

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNDE KATALİZÖR
FİLM KALINLIĞININ ELEKTROKİMYASAL
PERFORMANSA ETKİSİ

YUNUS FURKAN ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ ALİ ŞEMS AHSEN

TEMMUZ 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNDE KATALİZÖR
FİLM KALINLIĞININ ELEKTROKİMYASAL
PERFORMANSA ETKİSİ

YUNUS FURKAN ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ ALİ ŞEMS AHSEN

TEMMUZ 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**THE EFFECT OF CATALYST FILM THICKNESS
ON ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE
IN PEM FUEL CELLS**

YUNUS FURKAN ÖZTÜRK

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

ADVISOR: ASSIST. PROF. ALİ ŞEMS AHSEN

JULY 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 01/07/2024 tarih ve 2024/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/07/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yunus Furkan ÖZTÜRK'ün tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Ali Şems AHSEN

ÜYE

: Prof. Dr. Devrim ATILLA

ÜYE

: Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

ONAY

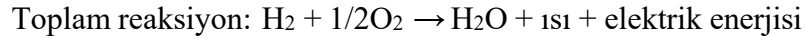
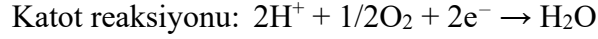
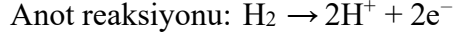
Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Günümüz dünyasında temiz enerji üretimi oldukça önem kazanmıştır. Dünyamızda ihtiyaç duyulan enerjinin büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan üretilmektedir. Fosil yakıtlar içerdiği hidrokarbonlar ve yüksek oran da karbon miktarıyla dünyamızı kirletmektedir. Buradaki kirletici emisyonları ve fosil yakıtlara bağımlılığı azaltma amacıyla temiz enerji kaynağı olarak alternatif yöntemler geliştirilmektedir. En dikkat çekici yöntemlerden biri de yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine yüksek verimle dönüştüren elektrokimyasal cihazlar olan yakıt hücreleridir. Pek çok yakıt hücresi tipinin yanında oda sıcaklığında çalışabilen PEM tipi yakıt hücrelerinde anot ve katot reaksiyonları sonucunda elektrik enerjisi aşağıda görüldüğü gibi elde edilmektedir.

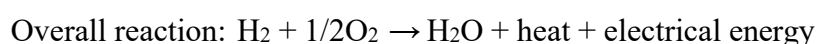
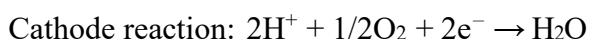


Bu cihazlarda çeşitli alanlarda uzmanlık derecesinde bilgi birikimi gerektirecek yapılar bulunmaktadır. Bu yapıların ilki MEA (Membran Electrode Assemblies) olarak isimlendirilen üstünde katalizör katman bulunan anot ve katot elektrotlar ile arasında elektrolit bulunan yapıdır. İkincisi gaz ve su yönetimine yardımcı olan ve yüksek elektiriksel iletkenlik ile hücre performansına katkı sağlaması istenilen bipolar tabakalardır. PEM tipi yakıt hücrelerinin ticarileşmesindeki en önemli engellerin başında MEA yapısında katalizör olarak kullanılan Pt metalinin pahalı olması gelmektedir. Bu yüzden çalışmaların büyük çoğunluğu katalizörün verimini arttırmak ve Pt miktarının azaltmak üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada geliştirilen bimetalik katalizörlerin film kalınlıklarının arttırılmasıyla kullanılan Pt miktarına karşılık yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alanı elde etmek amaçlanmıştır. Bu çalışma kapsamında ultra yüksek vakum (UHV) şartlarında hazırlanan Ti destekli Pt:Co 1:3 oranında toplam metal ağırlığı 22, 44, 88, 120 µg olan katalizör filmler hazırlanmıştır. Pt:Co bimetalik katalizörlerin CV (Cyclic voltammetry) deneyleri gerçekleştirilerek asidik ortamdaki katalizörün yüzeyine hidrojen atomlarının adsorbe olması sayesinde elektrokimyasal aktif yüzey alanı belirlenmiş olmaktadır. Ayrıca ultra ince film katalizörleri ORR, SEM, XRD, EDX analiz teknikleri kullanılarak fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlarda toplam metal yüklemesine bağlı olarak artan film kalınlığıyla elektrokimyasal aktif yüzey alanının doğrusal şekilde arttığı gözlemlenmektedir. Bu sonuçla birlikte hücre performansının film kalınlığı arttıkça daha iyi seviyelere gelebileceği öngörülebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yakıt Hücresi, Katalizör, Bimetalik, Pt, Co, UHV

ABSTRACT

In today's world, clean energy production has gained significant importance. The majority of the energy required worldwide is produced from fossil fuels. Fossil fuels, with their hydrocarbon content and high carbon levels, pollute our world. To reduce these pollutant emissions and dependency on fossil fuels, alternative methods as clean energy sources are being developed. One of the most notable methods is fuel cells, which are electrochemical devices that convert the chemical energy of fuel directly into electrical energy with high efficiency. Among the many types of fuel cells, PEM (Proton Exchange Membrane) fuel cells operate at room temperature, and electrical energy is obtained as a result of the anode and cathode reactions, as shown below.



These devices contain structures that require expertise in various fields. The one of these structures is the MEA (Membrane Electrode Assemblies), which consists of an anode and cathode electrode with a catalyst layer on top and an electrolyte in between. The second structure is the bipolar plates, which assist in gas and water management and contribute to cell performance with their high electrical conductivity. One of the primary obstacles to the commercialization of PEM-type fuel cells is the high cost of the Pt metal used as a catalyst in the MEA structure. Consequently, most studies have focused on increasing the efficiency of the catalyst and reducing the amount of Pt required. In this study, the goal was to achieve a high electrochemical active surface area relative to the amount of Pt used by increasing the film thickness of the developed bimetallic catalysts. Ti-supported Pt catalyst films in a 1:3 ratio with total metal weights of 22, 44, 88, and 120 μg were prepared under ultra-high vacuum (UHV) conditions. The electrochemical active surface area of the Pt bimetallic catalysts was determined by conducting CV (Cyclic Voltammetry) experiments, which allow hydrogen atoms to adsorb onto the surface of the catalyst in an acidic environment. Additionally, the physical and chemical properties of the ultra-thin film catalysts were examined using ORR (Oxygen Reduction Reaction), SEM (Scanning Electron Microscopy), XRD (X-ray Diffraction), and EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) analysis techniques. The results indicate that as the film thickness increases in proportion to the total metal loading, the electrochemical active surface area increases linearly. This suggests that cell performance may improve as film thickness increases.

Keywords: Fuel Cell, Catalyst, Bimetallic, Pt, Co, UHV

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca maddi, manevi desteğini esirgemeyen, zor zamanlarda dahil elinden gelen katkıyı her daim veren danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ali Şems AHSEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Hem eğitim hem de sosyal yaşamıma tecrübeleriyle desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen her daim yanımda olduklarını bildiğim sevgili amcam Osman ÖZTÜRK'e ve sevgili yengem Sibel TOKDEMİR ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması kapsamında teorik ve deneysel çalışmalarda yardımcı olan bilgi ve yorumlarını hiçbir zaman esirgemeyen Ceyhun YILDIRIM'a ayrıca teşekkür ederim.

Laboratuvardaki deneysel çalışmalarımda tecrübelerini her daim aktaran Dr. Melek TÜRKSOY ÖCAL'a, Arş. Gör. İlker ÖZTOPRAK'a, çeşitli laboratuvar ve sosyal ortamlarda bilgi ve deneyimiyle her türlü konuyu tartışabildiğim ve destek olan Arş. Gör. Fatma YILMAZ'a ve yüzey fiziği laboratuvarı sakinlerine teşekkür ederim.

İlkokul, lise ve üniversite eğitim hayatım boyunca bana katkıda bulunan öğretmenlerime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Üniversite hayatımın bana kazandırdığı, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen dostlarım Erkam GÜLEÇ ve Rıdvan DEMİRCİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca şirket koşullarında destek sağlayan yöneticim Dr. Öğr. Üyesi Dilek TÜKEL'e, ekip arkadaşlarım Kadir ACAR ve Kerim USLU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması döneminde ve bundan öncesinde de her daim yanımda olan sabrıyla, verdiği güçle en büyük destekçim kız arkadaşım Pınar PARLAK'a, hastalıkta, sağlıkta her türlü fedakarlıkla çabalayan sevgili annem Hülya ÖZTÜRK'e ve sevgili babam Zekeriya ÖZTÜRK'e, iyi günde kötü günde her daim yanımda olduğunu bildiğim canım ağabeyim Ertuğrul ÖZTÜRK'e en içten dileklerimle minnetimi sunar ve herşey için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. TEZİN AMACI	3
1.2. KATKISI VE İÇERİĞİ	4
2. YAKIT HÜCRESİ TEKNOLOJİSİ	6
2.1. YAKIT HÜCRESİ TARİHİ	9
2.2. PEM TİPİ YAKIT HÜCRESİ	12
2.2.1. PEM Tipi Yakıt Hücresi Bileşenleri	15
2.2.1.1. Membran	15
2.2.1.2. Elektrokatalizör	17
2.2.1.3 Gaz difüzyon tabakası	19
3. KATALİZÖR	23
3.1. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KATALİZÖRLER	25
3.1.1. Pt-Co	27
4. DENEYSEL TEKNİKLER	29
4.1. MAGNETRON PÜSKÜRTME TEKNİĞİ	29
4.1.1. Kısa Tarihi	29
4.2. ANALİTİK TEKNİKLER (SEM, EDX, XRD, CV, ORR)	31
4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	31
4.2.1.1. Enerji Dağılım X ışını Spektrometresi (EDX)	33
4.2.2. X Işını Kırınımı (XRD)	34
4.2.3. Döngüsel Voltametri (CV)	35
4.2.4. Oksijen İndirgeme Reaksiyonu (ORR)	38
5. TİDESTEKLİ PT-CO KATALİZÖR ÇALIŞMALARI	40
5.1. Tİ DESTEKLİ 1:3 SABİT ORANLI PT-CO KATALİZÖRLERİN HAZIR- LANMA AŞAMASI VE İNCELENMESİ	40
5.1.1. Farklı Metal Yüklemlerine Sahip Katalizörlerin Döngüsel Volta- metri Analizi ve Sonuçları	41
5.1.2. Döngüsel Voltametri Sonuçlarının Karşılaştırılması	43

5.1.3. Farklı Metal Yüklemlerine Sahip Katalizörlerin Oksijen İndir- geme Reaksiyon Analiz ve Sonuçları	47 47
5.1.4. Farklı Metal Yüklemlerine Sahip Katalizörlerin XRD Sonuçları	50
5.1.5. Farklı Metal Yüklemlerine Sahip Katalizörlerin SEM Sonuçları	51
6. SONUÇLAR	54
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	60



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angstrom
θ	: Açı
E*	: Aktivasyon Enerjisi
μ	: Mikro
AFC	: Alkalın Yakıt Hücresi
BP	: Bipolar Plaka
CE	: Karşıt Elektrodu
CL	: Karbon Katmanı
CSM	: Katalizör Destek Tabakası
CV	: Döngüsel Voltametri
d	: Kristal Düzlemler Arasındaki Mesafe
DC	: Doğru Akım
DMFC	: Direk Metanol Yakıt Hücresi
DOE	: ABD Enerji Bakanlığı
ECSA	: Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı
EDX	: Enerji Dağılım X Işını Spektrometrisi
ENE-FARM	: Sıcak su temini ve ısıtma sistemi
FCV	: Yakıt Hücreli Araçlar
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
HOR	: Hidrojen Yükseltgenme Reaksiyonu
HT	: Yüksek Sıcaklık
k	: Boltzmann sabiti
LT	: Düşük Sıcaklık
MCFC	: Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
MEA	: Membran Elektrolit Düzeneği
MS	: Magnetron Püskürtme
MWNT	: Çok Cidarlı Karbon Nanotüpler
NP	: Nano Parçacık
ORR	: Oksijen İndirgeme Reaksiyonu
Pa	: Pascal
PAFC	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
PEMFC	: Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücresi
PGM	: Platin Grubu Metalleri
PTFE	: Poli Tetra Floro Etilen
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
RE	: Referans Elektrodu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SOFC	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
SPE	: Katı Polimer Elektrolit
SWNT	: Tek Cidarlı Karbon Nanotüpler
T	: Sıcaklık
UHV	: Ultra Yüksek Vakum
QCM	: Kuvars Kristal Mikro Terazî
WE	: Çalışma Elektrodu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Yakıt hücresi tipleri.	7
Şekil 2.2: Yakıt hücresi tiplerinin özellikleri.	9
Şekil 2.3: Apollo yakıt hücresi.	10
Şekil 2.4: Ballard deniz altı.	11
Şekil 2.5: Patent sayıları.	11
Şekil 2.6: Yakıt hücresi tiplerine göre patent dağılım grafiği.	12
Şekil 2.7: PEM tipi yakıt hücresi.	14
Şekil 2.8: Nafion yapısı	16
Şekil 2.9: PEM yakıt hücresi için elektrot malzemelerin volkan grafiği.	17
Şekil 2.10: Katalizör yüzeyi temsili gösterimi.	19
Şekil 2.11: Karbon kâğıt SEM görüntüsü.	20
Şekil 2.12: Gaz difüzyon tabakasının temsili gösterimi.	21
Şekil 3.1: Katalizör reaksiyon'un aktivite gösterimi.	24
Şekil 3.2: Heterojen kataliz prensibi gösterimi.	24
Şekil 4.1: Magnetron püskürtme tekniği temsili gösterimi.	30
Şekil 4.2: Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi.	32
Şekil 4.3: Elektron demeti ile numune arasında meydana gelen hacimsel etkileşim.	33
Şekil 4.4: XRD optik geometri gösterimi.	34
Şekil 4.5: Döngüsel voltametri deneyi şematik gösterimi.	36
Şekil 4.6: Döngüsel voltametri deneyi sırasında oluşan kimyasal reaksiyon bölgeleri.	37
Şekil 4.7: Elektrokimyasal aktif yüzey alanı hesabı için kullanılan bölgeler.	38
Şekil 5.1: Vakum sistemi gerçek gösterimi.	40
Şekil 5.2: Farklı toplam metal yüklemelerine sahip katalizör film kalınlıkları.	41
Şekil 5.3: Döngüsel voltametri deneyi gerçek gösterimi.	42
Şekil 5.4: Farklı metal yüklemeleri için döngüsel voltametri deneyi sonuçları.	43
Şekil 5.5: Farklı metal yüklemelerine ait sonuçların karşılaştırılması.	44
Şekil 5.6: Farklı metal yüklemelerine ait EAYA grafiği.	45
Şekil 5.7: Elektrot alanına bağlı farklı metal yüklemelerine ait yüzey alanı grafiği.	46
Şekil 5.8: Farklı toplam metal yüklemelerine ait katalizörlerin yarım hücre potansiyelleri belirtilmiş ORR grafikleri.	48
Şekil 5.9: Farklı metal yüklemelerine ait katalizörlerin birbirleri içerisinde karşılaştırılmış ORR grafiği.	49
Şekil 5.10: XRD deney sonuçları.	50
Şekil 5.11: Karbon kâğıt, 22, 44, 88, 120 µg metal yüklü katalizör filmlerin SEM görüntüsü.	51
Şekil 5.12: SEM parçacık boyutu hesaplama örnek gösterimi.	52
Şekil 5.13: 22, 44, 88, 120 µg toplam metal yüklemesine sahip katalizörlerin EDX verileri.	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.1: Kaplama parametreleri.	41
Çizelge 5.2: Elektrokimyasal aktif yüzey alanları.	46
Çizelge 5.3: 0,5 cm ² elektrot alanına bağlı yüzey alanı hesabı.	47
Çizelge 5.4: Limit akım, ölçülen akım yoğunluğu ve hesaplanan kinetik akım yoğunluk verileri.	49
Çizelge 5.5: SEM analizi neticesinde partikül boyutu hesaplamaları.	52

1. GİRİŞ

Dünya var olduğu ilk günden beri insanoğlunun hayatta kalma ve refahı gibi çeşitli ihtiyaçlarına karşılık vermek için gelişmiş ve şekillenmiştir. İnsanoğlu kendini ve bu dünyanın gizemli kısımlarını anlamaya çalışıp, geliştirdikçe ihtiyaç duyduğu durumlarda da farklılıklar gerçekleştirmeye başlamıştır. İlk insanlar yiyecek, barınma sağlama ve tehlikelerden korunma gibi temel ihtiyaçlarını karşılamak için dünyanın doğal yapısına uyum sağlama yolunda zorlu bir mücadele yürüttüler. Bu erken dönem insanların avcılık ve toplayıcılık yaparak yaşamlarını sürdürmek için gerekli olan yiyecek ve malzemeleri elde etmeleri için başvurdukları temel stratejilerden biriydi.

Zaman içerisinde gelişim devam ettikçe insanlık tarım ile tanıştı. Tarım devrimi ile insanlar göçebe yaşamdan yerleşik yaşama geçiş yaparak tarım ve hayvancılıkla uğraşmaya başladı. Bu yenilik insanların barınma ve yiyecek sorunlarına daha güvenilir ve istikrarlı hale getirmiş olsa da buna karşılık toplumların organize olması ve toprak sahipliği gibi yeni sorunları da beraberinde getirmiştir.

İnsanlar, toplumlarını oluştururken güvenlik, barınma, sağlık ve toplumsal ilişkiler gibi ihtiyaçlarını karşılamak için farklı çözümler geliştirmeye devam etmiştir. Bu süreçte, teknolojik ve bilimsel gelişmeler insanların yaşam standartlarını ve ihtiyaçlarını karşılama yeteneklerini büyük ölçüde arttırdı. Sanayi devrimiyle birlikte makineleşme ve endüstrileşme, üretim ve tüketim süreçlerinde devrim niteliğinde değişikliklere yol açtı.

Bugün insanoğlu enerji, iletişim, eğitim, sağlık, iş, ulaşım gibi çeşitli ihtiyaçlarını karşılamak için karmaşık bir küresel altyapıya güvenmektedir. Ancak, bu süreçte ortaya çıkan çevresel ve sosyal sorunlar, insanlığın karşılaştığı yeni mücadeleler olarak kendini göstermektedir. İklim değişikliği, doğal kaynakların tükenmesi, gelir eşitsizliği, siyasi çatışmalar ve kültürel ayrılıklar gibi zorluklar, insanlığın gelecekteki ihtiyaçlarına yönelik daha sürdürülebilir ve kapsayıcı çözümler bulma zorunluluğunu ortaya koymaktadır.

Bu konulardan en önemlisi de enerjidir. Günümüzde endüstriyel dünya da birçok iş grubunun makinalaşma ile temel ihtiyaçlarından biri enerjinin var olması ve o enerjinin sürdürülebilir, az maliyete sahip olmasıdır. Artan nüfus ile enerji gereksinimi-

nin çoğunluğunu oluşturan fosil yakıtların çevresel etkileri düşünüldüğünde insanoğlu enerjiyi olabildiğince doğal yollar ile elde etmeye gözünü dikmiştir. Son yıllarda ülkeler güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve hidroelektrik enerji gibi fosil yakıtlara kıyasla daha temiz olan ve sera gazı emisyonlarını azaltmayı amaçlayan projelere desteklerini arttırmıştır. Bununla birlikte daha verimli ve daha çevreci kaynakları arama çalışmaları da devam etmektedir. Bunlardan biri de hidrojen teknolojisidir. Hidrojen, evrende en çok bulunan element olup, kütlesi açısından normal maddeye göre %75, atom sayısı açısından %90'ı aşan bir orana sahiptir. Hidrojen gazı bir yakıt hücresi sisteminde elektrokimyasal olarak oksitlendiğinde, sadece saf su üretir ve karbondioksit salınımı yapmaz.

Hidrojen, endüstriyel bir hammadde olarak kullanımının ötesinde, gübre, metanol ve petrol rafinerisi üretimi gibi alanlarda ana enerji taşıyıcısı olarak ortaya çıkmıştır. Hidrojenin yüksek verimlilik ve düşük emisyon gibi avantajları nedeniyle taşımacılık, güç üretimi ve askeri ekipman gibi birçok alanda genişleyen uygulamaları bulunmaktadır. Hidrojen teknolojisinin hızlı gelişimi ve artan enerji ihtiyacı, birçok ülkeyi içeren yerli bir hidrojen yol haritası belirlemeye itmektedir. Açık ki, hidrojen ve yakıt hücreleri, toplumun gelişen taleplerini karşılayabilir ve enerji alanındaki çoğu alanı kapsama olasılığı sunar. Bu nedenle, birçok ülke hidrojen gelişimini ulusal stratejilerine dahil etmekte ve yakıt hücresi endüstrisini teşvik etmek için önlemler almaktadır. Örneğin, Japonya'da hükümet, Toyota Mirai'nin 10.000'den fazla birimlik üretim kapasitesi, 300.000'den fazla Ene-farm kogenerasyon sistemi ve 100'den fazla hidrojen yakıt istasyonu gibi teknoloji ve ticarileştirme konusunda öncü bir endüstriyel zincir içeren hidrojen enerjisini ulusal bir strateji olarak yükseltmiştir.

Kore, Japonya, Çin ve Avrupa gibi ülkelerin stratejik enerji yol haritaları açıklamışlardır. Bu yol haritalarının hepsinde yüksek verimlilik, istikrar, düşük karbon salınımı, düşük maliyet ve ölçek ekonomisi gelişim hedefleri arasındadır. Çevresel sürdürülebilirliğin yanı sıra, Japonya, Kore ve Singapur gibi enerji açısından kıt kaynaklara sahip gelişmiş ülkeler, enerji güvenliği sorunlarıyla da karşı karşıyadır ve hidrojen, uzun vadeli enerji temin sorunlarını çözmek için bir seçenek gibi görünmektedir. Japonya, 2020'den 2030'a kadar hidrojen üretimi, sabit yakıt hücresi, yakıt hücreli araçlar (FCV'ler) ve ticari uygulamalar için tam ve detaylı bir yol haritası belirlemiştir [1]. Ülkemizin açıklamış olduğu 12. Kalkınma Planı Vizyonu Doğrultusunda öncelikli

alan projelerinden biri de hidrojen yakıtlı yakıt pili teknolojileridir. Hidrojenli yakıt pili teknolojilerinin farklı uygulamalarda (ulaşım, evsel, taşınabilir cihazlar) kullanımına imkân verecek olan teknolojilerin geliştirilmesi ülkemiz için bu alanda sürdürülebilirlik hedeflerini ve artan enerji talebini karşılamak, yenilenebilir enerji ve hidrojen altyapısını geliştirmek önemli bir adımdır.

Bu gelişmeler neticesinde "Yakıt hücresi ne işe yarar, özellikleri nelerdir, performansı nasıl arttırılır?" vb. gibi sorular irdelenip ülkemizde bu alan üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır. Yakıt hücresinden kısaca şu şekilde bahsedebiliriz.

Yakıt hücreleri hidrojenin oksijenle reaksiyona girerek elektrik enerjisi ürettiği temiz ve verimli bir enerji dönüşüm teknolojisidir. Yakıt hücrelerinin çalışma şartlarına göre birçok çeşiti bulunmaktadır. Genel olarak elektrot tiplerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Günümüzde başlıcaları şunlardır [2]:

- Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücresi (PEMFC)
- Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)
- Alkalın Yakıt Hücresi (AFC)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)
- Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)
- Direkt Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)

1.1. Tezin Amacı

Yakıt hücrelerinde kimyasal reaksiyonları hızlandıran katalizörler, hücrenin performansını doğrudan etkiler. Bu çalışma bimetallik ultra ince katalitik filmlerin belirli bir oranda metal yükleme miktarındaki değişime bağlı olarak yüzey morfolojisi ve elektro kimyasal aktif yüzey alanındaki farklılıkları incelemektir. Çalışma kapsamında metal yükleme miktarına bağlı olarak belirlenen numuneleri hazırlamak için UHV (Ultra Yüksek Vakum) şartlarında kullanılan magnetron püskürtme tekniği seçilmiştir. Yüksek vakum şartlarındaki ortamın getirmiş olduğu yüksek temizlik, daha kontrollü ve hassas numune yetiştirme, eş zamanlı olarak gözlem yapabilme gibi avantajlar kullanılarak numuneler geliştirilmiştir. Yetiştirilen numunelerin elektrokimyasal analizleri, yüzey yapısının gözlemlendiği ve katalizörün kristal yapısının incelendiği deneysel çalışma-

lar yapılmıştır. Bu deneysel analizler değerlendirilip toplam metal yüklemesine bağlı olarak katalizör performansları karşılaştırılıp yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlar ile gelecekte geliştirilecek katalizörlerin hangi yapıda yakıt hücresi sisteminde daha etkin olacağı konusunda fikir verecektir.

1.2. Katkısı ve İçeriği

Yakıt hücrelerinin ticari anlamda kullanılmasının önünde bulunan en büyük engellerden biri katalizör geliştirilirken kullanılan metallerin hücre maliyetini arttırması olarak görülmektedir. Araştırmacılar bu alanda maliyeti azaltabilmek ve aynı zamanda performans olarak da daha verimli hücre reaksiyonuna uygun çeşitli katalizör çalışmalarına devam etmektedir. Bu amaçla katalizör yüzeylerin farklı tekniklerle sentezlenerek minimum malzemeye maksimum verim elde etme çalışmalarıyla sıklıkla karşılaşılmaktadır [3]. Ayrıca uygun katalizör formasyonunun bulunması için bimetalik katalizör yaklaşımları içeren araştırmalara da yoğunlaşılmıştır.

Bimetalik veya alaşım katalitik yüzeylerin fiziksel ve kimyasal özellikleri bulk malzemeden farklılıklar gösterebilir. Tek metalli homojen katalizörlerle kıyaslandığında heterojen katalizörler bazı reaksiyonlar için beklenenin dışında yüzey aktiviteleri ve seçicilikleri gösterebilir. Tek metalli homojen katalizör parçacıklarına kıyasla heterojen nano parçacıklardan oluşan katalizör yüzeyler metal-metal bağlanmaları çok özel yüzey aktivitelerine sahip olabilirler ve selektif reaksiyonlara yol açabilmektedir [4], [5]. Yakıt hücresinin ideal çalışma koşulları altında katalizör olarak kullanılabilecek uygun malzemeler arasında soy metaller öne çıkmaktadır. Özellikle platin (Pt) ve platin grubu metaller (PGM) birçok yakıt hücresi katalizör çalışmalarında kullanılmaktadır [6], [7].

Genel olarak literatür de Pt-Ru, Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Fe gibi d grubu geçiş metalleriyle alaşımlandırılan katalizörler karşımıza çıkmaktadır. Aralarında yakıt hücreleri uygulamaların da katalitik aktiviteyi arttırdığı ortaya konmuş olan Pt-Co bimetalik katalizörlerin daha çok öne çıktığı görülmüştür. Ancak farklı metallerle olan alaşımlardaki verim artışının sebebi çeşitli parametrelere bağlı olsa da bu parametreleri tam olarak belirlemek henüz mümkün olmamıştır. Katalitik aktiviteyi yükseltmek adına bu alanda çeşitli araştırmalar devam etmektedir. Katalitik verimliliği daha iyi seviyeye çıkart-

mak adına buna etki eden yüzey yapısı, yüzeydeki elementlerin birbirleriyle olan etkileşimi ve altlık olarak seçilen malzemenin yüzeydeki filme olan etkilerini biliyor olmak önemlidir. Bunları kontrol altında tutmak oldukça zordur. Bu sebepten üzerinde çalışılan katalizör yüzeylerdeki parçacık yapısı, elementel oranı ve hangi altlık üzerine çalışıldığı çok hassas bir şekilde incelenmelidir.

Daha önceki çalışmalarda görülmektedir ki destek malzemesi üzerine belirli optimum kalınlıkta titanyum (Ti) ara katman olarak kullanılmış ve üzerinde platin biriktirilmiştir. Döngüsel Voltametri (CV) testleri ile yapılan ölçümlerde, Ti kullanılarak hazırlanan ultra ince katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanında artış olduğu tespit edilmiştir [8]. Bu durum katalizör olarak kullanılan platin metalinin parçacıklar halinde titanyuma yapışarak yüzey alanını artırdığını göstermektedir [9]. Bu tez çalışmasında magnetron sıçratma tekniği kullanılarak karbon kâğıt üzerine daha önceki çalışmalardan etkilenecek Ti 33 Å destek malzemesi kaplanmıştır.

Ayrıca literatür de karşımıza çıkan farklı atomik oranlarda bir araya getirilen katalizörlerin katalitik aktivitelerinde farklılıklar olduğu gözlemlenmektedir. Örneğin Chong ve arkadaşları ultra düşük platin yüklemeli Pt-Co (3:1) oranına sahip katalizörler sentezlemişler ve bu katalizörlerin kütle aktivitelerinde ticari Pt/C göre birkaç yüz kat daha arttığını gözlemlemişlerdir [10]. Ahsen üç farklı (3:1, 1:1 ve 1:3) Pt:Co oranı kullanılarak hazırlanan elektrotların kullanıldığı yakıt hücreleri testlerinde beklenenin aksine Pt miktarının azlığına rağmen 1:3 oranı oldukça yüksek bir performans gösterdiğini gözlemledi [11].

Parçacık boyutuna etki eden önemli etkenlerden biri de toplam metal yükleme miktarı olabilir. Karbon kâğıt üzerinde daha fazla metal birikmesi poroz yapının azalmasına etki ederek veya metal parçacıkların kendi aralarında kümelenerek daha büyük çapta parçacıklar oluşması neticesinde aktif yüzey alanında azalmaya neden olabilir [9]. Bu çalışmada Pt-Co atomik oranlaması (1:3) olarak kullanılarak toplam metal yüklemesi kademeli bir şekilde 22, 44, 88, 120 µg arttırılmıştır. Burada amaç yüksek metal yüklemesiyle birlikte geliştirmiş olduğumuz katalizörün yüzeyde ne gibi değişimlere yol açtığını gözlemlemek ve literatür araştırmaları desteğiyle bu sonuçları açıklamaktır.

2. YAKIT HÜCRESİ TEKNOLOJİSİ

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Tipik olarak, yakıtlardan elektrik üretme süreci birkaç enerji dönüşüm adımını içerir:

1. Yakıtın yanması, yakıtın kimyasal enerjisini ısıya dönüştürür.
2. Bu ısı daha sonra suyu kaynatmak ve buhar üretmek için kullanılır.
3. Buhar, termal enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren bir türbinde kullanılır.
4. Son olarak, mekanik enerji, elektrik üreten bir jeneratörü çalıştırmak için kullanılır.

Bir yakıt hücresi, bu adımların hepsini atlayarak hareketli parçaları içermeyen tek bir adımda elektrik üretir. Bir enerji dönüşüm sürecinin önemli bir yönü de maliyettir. Açıkçası bu maliyet, enerji dönüşüm sürecinin verimliliğine ve tüketilen enerjinin maliyetine bağlıdır [12]. Yakıt hücreleri elektronik, konut enerjisi, enerji santralleri, binek araçlar ve askeri uygulamalar gibi belirli kritik alanlarda halihazırda uygulanan geleneksel yanmaya dayalı teknolojileri aşan avantajlı özellikler sergiliyor. İçten yanmalı motorlara göre daha yüksek verimlilikle çalışan yakıt hücreleri, daha düşük emisyonla %60 ve üzerinde elektrik enerjisi dönüşüm verimliliği sergilemektedir [1]. Hidrojen yakıt hücrelerinde enerji üretim sürecinin tek ürünü su olduğundan, çalışma sırasında duman oluşturan, sağlık ve çevre sorunlarına sebep olabilecek hava kirleticileri oldukça düşük veya yoktur. Ayrıca yakıt hücreleri daha az hareketli parçalara sahip oldukları için çalışma sırasında düşük ses çıkarırlar.

Bir yakıt hücresi bazı yönlerden bir pil ile benzerdir. Bir elektroliti, negatif ve pozitif elektrotları vardır ve elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla doğru akım elektrik üretirler. Ancak, bir pilin aksine, bir yakıt hücresi sürekli bir yakıt ve oksidan kaynağı gerektirir [12]. Temel olarak yakıt pilleri anot, elektrolit ve katot olmak üzere üç bitişik bölümden oluşur. Hidrojen anotta bir oksidasyon reaksiyonuna girdiğinde,

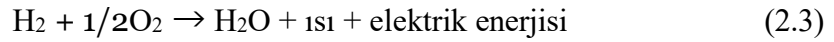


elektrolit ve dış devreden akan serbest elektronlar yoluyla katoda göç eden katyonlar üretir. Tersine katotta oksijenin katyonlar ve elektronlar tarafından suya indirgendiği

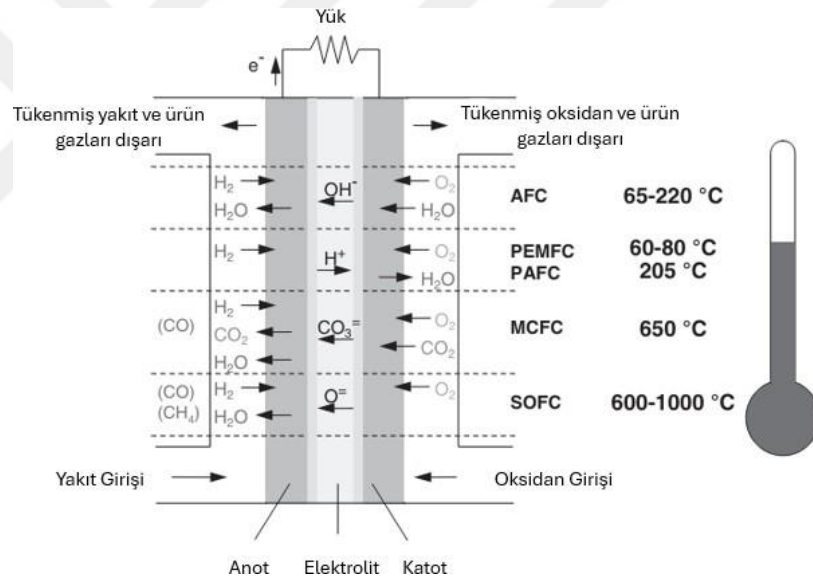
bir indirgenme reaksiyonu meydana gelir [13]. Katot tarafında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon,



şeklinde gerçekleşmektedir. Toplam reaksiyon,



H₂ ve OH iyonlarının tepkimesinden meydana gelen suyun bir kısmı kullanılmak üzere katoda gönderilir [12]. Bu reaksiyonlar yakıt hücresi ana reaksiyonları olarak kabul edilmektedir. Yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolitin türüne bağlı olarak yakıt hücrelerinin sınıflandırılması gerçekleşmiştir.



Şekil 2.1: Yakıt hücresi tipleri.

Buna bağlı olarak farklı çalışma özelliklerine sahip yakıt hücresi türleri bilinmektedir. Bunlar;

Alkalin Yakıt Hücreleri (AFC'ler), yüksek sıcaklıkta (250 °C) işlem için konsantre (%85 ağırlıkça) KOH'u elektrolit olarak kullanır ve daha düşük sıcaklıklarda (<120 °C) işlem için daha az konsantre (%35–50 ağırlıkça) kullanır. Elektrolit genellikle bir matraste tutulur ve çeşitli elektrokatalizörler kullanılabilir (Ni, Ag, metal oksitler ve değerli metaller gibi). Bu yakıt hücresi, yakıt veya oksijen içinde bulunan CO₂'e toleranslı değildir. Alkalin yakıt hücreleri, 1960'lardan beri uzay programlarında (Apollo ve Uzay Mekiği) kullanılmaktadır.

Proton Değişim Membranı Yakıt Hücreleri (PEMFC'ler), elektrolit olarak ince (<50 mm) bir proton iletken polimer membran (örneğin perfluorsülfonatlı asit polimer) kullanır. Katalizör tipik olarak karbon üzerinde desteklenmiş platin olup yüklemeler yaklaşık 0,3 mg/cm² veya hidrojen beslemesi çok küçük miktarlarda CO içeriyorsa, Pt-Ru alaşımları kullanılır. İşletme sıcaklığı genellikle 60 °C ile 80 °C arasındadır. PEM yakıt hücreleri, otomotiv uygulamaları için ciddi adaylar olduğu gibi küçük ölçekli dağıtılmış sabit güç üretimi ve taşınabilir güç uygulamaları için de adaylardır.

Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (PAFC'ler), elektrolit olarak konsantre fosforik asit (%100) kullanır. Asidi tutmak için kullanılan matris genellikle SiC'dür ve hem anotta hem de katotta elektrokatalizör olarak platin kullanılır. İşletme sıcaklığı genellikle 150 °C ile 220 °C arasındadır. Fosforik asit yakıt hücreleri, sabit elektrik üretimi için konteyner paketlerde (200 kW) yarı ticari olarak mevcuttur (UTC yakıt hücreleri). Dünya çapında yüzlerce ünite kurulmuştur.

Ergimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (MCFC'ler), elektroliti alkali (Li, Na, K) karbonatlardan oluşan bir kombinasyon olarak kullanır ve bu, LiAlO₂ seramik bir matriste tutulur. İşletme sıcaklıkları 600 °C ila 700 °C arasındadır, burada karbonatlar yüksek iletkenliğe sahip erimiş bir tuz oluşturur ve karbonat iyonları iyonik iletkenlik sağlar. Bu kadar yüksek işletme sıcaklıklarında, değerli metal katalizörlere genellikle gerek yoktur. Bu yakıt hücreleri, sabit güç üretimi için ön ticari/demonstrasyon aşamasındadır.

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Çalışma Sıcaklığı (°C)	DS: 60 – 90 YS: 100>	DS: < 80 YS: 90 – 120	50 – 100	150 – 220	650	DS: 400 – 600 YS: 800– 1000
Elektrolit	KOH	Nafion	Nafion	Fosforik Asit	Li, Na, K, Ni	3YSZ, 8YSZ, LSGM
Anot Malzemeleri	Pt, Ni, PTFE ile bağlanmış karbon üzerinde nobel metal yükleme	Pt, C üzerinde dağıtılabilecek ince nobel metal tabakaları	Pt, Pt-Ru, diğerleri	Pt, düşük nobel metal yükleme ile grafit keçe	Ni, diğerleri	Ni-sermet, diğerleri
Katot Malzemeleri	Pt veya Ag, spinel veya perovskit katalizörler	Pt, grafitleştirilmiş C, polimer malzemeler	Pt, diğerleri	PTFC yapısında C sıyah üzerinde dağıtılmış Pt	Li katkılı NiO ve diğerleri	Perovskitler
Ek Yapı Malzemeleri	Polimer	Polimerik	Metalik, Polimerik	Polimerik	Seramik, Çelik	Seramik, Yüksek Alaşımlı Çelik
Oksitleyici	Saf Oksijen	Oksijen veya Hava	Oksijen veya Hava	Oksijen veya Hava	Oksijen veya Hava	Oksijen veya Hava
Birincil Yakıt	Saf Hidrojen	Hidrojen	Methanol	Hidrojen, Methan	Hidrojen, Methan	Hidrojen, Methan
Maliyeti (Euro/ kWh)	1	1	0.8	0.1	0.1	0.1
Güç Yoğunluğu (mW/ cm ²)	200 – 500	500	<100	150 – 175	100 – 150	1000
Problemleri	Maliyet	Maliyet	Metanol oksidasyonunun yavaş kinetiği, Hücre Tasarımı	Güvenirlilik, Ömür, Maliyet	Elektrotların/elektrolitin kararlılığı	Güvenirlilik, Ürün maliyeti, Sızdırmazlık malzemeler

Şekil 2.2: Yakıt hücresi tiplerinin özellikleri.

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC'ler), elektrolit olarak genellikle Y_2O_3 ile stabilize edilmiş ZrO_2 (YSZ) gibi katı, gözeneksiz metal oksit kullanır. Bu hücreler, 800 °C ila 1.000 °C arasında çalışır. Burada oksijen iyonlarıyla iyonik iletkenlik gerçekleşir. MCFC'ler gibi, bu yakıt hücreleri sabit güç üretimi için ön ticari/demonstrasyon aşamasındadır, ancak daha küçük üniteler taşınabilir güç ve otomobillerde yardımcı güç için geliştirilmektedir [12].

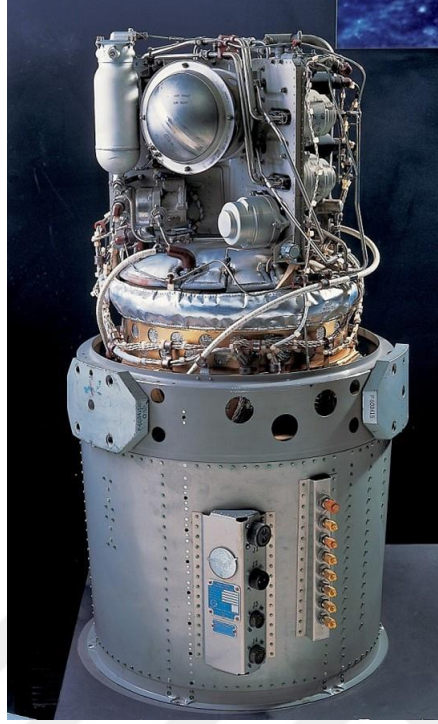
Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması ve özellikleri Şekil 2.2'de listelenmiştir [14].

2.1. Yakıt Hücresi Tarihi

Yakıt hücreleri günümüzde artan nüfus ile ortaya çıkan enerji ihtiyacını karşılamak aynı zamanda çevresel faktörleri düşünüldüğünde temiz enerji vizyonu ile oldukça popüler durumdadır. Ancak yakıt hücrelerinin tarihi 100 yıl öncesine dayanmaktadır. İlk yakıt hücresi etkisinin gözlemlenmesi Alman-İsviçreli bilim insanı Christian F.Schönbein tarafından 1838 yılında yapıldı [15]. Bu çalışmaya dayanarak ilk yakıt hücresinin Gallerli bilim insanı ve Avukat Sir William Grove tarafından 1839'da gösterildiği görülmektedir [16].

Grove, 1842'de hidrojen ve oksijeni birleştirerek elektrik enerjisi üreten ilk yakıt hücresini veya ona "gazlı voltaik pil" adını verdiği bir cihazı geliştirdi [17]. Ancak, pratik bir cihaz yapma girişimlerine rağmen, yakıt hücresi neredeyse bir yüzyıl boyunca sadece bilimsel merak olarak kaldı.

Bu dönemde, 1909 Nobel Ödülü sahibi ve fiziksel kimya alanının kurucusu olan W. F. Ostwald, yakıt hücrelerinin nasıl çalıştığına dair teorik anlayışın büyük bir kısmını sağladı. Yakıt hücrelerinin enerji dönüşümünde Carnot verimliliği sınırını aşamadığı ve atmosfer kirliliğinin kabul edilemez seviyelere ulaştığını fark etti. Ancak yakıt hücrelerinin doğrudan elektrik üretmesi, son derece verimli, sessiz çalışması ve kirlilik oluşturmaması gibi avantajları olduğunu belirtti. Belirtmiş olduğu bu avantajlar devrim niteliğindedir. Ancak bu avantajların gerçekleştirilebilmesinin uzun zaman alabileceğini anladı.



Şekil 2.3: Apollo yakıt hücresi.

İngiliz mühendis Francis T. Bacon, 1932’de yakıt hücreleri üzerinde çalışmaya başladı ve 1952’de 5 kW’lık bir yakıt hücresi yığını yapımını tamamladı. Ancak ilk yakıt hücresi uygulamaları ABD uzay programında gerçekleşti. 1960 yılında General Electric, Grubb ve Niedrach’ın çalışmalarına dayanarak, Gemini Programında kullanılan ilk polimer membran yakıt hücreleri geliştirildi. Bu çalışmaları yaşam desteği ve iletişim gibi olanakları sağlamak adına yakıt hücreleri yardımıyla elektrik üretip, kullanmaya çalışan Apollo Programı izledi. Bu yakıt hücreleri, Pratt & Whitney tarafından Bacon’un patentlerine dayanarak yapılmıştı.

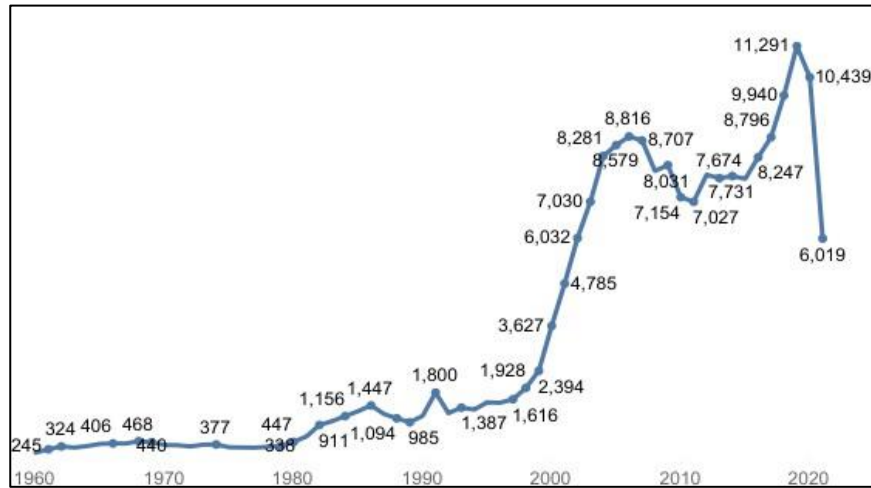
1960’ların ortalarında, General Motors yakıt hücresiyle çalışan bir kamyonet denedi. Bu çalışmada yakıt hücreleri, Union Carbide tarafından geliştirildi.

Yakıt hücreleri bugüne kadar ABD uzay programında başarıyla kullanılmaya devam etmesine rağmen, yine de kara uygulamaları için unutuldu ve 1990’ların başlarına kadar hatırlanmadı. 1989’da Perry Energy Systems, o zamanlar ortaya çıkan Kanada şirketi olan Ballard ile polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücresi bir denizaltıyı başarıyla gösterdi.



Şekil 2.4: Ballard denizaltı.

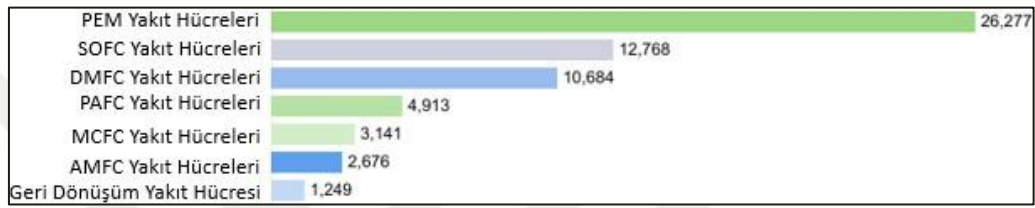
1993’te, Ballard Power Systems, yakıt hücresiyle çalışan otobüslerini tanıttı. Perry Energy Systems’ın halefi olan Energy Partners, 1993’te PEM yakıt hücreleriyle çalışan ilk yolcu aracını sergiledi [12]. Otomobil şirketleri, ABD Enerji Bakanlığı tarafından



Şekil 2.5: Patent sayıları.

desteklenerek bu faaliyeti devraldı ve yüzyılın sonuna gelindiğinde neredeyse her otomobil üreticisi yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirdi ve böylelikle yeni bir endüstri doğdu. Ballard ve PlugPower gibi yakıt hücresi şirketlerinin hisseleri, yeni enerji devrimi vaadiyle 2000’li yılların başında yükseldi.

Dünya çapında özellikle Çin, Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde, yakıt hücresiyle ilgili patentlerin sayısı dramatik bir şekilde artıyor, sürekli ilgi duyulan, bilimsel ve mühendislik topluluklarının katılımını gösteriyor. Dünya fikri mülkiyet örgütü (WIPO) tarafından yakıt hücreleriyle ilgili belirli yıllarda yayınlanan raporda hem hangi yakıt hücrelerine olan ilgi daha fazla hem de patent ve çeşitli çalışmaların durumları takip edilebilmektedir. Bu rapor doğrultusunda görülmektedir ki; Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMFC) patent veri setinde en önde ve çeşitler arasında en umut verici yakıt hücresi olarak gözükmemektedir.



Şekil 2.6: Yakıt hücresi tiplerine göre patent dağılım grafiği.

Son yıllarda endüstriyel dünyadaki gelişmelerle bu alana olan ilgi daha da artmaktadır.

2.2. PEM Tipi Yakıt Hücresi

PEM, polimer elektrolit membran veya proton değişim membranının kısaltmasıdır. Bazen bunlar polimer membran yakıt hücreleri veya sadece membran yakıt hücreleri olarak da adlandırılır. Erken dönemlerde (1960'lar) bunlara katı polimer elektrolit (SPE) yakıt hücreleri deniyordu. Bu teknoloji, basitliği, geçerliliği ve hızlı başlatılabilirliği nedeniyle en çok dikkat çeken teknolojilerden biridir ve hemen hemen her türlü uygulamada kullanılmıştır.

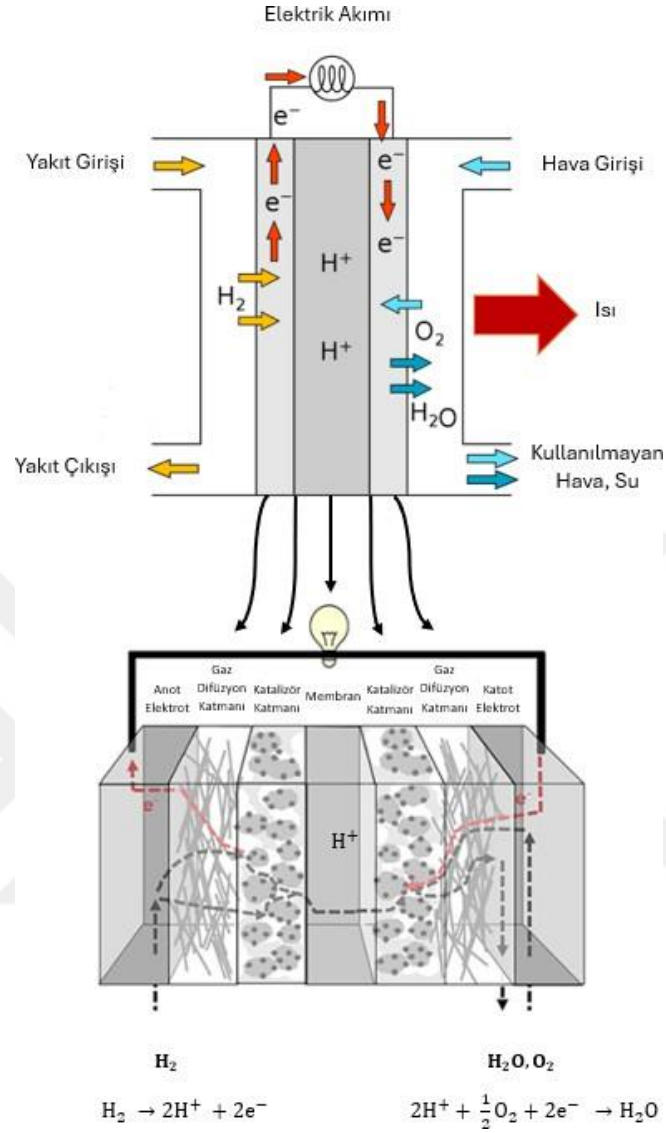
Bir PEM yakıt hücresinin kalbinde, gaz geçirmez ancak protonları iletken olan bir polimer membran bulunur. Bu nedenle proton değişim membranı adı verilir. Elektrolit olarak işlev gören membran, iki adet poröz ve elektriksel olarak iletken elektrot arasında sıkıştırılmıştır. Bu elektrotlar genellikle karbon kumaşı veya karbon fiber kağıdıdır. Poröz elektrot ile polimer membran arasındaki arayüzde genellikle karbon üzerine desteklenmiş platin gibi katalizör parçacıklarından oluşan bir tabaka bulunur [12].

Bu yakıt hücresindeki tek sıvı su olduğundan, korozyon sorunları minimum düzeydedir. Tipik olarak hem anot hem de katot için karbon elektrotlar ve platin elektrokatalizörü kullanılır ve karbon veya metal bağlantılarla birlikte kullanılır. Membranda su yönetimi verimli performans için kritiktir. Yakıt hücresinin, yan ürün suyunun üretildiğinden daha hızlı buharlaşmadığı koşullarda çalışması gerekir çünkü membranın hidrasyonlu olması gerekir. Polimer tarafından belirlenen işletme sıcaklığı sınırlaması (genellikle 100 °C'nin altında, ancak daha yaygın olarak 60 ila 80 °C arasında) ve su dengesi problemleri nedeniyle düşük sıcaklıkta çalışması uygun olmasının yanında CO gibi katalitik yüzeylerde zehirlenmeye neden olan gaz içeriği en aza indirilmiş veya hiç olmayan yüksek saflıkta H₂ gazı kullanılır. PEMFC'lerde daha yüksek katalizör yüklemesi (çoğunlukla Pt) hem anot hem de katot için gereklidir. Anot, hatta çok düşük miktarda CO, kükürt türleri ve halojenler tarafından kolayca zehirlenebildiğinden, zarar veren bu durumları minimize etmek için yakıtı işlem gereklidir.

PEMFC'ler, özellikle yakıt hücresi araçları (FCV) için ana güç üniteleri geniş bir uygulama yelpazesinde araştırılmaktadır. FCV'ler ve hidrojen konusundaki yoğun ilginin bir sonucu olarak, son on yılda PEMFC'ye yapılan yatırım, tüm diğer yakıt hücresi türlerini bir araya getirilmiş şekilde kolayca aşmaktadır. PEMFC'lerin istasyon uygulamaları için önemli gelişmelerine rağmen, birçok geliştirici son zamanlarda otomotiv ve taşınabilir uygulamalara odaklanmaktadır.

Avantajlar: PEMFC, gaz geçişine mükemmel direnç sağlayan katı bir elektrolite sahiptir. PEMFC'nin düşük işletme sıcaklığı hızlı başlatmaya izin verir ve aşındırıcı hücre bileşenlerinin yokluğunda, diğer yakıt hücresi türlerinde kullanılan malzemelerin hem yığın yapısında hem de yığının kendisi dışında yakıt hücresi sisteminin tüm bileşenlerinde kullanılmasına gerek yoktur. Test sonuçları, PEMFC'lerin 2 kW/l ve 2 W/cm²'nin üzerinde yüksek akım yoğunluklarına sahip olduğunu göstermiştir. PEMFC özellikle saf hidrojenin yakıt olarak kullanılabileceği durumlara uygundur.

Dezavantajlar: Düşük ve dar işletme sıcaklık aralığı, termal yönetimi özellikle çok yüksek akım yoğunluklarında zorlaştırır. Su yönetimi, mühendislerin elektroliti yeterince hidrate etme ile elektroliti su basması arasında denge kurmaları gereken önemli bir zorluktur. Ayrıca, PEMFC'ler CO₂, kükürt türleri ve amonyak da dahil olmak üzere iz düzeydeki kirleticiler tarafından zehirlenmeye oldukça duyarlıdır.



Şekil 2.7: PEM tipi yakıt hücresi.

Bu dezavantajların bazıları, işletme akım yoğunluğunun düşürülmesi ve elektrot kataliz yüklemesinin arttırılmasıyla bir ölçüde giderilebilir, ancak her ikisi de sistem maliyetini arttırır. Hidrokarbon yakıtlar kullanılıyorsa, geniş kapsamlı yakıt işleme gereksinimi sistem boyutunu, karmaşıklığını, verimliliğini ve sistem maliyetini olumsuz etkiler. Son olarak hidrojen PEMFC için geliştirilmesi gereken bir hidrojen altyapısının gerekliliği, ticarileştirmeye yönelik bir engel oluşturur [18].

2.2.1. PEM Tipi Yakıt Hücresi Bileşenleri

PEM tipi yakıt hücrelerinin farklı birçok malzeme vardır. Bunlar;

- Elektrolit olarak kullanılan iyon değişim membranı
- İletkenlik ve gözenekli yapısıyla gaz geçirgen olan difüzyon tabakası
- Akış kanalı ile membran arasında bulunan katalizör
- Yakıtı ve oksidantı akış kanalları aracılığıyla reaktif bölgelere ileten hücre bağlantıları ve akış plakaları

Genellikle, ilk üç bileşen birleştirilerek PEM yakıt hücresinin kalbi olan Membran Elektrot Birimi (MEA) oluşturulur.

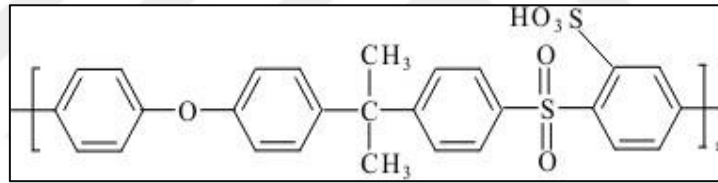
2.2.1.1. Membran

Membran teknolojisinde kullanılan elektrolit malzemelerin proton iletkenliği sağlıyor olması gereklidir ve oldukça öneme sahiptir. Bunun yanında kimyasal saldırılara karşı dirençli ve dayanıklı olmalıdırlar. Yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklık aralıkları düşünülerek seçilen membran malzemesi geniş sıcaklık aralığına sahip olması gereklidir.

Genel olarak PEM yakıt hücrelerinde en yaygın kullanılan malzeme Nafion'dur. Nafion içeriği itibariyle sülfonlu polimerdir. Bu polimerler ana ve yan bağlantılardan oluşur. Kimyasal kararlılık durumlarından sorumlu olan Perfloroeterler ile hidrasyonu birleştirip, kolaylaştırmaya çalışan sülfonlu yan bağlantılardır.

Membranın daha etkili iyon iletken olması için polimerin hidrasyon seviyesinin artırılması gereklidir. Bu tip membranların kullanımıyla ilgili bazı zorluklar vardır. Bunlar; Çevre dostu olmayan üretim süreçleri ve toksik ürünler. Malzemelerin yüksek maliyeti (476\$/kg) [19]. Proton iletkenliği için öneme sahip olan su yönetimi. Sıcaklık arttıkça oluşan çalışma problemleri. İşlem sırasında suyun alımında değişiklikler nedeniyle şişme ve küçülme olabilir. Yakıt hücresinin uzun süreli çalışmasına bağlı olarak kimyasal yapılarında bozunma. Bu bozunma, geçiş metal iyonları tarafından oluşturulan reaktif peroksil ve/veya hidroksil radikalleriyle membran yapısını hedef alır.

Bu zorlukların üstesinden gelmek ve daha ucuz, daha az su bağımlı membran malzemesi geliştirmek için önemli araştırmalar yapılmıştır. Gore ve Associates tarafından içeriğinde perfluorlanmış malzeme olan membran malzemesi geliştirilmiştir. Bu membranın çalışma prensibi ince ve gözenekli politetrafloroetilen (PTFE) folyolarla güçlendirilerek kullanılmasına dayanır. Bu membranın başlıca avantajları, çok ince olması, çok yüksek proton iletkenliği ve mükemmel mekanik stabilite sağlamasıdır. Nafion membranın su yönetim sorununu aşabilmek için araştırmacılar tarafından nano yapıları membranlar önerilmiştir. Bu yaklaşımla üretilmek istenen nafion membranlara ZrO_2 , TiO_2 gibi inorganik/organik katkı maddeleriyle değişikliğe uğratılma yapısına bağlanmaktadır. Bu inorganik/organik katkı maddeleri, membranın yüksek su tutma kapasitesi sunarak, yakıt hücresinin yüksek sıcaklıkta çalıştığında bile proton iletkenliğini korumasına ve membranın elastik modülü, çekme dayanımı ve hidrofilikliği gibi kimyasal ve fiziksel özelliklerini iyileştirmesine olanak tanır. Nafion alternatifi membran olarak sülfonlu hidrokarbonlar önerilmiştir.

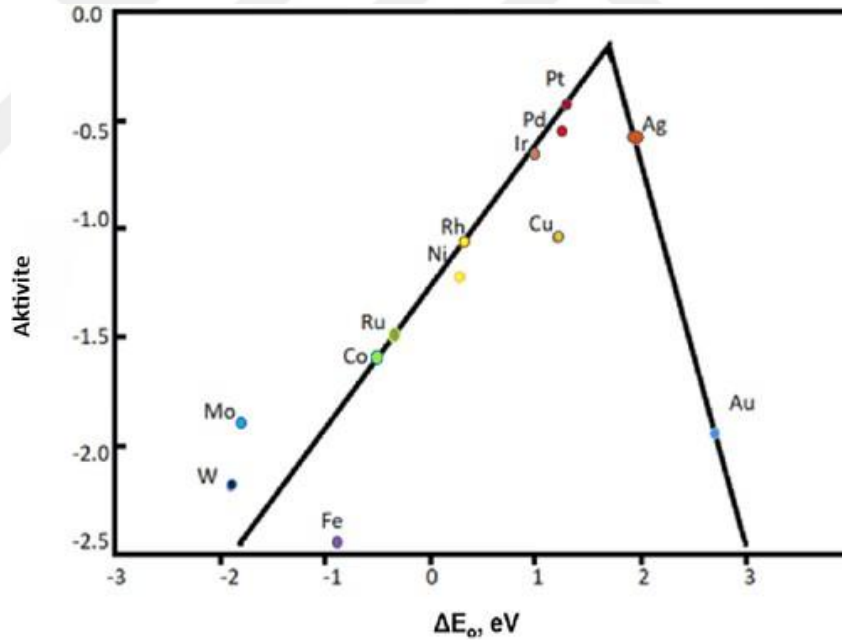


Şekil 2.8: Nafion yapısı.

Bu malzeme, PEM yakıt hücresi uygulamaları için fluorlanmamış membran üretimini sağlar. Sülfonlanmış hidrokarbonlar, perflorlu malzemelere kıyasla düşük kimyasal kararlılığa ve daha düşük proton iletkenliğine sahiptir. Ancak, bu polimer malzemeler düşük maliyet, yüksek su tutma kapasitesi, geniş sıcaklık aralıkları ve geri dönüşüm gibi birçok avantaj sunar. Buna karşılık fullerene tabanlı membranlar, yüksek sıcaklıklarda çalışan PEMFC'lerin iletilmesine olanak tanır. Ayrıca bu membranlar, elektrot kinetik hızını artırarak pahalı katalizörlerin kullanımını azaltır ve yakıt hücresi performansını iyileştirir. Nafiona alternatif membran olarak geliştirilen diğer malzemeler arasında kısmi florlu polimerler ve polimer/asit kompleks membranlar bulunmaktadır [20].

2.2.1.2. Elektrokatalizör

Temelde katalizörün işlevi hidrojenin hücre kısmında anot tarafında ayrışmasını reaksiyona girerek sağlaması ve katot tarafında oksijen indirgenme reaksiyonunu (ORR) hızlandırmaktır. Ardından, anot tarafında üretilen elektronlar, dış devreden geçerek akımı üretirken, protonlar membranın katot tarafına geçer ve burada dış devreden gelen elektronlar ve oksijenle birleşerek su ve ısı üretir. PEM yakıt hücreleri, saf hidrojen ve hava ile düşük sıcaklık uygulamalarında çalıştırıldığında, platin en aktif asil metal olduğundan dolayı bu alanla ilgili geliştirilen katalizörlerde en çok kullanılan malzeme olmuştur. Pt temelli katalizörler genel olarak az da farkla olsa temiz reaktantlarla çalışan yakıt hücreleri için idealdir. Ancak, bu tarz katalizörlerin karşılaştıkları ana zorluk hidrojenin karbon monoksit (CO) içermesidir. Bunun sebebi CO'ye bağlı olarak Pt katalizörü zehirleyerek yakıt hücresinin performansını düşürmesidir.



Şekil 2.9: PEM yakıt hücresi için elektrot malzemelerin volkan grafiği.

Bu zehirlenmeyi önlemek adına literatür araştırmaları incelendiğinde platin-rutenyum (Pt-Ru) katalizörü önerilmektedir. Ru'un eklenmesi CO'nin elektro oksidasyonunu etkisiz hale getirerek yakıt hücresinin performansını artırır [21]. Daha farklı Pt alaşımlı katalizörler de araştırılmış, ancak hiçbiri Pt-Ru katalizörler kadar etkili olamamış. Bunun sebebi olarak elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında istikrarsızlık göstermeleridir [22].

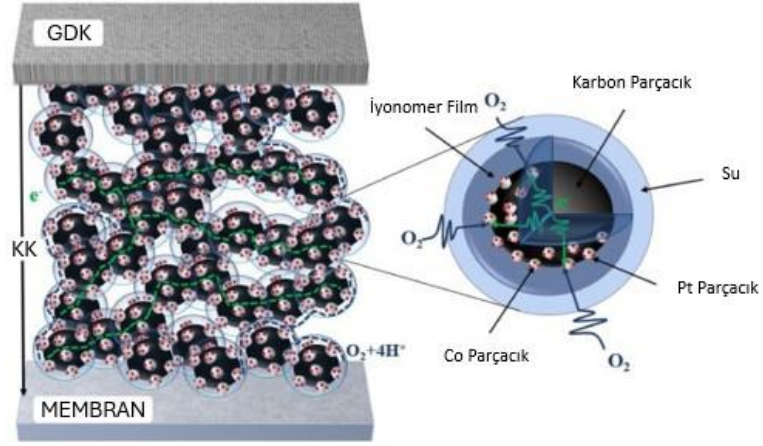
PEM yakıt hücresi teknolojisinin maliyetini düşürerek ticari gelişimine katkıda

bulunmak için Pt gibi pahalı bir metalin katalizör içerisinde azaltılmasının sağlanması gereklidir. Bundan dolayı, daha düşük maliyetli metallerle alaşım yaparak veya çekirdek-kabuk (core-shell) yapısındaki katalizörleri uygulayarak azaltılabilir. Çekirdek-kabuk katalizörleri, nanometre boyutunda düşük maliyetli metal çekirdeklerin platin kabuklarla kaplanmasıyla oluşur. Birçok metal malzeme Pt ile çekirdek-kabuk katalizörleri oluşturmak için denenmiştir. Ayrıca Pt içermeyen katalizörler üretilerek de maliyeti azaltılabilir.

Platin içermeyen katalizörlerin, PEM yakıt hücresinin asidik ortamında kararlılığını sürdürmesi çok önemlidir. Kobalt (Co) ve demir (Fe) gibi geçiş metalleri de Pt'e alternatif olarak irdelenmiştir. Katalizör tabakasının proton ve elektron iletkenliğini sağlamak için, MEA'yı oluşturan birimlerin birbirleri ile olan temasları oldukça iyi olmalıdır. Bundan dolayı geliştirilen malzeme katalizör destek tabakası (KDT) olarak adlandırılan gözenekli iletken malzeme olan karbon kâğıt üzerine büyütülür.

KDT'nin kullanılması, katalizör parçacıklarının yüksek yüzey alanına sahip olması ve elektronik iletkenliği gibi özelliklerle ince bir şekilde dağıtılmasına olanak tanır. Katalizör tabakasının proton iletkenliğini sağlamak için, genellikle Nafion gibi poröz bir elektrot malzemesiyle (Nafion) entegre edilir. Katalizöre sağladığı destek ile etkinliğini arttıran, üçlü faz bölgesinde reaktanları ve oluşan ürünlerin dengesini korumakta yardımcı olur. Yüksek yüzey alanına ve oluşturduğu gözenekli yapısıyla oluşan katalizörler, PEMFC'de en yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir. Buna bağlı olarak çeşitli malzemeler incelenmektedir. Bu malzemeler arasında karbon nanotüpler, fiberler ve grafen bulunur [20].

Pt yüklemesinin miktarı çalışılan alana göre değişiklik gösterir. PEMFC'lerin büyük ölçeklerde ticari olarak rekabetçi hale gelebilmesi için PEMFC sistem maliyetinin önemli ölçüde azaltılması gerekmektedir. ABD Enerji Bakanlığı'nın (DOE) yayınlamış olduğu raporda PEMFC sistemlerinin hedef maliyeti 30\$ kW⁻¹ olarak belirlenmiş ve mevcut maliyet düşünüldüğünde yılda 500.000 sistem üretimi için 45\$ kW⁻¹ olacağı düşünülmektedir. Keza yine aynı rapor içerisinde PEMFC sistemlerin toplam maliyetine fayda sağlayacak durum platin grubu metal (PGM) bazlı katalizörler olarak açıklanmaktadır. PGM katalizörlerin küçük cihazlar kullanımı yığın maliyetinin %42'sine daha büyük cihazlar içinse %53'üne katkıda bulunacağı öngörülmektedir.



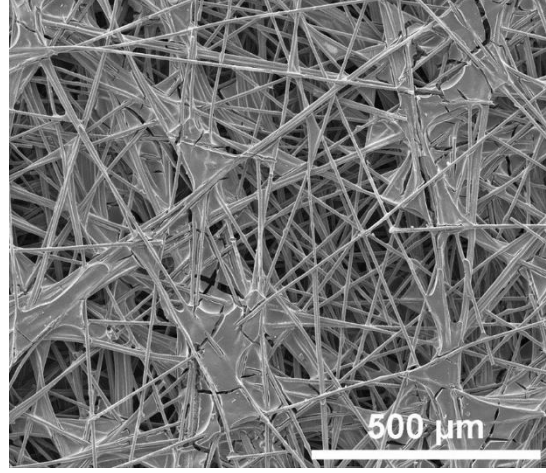
Şekil 2.10: Katalizör yüzeyi temsili gösterimi.

Elektrotlardaki tipik platin yüklemeleri bugün yaklaşık olarak 0,25- 0,45 mg platin/cm² civarındadır.

Yavaş ORR kinetiklerini ve yavaş O₂ taşınımını aşma gereği nedeniyle katotta kullanılan PGM yüklemeleri tipik olarak anotta kullanılanlardan daha yüksektir. PGM'lerin yüksek maliyeti ve bu teknolojinin ticarileşmesini engellemesi nedeniyle bu alandaki çoğu çalışma PGM'lerin yüklemesini azaltmaya veya daha önce belirttiğimiz gibi hiç Pt içermeyen katalizörler geliştirmeye yönelinmiştir. Ancak, Pt bazlı olmayan katalizörler hâlâ düşük performans ve dayanıklılık sergilemektedir. Bu sebeple PEMFC sistemlerinde kullanılmasının önünde engel olmaya devam etmektedir [23].

2.2.1.3 Gaz difüzyon tabakası

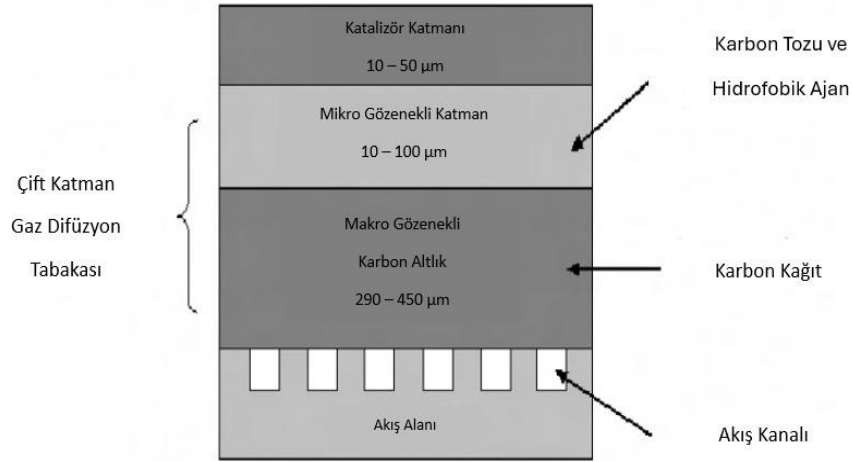
Gaz difüzyon tabakalarının (GDL) yapıları çoğunlukla bir destek katmanından oluşur. Bunlar katman karbon kumaş, karbon karbon kâğıt veya karbon keçe gibi malzemeler kullanılarak üretilir. Bu katman üstüne hidrofobik işlem görmüş mikrogözenekli katman (MPL) eklenir. MEA'larda, Şekil 2.11'de gösterildiği gibi, katalizör katmanı ise MPL katmanı üstüne kaplanır veya bütüylür. Dolayısıyla MPL ve katalizör katmanı doğrudan temas halindedir. Alt katman olan destek katmanı ise dış bipolar plaka (BP) ile temas halindedir [24].



Şekil 2.11: Karbon kâğıt SEM görüntüsü.

GDL, katalizör tabakasına bipolar plaka (BP) gelen gazın ulaşmasını sağlarken reaksiyon sırasında oluşan elektronların transferi için gerekli elektriksel iletkenlik desteğini de verir. Bunun yanında mekanik destek ve korozyon direnci sağlar. Katalizör tabakası ile BP arasında iyi bir yüzey teması elde edilmesi ortaya çıkan elektrik akımı, ısı ve su gibi ürünlerin düzgün akışını sağlar [25]. Yakıt hücresinin çalışması sırasında ortaya çıkan elektronların fazla bir elektrik direncine maruz kalmadan iletiminin yanında katalizör tabakası tarafından üretilen ısı ve oluşan suyun doğru bir şekilde uzaklaştırılması hücre verimine doğrudan etki eder. Dolayısıyla GDL yakıt hücrelerinde temel birimlerin biri olarak karşımıza çıkmaktadır [26].

Protonlar su akışı ile anottan katot'a taşınır. Bu nedenle, anotta verimli proton taşınımını sağlamak için yeterli suyun bulunması gereklidir. Buna bağlı olarak, anot tarafındaki GDL, membran ve iyonomerin proton iletimi için yeterli suyun olmasını sağlamak amacıyla belirli bir derecede hidrofilite ihtiyacı duyar. Ancak, katot reaksiyonu büyük miktarda su üretir. Bu suyun bir kısmı PEM üzerinden anoda taşınırken, geri kalanının GDL üzerinden akış alanlarına verimli bir şekilde boşaltılması gereklidir. Suyun tahliyesinin yetersiz olması katotta aşırı su birikimine ve farklı bir dizi soruna yol açabilir. Katot tarafındaki su yönetimi ile anot tarafındaki arasında bazı farklılıklar vardır. Katottaki GDL'nin anoda göre daha hidrofobik olması tercih edilmektedir [27]. Fakat hem anotta hem de katotta kullanılan GDL'ler, CL'deki suyun GDL'ye doğru iletilmesine izin verecek uygun bir gözenek boyutuna ve yapısına sahip olmalıdır.



Şekil 2.12: Gaz difüzyon tabakasının temsili gösterimi.

Bu gereksinimleri birleştirerek, ideal bir GDL aşağıdaki kriterleri karşılamalıdır:

- Yeterli mekanik stabilite (yüksek sıkıştırma oranları ve yüksek bükülme sertliği) ;
- Mükemmel kimyasal stabilite (yüzey stabilitesi ve yüksek korozyon direnci) ;
- Mükemmel elektrik iletkenliği;
- Yüksek termal iletkenlik;
- Uygun gözenek boyut dağılımı, gözenek yapısı ve porozite;
- Mükemmel gaz geçirgenliği;
- Uygun hidrofiliği ve hidrofobikliği.

PEM yakıt hücresi performansını arttırmak istendiğinde, GDL'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin optimize edilmesi esastır. GDL'lerdeki güncel araştırmalar, MPL'lerin ve GDL'lerin yapısının iyileştirilmesi yoluyla su yönetiminin optimize edilmesine odaklanmaktadır. MPL'nin bir diğer görevi de CL ile GDL arasındaki temas direncini en aza indirir ve katalizör katmanının GDL ile en iyi şekilde etkileşmesini sağlar. Böylece katalizör katmanının kaybını da sınırlamada etkilidir. Şu anda, MPL'lerin optimizasyonu ve iyileştirilmesi;

- MPL'lerin kalınlığı,
- Porozitesi ve gözenek boyut dağılımı,
- Hidrofobik veya hidrofobik modifikasyonlar,

- Yapı modifikasyonları

etrafında dönmektedir.

GDL'nin hidrofobikliğini sağlamak için kullanılan malzemeler yüksek sinterleme sıcaklıklarına dayanamadığından günümüzdeki çalışmaların çoğu, GDL'lerin su transfer kapasitesini artırmak için yapısal modifikasyonlara odaklanmaktadır [28].

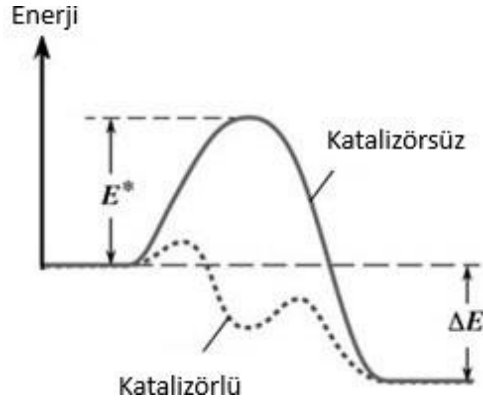


3. KATALİZÖR

19. yüzyılın başından itibaren, belirli maddelerin kimyasal reaksiyonun seyrini etkilediği ancak tüketilmediği ve dolayısıyla bu reaksiyondan etkilenmediği gözlemlendi. Örneğin, Jena Üniversitesi'nde kimya profesörü Johann Wolfgang Döbereiner, 1823 Temmuz'unda bakanı Johann Wolfgang Von Goethe'ye "ince toz halindeki platinin hidrojen gazını su ile temas ettirerek oksijen gazı ile reaksiyona girmesine neden olduğunu, bu sırada platinin değişmediğini" bildirdi. 1835'te yayımlanan raporunda, Berzelius bu fenomeni kataliz olarak tanımladı, ancak bunu bir açıklama sunmak yerine bir sınıflandırma yapmak amacıyla yaptı. Bu yüzyılın geri kalanında, kataliz terimi yoğun bir şekilde tartışılmaya devam etti, ancak yaklaşık 1900'e kadar Wilhelm Ostwald kimyasal kinetik kavramları açısından geçerli bir tanımını önerdi: "Bir katalizör, kimyasal bir reaksiyonun hızını etkileyen ve son ürünlerinin bir parçası olmayan maddedir." 1909'da Ostwald, katalize katkılarından dolayı Kimya Nobel Ödülü'ne layık görüldü.

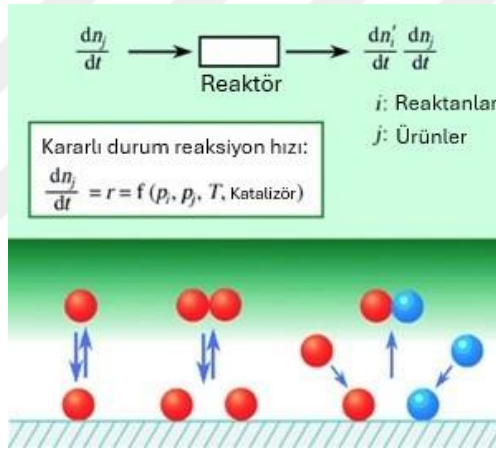
Kimyasal reaksiyonlar, atomların birbirleri arasında bulunan bağların kırılması ve yeni bağların oluşmasıyla gerçekleşir. Bu süreç, enerji dönüşümü ile ilişkilidir ve reaksiyonun ilerleyişini gösteren enerji diyagramı, genellikle termal enerji kT tarafından sağlanan E^* adı verilen aktivasyon enerjisiyle temsil edilir. Burada k Boltzmann sabiti ve T ise sıcaklığı ifade eder ve dolayısıyla tüm moleküler etkileşimlerin başarılı olmayacağı, ancak yalnızca bir kısmının $e^{-E^*/kT}$ fraksiyonunun oluşacağı düşünülür. Kimyasal reaksiyonun hızının artırılması sıcaklığın artırılması ya da aktivasyon enerjisinin azaltılmasıyla sağlanır. Aktivasyon enerjisi katalizör tarafından sağlanır. Katalizör, reaksiyona katılan moleküllerle ara bileşikler oluşturarak, Şekil 3.1'de kesikli çizgi ile gösterilen daha küçük aktivasyon bariyerleri ile ilişkilendirilen alternatif bir reaksiyon yolunu sağlar.

Son adımda, ürün molekülleri katalizörden serbest bırakılır ve katalizör artık bir sonraki reaksiyon döngüsü için kullanılabilir. Reaksiyona katılan moleküller ve katalizör aynı fazdaysa, homojen kataliz olarak adlandırılır. Canlı sistemlerde, makromoleküller (enzimler) katalizör olarak görev yaparlar. Teknik reaksiyonlarda ise, genellikle bir katının yüzeyi ile moleküllerin etkileşimi belirleyicidir. Bu heterojen kataliz pren-



Şekil 3.1: Katalizör reaksiyon'un aktivite gösterimi.

sibi Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Heterojen kataliz prensibi gösterimi.

Bir katının yüzey tabakasındaki atomlar, katının içindeki atomlara kıyasla daha az komşuya sahiptir ve dolayısıyla kimyasal olarak doymamıştır ve bitişik gaz veya sıvı fazından gelen uygun moleküllerle yeni bağlar oluşturabilirler (kemisorpsiyon). Bu adımla, mevcut bağlar değiştirilir ve hatta kırılabilir (dissosiyatif kemisorpsiyon). Oluşan yüzey türleri farklı noktalara atlayıp, diğer yapılarla reaksiyona girebilir ve yüzeyden ayrılan ürün moleküllerini oluşturabilir. Bir akış reaktöründe işletildiğinde, katalizör bu şekilde tüketilmeden sürekli olarak çalışabilir [29]. Katalizörlerin kimyasal katkıları gerçekleşen reaksiyon türüne veya uygulama alanına bağlı olarak değişir. Örneğin, bir hidrojenasyon reaksiyonunda metal katalizörler hidrojenin moleküler bağlarını kırarak doymamış bileşiklerin doymun hale gelmesini sağlar.

Bir oksidasyon reaksiyonunda ise katalizör, oksijenin bir bileşiğe aktarılmasını kolaylaştırarak oksidasyon hızını artırır [30].

Katalizörler heterojen ve homojen olmak üzere iki ana sınıflandırma arasında kategorize edilir. Homojen katalizörler, reaksiyon karışımı içerisinde aynı fazda bulunan katalizörlerdir. Bu tür katalizörler, reaktanlarla aynı fazda oldukları için moleküler düzeyde karışıp reaksiyon hızını ve verimliliğini artırabilir. Heterojen katalizörler, reaksiyon ortamında bulunan katalizörün farklı bir fazda (genellikle katı) olduğu katalizörlerdir. Bu tür katalizörler, genellikle yüzeylerinde aktif reaksiyon bölgeleri barındırır ve geniş bir yüzey alanına sahip olma eğilimindedirler.

PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler genellikle platin bazlıdır ve bu katalizörler hidrojenin oksijenle tepkimesini hızlandırırken elektrokimyasal aktiviteyi artırır [31]. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan heterojen katalizörler arasında platin destekli karbon nanopartikülleri, platin-nanotüp nanokompozitleri ve platin-nanoteller gibi çeşitli yapılar bulunmaktadır. Bu tip katalizörler, ORR ve HOR'ların aktivitelerini yükselterek yakıt hücrelerinin performansını artırır [32], [33].

Platin bazlı katalizörler, hidrojenin oksijenle tepkimesini hızlandırmak için yüksek katalitik aktiviteye sahiptir ve aynı zamanda dayanıklıdır. Bu özellikler, PEM yakıt hücrelerinin elektrik enerjisine dönüşüm verimliliğini artırmak için idealdir [33].

3.1. PEM Tipi Yakıt Hücreleri için Katalizörler

Araştırmacılar, en etkin ve stabil katalizörü üretmek için yıllardır PEMFC tepkime mekanizmalarını incelemişlerdir. Platin (Pt), çeşitli geliştirilmiş malzemeler için temel metal olarak hâlâ başlıca katalizör olarak kullanılmaktadır. Pt, yüksek aktivite sağlayarak buna bağlı tepkime mekanizmalarının araştırmalarını yapmaya araştırmacıları motive etmiştir. Pt yapılı katalizörlerin performansını artırmak için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Monometalik Pt katalizörlerinin geliştirilmesi öncelikle elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı'nın ve C destek malzemesinin optimizasyonuna odaklanmıştır. ECSA'nın verimli kullanımı, en aktif Pt yüzeylerini bulabilmek için nano parçacıkların şekli, boyutu belirli bir kontrolle sağlanır [34]. Membranla ve destek tabakasıyla iç içe geçmiş olan katalizör tabakası, elektrodu oluşturur. Katalizör ve bağlayıcı elektrot yapısı ya membrana ya da destek tabakasına uygulanır.

Her iki durumda da katalizör parçacıklarının ve membran arasındaki yakınlık, optimal proton hareketliliği için kritiktir. Bağlayıcı birden fazla işlev görür. Bir durumda, katalizör parçacıklarını katmanlı bir yapı içinde sabitlerken, ikinci bir işlevi de elektrodun genel mimarisine katkıda bulunmaktır. Bu mimari, performans üzerinde doğrudan etkiye sahiptir.

Elektrot bileşimi, özellikle de bağlayıcı konusunda iki düşünce ekolü vardır. İlki Union Carbide tarafından geliştirilen ve daha sonra General Electric, Dow Chemical Company ve diğerleri tarafından geliştirilen orijinal hidrofobik, gözenekli, gazlı elektrotlarda bağlayıcı politetrafloroetilendir. İkinci ekol bağlayıcının perflorosülfonik asit olduğu hidrofilik bir elektrot geliştirilmesidir. Bu gelişim süreci platin yük gereksinimlerini en aza indirmek için membran/katalizör temasını artırmaktı. Çoğu modern PEFC membran elektrot montajlarında (MEA'lar), katalizör çoğunlukla elektrolit monomer çözeltisine gömülüdür. Bu da protonlar için yüksek çözünürlük sağlar ve bu nedenle platin katalizör yüzeyinin etkili kullanımını sağlar. Anot ve katot katalizörler platin bazlıdır. H oksidasyonunu yükseltmek için anot tarafında saf platin metal katalizörler kullanılmaktadır. Katot kısmında ise oksijen indirgenmesine yardımcı olacak, reaksiyon hızını arttıracak farklı destek malzemeleriyle bimetalik katalizörler kullanılır.

Tipik olarak, elektrotlar ince filmler halinde dökülebilir ve membrana aktarılabilir veya doğrudan membrana uygulanabilir [18]. Bu tez kapsamında geliştirilen katalizör filmler ince film yöntemleri ile geliştirilmiştir.

Alternatif olarak, katalizör-elektrot katmanı gaz difüzyon katmanına (GDL) kaplanıp daha sonra membrana bağlanabilir. Düşük platin yüklemeli elektrotlar (anot ve katotta toplam $\leq 1,0$ mg Pt/cm²) düzenli olarak kullanılmakta ve daha önceki, yüksek platin yüklemeli elektrotlar (2,0 ila 4,0 mg Pt/cm²) kadar iyi performans göstermiştir.

PEFC'nin elektrokimyasal reaksiyonları, anotta moleküler hidrojen oksitlenerek protonlar sağlarken, aynı zamanda iki elektron serbest bırakır ve bu elektronlar harici bir elektrik devresi üzerinden katoda ulaşır. Her bir elektrottaki voltajlar, hidrojen oksidasyon potansiyeli ve oksijen indirgeme potansiyeli nedeniyle, açık devre koşullarında, yani sıfır akım çekiminde, yaklaşık 1 voltluk bir voltaj gradyanı oluşturur. Bu potansiyel, protonu membran üzerinden çeker. Proton membran üzerinden çekilirken, yanında belirli sayıda su molekülü de taşır.

Proton, katottaki katalizör bölgelerinde oksijen ile reaksiyona girerek su oluşturur. Kullanılan malzemelerin içsel doğası nedeniyle, PEFC 0 °C ile 90 °C arasında çalışır, genellikle 60 °C ile 80 °C arasındadır [18].

3.1.1. Pt-Co

Karbon destekli bir Pt-M bimetalik sistemi oluşturmak için geçiş metallerinin (Fe, Co, Ni, vb.) Pt katalizörlerine dahil edilmesi genellikle maliyeti düşürürken katalitik performansı artırmak için benimsenir. Çeşitli Pt-M katalizörleri arasında Pt-Co, en umut verici ORR katalizörlerinden biri olarak kabul edilir. Önceki çalışmalar, geometrik ve elektronik etkilerin artan katalitik performansın ana nedenleri olduğunu göstermiştir.

Pt-Co'nun katalitik aktivitesi üstün olmasına rağmen, zayıf dayanıklılığı pratik kullanımını sınırlamaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, Co'nun asidik bir ortamda sızıntıdan nasıl korunacağı ve elektrokimyasal işlem sırasında Pt'nin yeniden düzenlenmesinin ve toplanmasının nasıl sınırlandırılacağına odaklanmıştır [7].

Katalizör dayanıklılığı kullanılan altlık malzemeye ve metallerin kendi aralarında etkileşimine bağlıdır. Örneğin karbon altlık üzerinde biriktirilen nano boyutta Pt-Co yapıları incelendiğinde, küçük kobalt atomlarının platinin kafes parametresinde bir azalmaya sebebiyet vererek platin atomlarının kobalt etrafında daha küçük bağ mesafesinde toplanmasına yol açtığı gözlemlenmiştir. Bu durum Pt-Co yapılarının saf platine göre PEM koşulları altında daha dayanıklı olmasını açıklayabilir. Buna ek olarak ikili alaşım yapılarına üçüncü bir metalin eklenmesi dayanıklılık üzerinde olumlu etki sağlayabilir. Örneğin yapılan bir araştırmada karbon altlık üzerinde biriktirilen Pt-Co katalizörlerinde ara katman olarak kullanılan titanyum aktif yüzey alanında kısmen de olsa bir artış sağlamıştır [9].

Kobalt alaşım elementi, Pt atomlarının elektronik yapısını değiştirerek Pt'in d-bant merkezini değiştirir ve Pt-CO bağ kuvvetini etkileyerek C-H bağının daha düşük bir potansiyelde kırılmasını teşvik eder. Ayrıca, katalizör yüzeyindeki kobalt oksitler, Pt yüzeylerinde adsorbe olan CO'nun oksidasyonu için gereken oksijen atomu kaynağını sağlar.

Farklı morfolojilere sahip PtCo alaşım NP'ları üzerine birçok çalışma yapılmıştır [34]. Temelde bu çalışmaların yapılış nedeni Pt gibi değerli bir madenin PEM üzerindeki maliyet miktarını azaltarak katalizörün verimine katkı da bulunmak ve daha yaygın kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

Literatür taraması yapıldığında Pt-Co katalizörler de genel olarak çalışmalar ideal oranlamaları bulma ve Pt yüklemesini azaltıp aktiviteyi arttırmak olsa da bu çalışmada daha önceki çalışmalar göz önüne alınıp belirlenen sabit oranlama ile Ti destekli toplam metal yüklemesi arttırılan katalizörler üzerine çalışılmıştır.



4. DENEYSEL TEKNİKLER

4.1. Magnetron Püskürtme Tekniği

İnce film elektrotlar, gaz difüzyon katmanlarının (akım toplayıcı) yüzeyine elektrokatalizörlerin biriktirildiği ince katmanlardır ve çeşitli sistemlerde elektrokimyasal reaksiyonları iyileştirmek için kullanılırlar. Ayrıca elektrokimyasal uygulamalar için umut verici hale getiren bir dizi avantaja sahiptirler. İnce film elektrotlar geniş yüzey alanına sahiptir. Bu durum katalizörün yüksek aktivite ve stabilitesine yol açar. Katalizör yüzeylerin hazırlanmasında kimyasal buhar biriktirme ve magnetron püskürtme gibi çeşitli sentez yöntemleri, filmin kalınlığını, bileşimini, yapısını kontrol etmeye olanak tanır [35]. Magnetron püskürtme, elektrokimyasal sistemler için elektrokatalizör olarak kullanılan nanomalzemelerin kararlı bir şekilde üretilmesini sağlar [36]. UHV şartlarında çalışan magnetron püskürtme tekniği, yüzey parametrelerinin önemli olduğu heterojen katalizör çalışmalarında son zamanlarda alternatif bir katalizör ve elektrot birleştirme yöntemi olarak kullanılmaya başlanılmıştır [8]. Bu tez kapsamında yetiştirilen katalizör film yapıları magnetron püskürtme yöntemi ile geliştirilmiştir.

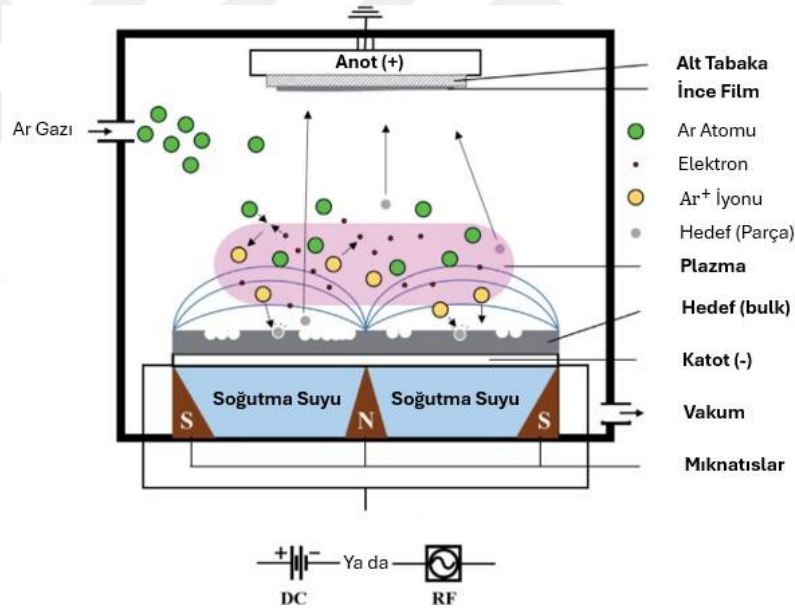
4.1.1. Kısa Tarihi

Fiziksel buhar biriktirme (PVD), fiziksel mekanizmalarla yoğunlaşabilir bir buharın oluşumu ve bu malzemenin bir substrat üzerinde ince film veya kaplama olarak biriktirilmesi anlamına gelir. Bu atomların fiziksel yöntemlerle kaynaktan çıkarılması, geniş bir ince film biriktirme teknikleri yelpazesıyla gerçekleştirilebilir.

Bu tekniklerden biri, atomların momentum değişimi yoluyla katı bir kaynaktan serbest bırakıldığı püskürtme biriktirme tekniğidir. Püskürtme biriktirme, esnek, güvenilir ve etkili ince film biriktirme yöntemi olarak onlarca yıldır bilinen ve uygulanan bir tekniktir. 19.yy. ortalarında Grove, doğrudan akım (dc) parıltı deşarjı kullanarak gazların elektrokimyasal polaritesini araştırırken birikintiler gözlemledi. Bu gözlem daha da geliştirilerek birkaç yıl sonra Wright tarafından katotun film oluşturma malzemesi kaynağı olarak kullanıldığı metalik ince filmlerin püskürtme biriktirilmesi gösterildi. 1930'lu yıllara gelindiğinde, Fruth tarafından püskürtme biriktirme ticari

uygulamalarda yer bulmuştur.

Başlangıçta püskürtme biriktirme, katot püskürtme veya dc diyot püskürtme esasına dayanıyordu. Ancak, 1950’lerde ince film püskürtme biriktirme neredeyse tamamen termal buharlaştırma ile yer değiştirmişti. 1950’lerin sonları ve 1960’ların başlarındaki gelişmiş vakum teknolojisi, Kay ile geniş bir yelpazede iletken malzemelerin dc püskürtme kullanılarak biriktirilebileceği gerçeğinin fark edilmesi ve dielektriklerin biriktirilmesi için radyo frekans kaynaklı (RF) püskürtmenin Anderson ve arkadaşları tarafından tanıtılması büyük ilgi uyandırdı. Magnetron püskürtme tekniği, 1960’lar ve 1970’lerde geliştirildi ve o zamandan beri plazma tabanlı püskürtme biriktirmenin en önemli tekniği olmuştur. Magnetron püskürtme biriktirme teknikleri, günümüzde ince film biriktirme ve yüzey mühendisliği işlemlerinin en yaygın kullanılan çalışmalarıdır [37].



Şekil 4.1: Magnetron püskürtme tekniği temsili gösterimi.

Magnetron püskürtme yönteminde hedeflenen malzeme ve kaplanacak olan altlık ultra yüksek vakum şartlarında karşılıklı olarak yerleştirilmiştir. Vakum odasına inert bir gaz salınır. Bu genellikle argon gazıdır. Yüksek bir voltaj ile elektrik alan uygulandığında argon gazı iyonize olur. Yüksek enerjiyle katot yüzeyine hızlandırılır. İyonize olan argon katot yüzeyine çarptığında, yüzeyden nötr atomların enerjisini artırır ve bu atomların yüzeyden serbest kalmasını sağlayarak fiziksel olarak aşındırabilir veya püskürtebilir.

Çarpan iyonların küçük bir kısmı da ikincil elektron üretebilir. Bu elektron daha sonra katottan uzaklaşıp yüksek enerjiyle plazmaya doğru hızlanır. Bu enerjik elektron, gazın ek iyonizasyonuna neden olabilir. Bu da katotta kaybolan iyonları yerine koyar ve kararlı bir plazma oluşumuna yol açar. Serbest kalan hedef malzeme atomları vakum odasında hareket ederek altlık yüzeyine ulaşır. Burada istenilen kalınlıkta biriktirilerek ince bir film tabakası oluşturulur. Birikim süreci, kaplama homojenliği ve kalınlığı dikkatle kontrol edilmelidir. Bu kontrolü sağlamak adına kaplama sırasında kaplama hızını gösteren kuars kristal kalınlık dedektörü (QCM) de kullanılmaktadır. Hedef malzemenin çevresine yerleştirilmiş olan güçlü mıknatıslarla manyetik alan oluşumu gerçekleşir. Bu alanda manyetik alandan kaynaklı elektron tuzağı oluşur ve elektronların hareketi hedef malzeme etrafında kısıtlı kalır.

4.2. Analitik Teknikler (SEM, EDX, XRD, CV, ORR)

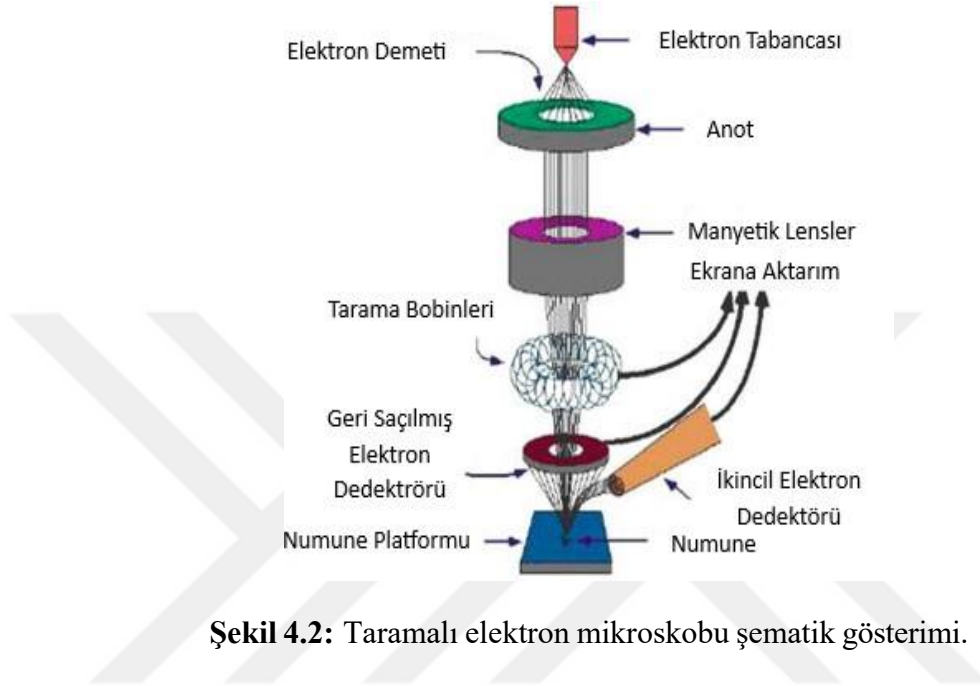
Bu bölümde magnetron püskürtme tekniği ile geliştirilen bimetalik katalizör numunelerin hem fiziksel hem de kimyasal analizlerinin gerçekleştirildiği analiz yöntemlerinin kısa gelişim tarihi ve çalışma prensipleri hakkında bilgi verilmiştir.

4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Mikroskop, Yunanca mikros (küçük) ve skopeo (bakmak) kelimelerinden türetilmiştir. İnsanlığın çıplak gözle göremediği mikro ve daha sonra nano seviyelerdeki nesneleri görmek ve yorumlamak ihtiyacından doğmuştur. Geçmişten günümüze, insanlık kendisinden uzak olanı yakından görme ihtiyacı duymuştur. Teknolojik gelişmeler ve bilim dünyasındaki ilerlemeler bu taleplere ışık tutmalıdır. Mikro dünya görüşünün gelişimine büyük katkı sağlayan taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM), bu konuda bir şaheser haline gelmiştir.

1923 yılında De Broglie, elektronların dalga davranışına sahip olduğunu gösterdi. 1926 yılında Busch, elektronların manyetik bir alanda saptığını keşfetti. 1935 yılında Max Knoll, ilk SEM cihazını üreten isim oldu. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965 yılında Siemens tarafından üretildi. Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü oluşumu sırasında, yüksek voltajla hızlandırılan elektronlar numuneye odaklanır. Bu odaklanmış elektron demeti, numune yüzeyini tarar.

Tarama sırasında elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler meydana gelir. Bu etkileşimlerden kaynaklanan sinyaller uygun sensörler tarafından toplanır. Sinyaller, sinyal yükselticilerden geçtikten sonra bir katot ışın tüpünün ekranına aktarılır. Böylece, bir yüzey görüntüsü elde edilir.

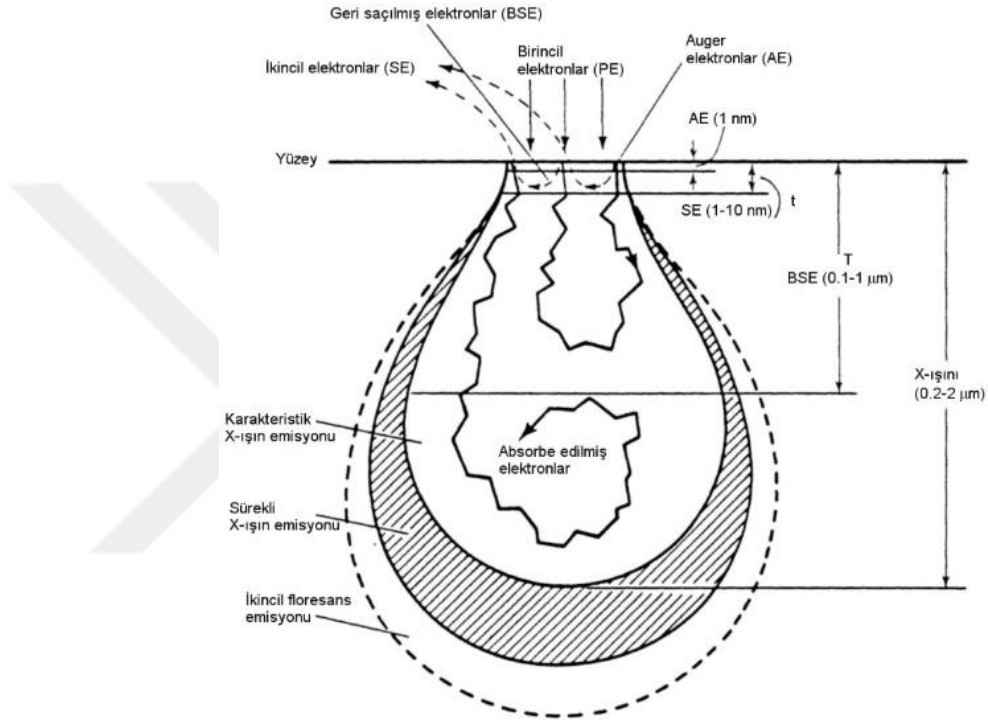


Şekil 4.2: Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi.

Taramalı elektron mikroskobu üç ana kısımdan oluşur: Şekil 4.2’de optik kolon, numune odası ve görüntüleme temsili olarak görülmektedir. Optik kısımda, elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası bulunur. Bu kısımda, numuneye düşen elektronları hızlandırmak için yüksek voltaj uygulanan bir anot plakası, düzgün elektron demeti oluşumunu sağlamak için yoğunlaştırma mercekleri, odaklanma için objektif merceği ve bu merceğin yoğunluğunu ayarlamak için farklı çaplarda diyaframlar bulunur. Burada bulunan manyetik mercekler ve sapma düzelticileri, elektron tabancasından gelen elektron demetini inceltir ve numune yüzeyine odaklar. Bu sistem, yani optik kolon, $10^{-4} - 10^{-7}$ Pa vakumda tutulur. Görüntüleme sisteminde, gelen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonucunda oluşan elektronları ve radyasyonları toplayan dedektörler bulunur. Bu dedektörler, yüzeyden yansıyan veya etkileşime giren elektronları veya sinyalleri yükseltir. Aynı zamanda, bu dedektörler bu sinyalleri çoğaltarak dijital sinyallere dönüştürür ve video çoğaltıcılar aracılığıyla ekrana gönderir [38].

4.2.1.1. Enerji Dağılım X ışını Spektrometresi (EDX)

Elektron mikroskoplarının en önemli parçalarından biri elektron kaynakları dediğimiz elektron tabancalarıdır. Tabancadan çıkan elektronlar numune yüzeyine yüksek enerji ile çarpar. Çarpan bu elektronlar için üç fiziksel olay meydana gelecektir. Bunlar sırasıyla geri saçılma, saçılmadan geçiş ve elastik saçılmadır. Elektron-numune etkileşimi incelendiğinde su damlası formunda olduğu görülmektedir.



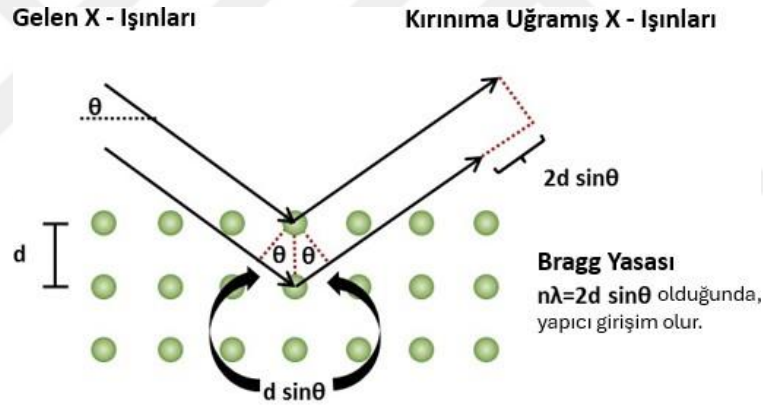
Şekil 4.3: Elektron demeti ile numune arasında meydana gelen hacimsel etkileşim.

Burada, yüksek enerjili elektronlar, numune atomlarının dış yörünge elektronları ile inelastik etkileşimi sonucu düşük enerjili Auger elektronlarını oluşturur. Bu Auger elektronları, numune yüzeyi hakkında bilgi içerir ve Auger spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine gelen elektronlar ile yörünge elektronları arasındaki etkileşim sonucunda, yörüngeden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket eder. Bu elektronlara ikincil (sekonder) elektronlar denir. Bu sekonder elektronlar, numune odasındaki sintilatörde toplanır ve sekonder elektron görüntü sinyaline dönüştürülür. Sekonder elektronlar, numune yüzeyinin yaklaşık 10 nm derinliğinden gelir. Bu, yüksek çözünürlüklü bir topografik görüntü sağlar. Ayrıca, numune atomları ile elektron demeti arasında inelastik etkileşimler meydana gelir.

Bu inelastik etkileşimler sonucunda, numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli radyasyonlar oluşur. Burada oluşan karakteristik radyasyonlar, dalga boyu veya enerji dağılmış radyasyon olarak değerlendirilir. Bu değerlendirme, bize numunenin kimyasal bileşimini, yani elementel analiz bilgisini verir. Bu analiz, EDX analizi olarak adlandırılır.

4.2.2. X Işını Kırınımı (XRD)

X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD), malzemelerin kristal yapısını incelemek için kullanılan önemli bir analitik tekniktir. Bu yöntem, bir malzemenin atomik ve moleküler düzenini belirlemek için kullanılır ve özellikle kristal yapıya sahip katı maddelerin analizi için oldukça etkilidir. XRD, birçok bilimsel ve endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [39].



Şekil 4.4: XRD optik geometri gösterimi.

XRD'nin çalışma prensibi, bir malzemenin kristal yapısına giren X-ışınlarının, bu kristal yapıdan kırınımına uğraması temeline dayanır. X-ışınları katı maddelerin atomlarına çarptığında, bu X-ışınları atomların elektronları tarafından saçılır. Farklı yönlerdeki saçılan dalgalar (kırınım deseni) atomların farklı konumlarından yayıldıkça ya yapıcı ya da yıkıcı dalga girişimi meydana gelir. Ancak, katı madde düzenli bir atomik yapıya sahipse yapıcı girişim meydana gelir [40]. Kırınım desenleri ile malzemedeki atomların periyodik yapısı arasında bir ilişki kurulabilir. Küçük açılardaki kırınım uzun aralıklarla tekrarlanan atomik düzlemleri gösterirken büyük açılardaki kırınım ise kısa mesafelerle tekrarlanan atomik düzlemler hakkında bilgi verir [40].

Kırınım sinyalinin en yüksek değere sahip olduğu açı değeri yardımıyla birim hücrenin şekli ve boyutu hakkında bilgiler elde edilebilirken, kırınım zirvesi yoğunluğu hücre içindeki atomik pozisyonları ve atom numarasını belirler [41]. Bu kırınım desenleri, Bragg Yasası kullanılarak analiz edilir ve malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi verir.

Bragg Yasası, X-ışını kırınımı analizinde temel prensiplerden biridir ve şu şekilde ifade edilir: $n\lambda = 2d \sin\theta$ Burada;

n: Kırınımın mertebesi (genellikle 1 alınır),

λ : X-ışınının dalga boyu,

d: Kristal düzlemler arasındaki mesafe,

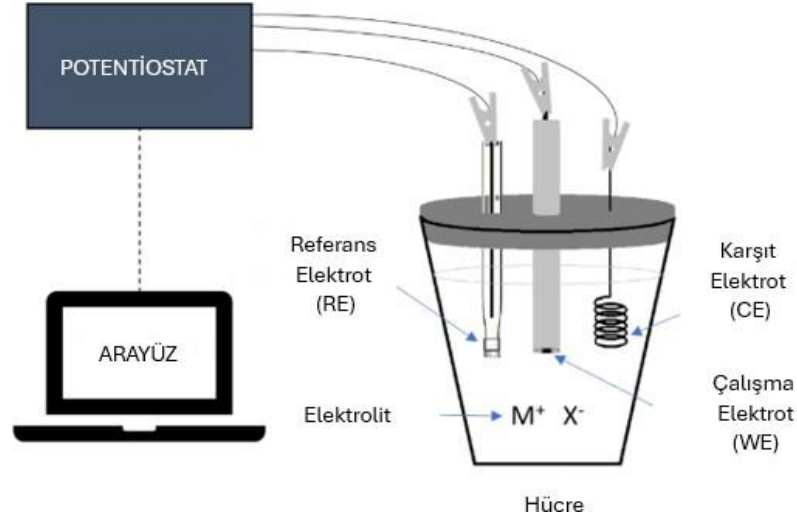
θ : Kırınım açısıdır .

X-ışınları, kristal düzlemler tarafından kırınıma uğrar ve bu kırınım desenleri, belirli açılarda maksimum yoğunlukta gözlemlenir. Bu maksimum noktalar, kristal yapının belirli yönleriyle ilişkilidir ve bu desenlerin analizi, kristal yapının belirlenmesini sağlar.

4.2.3. Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri (CV), moleküler türlerin indirgeme ve yükseltgeme süreçlerini araştırmak için yaygın olarak kullanılan güçlü ve popüler bir elektrokimyasal tekniktir. CV, ayrıca kataliz de dahil olmak üzere elektron transferi ile başlatılan kimyasal reaksiyonları incelemek için önemli bir araçtır [42].

Döngüsel voltametri ölçümleri için tipik olarak üç elektrotlu bir sistem kullanılır: çalışma elektrodu (WE), referans elektrodu (RE) ve karşı elektrot (CE). Bu elektrotlar bir elektrolit içine daldırılır ve bir potansiyostata bağlanır. WE ve CE genellikle hücrenin karşı taraflarına yerleştirilir ve ohmik düşüşü en aza indirmek için RE, WE'ye mümkün olduğunca yakın olmalıdır [43]. Ayrıca CV deneylerinde çözülmüş olan oksijeni gidermek için azot veya argon gibi inert bir gaz, ölçümden önce elektrolit içerisinde kabarcık halinde verilmelidir.



Şekil 4.5: Döngüsel voltametri deneyi şematik gösterimi.

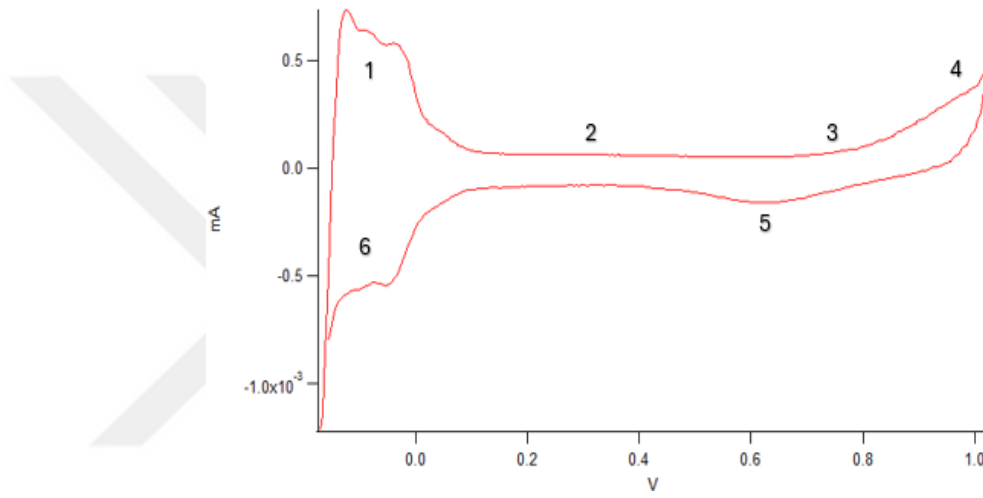
Çalışma elektrodu, ilgilenilen elektrokimyasal olayı gerçekleştirir. Çalışma elektrodunun uygulanan potansiyelini, referans elektrodu potansiyeline bağlı olarak kontrol etmek için bir potansiyostat kullanılır. Çalışma elektroduyla ilgili en önemli nokta, bir kimyasal türün redoks potansiyelini değerlendirmek için elektrokimyasal olarak i-nert bir elektrot tercih edilmesi gerekliliğidir. Çalışma elektrodu türü, farklı potansiyel pencereleri sağlamak veya ilgilenilen türlerin yüzey adsorpsiyonunu azaltmak/arttırmak için deneyden deneye değiştirilebilir. İlgilenilen elektrokimyasal olay çalışma elektrodu yüzeyinde gerçekleştiğinden, elektrot yüzeyinin son derece temiz ve yüzey alanının iyi tanımlanmış olması zorunludur [42, 43].

RE, WE'nin potansiyelini kontrol eder ve ölçüm sırasında RE'den elektrik akımı geçmez. Elektrot reaksiyonunu termodinamik olarak anlamak için, potansiyeli belirli bir süre için yüksek derecede tekrarlanabilir ve kararlı olan bir RE kullanılmalıdır. Sulu çözeltilerde ölçümler için Ag/AgCl, KCl gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çalışma elektroduna analitin indirgenmesi (veya oksitlenmesi) için bir potansiyel uygulandığında, akım geçişi başlar. Karşı elektrodun amacı, elektrik devresini tamamlamaktır. Akım, WE ve CE arasında elektronların akışı olarak kaydedilir. Karşı elektrotta meydana gelen reaksiyonun, çalışma elektrodunda meydana gelen reaksiyonları engellemediğinden emin olmak için, karşı elektrodun yüzey alanı çalışma elektrodunun yüzey alanından büyük olmalıdır.

Tipik olarak, bir karşı elektrot olarak platin tel veya disk kullanılır. Ancak karbon bazlı karşı elektrotlar da mevcuttur. Çalışma elektrodunda bir indirgeme çalışması incelenirken, CE'de bir oksidasyon meydana gelir. Bu nedenle, CE mümkün olduğunca inert olacak şekilde seçilmelidir. Karşı elektrotlar, deneye bağlı olarak yan ürünler üretebilir. Bu nedenle, bu elektrotlar bazen fritlenmiş bir bölme ile geri kalan sistemden izole edilebilir [42].

CV grafikleri kullanılan numuneye bağlı olarak bölgesel olarak çeşitli bilgiler vermektedir. 1 ve 6. bölgelerde hidrojenin yüzeyde desorpsiyon ve adsorpsiyon gerçek-

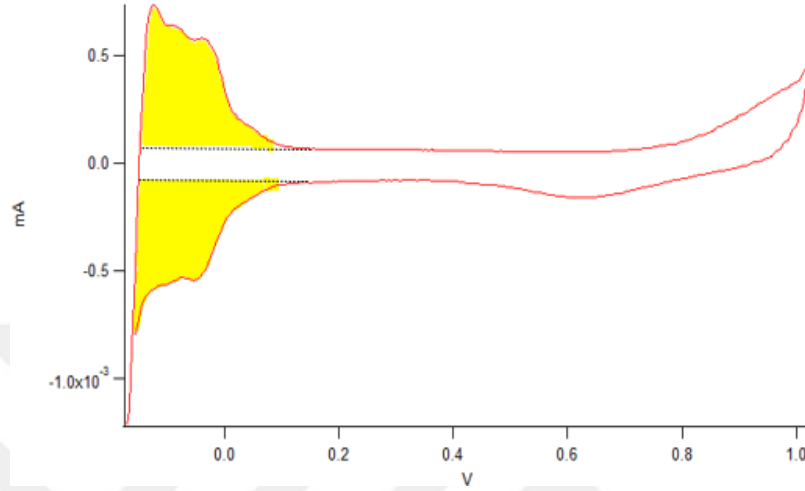


Şekil 4.6: Döngüsel voltametri deneyi sırasında oluşan kimyasal reaksiyon bölgeleri.

leştirdiği bölgelerdir. 2. bölgede çift katmanlı tabakanın oluştuğu görülür bu alanda redoks reaksiyonları gerçekleşmez, akım analitlerin difüzyonundan kaynaklı faradaik olmayan şarj akımıdır. 3. anodik tarama bölgesinde platin-oksit yapısı oluşmaya başlar, 4.bölgede belirli potansiyel değerinin üzerine çıkıldıkça suyun parçalanmasından kaynaklı oksijen oluşumu gözlemlenebilir. 5. bölgede oksijenin indirgenmesi ve buna bağlı olarak su oluşumu gözlemlenir. Bu deneyin en önemli amaçlarından biri elektro katalizör çalışmalarında elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanmasına yardımcı olmasıdır. Asidik ortam içerisinde hidrojenin emildiği ve serbest bırakıldığı bölgelerde (Platin tepcikleri) çifte kapasite tabakasının üzerinde kalan alanı, tarama hızını ve yüklemeyi göz önüne alarak platin başına düşen aktif yüzey alanı (m^2/gPt) elde edilir [44].

$$EAYA = \frac{\text{Ortalama Alan (cm}^2\text{)}}{0,210 \left(\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2_{\text{Pt}}} \right) \cdot \text{Yükleme}(\mu\text{g}) \cdot \text{Tarama Hızı} \left(\frac{\text{mV}}{\text{s}} \right)} = \frac{\text{m}^2}{\text{gPt}} \quad (4.1)$$

Aktif yüzey alanı hesaplarırken hidrojen iyonlarının adsorbe ve desorbe edildiği bölgeleri çift katmanlı bölgenin başlangıç noktasından bir baseline çekerek hesaplama noktasına gidilmektedir. Aşağıdaki şekilde hesaplama için kullanılan bölgeler gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Elektrokimyasal aktif yüzey alanı hesabı için kullanılan bölgeler.

Bu tez kapsamında geliştirilen katalizörlerin yüzey yapıları döngüsel voltametri aracılığıyla incelenerek, yorumlanıp sonuca bağlanacaktır.

4.2.4. Oksijen İndirgeme Reaksiyonu (ORR)

Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücrelerinde ve metal hava pillerinde, anot yakıt veya metal elektro oksidasyonuna kıyasla yavaş kinetiği nedeniyle en zorlu reaksiyon katalitik ORR'dir.

Bir ORR'nin elektrokatalizi için en önemli iki kriter, katalizörün aktivitesi ve kararlılığıdır. Aktivite, elektrokimyasal reaksiyonun katalizör tarafından ne kadar hızlı hızlandırılabilirliğini ölçer. Katalizlenen reaksiyon ne kadar hızlı olursa, katalizörün aktivitesi o kadar yüksek olur. Bir yakıt hücresi katodunda kullanılan yüksek aktif bir ORR elektrokatalizörü, yakıt hücresinin yüksek performans vermesini sağlar; yani, elektrokatalizörün aktivitesi ne kadar yüksekse, yakıt hücresinin performansı da o kadar yüksek olur.

Katalizörün kararlılığı, bu katalizörün aktivitesi gerekli minimum seviyeye düşmeden önce katalizlenen reaksiyon için ne kadar süre dayanabileceğini ifade eder.

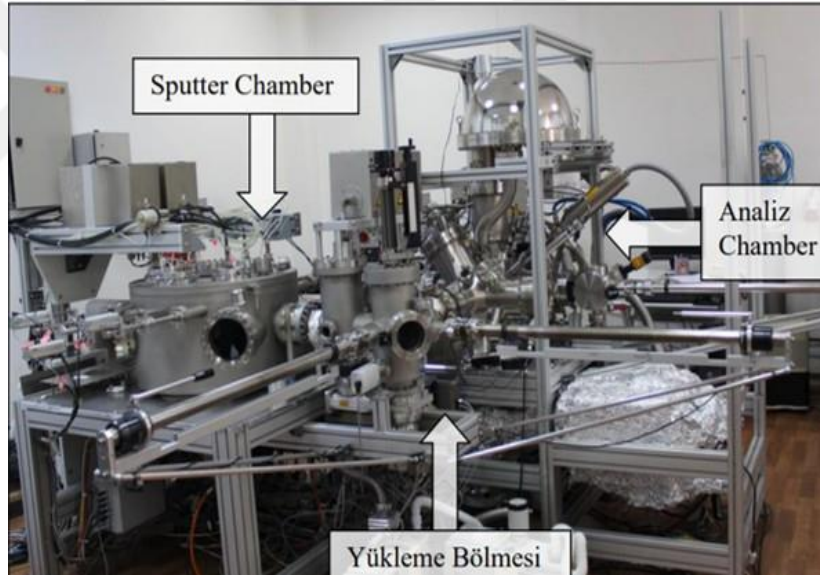
Pt alaşımlı katalizörlerin, saf Pt katalizörlerine göre daha yüksek ORR aktivitesine sahip olduğu kabul edilmiştir. Pt alaşımları, Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Au, Pt-Co, Pt-Cr ve Pt-Ni, Pt-Ti, Pt-Mn, Pt-Fe ve Pt-Sn gibi, geçiş metallerinin sinerjik rolü sayesinde saf Pt'ye kıyasla iyileştirilmiş katalitik ORR aktivitesi göstermiştir [45].



5. Ti DESTEKLİ Pt-Co KATALİZÖR ÇALIŞMALARI

5.1. Ti Destekli 1:3 Sabit Oranlı Pt-Co Katalizörlerin Hazırlanma Aşaması ve İncelenmesi

Çalışma kapsamında belirlenmiş farklı toplam metal yüklemelerine sahip olan katalizörler, elektriksel iletkenliği, gaz geçirgen yapısı, su yönetimi, esneklik ve mekanik dayanımı gibi özellikleri düşünüldüğünde oldukça iyi verim sağladığı görülen Vulcan XC 72 karbon tozu kaplanmış olan Freudenberg marka karbon kâğıt üzerine ultra yüksek vakum şartlarına sahip ortam içerisinde geliştirilmiştir [11]. BesTec 222 marka ultra yüksek vakum magnetron sputter kaplama sistemi, yükleme odası ve analiz odası olmak üzere 3 bölmeden oluşmaktadır.



Şekil 5.1: Vakum sistemi gerçek gösterimi.

Sürekli olarak ultra yüksek vakum şartlarında ($<10^{-9}$ mbar) tutulan sistem numune yüzeyinin herhangi yabancı atom veya molekül ile temasını olabildiğince azaltarak daha hassas ve temiz örnek geliştirebilmekte ve de analizini yapabilmektedir.

Örnek geliştirirken ilk olarak literatür taramalarıyla Pt üzerindeki etkinliği gösterilmiş magnetron püskürtme sistemi içerisinde bulunan Ti hedef malzemesini, optimize edilmiş çalışmalar neticesinde DC güç kaynağı kullanılarak 50 Watt gücünde, 33 Å kalınlığında karbon kâğıt üzerine kaplaması gerçekleştirilmiştir. Toplam metal yüklemesi

22, 44, 88, 120 µg olan ve Pt:Co (1:3) sabit orana sahip örneklerin hepsinde destek malzemesi olarak karbon kâğıt üzerine Ti 33 Å kalınlığında kaplanmıştır.

22 µg	44 µg	88 µg	120 µg
Pt 54 Å	Pt 110 Å	Pt 218 Å	Pt 298 Å
Co 116 Å	Co 235 Å	Co 465 Å	Co 636 Å
Ti 33 Å	Ti 33 Å	Ti 33 Å	Ti 33 Å
Karbon Kağıt	Karbon Kağıt	Karbon Kağıt	Karbon Kağıt

Şekil 5.2: Farklı toplam metal yüklemelerine sahip katalizör film kalınlıkları.

Daha sonrasında belirlenmiş olan sabit oranla birlikte Pt-Co kaplamaları DC ve RF kaynakları kullanılarak Pt 10 Watt, Kobalt 15 Watt olmak üzere sıralı magnetron tek-

Çizelge 5.1: Kaplama parametreleri.

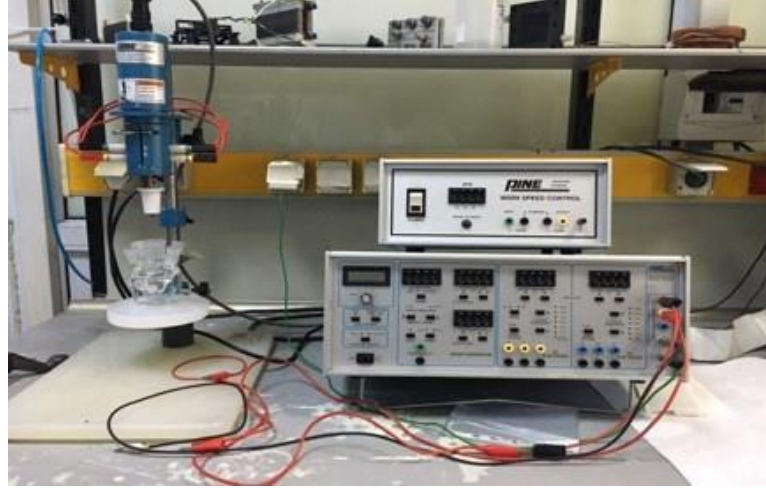
T.M.Y Pt-Co (µg)	Pt (µg)	Co (µg)	Cycle Sayısı
22	11,58	10,25	25
44	23,62	20,92	51
88	46,79	41,43	101
120	63,93	56,61	138

niği ile gerçekleştirilmiştir. Örnek olarak geliştirilmiş katalizörlerin hepsinin en üst katmanında 4 sn kadar Pt kaplaması bulunmaktadır. Kaplama kalınlıkları QCM kullanılarak eş zamanlı olarak takip edilmiştir. Numunelerin elementel, morfolojik ve kimyasal incelemeleri SEM, EDX, XRD, CV, ORR analiz teknikleri ile incelenmiştir.

5.1.1. Farklı Metal Yüklemelerine Sahip Katalizörlerin Döngüsel Voltametri Analizi ve Sonuçları

Hazırlanmış olan numuneler elektrokimyasal aktif yüzey alanı belirleme ve katalizör yüzeyiyle ilgili bilgileri yorumlamak için döngüsel voltametri tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. CV deneyi yakıt hücresinin temsili niteliğindedir. Döngüsel voltametri deneyi 3 elektrotlu hücre sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

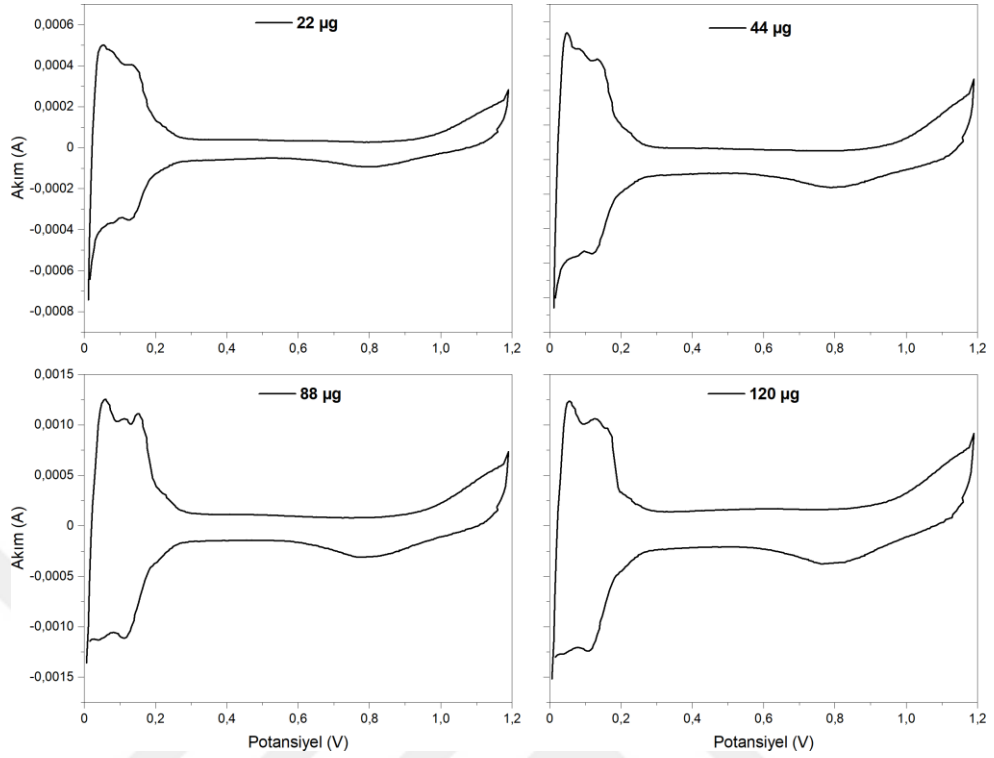
Deney öncesinde 250 ml balon joje içerisinde %99,9 saflığa sahip sülfürik (H₂SO₄) asit



Şekil 5.3: Döngüsel voltametri deneyi gerçek gösterimi.

ile saf su yaklaşık olarak 1 saat karıştırılarak 0,5 Molar sülfürik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti yakıt hücresi içerisindeki elektrolitin temsilidir. Deneye başlamadan önce hücre içerisine konulan çözelti 25 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Geçirilmesinin sebebi çözelti içerisinde çözünmüş oksijeni veya kirletici gazları uzaklaştırarak daha sağlıklı deney verileri oluşturmaktır. Potansiyel verileri ölçmek adına kararlı potansiyel sağlaması, çeşitli kimyasal ortamlardaki dayanımı ve sulu çözeltilerle olan uyumu sebebiyle Ag/AgCl referans elektrodu tercih edilmiştir.

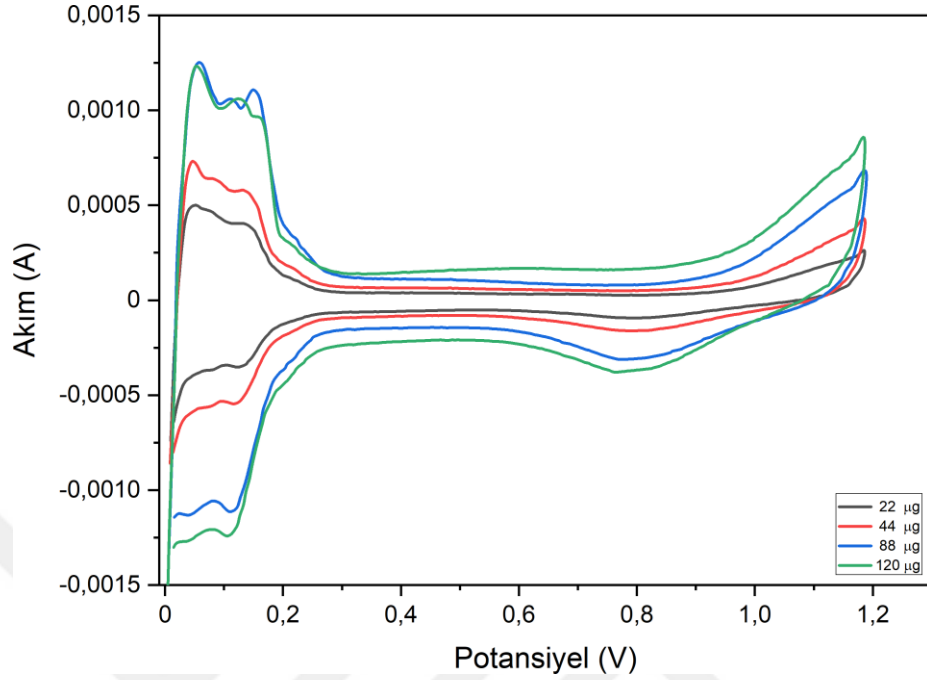
Çalışma elektrodu üzerinde redoks reaksiyonları sırasında oluşan akımı taşıyarak hücre testinde devrenin tamamlanmasını sağlaması karşıt elektrodun görevidir. Karşıt elektrot kimyasal olarak inert, kararlı, yüksek elektrik iletkenliğine sahip ve geniş yüzey alanına sahip olması gibi özelliklerinden dolayı Pt tel tercih edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak PINE marka döner disk elektrodunun ucuna teflon tutucu yardımıyla Pt-Co hetero katalizörlerden oluşan katalitik yüzeyler yerleştirilmiştir. Deney kombinasyonu 2 adet 500 mV/s 101 döngüden oluşan şartlandırma ve 1 adet 41 ardından 2 adet 21 döngüden oluşan deney prosedüründen oluşmaktadır. Aftermath programı aracılığıyla deneyi anlık takip edebilmek mümkün olmaktadır. Sonrasında yüzey analizi ve elektrokimyasal aktif yüzey alanı hesapları bu veriler ışığında yine Aftermath yazılımı yardımıyla incelenmiştir. Bu prosedür her bir numune için tekrarlanmıştır. Gerçekleştirilen deneylerin her bir farklı metal yüklemesi için oluşan akım-potansiyel grafikleri Şekil 5.4'te yer almaktadır.



Şekil 5.4: Farklı metal yüklemeleri için döngüsel voltametri deneyi sonuçları.

5.1.2. Döngüsel Voltametri Sonuçlarının Karşılaştırılması

Magnetron püskürtme tekniği ile geliştirilen numunelerin değişen kalınlıklarına karşılık döngüsel voltametri verileri karşılaştırılmıştır. Bu veriler ışığında veri seti incelendiğinde Şekil 4.6'da numara 1 ile belirtilen desorpsiyon ve numara 6 ile belirtilen adsorpsiyon bölgesine bakarak oluşan pik akımlarının toplam metal yüklemesi arttıkça maksimum akım değeri $\pm 0,5 \times 10^{-3}$ A'den $\pm 1,2 \times 10^{-3}$ A'e doğru yükseldiğini görmekteyiz. Buna bağlı olarak hesaplanan EAYA metal miktarı yükseldikçe aktivitenin arttığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda hem desorpsiyon hem de adsorpsiyon bölgelerinde iki adet pik bulunmaktadır. Bu pikler hidrojen moleküllerinin katalizör yüzeyi üzerinde sıkı ve zayıf bağlanmasından dolayı kaynaklanmaktadır [44]. Hidrojenin bağlanması ve kopması için yaklaşık 0,09 V'da oluşan pik hidrojenin zayıf bağlanmasını, 0,20 V ise hidrojenin kuvvetli bağlanarak yüzeye tutunmasını temsil etmektedir. Katalizörün spesifik aktivitesi zayıf bağlanma piki ile doğrudan ilgili ol-



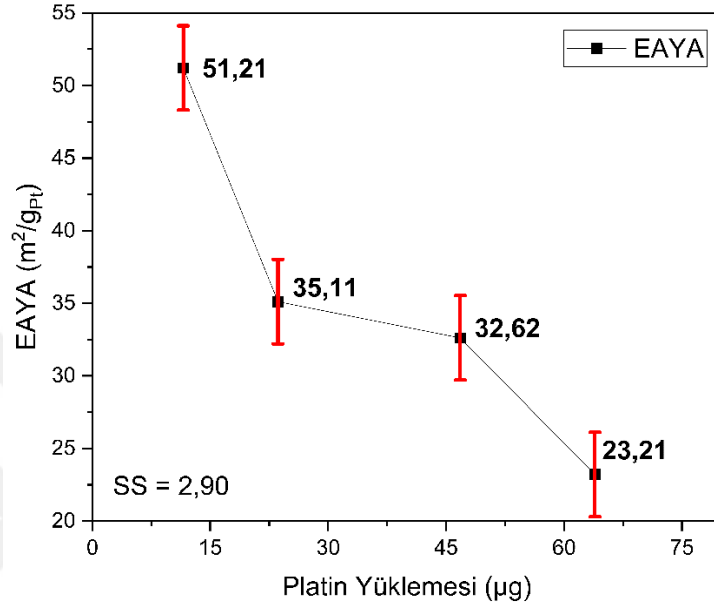
Şekil 5.5: Farklı metal yüklemelerine ait sonuçların karşılaştırılması.

makla beraber kuvvetli bağlanma pikinden bağımsızdır [11].

Ayrıca toplam metal yüklemesi arttığı için elektrokimyasal reaksiyonlar daha çok difüzyon tarafından kontrol sağlanabilir. Bu sebeple pikler yaklaşık olarak 2 katı oranında artarak daha da belirginleşebilir. Film kalınlığı arttıkça elektrot yüzeyinde daha fazla yük yoğunluğu oluşur. Bundan dolayı çift katman yani non-faradayik bölgede kapasite artabilir. Ancak sonuçtan yola çıkarak toplam metal yüklemesi artan numuneler arasında bu bölge ile ilgili çok büyük değişimlerin olmadığı gözlemlenmektedir.

CV deney sonuçları yardımıyla katalizör yüzeyinin oksijen ile olan ilişkisi de irdelenebilmektedir. Şekil 5.5'te Potansiyel-akım grafiği incelendiğinde film kalınlığı arttıkça anodik tarama bölgesinde 0,75 V'dan başlayan karakteristik Pt oksitlenme piki'nin maksimum akım değeri artmaktadır. Metal yüklemesi arttığı için elektrot yüzeyinde daha fazla Pt atomu bulunur. Bu daha fazla aktif noktanın olmasını sağlar. Buna bağlı olarak da oksitlenme tepkimesinin oluşabileceği aktif yüzeylerin daha fazla olması anlamına gelmektedir. Bu yüzden Pt miktarı arttıkça Pt oksitlenme piki de artmaktadır. Diğer tarafta katodik tarama bölgesinde yaklaşık 1 V'da başlayan ORR piki katalizör metal yüklemesi arttıkça daha da belirginleşmiştir. Bu sonuçtan yola çı-

karak platin yüzeyinde oksijen daha zayıf adsorbe olup, kolay indirgendiği söylenebilir. Oluşan veri grafiklerinde daha önce belirtilen hidrojenin desorpsiyon/adsorpsiyon bölgelerinin altında kalan alanların ortalamaları alınarak elektrokimyasal aktif yüzey alanı hesaplanmıştır.



Şekil 5.6: Farklı metal yüklemelerine ait EAYA grafiği.

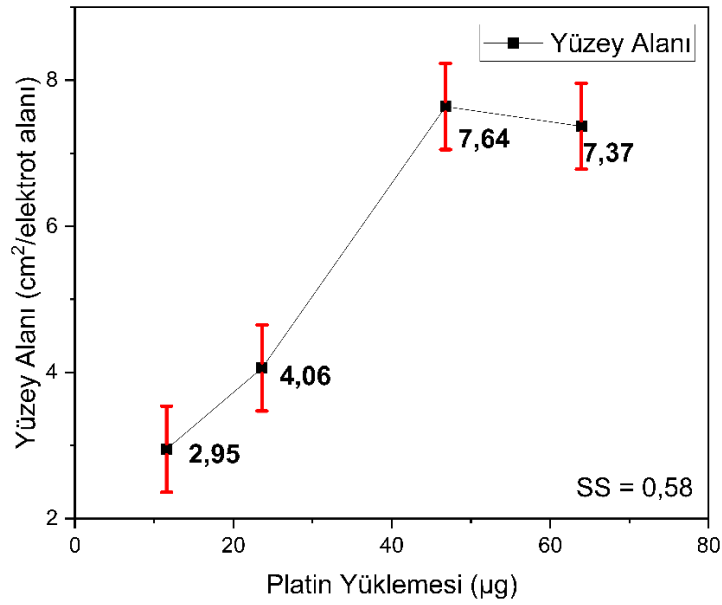
Bu sonuçlar incelendiğinde Şekil 5.6'da görülmektedir ki toplam metal yüklemesi arttıkça gram platin başına düşen aktif yüzey alanı azalmaktadır. Toplam metal yüklemesi 22'den 44 µg'a artarken numunelerin EAYA değerleri agresif şekilde düşüş göstermiş ardından 88 µg yüklemeye sahip numunede ise aktif yüzey alanı değeri yakın şekilde takip etmiştir. Toplam metal yüklemesi 88'den 120 µg'a arttırıldığında ise aktif yüzey alanında tekrardan düşüş gerçekleşmiştir.

Toplam metal yüklemesinin artmasıyla parçacık boyutlarında oluşan değişiklikler SEM sonuçlarıyla da gösterilmiştir. Parçacık boyutlarının büyümesi, film yüzeyinin altında kalan Pt atomlarının yüzey ile etkileşimini zorlaştırarak aktif bölgelerin azalmasına sebep olabilir ve dolayısıyla EAYA'nın azalmasına neden olabilir. Dikkat çeken 44-88 µg aralığında aktif yüzey alanlarının az miktar da değişime uğradığı görülmektedir. Bu bölgede yüzeydeki aktif platin atomlarının doygunluk noktasına geldiği söylenebilir.

Çizelge 5.2: Elektrokimyasal aktif yüzey alanları.

Katalizör	EAYA (m ² /g _{Pt})
Pt ₁ Co ₃ 22 µg	51,21
Pt ₁ Co ₃ 44 µg	35,11
Pt ₁ Co ₃ 88 µg	32,62
Pt ₁ Co ₃ 120 µg	23,21

Şekil 5.7’de 0,5 cm² alana sahip elektrot yüzeyindeki EAYA’nın toplam metal yüklemesine bağlı olarak arttığı gözlemlenmektedir. Buradaki verileri incelediğimizde 88 µg metal yüklemesine sahip katalitik filmin en yüksek yüzey alanı değerine ulaştığını görmekteyiz.



Şekil 5.7: Elektrot alanına bağlı farklı metal yüklemelerine ait yüzey alanı grafiği.

Platin partikülleri elektrot alanına en uygun ve optimal yayılımı gerçekleştirmiş olup birbirleriyle olan etkileşimleri yüzey üzerinde daha çok aktif bölge oluşturarak yüksek EAYA’ya sahip olmuştur. Yüzey üzerindeki parçacık boyutları 120 µg metal yüklemesine kadar elektrot alanındaki aktif bölgelere tesir etmeden artan metal miktarıyla birlikte lineer olarak EAYA artışı görebilmekteyiz.

Çizelge 5.3: 0,5 cm² elektrot alanına bağlı yüzey alanı hesabı.

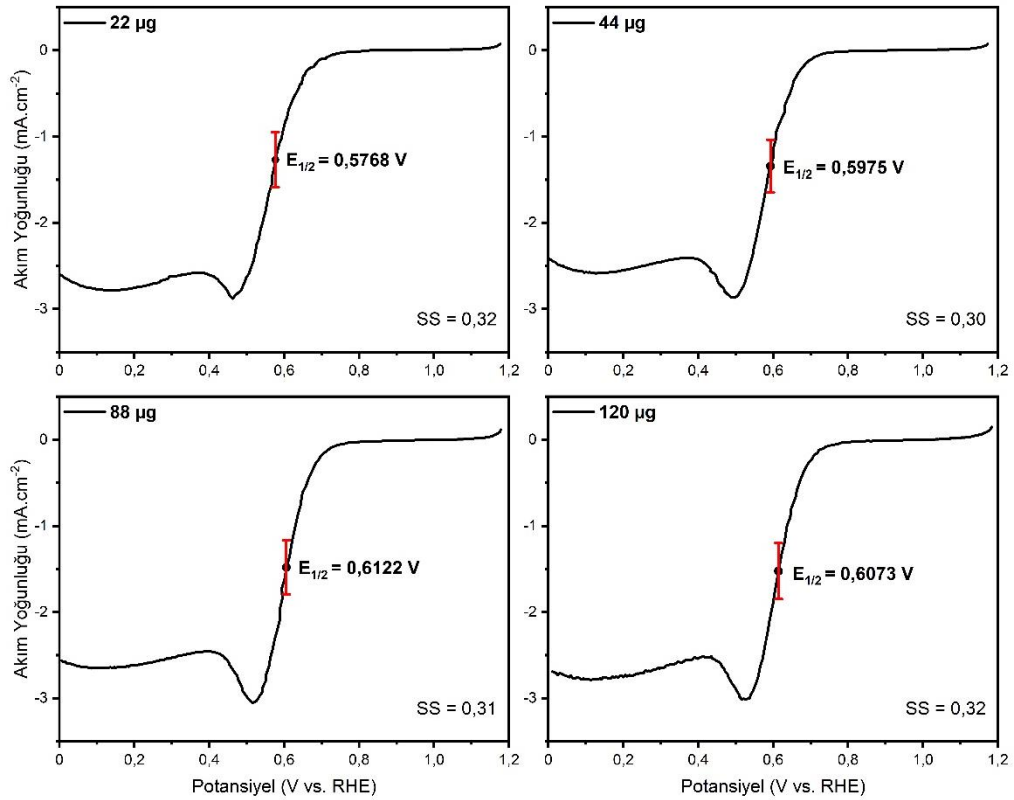
Katalizör	Yüzey alanı (cm ² /elektrot alanı)
Pt ₁ Co ₃ 22 µg	2,95
Pt ₁ Co ₃ 44 µg	4,06
Pt ₁ Co ₃ 88 µg	7,64
Pt ₁ Co ₃ 120 µg	7,37

120 µg yükleme ise belli bir kalınlıktan sonra yüzey doygunluğunun gerçekleştiğini ve daha fazla metal yüklemesinin EAYA'ı arttırmadığını hatta düşürdüğünü söyleyebiliriz. Şekil 5.7 incelendiğinde en yüksek EAYA'nın 52 µg Pt yüklemesi ile elde edilebileceği görülmektedir. Bu durumu irdelemek adına Şekil 5.11'de belirtilen her numune için SEM analizi yapılmış ve parçacık boyutlarındaki değişimler Çizelge 5.5'te kaydedilmiştir. Diğer yandan katalizör filmlerini doğru bir şekilde karakterize edebilmek için EAYA bilgisi yanında oksijen indirgenme verilerini de incelemek gereklidir.

5.1.3. Farklı Metal Yüklemelerine Sahip Katalizörlerin Oksijen İndirgeme Reaksiyon Analiz ve Sonuçları

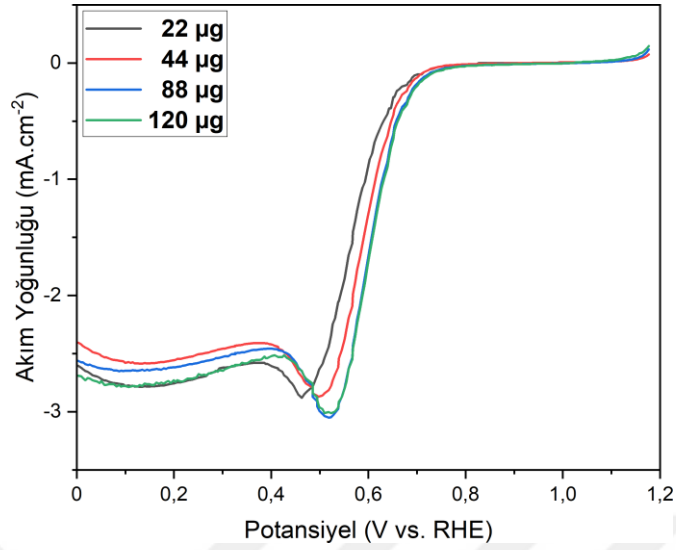
Oksijen indirgeme reaksiyon deneyinde döner disk elektrot düzeneği kullanılmıştır. Deneye başlamadan önce hücre içerisinde yer alan sülfürik asit çözeltisi 25 dakika boyunca oksijen gazı ile doyurulmuş ve kararlı hale getirilmiştir. Ardından deney boyunca çözelti kararlılığını etkileyecek dış etkenler ve kirleticilerden uzak tutmak adına çözelti yüzeyinden oksijen gazı geçirilmiştir. Deneyde 5 mV/s tarama hızı kullanılmıştır. Döner disk elektrotu deneyi sırasında 0, 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400, 2800, 3200 rpm gibi farklı dönme hızları tercih edilebilmektedir. Hücre yapısında referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Sonuçlar literatür taramalarında gözlemlenen ve standart uygulamalarda çokça kullanılan 1600 rpm dönme hızı üzerinden yorumlanmıştır. Bunun başlıca sebepleri kütle transfer hızının optimum olduğu böylelikle reaksiyon kinetiği ile ilgili doğru veri alma ve laminar akışı koruyarak deney tutarlılığını sağlamasıdır.

Şekil 5.8’de her bir yüklemeye ait akım-potansiyel grafiğinde yarım hücre potansiyeli belirlenmiştir. Toplam metal yüklemesi arttıkça potansiyelin arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek metal yüklemesi ile aktif katalizör yüzeylerinin miktarındaki artışa bağlı olarak ORR’ın daha kolay ve hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu veriler ışında 88 μg metal yüklemesinin daha etkin katalizör olduğunu gösterir.



Şekil 5.8: Farklı toplam metal yüklemelerine ait katalizörlerin yarım hücre potansiyelleri belirtilmiş ORR grafikleri.

Şekil 5.9 incelendiğinde 88 ve 120 μg yüklü katalizörler yarım hücre potansiyeli birbirine oldukça yakındır. Yarım hücre potansiyeline göre değerlendirildiğinde birbirleri arasında en kötü sonucu 22 μg yüklü katalizör vermektedir. Oksijen indirgenme reaksiyonlarında en etkin katalizör hangisi olduğunu değerlendirmek adına sistemin kinetik performansını ve reaksiyon hızı hakkında bilgi veren kinetik akım yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır. Kinetik akım yoğunluğu hesaplamaları için en çok kullanılan



Şekil 5.9: Farklı metal yüklemelerine ait katalizörlerin birbirleri içerisinde karşılaştırılmış ORR grafiği.

denklem aşağıda verilmektedir [11];

$$i_k = (i * i_{lim}) / (i_{lim} - i) \quad (5.1)$$

Denklem üzerindeki i_{lim} ölçülen limit akım yoğunluğunu ifade ederken, i deneysel olarak ölçülen akım yoğunluğunu belirtmektedir. Bu iki veri kullanılarak farklı metal yüklemelerine ait katalizörlerin kinetik akım yoğunlukları hesaplanmıştır.

Çizelge 5.4: Limit akım, ölçülen akım yoğunluğu ve hesaplanan kinetik akım yoğunluk verileri.

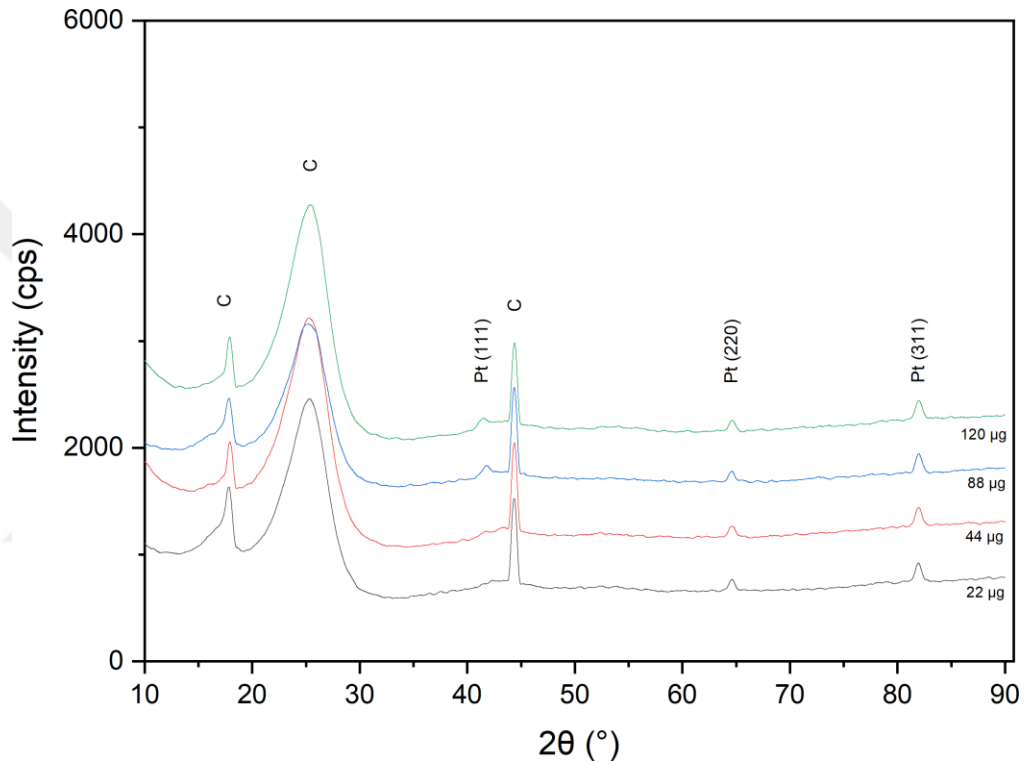
Katalizör	i_{lim} (A.cm ²)	i (A.cm ²)	i_k (A.cm ²)
Pt ₁ Co ₃ 22 µg	5,562E-3	1,994E-5	2,00E-5
Pt ₁ Co ₃ 44 µg	5,1708E-3	1,954E-5	1,96E-5
Pt ₁ Co ₃ 88 µg	5,288E-3	4,882E-5	4,27E-5
Pt ₁ Co ₃ 120 µg	5,5762E-3	4,882E-5	4,25E-5

Hem i_k değerleri hem de Şekil 5.7’den elde edilmiş olan elektrot alanları ve Şekil 5.8’den elde edilen hücre potansiyelleri karşılaştırıldığında 88 µg toplam metal yüklemesi-

ne ait katalizörün daha etkin olduğu gözükmemektedir. Bu üç farklı teknikle sonuçların tutarlılığı kanıtlanmış olmaktadır.

5.1.4. Farklı Metal Yüklemelerine Sahip Katalizörlerin XRD Sonuçları

Geliştirmiş olduğumuz katalizör filmlerin yüzey analizleri için XRD deney sonuçları Şekil 5.6'da görülmektedir.



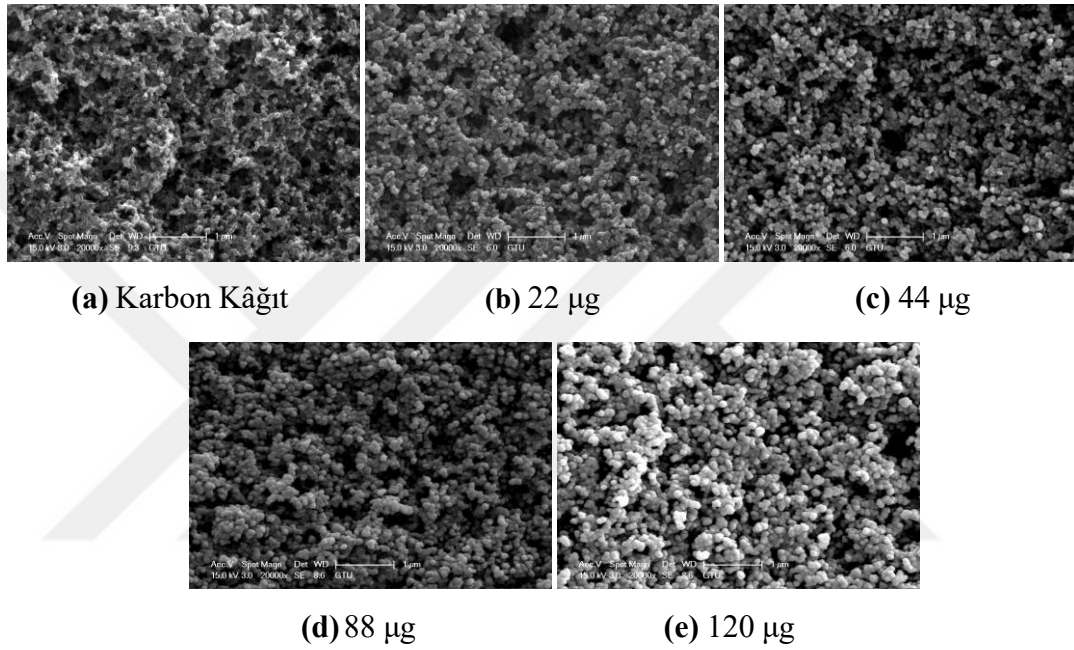
Şekil 5.10: XRD deney sonuçları.

Veriler incelendiğinde $2\theta = 18.00^\circ$, 25.43° , 44.40° açılarında oluşan pikler katalizör destek malzemesi olarak kullanılan karbon kâğıtın C atomundan gelmektedir. Aynı zamanda $2\theta = 41.30^\circ$, 64.79° , 82.01° noktalarında sırasıyla platinin (111), (220), (311) yüzeylerine ait pikler görülmektedir. XRD sonuçlarına bakıldığında ara katman olarak kullanılan $33\text{\AA}$ Ti ve Co sinyaline rastlanılmamıştır. Bunun birkaç sebebi olabilir. Ti en alt tabaka da ve $33\text{\AA}$ olduğu için sinyal şiddeti çok düşük olabilir. Co piklerinin de gözüküyor oluşu bu malzemelerin amorf yapıda oluştuğunu göstermektedir. Grafikteki platin pikleri incelendiğinde kayma gözlemlenmemiştir. Platin (111) yüzeyi kata-

lizör film üzerinde toplam metal yüklemesine bağı olarak artan Pt oranına istinaden belirgin bir pik haline gelmiştir.

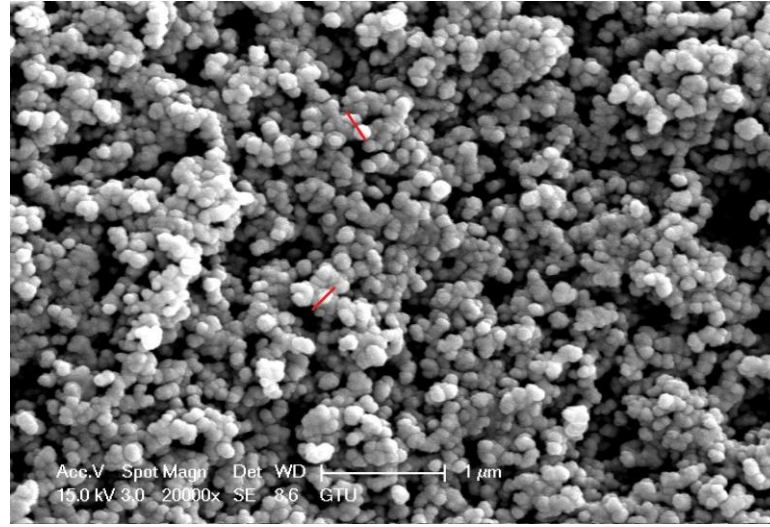
5.1.5. Farklı Metal Yüklemelerine Sahip Katalizörlerin SEM Sonuçları

Farklı metal yüklemelerine sahip Pt-Co ile karbon kâğıda ait SEM görüntüleri, heterokatalizörlere ait EDX analizleri sırasıyla Şekil 5.11, Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.11: Karbon kâğıt, 22, 44, 88, 120 µg metal yüklü katalizör filmlerin SEM görüntüsü.

Pt₁Co₃ oranında geliştirilen 22, 44, 88, 120 µg/cm² toplam metal yüklemesine sahip katalizörlerin ve karbon kâğıdın SEM görüntüleri incelendiğinde toplam metal yüklemesi arttıkça yüzeyde bulunan partikül boyutlarının büyüklüklerinin arttığı görülmektedir. Gwyddion programı yardımıyla SEM görüntülerinin ölçek ayarları yapıldıktan sonra Şekil 5.12'de gösterildiği gibi yüzeyin farklı birkaç noktasından kırmızı renkte çizilmiş olan çizgiler ile her katalizör için parçacık boyutu hesaplamaları yapıldı. Elde edilen veriler Çizelge 5.5'te gösterilmiştir.

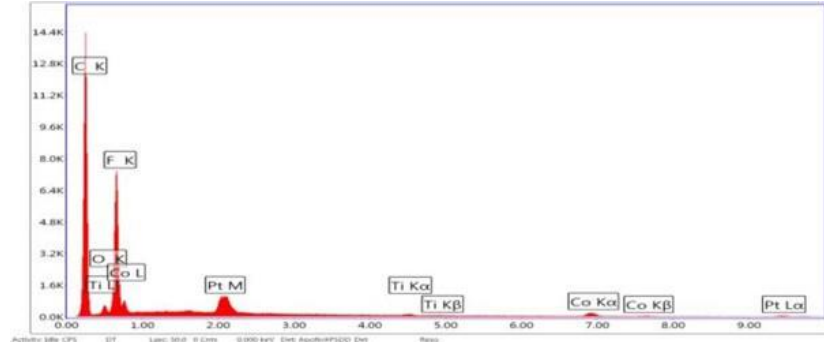


Şekil 5.12: SEM parçacık boyutu hesaplama örnek gösterimi.

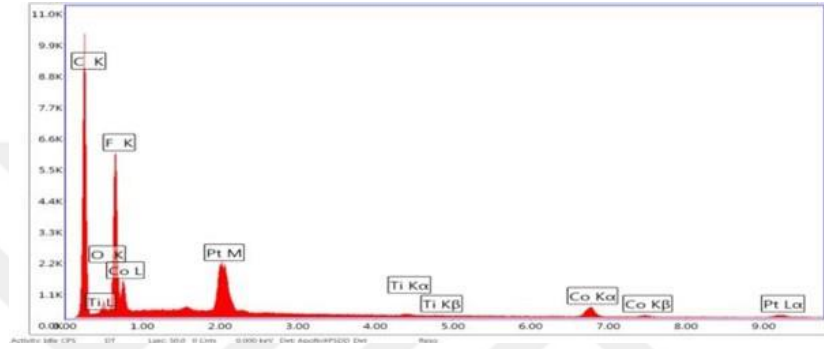
Çizelge 5.5: SEM analizi neticesinde partikül boyutu hesaplamaları.

Katalizör	Parçacık boyutu (μm)
Karbon kâğıt	0,0350
Pt ₁ Co ₃ 22 μg	0,0641
Pt ₁ Co ₃ 44 μg	0,0977
Pt ₁ Co ₃ 88 μg	0,0992
Pt ₁ Co ₃ 120 μg	0,1422

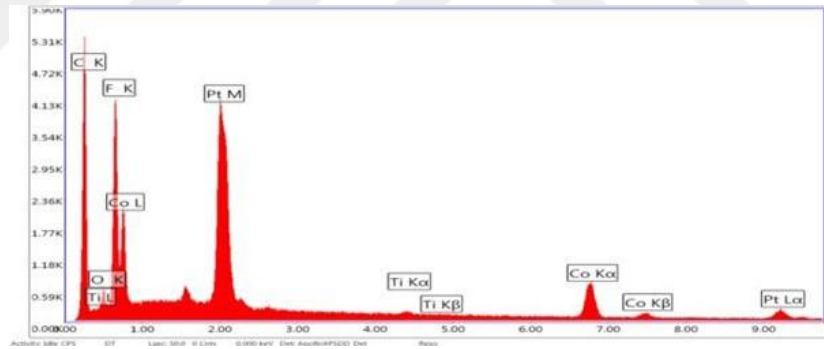
Buna sebep olarak metal partiküllerinin yüzey enerjilerini en aza indirmek istemesi nedeniyle metal atomlarının birleşerek daha büyük parçacıklar oluşturması söylenebilir. Bunun yanı sıra metal yüklemesi arttıkça Pt-Co etkileşiminde Pt parçacıklarının yüzeyde daha fazla olması ve Co parçacıklarının etrafını sardığı bilinmektedir ve Pt-Co etkileşiminde, core-shell yapısına benzer katalizörlerin oluştuğu görülmektedir [11].



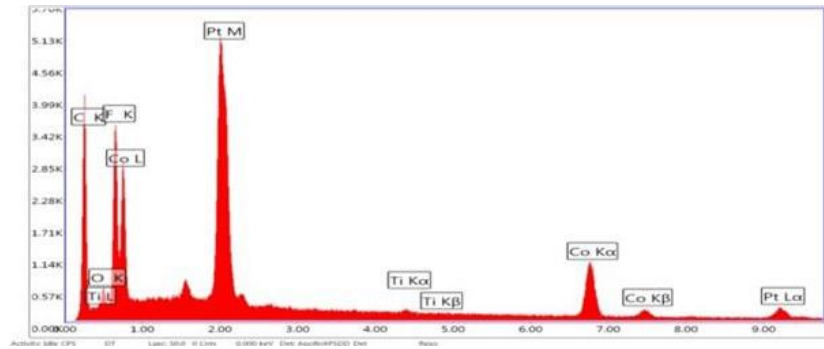
(a) 22 µg



(b) 44 µg



(c) 88 µg



(d) 120 µg

Şekil 5.13: 22, 44, 88, 120 µg toplam metal yüklemesine sahip katalizörlerin EDX verileri.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında toplam metal yüklemesi artışına bağlı olarak artan film kalınlığıyla katalizör aktivasyonundaki değişimler incelenmiştir. UHV şartlarında çalışan magnetron püskürtme tekniği ile Pt:Co (1:3) oranın da 22, 44, 88, 120 µg toplam metal yüklemesine sahip hetero katalizörler yüzeyler karbon kağıt üzerine geliştirilmiştir. Büyütülen ince film katalizörlerin CV, ORR, SEM, XRD, EDX teknikleri kullanılarak fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

- Ti destekli Pt:Co (1:3) oranına sahip katalizörlerin döngüsel voltametri deneyleri 0,5 mol (H₂SO₄) sülfürik asit çözeltisi hazırlanarak test edilmiştir. Her bir katalizör film için elektrokimyasal aktif yüzey alanı hesaplanmıştır. Gram platin başına elde edilmiş sonuçlarda metal yüklemesini arttırdıkça EAYA düşme eğilimi göstermiştir. Burada 44 ve 88 µg yüklü katalizör arasında aktif yüzey alanının birbirine yakın çıkması bölgedeki aktif Pt yüzeylerin artışının belli bir noktadan sonra daha fazla artmadığı şeklinde yorumlanabilir. Ancak bu tüm film katalizörün düşünüldüğünde çıkan sonuçtur. Bu çalışmaya ek olarak elektrolit ile temas eden çalışma elektrot yüzey alanının 0,5 cm² dahil edildiği hesaplamalarda ise aktif yüzey alanının en etkin olan katalizör film 88 µg metal yüklemesine sahip olan katalizör olmuştur. Bu durumda da yine benzer şekilde metal yükleme miktarının artması artık doyuma ulaşmış yüzeydeki aktif katalizör parçacıklarının sayısının belli bir değerin üstüne çıkaramadığımızı göstermektedir. Ancak altlık olarak kullanılan karbon kâğıdın yüzey yapısındaki pürüzlülük (roughness) gibi diğer parametreleri değiştirmek ile bu artış sağlanabilir. Bunun yanında Pt parçacıklarının Co parçacıklarının etrafında kümelenmesi beklendiğinden Co parçacık boyutlarında yapılabilecek modifikasyonlar ile de sınırlı bir artış sağlanabilir. Buna ek olarak yükleme miktarının değişimi ile yüzeydeki bimetalik Pt-Co kümelerinin boyutlarını kontrol edebildiğimiz SEM sonuçları ile gösterilmiştir. Fakat elektrokimyasal deneylerin sonuçları göstermektedir ki bu bimetalik kümelerin boyutlarının belli bir değerin üstünde olması artık katalitik verimi arttırmamaktadır.

- İnce film katalizörlerin etkinliğini anlamak için sadece CV deneylerine ek olarak

ORR deneyleri her bir film tabakası için gerçekleştirilmiştir. Yapılan deney sonuçlarından elde edilen veriler ışığında reaksiyon kinetiğinin anlaşılması ve katalizör performansı hakkında bilgi veren yarım hücre potansiyeli belirlenmiştir. Yarım hücre potansiyeli incelendiğinde CV deneyinde gözlemlenen yaklaşım burada da devam etmiştir. Bu sonuca bağlı olarak daha etkin olan katalizör film tabakası 88 µg olduğu gözlemlenmiştir. 88 µg üstündeki yüklemelerde daha önceden bahsedilen yüzeydeki katalitik aktiviteye sahip noktaların sayısında doyuma ulaşmanın yanında bimetalik Pt-Co parçacıklarının altlık olarak kullanılan karbon kâğıt ve destek ara katman olarak kullanılan Ti ile elektronik etkileşiminin zayıflaması da bir diğer parametre olarak göz ardı edilmemelidir.

- Kinetik performansı ve reaksiyon hızı hakkında bilgi veren kinetik akım yoğunluğu farklı kalınlıklara sahip olan katalizörler için hesaplanmıştır. Çıkan sonuçlar ışığında 88 µg metal yüklemesine ait katalizörün kinetik akım yoğunluğu en yüksek çıkmıştır.
- XRD deneyiyle her bir elektrot için fiziksel analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar da $2\theta = 18.00^\circ, 25.43^\circ, 44.40^\circ$ açılarında oluşan pikler katalizör destek malzemesi olarak kullanılan karbon kâğıtın C atomundan gelmektedir. Aynı zamanda $2\theta = 41.30^\circ, 64.79^\circ, 82.01^\circ$ açılarında sırasıyla platinin (111), (220), (311) yüzeylerine ait pikler görülmektedir. Ti, Co ya da oksitlerine rastlanılmamıştır. Her bir katalizör film için Pt piklerinin açıları aynıdır. Bu da ortamda bulunan Pt ile Co ve Ti birbirleri ile alaşım oluşturmadığını ifade etmektedir.
- SEM görüntüleri analiz edilerek her katalizör yüzeyi için partikül boyutları incelendi. Artan metal yüklemesiyle birlikte hesaplanan parçacık boyutlarında 22 µg'dan 120 µg'a yaklaşık 2 katı artış görülmektedir. Bu durumda gr Pt başına düşen EAYA'nın neden kademli olarak düştüğünü göstermektedir.
- Karbon kâğıt altlık üstünde Ti arakatman destekli farklı kalınlıklarda büyütülen Pt:Co (1:3) bimetalik katalitik yüzeyler incelendiğinde XRD sonuçlarına göre yüzeyde metalik alaşım oluşmamasına karşın kalınlığa bağlı olarak elektrokimyasal aktivitelerin değiştiği ortaya konmuştur. Burada başlıca parametre SEM sonuçlarının da işaret ettiği gibi metalik kümelerin boyutlarındaki değişime bağlı olarak yüzeydeki katalitik olarak aktif noktaların belli bir kalınlıktan sonra doy-

ma ulaşmasıdır. Böylece en uygun parçacık büyüklüğünün 0,1 μm dolaylarında olduğu gösterilmiştir. Sonraki çalışmalarda da bu parametrenin göz önüne alınması verimin en üst düzeyde tutulmasına yardımcı olacaktır. Diğer yandan sadece yüzey morfolojisinin değil yüzey elektronik yapısının da katalitik aktiviteyi etkilediği pek çok çalışmada gösterilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmanın devamı niteliğinde katalitik film kalınlığının artmasıyla yüzeydeki bimetalik kümelerin altlık olan karbon kâğıt ve ara katman Ti ile olan elektronik etkileşimi incelenmelidir. Bir diğer adıyla SMSI (Strong Metal Support Interaction) etkisinin kalınlığa bağlı olarak değişimi ve katalitik aktiviteye etkisini aydınlatmak gelecek çalışmalardaki katalitik film kalınlıklarını belirlemekte yol gösterici olacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] Fan L., Tu Z., Chan S. H., (2021), “Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review”, *Energy Reports*, 7, 8421–8446.
- [2] Rostrup-Nielsen J. R., Rostrup-Nielsen T., (2002), “Large-scale hydrogen production”, *Cattech*, 6(4), 150–159.
- [3] Cuenya B. R., (2010), “Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects”, *Thin Solid Films*, 518(12), 3127–3150.
- [4] Reimann S., Stötzel J., Frahm R., Kleist W., Grunwaldt J.-D., Baiker A., (2011), “Identification of the active species generated from supported pd catalysts in heck reactions: an in situ quick scanning exafs investigation”, *Journal of the American Chemical Society*, 133(11), 3921–3930.
- [5] Phan N. T., Van Der Sluys M., Jones C. W., (2006), “On the nature of the active species in palladium catalyzed mizoroki–heck and suzuki–miyaura couplings–homogeneous or heterogeneous catalysis, a critical review”, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348(6), 609–679.
- [6] Thompson S. T., Papageorgopoulos D., (2019), “Platinum group metal-free catalysts boost cost competitiveness of fuel cell vehicles”, *Nature Catalysis*, 2(7), 558–561.
- [7] Wang F., Zhang Q., Rui Z., Li J., Liu J., (2020), “High-loading pt–co/c catalyst with enhanced durability toward the oxygen reduction reaction through surface au modification”, *ACS applied materials & interfaces*, 12(27), 30381–30389.
- [8] Ozturk O., Ozdemir O. K., Ulusoy I., Ahsen A. S., Slavcheva E., (2010), “Effect of ti sublayer on the orr catalytic efficiency of dc magnetron sputtered thin pt films”, *International journal of hydrogen energy*, 35(10), 4466–4473.
- [9] Fırat S., (2021), “Pem tipi yakıt hücreleri için ti destekli pt-co katalizörlerinde co oranının etkisi”, *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi*.
- [10] Du L., Zhang G., Sun S., (2021), “Proton exchange membrane (pem) fuel cells with platinum group metal (pgm)-free cathode”, *Automotive Innovation*, 4(2), 131–143.
- [11] Ahsen A. S., (2014), “Model katalizör yüzeylerde gerçekleşen katalitik reaksiyonların ve yüzey elektronik yapılarının kapsamlı Çalışılması”, *Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.
- [12] Barbir F., (2012), “PEM fuel cells: theory and practice”, *Academic press*.
- [13] Ralph T., Hogarth M., (2002), “Catalysis for low temperature fuel cells: Part i: The cathode challenges”, *Platinum metals review*, 46(1), 3–14.
- [14] Sequeira C. A., Cardoso D. S., Martins M., Amaral L., (2017), “Novel materials for fuel cells operating on liquid fuels”, *AIMS Energy*, 5(3), 458–481.
- [15] Bossel U., (2000), The birth of the fuel cell. eur, in “Fuel Cell Forum”.

- [16] Grove W. R., (1839), “Xxiv. on voltaic series and the combination of gases by platinum”, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 14(86-87), 127–130.
- [17] Grove W., (1843), “On a gaseous voltaic battery”, Journal of the Franklin Institute, 35(4), 277–280.
- [18] Inc E., Energy U., (2016), “Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)”, Lulu Press, Incorporated.
- [19] James B., Huya-Kouadio J., Houchins C., Ahluwalia R., Wang X., Ulsh M., Robb G., Masten D., Appel C., Murthi V., Papageorgopoulos D., Satyapal S., (2023), “Doe hydrogen and fuel cells program record 23002: Heavy-duty fuel cell system cost – 2022”.
- [20] Baroutaji A., Carton J., Sajjia M., Olabi A. G., (2015), “Materials in pem fuel cells”.
- [21] Long J. W., Stroud R. M., Swider-Lyons K. E., Rolison D. R., (2000), “How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation avoid pt/bi bimetallic alloys!”, The Journal of Physical Chemistry B, 104(42), 9772–9776.
- [22] Matsui T., Fujiwara K., Okanishi T., Kikuchi R., Takeguchi T., Eguchi K., (2006), “Electrochemical oxidation of co over tin oxide supported platinum catalysts”, Journal of power sources, 155(2), 152–156.
- [23] Yang G., Lee C., Qiao X., Babu S. K., Martinez U., Spendelow J. S., (2024), “Advanced electrode structures for proton exchange membrane fuel cells: Current status and path forward”, Electrochemical Energy Reviews, 7(1), 9.
- [24] Omrani R., Shabani B., (2017), “Gas diffusion layer modifications and treatments for improving the performance of proton exchange membrane fuel cells and electrolyzers: a review”, International Journal of Hydrogen Energy, 42(47), 28515–28536.
- [25] Liu Q., Lan F., Chen J., Zeng C., Wang J., (2022), “A review of proton exchange membrane fuel cell water management: Membrane electrode assembly”, Journal of Power Sources, 517, 230723.
- [26] Barbir F., (2013), “Chapter four—main cell components, material properties, and processes”, PEM fuel cells, 73–117.
- [27] Shao H., Qiu D., Peng L., Yi P., Lai X., (2019), “In-situ measurement of temperature and humidity distribution in gas channels for commercial-size proton exchange membrane fuel cells”, Journal of Power Sources, 412, 717–724.
- [28] Mo S., Du L., Huang Z., Chen J., Zhou Y., Wu P., Meng L., Wang N., Xing L., Zhao M., et al. (2023), “Recent advances on pem fuel cells: from key materials to membrane electrode assembly”, Electrochemical Energy Reviews, 6(1), 28.
- [29] Ertl G., (2008), “Reactions at surfaces: From atoms to complexity (nobel lecture)”, Angewandte Chemie International Edition, 47(19), 3524–3535.
- [30] Beller M., (1996), “Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds”.

- [31] Zhang J., Vukmirovic M. B., Xu Y., Mavrikakis M., Adzic R. R., (2005), "Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates", *Angewandte Chemie*, 117(14), 2170–2173.
- [32] Wang C., Markovic N. M., Stamenkovic V. R., (2012), "Advanced platinum alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction", *Acs Catalysis*, 2(5), 891–898.
- [33] Wu J., Yang H., (2013), "Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts", *Accounts of chemical research*, 46(8), 1848–1857.
- [34] Seselj N., Alfaro S. M., Bompolaki E., Cleemann L. N., Torres T., Azizi K., (2023), "Catalyst development for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (ht-pemfc) applications", *Advanced Materials*, 35(40), 2302207.
- [35] Kozlova M., Fateev V., Alekseeva O., Ivanova N., Tishkin V., Aliyev A. S., (2024), "Magnetron sputtering synthesis of electrocatalysts", *Kimya Problemleri*, 22(1), 7–19.
- [36] Liang J., Liu Q., Li T., Luo Y., Lu S., Shi X., Zhang F., Asiri A. M., Sun X., (2021), "Magnetron sputtering enabled sustainable synthesis of nanomaterials for energy electrocatalysis", *Green Chemistry*, 23(8), 2834–2867.
- [37] Gudmundsson J. T., (2020), "Physics and technology of magnetron sputtering discharges", *Plasma Sources Science and Technology*, 29(11), 113001.
- [38] Para T. A., Sarkar S. K., (2021), "Challenges in rietveld refinement and structure visualization in ceramics", *Adv. Ceram. Mater.*
- [39] Clearfield A., Reibenspies J. H., Bhuvanesh N., (2008), "Principles and applications of powder diffraction".
- [40] Fultz B., Howe J. M., (2012), "Transmission electron microscopy and diffractometry of materials", Springer Science & Business Media.
- [41] Ameh E., (2019), "A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications", *The international journal of advanced manufacturing technology*, 105(7), 3289–3302.
- [42] Elgrishi N., Rountree K. J., McCarthy B. D., Rountree E. S., Eisenhart T. T., Dempsey J. L., (2018), "A practical beginner's guide to cyclic voltammetry", *Journal of chemical education*, 95(2), 197–206.
- [43] Yamada H., Yoshii K., Asahi M., Chiku M., Kitazumi Y., (2022), "Cyclic voltammetry part 1: Fundamentals", *Electrochemistry*, 90(10), 102005–102005.
- [44] Ozdemir O. K., (2012), "Magnetron sputter yöntemiyle pem tipi yakıt hücreleri için katalizör hazırlanması", *Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.
- [45] Xing W., Yin G., Zhang J., (2014), "Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts", Elsevier.

ÖZGEÇMİŞ

Yunus Furkan ÖZTÜRK öğrenim hayatına 2002 yılında başladı. İlk ve orta öğrenimi Çamçeşme İlköğretim Okulunda tamamladı. 2014 yılında Pendik Alparslan Anadolu Lisesi'nden okul birinciliğiyle mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü şimdiki adıyla Gebze Teknik Üniversitesi Fizik bölümünü kazandı. 2017 yılında göstermiş olduğu başarıyla çift anadal programı kapsamında Elektronik Mühendisliğine kabul aldı. 2020 yılında Fizik, 2021 yılında Elektronik Mühendisliği bölümlerinden mezun oldu. 2021 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik yüksek lisans programına başladı. Yüksek lisans eğitiminin belirli bir dönemi 119M287 nolu “Spin Tork Teknolojisine Dayalı Chip ve STT-MRAM Uygulamalarına Yönelik Dik Manyetik Anizotropiye Sahip Çok Katlı İnce Film Geliştirme: Kalıcı TMR Etkisinin Artırılması” başlıklı Tübitak projesine deneysel çalışmalar da katkıda bulundu. Bu zaman zarfında ilgili olduğu konu olan yakıt hücresi ile ilgili çeşitli teorik ve deneysel çalışmalar yürüttü. 2023 yılından beri ALTINAY Robot teknolojileri ARGE biriminde yazılım mühendisi olarak çalışmaktadır.