

BOR ESASLI YAKIT HÜCRESİ VE BATARYALAR**Aydın TAVMAN****İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar-İSTANBUL***Geliş/Received: 17.07.2003 Kabul/Accepted: 31.03.2004****BORON-BASED FUEL CELLS AND BATTERIES****ABSTRACT**

Turkey comprises the richest reserve of boron minerals in the world. Nowadays some news appeared about energy production from various boron compounds. The system that produced hydrogen energy is called fuel cell and it is claimed that fuel cells will be a most important alternative energy source in the future. It is reported that energy is produced from a fuel cell in which sodium borohydride is used as a pure hydrogen source and from batteries including sodium borohydride and some boron compounds. The news was published that these boron-based batteries are used in some prototype devices in USA and Canada. Energy obtained from boron-based batteries is higher than those from the classical batteries and its negative environmental effect is lower than the others.

Keywords: Alternative energy, boron energy, fuel cell, battery, sodium borohydride.

ÖZET

Ülkemiz bor minerali yönünden dünyada en zengin rezerve sahiptir. Önümüzdeki on yıllarda en önemli alternatif enerji kaynağı olacağı ileri sürülen yakıt hücreleri hidrojen enerjisinin elde edildiği sistemlerdir. Sodyum borhidrürden saf hidrojen elde etme prensibine göre çalışan bir yakıt hücresi ve sodyum borhidrür yanında başka bor bileşiklerini içeren bataryalardan enerji üretildiği bildirilmektedir. Bu bataryaların Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada'da bazı prototip küçük aletlerde kullanıldığı haberleri de yaylanmaktadır. Bor bileşiklerinden elde edilen enerji diğer klasik bataryalara göre daha yüksek olup, çevresel etkilerinin de düşük olduğu görülmektedir.

Anahtar Sözcükler: Alternatif enerji, bor enerjisi, yakıt hücresi, batarya, sodyum borhidrür

1. GİRİŞ

Dünya rezervlerinin yaklaşık üçte ikisinin ülkemizde bulunduğu bor elementinin çeşitli bileşikleri başlıca cam sanayii, deterjan ve ağartıcı malzemelerin imalinde yer alır. Bunun yanında porselen, seramik, tekstil, tarım, refrakter malzeme, metallurji, yanmayı geciktirici malzeme, nükleer yakıt teknolojisi gibi çok farklı sektörlerde ve çok sayıda uç ürünleri ile sanayiinin pek çok alanında da çeşitli bor bileşikleri kullanılmaktadır [1].

Son zamanlarda çeşitli yayın organlarında çıkan haberler ve yorumlarda bordan enerji elde edildiği ve bunun ülkemiz için çok önemli bir gelişme olduğu yazılmaktadır. Bu derleme makalede, en son kaynaklara dayanılarak, söz konusu haberlere konu olan çeşitli bor bileşiklerinin enerji üretiminde kullanılması irdelenecektir.

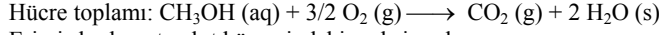
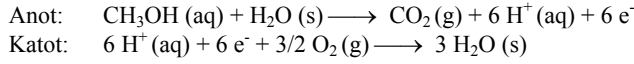
* e-mail: atavman@istanbul.edu.tr; tel: (0212) 473 7070 / 17794

2. YAKIT HÜCRESİ VE HİDROJEN ENERJİSİ

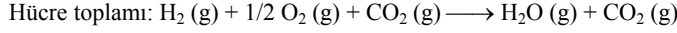
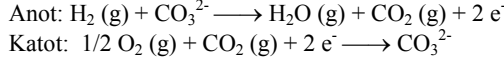
Petrol ve doğal gazın tükenme tehlikesine karşılık alternatif enerji arayışları sıkça üzerinde durulan konulardan biridir. Bu alternatif enerji kaynakları içinde hidrojen enerjisine özel bir önem verilmektedir[2]. Aslında hidrojenden enerji elde edildiği ve bu enerji ile çalışan motorlu araçların varlığı 60'lı yıllardan beri bilinmektedir [3]. Buradaki temel reaksiyon hidrojenin oksijen ile şiddetli etkileşimi olup ($H_2 + 1/2 O_2 \longrightarrow H_2O$), reaksiyon sonucunda büyük bir enerji açığa çıkar. Bu reaksiyondan çıkan enerji yakıt hücresi denilen sistemde elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakıt hücrelerinin bir alternatif enerji olabilmesi için maliyetinin düşürülmesi gerektiği uzmanlarca belirtilmektedir [4]. Bu amaçla daha ucuz ve saf hidrojen kaynaklarının temini amacıyla özellikle ABD ve Kanada'da araştırmalar sürdürülmektedir.

Yakıt hücrelerine ucuz hidrojen gazı sağlamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin patentleri alınmış olup yakıt hücreleri bu isimlerle anılmaktadır [5]. En çok bilinen yakıt hücreleri şunlardır: Fosforik asit yakıt hücresi [6], Proton değişiren membran ya da katı polimer elektrolit yakıt hücresi [7], Erimiş karbonat yakıt hücresi [8], Katı oksit yakıt hücresi [9], Alkali yakıt hücresi [10], Direkt Metanol yakıt hücresi [11], Rejeneratif yakıt hücresi [12], Çinko-hava yakıt hücresi [13], Protonlu seramik yakıt hücresi [14].

Örneğin metanolden hidrojen sağlanan yakıt hücresindeki kimyasal değişimler şöyledir:



Erimiş karbonat yakıt hücresindeki reaksiyonlar:



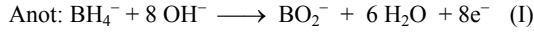
3. BOR HİDRÜR YAKIT HÜCRESİ

Bilinen bu yakıt hücrelerine sodyum bor hidrürden ($NaBH_4$) hidrojen elde edilmesi esasına dayanan bir yakıt hücresi daha eklenmiştir. Amerikan Millenium Cell firmasının Hydrogen on Demand adı verilen bu sistemde, sodyum bor hidrür yakıt piline temiz hidrojen sağlama işlevi görmektedir [15,16,17].

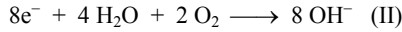
Bu yakıt hücresinde, sodyum bor hidrürün su ile etkileşiminden hidrojen elde edilme reaksiyonu şöyledir:



Borhidrür yakıt hücresi için elektrot reaksiyonları ise aşağıdadır:

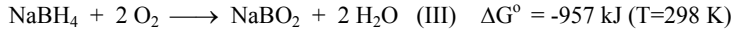


Katoddaki (havadaki) reaksiyon:



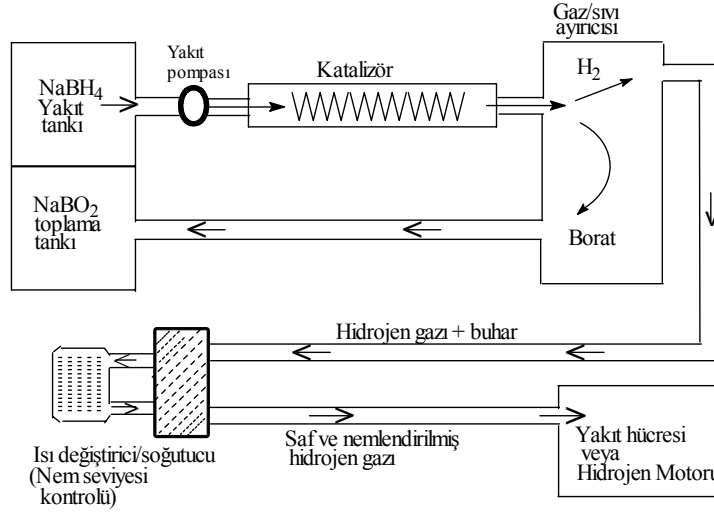
bu reaksiyonda yakıt doğrudan hava oksijeninden sağlanır.

Bor hidrür yakıt hücresinin toplam reaksiyonu ise:



Bor hidrür yakıt hücresi yoğun enerji kullanan yüksek etkinlikte bir enerji dönüştürme aletidir ve kolay taşınabilen bir sıvı hücredir. Sodyum borhidrürün ($NaBH_4$) sulu çözeltisi katalizörle temas geldiğinde çözeltilerden saf hidrojen gazı yayılır. Bu hidrojen, yakıt hücresine veya motora gider. Burada oksijenle temas geçerek yanar ve bu yanma sonucunda elektrik enerjisi açığa çıkar. Oluşan enerji aracın hareket etmesini sağlar.

Bu arada, hidrojen ayrılması sonucunda oluşan sodyum metaborat (NaBO_2) atık tankında depolanarak tekrar sodyum bor hidrür üretiminde kullanılır (Şekil 1). Sodyum bor hidrür çözeltisi ile katalizörün teması kesildiğinde hidrojen akışı da kesilir, dolayısıyla enerji üretimi durur.



Şekil 1. Sodyum bor hidrürden elde edilen hidrojen gazı ile çalışan yakıt pilinin şeması

Sodyum bor hidrür hidrojen içeriği bakımından zengin bir kaynaktır: Ağırlıkça %10.5 hidrojen içerir. Ancak sudan hidrojen ayrılmasını da sağladığı için hidrojen verimi iki katına çıkmaktadır (Suyun hidrojen içeriği: %11.11).

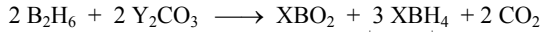
Bu sistemin çevre dostu olması, tutuşma ve patlama riskinin olmaması ve yan ürünler oluşmaması gibi avantajları vardır. Diğer yakıt hücrelerinde hidrojen gazının depolanması gerektiği, dolayısıyla yüksek basınç altında tutulması ve taşınması gereken hidrojen gazının risk oluşturduğu, Hydrogen on Demand sisteminde böyle bir riskin olmamasının bir avantaj teşkil ettiği ileri sürülmektedir. 1 kg hidrojenden yaklaşık 119600 kJ enerji elde edilmekte, bu da yaklaşık 4.5 kg petrole eşdeğer olmaktadır. Ayrıca Hydrogen on Demand sisteminin bir yakıt hücresinde kullanıldığı gibi, doğrudan içten yanmalı motorlarda da kullanılabileceği belirtilmektedir. Şu anda ABD'de bu sistem ile yani sodyum bor hidrür yakıt hücresi ile çalışan prototip araçların olduğu bildirilmektedir [15].

3.1. Sodyum Borhidrür Sentezi

Yakıt hücresinde kullanılmak amacıyla saf hidrojen temininde kullanılan sodyum borhidrür bileşiğinin sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [18]. Bu yöntemlere göre değişik yollarla diboran sentezlenir ve elde edilen diboran bileşiği bir alkali oksitle (X_2O) tepkimeye sokularak borhidrür elde edilir:



veya diboran ile bir karbonat bileşiğinin reaksiyonundan da borhidrür sentezlenebilir:

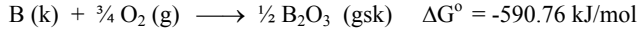


(X: H, Na, K, Li, Rb, Cs, Fr, Tl, NH_4^+ , NR_4^+)

(Sodyum bor hidrür kağıt endüstrisinde ağartıcı/parlatıcı olarak, eczacılıkta çeşitli amaçlar için ve saf borat ile saf hidrojen sentezinde kullanılır.)

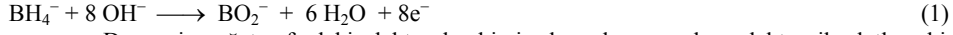
Bor Esaslı Yakıt Hücresi ve...

Başka bir çalışmada elementel bor ile oksijenin reaksiyonundan çıkan enerjinin kullanıldığı yakıt hücresi geliştirilebileceği ileri sürülmektedir. Bu reaksiyon sonucunda yüksek sıcaklıktan dolayı önce gaz, sonra sıvı ve en sonunda katılaşan boroksit bileşiği oluşur ve bu katı atık bir depoda toplanır [19].



3.2. Bor Esaslı Bataryalar

Yine Millennium Cell firması bilinen bazı bor bileşiklerinden doğrudan elektrik elde eden proseslerin patentini almıştır [15,20]. Söz konusu prosesler, hidrojen gazı çıkışı olmadan hidrojenin doğrudan yükseltgenmesi temeli üzerine kurulmuştur. Borhidrür anyonu için reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Dengenin sağ tarafındaki elektronlar bir iç devreden geçen elektronik aletlere bir elektrik enerjisi sağlarlar. Elektrik devresini tamamlamak için hava bir katod gibi davranabilir ve elektronlar hava oksijeni tarafından alınır. Hava oksijeninin indirgenmesi durumunda reaksiyon şöyle gelişir:



Dengenin solunda yer alan elektronlar I nolu denklemin sağında olan elektronlardır. Böylece devre tamamlanır ve I ve II numaralı denklemler bataryanın toplam reaksiyonunu oluştururlar. Bu toplam reaksiyon;

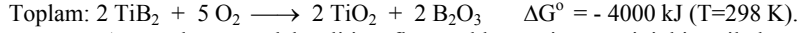
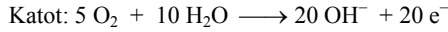
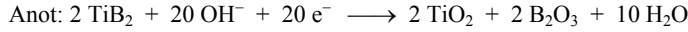


veya:



şeklinde yazılabilir.

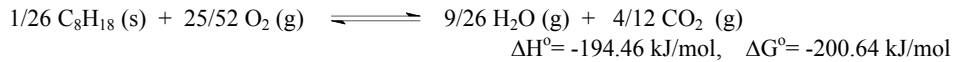
Bor sınıfı bileşikler ailesinden olan ve borür olarak isimlendirilen bileşiklerden prototip bataryalar da geliştirilmiştir [15,21]. Bu bataryalarda hemen tüm metallerin borür bileşikleri kullanılabilirse de en yüksek verimin titanyum, vanadyum ve alüminyum borürlerden elde edildiği belirtiliyor. Örnek olarak titanyum diborür içeren bir bataryanın hücre reaksiyonları aşağıdadır:



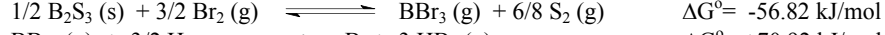
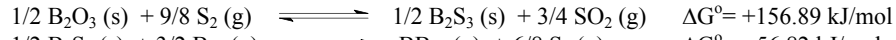
Ayrıca batarya elektrolitine florür eklenmesi zaten iyi birer iletken olan borürlerin performansını artırmaktadır. Florür eklenmesiyle oluşan çözünürlüğü yüksek titanyum hekzaflorür ve bor tetraflorür bileşikleri borür partiküllerinin difüzyonunu kolaylaştırmaktadır:



3.3. Bazı Enerji Veren Reaksiyonlar



Bazı Bor Reaksiyonları ve ΔG° (kJ/mol) Değerleri



Reaksiyonlar için $T=298 \text{ K}$ [19].

4. SONUÇ

Yakıt hücresi ve bataryalarda enerjisinden yararlanılan reaksiyonlar yüksek enerjili reaksiyonlardır. Aynı zamanda reaksiyonda yer alan bileşenler ağırlıkça çok hafiftir. Yani kütle başına enerji oranı yüksektir.

Batarya ile yakıt hücresi arasındaki temel fark, yakıt hücreleri elektrik yayarken bataryalar onu depolar. Bilindiği gibi bataryalarda, enerji verici kimyasallar sistemde bulunmaktadır. Bataryanın devresi kapatılıp enerji kullanımı gerçekleştiğinde bataryanın potansiyeli harcanmaya başlar ve sonunda batarya biter. Yakıt hücresinde ise yakıt elektrottan uzakta ideal olarak kolayca yeniden doldurulacak şekilde depolanır. Yakıt hücresine yakıt, yani hidrojen sağlandığı sürece enerji elde edilme işlemi sürer. Yakıtı tükenen yakıt hücresi için yeni yakıt tedarik edildiğinde sistem yeniden çalışmaya başlar.

Börür içerikli bataryadan 1 kg TiB_2 kullanıldığında elde edilecek enerji 28 Megajul'dür. Oldukça yüksek serbest enerjiye sahip bu reaksiyonlar bataryaların geleceği bakımından son derece umut vericidir. Bunu daha iyi anlamak için çinko içerikli bir bataryanın enerjisinin 241 kJ/mol olduğunu hatırlatmakta yarar var. Öte yandan bazı olumsuz faktörlerin varlığına rağmen bor esaslı bataryaların cazibesini artıran bir başka faktör de bu bataryaların mevcut ticari bataryalardan 2 kat uzun ömürlü olmasıdır. Bu bataryaların şu anda çeşitli prototip el ve ev aletlerinde kullanıldığı da belirtilmektedir [15].

KAYNAKLAR

- [1] Winter M., "Webelements periodic table (professional edition)", The University of Sheffield and WebElement Ltd., UK, 2003, <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/B/>; Rio Tinto Borax, 2003, www.borax.com; Eti Holding, 2003, www.etiholding.gov.tr
- [2] Veziroğlu T. N., "Hydrogen Energy System: A Permanent Solution to Global Problems", http://www.iahe.org/Hydrogen_energy_system.htm; Veziroğlu T. N., Barbir F., "Transportation Fuel-Hydrogen," Energy Technology and the Environment, Vol. 4, Wiley Interscience, 2712-2730, 1995; Bockris J. M., Veziroğlu T. N., Smith D., "Solar Hydrogen Energy: The Power to Save The Earth" Optima, London, 1991.
- [3] Kordesh K., Simader G., "Fuel Cells and their Application", Wiley/VCH, Weinheim; ISBN: 3527285792, 1996; Veziroğlu T. N., Başar O., "Dynamics of a Universal Hydrogen Fuel System," Hydrogen Energy, Part B, Plenum Press, pp. 1309-1326, 1974.
- [4] United States Department of Energy, U.S.D.E., 2003, <http://www.eere.energy.gov/hydrogenfuel>.
- [5] Wiens B., "Ben Wiens Energy Science", www.benwiens.com, 2003; Smithsonian Institution, National Museum of American History, 2001, <http://www.h2fc.com/tech.html>.
- [6] Bjerrum N. J., Gang X., Hjuler H. A., Olsen C., Berg R. W., "Phosphoric Acid Fuel Cell", U.S. 5,344,722 (1994).
- [7] Lehman P. A., Chamberlin C. E., Reid R. M., Herren T. G., "Proton Exchange Membrane Fuel Cell", U.S. 5,879,826 (1999); Xie G., Hashiguchi H., Nakaya N., Tomita A., "Solid polymer electrolyte fuel cell", U.S. 6,541,150 (2003).

Bor Esaslı Yakıt Hücresi ve...

- [8] Tomimatsu N., Ohzu H., Akasaka Y., Nakagawa K. "Molten Carbonate Fuel Cell", U.S. 6,306,535 (2001)
- [9] Doshi R., Guan J., Minh N., Montgomery K., Ong E., Chung B., Lear G., "Integrated Solid Oxide Fuel Cell", U.S. 6,558,831 (2003).
- [10] Ovshinsky S. R., Venkatesan S., Aladjov B., Young R. T., Hoper T., "Alkaline Fuel Cell", U.S. Patent 6,447,942 (2002).
- [11] Luft G., Pantel K., Waidhas M., "Direct Methanol Fuel Cell", U.S. 6,509,112 (2003).
- [12] Sprouse K. M., "Regenerative Fuel Cell", U.S. 5,376,470 (1994).
- [13] Concurrent Technologies Corporation, 2003, http://www.fcotec.com/fotec_types_zafc.asp.
- [14] Lawless W. N., "Ceramic Fuel Cell", U.S. 6,372,375 (2002).
- [15] Millennium Cell, Inc., Hydrogen on Demand System, New Jersey, USA, 2003, www.millenniumcell.com.
- [16] Hockaday R. G., Turner P. S., De John M. D., Navas C. J., Vaz H. L., Vazul L., "Portable chemical hydrogen hydride system", U.S. 6,544,400 (2003).
- [17] Amendola S. C., Petillo P. J., Petillo S. C., Mohring R. M., "Portable hydrogen generator" U.S. Pat. Apl. 30037487 (2003); Amendola S. C., Mohring R. M., Petillo P. J., Fennimore K. A., "Differential pressure-driven borohydride based generator", U.S. Pat. Appl. 30009942 (2003).
- [18] Amendola S. C., Kelly M. T., Wu Y., "Processes for synthesizing borohydride compounds", U.S. Pat. Apl. 30003038 (2003); Amendola S. C., Kelly M. T., Ortega J. V., Wu Y., "Processes for synthesizing borohydride compounds", U.S. Pat. Apl. 30092877 (2003).
- [19] Cowan G. R. L., "Boron: A Better Energy Carrier than Hydrogen?" Ontario, Canada, 2003. http://www.eagle.ca/~gcowan/boron_blast.html.
- [20] Amendola S., "Electroconversion cell", U.S. 5,804,329 (1998).
- [21] Amendola S., "High Energy Density Boride Batteries", U.S. 5,948,558 (1999); Amendola S., "High Energy Density Boride Batteries", U.S. Pat. Apl.,20177042 (2002).