

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

YAKIT HÜCRELERİ İÇİN AKIMSIZ
BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE KARBON
DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Pınar YILMAZ

YÜKSEK LİSANS BİTİRME TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAKIT HÜCRELERİ İÇİN AKIMSIZ BİRİKTİRME
YÖNTEMİ İLE KARBON DESTEKLİ
KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

Pınar YILMAZ

YÜKSEK LİSANS BİTİRME TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Ali ATA

GEBZE
2010

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: YAKIT HÜCRELERİ İÇİN AKIMSIZ BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE KARBON DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YAZAR ADI : PINAR YILMAZ

Yakıt hücresi teknolojisi içinde PEM (polimer elektrolit membran) yakıt hücrelerinin yüksek verimlilik, düşük sıcaklık ve düşük gürültü özellikleri, yakıt esnekliği, sürekli operasyon özelliği yanında modüler bir yapısının olması nedeniyle bu tür yakıt hücreleri en çekici seçim olmaktadır. Bu tür hücrelerde kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü sağlayan platin katalizörler yakıt hücresinin maliyetini artırarak günlük kullanıma geçmesine mani olmaktadır, Fakat PEM Yakıt Hücrelerinin veriminde en büyük role sahip platin katalizörler yüksek maliyeti sebebiyle bu teknolojiyi aksatmıştır. Bu alanda üstesinden gelinmesi gereken asıl unsur, yakıt hücresi operasyonlarına uygulanabilirliği ve sistem maliyetini düşürmek için, düşük platin yüklemeli katalizörlere, elektrokatalitik aktivite ve yüksek stabilite sağlanmaktadır. Elektro-katalizörlerde katalitik aktiviteyi artırmak ve pahalı olan platini daha az ve etkin kullanmak için, geniş yüzey alanına sahip iletken destekler üzerine platin küçük parçacıklar halinde homojen bir şekilde dağıtılır.

Bu çalışmada, PEM tipi yakıt hücreleri için akımsız biriktirme metodu kullanılarak karbon destekli Platin temelli katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörlerin sentezinde, ikisi kimyasal modifikasyona uğramış üç farklı karbon destek kullanılmıştır. Farklı pH ve sıcaklığın etkisi incelenirken homojen metal dağılımı sağlayabilmek için stabilizatör kullanılmıştır. Ayrıca bazı katalizörler mikrodalga yöntemi ile hazırlanarak bu yöntemin etkisi araştırılmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile oda sıcaklığında 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanları (EYA) belirlenirken 1600rpm döngü hızında yine 100 mV/s tarama hızında oksijen indirgenme aktiflikleri tespit edilmiştir. Katalizörlerin mikro yapı analizleri TEM ve EDAX yöntemleriyle incelenerek tanecik boyutu, dağılımı ve katalizör bileşenleri belirlenmiştir.

SUMMARY

TITLE: SYNTHESIS OF CARBON SUPPORTED ELECTRO-CATALYST FOR FUEL CELLS WITH ELECTROLESS DEPOSITION AND CHARACTERIZATION

AUTHOR: PINAR YILMAZ

Fuel cells are the most significant part of hydrogen cycle with converting hydrogen to electrical energy via electrochemical method. PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell) with their higher efficiency, low heat and noise features, fuel flexibility, continuous operation and modularity are an attractive choice. But so far this technology has been hobbled by the high cost of the platinum catalysts which have the biggest role for the total efficiency of PEMFC. Carbon supported platinum or platinum alloys are generally used as the cathodic electrocatalysts in PEMFC to enhance the O_2 reduction reaction. Main challenges to be addressed in this area are the high electrochemical activity and high stability maintenance for low-Pt loading catalysts toward the feasibility for fuel cell operation and reduction of the system cost. To increase catalytic activity in electro catalysts and use expensive platinum in a small amount and effective way, platinum is dispersed uniformly onto conductive supports having large contact area in the form of small size.

In this thesis, A study related with the synthesis of Pt/C (Platin/Carbon) catalysts, which are used in PEM fuel cell, from three different carbon supports, which of two are chemically modified, at three different pH and two different temperatures with electroless deposition method was used. Also a stabilizer is used for homogenous dispersion. Besides these microwave method is used for different carbon supports.

The electrochemical surface areas of the catalysts were found under the condition of 0,5 M H_2SO_4 electrolyte, room temperature, by cyclic voltammetric measurements at 100 mV/s scanning velocity. In addition to this, oxygen reduction activities at 100 mV/s and different rotations at 1600 rpm were found. Particle size and distribution via TEM (Transmission Electron microscope) and catalyst components as qualitative via EDX (Energy Dispersive X-ray) were determined.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında maddi ve manevi destek veren eşim Murat Yılmaz'a, tez çalışmalarım sırasında kızıma bakarak yardımcı olan kayınvalidem Kadriye Yılmaz ve annem Zöhre Akbal'a, yüksek lisans yapmam için beni hep destekleyen babam Zeynal Akbal'a, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını, bilgilerini esirgemeyen danışmanım Prof.Dr. Ali Ata'ya, Yrd.Doç.Dr. Aylin Aytaç'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca TEM resimlerini çeken Uzman Ömer Faruk Deniz'e, laboratuvar çalışmalarında bilgi ve deneyimi ile destek veren yüksek lisans öğrencisi Aytekin Uzunoğlu'na, deneysel kısımda bilgi desteğinde bulunan araştırma görevlisi arkadaşımız Furkan Dünder'a bana verdikleri destekten dolayı da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
2.YAKIT HÜCRELERİ	5
2.1 Yakıt Hücresi Çeşitleri	7
2.2 Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi	9
2.3 Polimer Elektrolit Yakıt Pili Verim, Güç ve Enerji	12
2.3.4 Yakıt Hücresinin Kullanım Alanları	14
3. PEM TİPİ YAKIT HÜCRESİ VE ÖZELLİKLERİ	17
3.1PEM Yakıt Hücresinin Elemanlarının Özellikleri ve Hücresinin Performansa Etkileri	17
3.1.1 Polimer Elektrolit Plakanın(MEA) Önemi	18
3.1.2 Elektrotların Önemi	19
3.1.3 Destek Katmanlarının Önemi	19
3.1.4 Plakaların Önemi	20
3.1.5 Membran Elektrot Takımının Önemi	21
3.1.6 Bipolar Tabakanın Önemi	21
3.1.7 PEM Yakıt Pillerinde Katalizörün Önemi	22
4.POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN ELEKTRO-KATALİZÖRLER	23
4.1 Pem Yakıt Hücresindeki Elektrokatalizörler ve Mekanizmaları	23
4.1.1 Anot Elektro-katalizörleri ve Mekanizması	23
4.1.2 Katot Elektro-Katalizörleri	26
4.2 PEM Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Elektrokatalizör Dizaynı, Seçimliliği ve Özellikleri	29
4.2.1 Elektrokatalizörlerde Platinin Kullanımı ve Önemi	29
4.2.1.1 Karbon Desteği Kullanarak Yüzey Alanını Arttırmak	31
4.2.2 Karbon Modifikasyonu Yaparak Katottaki Reaksiyonu Arttırmak	32
4.2.2.1 Kimyasal Aktivasyon(Oksidatif İşlem	32
4.2.2.2 Fiziksel Aktivasyon	33
4.2.3 Parçacık Boyutunu Azaltarak Yüzey Alanını Arttırmak	34
4.2.4 Farklı Metallerle Alaşımlama Yaparak Kullanılan Pt Miktarını Azaltmak	35
4.2.5 Platin Yerine Farklı Katalizörler Geliştirmek	37
4.3 PEM Tipi Yakıt Hücreleri İçin Akımsız biriktirme Yöntemi İle Elektrokatalizör Hazırlama	38
4.3.1 Akımsız Platin depolama Yöntemi	39
4.3.2 Akımsız Biriktirmede Kullanılan İndirgenlerin Etkisi	41
4.3.3 Akımsız Biriktirmede Kullanılan Sabilizer, Komplekşleştirici ve Surfactant Etkisi	43
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	46
5.1 Sentezlenen Katalizörlerin Performansını Ölçmek İçin Kullanılan Yöntemler	46

5.1.1 Sentezlenen Katalizörlerin Döngüsel Voltametri ile Aktif Yüzey Alanları ve Sınırlayıcı Akım Değerleri	47
5.1.2. Nanokatalizörlerin Kinetik Özelliklerinin Elde Edilmesi	51
5.2. Akımsız Biriktirme Yöntemi Kullanılarak Katalizör Sentezlenmesi	53
5.2.1.Katalizör Sentezinde NaBH_4 Konsantrasyonu Etkisi	54
5.2.2.Katalizör Sentezinde Stabilizatör Etkisi	59
5.2.3 Karbon Desteği Modifikasyonu Etkisi	61
5.2.3.1. Sıcaklık ve pH Etkisi	62
5.2.3.2. Mikrodalga Etkisi	68
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	75
KAYNAKLAR	81
EKLER	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Q	Yük
F	Faraday sabiti
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
ΔS^0	Standart tepkime entropisi
ΔH^0	Standart tepkime entalpisi
ΔE	Maksimum pil gerilimi
I	Hücre Akımı
R	Toplam Hücre Direnci
C	Konsantrasyon
I_d	Sınırlayıcı Akım
D	Difüzyon Katsayısı
δ	Difüzyon Tabakası Kalınlığı
α	Transfer Katsayısı
S	Platin Yüzey Alanı
ρ_{Pt}	Platin Yoğunluğu
d	Tanecik Boyutu
OİR	Oksijen İndirgeme Reaksiyonu
N	Mol sayısı
CV	Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
i_k	Kinetik Akım Yoğunluğu
i_m	Kütlesel Akım Yoğunluğu
i_s	Spesifik Akım Yoğunluğu
XRD	X-Ray Difraksiyon. (X-Ray Diffraction)
XPS	X-Ray Foto-elektron Spektroskopisi. (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu. (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Tranmisyon Elektron Mikrograf. (Transmission Electron Micrograph)
RDE	Döner Disk Elektrot (Rotating Disk Electrode)
R	Gaz Sabiti
EDX	Enerji Dağılımlı X-Ray (Energy Dispersive X-ray)
PEYH	Proton Exchange (Geçirgen) Yakıt Hücresi
DMYH	Direk (Direct) Metanol Yakıt Hücresi
KPEYH	Katı Polimer Elektrolit Yakıt Hücresi
FAYH	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
AB	Akımsız Biriktirme
TFMSA	Triflorometan sülfonik asit
DMAB	Dimetilaminboran
GGT	Gaz Geçirgen Tabaka
Pt	Platin
CA	Sitrik asit
TOAB	Tetraoktilamonyumbromid
THF	Tetrahidrofuran
EYH	Elektrokimyasal Yüzey Alan

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yakıt Hücresi Yapısı	05
2.2. Tek hücrelerin seri halde birbirine bağlanarak oluşturdukları bir hücre demeti (stack)	06
2.3. Elektriğin elektrokimyasal üretiminde yer alan temel aşamaları gösteren yakıt pili kesiti:(1) reaktant aktarımı; (2) elektrokimyasal reaksiyon; (3) iyonik ve elektronik iletim; (4) ürün aktarımı	10
2.4. PEM yakıt pilinin prosette kullanımı	15
2.5. Yakıt Hücresinin Güç Kaynağı Olarak Kullanılması	15
2.6. Yakıt Hücresinin Cep Telefonlarında Kullanımı	16
2.7. Yakıt Hücresinin Dizüstü Bilgisayarlarda Kullanımı	16
2.8. Yakıt Hücresinin Otomobillerde Kullanımı	16
3.1. PEM Yakıt hücresi	17
4.1 Wroblowa'nın önerdiği şemaya göre OİR adımlarının şematik gösterimi	27
4.2 Asidik çevrede oksijenin indirgemesi ait reaksiyon adımları	28
4.3 Küresel geometriye dayanarak "Platin Yüzey Alanı"nın "Platin Tanecik Boyutu" ile ilişkisi	34
4.4. Homojen ve Heterojen Çekirdekleşme	43
5.1 Döngüsel Voltametre Cihazı	49
5.2. Döngüsel Voltametri Deneyinden Elde Edilen Tipik Polarizasyon Eğrisi	49
5.3. Döngüsel Voltametri Deneyi Sırasında Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar	50
5.4. Tipik Döner Disk Elektrot Polarizasyon Eğrisi	52
5.5. Farklı Konsantrasyondaki İndirgeyicilerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel Akım Yoğunluğu Eğrileri	55
5.6. 1M NaBH ₄ ile İndirgenen Numunenin TEM Görüntüleri	55
5.7. 1M NaBH ₄ İle İndirgenen Numunenin EDX Görüntüleri	56

5.8. 3M NaBH ₄ ile İndirgenen Numunenin TEM Görüntüleri	56
5.9. 3M NaBH ₄ ile İndirgenen Numunenin EDX Görüntüleri	56
5.10. 5M NaBH ₄ ile İndirgenen Numunenin TEM Görüntüleri	57
5.11. 5M NaBH ₄ ile İndirgenen Numunenin EDX Görüntüleri	57
5.12. 7M NaBH ₄ ile İndirgenen Numunenin TEM Görüntüleri	58
5.13. 7M NaBH ₄ ile İndirgenen Numunenin EDX Görüntüleri	58
5.14. Farklı Konsantrasyondaki İndirgeyicilerle Hazırlanan Katalizörlerin 1600 rpm Dönme Hızındaki Akım-Potansiyel Eğrileri	59
5.15. Pt:CA (1:10) katalizörünün Potansiyel-Gerilim Eğrisi	60
5.16. Pt:CA Katalizörlerinin 1600 rpm’de Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri	60
5.17. pH4,5T25 Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerinin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri	63
5.18. pH4,5T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri	64
5.19. pH8 T25°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri	65
5.20. pH8 T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri	66
5.21. pH10T25°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri	67
5.22. pH10T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri	67
5.23. pH4,5T25 Mikrodalga Koşullarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri	68
5.24. Farklı Sıcaklık ve Farklı pH’larda Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin 1600 rpm’de Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri	69

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri	08
3.1. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Malzemeler ve Seçilme Nedenleri	18
4.1. İndirgenlerin özellikleri	40
5.1 Yakıt Hücresi Katalizörlerinde uygulanan karakterizasyon Tekniklerinin özeti	46
5.2. Farklı Konsantrasyondaki İndirgeyicilerle Hazırlanan Katalizörlerin 0,5M H ₂ SO ₄ İçerisindeki Aktif Yüzey Alanları	54
5.3. Farklı Pt:CA Oranlarında Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları	60
6	
5.4. Farklı oranlardaki (Pt-CA) Katalizörlerinin 25°C’de Yapılan Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	61
5.5. pH4,5T25 Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları	62
5.6. pH4,5T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları	63
5.7. pH8T25°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları	64
5.8. pH8T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları	65
5.9. pH10T25°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları	66
5.10. pH10T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları	67
5.11. pH4,5T25 Mikrodalga Koşullarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları	68

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
5.12. Farklı Sıcaklık ve Farklı pH'larda Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin 25°C'de Yapılan 1600 rpm'de 100 mV/s Tarama Hızında Elde Edilen Kütlesel Akım Yoğunluğu Değerleri	71
5.13. Farklı Sıcaklık ve Farklı pH'larda Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin 25°C'de Yapılan 1600 rpm'de 100 mV/s Tarama Hızında Elde Edilen Kinetik Akım Yoğunluğu Değerleri	72
5.14. Farklı Sıcaklık ve Farklı pH'larda Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin 25°C'de Yapılan 1600 rpm'de 100 mV/s Tarama Hızında Elde Edilen Spesifik Akım Yoğunluğu Değerleri	73
5.15 Tüm Numunelerin CV Alan Sonuçları	74

1.GİRİŞ

Enerji çağlar boyunca insanoğlunun vazgeçilmezlerinin en başında gelmektedir. İnsanlık ateşi bulup kullanmaya başladığı günden beridir sürekli enerji arayışı içerisine girmiştir. Ancak enerjinin tarihteki asıl önemi, endüstrileşme ile ortaya çıkmıştır. Enerji, modern toplum denilen endüstriyel toplumda, insanların toplumsal ve bireysel düzeyde gereksinim duyduğu hemen hemen tüm mal ve hizmetlerin üretilmesinde en temel ve vazgeçilmez girdi durumuna gelmiştir.

Dünya nüfusunun artmasına paralel olarak enerji ihtiyacı artmıştır ve yeni enerji kaynaklarına yönelinmiştir. 1750-1825 yıllarında kömür önemli bir enerji kaynağı iken 1825-1860 yıllarında ekonomiye ivme kazandıran elektrik olmuştur. 1860-1910 yıllarında yeni kaynak olarak petrol bulunmuştur ve toplum refahı artmıştır. 1910-1970 yılları arasında da nükleer enerji ekonomiyi büyüten bir enerji kaynağı olmuştur. Bu bağlamda enerji, üretim ve tüketim süreci içinde daha çok teknik ve ekonomik boyutları ile ele alınmıştır fakat çevresel ve toplumsal boyutları ile ilgilenilmemiştir. Günümüzde ise bu enerji kaynaklarının yoğun kullanılması küresel ısınma, iklim değişiklikleri, asit yağmurları, radyoaktif sızıntı, nükleer patlamalar, sağlık problemleri (özellikle çağın vebası kanser hastalıkları) gibi büyük çevresel ve doğal felaketlere sebep olduğu bilinmektedir. Dünya Sağlık Örgütü ve Green House gibi kuruluşların baskısı ile gaz emisyonlarının azaltılması için çok büyük maliyet getiren baca filtrelerinin zorunlu hale getirilmesi, uluslararası protokollerin imzalanması ve fosil yakıtların tükenmek üzere olması, enerji üreticilerinin alternatif enerji kaynakları aramalarına, bu konuda ARGE departmanlarına büyük bütçe ayırmalarına sebep olmuştur.

Günümüzde en cazip alternatif enerji kaynağı olarak hidrojen enerjisi düşünülmektedir. Hidrojenin enerji kaynağı olduğunun anlaşılması 1839 yıllarına kadar uzanır. 1839 yılında William Grove adlı bilim adamı 'yakıt hücresi' denilen ve hidrojen enerjisi üreten sistemleri keşfetmiştir. Sir W.R. Grove birkaç aylık çalışmayla platin varlığında oksijen (ve diğer gazlar) ile hidrojenin etkileşimini gözlemlemiş ve 3 yıl sonra Grove ilk laboratuvar ölçekli yakıt hücresini üretmiştir.

Ardışık 4 küçük su elektroliz ünitesini bileştirerek elde ettiği bu ilk yakıt hücresini “gaz bataryası” olarak adlandırmıştır [1; Bossel,U.,2000].

Yakıt hücreleri 1800'lü yılların ikinci yarısında insan hayatını kolaylaştıracak en büyük keşiflerin başında sayılmıştır. Ancak petrol ile çalışan içten yanmalı motorların icadı (1876) ve arkasından petrol ile çalışan araçların üretilmesi ile hidrojen ve yakıt hücreleri üzerindeki ilgi azalmıştır. Ancak tamamen terk edilmeyen yakıt hücreleri üzerinde çalışmalar devam ederek ve hidrojen ile çalışabilen içten yanmalı ilk motor Rudolf Erren tarafından 1930'lu yıllarda geliştirilmiştir. 1960'lı yıllarda ise Almanya'da hidrojen enerjisi ile çalışan ilk araç üretilip, aynı yıllarda Amerikalı astronotlar elektrik üretmek için yakıt hücresi kullanarak hidrojen enerjisinden yararlanmışlardır. Son yıllarda ise otomotiv sanayiinde hidrojen enerjisi ile çalışan prototip araçların üretimine ilginin arttığı gözlenmektedir. Ancak şimdiye dek hidrojen enerjisi ile çalışan otomobiller ticari amaçlarla henüz seri olarak üretilmeye başlanmamıştır. Çünkü hidrojen enerjisi petrol ile rekabet edecek durumda değildir.

Hidrojen enerjisi petrole göre son derece pahalıdır. Hidrojen enerjisinin birçok avantaj ve dezavantajı vardır. Avantajlarından bahsedecek olursak; Hidrojen kaynakları evrende son derece bol ve yaygındır. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1.33 kat daha verimli bir yakıttır. Hidrojen zararsız bir gaz olup, hidrojenin enerjiye dönüşmesinde ısı ve suyun dışında başka bir yan ürün oluşturmaz. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Bu özelliği nedeniyle hidrojen enerjisine 'temiz enerji' de denir. Hidrojenden enerji üretmenin temel dezavantajları ise şunlardır; Doğada son derece bol olmasına karşın enerji üretiminde kullanılan hidrojen gazının son derece saf olması gerekir. Saflaştırma işlemi maliyeti artıran en önemli süreçtir. Bu nedenle saf hidrojen üretiminin maliyeti petrol ve doğalgaza göre yaklaşık 4 kat daha yüksektir. İlave olarak, hidrojen ile çalışan yakıt hücreleri içten yanmalı motorlardan daha pahalıdır. Hidrojen enerjisinden yararlanırken uygulamada birtakım zorluklarla karşılaşılmaktadır. Örneğin enerjinin üretildiği yakıt hücreleri ve hidrojenin depolandığı tankların hacmi geniş yer kaplamaktadır. Hidrojen petrole göre 4 kat

fazla hacim kapladığından, bu hacmi küçültmek için hidrojen sıvı halde depolanmalıdır. Bunun için de yüksek basınç ve soğutma işlemine ihtiyaç vardır. Öte yandan bu iki sorunla yakından ilgili bir başka temel problem yakıt hücresi ile çalışan araçlar yakıt takviyesi yapmak istedikleri zaman ortaya çıkacaktır. Petrol istasyonlarında yakıt hücreleri için hidrojen, yani yakıt malzemesi bulmak bir sorun olabilir veya bu tip enerji kaynaklarına yatırım yapmanın yatırımcı açısından müşteri bulamama yani ölü yatırım yapma gibi riskleri mevcuttur. Bu tip sorunların çözümü de belli bir ekonomik maliyet ve zaman gerektirir. Petrol ile çalışan motorlar içten yanmalı motorlardır. Bu motorların yakıt hücresi ile çalışmalarında çeşitli zorluklar vardır. Dolayısıyla yakıt hücresi ile uyumlu çalışacak motorların geliştirilmesi zarureti vardır.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında şu sonuca varmak mümkündür: Ekonomik boyut açısından bakıldığında daha uzun yıllar petrol ve doğalgaz ile rekabet edebilecek alternatif bir enerji kaynağı yok gibi gözükmektedir.

Öte yandan mevcut yakıt kaynaklarına ulaşmada yaşanabilecek bazı sorunlar (ekonomik sorunlar, güvenlik sorunları gibi) ve rezervler ne kadar çok olursa olsun bir gün tükenme riskinin mevcut olma düşüncesi insanlığı bu enerji kaynaklarına karşı bir alternatif arayışına itmekle birlikte çevresel faktörlerin artmasıyla (hava kirliliğinin artması, ozon tabakasındaki incelmeye daha tehlikeli boyutlara ulaşması, sera etkisi ile dünyamızdaki ekolojik dengenin iyice bozulması gibi, hayatımızı tehdit eder hale gelmesi), belki de kaçınılmaz olarak temiz enerji denilen enerji türü olan hidrojen enerjisine yönelinecektir. Hidrojen enerjisindeki en önemli unsurlarından birisi, hidrojeni elektrokimyasal yöntemle elektriğe dönüştüren yakıt hücreleridir.

Yakıt hücreleri içten yanmalı motorlara oranla daha verimli, sessiz ve çevrecidir. Yakıt hücrelerinin çalışma özelliklerine göre birçok çeşidi bulunmaktadır. Günümüzde en çok kullanılan ve üzerinde en çok araştırma yapılan PEMFC(proton exchange membrane fuel cell) tipi yakıt hücreleridir. Bu yakıt hücrelerinin de yaygın kullanılmasının engelleyen birçok sorun bulunmaktadır. Bu sorunlar yakıt hücresinin yapısını oluşturan malzemelerin etkinliklerinin az olması ve fiyatlarının yüksek olması ile ilgilidir.

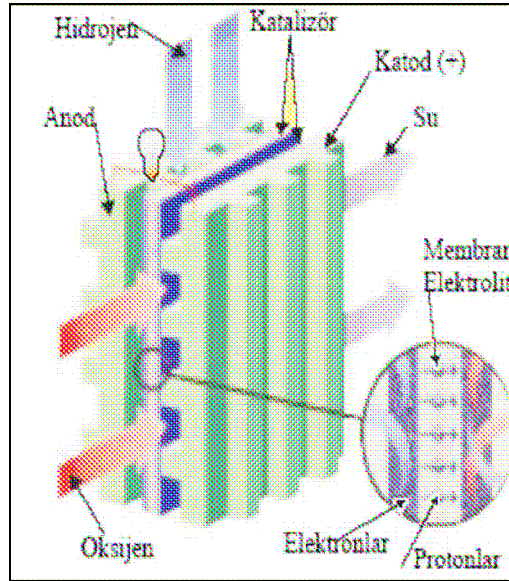
Yakıt hücrelerinde kullanılan platin ve nafyon maliyeti arttırmaktadır. Özellikle yakıt hücrelerinin anot ve katot reaksiyonlarının vazgeçilmezi olan platin elementinin yerine başka bir elementin kullanılamaması, en az oranda platin kullanılarak en büyük yüzey alanını elde etmek için farklı iletken destek malzemelerinin araştırılarak veya farklı elementlerle alaşımlamalar yapılarak kullanılan platin miktarını azaltılmaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca anotta ve katotta meydana gelen gerilim kayıplarının önlenmesi için elektro katalitik aktivitesi yüksek katalizörler geliştirilmelidir. Ayrıca platin parçacıklarının büyüklüğü, oksijen indirgenme kinetiği üzerinde önemli rol oynamaktadır[2; H.A. Gasteiger et al,2005]. Bu tezde katalizörün yüzey alanını arttırmak, platin parça boyutunu azaltmak, stabilitesini arttırmak ve homojen dağıtabilmek için akımsız biriktirme yöntemi kullanılarak denemeler yapılmıştır. İleriki konularda bu aşamalara değinilecektir.

2.YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi %40-60 gibi yüksek bir verimle elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal güç santralleridir ve kapalı devre ısı üretim çevrimi olmasızın yakıt içinde depolanmış kimyasal enerjisini doğrudan elektriğe dönüştürler. Yakıt hücrelerinin yüksek veriminin yanında sessiz, hafif ve çevre dostu olması, taşıtlara ve güç santrallerine uygulanabilmesi gibi avantajları vardır[3; Çevre ve Enerji Kongresi,2001]].

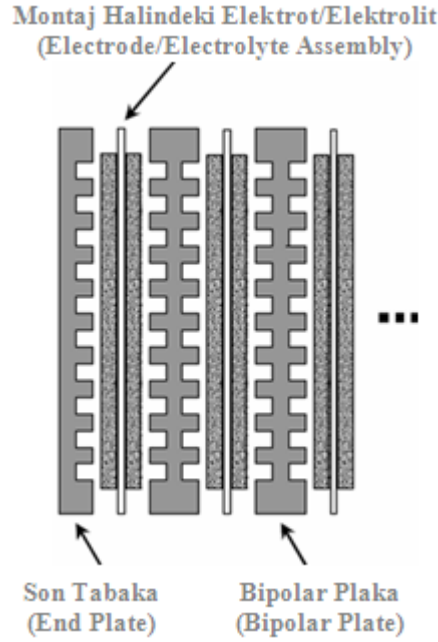
- Yakıt pili sistemi elektrokimyasal bir çevrim düzeneğidir. Bu düzenekler, yakıtı güce çeviren içten yanmalı motorlara göre 2-3 kat daha fazla bir verime sahiptir.
- Bir yakıt hücresinin nihai ürünleri; elektrik enerjisi, su ve ısıdır.
- Yakıt olarak hidrojen kullanılmış ise emisyon olarak sadece su ortaya çıkar.

Bir yakıt hücresi sırasıyla anot, hidrojen iyonu içeren elektrolit ortam ve katottan oluşur(Şekil 2.1). Yakıt olarak anoda hidrojen gazı,(metan gazı veya metanol) beslenirken, katoda oksijen kaynağı olarak hava beslenir. Elektrotlar üzerindeki reaksiyonlar sonucunda elektrik enerjisi üretilirken katottan su buharı anottan ise atık yakıt ve yakıtın türüne göre CO₂ çıkmaktadır.



Şekil 2.1 Yakıt Hücresi Yapısı

Yakıt pilinin anot bölümünden yakıt olarak giren hidrojen, platin katalizörde elektron ve protonlarına (iyonlarına) ayrışır. Hidrojen iyonları membrandan geçerek katot bölmesinde oksijen ve elektronlarla birleşerek nihai ürün olarak suyu oluşturur. Membrandan geçemeyen elektronlar bir dış devre yardımıyla (bir elektrik motoru ya da diğer elektriksel yükler) anottan katota doğru geçer. Böylece bir hücre yardımıyla elektrik üretimi sağlanmış olur. Tek bir yakıt hücresinin gerilimi yaklaşık olarak 0,7Volt'tur. Bu değer bir lamba ya da araba için oldukça düşük bir değerdir. Hücrelerin seri olarak birleştirilip yığınların oluşturulduğu durumlarda bu 0,7Vdeğeri, yığındaki seri bağlı hücre sayısı ile doğru orantılı olarak artacaktır(Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Tek hücrelerin seri halde birbirine bağlanarak oluşturdukları bir hücre demeti (stack)

Yakıt pilleri, içten yanmalı motorlar ve aküler aynı genel amaca yönelik çalışırlar yani hepsi de enerjiyi bir formdan başka bir forma dönüştürürler. İçten yanmalı motorlar, yakıtın havadaki oksijenle yakılarak kimyasal enerjinin tahliyesi sonucunda yüksek sıcaklıktaki patlamalar yüzünden gürültülü çalışırlar. Klasik olarak içten yanmalı motorlar, bir güç üretim tesisinde yakıtın kimyasal enerjisinin ısı enerjisine dönüştürülerek mekanik bir enerji üretimi ve elektriksel bir gücün eldesinde kullanılırlar. Yakıt pilleri ve aküler kimyasal enerjiyi yüksek verimle direkt

olarak elektrik enerjisine dönüştüren, hareketli parçaları olmayışı sebebiyle minimum bakım masrafı gerektiren elektrokimyasal aygıtlardır. Bu yüzden verimleri daha yüksektir. İçten yanmalı motorlarda ise ısı enerjisinin mekanik enerjiye dönüşümü söz konusudur ve bu dönüşüm Carnot çevrimiyle sınırlı olduğundan verimleri daha düşüktür.

Elektrikli taşıtlarda depolama elemanı olarak şarj edilebilir aküler kullanılmaktadır. Yakıt pili ile çalışan elektrikli taşıtlarda ise yakıt, araç yakıt tankında harici olarak depolanırken gerekli olan hava ise atmosferden temin edilir. Bu tür uygulamalarda elektrokimyasal aygıtın akü mü yoksa yakıt pili mi olacağının seçimi uygulamanın özelliklerine bağlı olarak seçilmelidir. Geniş ölçekli uygulamalarda yakıt pilleri akülere göre daha avantajlıdır. Örneğin; küçük hacimli boyutları sayesinde daha az yer kaplamaları, daha hafif olmaları, hızlı bir biçimde yakıt beslemesi yapabilmeleri ve uzun ömürlü olmaları bu tür uygulamalarda yakıt pillerini akülere göre daha avantajlı kılmaktadır[4; R.Şenol ve ark.], [5; Soylu Ş. Ve ark.,2004].

2.1 Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt pillerini üç ana grup altında sınıflandırmak mümkündür. Bunlar; çalışma sıcaklığı, kullanılan elektrolit çeşidi ve kullanılan hidrojenin elde edilme şeklidir (Tablo 2.1).

Çalışma sıcaklığına göre yakıt pilleri;

- a) Düşük çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri(25-100°C)
- b) Orta çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri(100 -500°C)
- c) Yüksek çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri(500 -1000°C)
- d) Çok yüksek çalışma sıcaklığında çalışan yakıtpilleri (1000°Cüzeri)

Kullanılan elektrolit çeşidine göre yakıt pilleri;

- a) Sıvı elektrolitler
- b) Erimiş elektrolitler
- c) Katı elektrolitler

Kullanılan hidrojenin elde edilme şekline göre yakıt pilleri;

- a) Direkt sağlanan hidrojeni kullanan yakıt pilleri
- b) Dolaylı olarak hidrojen sağlanan yakıt pilleri

b-i Biyokimyasal gazlardan elde edilen hidrojeni kullanan yakıt pilleri

b-ii Reformer yoluyla elde edilen hidrojeni kullanan yakıtpilleri olarak sınıflandırılabilirler[6].

	Fosforik Asit Yakıt Pili	Katı Oksit Yakıt Pili	Erimiş Karbonat Yakıt Pili	Polimer Elektrolit Yakıt Pili	Alkali Yakıt Pili
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ)	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₃ ⁻²	H ⁺	OH ⁻
Hücre Materyali	Karbon	Seramik vb.	Ni, Paslanmaz Çelik, vb.	Karbon	Karbon
Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt Türü	H ₂ , Hidrokarbonlar, Fosil yakıtlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂
Sıcaklık	200 °C	1 000 °C	600-700 °C	80 °C	80 °C
Güç Üretim Verimi	% 37-42	% 60-70	% 45-60	% 60	% 42-73
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs)	Ticari Uyg., Sanayi Uyg., Elektrik Santralları	Elektrik Santralları	Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları

Tablo 2.1 Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri

Yakıt hücrelerinin çalışma özelliklerine göre birçok çeşidi olmakla birlikte en çok kullanılan ve üzerinde en çok araştırma yapılan PEMCF(proton exchange membrane fuel cell) tipidir.

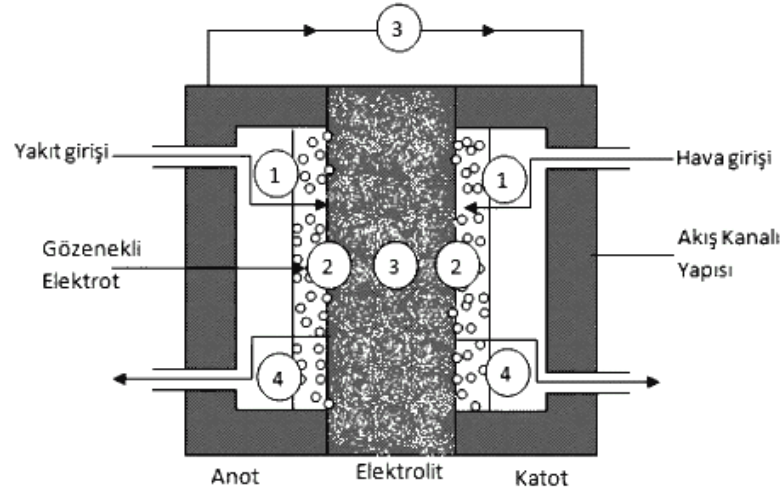
2.2 Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi

Yakıt pilinde üretilen akım (elektrik) tepkimeye girenlerin, elektrot ve elektrolitin bulunduğu reaksiyon alanıyla orantılıdır. Diğer bir deyişle, yakıt pilinin aktif alanını iki katına çıkardığımızda üretilen akım da yaklaşık olarak iki katına çıkacaktır.

Bu sezgisel yaklaşımın anlaşılabilmesi için, elektriğin elektrokimyasal yollardan üretilmesi sırasında gerçekleşen temel ilkeleri daha iyi anlamalıyız. Yakıt pilleri birincil enerji kaynaklarını (yakıt) elektron akışına dönüştürerek elektrik üreten sistemlerdir. Bu dönüşüm sürecinde enerji aktarım aşaması olmaktadır ki bu da beslenen yakıtın elektrokimyasal tepkimesi sonucu oluşan elektronların akışıyla sağlanmaktadır. Bu aktarım sonlu bir hıza sahiptir ve bir arakesitte ya da reaksiyon yüzeyinde olmak zorundadır. Böylece, üretilen elektrik miktarı reaksiyon yüzey alanı ya da ara yüzey alanı ile orantılıdır. Yakıt pilinde daha büyük yüzey alanları daha çok akım üretmektedir. Yüzey hacim oranını arttırarak daha fazla reaksiyon alanı sağlamak için genellikle yakıt pilleri ince ve düzlemsel olarak üretilmektedir. İyi gaz geçişi sağlamak ve reaksiyon yüzey alanı daha çok arttırmak için elektrotlar çok gözenekli yapılardan seçilir. Yakıt pilinin bir tarafından yakıt beslenirken (anot elektrot) diğer yüzeyden oksitleyici (katot elektrot) sisteme verilmektedir. Anot ve katotta gerçekleşen iki elektrokimyasal yarı tepkimenin yalıtılmış biçimde olması ve yakıt ve oksitleyicinin birbirine karışmaması için elektrotlar arasına ince elektrolit yerleştirilmektedir.

Aşağıdaki Şekil 2.3'te yakıt pilinin kesit alanının ayrıntılı çizimi verilmiştir. Çizimde bazı temel süreçler gösterilmiştir. Sırasıyla bu süreçleri şöyle özetleyebiliriz:

1. Yakıt pilinde reaktantların (tepkimeye giren maddeler) aktarımı
2. Elektrokimyasal reaksiyon
3. Elektrolit aracılığıyla iyonik iletim ve dış devre aracılığıyla elektronik iletim
4. Yakıt pilinden ürünlerin aktarılması (uzaklaştırılması) süreci



Şekil 2.3. Elektriğin elektrokimyasal üretiminde yer alan temel aşamaları gösteren yakıt pili kesiti:(1) reaktant aktarımı; (2) elektrokimyasal reaksiyon; (3) iyonik ve elektronik iletim; (4) ürün aktarımı

1 Numaralı Aşama; Reaktant Aktarımı. Yakıt pilinin elektrik üretebilmesi için sürekli yakıt ve oksitleyici yakıt pili sistemine beslenmelidir. Bu oldukça basit gözükse de süreç çok karmaşık olabilmektedir. Yakıt pilinden yüksek akım çekildiğinde çok fazla yakıt ve oksitleyiciye gereksinim olmaktadır. Reaktantlar yakıt piline yeterince hızlı beslenemezse sistem yakıt ve oksitleyici açlığı içinde olacaktır. Reaktantların verimli bir şekilde aktarılması akış kanalı yapısıyla ve gözenekli elektrotlar aracılığıyla sağlanmaktadır. Akış kanal yapısı pek çok kanal ya da oluk aracılığıyla gazları yakıt pili yüzeyine dağılımlı bir şekilde taşınmasını sağlar. Yakıt pili performansı kanal yapısı, biçimi ve sayısından dikkate değer oranda etkilenebilir. Akış yapısı ve elektrotlarda kullanılan malzemeler ve özellikleri oldukça önemlidir.

2 Numaralı Aşama; Elektrokimyasal Reaksiyon. Reaktantlar elektrotlara taşındığında elektrokimyasal reaksiyon olmaktadır. Yakıt pilinde üretilen akım bu yarı elektrokimyasal reaksiyonların hızıyla doğrudan ilintilidir. Hızlı reaksiyonlar sonucu yakıt pilinden daha çok akım elde edilebilmektedir ve tersini de düşünürsek yavaş reaksiyon olursa yakıt pilinden elde edilen akım da düşük olacaktır. Amaç elektrik üretimi olduğuna göre yüksek akımlar elde etmek yakıt pilindeki asıl hedeflerden biridir. Bu nedenle, elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırmak ve verimini arttırmak için katalizörler kullanılmaktadır. Doğru katalizör seçimi ve reaksiyon bölgesinin tasarımı yakıt pili performansını kritik biçimde etkilemektedir.

Genellikle, elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği yakıt pili performans sınırlamasında en önemli etken olarak nitelendirilmektedir.

3 Numaralı Aşama; İyonik ve Elektronik İletim. 2. Aşamada gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar iyon ve elektronları ya üretmektedir ya da tüketmektedir. Bir elektrotta üretilen iyonlar diğer elektrotta tüketilmektedir. Bu süreç elektronlar için de geçerlidir. Yük dengesini sağlayabilmek için iyonlar ve elektronlar üretildikleri yerden tüketildikleri yere aktarılmak zorundadır. Bu süreç elektronlar için göreceli olarak kolaydır. Elektriksel olarak iletken bir patika olduğu sürece elektronlar bir elektrottan diğerine akabileceklerdir. Şekil 2.3'de 3 no'lu süreç olarak gösterilen tel aracılığıyla elektronlar bir elektrottan diğerine akabilmektedir. İyonlar için bu aktarım süreci daha zordur. Bunun sebebi, temel olarak iyonların büyük ve kütlece elektronlardan daha büyük olmalarındandır. İyonların aktarımının sağlanması için elektrolit kullanılmaktadır. Pek çok elektrolitte iyonların "hoplama mekanizması" şeklinde transfer edildiği düşünülmektedir. Elektron transferi ile karşılaştırıldığında bu süreç oldukça verimsizdir. Bu nedenle, yakıt pili performansını düşüren iyonik transferden kaynaklı önemli direnç kaybı olabilmektedir. Bu etki ile savaşılabilmek için iyonik iletim uzaklığının kısa olabilmesi adına elektrolitler olabildiğince ince yapılmaktadır.

4 Numaralı Aşama; Ürün Aktarımı. Oluşan elektriğin yanı sıra bütün yakıt pili reaksiyonları en azından bir ürün oluşturacaktır. Bunlardan H_2-O_2 yakıt pilleri ürün olarak su oluşturmaktadır. Hidrokarbon yakıt pilleri genelde su ve karbondioksit üretmektedir. Bu ürünler yakıt pilinden etkili bir biçimde uzaklaştırılmazsa zamanla birikip yakıt pilinin tıkanması yol açarak yeni yakıt ve oksitleyicinin reaksiyona girmesine engel olurlar. Neyse ki, reaktantların aktarım süreci aynı zamanda ürünlerin transferine de yardımcı olup süreci kolaylaştırmaktadır. Ama ne var ki, PEM yakıt pillerinde suyun tüm yakıt pilindeki transferi yakıt pili performansı açısından oldukça önemlidir. Yakıt pillerinde reaktantların ve ürünlerin transferi gibi süreçler kütle aktarımı, difüzyon ve akışkanlar mekaniği gibi alanların temel ilkeleri ile açıklanmaktadır[7; Berker Fıçıcılar, 2008].

2.3 Polimer Elektrolit Yakıt Pilinde Verim, Güç ve Enerji

Yakıtın Kimyasal Enerjisi=Elektrik Enerjisi+Isı Enerjisi

Bir yakıt pilinde enerji çevrimi aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Tekli bir ideal H_2 /hava yakıt pili sıfır akımda (açık devre durumu), $80^\circ C$ ve 1 atm gaz basıncında 1,16 V sağlamalıdır. Bir yakıt pilinin 0,7 volt'ta çalışması yakıttan elektrik gücüne dönüştürülebilecek mevcut maksimum faydalı enerjinin yaklaşık %60'ının üretilmesi demektir. Eğer aynı pil 0,9 volt'ta çalıştırılırsa maksimum faydalı enerjinin yaklaşık %77,5'i elektriğe dönüşür. Geriye kalan enerji ise (%40 veya %22,5) ısı olarak ortaya çıkar. Bir yakıt pilinin karakteristik performans eğrisi, pil uçlarındaki doğru akım gerilimi ile toplam akım yoğunluğunun membran alanına bölümü ile verilir. Bir pilin gücü (P,Watt) pilin uçlarındaki gerilim ile (V,Volt) ürünün akımının (I,Amper) çarpımıdır.

($P=V \cdot I$). Ayrıca enerji cinsinden güç ($P=E/t$) olup birimi Watt-saat'tir. Bir t periyodu sonunda mevcut güç $E = P \cdot t$ olur. Yüksek spesifik güç ve güç yoğunluğu ulaşım uygulamalarında önemlidir. Ağırlığı minimize etmek ve yakıt pilinin hacmini minimize etmek önemli olduğu kadar maliyetin minimize edilmesi de önemlidir. Bir yakıt pili prosesinde mevcut-maksimum gerilimin tahmin edilmesi, prostesteki reaktanların başlangıç durumu ($H_2 + 1/2 O_2$) ile son durumu (H_2O) arasındaki enerji farklılığının değerlendirmesini içerir. Spesifik sıcaklıkta ve basınçta bir hidrojen/hava yakıt pili reaksiyonu için maksimum pil gerilimi (ΔE), şeklinde hesaplanır.

Burada

ΔG ; reaksiyon için Gibbs serbest enerjisi değişimi,

n; reaksiyondaki her mol H için elektron mol sayısı

F; faraday sabiti (96,487 Coulombs ve Joules/Volt) dir.

1 atm sabit basınçta yakıt pili prosesinde (her mol H için) gibbs serbest enerji değişimi; reaksiyon sıcaklığı (T), reaksiyondaki entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişikliklerinden hesaplanabilir.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$= - 285,800 \text{ J} - (298 \text{ K}) \cdot (- 163,2 \text{ J/K})$$

$$= - 237,200 \text{ J}$$

1 atm basınç ve 25°C'deki (298 K) bir hidrojen/hava yakıt pili için hücre gerilimi 1,23 Volttur.

$$\begin{aligned}\Delta E &= -\Delta G/n \cdot F \\ &= -(-277,200 \text{ J} / 2 \cdot 96,487 \text{ J/V}) \\ &= 1,23 \text{ V}\end{aligned}$$

Bir yakıt pilinin çalışma sıcaklığı oda sıcaklığından daha yukarı çıkacak olursa (80°C veya 353 K) ΔH ve ΔS değerleri çok az değişirken sıcaklık 55°C değişir. Böylece mutlak ΔG değeri artar. İyi bir tahmin için ΔH ve ΔS değerlerinin değişmediği varsayılır.

$$\begin{aligned}\Delta G &= [-285,800 \text{ J/mol (353 K)} \cdot (-163,2 \text{ J/mol K})] \\ &= -228,200 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

Böylece maksimum pil gerilimi standart 1 atm şartı için 25°C'de 1,23 volttan 80°C'de 1,18 volta azalmış olur.

$$\begin{aligned}\Delta E &= [-(-228,200 \text{ J}) / (2 \cdot 96,487 \text{ J/V})] \\ &= 1,18 \text{ V}\end{aligned}$$

Hesaplama saf oksijen yerine hava, kuru gaz yerine nemli hava ve hidrojen kullanılırsa hidrojen/hava yakıt pilinden elde edilebilecek maksimum gerilim değeri 1 atm basınç ve 80°C'de 1,16 volta düşer. Tipik şartlar altında; 1 atm basınç ve 80°C'de 0,7V ve 0,6 A/cm akım üreten ve toplam akımı 60 A olan 100 cm 'lik bir yakıt pilinin çalışması ele alındığında, bu pilde üretilen atık ısı aşağıdaki gibi hesaplanır.

Isıl Güç = Toplam Güç x Elektriksel Güç

$$\begin{aligned}P_{ısı} &= P_{toplam} P_{elektriksel} \\ &= (V_{ideal} \cdot I_{pil}) - (V_{pil} \cdot I_{pil}) \\ &= (V_{ideal} - V_{pil}) \cdot I_{pil} \\ &= (1,16 \text{ V} - 0,7 \text{ V}) \cdot 60 \text{ A} \\ &= 0,46 \text{ V} \cdot 60 \text{ Coulombs/sn} \cdot 60 \text{ sn/dk} \\ &= 1650 \text{ J/dk}\end{aligned}$$

Dakikada 2,5 J elektrik üreten bir pilde her dakikada yaklaşık 1,7 kJ atık ısı üretilmektedir.

Yakıt pilleri %100'den daha düşük bir verimde çalıştıkları için bir pilin çıkış gerilimi 1,16 V'tan daha azdır. Pek çok uygulamada bu değerden daha yüksek değerlere ihtiyaç duyulur (örneğin ticari bir elektrik motoru 200-300 V'a ihtiyaç duyar).

Gerekli olan bu gerilim değeri yakıt pillerinin birbirine seri olarak bağlanması ile elde edilebilir. Bu kayıpların dışında birçok etken söz konusudur [8; F. Barbir, 2005].
]Bunlar ;

-Aktivasyon Kayıpları ; bu kayıp elektrot reaksiyonlarının olması için enerji bariyerinin aşılması sırasında harcanan enerji kaybıdır.

-Direnç Kayıpları; Elektrolitteki iyonik akımın ve elektrotlardaki elektronik akımın sınırlandırılmasından dolayı oluşan performans kayıplarıdır.

-Kütle Transferi Kayıpları; yüksek akım yoğunluklarında çekilen akım miktarı arttıkça çok fazla su molekülü oluşarak kütle transferi kayıpları meydana gelir.

-Yakıt Sızıntısı Kaybı; Yakıt sızıntısı anoda gelen hidrojenin reaksiyona girmeyip polimer zardan katot tarafına geçmesi sonucu meydana gelen kayıptır.

2.3.4 Yakıt Hücresinin Kullanım Alanları

Yakıt hücresi teknolojisi askeri, taşınabilir, konutsal, uzay, sabit güç ve ulaşım araçlarında kullanılabilmektedir [9; Borroni Bird, 1996]. Günümüzde PEYH'nin uygulama alanlarından en önemli olan üç tanesini üzerinde durulmaktadır;

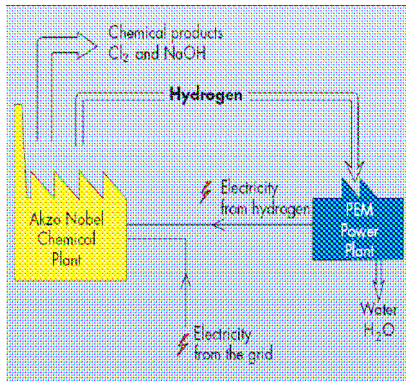
- Sabit güç
- Taşınabilir elektrikli cihazlar
- Ulaşım endüstrisi

Bu alanlar arasında, kamuoyunun en çok dikkatini çeken mobil uygulamalar sektörüdür. Yakıt pilleri ile donatılan otomobil ve otobüslerin genelde CO, CO₂ ve NO_x gibi zararlı gaz çıkışlarını azaltması tartışma konusudur. Buna ek olarak, yakıt pillerinin yüksek verimliliği içten yanmalı motorlara alternatif olması dikkatleri üzerine çekmiştir.

Portatif uygulamalar günümüzde pillerin kullanıldıkları alanları kapsamaktadır. Bunlar, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve 5 kW'ın altında güç çıkışı sağlayan büyük enerji tesisleridir[10; Tsukuda A. And Scherer, 1999]. Bir yakıt pilinin temel avantajı tekrar şarj etmeye ihtiyaç duymadan uzun kullanım süresine sahip olmasıdır.

Böylelikle örneğin cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi küçük sistemlere eklenmeli ve geliştirilmelidir ve kaldı ki bu sistemlerin ortam sıcaklığında ve basıncında yüksek güç yoğunluğu gereklidir. 100 W üstü güç çıkışına sahip enerji paketlerinin inşasında, su yönetimi ve yakıt işleme ünitesi gibi yan ekipmanları ile tüm sistemi kurmak daha kolaydır[10; Tsukuda A. And Scherer, 1999]. Bu sistemler emniyetli ve sağlam olmalarından dolayı acil güç ünitelerine, uzun çalışma süreleri isteyen çim biçme makinelerine ya da çamaşır makineleri gibi aletlere uygulanabilir.

PEYH aynı zamanda güç çıkışı 1-500 kW arasında değişen sabit güç üniteler içinde düşünülmektedir. Bu alandaki esas avantaj PEYH'lerin çabuk çalışmaları ve dinamik yükleme değişimlerine hızlı cevap verebilmeleridir ki bu onları destek sistemleri için uygun hale getirmektedir. PEYH ayrıca sanayiye ya da emlak ve apartmanlara dağıtılan enerji için ideal teknolojidir. Entegre edilmiş yakıt işleme ünitesi ile yüksek yakıt esnekliği gösterir ki bu da operatörü yakıt pazarından bağımsız hale getirir. Sabit güç ünitelerinde ağırlık ve yer kısıtlaması olmaması PEYH'ler için yakın gelecekte ticari bir pazar konumuna gelecektir[11; Hoogers et al., 1999]. Bazı uygulamalar[12; Betül Erdör, 2007].



Akzo Nobel Hollanda Firmasının kimya tesisinde yan ürün olarak çıkan hidrojenin geri kazanımına yönelik çalışma Nedstack firması tarafından yürütülmektedir. Bu proje neticesinde üretim prosesi için gerekli enerjinin %20 sinin geri kazanılması planlanmaktadır.

Şekil 2.4. PEM yakıt pilinin proseste kullanımı

Mobil güç kaynağı Hydrogenics HyUPS firmasının ürünü olan 25KW kapasiteli mobil güç kaynağı dağıtım hatlarının uzağında bulunan geçici elektrik ihtiyacı olan yerlere çok hızlı hizmet vermek üzere hazırlanmıştır. Ürünün hedef pazarı telekomünikasyon olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Yakıt Hücresinin Güç Kaynağı Olarak Kullanılması

Bu alanda Hitachi, Toshiba ve KDDI firmalarının güçlerinin birleştirmesiyle ortaya çıkan DMYP kullanılan bu ürün önceki bataryasının 2,5 katı konuşma süresi sağlamıştır.(eylül 2005)



Şekil 2.6. Yakıt Hücresinin Cep Telefonlarında Kullanımı



2004 CeBIT fuarında tanıtılan bu laptop metanol-oksijen karışımı yakıt kullanılan DMYP ile çalışmaktadır. PC'ye batarya olmaksızın doğrudan enerji sağlayan yakıt pili sıradan bir Li-ion pile göre 5 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir.

Şekil 2.7. Yakıt Hücresinin Dizüstü Bilgisayarlarda Kullanımı



NECAR, NECAR3, NECAR4 (DAİMLER CHRYSLER), NECAR5(DAİMLER CHRYSLER), GREEN CAR(ENRGY PARTNERS), NEBUS(DAİMLER-BENZ), P2000(FORD), FUELCELL ZAFIRA, FUEL CELL SINTRA(OPEL) , RAV4 (TOYOTA), HONDA CFX gibi yakıt hücresi kullanan araçlar üretilmiştir.

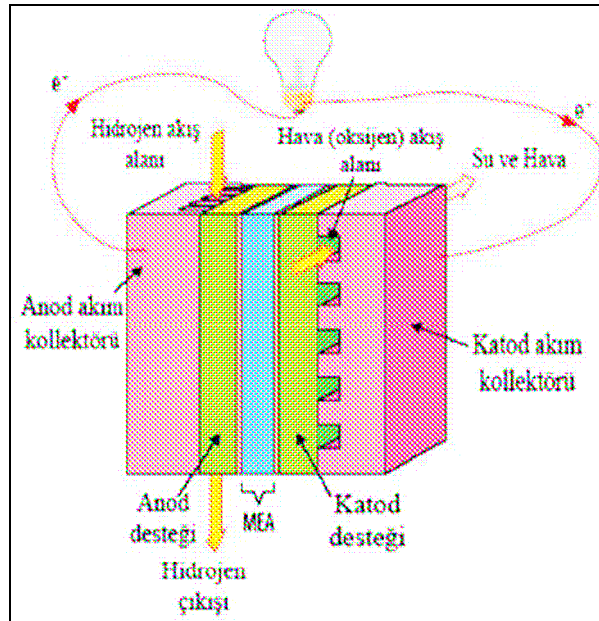
Şekil 2.8. Yakıt Hücresinin Otomobillerde Kullanımı

3. PEM TİPİ YAKIT HÜCRESİ VE ÖZELLİKLERİ

PEM yakıt hücreleri veya Katı Polimer Elektrolit Yakıt Hücresi(KPEYH) elektrolit olarak proton değişim membranı kullanır. Proton geçirgen zarlı veya bir başka bilinen adı olan polimer elektrolitli yakıt hücreleri günümüzde düşük sıcaklıkta çalışması, yüksek enerji yoğunluğuna sahip, hafif sistemler olması, ilk çalışmasının hızlı olması ve katı bir elektrolite sahip olması gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılan bir yakıt hücresi türüdür. Bu gibi özelliklerinden dolayı bugüne kadar üzerinde özellikle son yıllarda en çok çalışılan yakıt hücresi türü PEM tipi yakıt hücreleridir[13; J. Larminie and A. Dicks, 2005].

3.1 PEM Yakıt Hücresinin Elemanlarının Özellikleri ve Hücrenin Performansa Etkileri;

PEM tipi yakıt hücreleri; anot, katot ve bunlarının arasında bulunan ince nasyon zardan oluşmaktadır. Hücrenin anot kısmına yakıt (hidrojen) beslenirken, katot tarafına ise hava (oksijen) beslenir. Elektrotlara gazların ulaşmasını sağlamak ve anotta açığa çıkan elektronun iletimini sağlamak amacıyla akım toplayıcı plakalar kullanılır. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. PEM Yakıt hücresi

PEM yakıt hücresinin elemanlarının özellikleri ve hücrenin performansa etkileri kısaca Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Malzemeler ve Seçilme Nedenleri[14; F.Dundar ve ark., 2005].

İsim	Malzeme	Seçilme Nedeni
Zar	Nafyon 112	Yüksek H^+ iyonik iletkenliği
Katalizör	Platin	Anot ve katot reaksiyonlarını en iyi aktive eden malzeme
Katalizör Desteği	Karbon	Yüksek yüzey alanı için
Gaz Geçirgen Tabaka (GGT)	Karbon Kâğıdı	Hem gaz geçirgen, hem elektronik iletkenliği yüksek
Çift Kutuplu Tabaka (Akım Toplayıcı Tabaka)	Grafit / Polimer Kompozit Malzeme	Elektronik iletkenliği yüksek, işlenebilir
Çift Kutuplu Tabaka Akış Kanalı Tipi	Çoklu Serpantin (Kıvrıla kıvrıla dönen birkaç kanal)	Homojen gaz dağılımı, tıkanmaya karşı önlem
Conta	Silikon Lastik	Esneklik, sızdırmazlık

3.1.1 Polimer Elektrolit Plakanın(MEA) Önemi

Plaka içinde sadece pozitif iyonlar bulunur ve bu iyonlar membran boyunca serbest olarak hareket edebilirler. Polimer elektrolit plakalı yakıt pillerinde, bu pozitif iyonlar hidrojen iyonları ya da protonlardır. Hidrojen iyonları plaka içerisinde sadece bir yönde, anottan katoda doğru, hareket edebilirler. Bu durum yakıt pilinin temel çalışma prensiplerinden biridir. Bu iyonik hareketin olmadığı bir yakıt pilinde devre, açık devre yani akımın akmadığı devre olarak nitelendirilebilir. Polimer elektrolit plaka çok ince bir yapıya sahip olmasına rağmen etkili bir gaz ayrıştırıcıdır. Plakalar hidrojen yakıtı, oksidant havadan ayrı tutabilme kabiliyetine sahip olup bu

özellik yakıt pilinin çalışma veriminde esas oluşturmaktadır. Polimer elektrolit plaka iyonik iletken olmasına rağmen elektronları geçirmez. Polimer elektrolit plaka organik doğası gereği elektronik yalıtkandır. Bu durum ise yakıt pilinin çalışmasının diğer bir esasıdır. Plakadan geçemeyen elektronlar harici bir devre yardımıyla hücrenin diğer tarafına (katot) alınır ve devrelerini tamamlarlar.

3.1.2 Elektrotların Önemi

Tüm kimyasal reaksiyonlar iki ayrı tepkimeden oluşur; yükseltgenme reaksiyonu anotta ve indirgeme reaksiyonu da katotta meydana gelir. Anot ve katot birbirlerinden elektrolit plaka ile ayrılır. Yükseltgeme reaksiyonunda, gaz haldeki hidrojenin ürünü hidrojen iyonlarıdır. Bu iyonlar membrandan geçerek katoda ulaşır. Elektronlar ise harici bir devre ile katoda ulaşır. İndirgeme reaksiyonunda, katoda atmosferden sağlanan oksijen, hidrojen iyonları ve elektronlar su formuna dönüşür ve atık ısı ortaya çıkar. Bu iki yarım reaksiyon, Polimer elektrolit plakalı yakıt pilinde düşük çalışma sıcaklığında (80°C) oldukça yavaş meydana gelir. Böylece her yarım reaksiyonun hızını artırmak için hem anot hem de katotta katalizör kullanılır. Platin, katalizör olarak her iki elektrotta da iyi çalışabilen pahalı bir materyaldir. Tüm bu reaksiyonun en son ürünleri, elektriksel güç, su ve atık ısıdır. Yaklaşık 80°C'deki bir yakıt pili yığını, sıcaklığından dolayı soğutma ihtiyacı duyar. Bu sıcaklıkta katotta ortaya çıkan su ürünü hem sıvı hem de buhar durumundadır. Bu su ürünü hava akımı yardımıyla yakıt pilinin dışına taşınır.

3.1.3 Destek Katmanlarının Önemi

Yakıt pilinin donanımları olan; destek katmanları, akış alanları ve akım kolektörleri, bir membran/elektrot takımından elde edilebilecek maksimum akıma göre tasarlanmalıdır. Destek katmanları diye bilinen katmanlardan birisi anotta diğeri ise katotta bulunur ve genellikle gözenekli karbondan ya da karbon örtüden yapılır. Kalınlıkları tipik olarak 100-300 mikron arasındadır. Destek katmanları, anottan çıkışta ve katoda girişte elektronları geçirebilen, karbon gibi bir malzemeden yapılmalıdır. Destek materyalinin gözenekli yapısı membran/elektrot takımındaki

katalizöre reaktan gazların etkili difüzyonu sağlamalıdır. Destek katmanları yakıt pilinin çalışması süresince suyun idaresini de desteklemelidir. Bir Polimer elektrolit plakalı yakıt pilinin verimli çalışmasında, suyun idaresi önemlidir. Gazların nemliliği dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Suyun az olması, membrandan H^+ iyonlarının iyi iletilmesini önler ve pilde damlacıklar oluşur[15; Thomas S.and Zalbowitz M.].

Suyun miktarının oldukça düşük veya oldukça yüksek olması pilin çalışmasını çok etkiler. Eğer katoda hava akımı geçişi yavaş ise, katotta ortaya çıkan suyun tamamı yakıt pilinin dışına hava tarafından taşınmaz ve katotta “taşkın” oluşur. Pil performansı zarar görür. Çünkü yeterli miktarda oksijen katottaki katalizör bölgesine ulaşamamıştır. Doğru seçilmiş destek materyali membran/elektrot takımı için gerekli miktarda su buharına izin vermelidir ve böylece membranın nemliliğini koruması sağlanabilir. Destek materyali katotta oluşan sıvı haldeki suyun pil dışına atılmasını ve katotta taşkın oluşmamasını sağlar. Elektrolitin iyonik iletkenliği membranın tam doygun olduğu durumda daha yüksektir ve bu durumda akım geçişine gösterilen direnç düşük iken tüm sistemin verimi yüksektir [16; Fuel Cell Handbook,2000].

3.1.4 Plakaların Önemi

Plakanın, akış alanı ve akım kolektörü gibi iki ayrı görevi vardır. Tekli bir yakıt pilinde, bu iki plaka pil yapımının son elemanıdır. Hafif ağırlıkta, güçlü, gaz sızdırmaz kompozit plakalar geliştirilmiş olmasına rağmen genellikle kullanılmakta olan grafit ya da metaller gibi elektron iletken malzemelerdir. Her plakanın ilk görevi gaz akış alanını sağlamaktır. Plakanın destek katmanına bakan yüzüne kanallar açılır. Kanallar yakıt pilinin girişinden çıkışına reaktan gazın taşınmasında kullanılır. Örneğin plakadaki akış alanı, kanalların genişliğine ve derinliğine bağlı olarak membran/elektrot takımının aktif alanı boyunca reaktan gazların dağılımında oldukça etkilidir. Akış alanı tasarımı, membrana su sağlanmasında ve suyun katottan uzaklaştırılmasında etkilidir. Her plakanın ikinci görevi ise akım kollektörü olmasıdır.

3.1.5 Membran Elektrot Takımının Önemi

Anot / membran / katot kombinasyonu membran/elektrot takımı olarak da bilinir. Polimer elektrolit plakalı yakıt pillerinde membran/elektrot takımlarının gelişimi çeşitli jenerasyonlardan geçmiştir. Orijinal membran/elektrot takımı 1960'lı yıllarda Gemini uzay programı için yapılmış ve membran alanı için cm başına 4 mg platinyum (4 mg/cm^2) kullanılmıştır. Günümüz teknolojisi ile platinyum değeri 4 mg/cm^2 'den yaklaşık $0,5 \text{ mg/cm}^2$ 'ye kadar indirilmiştir. Membran/elektrot takımındaki membranın kalınlığı membranın tipine göre değişiklik gösterir.

Katalizör katmanının kalınlığı, her elektrotta ne kadar platinyum kullanıldığına bağlıdır. Katalizör katmanı yaklaşık $0,15 \text{ mgPt/cm}^2$ içermekte ve katalizör katmanının kalınlığı 10 mikron civarı olup bu değer bir yaprak kağıdın kalınlığının yarısından daha azdır. Bu durum, membran/elektrot takımı için yaklaşık 200 mikron ya da 0,2mm kalınlık değeri ile oldukça şaşırtıcıdır. Bu durumda membran/elektrot takımının her santimetre karesi için yaklaşık 0,5 amperden daha fazla akım ve anod katot arası 0,7 volt'luk bir gerilim eldesi söz konusudur.

3.1.6 Bipolar Tabakanın Önemi

Bipolar plakanın gaz geçirmez malzemeden yapılması önemlidir. Gaz ayrışımı olmazsa, elektronlar direkt olarak hidrojenden oksijene geçer ve bunlara “atık” denilir. Bu atık elektronlar faydalı elektrik işi için harici devreye alınamaz. Bipolar plaka da elektrikselsel olarak iletken olmalıdır. Çünkü bipolar plakanın anot kısmındaki elektronlar, plakanın katot kısmına iletilmelidir. İki son plaka, bir dış devre yardımıyla birbirine bağlanır. Bir yığın birkaç pilden yüzlerce ya da daha fazla seri bağlanmış bipolar plakadan oluşabilir. Büyük güç gerektiren uygulamalar için çok sayıda yığın seri ya da paralel bağlanabilir ve ortaya çıkan bu sisteme “yığın” adı verilir. Yığının tüm hacmini ve ağırlığını azaltmak için iki adet akım kolektörü yerine sadece bir adet plaka kullanılır. Bu tip plakalara “Bipolar plaka” denilir.

3.1.7 PEM Yakıt Pillerinde Katalizörün Önemi

Yakıt hücrelerinde seçilen katalizörün yakıtı hidrojene dönüştürme kapasitesi, yakıt pilinin performansını ve verimini doğrudan etkilediğinden bu sistemlerde katalizörün önemi büyüktür. Ayrıca katalizör olarak yaygın kullanılan platinin, hücre maliyetine etkisi çok fazladır. Yakıt hücresinde iki katalizör tabakası mevcuttur ve bu tabakalar membran elektrot sistemi için kritik bir rol oynar ki katalizörler olmazsa bu sistem çalışmaz. Bu da katalizörün yakıt hücresi için ne kadar kıymetli olduğunu gösterir. Bu kıymetli katalizördeki asıl rolü platin elementi üstlenmiştir. Platin anotta da katotta da kullanılmakla birlikte en yüksek aktiviteyi vermektedir. Bu durumun kötü tarafı ise platinin çok pahalı bir metal olması ve doğada az olmasıdır. Bu şartlar altında dünyanın birçok yerinde bu elemente eşdeğer veya daha iyi bir alternatif bulmak veya kullanılan platin miktarını çok azaltırken aynı zamanda yüzey alanını arttırarak platin sarfiyatını azaltmak hedeflenmektedir. Katalizör konusunda ileriki zamanlarda gelişmeler olursa yakıt hücresi fiyatlarının da düşmesi ve ticarileşmesi beklenmektedir.

4.POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN ELEKTRO- KATALİZÖRLER

Anotta ister dihidrojen olsun isterse metanol olsun bir yakıtın elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ve katotta dioksijenin indirgenmesi için çok gerekli olan elektrokatalizörlerin, yakıt hücrelerinin verimi ve hızı üzerinde çok büyük etkileri vardır. Her bir elektrotta meydana gelen yarım reaksiyonlar, sadece platinyum katalizör yüzeyinde yüksek bir oranda gerçekleşebilmektedir. Bu tür uygulamalar için Platinyum eşsizdir. Çünkü o, elektrot proseslerinde kolaylık gerektiren H ve O arasındaki bağlanma reaktivliği için yeterlidir. Örneğin; anot prosesinde, H_2 molekülleri tepki verdiğinde hidrojen atomlarının bağlanmasında platinyum yüzeye ihtiyaç duyulur. Anoddaki prosesde bu H atomlarına optimize (ne çok zayıf ne de çok güçlü) bir bağlantı gerekir ve bu iyi bir katalizörün en önemli özelliği olmalıdır[17; Hamann C. H. Et al., 1998].

4.1 Pem Yakıt Hücresindeki Elektrokatalizörler ve Mekanizmaları

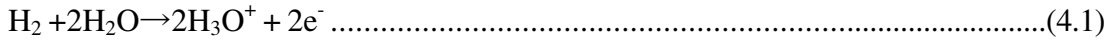
Yakıt hücrelerinde yukarıda da belirttiğim gibi iki ayrı reaksiyon gerçekleşmektedir. Anot ve katot için ayrı elektrokatalizörler vardır. Anotta yükseltgenme olurken katotta indirgenme reaksiyonu olur.

4.1.1 Anot Elektro-katalizörleri ve Mekanizması

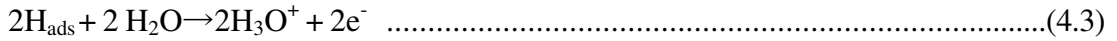
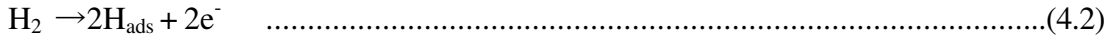
Dihidrojenin elektrokimyasal oksidasyonu en iyi platin ve paladyum gibi soy metal yüzeylerinde gerçekleşmektedir[18; Markovic N. M. Et al., 1997a]. Diğer metaller de H_2 Elektro-Oksidasyonu için yüksek aktivite göstermelerine rağmen asidik elektrotların içinde soy metaller kadar korozyona dayanıklılık göstermezler. Soy metaller kolay oksitlenmediklerinden ve başka metallerle birleşmediklerinden asildirler.

Hidrojen yükseltgenme net reaksiyonunun (Denklem 4.1), Tafel-Volmer mekanizması (Denklem 4.2 ve 4.3) veya Heyrovsky-Volmer mekanizmasına göre (Denklem 4.4 ve 4.5) iki farklı yoldan ilerlediği düşünülmektedir[19; Markovicn.m. et all., 1999].

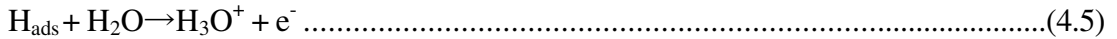
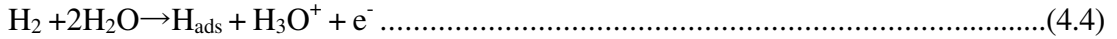
H₂ İndirgeme Net Reaksiyonları



Tafel-Volmer Mekanizması;



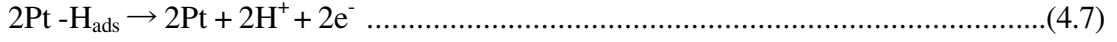
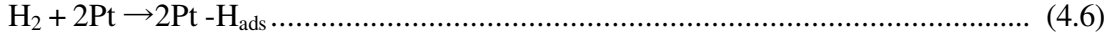
Heyrovsky-Volmer Mekanizması;



Tercih edilen reaksiyon mekanizması elektrolit ortamına ve katalizöre bağlıdır. (Hatta kristallerin yönelimine veya küçük taneciklerin yüzeylerine bağlıdır.) Pt (110) üzerinde hidrojenin yükseltgeme reaksiyonu hem asit hem de alkali ortamda Tafel-Volmer Mekanizmasına göre yürüdüğü söylenmiştir. Oysa yine aynı reaksiyonun Pt (100) üzerinde asidik ortamda Heyrovsky-Volmer Mekanizması göre yürürken alkali ortamda Tafel-Volmer Mekanizmasına göre yürüdüğü tespit edilmiştir[20; Wilson M.S. et al., 1995]. Asit içersindeki elektrolit ortamında her ne olursa olsun hidrojenin yükseltgeme reaksiyonu Pt elektrotu kullanıldığında reaksiyon çok hızlı ve neredeyse hiç aktivasyon kaybı olmadan gerçekleştiğinden, anot tarafında çok düşük bir platin yüklemesi yapılabileceği anlaşılmıştır[20; Wilson M.S. et al., 1995].

Asidik elektrotların içinde platin üzerindeki H₂ elektro-oksidasyon mekanizmasının öncelikle dihidrojenin ayrışma adsorbsiyonuyla ilerlediği düşünülür

ki bu adım genel reaksiyonun hız adımını belirler. Bu kolay şarj transferi aşağıdaki gibidir:



Operasyon saf H_2 üzerinden yürüdüğü zaman platin yüzeylerindeki H_2 oksidasyonu için kendine özgü çok yüksek aktiflik verirken çok düşük miktarlarda platine ihtiyaç duyulur. Bu gösterir ki iyi bir anot performansı için, cm^2 başına 0.05 mg Platin yüklemesi yeterlidir. Bazı araştırmalarda da hidrojen desorpsiyonunu arttırmak için SWCNT(single walled carbon nano tubes) kullanılmıştır. Elektrot olarak karbon siyahı ve SWCNT kullanılmış ve SWCNT kullanıldığında daha fazla hidrojenin hem Pt üzerinde hemde SWCNT üzerine de adsorbe olduğu anlaşılmıştır [21; G. Girishkumar and Matthew Rettker, 2005].

Ayrıca Reformat yakıtlı hücrelerde CO zehirlenmesi nedeniyle hücre performansında çok büyük düşüşler olmaktadır. Bu durumu bertaraf etmek için birçok çalışmalar yapılmaktadır. H_2 -PEYH'de reformat yakıt kullanımıyla CO adsorbsiyonununundan dolayı elektro-katalizörün zehirlenmesi anot performansına kötü yönde etki etmektedir. Çok iyi bilinir ki CO, platin bölgelerine sıkı sıkıya bağlanır; bu yüzden H_2/CO 'lu karışımda CO, H_2 adsorbsiyonunun ve oksidasyonunun elde edileceği bölgelerini azaltır. Hücrenin çalışma parametrelerine bağlı olarak CO toleransını arttırmak için hücre sıcaklığı artırılmış veya hava deliklerinin kullanılmıştır. Ekonomik olarak düşünmezsek katalizör yükleme miktarının arttırılması da çözümlerden biridir. Bu konuda en iyi alternatif CO-toleranslı katalizörler olmuştur. PtRu katalizörleri makul CO-toleransı göstermekle birlikte üstün CO_2 toleransı sergilemiştir. Ayrıca CO'in etkilerini kaldırmak için sistem bir hava deliği ile birleştirilmiştir. Bu PtRu'nun reformat anot katalizörü olarak seçili kalmasının temel nedenidir[22; Cooper S.J. et al., 1997].

4.1.2 Katot Elektro-Katalizörleri

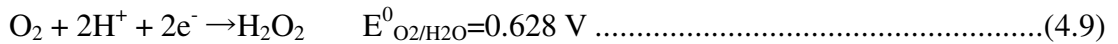
Katot reaksiyonu anottakinden farklılık gösterir, katot katalizörleri olarak çoğu PEYH uygulamalarında seçici katalizör yapmaya gerek yoktur. Hava üzerinden çalışmalarda dahi, diğer bileşenler (N_2 , Ar, CO_2) sadece seyreltici gibi davranır. Yakıt olarak sadece MeOH kullanıldığı zaman seçici katalizörlere gereksinim vardır. Anottaki gibi maksimum katot performansı saf O_2 gibi reaktanlar ile bulunur, tabi şunu da belirtmek gerekir ki birçok uygulamada hava pratik bir oksitleme ajanı olarak kullanılır.

Katot reaksiyonlarının mekanizmasına bakacak olursak; Elektrolitin pH'ına bağlı olarak oksijen indirgeme reaksiyonun 2 adımdan oluştuğu düşünülmektedir. Asidik ortamda denklem 4.8'den denklem 4.11'e kadar reaksiyon adımları tanımlanmıştır.

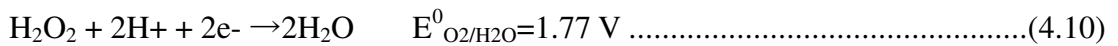
Doğrudan indirgeme;



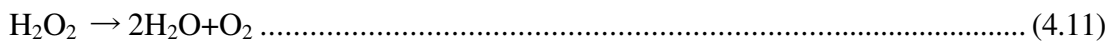
Dolaylı indirgeme;



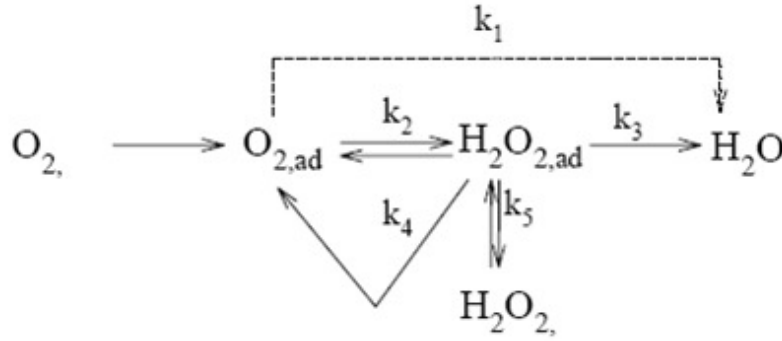
Takiben diğer bir reaksiyon;



Veya kimyasal bozunma reaksiyonu gerçekleşir;



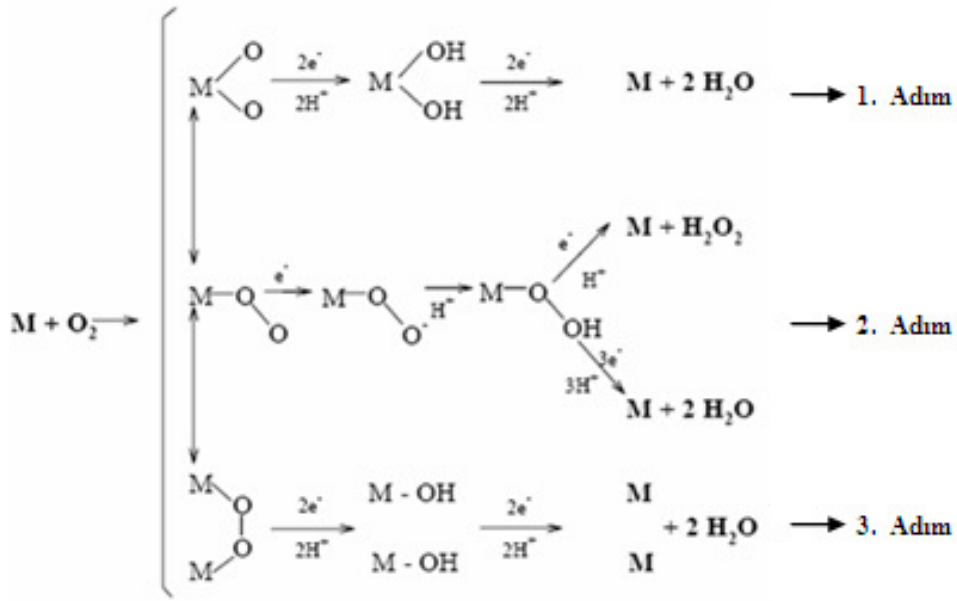
Oksijen indirgenme reaksiyonu ya su oluşumunun olduğu direk indirgemeye ya da dolaylı indirgemeye gerçekleşir. Öte yandan H_2O_2 ara ürün ya da yan ürün olarak oluşarak elektrolit içinde birikmektedir. Oksijeninin 4 elektron verdiği indirgenme reaksiyonu H_2/O_2 yakıt hücresi için en yüksek gerilimi verdiği gibi katalitik reaksiyon için en cazip olanıdır. (Doğrudan ya da adım adım olarak). İki elektron vererek temel ürün olarak H_2O_2 'nin oluşumu beslenen katot yakıtının verimliliğini düşürür, hatta daha önemlisi polimer elektrolit membranın bozulmasını hızlandırılır. Şekil 4.1'de oksijen indirgeme reaksiyonu ve H_2O_2 oluşumu ile ilgili [23; Wroblowa H.S. et al., 1976, 24; Bagotskii V. S. Et al., 1969] önerilen basit bir şemayı görmekteyiz.



Şekil 4.1 Wroblowa'nın önerdiği şemaya göre OİR adımlarının şematik gösterimi[23].

Bu şemada önceden adsorbe edilmiş oksijenin doğrudan 4 elektron vererek suya dönüşümü (k_1) veya birbirine bağlı birkaç reaksiyon adımdan ara ürün olarak H_2O_2 oluşturarak (k_2) suya dönüşümünü (k_3) ayırt edilmektedir. Ek olarak H_2O_2 ya kimyasal olarak su ve O_2 'ye (k_4) parçalanabilir veya çözelti içine desorbe (k_5) olabilir.

Temel ürün olarak suyun oluşumuna yol açan oksijen atomunun dört elektron vermesi için komşu iki adsorbsiyon bölgesine ihtiyaç olduğu açıkça bellidir. Bu önkoşuldan ayrı seçilen reaksiyon adımı, elektrolitin içinde ve katalizör malzemesinin üzerinde adsorblanmış anyonların varlığı veya yokluğunda esasen elektrolitin pH'ına çok bağlıdır.



Şekil 4.2 Asidik çevrede oksijenin indirgemesi ait reaksiyon adımları.

Söz konusu oksijen indirgeme reaksiyonu, zayıf kinetik özelliğinden dolayı PEYK'lerinin potansiyelinin veya verimliliğinin gelişmesi adına oksijen indirgeme reaksiyonu için platinden daha aktif bir katalizörün bulunması gerekmektedir. Katalizörler için önemli olan unsurlardan biri de, aşındırıcı bir ortamda 120⁰C'ye kadar kararlılık gösterebilmektir ki soy metaller bu duruma çok uygundur. Saf soy metallerin içinde platin potansiyel kaybı gösterir ve esasen OİR dört elektron adımıyla ilerler. Bu yüzden PEYH'nin oksijen/hava elektrotunda modern elektro-katalizörler olarak platin kullanılmaktadır[25; Gottesfled S. Et al., 1997].

Asit elektrolitleri içinde, oksijenin indirgenmesi için seçilen katalizörlerin Pt, Pd ve Ru gibi soy metaller ve onların alaşımları olmakla birlikte, bu katalizörlerin en iyisi olan Pt, oksijen indirgenmesi için H₂ indirgenmesine göre en az 10⁶ kez daha az aktiftir. Bu da potansiyel kayıptır ve yakıt hücresi performansı için büyük bir katalitik sınırlamadır.

4.2 PEM Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Elektrokatalizör Dizaynı, Seçimliliği ve Özellikleri

Katalizörlerde önemli olan unsurların başında aktif merkezler gelmektedir. Bu aktif merkezlerin sayısı ve dağılımı katalizör tepkimekleri için son derece önemlidir. Yakıt hücrelerindeki katalizörlerde yeterli sayıda aktif merkez mevcut olmalı ve bunların sayısı maksimuma ulaşmalıdır. Diğer önemli unsurlar;

- Elektriksel İletkenlik
- İyonomer ile iyi etkileşim
- Tepkimede gaz geçiş kolaylığı
- Tepkimeye girenler, ürünler ve elektrolitler arasındaki bağın kararlılığı

Son yıllarda yapılan araştırmalar gösteriyor ki hem aktiflik hem de kararlılık açısından en iyi katalizörlerin platin ve platin içeren katalizörlerdir[26; A. Aytaç ve ark., 2007].

Genellikle, bir hareketsiz destek üzerinde dağılımına gerek duyulan bir aktif fazın verdiği maksimum birkaç aktif bölge elde edilir. Düşük sıcaklıktaki yakıt hücrelerinde kullanılan destek yukarıda tanımlanan özelliklere sahip olmak zorundadır. Bu gereksinimler genellikle iletken karbon siyahı desteklerle karşılanır. Bu destekler, aktif fazın (genellikle platin) destek yüzeyi üzerinde çok iyi dağılımına izin verir.

4.2.1 Elektrokatalizörlerde Platinin Kullanımı ve Önemi

Elektrokatalizörlerde en vazgeçilmez unsur platindir. General Electric tarafından Gemini Uzay Programı için geliştirilen ilk PEMYH teknolojisinde çoğunlukla 30 mg/cm² gibi yüksek Pt ve Pd (desteksiz metal tozu) elektrot yüklemeleri yapılarak makul katot performansı yakalanabiliyordu. Bu malzemeler birçok metot kullanılarak hazırlanırdı ve düşük (10-30 m²/g) yüzey alanına sahiplerdi[27; Leibhafsky H.A. et al., 1968]. Daha sonrasında sabit güç santralleri için geliştirilen FAYH'lerde grafit

karbon destekli Pt katalizörleri kullanılarak $0,5 \text{ mg/cm}^2$ düşük katot yüklemelerine geçiş olmuştur[28; Kinoshita K., 1992].

1980 yıllarında daha çok Ballard Power Systems'in girişimiyle PEMYH teknolojisinde tekrar yeni gelişimler ortaya çıktığında platin katot (ve anot) katalizörleri kullanılmıştır[29; Prater K.B., 1994]. Fakat elektrot ve MEA üretimine etki eden maliyet faktöründen dolayı performans kaybı olmayan düşük yüklemeli elektrot yüklemeleri için karbon destekli Pt yol gösterici olmuştur. Zira saf Pt yüklü MEA 8 mg/cm^2 'den karbon destekli katalizörler kullanılarak yüklemenin 1 mg/cm^2 düştüğü bunun göstergesidir[30; Ralph T.R., 1997]. Hatta laboratuvar testlerinde $0,3 \text{ mg/cm}^2$ civarında daha düşük yüklemelerin tatmin edici performans verdiğini görülmüştür[31; Wilson M.S. and Gottesfeld S.,1992].

Bu kadar platin kullanılması bile gelecek için pek umut vermemektedir. Bazı araştırmalara göre 2020 yılında tahmini olarak 1,5 milyar aracın kullanılacağı düşünüyor. Ve şu anki yakıt hücresi teknolojisi göz önüne alındığında 100KW'lık yakıt hücresi yığını ile çalışan aracın anot kısmı için $0,05 \text{ (mgPt/cm}^2\text{)}$ ve katot kısmı için $0,4 \text{ (mgPt/cm}^2\text{)}$ kullanılacağı düşünülürse, araç başına 100gr Pt gerekmektedir. 1,5 milyar araç için 150.000 ton Pt gerekmektedir. Ayrıca daha da önemlisi dünyadaki Pt kaynağının 28.000 ton olduğunu göz önüne alacak olursak, bu araçların sadece %20 sinin ihtiyacını karşılayabilir[32; Xingwen Yu and Siyu Ye, 2007]. Bu durum karşısında Platinin en az oranda harcanması gerekmektedir.

Yakıt hücrelerinde kullanılan Pt miktarını azaltmak veya hiç kullanmamak için bazı araştırmalara göre uygulamalar yapılabilir. Bunlar;

- karbon desteği kullanarak yüzey alanını arttırmak
- karbon modifikasyonu yaparak katottaki reaksiyonu arttırmak
- parçacık boyutunu azaltarak yüzey alanını arttırmak
- farklı metallerle alaşımlama yaparak kullanılan Pt miktarını azaltmak
- platin yerine farklı katalizörler geliştirmek

herbirini tek tek ele alacak olursak;

4.2.1.1 Karbon Desteği Kullanarak Yüzey Alanını Arttırmak

Bir katalizör destek malzemesinde en başta olması istenen özellikler; stabil olması, yüksek yüzey alanına sahip olması, iyi elektrik iletkenliğinin olması, korozyon direnci yüksek olması ve poroz bir yapıya sahip olmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı karbon iyi bir destek malzemesidir. Düşük sıcaklıklı yakıt hücrelerinde katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanlarını arttırmak için katalizör desteği olarak genellikle karbon kullanılır. Karbonların fiziksel özellikleri yakıt hücresi katalizörünün elektrokimyasal özelliklerinin büyük ölçüde etkilemektedir. Karbon materyalleri yüksek yüzey alanı ve iyi kristal yapısı nedeniyle sadece platin nano parçacıklarının iyi dağılmasına neden olmuyor aynı zamanda elektron transferini kolaylaştırarak cihaz performansının artmasına da yardımcı oluyor[33, Ermete Antolini, 2008]. Aktive edilmiş karbonlar özellikle asidik ve bazik ortamlarda stabil olması nedeniyle değerli metallerin ekonomik ve ekolojik olarak korunmasına yardımcı oluyor[34; M.A. Fraga et al., 2002].

Karbon destekleri arasında ticari olarak en çok kullanılan fiyatı ve her yerde bulunabilirliğinden dolayı karbon siyahıdır. Yeni karbon destekleri üretilmiştir ki bunlar henüz ticari olarak kabul görmemiş fakat ilgileri üzerinde toplamıştır. Bazıları çeşitleri şunlardır; mezoporlu karbonlar, karbon jeller, karbon nano tüpler, karbon nanohorn ve nanocoils, aktive edilmiş karbon fiber(ACF), grafit nanofiber ve boron depolanmış elmas(boron-doped diamonds, BDDs). Bu malzemeler üstün elektrik özellikleri, mekanik özellikleri, üstün elektrik iletkenlikleri ,por büyüklükleri ve por dağılımındaki çeşitliliklerden (reaktanların akışını rahat sağlaması için) dolayı ileriye dönük olarak oldukça umut vericidir ve bu malzemeler üzerinde birçok çalışma yürütölmektedir. Tek sorun bu malzemelerin basit bir sentez yöntemi ile ucuza mal edilememesidir.

Ticari olarak kullanılan karbon siyahının da birçok çeşidi bulunmaktadır. Bunlar parçacık boyutuna ve yüzey alanına ve üretici firmaya göre çeşitlilik göstermektedir. Karbon siyahı genellikle piroliz yöntemi kullanılarak hidrokarbonlardan ki bunlar petrolden elde edilen doğalgaz ve petrol fraksiyonlarıdır. Bunlardan düşük sıcaklıklı

yakıt hücreleri için en yaygın kullanılanı Vulcan XC-72'dir. Yüzey alanı $254\text{m}^2/\text{g}$ ve parçacık boyutu 30 nm 'dir.

4.2.2 Karbon Modifikasyonu Yaparak Katottaki Reaksiyonu Arttırmak

Yakıt hücrelerinde özellikle katot reaksiyonları çok yavaştır ve bu durum yakıt hücrelerinin veriminin çok düşmesine sebep olur. Bilindiği üzere aktif faz ile destek malzemesinin etkileşime girmesi için, destek malzemesine ön işlem yapılmalıdır. Özellikle karbon desteğine oksidatif işlem yapıldığında değerli metallerin katalitik aktivitesinin arttığı belirtilmiştir.

.....Genellikle karbon siyahı katalizör desteği olarak kullanılmadan önce metal dağılımını ve aktivitesini arttırmak için, aktive edilir. Bunun için iki yöntem vardır. Bunlar; Kimyasal ve fiziksel yöntemlerdir.

4.2.2.1 Kimyasal Aktivasyon(Oksidatif İşlem)

Oksidatif işlemler karbon yüzeyinin asit kısımlarını arttırırken bazik kısımlarını yıkar. Bu işlem farklı oksidanlar ile yapılır. HNO_3 , H_2O_2 , O_2 , O_3 , CA(sitrik asit) gibi kimyasallarla kullanılarak oksidasyon işlemi yapılır. Bazı araştırmacılara göre destek üzerindeki oksijen gruplarının sayısı ile dağılım orantılı olarak artar. Bu oksijen gruplarının çekirdeklenme merkezleri gibi davrandığını ve yüksek dağılımlı metal kristalleri oluşturduğuna inanılmaktadır[35; X.Ren et al., 2000, 36; G.C.Torres et al., 1997, 37; C. Prado-Burguete et al., 1989, 38; D.J. Suh et al., 1993, 39; S.R. Miguel et al., 1998].

Fonksiyonel grubun doğasına bağlı olarak karbon yüzeyinde farklı etkiler yaratır. HNO_3 ile işlem görmüş karbon desteğinde yüksek yoğunluklu zayıf ve güçlü asit kısımlar oluşur. H_2O_2 ve O_3 ile işlem görmüş karbon desteklerde ise zayıf asit kısımları çok iken güçlü asit kısımları çok azdır. H_2PtCl_6 tuzunun sıvı fazdaki izotermlerine göre zayıf asit bölgeleri yoğun olan desteklerle daha fazla etkileşime girmektedir[40; A. Sepulveda et al., 1998]. Bazı araştırmacılar da karbon desteği

üzerindeki oksijen gruplarının yüzeydeki metal dağılımını azalttığını belirtmiştir[41; A. Guerro-Ruiz et al., 1998, 42; Erhburger O.P. et al., 1976, 43; M.C. Roman Martinez et al., 1995].

Genellikle yüzeyde oksijen gruplarının olması karbonun hidrofobikliğini azaltır ve bu da yüzeyde metal tuzu çözeltisi ile metallerin daha rahat karbon yapısına girmesini sağladığı düşünülür[44; P. Costamanga and S. Srinivasan, 2001]. Diğer taraftan bu oksijen gruplarının olması karbon çamurunun pH değerini değiştirmekte ve bu da katalizör hazırlamada kullanılan ıslatma metodunun gidişatını değiştirmektedir.

Ayrıca karbon destekleri CA(sitrik asit) ile kolayca oksidatif işleme uğrayarak karboksil ve hidroksil gruplarının oluşmasına neden olduğu da yapılan başka bir araştırmada belirtilmiştir[45; C.K. Poh et al., 2008].

4.2.2.2 Fiziksel Aktivasyon

Karbon desteğine fiziksel aktivasyon yapmak için inert atmosfer koşullarında 800-1100°C 'de termal işlem veya 400-500°C'de hava akımı uygulanarak karbon üzerindeki safsızlıklar uzaklaştırılabilir. Yapılan bazı uygulamalarda elde edilen sonuçların iyi olduğu belirtilmiştir. Yapılan işlemlerin birinde 5 saat 850°C'de argon gazında tutulduktan sonra 2,5 saat su buharında tutulmuştur. Bu işlemler sonucunda yapılan CV ölçümleri ve oksijen indirgenme denemelerine göre yaklaşık %50 aktif yüzey alanında artış olduğu belirtilmiştir[46; A.L.N. Pinheiro et al., 2003].

Yukarıda belirtilen koşullardan farklı olarak 1600-2200°C'de inert atmosfer koşullarında termal işleme tabi tutulduğunda yüzey alanında azalma ve kristal büyüklüğünde artma olmuştur. Ayrıca herhangi bir kimyasal işlem uygulanmadığı halde karbon destek üzerinde bazik gruplar oluşmuştur ki bu da platinin indirgenmesini engellemiştir[47; F. Coloma et al., 1995]. Yapılan çalışmalar ısıtma işlem sıcaklığının karbon destek yapısında çok büyük farklılıklar oluşturduğunu göstermektedir.

4.2.3 Parçacık Boyutunu Azaltarak Yüzey Alanını Arttırmak

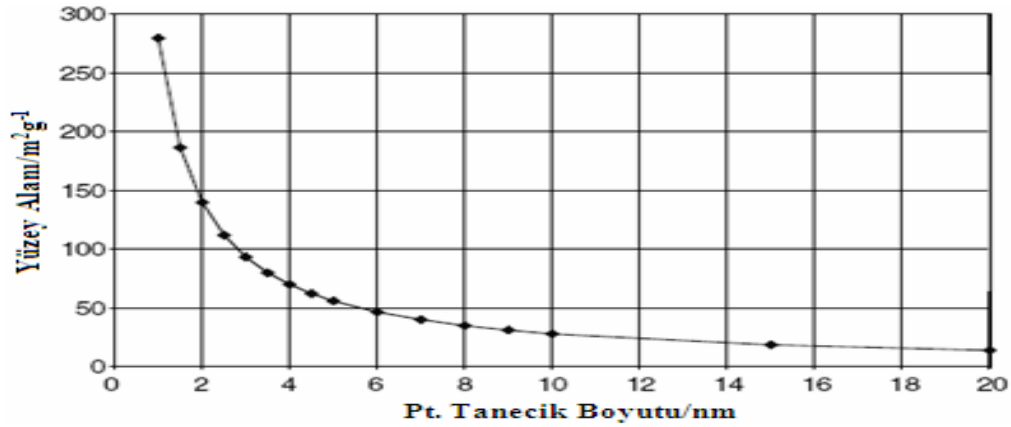
Genel olarak karbon desteği üzerindeki yüksek metal yükleme oranı daha geniş Pt taneciklerinin ve daha düşük bir spesifik metal yüzey alanının oluşumuna yol açmaktadır. Bu yüzden de karbon desteği üzerindeki yüksek metal yüklemesinin daha düşük bir aktiviteye sebep olduğu düşünülmektedir. Ancak bu böyle değildir. Birçok çalışma metal yükleme oranının artmasının performansın artmasına sebep olduğunu göstermektedir. Örneğin, Tokumito ve ekibi [48;Tokumitsu K. Et al., 1999] ve Ralph ve ekibi [30] metal yüklemenin %10'dan %40'a kadar olduğunda performansın arttığını ama %50 ve %60'da düştüğünü göstermişlerdir. Yüksek oranda Pt yüklemesi yapılan katalizörlerde topaklanma olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmalara paralel olarak ticari üretici olan E-TEK tarafından hazırlanan (Pt/C) oranlarına göre; (10/90) oranında 2 nm, (30/70) oranında 3,2 nm, (60/40) oranında 8,8 nm boyutunda nano parçacıklar oluşmuştur. Katalitik aktivite parçacık boyutunu, metal dağılımını çok etkilemektedir. Yüksek oranlarda metal yüklemelerinde büyük sorunlar yaşanmaktadır. Düşük oranda metal yüklemelerinde bazı sentez stratejileri geliştirilerek 1-5 nm boyutlarında metal tanecikleri elde edilmiştir. Bunlar ıslatma metodu, borohidrit indirgeme, koloidal metod ve mikroemülsiyon metodudur. %40 ve daha fazla platin yüklemelerinde ise bu yöntemlerle tanecik boyutu ve dağılımının kontrol edilmesi çok zor ve maliyetlidir[49;Baizeng Fang et al., 2009].

Platin tanecik boyutu ve yüzey alanı arasındaki ilişki basit bir ilişki ile hesaplanabilir (küresel tanecikler varsayılarak);

$$S=6/(\rho_{Pt} \times d) \dots \dots \dots (4.12)$$

('S': Platin Yüzey Alanı, ' ρ_{Pt} ': Platin Yoğunluğu, 'd': tanecik çapı)

Bu ilişki Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekil 4.3'e göre Platin tanecik boyutunun 2 nm'den 4 nm'e yükselmesi platin yüzey alanının yarı yarıya düşmesine neden olmuştur. Bu nedenle maksimum bir grup bölge elde edilmesi Platin taneciklerinin mümkün mertebe iyi bir şekilde dağılımı gerektirmektedir[50; U.A. Paulus et al., 2001].



Şekil 4.3 Küresel geometriye dayanarak “Platin Yüzey Alanı”nın “Platin Tanecik Boyutu” ile İlişkisi.

Bazı bilim adamlarına göre ise büyük parçalar küçük parçalara oranla daha aktif oksijen indirgeme özellikli olduğu belirtilmiştir. Çünkü büyük Pt parçacıkları Pt(100) ve Pt(111) yüzey düzlemlerinde yüksek yüzey fraksiyonuna sahip olduğundan yüzey alanı da büyük olmasından dolayı daha çok Oksijen ile reaksiyona girdiği belirtilmiştir[51]. Başka bir çalışmada ise, 24 yüzü bir nano parçacık oluşturulmuştur. Bu platinyum ticari katalizöre oranla 4 kat daha fazla katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir[52]. İleriki araştırmalarda daha küçük boyutlu olarak aynı şekilli nano parçacık üretebilirlerse, kullanılan Pt miktarı azaltılacağı öngörülmüyor.

4.2.4 Farklı Metallerle Alaşımlama Yaparak Kullanılan Pt Miktarını Azaltmak

Her hususta platinin bu avantajlı özelliklerini (içersinden akım çekilmeksizin var olan en düşük elektrot potansiyelini sağlamaları ve yüksek kararlılık) muhafaza etme çabaları, eş zamanlı olarak hem platin yükleme oranını düşürmek hem de yeni bir OİR katalizörü araştırmayı gerektirmiştir. Özellikle OİR aktivitesini geliştirmek için Ni, Co, Cr, Fe, Mn, Ru, Au gibi metaller kullanılarak katalizörün elektroaktivitesinin arttığı görülmüştür. Alaşımlamalarda en iyi sonuçlar yüzeydeki en üst 3 tabakada platin elementinin olduğu alaşımdır. Alaşım katalizörlerinin stabiliteleri yakıt hücresinin kullanım şartlarına bağlıdır. Platin alaşımlarındaki geçiş elementleri fosforik asit yakıt hücrelerinde ve asidik membran hücrelerde operasyon

boyunca çözünmektedir. Ayrıca çözünen metal tanecikleri Proton değiştirici membranın iletkenliğini azaltırken aynı zamanda gaz geçirgen tabakanın gözeneklerini tıkar.

Nikel ve kobalt elementleriyle yapılan alaşımlar karşılaştırılmıştır. Platin ve kobalt metalleri ile yapılan alaşımlarda hem tanecik boyutu küçülmüş hem de topaklama azalmıştır. Nikel ile yapılan alaşımda topaklanma daha az olmuştur ve geçiş elementi olmayan metallerle yapılan alaşımlarda karbon desteği ile kuvvetli bağlar oluşturduğundan platin karbon desteği üzerinde rahat hareket edemez , bu da sinterlenmesini önler[53; N. Travitsky et al., 2006]. Bir grup bilim adamı, araştırmalar ve hesaplamalar sonucunda $Pt_3Ni(111)$ alaşımının OİR için Pt(111) yüzeyine oranla 10 kat daha fazla aktif olduğunu ve Pt/C (karbon destekli Pt katalizörleri) katalizörlerine göre 90 kez fazla aktif olduğunu açıklamışlar ve bu şimdiye kadar ki en aktif oksijen indirgeyici katalizör olarak raporlanmıştır. Pt(111) yüzeyinde OH^- iyonları sıkıca Platin atomlarına bağlanarak Platin yüzeylerini bloke eder. Böylece oksijen moleküllerinin yüzeye adsorblanması için çok az alan kalır. $Pt_3Ni(111)$ yüzeyinin Skin layer denilen en üst atomik yüzey tabakasında %100 Pt yer alır, alttaki ikincil atomik tabakada %48Pt ve %52Ni , üçüncül atomik tabakada ise %13Ni ve %87Pt bulunur. Buradaki en üst tabakadaki Pt atomlarının elektronik yapısı değişmiştir ve bu da Platinin adsorpsiyon özelliklerini değiştirmiştir. OH^- iyonları ile Pt yüzey etkileşimi saf Pt katalizörüne oranla daha zayıftır ve yüzey, bloke eden etkenlerle daha az kaplanarak oksijenin adsorplanabileceği daha fazla aktif Pt alanı oluşmuştur[54; Ben Fowler et al., 2008].

Platin-altın alaşımlamaları yapılarak platin katalizörünün stabilitesinin artırıldığı ile ilgili bir araştırmada, yakıt hücresinin kullanıldığı elektrikli araçlar her dur-kalk yaptığında platin çözünerek katalizörün verimini azaltıyor. Bu durumu önlemek için yapılan çalışmada, karbon destekli platin parçacıkları önce bakır ile kaplanıyor, sonra altın ile bakır yer değiştiriliyor. Bu destek üzerine de platin depolanıyor. Depolanan altın tanecikleri platin üzerine yapışarak ince bir (monolayer) üst tabaka oluşuyor. 1.2 voltluk birçok döngüden sonra altın tabakasının üç boyutlu kümeciklere dönüştüğü görülüyor. Yapılan denemelerde 0.6-1.1 Volt değerleri arasında 30.000 döngü yapılarak araçtaki dur-kalk olayı indirgeme-yükseltgeme ile canlandırılmaya

çalışılmıştır ve altın kümelerinin platin nanoparçacıklarını okside olmaktan koruduğu görülmüştür[55; Kataro Sasaki et al., 2007].

4.2.5 Platin Yerine Farklı Katalizörler Geliştirmek

Pt esaslı alaşımların kullanımının yanı sıra birkaç (kısmen dikkate alınan) platinsiz malzemelerin oksijen indirgeme reaksiyonuna karşı aktivite gösterdiği bilinmektedir. Bu katalizörler çoğunlukla metanolle kesişen çalışmalar bağlamında, katottaki organik kirliliklere veya mevcut metanole karşı eş zamanlı yüksek bir tolerans gösterecek bir OİR katalizörü bulma arzusu üzerine incelenmiştir. Örneğin rodyum metali, rodyum-rodyum oksit veya rodyum sülfid gibi geçiş-metal sülfidinin bir parçası olarak incelenmiştir[56; Allen R.J. et al., 2007]. Bu iki katalizör hidrojen tüketen katot yerine hidrojen-üreten katot olarak kendi HCl elektroliz ünitelerinde OİR katalizörü olarak kullanılıp çalışılmıştır. Diğer örnekler ise chevrel faz-tipi bileşikler (örneğin $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$ gibi), geçiş-metal sülfidler (örneğin $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{S}_z$, $\text{Mo}_x\text{Rh}_y\text{S}_z$ gibi) ve ya geçiş-metal kolgojenitler (örneğin $(\text{Ru}_{1-x}\text{Mo}_x)_y\text{SeO}_z$ gibi) gibi metal içeren porfirin ve konjuge mono siklik hidrokarbon (annulene) sistemleridir[57; Reeve R.W. et al., 1998, 58; Schmidt T.J. et al., 2000].

Son zamanlarda ise karbon nanotüp esaslı yakıt hücrelerinde , CNT N_2 ile yüklendiğinde katalizör gibi davranıyor ve oksijenin yakıt hücresi içinde reaksiyona girmesine yardımcı oluyor. Şimdiye kadar yapılan CNT yakıt hücresi reaksiyonunu platin nano parçacıklarına göre çok az aktivite göstermiştir. Bunun sebebinin CNT üretimi esnasında yapısında kalan demirin katalizörün etkisini azlattığını düşünerek kimyasal buhar depolaması yöntemini kullanarak demirden N_2 kullanarak kurtulmuşlardır. Bu N_2 ile depoladıkları CNT'leri kullandıklarında platin nano parçacıklarına göre 4 kat fazla elektrik akımı elde edilmektedir. Bunun yanında platin nano parçacıkları topaklanma veya CO etkisinden dolayı etkinliklerini yitirirken CNT'ler ise bu durumlara karşı dirençlidir. Bu çalışmayı yapan bilim adamı Liming Dai, şu an için CNT'lerin pahalı olduğunu ama bu denemelerde olayın kimyasının nasıl çalıştığını anladıklarını ve CNT yerine başka karbon formlarında kullanabileceğini belirtmiştir[59].

4.3 PEM Tipi Yakıt Hücreleri İçin Akımsız Biriktirme Yöntemi İle Elektrokatalizör Hazırlama

Yakıt hücrelerinden maksimum verim elde etmek için membran-elektrot sistemindeki en önemli unsur, gözenekli destek elektrotlar yüzeyinde çöktürülmüş katalizör (metal) partikülleridir. Çünkü bunlar kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının elektroaktif merkezlerini oluştururlar. Nano- ve mikro- teknolojiler için bu elektroaktif filmleri geliştirmek, artan bir ihtiyaç olmuştur. Bu elektroaktif yüzeyler genellikle kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle hazırlanırlar. Belli başlı yöntemler lazer, PVD, manyetik püskürtme, redoks, akımsız metal çöktürme ve sol-jel'dir.

Özellikle üzerinde duracağım yöntem, yakıt hücreleri için hazırlanan katalizörlerde yüzey kaplama yöntemlerinden olan akımsız biriktirme yöntemidir. Bunlardan “akımsız metal depolama”,AB, nano- ve mikro- teknolojilerde pek çok uygulama alanına sahiptir. “Akımsız metal biriktirme”,ilk kez Brenner ve Riddell tarafından kullanılan bir terimdir ve dıştan bir elektrik kaynağı olmaksızın otokatalitik (kendiliğinden) olarak metal çöktürme yöntemi olarak tanımlanmıştır. Metalin çökmesi elektrolit banyosundaki indirgenler vasıtasıyla sağlanır. Proses yeni ve katalitik olarak aktif bir yüzey sağlar.

Diğer teknikler arasında akımsız biriktirmenin tercih edilen bir yöntem olmasının sebebi, yüzeyde yapışkan bir metal tabakası oluşturması, pahalı olmayan sistemi, şekilsiz veya iletken olmayan materyallere dahi uygulanabilmesi ve kontrol edilebilen çöktürme hızı gibi avantajlarının bulunmasıdır. Akımsız biriktirme kısmi indirgenme ve yükseltgenme proseslerinin birleşmesinin bir sonucu olarak meydana gelir. Bu reaksiyonların yürütücü kuvveti metal-çözelti ara yüzeyi ile yarı-reaksiyonların (anodik ve katodik) denge elektrot potansiyeli arasında var olan potansiyel farkından ortaya çıkar yani AB'de gerekli enerji, daha yüksek enerjili bir indirgeyici iyonun enerjisini vererek daha az enerjili bir moleküle dönüşmesiyle sağlanır. Metal iyonu bir vericiden elektron alır ve nötr metal atomu şeklinde çöker. Elektrolit banyosunda, elektron bulunduran bileşik bu işlemle kendi serbest enerjisini düşürerek daha az aktif hale gelir. Aynı zamanda metal iyonu da elektron alarak kendi serbest enerjisini düşürür ve normal bir metal atomu haline gelir. Bu

reaksiyonlarda dışarıdan elektrik gücü kullanılmadığı için Akımsız biriktirme veya akımsız depolama denilmiştir[60]. Yöntem özellikle farklı teknolojik uygulamalarda, yeni materyallerin geliştirildiği modern teknolojilerde, elektronik uygulamalarda, giyimde, korozyona dirençli malzemelerde, tıbbi uygulamalarda ve de en önemlisi pil teknolojilerinde pratik öneme sahiptir[61; Cepuri R.K. et al., 2005].

AB ile katalizörler hazırlanırken, seçilen bir destek materyali veya doğrudan karbon kağıt, karbon fiber, karbon nano tüp ve proton geçirgen bir polimer üzerine tekli, ikili veya çoklu metalik oksit tabakalar çöktürülebilirler. Böylece katalizör çözeltisi (ink) hazırlanması, destek üzerine yayılarak dağıtılması, membran üzerine katalizör tabakasının sıcak preslenmesi gibi temel pek çok proses azaltılır ve kolaylaştırılır. Ayrıca uygulama koşullarına bağlı olarak metal partiküllerinin yüzeyde düzgün dağılımı ve kontrollü metal yüklemesi sağlanabilir.

Akımsız Biriktirme yönteminde genellikle bulunması gerekenler şöyle sıralanabilir;

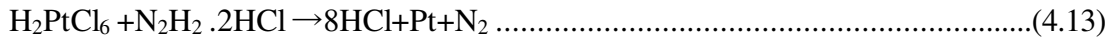
- Solvent-çözücü(genellikle su)
- Kaplama metalini oluşturacak çözülebilen bir metal tuzu
- İndirgeyici bir madde
- Bileşik oluşturucu bir madde veya reaksiyon inhibitörleri
- pH'ı kontrol etmek için tampon madde
- nemlenmeyi ve dağılmayı kontrol etmek için yüzey gerilimini azaltan maddeler(stabilizatör, kompleksleştirici ajanlar)
- kaplama biçimini şekillendirmek için kullanılan ek maddeler.

Tüm akımsız biriktirme banyoları bu öğeleri içermez ancak kullanılan elektrolit banyosu temelde üç bileşenden oluşur.Bunlar metal tuzları, indirgenler ve yüzey aktif maddelerdir.

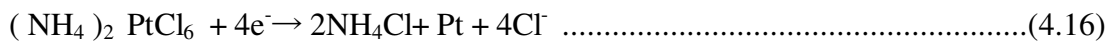
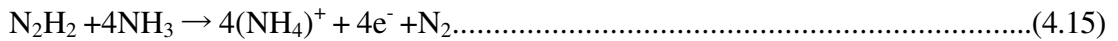
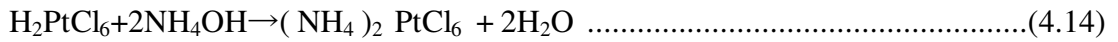
4.3.1 Akımsız Platin Biriktirme Yöntemi

İlk akımsız platin biriktirme patenti 1969 yılında Oster tarafından platinyum sülfat ve borhidrit sistemleri üzerineydi. 1969 yılı sonlarına doğru Rhona ve Vines adlı bilim adamları sodyum hegzahidroksi platinat tuzu(10 g/litre) ile indirgeyici olarak hidrazin (1g/litre) kullanmıştır. Prosesde hidrazini banyoya sürekli veya parça

parça ekleyerek hidrazin tuzunu suda çözerek platini nikel tozları veya grafit parçacıklarının üzerine depolanmasını sağlamıştır. 1972 yıllarında Leeman tarafından daha verimli bir akımsız biriktirme yöntemi geliştirilmiştir. Bu metotta hem asidik hem de bazik ortamlarda indirgen olarak hidrazin kullanılırken metal tuzu olarak heksakloroplatinik asit tuzu kullanılarak iki farklı proses gerçekleştirmiştir. O zamanlarda asidik proseslerde sadece altın ve değerli alaşımlara kaplama yapılırken, bazik proseste bakıra ve plastik malzemelere kaplama yapılabilirdi. Şimdilerde ise asidik proses kullanılarak titanyum panellere 3 mikrometre kalınlığında kaplamayı 3 saatte 1g/litre platin çözelti ile yapılabilir. Bu da göstermiştir ki, titanyum tozları asidik prosesle homojen olarak platinle kaplanabilmektedir. Asidik prosesin mekanizması şu şekildedir. Heksakloroplatinik asit çözeltisi, HCl kullanılmış olup 60-70°C sıcaklıkta hidrazin ile indirgenmesiyle olur.



Bazik prosesde ise $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$ tuzu ve hidrazin kullanılmıştır. Kloroplatinik asit, amonyum hidroksit ve hidrazinin 70-75°C deki banyoda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Ayrıca Koslov otokatalitik kaplama patentini almıştır. Bu patentte 2g/l konsantrasyonundaki $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_2$ tuzunu kullanılarak asidik ortamda hidrazin hidrat (3g/l) ve pH 3'de indirgeme reaksiyonu gerçekleşir. Bu prosese göre kobalt-süper alaşımları, saf alüminyum, alüminyum-titanyum alaşımları, grafitler, piller, yakıt hücreleri ve kapasitörlere platin kaplaması yapılabilir [62; A.Koslov et al., 2002].

4.3.2 Akımsız Biriktirmede Kullanılan İndirgenlerin Etkisi

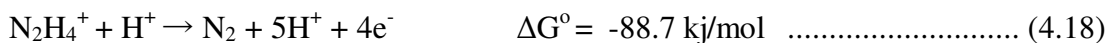
AB’de kullanılan çözelti, temelde hipofosfit, borhidrür alkilamin boranlar, hidrazin gibi indirgenleri ve metal tuzlarını içerirler. Tablo 4.1’de AB’de kullanılan çeşitli indirgeyici ajanların özelliklerini vermektedir [63; W. Riedel, 1991.

Tablo 4.1. İndirgenlerin özellikleri

Başlıca indirgenler	Redoks potansiyelleri
Sodium hypophosphite (2)	-1.40
Hydrazine (4)	-1.16
Dimethyl amine borane (DMAB) (6)	-1.20
Diethyl amine borane (DEAB) (6)	-1.10
Sodium borohydride (8)	-1.20

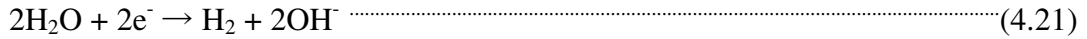
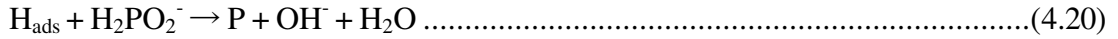
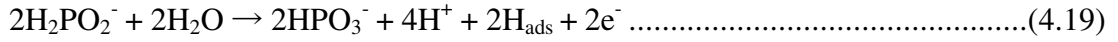
Bor hidrürün kullanımı alkali ortamda sınırlıyken, amin-boranlar hafif alkali nötral veya hafif asidik çözeltilerde kullanılabilir. Hipofosfit içinde aktif olmayan gümüş ve bakır gibi metaller, DMAB banyolarında, kendiliğinden çökmeye başlamak için aktiftir.

Bor ve fosfor temel indirgen ajanlardır ve amorf yapıda çökelmede rol oynarlar. Bor ve fosfor çok saf metallerin gerektiği bazı uygulamalarda kesinlikle yasaklanmıştır. Bu durumda en uygun tercih hidrazin kullanmaktır. Hidrazin hem asidik hemde bazik ortamlarda güçlü bir indirgendir. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak daha yüksek, düşük veya yüksüz valansa sahip metal iyonlarını indirgeyebilir [64; I. Ohno et al., 1985, 65].

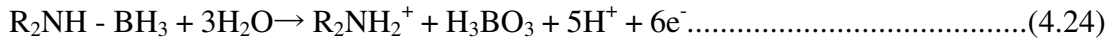
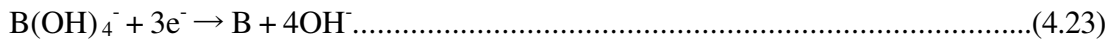
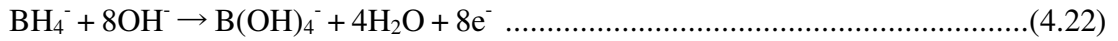


Eşitlik 4.17 ve 4.18’in Gibbs serbest enerjilerini kıyasladığımızda hidrazin asidik ortamla karşılaştırdığımızda daha güçlü bir indirgendir.

İndirgen olarak hipofosfit kullanıldığı zaman, %35 verimle sınırlı aşağıdaki reaksiyon meydana gelir (eşitlik 4.19). Elementel P ve moleküler H₂ veren yan reaksiyonlarda meydana gelir (Eşitlik 4.20 ve 4.21)



Bor hüdrür ve dimetil bor (veya dietil bor) kullanıldığında Eşitlik 4.22-4.24 yan ürün olarak elementel bor oluşmasıyla beraber meydana gelir.



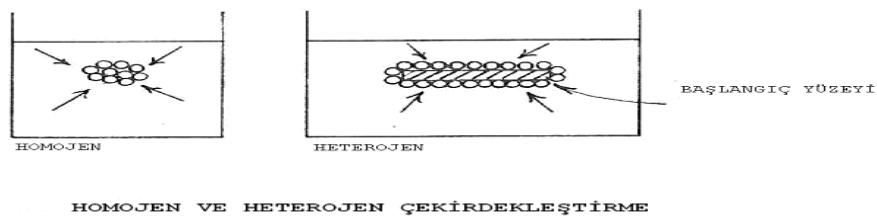
AB mekanizmasında son adım, serbest metal katyonlarının indirgenler vasıtası ile oluşturulan elektronlar ile saf metal veya alaşımlarına indirgenmesidir[61].

İndirgen olarak NaBH₄ (sodyum borhidrür) farklı konsantrasyonlarda kullanıldığında platin nano parçacıklarının dağılımında ve yüzey kompozisyonunda farklılıklar gözlemlenmiştir. Katalizörde kullanılan metal teneciklerinin oranına kıyasla 1, 2, 5, 15, 50 ve 250 katı oranlarında NaBH₄ ilave edilmiştir. 5-15 katı konsantrasyonda kullanılan katalizörde nano parçacık dağılımının en yüksek olduğu gözlenmiştir[66; Min-Soo Hyun et al., 2008]. Bu çalışmalar paralel başka bir çalışmada da indirgen olarak NaBH₄ kullanılarak yapılan AB işlemi ile indirgen olarak hidrojen ve formaldehit kullanımı sonucunda elde edilen sonuçları karşılaştırıldığında, NaBH₄ kullanılarak yapılan AB işleminde yüzeydeki platin nano parçacıklarının parçacık boyutunun küçüldüğü katalizörün elektrokimyasal aktif yüzey alanının arttığı görülmüştür[67; Hong Chao Ma et al., 2006]. Başka bir çalışmada da NaBH₄ için, en popüler indirgen olduğunu fakat en büyük dezavantajının, güçlü bazik (pH 12-14 civarlarında) ortamlarda ve 90-95°C sıcaklıklarda çalışıldığı durumlarda en yüksek depolama seviyesine çıkılacağı belirtilirken çok bazik ortamlar borhidritlerin hidroksite dönüşmesini engellediği

belirtilmiştir. Bu sorunu çözmek için de boron-nitrojen esaslı indirgeyiciler(aminoboronlar) geliştirmişlerdir[68; Y. Sverdlov, 2005].

4.3.3. Akımsız Biriktirmede Kullanılan Stabilizatör, Komplekleştirici ve Surfactant Etkisi

Akımsız biriktirme yaparken homojen ve heterojen kristalleşmeler olur. Homojen kristalleşmede reaksiyonun serbest enerjisindeki düşüş fazla ise çözeltinin her yerinde çökme olur. Bu çökme şekli istenilen bir durum değildir. Heterojen kristalleşmede çökme sadece yüzey üzerinde olur. Bu durum serbest enerjideki düşüşün küçük olması durumundan kaynaklanır. Serbest enerjideki değişim küçükse, ortaya yeni bir yüzey oluşturacak kadar enerji çıkmaz ve böylece çökme süreci engellenmiş veya geciktirilmiş olur. Böyle bir durumda, eğer çözeltinin içinde yüzen bir katı cisim parçası varsa yeni bir yüzey için gereken enerji miktarı azalacaktır. Çünkü daha küçük bir yüzey oluşturulması gerekmektedir. Bu durumda çökme heterojen olacaktır. Bu şekilde heterojen çekirdeklemeye ulaşmak için serbest yüzey enerjisini düşüren(banyonun potansiyelini azaltarak) bileşik oluşumuna yardımcı kimyasal maddeler olan stabilizatör veya katalitik inhibitörler ihtiyaç vardır. Fakat kullanılan stabilizatör miktarına çok dikkat etmek gerekir. Çok az çalışmada 10 ppm den fazla miktarda kullanılmıştır. Çünkü fazla stabilizatör kullanıldığında reaksiyonu durdurabildiğinden miktarını iyi ayarlamak gerekmektedir[69].



Şekil 4.4. Homojen ve Heterojen Çekirdekleşme

Eğer çökmenin olması istenilen yüzey üzerine belirli çeşit çekici iyon, atom yada molekül bağlanmışsa çökme özellikle o yüzey üzerine olur. Akımsız kaplama yoluyla doğru atomik yada geometrik düzende atom veya iyonlardan bir tabaka

oluşturulursa çökelme çok daha kolay ve sadece yüzey üzerinde olur. Bu da akımsız kaplamanın neden pratik olduğunu açıklar.

Kompleksleştirici kimyasallar da elektroliz banyosunda buffer çözeltisi gibi davranarak, çözeltinin pH seviyesini kontrol etmek yani aynı seviyede tutmak için kullanılır. Serbest metal tuzu iyonlarının kontrolünü sağlarken çözelti stabilitesine de yardımcı olur. Surfactanlar ise sıvı-gaz ara yüzeyine adsorbe olarak yüzey gerilimini düşürür. Literatürde kullanılan bazı surfactantlar şöyledir[70; Chepuri R.K, 2001];

- Sülfonik asit tuzları (stabiliteyi arttırmak ve yüzey gerilimini azaltmak)
Benzensülfonikasit sodyum tuzu , 2,7 naftalen disülfonikasit sodyum tuzu
Sülfosalisilikasit(stabilizatör olarak)
- Doddesilmetil(3-sülfo-propil amonyumhidroksit (SB12) metallerin topaklanmasını önlerken metallerin karbon destek üzerinde hareketini engellemez[71; Xin Wang et al., 2002]. Polietilen, lauriler, polioksietilen, sorbitan mono laurat (non-iyonik surfactantlar), sodyum dodesilsülfat (anyonik surfactantlar)[72; Dong Ha Lim et al., 2008].

AB banyo bileşiminin depolama üzerine çok büyük etkileri olduğundan sürekli araştırılan, üzerinde çalışılan bir konudur. Yapılmış çalışmalarda Sitrik asit(CA) stabilizatör olarak kullanılmıştır. Sitrat konsantrasyonunun platin depolamasına etkisini araştırmak için, sabit molü olan platin çözeltisine farklı mol oranlarında sitrat katılarak araştırılmıştır. Pt:CA oranları sırası ile 1:2, 1:5 ve 1:8 olarak denenmiştir. Dimetilamin boron indirgeyicisi ile indirgenen AB'de CA'nın AB hızı üzerinde çok az etkisi olduğu ve termal parçalanmaya karşı çok direnç sağladığı anlaşılmıştır. Bu sayede AB için daha fazla platin iyonu mevcut olduğu belirtilmiştir[73; K.D. Beard et al., 2006]. CA ile ilgili diğer bir çalışmada da Pt(II)sulu çözeltisinin NaOH indirgeyicisi ile sodyum sitrat eşliğinde yapılan AB prosesinde, sitratın iyi bir stabilizatör olduğunu, Pt(II) yapısını bozmadan reaksiyonu yavaşlattığını, sitrat konsantrasyonu arttıkça nano parçacık boyutunun azaldığı belirtilmiştir. Bu da gösteriyor ki adsorbe olan sitrat parçacıkların büyümesini önlediği anlaşılmıştır. Aynı araştırmada Polyakrilat kimyasalının da iyi

bir stabilizatör olduğu fakat CA kadar etkili olmadığı belirtilmiştir[74; Armin Henglein et al.,2000]. Başka bir çalışmada kloroplatinikasiti indirgeyici olarak formik asit kullanılırken, TOAB kimyasalının tetrahidrofuran(THF) özeltisindeki çözünmüş hali surfactant-stabilizatör olarak kullanılmıştır. TOAB/Pt oranını değiştirerek(0.76,0.38, 0.19 oranlarında) ve TOAB olmayarak katalizörler hazırlanarak, yüzey alanı ve nano parçacık boyutundaki değişiklikler incelenmiştir. Sonuç olarak 0.76 oranda olan TOAB/Pt katalizörü en iyi sonucu vermiştir. Pt parçacık boyutu 2.2 nm olurken yüzey alanında çok büyük artış olmuştur. Hatta yapılan analizlerde ticari katalizör olan E-TEK katalizöründen daha yüksek alanlar elde edilmiştir. Tabi bu yöntemin avantajları yanında şöyle de bir dezavantajı vardır ki, TOAB'i katalizör yüzeyinden uzaklaştırmak için 500°C'de 4 saat N₂ gazı altında tutulup, daha sonra etanol ile yıkanmalıdır[75; J. Prabhuram et al., 2003].

Yapılan çalışmaların tam aksine, hiçbir stabilizatör veya surfactant kullanmadan yüksek yüzey alanı elde edebildiğini belirten makalede[76; Dequan Yang et al., 2008], H₂PtCl₆ sulu çözeltisini 80°C sıcaklıkta formik asit ile indirgendiğinde çözeltinin en üst yüzeyinde nanoporlu bir film tabakası oluştuğu belirtilmiştir. 80°C sıcaklıkta formik asitten CO₂ baloncukları oluşur ve bu baloncuklar banyonun yüzeyine doğru yükselirken indirgenmiş Pt metalini de yüzeye doğru götürür. Sıvı yüzeyinde CO₂ baloncukları ile Pt nano parçacıkları bir yüzey oluşturur. Bu yüzey %95 den daha fazla gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu film tabakayı karbon fiber kağıda kaplayarak denemeler yapılmıştır. Platin nano parçacık boyutunun yaklaşık 3,5-4 nm olduğu anlaşılmakla beraber yüzey alanı Johnson Matthey firmasının ticari platin siyahı ile karşılaştırıldığında kendi çalışmalarında elde ettikleri alan 168 m²/gPt iken ticari platin siyahının alanı 38 m²/gPt'dir. Bu çalışmada geliştirilmesi gereken birkaç unsur görölmüşür. 80°C sıcaklıkta CO₂ buharlaşması fazla olduğundan kaplama kalınlığı artmakta ve çok gözenekli bir yapı olduğu için mekanik dayanımı düşük olmaktadır. Bu yöntemde çok ilgi çekici ve 15 dakika gibi kısa sürede olan gelecek için umut verici bir yöntemdir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Sentezlenen Katalizörlerin Performansını Ölçmek İçin Kullanılan Yöntemler

Günümüzde katalizör karakterizasyonunu belirlemek için kullanılan birçok teknik bulunmaktadır. Tablo 5.1’de bazı teknikler özetlenmeye çalışılmıştır. Yakıt hücresi katalizörleri için standart elektrokimyasal karakterizasyon aracı döngüsel voltametridir. Bu yöntem birçok fiziksel karakterizasyon tekniklerinden farklı olarak bir potansiyel fonksiyonuna bağlı olarak katalizör yüzeyinin doğası hakkında bir bilgi verir. Pt katalizörleri yüzey reaksiyon prosesine tekabül eden belirgin bir voltametrik özellik gösterirler. Pt-H etkileşimlerinden (hidrit adsorbsiyonu ve desorbsiyonu) dolayı düşük potansiyellerde (RHE’ye karşı 0-0.3 V) akım geçirilir. Yüksek potansiyellerde Pt-O etkileşimlerinin (oksit oluşumu/indirgeme reaksiyonu) olduğu görülür. Yaptığım çalışmada döngüsel voltametri cihazı ve Tem cihazı kullanılarak sentezlenen katalizörler performansları değerlendirilmeye çalışılmıştır. Kısaca bu cihazların nasıl kullanıldığına ve hesaplamaların nasıl yapıldığına değiniceğim.

Tablo 5.1 Yakıt Hücresi Katalizörlerinde uygulanan karakterizasyon tekniklerinin özeti[77; Evren Oğur, Yüksek Lisans Tezi, 2008].

Teknik	Kazanılan Bilgi
Döngüsel Voltametri	Metal yüzey alanı, Sınır akım değerlemesi
Gas Fazı Kemisorbsiyon (örn: CO, H ₂)	Metal yüzey alanı ve dağılımı
Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR)	Yüzeyde ve yapıdaki oksitlerin indirgenme sıcaklığı
Sıcaklık Programlı Yükseltgeme (TPO)	Yüzeyde ve yapıda indirgeme sıcaklığı
Sıcaklık Programlı Desorbsiyon (TPD)	Metal yüzey alanı ve dağılımı
X-ray Difraksiyon (XRD)	Metal kristal boyutu, Metal lattice parametresi (alaşım derecesi)
X-ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	Atomik Kompozisyon, Bileşenlerin indirgeme bölgeleri
Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	Topaklaşma morfolojisi
Transmisyon Elektron Mikroskopu (TEM)	Tanecik Boyutu Dağılımı, Topaklaşma morfolojisi

5.1.1 Sentezlenen Katalizörlerin Döngüsel Voltametri ile Aktif Yüzey Alanları ve Sınırlayıcı Akım Değerleri

Katalizörlerin aktifliği döngüsel voltametri yöntemi ile ölçülmüştür. Döngüsel voltametri bir çözelti içinde bulunan çalışma elektroduna bir gerilim uygulanır. Gerilim sonucu redoks tepkimesinden oluşan faradaik akım kaydedilir ve gerilim-akım eğrileri çizilir. Gerilim belirli bir değerden başlar ve belirtilen bir değere doğru belirli adımlarla gider. Hedef gerilime varıldığında gerilim belirli adımlarla azalmaya ve ilk belirlenmiş gerilim değerine gitmeye başlar. Böylece belirlenmiş iki gerilim arasında döngüsel tarama yapması sebebiyle cihaza ve yönteme döngüsel voltametre denmiştir. Bu yöntemle redoks aktif sistemlerin incelenmesi kolay ve ucuz olduğu için katalizör performanslarının belirlenmesinde bu yöntem tercih edilmiştir.

Döngüsel voltametre cihazı çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrodu olmak üzere üç ana kısımdan oluşur (Şekil 7.3). Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında belli bir gerilim oluşturulurken bu gerilim sonucu çalışma elektrodunda oluşan akımlar bir potansiyosattan geçerek karşıt elektroda transfer olur. Potansiyostattan geçen akım-gerilim değerleri kaydedilir ve bir kart aracılığı ile bilgisayara gönderilir. Bilgisayarda bu değerler kaydedilir[78;Civaş A., Yüksek Lisans Tezi, 2008].

Platin başına düşen aktif yüzey alanını ($\text{m}^2/\text{g Pt}$) tayin amaçlı deneyleri uygulamak için ilk olarak katalizör bir çalışma elektrotu üzerine yerleştirilir. Bunun için cam karbon tipi çalışma elektrotu seçilmiştir. Bu elektrotun özelliği gaz geçirmez oluşu, yüksek kimyasal dirence sahip olması ve yüksek saflıkta üretilmesidir. Katalizörün elektrot yüzeyinde homojen bir şekilde dağılımının sağlanması için katalizörün küçük taneciklerden oluşması ve iyice homojenleştirilmiş olması gerekmektedir[79; H.A.Gasteiger et al., 2005]. Kütle transferi kayıplarını önlemek için elektrotun yüzeyine çok ince bir tabaka oluşturacak miktarda katalizör eklenir. Bu ince film şeklinde kaplamanın yapılabilmesi için çok seyreltik bir katalizör sıvısı hazırlanır.

Katalizör sıvısı toz halinde bulunan katalizör ile alkol ve suyun karıştırılmasıyla elde edilir. Alkol olarak isopropanol, metanol, etanol veya

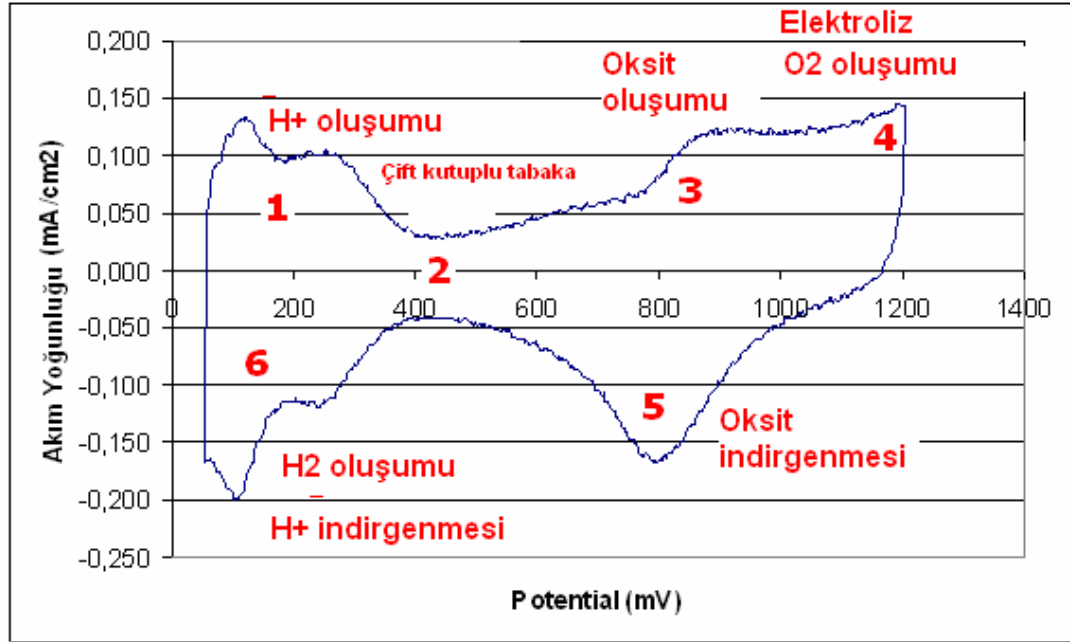
propandiol kullanılabilir. Seyreltilmiş katalizör sıvısı hazırlanırken iyice homojenleştirilmiş olmasına dikkat edilmelidir. Homojen dağılım için hazırlanan katalizör sıvısının sadece bir karıştırıcı ile karıştırılması yeterli olmamaktadır. Başlangıçta manyetik karıştırıcıyla sıvı bir miktar karıştırıldıktan sonra, sıvıyı içine alıp sonra tekrar yükseklik olarak farklı bir noktadan dışarıya bırakarak çalışan bir homojenleştirici ile katalizör sıvısı iyice homojenleştirilir. Katalizör, yapışan tanecikleri birbirinden ayırmak için çok ufak boyutlarda zirkon topları ile reaktif olmayan nalgene tüplerinin içinde değirmende uzun süre öğütülmelidir veya bir ultrasonik homojenleştirici ile ultrasonik dalgaya maruz bırakılmalıdır[79; H.A.Gasteiger et al., 2005].

Hazırlanan katalizör sıvısı daha önce 0,05 mikron seviyesinde parlatılmış cam karbon elektrot yüzeyine, bir mikro pipet yardımı ile damlatılır. Burada birim alana düşen platin miktarı hesap edilerek, katalizörleri birbiriyle karşılaştırmak için, sabit bir oranı koruyacak miktarda katalizör sıvısı elektrot yüzeyine damlatılır. Bundan sonra sıvının kuruyup yüzeyde katı bir katalizör tabakasının oluşması beklenir. Bu süreci hızlandırmak için elektrot düşük sıcaklıkta bir fırına yerleştirilebilir veya mor ötesi ışığa maruz bırakılabilir. Katalizörün elektrotta tutunmasını sağlamak için çok düşük miktarda aşırı seyreltilmiş nafyon çözeltisi katalizörün üzerine damlatılır. Yüzey kuruyunca elektrot test yapmaya hazır hale gelir[79, 80; V.S. Murthi et al.,2004, 81; U.A. Paulus et al. 2002].

Hazırlanan elektrot, sıvı bir elektrolit, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrottan oluşan Şekil 7.3'deki gibi bir elektrokimyasal yarım hücre düzeneğinin içine daldırılır. Sıvı elektrolit olarak sülfürik asit veya perklorik asit kullanılmaktadır[79, 81]. Perklorik asit sülfürik aside oranla daha az emici bir elektrolittir. Bunların dışında Triflorometan sülfonik asit ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ / TFMSA) elektrolitinin daha hassas olduğu literatürde belirtilmektedir (Murthi et al, 2004). Referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmaktadır. Bu elektrot potansiyel değiştirilerek uygulanan döngüsel voltametri deneylerinden sonra referans hidrojen elektrotuna nazaran potansiyelini nispeten koruduğu ve kimyasal direnci iyi olduğu için seçilmiştir. Bir süre sonra yüzeyinin tekrar kaplanması gerekebilir. Bunun için gümüş ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltisinde aynı çözeltiye yerleştirilen platin

$$\text{Aktif Yüzey Alanı} = \frac{\text{Ortalama Alan}(Q_h)}{0.21 \cdot \text{Yükleme} \cdot \text{Tarama Hızı}} \dots\dots\dots(5.1)$$

5.1.2.Döngüsel Voltametri Deneyi Sırasında Oluşan Reaksiyonlar



Şekil 5.3. Pt nin Döngüsel Voltametri ve oluşan Kimyasal Reaksiyonlar [82].

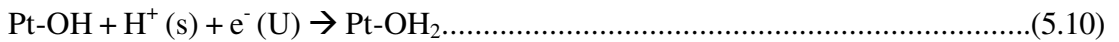
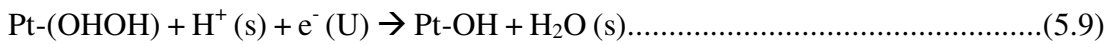
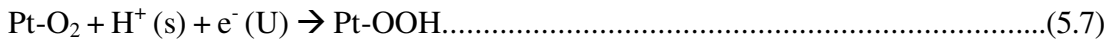
1. $H_2 \rightarrow 2H^+$ (5.2)
2. Çifte Katman Bölgesi (Yüzeyde Bir Şey Olmaz)
3. $M + O_2 \rightarrow MO_x$ (5.3)
4. $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$ (5.4)
5. $MO_x \rightarrow M + \frac{1}{2} O_2$ (5.5)
6. $2H^+ \rightarrow H_2$ 5.6)

Yukarıda reaksiyonlardan 1 ve 5 nolu reaksiyonlar yakıt hücresi reaksiyonlarını, 4 nolu reaksiyon ise elektroliz reaksiyonlarını temsil etmektedir. Yaptığımız döngüsel voltametri deneylerinde -320, 500 mV değerleri arasında kalınmıştır. -320 mV Ag/AgCl referans elektrotunun potansiyelidir ve bu sebepten dolayı deneye -320 mV değerinde başlatılır ki bu değer normalde 0 mV değerine denk gelmektedir.

Döngünün 500 mV da yani gerçekte 820 mV değerlerinde bitirilmesinin nedeni ise bu potansiyel değerinden yukarıda oksitlenme reaksiyonları olur ve oluşan metal oksidin indirgenme reaksiyonu zor olduğundan bu potansiyel değerinden yukarıya çıkılmaz.

5.1.2. Nanokatalizörlerin Kinetik Özelliklerinin Elde Edilmesi

Nanokatalizörlerin kinetik özelliklerinin tespiti için döner disk elektrot yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde çalışma elektrotu döndürülerek akım ve potansiyeli etkileyen etmenler ortadan kaldırılmıştır. Çalışma elektrotunun döndürülmesiyle kütle transferi ortadan kaldırılmıştır. Bu deneyde bir sınırlayıcı akım değeri elde edilir. Bu sınırlayıcı akım değerini negatif yönde yükseltmek için elektrot daha hızlı çevrilir. Döndürme hızıyla sınırlayıcı akımın değişimi incelenir. Bu değişimden yola çıkarak indirgenme stoykiometrisini belirten Levich katsayısı tespit edilir. Bu değer elektrolite bağlı olarak hesaplanan teorik Levich katsayısıyla karşılaştırılır. İki katsayı arasındaki orandan katalizör yüzeyinde 2 elektron transferi mi, 4 elektron transferi mi veya her ikisinin de beraber mi gerçekleştiği anlaşılabılır. Dolayısıyla H₂O₂ oluşumu hakkında fikir sahibi olunabilir. Elde edilen sonuç, bir sonraki yöntemle (H₂O₂ oluşumunun incelenmesi) H₂O₂ miktarını kesin olarak tayin edildiğinde sonuçların doğruluğu konusunda yardımcı olacaktır. Levich katsayısı ve döndürme hızının etkisini göz önüne alarak kinetik akım tayin edilir. Aşağıda oksijen indirgenme reaksiyonları verilmiştir.



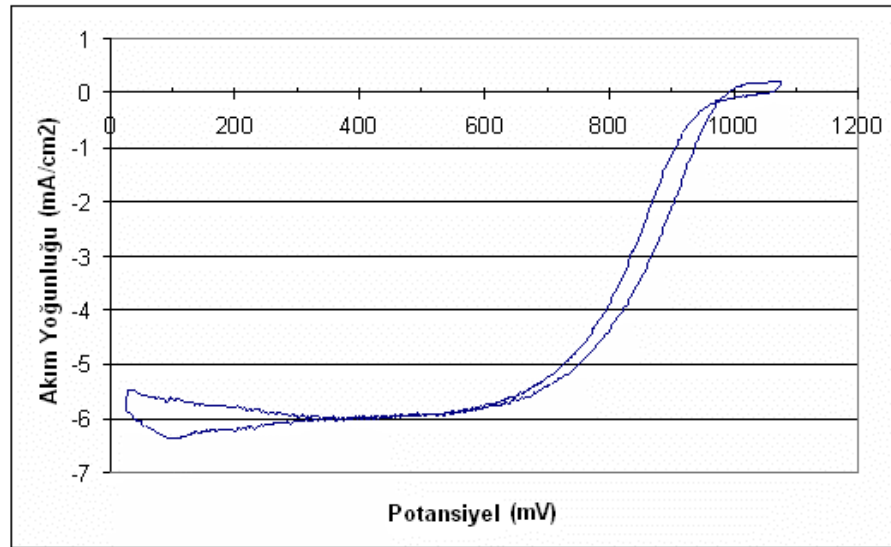
Kinetik akım (3.5.) numaralı eşitlik ile ölçülen disk akımından hesaplanabilir. [81].

$$\frac{1}{i_k} = \frac{1}{i} - \left(\frac{1}{i_f} + \frac{1}{i_d} \right) = \frac{1}{i} - \left(\frac{L}{n_e F C_f D_f} + \frac{1}{B \omega^{1/2}} \right) \dots \dots \dots (5.11)$$

Burada i_f Nafyon tabakasından O_2 gazının difüzyonu sebebiyle gerçekleşen sınırlayıcı akım, i_d elektrotun yüzeyinde dönmeden bağımsız olarak sabit kalan elektrolit sebebiyle gerçekleşen sınırlayıcı akımdır. n_e transfer olan elektron sayısı, F Faraday sayısı, C_f Nafyon filmdeki O_2 konsantrasyonu $1,18 \text{ mol/m}^3$, D_f O_2 gazının nafyon filmde yayınma katsayısı $1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [21], B Levich katsayısı, L nafyon filmin kalınlığı $0,1 \mu\text{m}$ [16] ve w elektrotun dönme hızıdır. Teorik Levich katsayısı (3.6) numaralı eşitlik ile hesaplanabilir[80, 81].

$$B_t = 0.62n_eFD^{2/3}v^{-1/6}C_0 \dots\dots\dots(5.12)$$

Burada n_e transfer olan elektron sayısı, D elektrolitin difüzyon katsayısı, v elektrolitin viskozitesi ve C_0 elektrolitin O_2 konsantrasyonudur.



Şekil 5.4. Tipik Döner Disk Elektrot Polarizasyon Eğrisi

Hazırlanan nanokatalizörlerin diğer önemli kinetik parametreleri olan özgül akım yoğunluğu (specific current density, i_s) ve kütleli akım yoğunluğu (mass current density, i_m) değerlerinin de hesaplanması ve karşılaştırılması gerekmektedir. Hesaplanan bu değerler bize hazırlanan nanokatalizörlerin aktiflikleri ve performansları açısından önemli bilgiler vermekte ve aralarında karşılaştırma imkânı

sağlamaktadır. Eşitlik 4.4 ve 4.5'te bu değerlerin hesaplanma yöntemleri verilmektedir.

Özgül akım yoğunluğu

$$i_s = \frac{i_k}{A_{Pt} \cdot L_{Pt}} = \frac{i_k \cdot 0.21}{Q_h} \left(\frac{\mu A}{cm^2_{Pt}} \right) \dots\dots\dots(5.13)$$

Kütlesel akım yoğunluğu;

$$i_m = \frac{i_k}{L_{Pt}} \left(\frac{A}{mg_{Pt}} \right) \dots\dots\dots(5.14)$$

Eşitlikteki L_{Pt} , yüklenen Platin miktarı; i_k hesaplanan kinetik akımdır.

5.2. Akımsız Biriktirme Yöntemi Kullanılarak Katalizör Sentezlenmesi

Akımsız biriktirme yöntemi pratik ve ucuz bir yöntem olduğundan, kaplamada tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemde kullanılan malzemeler ;

- katalizör desteği olarak karbon siyahı olan Vulcan XC-72 ,
- platin kaynağı olarak $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ tuzunun sudaki çözeltisi
- indirgen olarak $NaBH_4$ kullanılırken,
- pH ayarlamak için NH_4OH ve asetik asit
- yıkama çözeltisi ve çözücü olarak deiyonize su ve etanol
- karbon modifikasyonları için kullanılan HNO_3 (merck) , Sitrikasit monohidrat
- laboratuvar malzemesi olarak da; 250 ml'lik erlen, 100 ml'lik balonjoje, cam petri kabı, süzme ünitesi, vakum pompası, 0,45 filtre, hot blade(manyetik karıştırıcılı ısıtıcı), manyetik balık, vakumlu etüv

Genel olarak deneyin yapılışı şöyledir;

Akımsız biriktirme yapmak için ilk olarak platin çözeltisi hazırlanır(1g $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ tuzu/500mldeiyonize su). Bu çözeltiden 50 ml alınarak 250 ml'lik erlene aktarılır ve 100 ml deiyonize su ilave edilerek seyreltilir. İstenilen pH seviyesine ayarlandıktan sonra erlenin içerisine manyetik balık atılarak bir süre karışması sağlanır. Daha sonra $NaBH_4$ çözeltisi damla damla ilave edilerek çözeltinin

rengi altın sarısına dönene kadar indirgeme yapılır. Karbon destek tartılarak erlendeki çözeltiye ilave edilir ve 1 saat kadar manyetik karıştırıcıda karışması sağlanır. Sentezlenen katalizör çözeltisi 0,45 mikron çapında gözenekleri olan süzgeç kağıdı ile vakum pompası yardımıyla süzülür ve bir petri kabına alınır. 60°C de vakumlu etüvde 2 saat kurutulur. Etüvden çıkarıldıktan sonra kazınır.

Katalizör sıvısı hazırlanır(5.1.1’de anlatıldığı şekilde) ve daha önce 0,05 mikron seviyesinde parlatılmış camsı karbon üzerine bir mikro pipet ile damlatılır. Döngüsel voltametri cihazında katalizör analiz edilir.

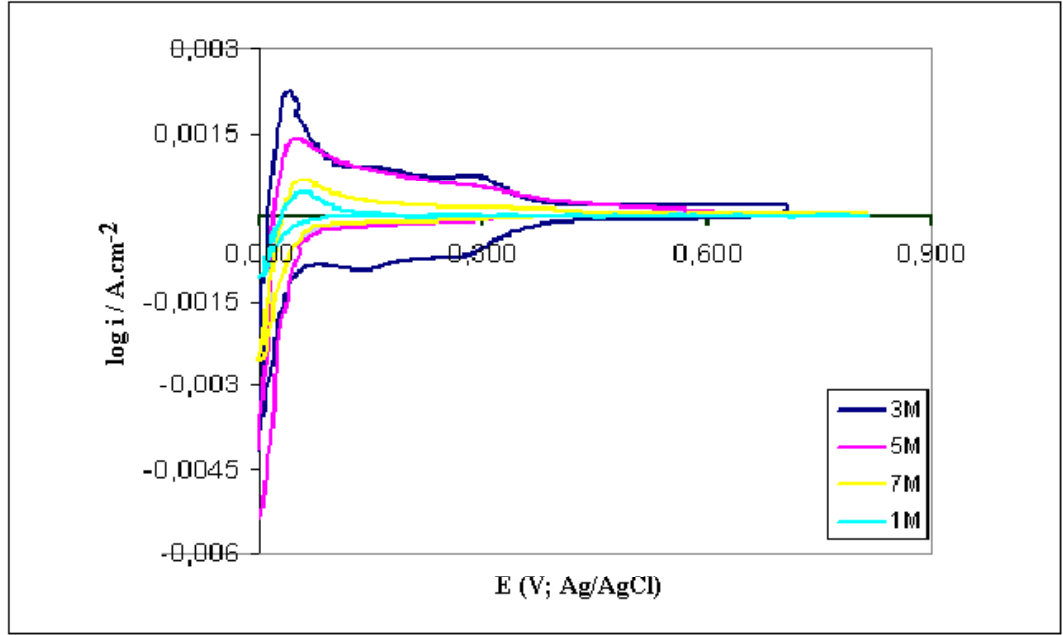
Yapacağım katalizör sentezlerinde, yapmış olduğum literatür taramalarına dayanarak katalizörün yüzey alanını arttırmak ve partikül boyutunu azaltmak için bazı değişkenlerle oynayarak katalizör üzerindeki etkisini araştıracağım.

5.2.1.Katalizör Sentezinde NaBH₄ Konsantrasyonu Etkisi

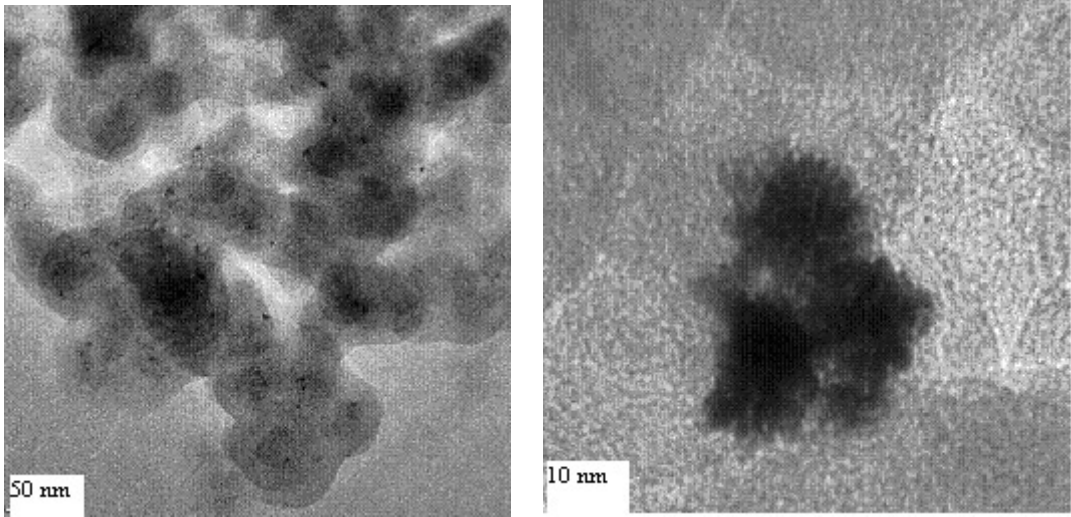
Akımsız biriktirme yöntemi kullanarak sentezlenen katalizörde indirgen olarak farklı konsantrasyonlarda NaBH₄ çözeltisi (0,001M,0,003M, 0,005M, 0,007M) hazırlanarak sentezlenen katalizörün, döngüsel voltametri deneyleri sonucunda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 5.5’de, elde edilen sonuçlar Tablo 5.2’de gösterilmektedir. Ayrıca TEM görüntüleri Şekil 5.6, 5.8, 5.10, 5.11’de ve EDX görüntüleri de Şekil 5.7, 5.9, 5.11, 5.13’de gösterilmiştir. Denemelere isim verirken kolaylık olması açısından 0,001M yerine 1M olarak gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Farklı Konsantrasyondaki İndirgeyicilerle Hazırlanan Katalizörlerin 0,5M H₂SO₄ İçerisindeki Aktif Yüzey Alanları

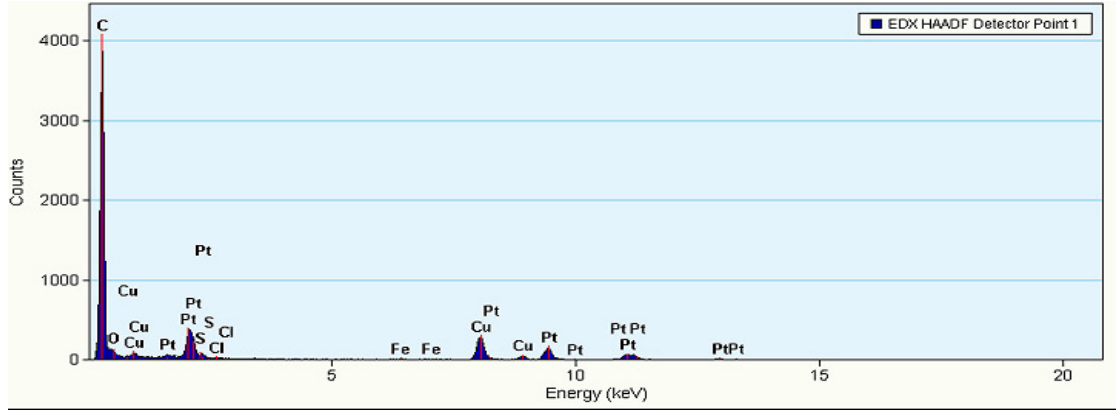
Konsantrasyon(M)	Pt/C	Yükleme($\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$)	Tarama Hızı(mV/s)	Yüzey alanı($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
1M NaBH ₄ ile indirgenen katalizör	2/1	16	100	26,099
3M NaBH ₄ ile indirgenen katalizör	2/1	16	100	56,269
5M NaBH ₄ ile indirgenen katalizör	2/1	16	100	32,021
7M NaBH ₄ ile indirgenen katalizör	2/1	16	100	11,048



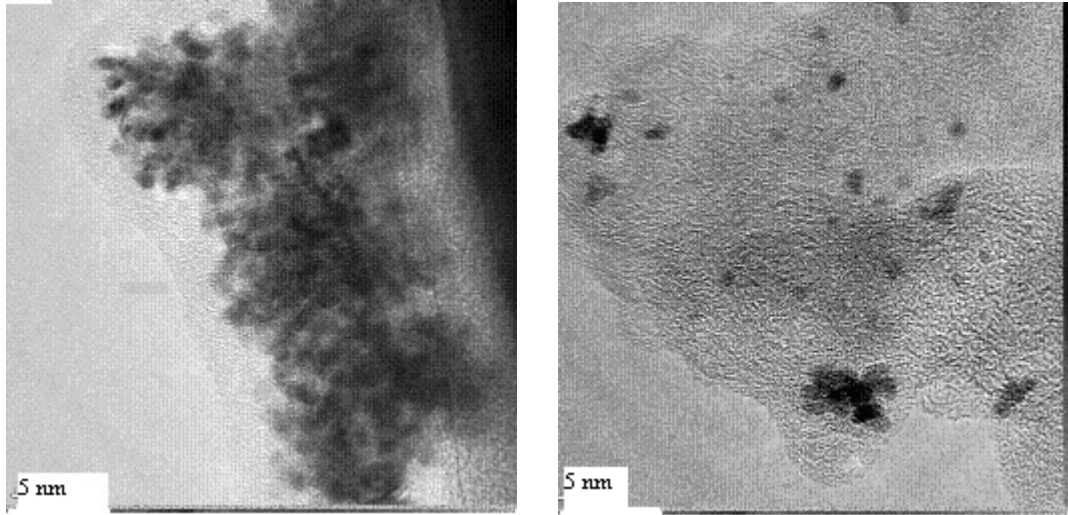
Şekil 5.5. Farklı Konsantrasyondaki İndirgeyicilerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel Akım Yoğunluğu Eğrileri.



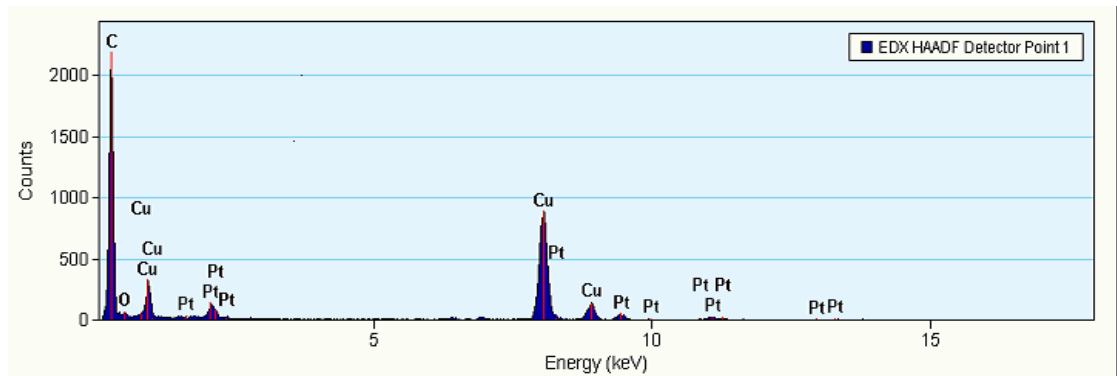
Şekil 5.6. 1M NaBH₄ ile İndirgenen Numunenin TEM Görüntüleri



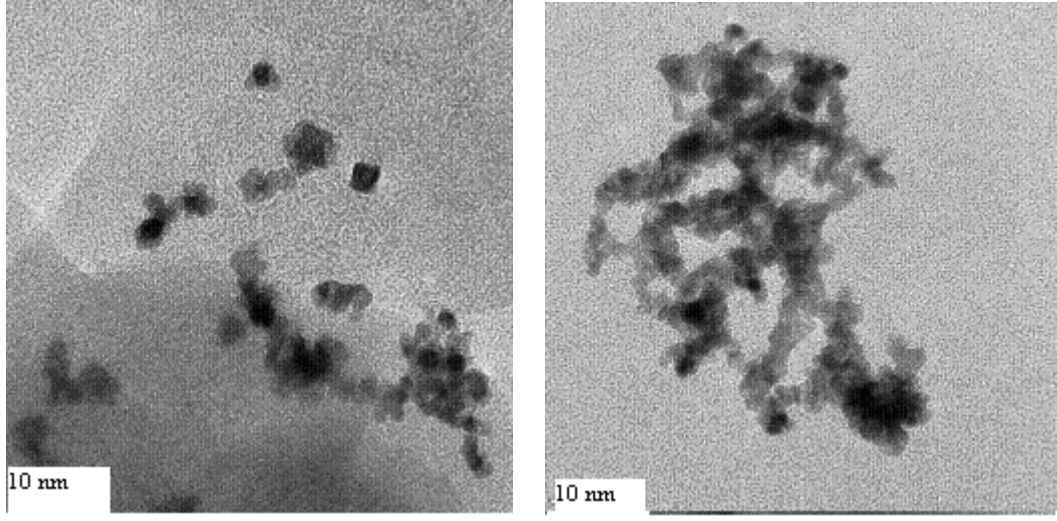
Şekil 5.7. 1M NaBH₄ İle İndirgenen Numunenin EDX Görüntüsü



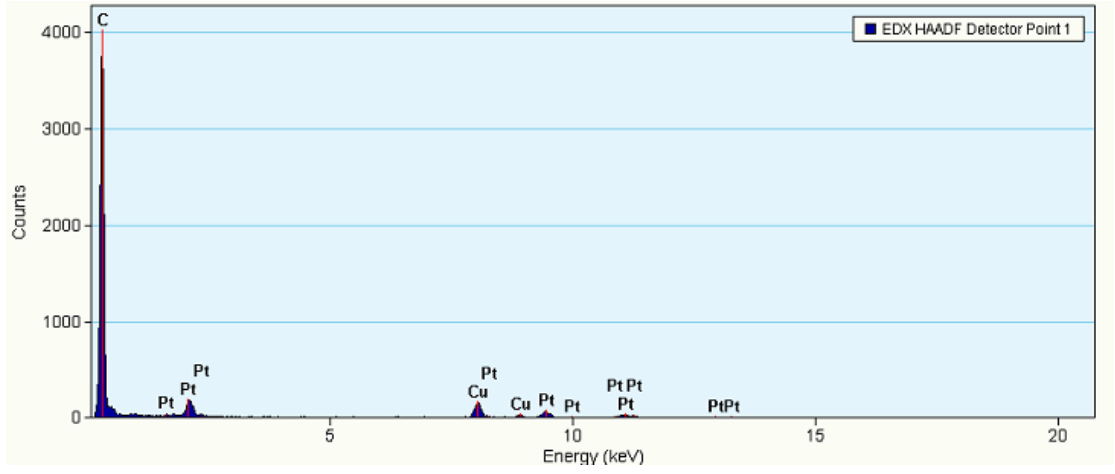
Şekil 5.8. 3M NaBH₄ ile İndirgenen Numunenin TEM Görüntüleri



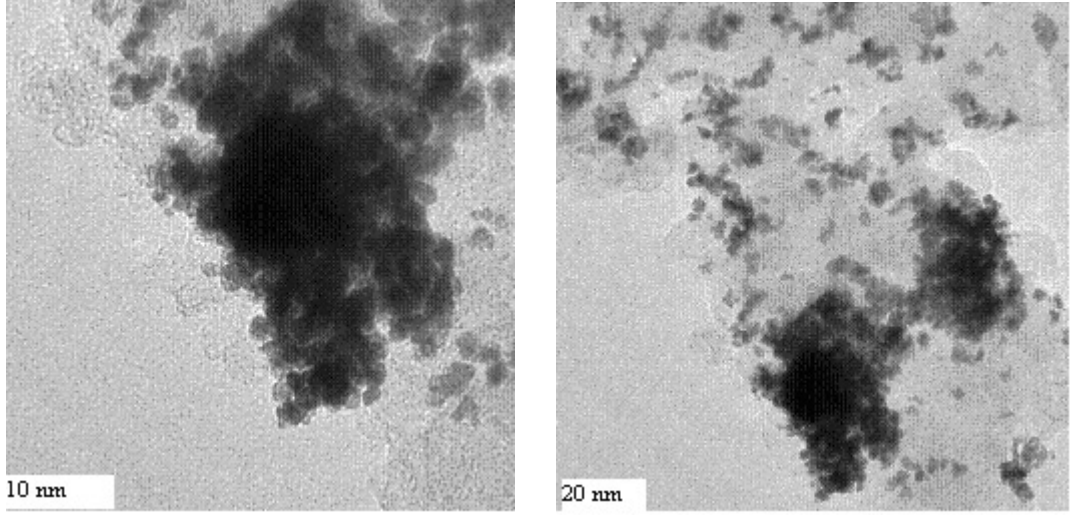
Şekil 5.9. 3M NaBH₄ ile İndirgenen Numunenin EDX Görüntüsü



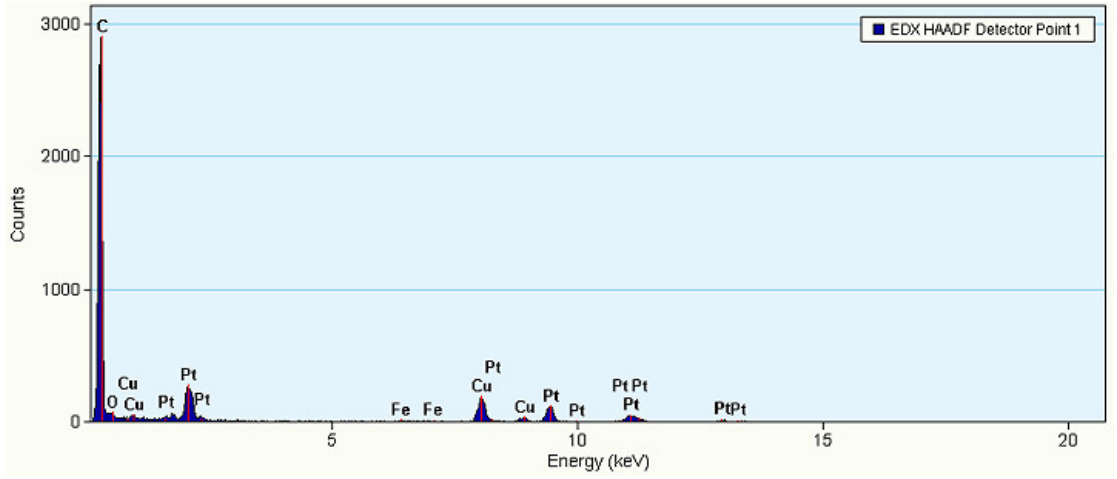
Şekil 5.10. 5M NaBH₄ ile İndirgenen Numunenin TEM Görüntüleri



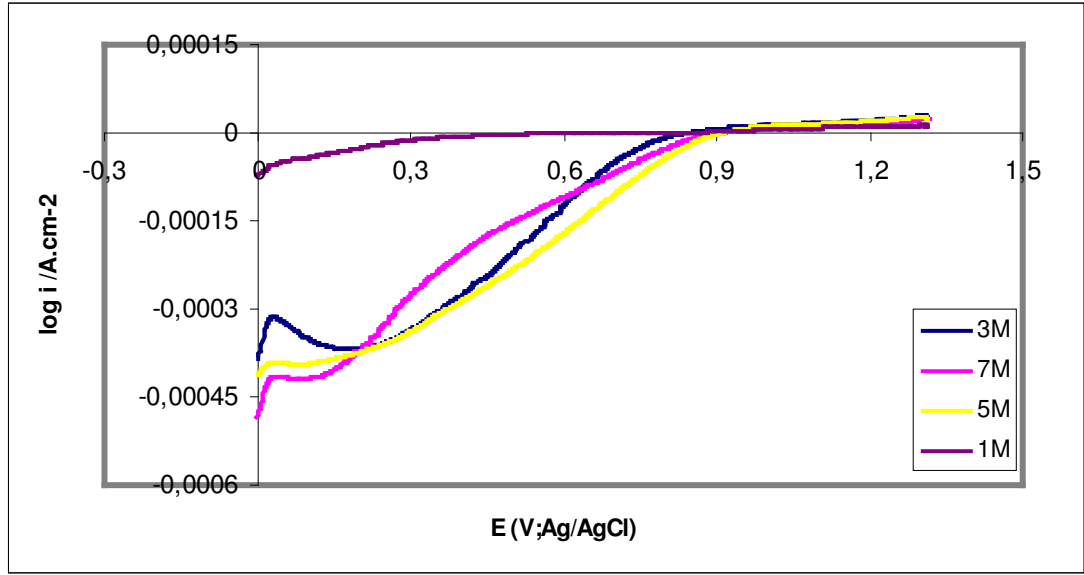
Şekil 5.11. 5M NaBH₄ ile İndirgenen Numunenin EDX Görüntüsü



Şekil 5.12. 7M NaBH₄ ile İndirgenen Numunenin TEM Görüntüleri



Şekil 5.13. 7M NaBH₄ ile İndirgenen Numunenin EDX Görüntüsü



Şekil 5.14. Farklı Konsantrasyondaki İndirgeyicilerle Hazırlanan Katalizörlerin 1600 rpm Dönme Hızındaki Akım-Potansiyel Eğrileri.

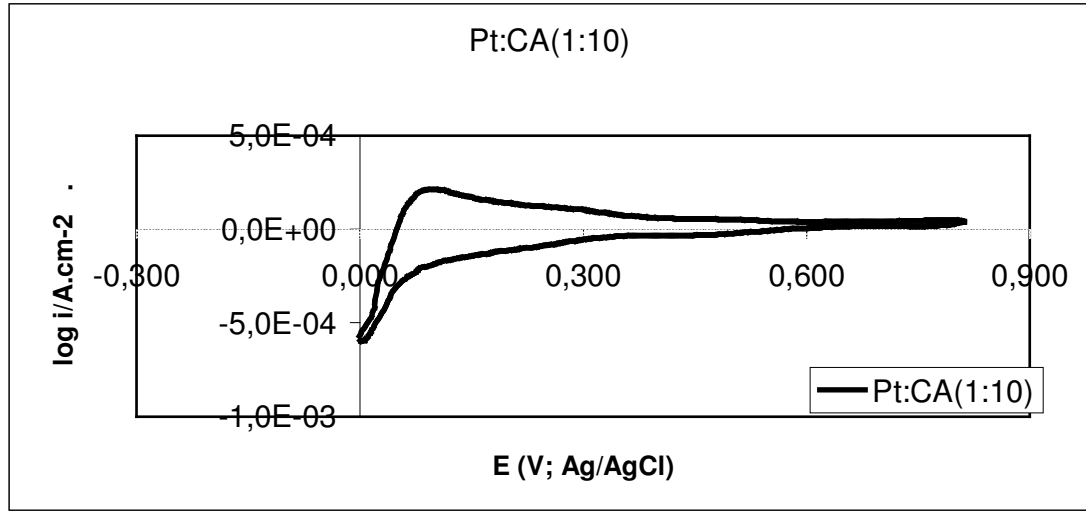
7M ve 3M NaBH_4 indirgenleri kullanılarak karbon kağıt GDL üzerinde platin depolamaya çalışıldı fakat döngüsel voltametriye bakıldığında hiçbir reaksiyon vermedi. TEM sonuçları değerlendirildiğinde 3M NaBH_4 ile indirgenen numunelerin platin nano parçacık boyutunun 1-2 nm aralığında olduğu ve diğer numunelere göre dağılımının daha iyi olduğu görülmüştür, diğer numunelerde çok fazla topaklanma olmuştur. CV alanları göz önünde bulundurulduğunda en iyi sonuç yine 3M NaBH_4 ile indirgenen numunelerde elde edilmiştir. Bundan sonraki numunelerde 3M NaBH_4 ile indirgen kullanılarak devam edilecek ve dağılımı daha iyi sağlamak için stabilizatör eklenecektir.

5.2.2.Katalizör Sentezinde Stabilizatör Etkisi

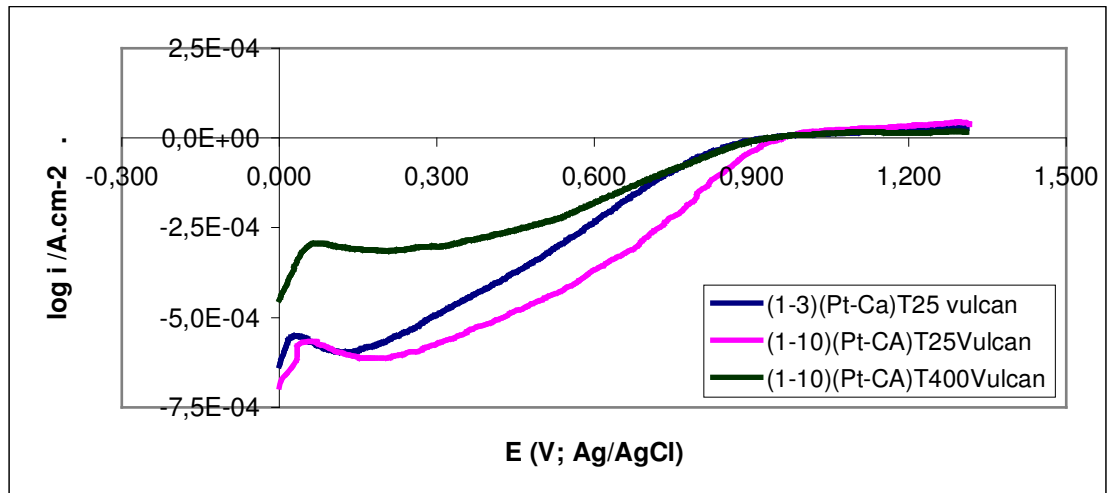
Platin parçacıklarının homojen dağılması için iyi bir stabilizatör olan sitrikasit monohidrat farklı iki oranda katılır. Hazırlanan platin çözeltisinin pH'ı 4,5'e ayarlanır. Pt:CA (1:3) oranında ve Pt:CA (1:10) mol oranında tartımlar alınır. Karbon desteği ve sitrikasit monohidrat birlikte çözeltiye ilave edilir. 2,5 saat karıştırıldıktan sonra beyaz bantlı süzgeç kağıdından süzülür. 2 saat 60°C vakumlu etüvde kurutulur. CV alan sonuçları iyi çıkan numune Pt:CA (1:10) 400°C de Argon gazı altında 2 saat fırınlanır.

Tablo 5.3. Farklı Pt:CA Oranlarında Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları

Pt:CA	Pt/C	Yükleme($\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$)	Tarama Hızı(mV/s)	Yüzey alanı($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
Pt:CA (1:10)	2/1	16	100	11,389
Pt:CA (1:3)	2/1	16	100	-
Pt:CA (1:10) 400°C	2/1	16	100	-



Şekil 5.15. Pt:CA (1:10) katalizörünün Potansiyel-Gerilim Eğrisi



Şekil 5.16. Pt:CA Katalizörlerinin 1600 rpm'de Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri

Tablo 5.4. Farklı oranlardaki (Pt-CA) Katalizörlerinin 25°C’de Yapılan Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları

	Tafel Eğimi (mV/decade)	0,75V Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	0,80V Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	0,85V Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	0,90V Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	i_{lim} (mA/cm ²)
((Pt-CA)T25Vulcan (1-10)(Pt-CA)T25Vulcan	67,4	-9,24E-05	-5,17E-05	-2,47E-05	-7,75E-06	0,592
(1-3)(Pt-CA)T25Vulcan	42,7	-2,172E-04	-1,440E-04	-9,008E-05	-3,563E-05	0,612
(1-3)(Pt-CA)T400 vulcan	71,7	-8,42E-05	-5,14E-05	-2,50E-05	-3,55E-06	0,305

5.2.3 Karbon Desteği Modifikasyonu Etkisi

Karbonun desteğin yüzey alanını arttırmak için bazı modifikasyonlar yapılacaktır. Sitrikasit monohidrat ve nitrik asit ile bazı kimyasal maddelerle modifikasyonlar denenecektir.

Modifikasyon1

1g Vulcan XC-72 karbon desteğine 1 g sitrikasit monohidrat ve 100 ml deiyonize su ilave edilir. 30 dakika ultrasonik karıştırıcıda daha sonra 1 saat manyetik karıştırıcıda pasta kıvamına gelene kadar beklenir. 240°C lik fırında yaklaşık 2 saat kurutulur[83, Chee Kok Poh et al., 2008].

Modifikasyon2

5M HNO₃ çözeltisi hazırlanıp (34,8 ml %65’lik HNO₃ çözeltisi 100 ml deiyonize su ile karıştırılır) 100 ml 5M HNO₃ ile 2g Vulcan XC-72 karıştırılır. Hotblade üzerinde ~50-60°C sıcaklıkta 2 saat tutulur daha sonra deiyonize su ile yıkanır. Adi süzgeç kağıdından süzülerek vakumlu etüvde 40°C sıcaklıkta kurutulur. NH₄OH çözeltisinde 50°C de 60 dakika bekletilir. Oksidatif işlem karbon yüzeyindeki karboksilik asit gruplarını arttırmalıdır. Karbon pH 14’de 50°C de 60 dakika bekletilerek karboksilat(RCOO-) gruplarına cevap vermesi için için yüzeyi karboksilik asit gruplarıyla kaplanır[84; Kevin D. Beard et al., 2008].

Modifikasyon 1 deki CA 'lı karbon desteği ile Modifikasyon 2'deki HNO₃ 'lü karbon desteği 3M NaBH₄ indirgeni ile katalizör sentezi yapılmıştır.

25 ml H₂PtCl₆.6H₂O çözeltisi 250 ml'lik erlene aktararak 50 ml deiyonize su ile seyreltilir. Manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 30 dakika orta seviyede karıştırılır. pH 4,5'e 0,5 M'lık NH₄OH ile ayarlanır. Bu çözeltiye 3M NaBH₄ indirgen çözeltisi damla damla ilave edilir. 0,025g Modifikasyon 1 deki CA 'lı karbon desteği tartılarak ilave edilmiştir. 1,5 saat manyetik karıştırıcıda tutulur. Süzgeç kağıdından süzülür. Vakumlu etüvde 60°C de 2 saat tutulur ve daha sonra kazınır.

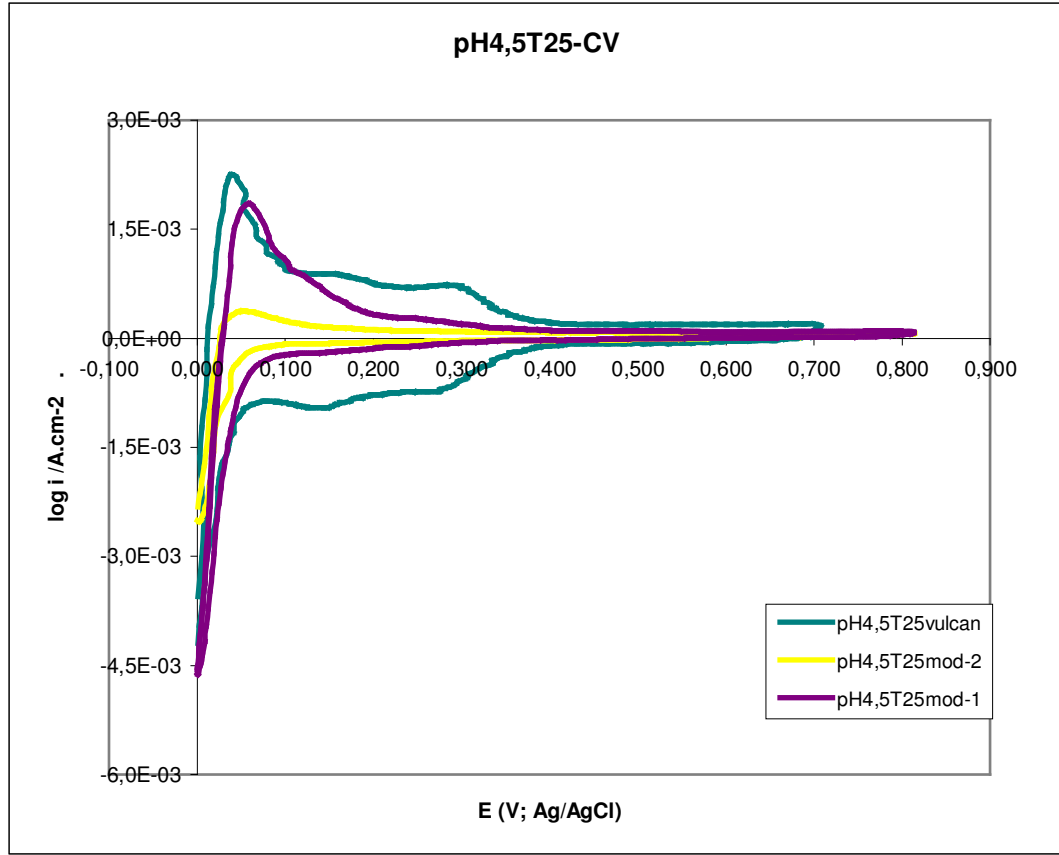
3 farklı karbon desteği kullanılarak 3 farklı pH ve 2 farklı sıcaklıkta denemeler yapılacaktır. Ayrıca mikrodalga deneyi de yapılacaktır.

5.2.3.1. Sıcaklık ve pH Etkisi

Modifikasyon yapılmış ve yapılmamış karbon desteklerine farklı sıcaklık ve pH uygulayarak sonuçlar karşılaştırılacaktır. Literatürlere göre NaBH₄ 'ün en etkili olduğu ortam ~80-90°C sıcaklık ve yüksek pH değerleridir. Bunun için 3 farklı pH ve 2 farklı sıcaklıkta denemeler yapılmıştır. Bunun için pH 4,5, pH 8 ve pH 10 ile 25°C ve 80°C sıcaklıklarında modifikasyonlu ve modifikasyonsuz karbon destekleri kullanılarak katalizör sentezlenmiştir.

Tablo 5.5. pH4,5T25 Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları

pH4,5T25	Pt/C	Yükleme($\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$)	Tarama Hızı(mV/s)	Yüzey alanı($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
pH4,5T25vulcan	2/1	16	100	56,26917
pH4,5T25mod-1	2/1	16	100	4,255172
pH4,5T25mod-2	2/1	16	100	34,53576

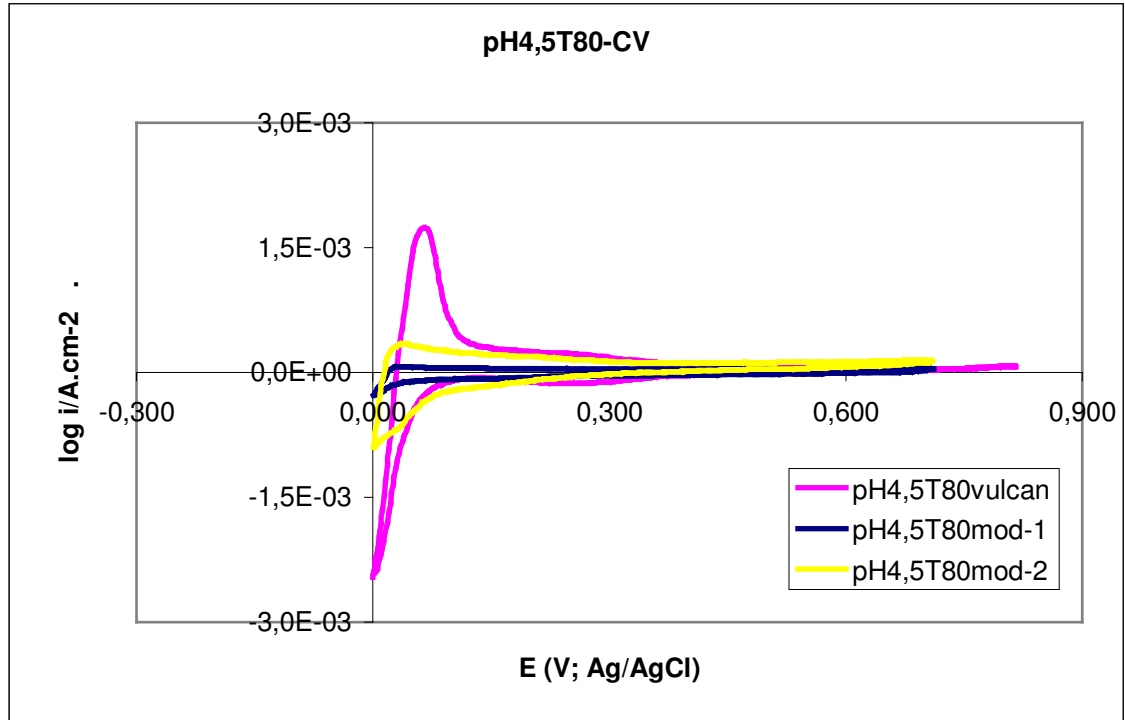


Şekil 5.17. pH4,5T25 Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerinin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri

Tablo 5.5’den görüleceği üzere en büyük aktif yüzey alanı modifikasyon yapılmamış karbon desteği olan Vulcan XC-72 ile elde edilmiştir. Numuneleri aynı pH olan pH 4,5’de sadece sıcaklık değişkeni değiştirilerek 80°C’de katalizör sentezlenecektir.

Tablo 5.6. pH4,5T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları

pH4,5T80	Pt/C	Yükleme($\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$)	Tarama Hızı(mV/s)	Yüzey alanı($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
pH4,5 T80 vulcan	2/1	16	100	23,67845
pH4,5 T80 mod-1	2/1	16	100	1,854365
pH4,5 T80 mod-2	2/1	16	100	11,08333



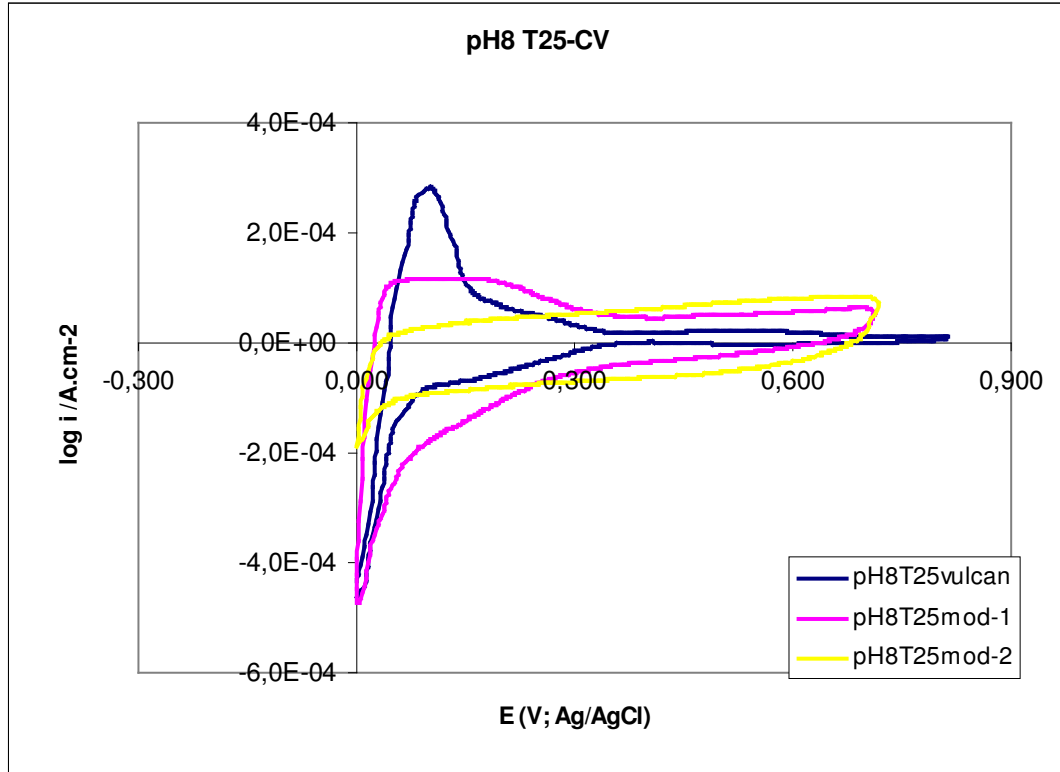
Şekil 5.18. pH4,5T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri

Tablo 5.6’da 80°C’de sentezlenen katalizörlerin aktif yüzey alanlarına bakıldığında, alanlarının yarı yarıya düştüğü görülmektedir. Kaynaklarda sıcaklıkla aktivitenin artacağı belirtilirken elde edilen sonuçlar bunu desteklememektedir.

Aynı karbon desteklerini kullanarak pH 8’de oda sıcaklığında katalizör sentezlenecektir.

Tablo 5.7. pH8T25°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları

pH8T25	Pt/C	Yükleme($\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$)	Tarama Hızı(mV/s)	Yüzey alanı($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
pH8T25vulcan	2/1	16	100	32,60457682
pH8T25mod-1	2/1	16	100	3,608685644
pH8T25mod-2	2/1	16	100	hesaplanamaz



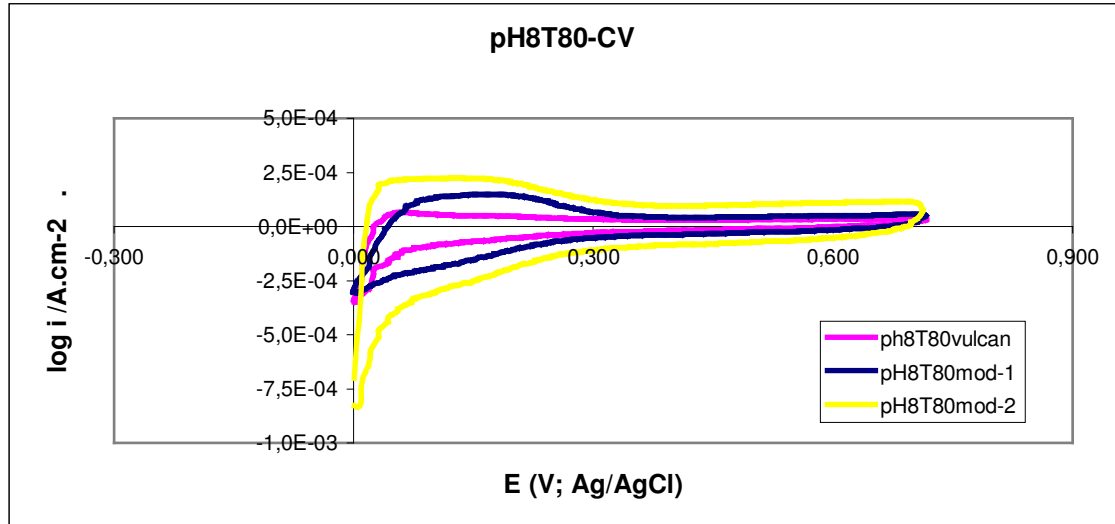
Şekil 5.19. pH8 T25°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri

Oda sıcaklığında pH 8’de sentezlenen numuneler arasında modifikasyonsuz karbon destekli katalizör 30 kat iyi sonuç vermiştir. HNO₃ ile modifiye edilen(mod-2) hiç reaksiyon vermemiştir.

pH 8’de hazırlanan numuneler 80°C sıcaklıkta sentezlenerek sıcaklığın etkisi incelenecektir.

Tablo 5.8. pH8T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları

pH8T80	Pt/C	Yükleme($\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$)	Tarama Hızı(mV/s)	Yüzey alanı($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
pH8T80vulcan	2/1	16	100	5,492069
pH8T80 mod-1	2/1	16	100	6,1905
pH8T80 mod-2	2/1	16	100	19,87265



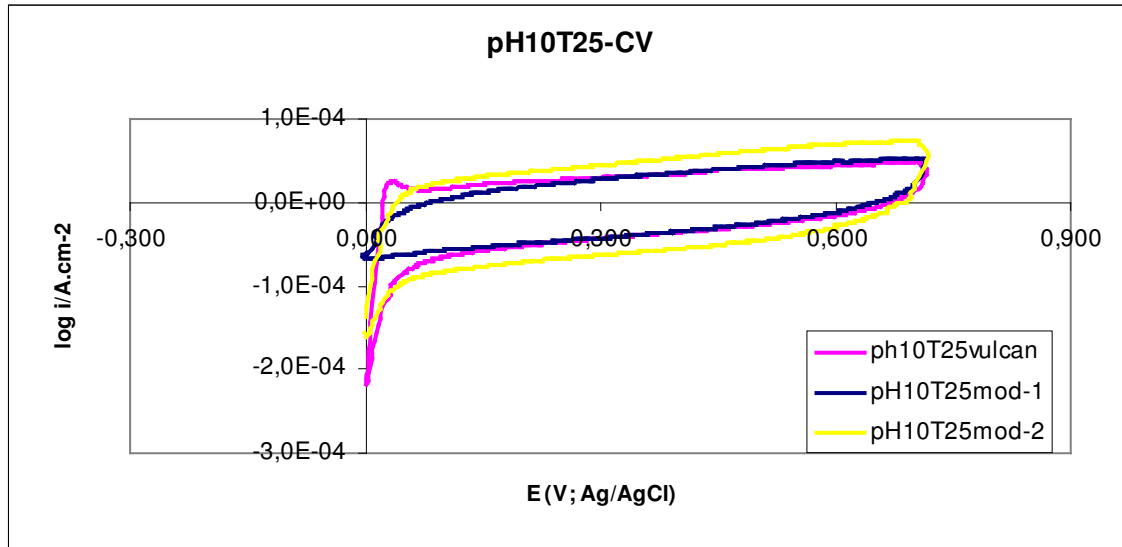
Şekil 5.20. pH8 T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri

Oda sıcaklığında sentezlenen pH4,5 için elde edilen veriler değerlendirildiğinde oda sıcaklığında sentezlenen modifikasyonsuz numune en iyi sonucu vermekle birlikte 80°C sıcaklıkta aktif yüzey alanı 6 kat azalmaktadır. Mod-2 karbon destekli numuneler ise oda sıcaklığında hiç alan vermezken 80°C sıcaklıkta pH 8’de hazırlanan numuneler arasında en iyi sonucu vermiştir. Mod-1 karbon destekli numuneler düşük yüzey alanı vermekle birlikte sıcaklığın artmasıyla alanı da iki katına çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde sıcaklık artışı ile mod-2’li katalizörün aktivitesi artmaktadır. Kaynaklarda HNO_3 ile modifiye edilen karbon desteğinin alkali ortamda daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir.

Bu denemelerin ardından pH10 için 25°C ve 80°C için farklı karbon destekleriyle katalizörler sentezlenmiştir.

Tablo 5.9. pH10T25°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları

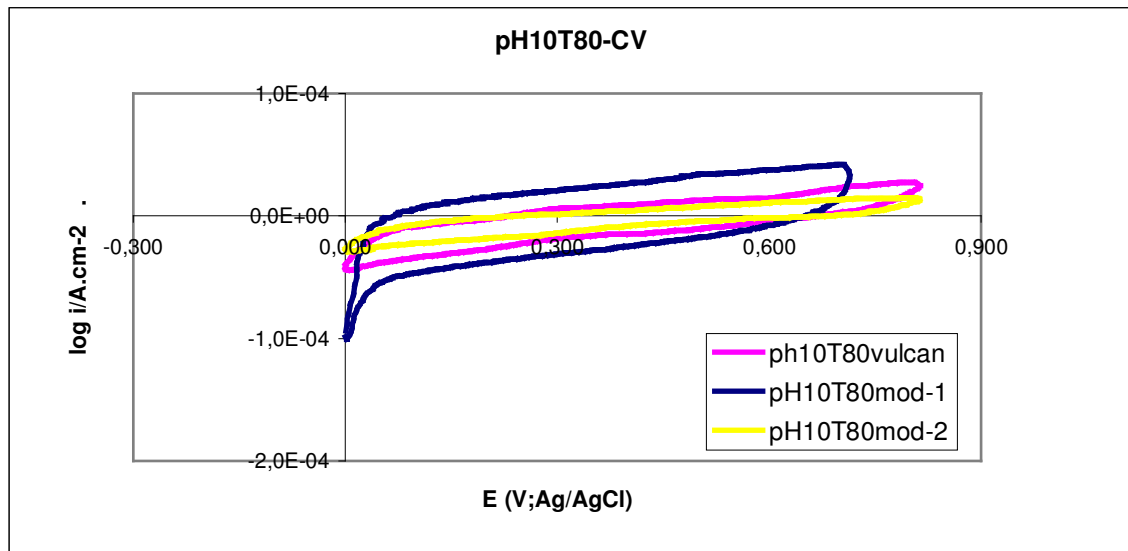
PH10T25	Pt/C	Yükleme($\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$)	Tarama Hızı(mV/s)	Yüzey alanı($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
pH10T25vulcan	2/1	16	100	hesaplanamıyor
pH10T25mod-1	2/1	16	100	hesaplanamıyor
pH10T25mod-2	2/1	16	100	hesaplanamıyor



Şekil 5.21. pH10T25°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri

Tablo 5.10. pH10T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları

PH10T80	Pt/C	Yükleme($\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$)	Tarama Hızı(mV/s)	Yüzey alanı($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
vulcanpH10T80	2/1	16	100	hesaplanamıyor
mod-1pH10T80	2/1	16	100	hesaplanamıyor
mod-2pH10T80	2/1	16	100	hesaplanamıyor



Şekil 5.22. pH10T80°C Şartlarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri

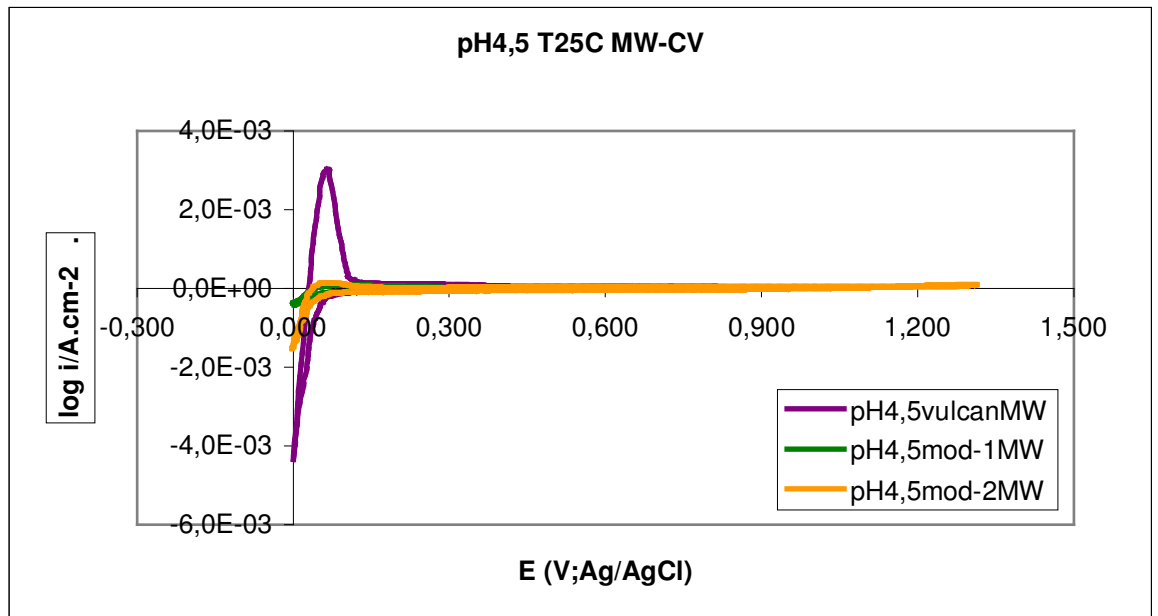
PH 10’da farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelerden hiçbirinde hiçbir reaksiyon gözlenmemiştir. Sıcaklığın değişmesi sonucu etkilememiştir. Platin bu ortamda çökmemiştir. NaBH_4 indirgen olarak alkali ortamda kullanıldığı belirtilmiş olsa da bu sonuçlar bu bilgi ile aynı yönde değildir.

5.2.3.2. Mikrodalga Etkisi

Modifikasyon yapılmış karbon destekleri kullanılarak pH 4,5’e ayarlanmış platin çözeltisine 3M’lık NaBH_4 indigen konulup 30 sn ev tipi mikrodalgada 1000wat ta 2450 MHz sabit frekansta tutulup sonra 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılır, süzülür. Vakumlu etüvde 2 saat tutulur ve süzgeç kağıdından kazınır.

Tablo 5.11. pH4,5T25 Mikrodalga Koşullarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerden Elde Edilen Aktif Yüzey Alanları

pH4,5MW	Pt/C	Yükleme($\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$)	Tarama Hızı(mV/s)	Yüzey alanı($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
pH4,5vulcan MW	2/1	16	100	21,41681
pH4,5mod-1 MW	2/1	16	100	5,637641
pH4,5mod-2 MW	2/1	16	100	2,484777

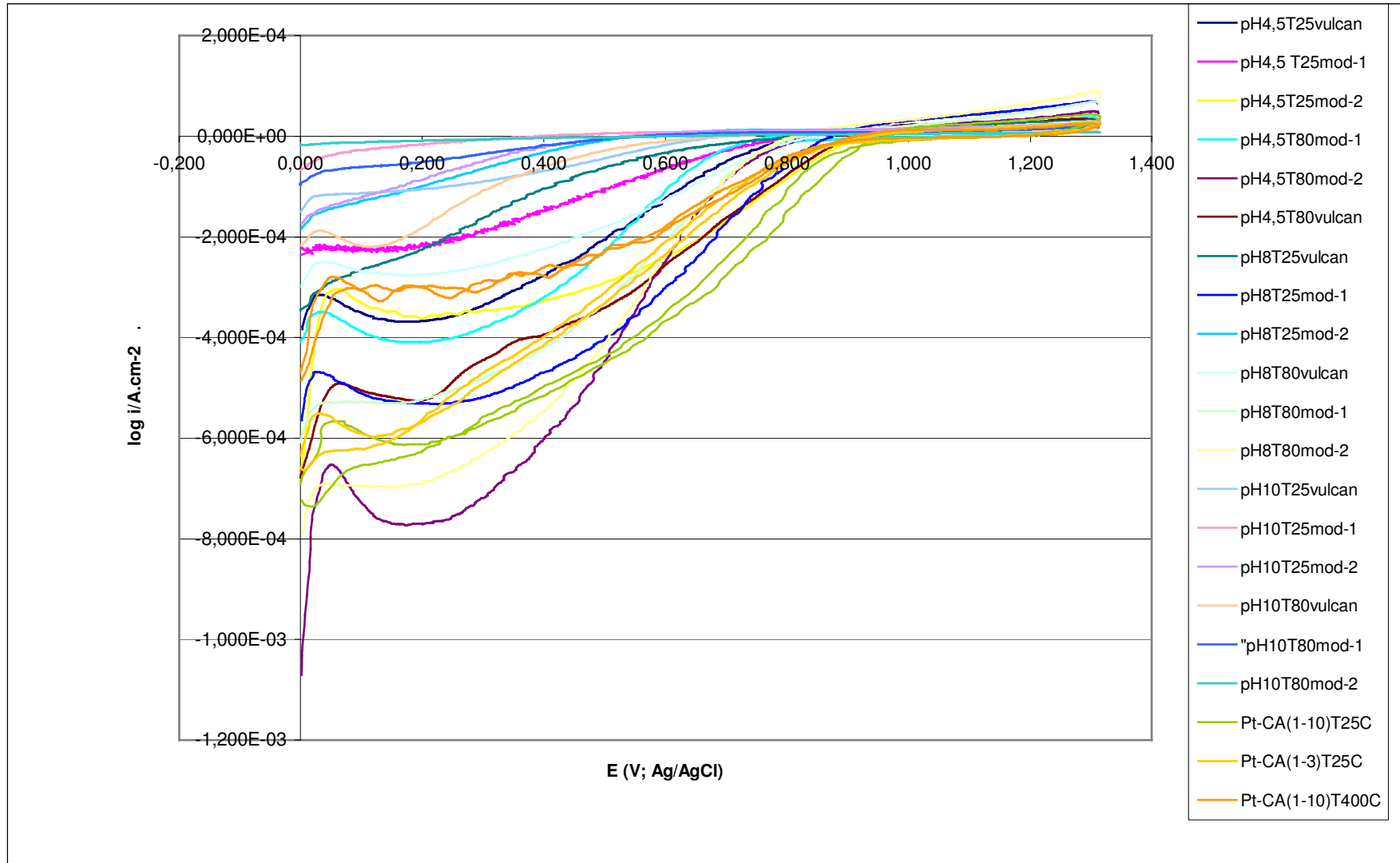


Şekil 5.23. pH4,5T25 Mikrodalga Koşullarında Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri

Mikrodalgada sentezlenen katalizörlerin CV sonuçları değerlendirildiğinde modifikasyonsuz karbon destekli katalizör bu katagoride en iyi sonucu vermiştir. Bu yöntemi uygularken özellikle bir sonuç beklemeden sadece deneme yanılma yöntemini kullanarak nasıl sonuçlar elde edilebileceğini görmek için yaptım. Fakat farklı frekanslarda denemeler yapılabilir.

Sentezlediğim tüm numunelerin katot için uygun katalizör olup olmadığını araştırmak için döner disk elektrot yöntemi kullanılmıştır. Oksijen deneyi grafikleri üst üste çağırılarak Şekil5.24'te gösterilmiştir. Ayrıca grafikleri excell'de çizilip, tafel eğimleri, limit akım değerleri, 0,75V, 0,80V, 0,85V, 0,90V için akım değerleri belirlenmiştir. Bu verileri 5.13 ve 5.14'deki denklemlerde yerine konularak 4 voltaj için ayrı ayrı I_m (kütlesel akım yoğunluğu), I_k (kinetik akım yoğunluğu), I_s (spesifik akım yoğunluğu) değerleri hesaplanmıştır. Tablo 5.13'te 4 ayrı voltaj için kütlesel akım yoğunluğu ve kinetik akım yoğunluğu verileri gösterilmiştir. Tablo 5.14'te kinetik akım, limit akım ve tafel eğimi verileri, Tablo 5.15'te kinetik akım ile spesifik akım verileri gösterilmiştir. Sonuçlar kısmında bu tablolar yorumlanacaktır.

Tablo5.16'da tüm sentezlenen numunelerin CV alanları tablo halinde gösterilmiştir. Sonuçlar kısmında tüm numuneleri değerlendirmek için kullanılacaktır.



Şekil 5.24. Farklı Sıcaklık ve Farklı pH'larda Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin 1600 rpm'de Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri

Tablo 5.12. Farklı Sıcaklık ve Farklı pH'larda Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin 25°C'de Yapılan 1600 rpm'de 100 mV/s Tarama Hızında Elde Edinilen Kütlesel Akım Yoğunluğu Değerleri

	ik(A/cm ²)	im(A/μg _{Pt})	ik(A/cm ²)	im(A/μg _{Pt})	ik(A/cm ²)	im(A/μg _{Pt})	ik(A/cm ²)	im(A/μg _{Pt})
	0,75V	0,75V	0,8V	0,8V	0,85V	0,85V	0,9V	0,9V
ph 10 T 80 vulcan	2,24E-06	1,40E-07	3,90E-06	2,44E-07	5,06E-06	3,16E-07	6,14E-06	3,84E-07
ph 10 T25 vulcan	5,32E-06	3,32E-07	8,38E-06	5,24E-07	1,03E-05	6,46E-07	1,07E-06	6,68E-08
ph 10 T 25 mod-2	1,22E-05	7,61E-07	1,29E-05	8,07E-07	-5,90E-05	-3,69E-06	-2,95E-05	-1,84E-06
ph 8 T 80 vulcan	-3,07E-05	-1,92E-06	-1,33E-05	-8,33E-07	4,51E-07	2,82E-08	7,77E-06	4,86E-07
ph 8 T80 mod-1	-3,28E-05	-2,05E-06	-7,89E-06	-4,93E-07	6,20E-06	3,88E-07	1,28E-05	8,00E-07
ph 8 T 80 mod-2	-3,27E-05	-2,04E-06	-4,57E-06	-2,86E-07	1,13E-05	7,08E-07	2,14E-05	1,34E-06
ph 8 T 25 vulcan	-7,47E-06	-4,67E-07	-2,27E-06	-1,42E-07	4,12E-06	2,57E-07	8,84E-06	5,52E-07
ph 8 T 25 mod-1	-9,18E-05	-5,74E-06	-4,64E-05	-2,90E-06	-1,28E-05	-7,99E-07	1,03E-05	6,43E-07
ph 8 T 25 mod-2	1,34E-05	8,40E-07	1,43E-05	8,91E-07	1,48E-05	9,28E-07	1,54E-05	9,64E-07
ph 4,5 T25 vulcan	-2,42E-05	-1,51E-06	-8,32E-06	-5,20E-07	1,30E-06	8,10E-08	7,24E-06	4,52E-07
ph 4,5 T25 mod-1	-1,35E-05	-8,46E-07	-3,37E-06	-2,10E-07	3,47E-06	2,17E-07	7,57E-06	4,73E-07
ph 4,5 T25 mod -2	-9,28E-05	-5,80E-06	-6,80E-05	-4,25E-06	-3,84E-05	-2,40E-06	-1,24E-05	-7,78E-07
ph 4,5 T 80 vulcan	-7,84E-05	-4,90E-06	-4,79E-05	-3,00E-06	-2,26E-05	-1,41E-06	-2,19E-06	-1,37E-07
ph 4,5 T 80 mod -1	-6,03E-06	-3,77E-07	3,42E-06	2,14E-07	8,53E-06	5,33E-07	1,12E-05	7,00E-07
ph 4,5 T 80 mod -2	-4,00E-05	-2,50E-06	-1,40E-05	-8,77E-07	1,13E-06	7,07E-08	1,06E-05	6,65E-07
(1-3)(Pt-CA) T25 vulcan	-7,99E-05	-5,00E-06	-4,75E-05	-2,97E-06	-2,37E-05	-1,48E-06	-7,65E-06	-4,78E-07
(1-10)(Pt-CA)T25 vulcan	-1,60E-04	-1,00E-05	-1,17E-04	-7,29E-06	-7,85E-05	-4,91E-06	-3,37E-05	-2,10E-06
(1-10)(Pt-CA)T400vulcan	-6,60E-05	-4,12E-06	-4,40E-05	-2,75E-06	-2,31E-05	-1,44E-06	-3,51E-06	-2,19E-07
ph 4,5 T25 vulcanMW	8,26E-06	5,16E-07	8,50E-06	5,31E-07	1,15E-05	7,17E-07	1,31E-05	8,16E-07
ph 4,5 T25 mod-1MW	-1,43E-05	-8,95E-07	-5,97E-06	-3,73E-07	2,66E-06	1,67E-07	8,67E-06	5,42E-07
ph 4,5 T25 mod-2MW	-1,44E-05	-9,01E-07	-8,60E-06	-5,37E-07	-3,38E-06	-2,11E-07	2,58E-07	1,61E-08
ph 4,5T25 0,001MNaBH ₄	0,00E+00	0,00E-06	0,00E+00	0,00E-06	0,00E+00	0,00E-06	0,00E+00	0,00E-06
ph 4,5T25 0,003MNaBH ₄	-2,42E-05	-1,51E-06	-8,32E-06	-5,20E-07	1,30E-06	8,10E-08	7,24E-06	4,52E-07
ph 4,5T25 0,005MNaBH ₄	-6,04E-05	-3,77E-06	-3,81E-05	-2,38E-06	-1,77E-05	-1,11E-06	-1,52E-06	-9,52E-08
ph 4,5T25 0,007MNaBH ₄	-4,14E-05	-2,59E-06	-2,57E-05	-1,60E-06	-1,12E-05	-6,97E-07	-1,28E-06	-7,98E-08

Tablo 5.13. Farklı Sıcaklık ve Farklı pH'larda Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin 25°C'de Yapılan 1600 rpm'de 100 mV/s Tarama Hızında Elde Edilen Kinetik Akım Yoğunluğu Değerleri

numune adı	ilim(A/cm ²)	ik(A/cm ²)	ik(A/cm ²)	ik(A/cm ²)	ik(A/cm ²)	0,01-0,1 mA/cm ² aralığı için Tafel Eğimi (mV/logA)
		0,75V	0,8V	0,85V	0,9V	
ph 10 T 80 vulcan	2,17E-04	2,24E-06	3,90E-06	5,06E-06	6,14E-06	123,2
ph 10 T25 vulcan	1,10E-04	5,32E-06	8,38E-06	1,03E-05	1,07E-06	175,5
ph 10 T 25 mod-2	1,71E-04	1,22E-05	1,29E-05	-5,90E-05	-2,95E-05	131,1
ph 8 T 80 vulcan	2,75E-04	-3,07E-05	-1,33E-05	4,51E-07	7,77E-06	78,2
ph 8 T80 mod-1	5,31E-04	-3,28E-05	-7,89E-06	6,20E-06	1,28E-05	48,1
ph 8 T 80 mod-2	6,93E-04	-3,27E-05	-4,57E-06	1,13E-05	2,14E-05	44,8
ph 8 T 25 vulcan	2,17E-04	-7,47E-06	-2,27E-06	4,12E-06	8,84E-06	142,7
ph 8 T 25 mod-1	5,32E-04	-9,18E-05	-4,64E-05	-1,28E-05	1,03E-05	44,0
ph 8 T 25 mod-2	1,78E-04	1,34E-05	1,43E-05	1,48E-05	1,54E-05	130,7
ph 4,5 T25 vulcan	3,67E-04	-2,42E-05	-8,32E-06	1,30E-06	7,24E-06	72,9
ph 4,5 T25 mod-1	2,25E-04	-1,35E-05	-3,37E-06	3,47E-06	7,57E-06	112,5
ph 4,5 T25 mod -2	3,56E-04	-9,28E-05	-6,80E-05	-3,84E-05	-1,24E-05	56,8
ph 4,5 T 80 vulcan	4,77E-04	-7,84E-05	-4,79E-05	-2,26E-05	-2,19E-06	63,4
ph 4,5 T 80 mod -1	4,08E-04	-6,03E-06	3,42E-06	8,53E-06	1,12E-05	58,0
ph 4,5 T 80 mod -2	7,68E-04	-4,00E-05	-1,40E-05	1,13E-06	1,06E-05	55,6
(1-3)(Pt-CA) T25 vulcan	5,92E-04	-7,99E-05	-4,75E-05	-2,37E-05	-7,65E-06	67,4
(1-10)(Pt-CA)T25 vulcan	6,12E-04	-1,60E-04	-1,17E-04	-7,85E-05	-3,37E-05	42,7
(1-10)(Pt-CA)T400 vulcan	3,05E-04	-6,60E-05	-4,40E-05	-2,31E-05	-3,51E-06	71,7
ph 4,5 T25 vulcanMW	3,37E-04	8,26E-06	8,50E-06	1,15E-05	1,31E-05	79,4
ph 4,5 T25 mod-1MW	1,97E-04	-1,43E-05	-5,97E-06	2,66E-06	8,67E-06	196,8
ph 4,5 T25 mod-2MW	1,75E-04	-1,44E-05	-8,60E-06	-3,38E-06	2,58E-07	198,2
ph 4,5T25 0,001MNaBH ₄	4,10E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,0
ph 4,5T25 0,003MNaBH ₄	3,67E-04	-2,42E-05	-8,32E-06	1,30E-06	7,24E-06	72,9
ph 4,5T25 0,005MNaBH ₄	3,93E-04	-6,04E-05	-3,81E-05	-1,77E-05	-1,52E-06	75,9
ph 4,5T25 0,007MNaBH ₄	4,17E-04	-4,14E-05	-2,57E-05	-1,12E-05	-1,28E-06	102,2

Tablo 5.14. Farklı Sıcaklık ve Farklı pH'larda Farklı Karbon Desteklerle Hazırlanan Katalizörlerin 25°C'de Yapılan 1600 rpm'de 100 mV/s Tarama Hızında Elde Edilen Spesifik Akım Yoğunluğu Değerleri

numune adı	ik(A/cm ²)	is(A/cm ²)	ik(A/cm ²)	is(A/cm ²)	ik(A/cm ²)	is(A/cm ²)	ik(A/cm ²)	is(A/cm ²)
	0,75V	0,75V	0,8V	0,8V	0,85V	0,85V	0,9V	0,9V
ph 10 T 80 vulcan	2,24E-06	0,00E+00	3,90E-06	0,00E+00	5,06E-06	0,00E+00	6,14E-06	0,00E+00
ph 10 T25 vulcan	5,32E-06	0,00E+00	8,38E-06	0,00E+00	1,03E-05	0,00E+00	1,07E-06	0,00E+00
ph 10 T 25 mod-2	1,22E-05	0,00E+00	1,29E-05	0,00E+00	-5,90E-05	0,00E+00	-2,95E-05	0,00E+00
ph 8 T 80 vulcan	-3,07E-05	-3,49E-05	-1,33E-05	-1,52E-05	4,51E-07	5,13E-07	7,77E-06	8,85E-06
ph 8 T80 mod-1	-3,28E-05	-3,32E-05	-7,89E-06	-7,97E-06	6,20E-06	6,26E-06	1,28E-05	1,29E-05
ph 8 T 80 mod-2	-3,27E-05	-1,03E-05	-4,57E-06	-1,44E-06	1,13E-05	3,56E-06	2,14E-05	6,72E-06
ph 8 T 25 vulcan	-7,47E-06	-1,43E-06	-2,27E-06	-4,34E-07	4,12E-06	7,89E-07	8,84E-06	1,69E-06
ph 8 T 25 mod-1	-9,18E-05	-1,59E-04	-4,64E-05	-8,03E-05	-1,28E-05	-2,21E-05	1,03E-05	1,78E-05
ph 8 T 25 mod-2	1,34E-05	0,00E+00	1,43E-05	0,00E+00	1,48E-05	0,00E+00	1,54E-05	0,00E+00
ph 4,5 T25 vulcan	-2,42E-05	-2,68E-06	-8,32E-06	-9,24E-07	1,30E-06	1,44E-07	7,24E-06	8,04E-07
ph 4,5 T25 mod-1	-1,35E-05	-1,99E-05	-3,37E-06	-4,95E-06	3,47E-06	5,10E-06	7,57E-06	1,11E-05
ph 4,5 T25 mod -2	-9,28E-05	-1,68E-05	-6,80E-05	-1,23E-05	-3,84E-05	-6,96E-06	-1,24E-05	-2,25E-06
ph 4,5 T 80 vulcan	-7,84E-05	-2,07E-05	-4,79E-05	-1,27E-05	-2,26E-05	-5,96E-06	-2,19E-06	-5,78E-07
ph 4,5 T 80 mod -1	-6,03E-06	-2,03E-05	3,42E-06	1,15E-05	8,53E-06	2,88E-05	1,12E-05	3,77E-05
ph 4,5 T 80 mod -2	-4,00E-05	-2,26E-05	-1,40E-05	-7,92E-06	1,13E-06	6,38E-07	1,06E-05	6,00E-06
(1-3)(Pt-CA) T25 vulcan	-7,99E-05		-4,75E-05		-2,37E-05		-7,65E-06	
(1-10)(Pt-CA)T25 vulcan	-1,60E-04	-8,80E-05	-1,17E-04	-6,40E-05	-7,85E-05	-4,31E-05	-3,37E-05	-1,85E-05
(1-10)(Pt-CA)T400 vulcan	-6,60E-05		-4,40E-05		-2,31E-05		-3,51E-06	
ph 4,5 T25 vulcanMW	8,26E-06	2,41E-06	8,50E-06	2,48E-06	1,15E-05	3,35E-06	1,31E-05	3,81E-06
ph 4,5 T25 mod-1MW	-1,43E-05	-1,59E-05	-5,97E-06	-6,62E-06	2,66E-06	2,96E-06	8,67E-06	9,63E-06
ph 4,5 T25 mod-2MW	-1,44E-05	-3,63E-05	-8,60E-06	-2,17E-05	-3,38E-06	-8,52E-06	2,58E-07	6,49E-07
ph 4,5T25 0,001MNaBH ₄	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
ph 4,5T25 0,003MNaBH ₄	-2,42E-05	-2,69E-06	-8,32E-06	-9,25E-07	1,30E-06	1,44E-07	7,24E-06	8,05E-07
ph 4,5T25 0,005MNaBH ₄	-6,04E-05	-1,18E-05	-3,81E-05	-7,44E-06	-1,77E-05	-3,46E-06	-1,52E-06	-2,97E-07
ph 4,5T25 0,007MNaBH ₄	-4,14E-05	-2,35E-05	-2,57E-05	-1,46E-05	-1,12E-05	-6,34E-06	-1,28E-06	-7,26E-07

Tablo 5.15 Tüm Numunelerin CV Alan Sonuçları

Numune adı	Pt/C	Yükleme($\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$)	Tarama Hızı(mV/s)	Yüzey alanı($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
3M NaBH ₄ kullanılan katalizör	2/1	16	100	56,269
pH4,5T25mod-2	2/1	16	100	34,535
pH8T25vulcan	2/1	16	100	32,604
5M NaBH ₄ kullanılan katalizör	2/1	16	100	32,021
1M NaBH ₄ kullanılan katalizör	2/1	16	100	26,099
pH4,5 T80 vulcan	2/1	16	100	23,678
pH4,5vulcan MW	2/1	16	100	21,416
pH8T80 mod-2	2/1	16	100	19,872
Pt:CA (1:10)	2/1	16	100	11,389
pH4,5 T80 mod-2	2/1	16	100	11,083
7M NaBH ₄ kullanılan katalizör	2/1	16	100	11,048
pH8T80 mod-1	2/1	16	100	6,190
pH4,5mod-1 MW	2/1	16	100	5,637
pH8T80vulcan	2/1	16	100	5,492
pH4,5T25mod-1	2/1	16	100	4,255
pH8T25mod-1	2/1	16	100	3,608
pH4,5mod-2 MW	2/1	16	100	2,484
pH4,5 T80 mod-1	2/1	16	100	1,854
pH8T25mod-2	2/1	16	100	hesaplanamaz
Pt:CA (1:3)	2/1	16	100	hesaplanamaz
Pt:CA (1:10) 400°C	2/1	16	100	hesaplanamaz
pH10T25vulcan	2/1	16	100	hesaplanamaz
pH10T25mod-1	2/1	16	100	hesaplanamaz
pH10T25mod-2	2/1	16	100	hesaplanamaz
vulcanpH10T80	2/1	16	100	hesaplanamaz
mod-1pH10T80	2/1	16	100	hesaplanamaz
mod-2pH10T80	2/1	16	100	hesaplanamaz

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Dünyanın enerji ihtiyacını karşılayabilmek için, bilim sürekli yeni enerji kaynağı ararken, aynı zamanda bu enerji kaynaklarının kullanılacağı cihazlar geliştirilmeye çalışılmaktadır. Son yıllarda enerji kaynağı için alternatif olarak neredeyse sonsuz bir kaynağa sahip olan hidrojen ile bu hidrojenin yakıt olarak kullanılacağı PEM yakıt hücreleri geliştirilmektedir. Özellikle hidrojenle çalışan yakıt hücrelerinin otomobillerde kullanılması için hidrojen depolama sorununun halledilmesi ve PEM tipi yakıt hücrelerinin performans ve dayanıklılığının geliştirilmesi yanında maliyetinin de düşürülmesi gerekmektedir. PEM tipi yakıt hücrelerinin maliyetindeki en önemli pay katalizöre aittir. Katalizörlerde kullanılan Platin miktarını azaltmak veya performansını arttırmak gerekmektedir.

Tez çalışmamda katalizör yüzey alanını arttırarak veya platin miktarını azaltarak daha yüksek performans sağlamak ve katot için uygun bir katalizör sentezlemek hedeflenmiştir. Akımsız biriktirme yöntemi kullanılarak karbon destek üzerine ince bir tabaka platin kaplanarak yüzey alanı arttırılmaya çalışılmıştır. Katalizörlerin performansını geliştirmek için de farklı karbon destekleri kullanılmıştır. Sırasıyla indirgen konsantrasyonu, farklı stabilizatör miktarları, 2 farklı sıcaklık ve 3 farklı pH kullanılarak denemeler ve mikrodalga yöntemi yapılmıştır. Katalizörlerin aktif yüzey alanları, kinetik özellikleri açısından karşılaştırılmıştır. Döngüsel voltametri cihazında yarım hücre reaksiyonu gerçekleştirilerek aktif yüzey alanları bulunur. Döner disk elektrot yöntemi kullanılarak kinetik parametreler olan kütsel akım yoğunluğu, spesifik akım yoğunluğu ve kinetik akım yoğunlukları hesaplanarak katot katalizörü olarak kullanılıp kullanılamayacağını bulunur.

Katalizör sentezinde kullanmış olduğum Akımsız biriktirme yöntemi, yapılışı kolay olması, depolama banyosunun bileşiminin birçok değişkenle(kimyasal stabilizatör, kompleksing ajanı, pH ayarlamak için asit ve bazlar gibi) kolayca değiştirilebilir olması ve herhangi bir güç kaynağına ihtiyaç olmaması gibi nedenlerden dolayı tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak seri bir şekilde katalizör sentezlenebilir ve numune varyasyonları çoğalabilir. Sistemli bir şekilde çalışıldığında çok iyi sonuçlar elde edilebilir. Çalışmalarımı bir sistematik

içerisinde yapmaya çalıştım ve çalıştığım numuneler arasında en iyi sonucun üzerinden gitmeye çalıştım.

Anot katalizörü olarak sentezlenen numunelerin değerlendirilmesi;

- Farklı NaBH_4 indirgenleriyle sentezlenen katalizörler arasında en yüksek aktif yüzey alanını $0,003\text{M}$ NaBH_4 indirgenleriyle sentezlenen katalizörden $56.26(\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}})$ alanı ile elde edilmiştir. Diğer konsantrasyonlarda elde edilen aktif yüzey alanlar $0,005\text{M} > 0,001\text{M} > 0,007\text{M}$ şeklinde kullanılan indirgenler etkisine göre sıralanabilir. Elde edilen TEM görüntüleri doğrultusunda $0,003\text{M}$ NaBH_4 indirgenleriyle sentezlenen katalizöründe Platin parçacık boyutunun $1\text{-}2\text{ nm}$ boyutlarında olduğu belirlenmiştir. Bu durum parçacık boyutu ile aktif yüzey alanının ters orantılı olduğunu da göstermektedir ki parçacık boyutu küçüldükçe aktif yüzey alanının arttığı görülmüştür.
- Farklı pH'larda sentezlenen katalizörler arasında en yüksek aktif yüzey alanı $\text{pH}4,5$ ortamında elde edilmiştir. Tüm sentezlenen katalizörleri değerlendirecek olursak, genel olarak $\text{pH}4,5$ ortamında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Diğer pH ortamlarını ele aldığımızda $\text{pH}8$ ortamında oda sıcaklığında en yüksek aktif yüzey alana sahip katalizör sentezlenmişken $\text{pH}10$ ortamında aktif yüzey alan çok düşük olduğundan hesaplanamamıştır.
- İki farklı sıcaklıkta sentezlenen katalizörlerden en yüksek aktif yüzey alan oda sıcaklığında $0,003\text{M}$ NaBH_4 indirgenleriyle sentezlenen katalizörden elde edilmiştir. 80°C sıcaklıkta $\text{pH}4,5$ ortamında modifikasyonsuz karbon desteği ile hazırlanan katalizörden elde edilmiştir. Genel olarak oda sıcaklığında daha yüksek aktif yüzey alan elde edilmiştir.
- Mikrodalga yöntemi kullanılarak oda koşullarında $\text{pH}4,5$ ortamında sentezlenen katalizörlerin aktif yüzey alanları karbon desteği çeşidine göre, modifikasyonsuz vulcan>mod-2>mod-1 şeklinde sıralanmaktadır. Görüldüğü üzere en iyi netice modifikasyonsuz vulcan destekli katalizörden elde edilmiştir.

- Stabilizer eklenerek sentezlenen Pt:CA(1:10) katalizöründen 11,389 ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) aktif yüzey alan elde edilirken, diğer sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı çok düşük olduğundan hesaplanamamıştır.

Tüm sentezlenen katalizörleri değerlendirdiğimizde en yüksek aktif yüzey alanını 0,003M NaBH_4 indirgeniyle pH4,5 ortamında oda sıcaklığında sentezlenen katalizörden 56.26($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) alanı ile elde edilmiştir ve anot katalizörü için en uygun katalizördür.

Katot için en iyi katalizörü belirlemek için İk, İm, İs değerlerine ve tafel eğimine bakarak karar verebiliriz. İm katalizör için çok önemli bir parametredir. Mikrogram platinden elde edilen akımdır. Tablo 5.12, 5.13 ve 5.14'te 0,75V, 0,80V, 0,85V, 0,90V'lardaki değerleri hesaplanan kinetik akımlar, kütleli akımlar ve spesifik akımlar gösterilmiştir. Kütleli akım yoğunluğu oksijen indirgeme performansı ile doğru orantılı olduğundan, sonuçları değerlendirirken kullanılacaktır. Sentezlenen katalizörleri değerlendirecek olursa;

- pH10 ortamında tüm sıcaklıklarda hem CV hem de oksijen indirgeme performansı açısından sonuç alınamamıştır, Platinler çökmemiş ve çözelti içinde kalmıştır.
- Ph8 ortamında 25°C'de mod-1 karbon destekli katalizör en yüksek oksijen indirgenme performansı gösterirken modifikasyonsuz karbon destekli katalizör en düşük performansı göstermiştir. Mod-2 karbon destekli katalizör ise çok düşük performans gösterdiğinden hesaplanamamıştır. Ph8 ortamında 80C sıcaklıkta vulcan>mod-1>mod-2 sırasına göre iyiden kötüye doğru oksijen indirgeme performansına göre sıralanmaktadır.
- Ph4,5 için sentezlenen tüm katalizörler değerlendirildiğinde 25°C'de mod-2 karbon desteği ile sentezlenen katalizör en yüksek oksijen indirgeme performansına sahip katalizördür. 80°C'de yine vulcan aynı katagorideki katalizörler arasında en yüksek oksijen indirgeme performansına sahiptir.

- Mikrodalga sonuçlarını değerlendirsek, modifikasyonsuz karbon desteği ile sentezlenen katalizör hiç performans göstermezken diğer iki farklı karbon destekten sentezlenen katalizörler çok düşük performans göstermiştir.
- Farklı indirgenlerin oksijen deneyleri sonuçlarını değerlendirecek olursak, 0,005M NaBH₄ çözeltisinin indirgen olarak kullanıldığı katalizör, 0,003M ile indirgenen katalizörün 2,5 katı bir İm değerine sahipken, 0,007M ile indirgenen katalizörün 1,5 katı değere sahiptir. Aynı zamanda 0,001M NaBH₄ indirgen çözeltisi kullanılan katalizör hesaplanamayacak kadar düşük bir performans vermiştir.
- Özellikle kütleli akım yoğunluğuna bakarsak tüm numuneler arasında en iyi sonuç (1-10)(Pt-CA)T25vulcan numunesidir ve hesaplanan tüm voltaj aralıklarında (0,75V, 0,80V, 0,85V, 0,90V) en yüksek performansa sahiptir. Demek ki sentezlenen bu katalizördeki Platin partikül boyutu oksijeni tutabilecek aktivasyon enerjisine sahip en iyi partikül boyutudur. Fakat bu aynı numunenin CV değeri ise düşüktür. Görülüyor ki CA katalizörde oksijen için aktif yüzeyler oluşturmuştur. Ayrıca CA oranının etkili olduğu da görülmektedir. (1-3) oranındaki (Pt-CA) tüm numuneler içinde 0,75V ve 0,80V da dördüncü sırada iken 0,85V ve 0,90V'da üçüncü sıradadır. Şunu da belirtmek gerekir ki en iyi katalizörün 400°C'de ısıtılma işlem görmesi sonucunda hiçbir reaksiyon vermemiştir.
- Oksijen indirgeme deneyinde tüm numuneler içerisinde pH4,5T25mod-2 katalizörü tüm aralıklarda ikinci en yüksek performansı gösteren katalizördür. Bu katalizörde HNO₃ ile modifikasyon yapılmıştır. HNO₃'ler RCOO⁻ iyonları oluşturmuştur ve bu da oksidasyon için uygun gruplar yaratmıştır.
- Diğer en yüksek oksijen indirgeme performansı da mod-1 diye adlandırdığım CA ile modifiye edilmiş karbon desteği kullanarak sentezlediğim katalizördür. Bu numune pH 8 de T25°C de sentezlenmiştir.

- CV sonucu en iyi olan katalizör kinetik akım veya kütleli akım değerlerine bakıldığında sonuç veren 17 numuneden 13. sıradadır. Şu bir gerçektir ki, CV sonucu iyi ise partikül boyutu küçük demektir. TEM sonuçlarından da görüldü ki ortalama 1-2nm partikül boyutuna sahip bir katalizördür. Fakat CV sonucunun iyi olması katot reaksiyonunda da iyi bir katalizör olmasını gerektirmez. Platin partikül boyutu o kadar küçüktür ki gerekli aktivasyon enerjisini aşamaz ve bu noktalarda voltaj sıfırdır. Tabiki bu da aktivasyon kaybına sebep olur. Platin partikül boyutu 3-4nm arasında olursa aktif yüzeyi daha büyük olur ve bu yüzeye oksijen atomları tutunur.

Maliyet, kolaylık ve zaman açısında en yüksek oksijen indirgeme performansı gösteren üç katot katalizörünü değerlendirecek olursam; modifikasyonsuz karbon desteği kullanılarak sentezlenen numune her açıdan en iyidir. Ayrıca üç katalizör de oda koşullarında sentezlenmiştir.

En iyi üç katalizörü verim olarak değerlendirildiğinde, bir yakıt hücresinde 400 mg platin kullanıldığını düşünürsek, kinetik akımına paralel olarak kütleli akımı en büyük olan (1-10)(Pt-CA)T25vulcan katalizörü kullanarak yakıt hücresinden teorik olarak (kayıpları gözardı edilerek) 4A akım çekilebilir. pH 4,5T25mod-2 katalizöründen 2,32A akım çekilebilirken pH8T25 mod-1 katalizöründen de 2,3A teorik akım elde edilebilir. Ayrıca Tafel eğimlerine dikkat edersek; en iyi katot katalizöründe $-42,7(\text{mV/decade})$, ikinci en iyi katalizörde $-79,4(\text{mV/decade})$ ve üçüncü en iyi katalizörde ise $-56,8(\text{mV/decade})$ olduğu bulunmuştur ki ticari katalizörlerde tafel eğimi, -70 ila $-78(\text{mV/decade})$ [85; Ying Song et al., 2006, 87; Julien Marie et al., 2009] başka bir literatürde -60 ila $-120 \text{ mV}/(\text{decade})$ [86; Yu Hung Shih et al., 2008] arasında olduğu belirtilmiştir[85,86,87].

Elde edilen tüm veriler ışığında daha yüksek performanslı katalizörler elde etmek için bazı işlemlerin daha yapılması sonucu geliştirebilir. Bunlar; karbon desteğini fiziksel olarak aktive etmek, platin- karbon (10:90), (20:80), (30: 70) ve (40:70) oranlarında kullanmak, özellikle Nikel alaşımı yapmak, stabilizatör ve dağıtıcı olarak sodyum dodesilsülfat kullanarak etkisi gözlemek ve özellikle hiçbir katkı maddesi kullanılmadan indirgen olarak formik asit kullanılarak yapılan akımsız biriktirme yöntemini deneyerek ve değişkenlerini değiştirerek geliştirmektir.

Bu sonuçlardan anlaşılacağı gibi bilimde rastlantılar sonucunda birçok şey keşfedilebilir. Özellikle kimyada deneme yanılma yöntemi sayesinde çok yararlı bilgiler ve deneyimler elde edilmiştir. Kullanacağımız değişik bir kimyasal, farklı metallerin alaşımları gibi faktörler katalizörün iletkenliği, bağ yapısı gibi çok önemli özelliklerini değiştirebilir. Bu nedenle sistematik çalışarak birçok numune hazırlanabilir ve istenilen sonuçlara ulaşılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] .(Bossel, U., 2000). Ref(Bossel, U., 'The Birth of the Fuel Cell 1835 - 1845', 1st ed., 2000, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland)
- [2]. H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner, Applied Catalysis B: Environmental, 56 (1–2) (2005) 9–35.)
- [3].TMMMOB Makine Mühendisleri Odası 2. Çevre ve Enerji Kongresi, 15-16-17 Kasım 2001]
- [4]. Ramazan ŞENOL, İbrahim ÜÇGÜL Mustafa ACAR, MÜHENDİS VE MAKİNA CİLT 47 SAYI 563 SAYFA 37-50
- [5]. Soylu, Ş., Karabektaş, M., Ermiş, K “Otomobiller İçin Alternatif Enerji Kaynaklarının İncelenmesi”,II.Ulusal Ege Enerji Sempozyumu Ve Sergisi Bildiri Kitabı, 26-27-28 Mayıs 2004 Dumlupınar Üniversitesi,Kütahya.
- [6]. Acaroğlu, M.,“Alternatif Enerji Kaynakları”, Atlas Yayın Dağıtım,Temmuz 2003, İstanbul.
- [7]. Berker Fıçıcılar Yakıt Pili Araştırma Merkezi ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü 12 Mayıs 2008
- [8]. F. Barbir, PEM Fuel Cells : Theory and Practice, Elsevier, (2005).
- [9] .Borroni-Bird, C.E., 'Fuel Cell Commercialization Issues for Light-Duty Vehicle Applications', Journal of Power Sources, (1996, 61, 33)
- [10]. Tsukada, A. and Scherer, G.G. 'Stack Development for Power Packs at Paul Scherrer Institut', in 'Portable Fuel Cells', Büchi, F.N., Ed., 1999, European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, p. 139.
- [11]. Hoogers, G. and Thompsett, D., 'Releasing the Potential of Clean Power', Chemistry & Industry, 1999, 18, 796.
- [12]. Betül Erdör, TÜBİTAK, MAM Araştırma Merkezi, ‘Yakıt Pili ve Güç Koşullandırma’, 20 Ocak 2007.
- [13]. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained 2nd Ed., Wiley, (2005)
- [14]. F. Dunder, F. Barbir, H. Gorgun, A. Ata, IHEC 2005, İstanbul, (2005)
- [15]. Thomas, S., Zalbowitz, M.,“Fuel Cells Green Power”,Los Alamos National Laboratory in Los Alamos, New Mexico.
- [16]. “Fuel Cell Handbook (Fifth Edition)”, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy , National Energy Technology Laboratory, October 2000.

- [17]. Hamann, C.H., Hamnett, A. and Vielstich, W., 'Electrochemistry', 1st ed. 1998, Wiley-VCH, Weinheim
- [18]. Markovic, N.M., Grgur, B.N., and Ross, P.N., J. Phys. Chem. B, 101, 5405, 1997a
- [19]. Markovic, N.M. and Ross Jr., P.N., 'Electrocatalysis at Well-Defined Surfaces: Kinetics of Oxygen Reduction and Hydrogen Oxidation/Evolution on Pt(hkl) Electrodes', in 'Interfacial Electrochemistry', Wieckowski, A., Ed. 1999, Marcel Dekker, Inc.: New York. p. 821.
- [20]. Wilson, M.S., Valerio, J.A. and Gottesfeld, S., 'Low Platinum Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Fabricated Using Thermoplastic Ionomers', *Electrochimica Acta*, 1995, 40, 355
- [21]. G. Girishkumar, Matthew Rettker, 'Single-Wall Carbon Nanotube-Based Proton Exchange Membrane Assembly For Hydrogen Fuel Cells', 6 June 2005.
- [22]. Cooper, S.J. et al., in Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal, July 6–10, 1997, p 286.
- [23]. Wroblowa, H.S., Pan, Y.-C. and Razumney, G., 'Electroreduction of Oxygen - A New Mechanistic Criterion', *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 1976, 69, 195
- [24]. Bagotskii, V.S., Tarasevich, M.R. and Filinovskii, V.Y., 'Calculation of the Kinetic Parameters of Conjugated Reactions of Oxygen and Hydrogen Peroxide', *Elektrokhimiya*, 1969, 5, 1218
- [25]. Gottesfeld, S. and Zawodzinski, T.A., 'Polymer Electrolyte Fuel Cells', in 'Advances in Electrochemical Science and Engineering', Alkire, R.C., Gerischer, H., Kolb, D.M. and Tobias, C.W., Eds., 1997, Wiley-VCH: Weinheim. p. 195
- [26]. Aylin Aytaç, Furkan Dünder, Ali Ata, 'Pem tipi yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin test yöntemleri', 18 Kasım 2007
(www.hidrojenenerji.blogspot.com/2007/11/pem-tipi-yakit-hcrelinde-kulanilan-18html)
- [27]. Liebhafsky, H.A. and Cairns, E.J., *Fuel Cells and Fuel Batteries: A Guide to Their Research and Development*, John Wiley & Sons, New York, 1968, p. 370.
- [28]. Kinoshita, K., *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
- [29]. Prater, K.B., *J. Power Sources*, 51, 129, 1994.

- [30]. Ralph, T.R. et al., J. Electrochem. Soc., 144, 3845, 1997.
- [31]. Wilson, M.S. and Gottesfeld, S., J. Electrochem. Soc., 139, L28, 1992.
- [32]. , Xingwen Yu, Siyu Ye, 31 july 2007 'Recent Advances in Activitiy and Durability Enhancement of Pt/C Catalitic Cathode in PEMFC, Part 1. Physico-Chemical and Electronic Interaction Between Pt and Carbon Support, and Activity Echancement of Pt/C Catalyst'
- [33]. Ermete Antolini 'Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts', 22 Nisan 2008)
- [34]. M.A. Fraga, E. Jordao, M.J.Mendes, 'Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts Role of Carbon Surface Sites', 8 april 2002
- [35]. X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey and S. Gottesfeld, J. Power Sources 86 (2000), p. 111
- [36]. G.C. Torres, E.I. Jablonski, G.T. Baronetti, A.A. Castro, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.D. Blanco, M.A. Pena-Jimenez and J.L.G. Fierro, Appl. Catal. A 161 (1997), p. 213.
- [37]. C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodriguez-Reinoso and C.S.M. Lecea, J. Catal. 115 (1989), p. 98.
- [38] . D.J. Suh, T.J. Park and S.K. Ihm, □Carbon□ 31 (1993), p. 427.
- [39]. S.R. Miguel, O.A. Scelza, M.C. Roman-Martinez, C.S.M. Lecea, D. Cazorla-Amoros and A. Linares-Solano, Appl. Catal. A 170 (1998), p. 93.
- [40] A. Sepulveda-Escribano, F. Coloma and F. Rodriguez-Reinoso, Appl. Catal. A 173 (1998), p. 247.
- [41] A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes and I. Rodriguez-Ramos, Appl. Catal. A 173 (1998), p. 313.
- [42]. Ehrburger, O.P. Majahan and P.L. Walker, J. Catal. 43 (1976), p. 61.
- [43] M.C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, C.S.M. Lecea, H. Yamashita and M. Anpo, □Carbon□ 33 (1995), p. 3.
- [44]. P. Costamagna and S. Srinivasan, J. Power Sources 102 (2001), p. 242.
- [45]. C.K. Poh, S.H. Lim, H. Pan, J. Lin and J.Y. Lee, J. Power Sources 176 (2008), p. 70.
- [46]. A.L.N. Pinheiro, A. Oliveira-Neto, E.C. de Souza, J. Perez, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli and E.R. Gonzalez, J. New Mater. Electrochem. Syst. 6 (2003), p. 1.

- [47]. F.Coloma, A.Sepblveda, F.Reinoso, J.Catal. 154(1995)299)
- [48]. Tokumitsu, K., Wainwright, J.S., and Savinell, R.F., J. New Mater. Electrochem. Syst., 2, 171, 1999.
- [49]. Baizeng Fang, Nitin K., Chaudhari, Min-Sik Kim, Jung Ho Kim and Jong-Sung Yu , 2009, 131, 15330-15338)
- [50]. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Journal of Electroanalytical Chemistry 495 (2001)134–145
- [51]. K.D. Beard, M.T.Schaal, J.W.Van Zee, J.R.Monnier, 2006, 72, 262-271
- [52]. www.nanotech-now.com, better catalysts for fuel cells, 2007
- [53]. N.Travitsky, T. Ripenbein, D. Golodnitsky, Y.Rosenberg, L.burshtein, E. Peled, Journal of Power Sources 161(2006)782-789
- [54]. Ben Fowler, Cristopher A.Lucas, Ahmed Omer, Guofeng Wang, Vojislav R. Stamenkovic, Nenad M. Markovic, Electrochimica Acta 53(2008) 6076-6080
- [55]. Kataro Sasaki, Junliang Zhang, Eli Sutter, Radoslav Adzic, Fuel Cells Bulletin, Volume 2007, issue 3, march 2007, page 8
- [56]. Allen, R.J., Giallombardo, J.R., Czerwicz, D., DeCastros, E.S. and Shaikh, K., 'Rhodium Electrocatalyst and Method of Preparation', US-Patent No. 6 149 782, 2000
- [57]. Reeve, R.W. et al., J. Electrochem. Soc., 145, 3463, 1998.
- [58]. Schmidt, T.J. et al., J. Electrochem. Soc., 147, 2620, 2000.
- [59]. <http://www.newscientist.com/article/dn16547-carbon-catalyst-could-cut-price-fuel-cell.html>
- [60]. <http://www.galvanoteknik.org/content/blogcategory/63/114/>
- [61]. Chepuri R.K.Rao, D.C.Trivedi, Coordination Chemistry Reviews 249(2005)613-631
- [62]. A. Koslov, T. Palanisamy, D.Narasimhan, U.S. Patent 6,391,477;(21 may 2002) (Patant Assigned to Honeywell International Inc., U.S;C.A.N; 136:105935p)
- [63] W. Riedel, Electroless Nickel Plating, ASM International/Finishing Publications Ltd., 1991, p. 14
- [64]. I. Ohno, O. Wakabayashi, S. Haruyama, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2323.

- [65]. G.O. Mallory, J.B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, AESF Society, Orlando, FL,
- [66]. Min-Soo Hyun, Sang-Kyung Kim, Byungrock Lee, Donghyun Peck, Yonggun Shul, Doohwan Jung, *Catalysis Today* 132(2008) 138-145
- [67]. Hong Chao Ma, Xin-Zhong Xue, Jian-Hui Liao, Chang-Peng lui, Wei Xing, *Applied Surface Science* 252(2006)8593-8597
- [68]. Y. Sverdlov, V. Bogush, H. Einati, Y. Shacham-Diamond, *Journal of Electrochemical Society*, 152(9)C631-C638(2005)
- [69]. James R. Henry, *Wear* Cot International, Rock Island, III
- [70]. Chepuri R.K. Rao, Malathy pushpavanam, *Material Chemistry and Physics* 68 (2001) 62-65
- [71]. Xin Wang, I-Ming Hsing, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2981-2987
- [72]. Dong_Ha Lim, Weon_Doo Lee, Dong_Hyeok Choi, Dal-Ryung Park, Ho-In Lee, *Journal of Power sources* 185(2008) 159-165)
- [73]. K.D. Beard, M.T.Schaal, J.W.Van Zee, J.R.Monnier, 2006, 72, 262-271
- [74]. Arnim Henglein, Micheal Giersig, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104 (29), 6767-6772
- [75]. J.Prabhuram, X.Wang, C.L.Hui, I-Ming Hsing, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (40), 11057-11064
- [76]. Dequan Yang, Shuhui Sun, Hui Meng, Jean_Pol Dodelet, Edward Sacher, *Chem. Mater.*, 2008, 20(14), 4677-4681
- [77]. Evren Oğur, *Polimer Elektrolit Yakıt Hücreleri İçin Nano-Boyutlu Elektro-Katalizör Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Gebze Yüksek Lisans Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2008).
- [78]. Civaş A., ‘Doğrudan Metil Alkol Yakıt Hücresi İçin Rutenyum Oksit İçeren Anot Katalizör Sentezi Ve Voltametrik İncelemesi’, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [79]. H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (1-2) (2005) 9-35.
- [80]. V. S. Murthi, R. C. Urian, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11011 11023.
- [81]. U. A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, and P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4182.,

- [82]. Dündar F., ‘PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerde farklı karbon desteği kullanılarak yüzey alanının artırılması ve kinetik özelliklerinin geliştirilmesi’, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2006)
- [83]. Chee Kok Poh, San Hau lim, Hui Pan, Jianyi Lin, Jim Yang Lee, Journal of Power Sources, 176(2008)70-75.
- [84]. Kevin D. Beard, J.W. Van Zee, Jhon R. Monnier, Applied Catalysis B: Environmental 2008, Preparation of carbon-supported Pt-Pd electrocatalysts with improved physical properties using electroless deposition methods
- [85]. Ying Song, Hui Xu, Yu Wei, H. Russell Kunz, Leonard J. Bonville, James M. Fenton, Journal of Power Sources 154(2006)138-144.
- [86]. Yu Hung Shih, Guggilla Vidya Sagar, Shawn D. Lin, J. Chem. C. (2008), 112, 123-130.
- [87]. Julien Marie, Regis Chenitz, Marian Chatenet, Sandrine Berthon-Farby, Journal of Power Sources 190(2009)423-434.

EK-1

PINAR YILMAZ

E-Posta : pinar_akbal78@hotmail.com

Eğitim Durumu : Üniversite

Medeni Durum : Evli

Toplam Tecrübe : 3 Yıl

Çalışma Durumu : Çalışmıyor

Doğum Tarihi : 1978

Doğum Yeri : İSTANBUL

Ehliyet : B (2005)

Yüksek Lisans
02.2008 – 01.2010Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mühendislik Fakültesi, Malzeme
Bilimi ve Mühendisliği

3,64 / 4

Üniversite
1998 - 2003Yıldız Teknik Üniversitesi -
Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya
Mühendisliği -

2,84 / 4

Lise
1992-1996

Kadir Has Lisesi

4,4 / 5

Staj bilgileri:

2001 YILI YAZ DÖNEMİ: PETKİM TESİSİ;LABORATUVAR STAJI

2002 YILI YAZ DÖNEMİ:SEK SÜT A.Ş.;İŞLETME STAJI

Bilimsel Çalışma

LİSANS TEZ;ENERJİ BİTKİLERİ: enerji bitkilerinin çeşitleri, temiz enerji üretimi
için kullanımı ve dünyadaki uygulamaları-

LİSANS PROJE; POLİÜRETAN KÖPÜK ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZ KONUSU: yakıt hücreleri için katalizör sentezi