kaybolan cisim için negatiftir.

I nolu tablodaki değerlerden istifade edilerek

$$\Delta H = -68350 \text{ Cal/mol veya } -2.86 \cdot 10^5 \text{ Ws/mol}$$

$$\Delta S = -38,99 \text{ Cal/mol}^\circ \text{ veya } -163,37 \text{ Ws/mol}^\circ$$

$$\Delta G = -56653 \text{ Cal/mol veya } -2,378 \cdot 10^5 \text{ Ws/mol}$$

(3) ifadesinde bu değerleri kullanarak ve  $z = 2$  için 1,23 V luk Eth gerilimi bulunur. II nolu tabloda bu şekilde hesaplanmış, çeşitli reaksiyonlara ait standard e.m.k. ler gösterilmiştir. Biri hariç hepsi 25°C (298°K) ve normal atmosfer basıncı için hesaplanmıştır. Birkaç istisna dışında elde edilen gerilimin 1 volt civarında olduğu görülmektedir.

İncelemeyi derinleştirmek için sıcaklık tesirini de araştırmak gerekir.

$$\frac{dA}{dT} = -A \quad \text{Gibbs - Helmholtz bağıntısı}$$

sıcaklığın reaksiyonun verdiği işe tesirini gösterir. A yerine l'de verilen ifadesini yazarsak:

$$-z F \cdot \Delta E = -\Delta H - T \cdot \Delta S$$

Bu ifadeden anlaşılıyor ki sıcaklığın tesiri de entropi değişiminin fonksiyonudur ve ideal bir tersinir reaksiyonda dahi kimyasal enerji tamamen elektrik enerjisine dönüşmez. Bu formülü kullanabilmek için bizzat reaksiyonun entropisinin sıcaklığa tabi olup olmadığının bilinmesi icabeder.

$$\frac{d(\Delta S)}{dT} = \frac{\sum v_x C_{px}}{T} \quad \text{eşitliği bu mevzuda bi-}$$

zi aydınlatır.  $v_x$  ler reaksiyona iştirak eden cisimlerin stoikiyometrik katsayıları  $C_{px}$  ler ise kütle sıcaklıklarını temsil eder.

TABLO I

300°K ut i lujltrif- a/t • mo/elü Üer > n entatpi ve

Cisim	en (alp, cal/mol)	ol	an fropt cal/mol.°	Ws/mol.°
H <sub>2</sub>	0	0	31,23	130,85-
O <sub>2</sub>	0	0	4303	2BÇ43
H <sub>2</sub> O (gaz)	-SfUO	-2, < 2 10 <sup>5</sup>	45,14	1t9/£
flxOUıv,)	-6S3SO	-2,86, 10 <sup>5</sup>	16,75	TO.IZ

TABLO II

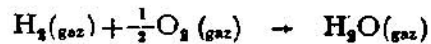
298° K ve 1 kg/cm<sup>2</sup> de çeşitli reaksiyonların emki

Teari&iyon	E <sub>th</sub> (Volbrah)
H <sub>2</sub>   i O <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O (S, w)	1,23
Hi + 1/2 O <sub>2</sub> * K. O (9ai) (i   f £ K)	<, ! «
C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>	1,02.
2C + <V> 2CO	0,70
2CO + O <sub>2</sub> → 2CO <sub>2</sub>	1,33
CH <sub>4</sub> + 2O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	1,01
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 5O <sub>2</sub> → 2CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O	1,10
Li + F - LiF	5,93
i Nlcrf H>O + 1/2 O <sub>2</sub> → 2SaOH	3,14
4NH <sub>3</sub> + 3O <sub>2</sub> → 2N <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	V»
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	1,56
C. >fiH t ili Ü,, *CCJ, 4-2Hl.Ct	1,2t
Zn-f-V <sup>2</sup> Q^ZnO	1M

İkinci terimin payı sıfır, sabit veya sıcaklığa sıkı bağlı olabilir. Payın sıfır yani antropinin sabit olduğu hal için formül yaklaşık olarak şu hali alır.

$$\Delta E_{th} = \Delta H_{T_1} - T_2 \cdot \Delta S_{T_1}$$

Bu ifadede  $T_1$  ve  $T_2$  sıcaklıkları göstermektedir.  $T_1$  298°K dir ve referans sıcaklıktır,  $T_2$  keyfi seçilecek diğer bütün sıcaklıkları temsil eder. Şu reaksiyon için



$T_1 = 298^\circ K$  ve  $T_2 = 600^\circ K$  üe ve I. ci tablodaki değerleri kullanarak

$$\Delta E_{th} = -z F E_{th}(T_2) = \Delta H_{T_1} - T_2 \cdot \Delta S_{T_1}$$

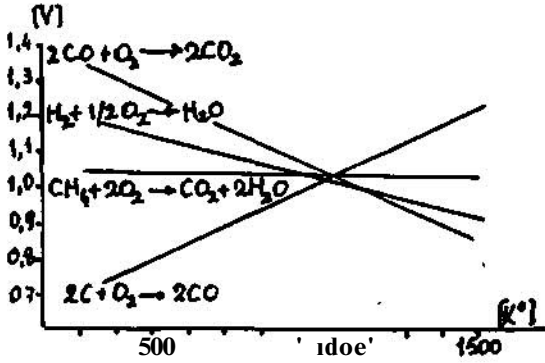
$$E_{th} (600 <> K) = 1,1 \text{ V}$$

Standard e.m.k. ile yapılan mukayese gösterir ki bu reaksiyonun e.m.k. sıcaklık artınca düşer.

Gösterilen değerlerden elde edilen sıcaklık katsayısı.

$$\frac{dE}{dT} = -0.23 \cdot 10^{-3} \text{ V/K} \text{ dir. Kimyasal}$$

transformasyonun kimyasal enerjisini kullanan bir yakıtlı pille mümkün olduğu kadar yüksek e.m.k. elde edebilmek için prensip olarak mümkün olduğu kadar düşük sıcaklıkta çalışmalıdır. Şekil 2'de muhtelif reaksiyonların e.m.k. lerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi görülmektedir. Görülüyor ki sıcaklık katsayısı pozitif, negatif ve sıfır olabilir.



Şekil : 2 — Çeşitli reaksiyonlar için sıcaklığın fonksiyonu olarak standart En, emk i değişimi.

b) Randıman :

Yazının başından beri bu pillerde randımanın yüksekliğine dikkati çektik, ideal randıman elde edilen  $\Delta G$  elektrik enerjisinin ortaya konan termik enerjiye yani tersinir olmayan entalpi değişimi  $\Delta H$  a oranı şeklinde tarif edilir.

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

Bu ifadedeki  $\Delta S$  entropi değişimini göz önüne alalım. Bu  $2V_x S_x$  eşit olduğundan reaksiyonun katsayısına göre pozitif veya negatif olabilir. Eğer gazlı cisimlerin molekül sayısı reaksiyon

denkleminde artıyorsa ( $2C + O_2 \rightarrow 2CO$  reaksiyonunda olduğu gibi)  $\Delta S$  pozitiftir. Aksine gaz cisimlerin molekül sayısı azalıyorsa ( $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

da olduğu gibi) entropi değişimi negatiftir. Gazlı cisimlerin molekül sayısı değişmiyebilir de.

( $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$  da olduğu gibi) bu halde reaksiyonun entropi değişimi sıfırdır.  $\Delta H$  nin mecburen negatif olduğu da gözönüne alınırsa

görülür ki  $\frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H}$  terimi  $\pm S$  nin işaretine

göre l'e ilâve olacak veya çıkarılacaktır.  $\Delta S$  pozitifken randıman birden büyüktür. Bu durum tablo 3'te açıkça görülüyor. Bu görünüşte paradoksal olan durum, izoterm ve tersinir bir reaksiyonda, sadece ortaya konan termik enerjinin değil ortamdan alınan  $Q = -T \Delta S$  ısı enerjisinin de elektrik enerjisi şekline çevirmesi şeklinde izah edilir.

Bu ideal randımandan başka bir de gerilim randımanı tarif edilir.

$$\eta = \frac{E_o \text{ (açık devre gerilimi)}}{E_{th} \text{ (Hesaplanan e.m.k.)}}$$

Bu randıman ifadesi, pillerin efektif olarak verdiği elektriki çalışma hakkında fikir vermesi sebebiyle çeşitli pillerin mukayesesinde faydalıdır. Fakat pratikte en mühim randıman faydalı gerilim randımanı  $r^{\wedge}$  dir. Kapalı devre  $E_i$  geriliminin açık devre  $E_o$ , gerilimine oranı olarak tarif edilir.

$$\eta_N = \frac{E_o \text{ (açık devre gerilimi)}}{E_i \text{ (Kapalı devre Gerilimi)}}$$

Bu randıman elektrot dirençleri, elektrotların polarizasyonu, elektrotlardaki parazitik reaksiyonlardan dolayı hasıl olan gerilim düşümünün ölçüsü mahiyetindedir.

ra%uo fi)

Çeşitli

randımanı

Reaksiyon	$\Delta S$	ideal randıman % olarak			
		300°K	100°K	900°K	4209°K
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	pozitif	125	50	175	200
$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	negatif	94	*U	110	15
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	≈ 0	100	00	100	100