

**PEM YAKIT HÜCRESİ ANODUNDA KULLANILMAK ÜZERE PLATİNİN
İKİLİ ALAŞIMLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE CO
KİRLİLİĞİNİN BELİRLENMESİ**

Didehan KARÇIÇEĞİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2010
ANKARA**

Didehan KARÇIÇEĞİ tarafından hazırlanan “PEM YAKIT HÜCRESİ ANODUNDA KULLANILMAK ÜZERE PLATİNİN İKİLİ ALAŞIMLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE CO KİRLİLİĞİNİN BELİRLENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. F. Çiğdem GÜLDÜR
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Çevre Bilimleri Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İrfan AR
G.Ü.Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof. Dr Çiğdem GÜLDÜR
G.Ü.Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yrd.Doç.Dr.Filiz DEREKAYA
G.Ü.İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Tarih: 20/05/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof.Dr.Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı bildiririm.

Didehan KARÇIÇEĞİ

**PEM YAKIT HÜCRESİ ANODUNDA KULLANILMAK ÜZERE PLATİNİN
İKİLİ ALAŞIMLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE CO
KİRLİLİĞİNİN BELİRLENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Didehan KARÇIÇEĞİ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mayıs 2010

ÖZET

Yakıt hücreleri kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü sağlayan cihazlardır. Birçok farklı tipe sahip olan yakıt hücrelerinin en çok tercih edileni PEM (polimer elektrolit membran) yakıt hücresidir. Düşük sıcaklıklarda çalışması (genellikle 80-90 °C), hareketli parça içermemesi ve sıfır emisyon sağlayarak çevreye karşı duyarlı olması gibi avantajları sayesinde ulaşım araçlarında enerji kaynağı olarak kullanılmak için en uygun adaydır. PEM yakıt hücresinin ticarileşmesinin önünde duran en büyük engellerden biri yakıtlardan gelen safsızlıklarla, özellikle de CO yüzünden katalizörlerin çok çabuk zehirlenmesiyle hücre performansında yaşanan büyük düşüşlerdir. PEM yakıt hücresinin anot yapısında gerçekleşen hidrojen yükseltgenme reaksiyonu fosil yakıtlardan elde edilmiş yakıttaki CO yüzünden sınırlanmakta bu da hücre performansını en başında düşürerek potansiyel kayıplarına neden olmaktadır. Yapılan çalışmalar anotta gerçekleşen hidrojen yükseltgenme reaksiyonu için (HOR) kullanılacak elektrokatalizörün geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır.

Bu çalışmada, PEM yakıt hücresi anodundaki HOR reaksiyonunun elektrokatalizinde kullanılabilecek ucuz ve etkin katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Katalizörler, Pt'nin, Ag, Cu ve Fe geçiş metalleri ile oluşturduğu ikili katalizörlerin karbon destek üzerinde yaş emdirme indirgeme

yöntemi ile biriktirilmesi ile hazırlanmış ve XRD, FT-IR, döngülü voltametri, CO-sıyırma ve karışım gazı gönderme yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda katalizörlerin makro gözenekli yapıda olduğu ve döngülü voltametri analizi sonucunda elektrokimyasal aktif yüzey alanlarının 34,21 ile 800,88 m²/g arasında değiştiği görülmüştür. Platin tane boyutu 1,69 ile 5,22 nm arasında değişmektedir ve platin oranı fazla olan katalizörlerin daha küçük tane boyutuna sahip olduğu görülmüştür. PtAg/C-11 katalizörünün 800,88cm²/mg elektrokimyasal aktif yüzey alanı ile en yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alanına sahip katalizör olmasına rağmen CO-sıyırma analizinde CO'e karşı dayanımı oldukça düşük çıkmıştır. En yüksek aktiviteyi yine PtAg/C katalizörlerinin verdiği ve kütle aktivitesinin platin oranı ile ters orantılı olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak bu çalışmada sentezlenen katalizörlerden PtAg-31/C ve PtAg-11/C katalizörleri PEM yakıt hücresi anodunda alternatif katalizör olarak kullanılabilceğine karar verilmiştir.

Bilim Kodu : 903.1.094
Anahtar Kelimeler : Yakıt hücresi, PEM, Anot, Hidrojen Yükseltgenme Reaksiyonu, Platin, İkili Alaşımlar
Sayfa Adedi : 111
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. F. Çiğdem GÜLDÜR

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF
POLLUTION CO PLATINUM BINARY ALLOYS FOR USE AT THE
ANODE OF A PEM FUEL CELL
(M.Sc Thesis)**

Didehan KARÇIÇEĞİ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May 2010

ABSTRACT

Fuel cells are devices that directly convert the chemical energy to electrical energy . Within many types of fuel cells, PEM (polymer electrolyte membrane) fuel cell is the most preferred one. Indeed, PEM fuel cell is the most promising candidate as an energy source thanks to its advantages such as low operating temperature, zero emissions and no moving parts. One of the biggest problems in front of the commercialization of PEM fuel cell is that the impurities within the fuel stream most notably CO, causes the catalysts to be poisoned easily leading to huge losses in the cell performance. The hydrogen oxidation reaction occurring at the anode of the PEM fuel cells is limited by CO poisoning because of the potential losses. Currently most studies are focused on the development of the electrocatalysts to be used for the hydrogen oxidation reaction (HOR) occurring at the anode. In this study, it was aimed to develop cheap and active catalyst that can be used in the electrocatalyst at HOR in PEM fuel cell. Catalysts were prepared by depositing the binary catalysts of platinum formed by transition metals, Ag, Cu and Fe on carbon support by wet impregnation reduction method and characterized by XRD, FT-IR ,Cyclic Voltammetry, CO-stripping and mixture gas testing. After the characterization studies it was found that the catalysts have macroporous structures and their electrochemically active areas are varying between 34,21 and 800.88 m² / g .

The mean platinum particle size is between 1.69 and 5.22 nm and it was seen that catalysts with higher platinum atomic ratio have smaller particle sizes. Although PtAg-11/C catalysts has the highest electroactive surface area with 800.88 cm²/mg its tolerance was found to be very low in the CO-stripping experiments it was observed that the PtAg / C catalyst gave the highest mass activities as well and the mass activity is inversely proportional with the platinum content. As a result, it was concluded that among the catalysts synthesized PtAg-31/C and PtAg-11/C can be used as alternative catalyst in the anode of the PEM fuel cell.

Science Code : 903.1.094
Keywords : Fuel Cell, PEM, Anode, Hydrogen Oxidation Reaction, Platinum, Binary Alloy
Page Number : 111
Advisor : Prof.Dr. F. Çiğdem GÜLDÜR

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sűresince bana bilgi ve tecrűbesiyle yűn gűsteren ve her tűrlű yardımını benden esirgemeyen deęerli hocam Prof. Dr. F. Çiędem GŬLDŬR'e teŐekkűrű bir borç bilirim. Ayrıca çalıŐmanın farklı aŐamalarında bize yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Filiz DEREKAYA'ya, ArŐ.Gűr. Silver GŬNEŐ'e, ArŐ. Gűr. Tuęba GŬMŬŐDERE'ye, Yűksek Lisans űęrencisi Nida ŐEN ARAS'a , Yűksek Lisans űęrencisi Nagihan DEMİRCİ'ye ve son olarak desteklerini, sevgilerini ve dualarını benden hiç esirgemeyerek bugűnlere gelmeme sebep olan canım aileme de teŐekkűrlerimi sunarım.

Bu alıŐma, 18/2008-04 kodlu Gazi Ŭniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projesi tarafından ve 107M072 kodlu TŬBİTAK projesi tarafından desteklenmiŐtir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. ENERJİ TAŞIYICI OLARAK HİDROJEN	4
2.1. Hidrojen Üretim Teknikleri.....	5
2.2. Hidrojen Üretim Basamakları.....	8
2.3. Hidrojen Enerjisinin Avantajları ve Dezavantajları.....	9
2.3.1. Hidrojen enerjisinin avantajları.....	9
2.3.2. Hidrojen enerjisinin dezavantajları.....	9
3. YAKIT HÜCRELERİ.....	10
3.1. Yakıt Hücresinin Tarihçesi.....	10
3.2. Yakıt Hücresi Nedir ve Nasıl Çalışır?.....	11
3.3. Yakıt Hücresinin Kullanım Alanları.....	14
3.4. Yakıt Hücrelerinin Performansını Etkileyen Faktörler.....	17
3.5. Yakıt Hücrelerinin Avantajları.....	19
3.6. Yakıt Hücrelerinde Kirliliğin Performansa Etkileri.....	20

	Sayfa
3.7. Yakıt Hücresi Tipleri.....	20
3.7.1. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMFC).....	21
3.7.2. Alkalın yakıt hücresi (AFC).....	24
3.7.3. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC).....	25
3.7.4. Eriyik karbonatlı yakıt hücreleri (MCFC).....	26
3.7.5. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC).....	27
4. HİDROJEN YÜKSELTGENME REAKSİYONU (HYR).....	29
5. KARBONMONOKSİT (CO) KİRLİLİĞİ.....	32
6. LİTERATÜR.....	33
6.1. CO in Pt Katalizörü Üzerindeki Etkileri.....	33
6.2. CO'ı Tolare Etme Yöntemleri.....	35
6.2.1. Platin alaşımları ile CO toleransı.....	35
6.2.2. Çift tabaka ya da üçlü tabakalar yardımıyla CO toleransı.....	38
7.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
7.1. Malzemeler.....	40
7.1.1. Platin katalizörü.....	40
7.1.2. Destek malzemesi.....	40
7.1.3. Metal öncüller.....	41
7.1.4. Bağlayıcılar.....	42
7.2. Metot ve Çalışmanın Aşamaları.....	42
7.2.1. Katalizörlerin sentezi.....	43
7.2.2. Isıl işlem.....	44

	Sayfa
7.2.3. Fiziksel karakterizasyon.....	45
7.2.4. Elektrot hazırlama ve elektrokatalitik karakterizasyon.....	46
7.2.5. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi (FTIR).....	50
8. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	56
8.1. X-Işın Kırınımı Analiz Sonuçları.....	56
8.1.1. PtAg/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenlerinin incelenmesi.....	56
8.1.2. PtFe/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenlerinin incelenmesi.....	58
8.1.3. PtCu/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenlerinin incelenmesi.....	59
8.2. Döngülü Voltametri Ölçüm Sonuçları.....	61
8.2.1. PtAg-11/C katalizörüne ait ölçüm sonuçları.....	61
8.2.2. PtAg-31/C katalizörüne ait ölçüm sonuçları.....	63
8.2.3. PtFe-31/C katalizörüne ait ölçüm sonuçları.....	66
8.2.4. PtAg-13/C katalizörüne ait ölçüm sonuçları.....	69
8.3. Katalizörlerin Karşılaştırılması.....	70
8.4. FT-IR Ölçüm Sonuçları.....	73
8.4.1. KBr örneğine CO gazı gönderimi sonucu.....	73
8.4.2. PtAg-31/C katalizörüne CO gazı gönderimi sonucu.....	74
8.4.3. KBr örneğine karışım gazı(%1CO + %99H ₂) gönderimi sonucu...	75
8.4.4. PtAg-31/C katalizörüne karışım gazı gönderimi sonucu.....	76
8.4.5. Karışım gazı ve CO adsorpsiyon sonuçlarının karşılaştırılması.....	77
9. SONUÇLAR.....	79
KAYNAKLAR.....	82

EKLER.....	86
EK-1. XRD platin ortalama partikül boyutu hesaplama yöntemi.....	87
EK-2. Lattice parametrelerinin hesaplanması.....	88
EK-3. CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları.....	89
EK-4 CV ölçümlerinde EAS,KA ve SA hesaplamaları.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Fosil Yakıt Kullanımının Yıllara Göre Dağılımı.....	2
Çizelge 2.1. Hidrojen Üretim Teknikleri.....	6
Çizelge 3.1. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Malzemeler.....	14
Çizelge 7.1. Sentezlenen Katalizörler ve İçerdikleri Metallerin Bağlı Atomik Oranları.....	42
Çizelge 8.1. Katalizörlerin Ortalama Platin Partikül Boyutları.....	61
Çizelge 8.2. PtAg-11/C Katalizörüne Ait Elektrokatalitik Deney Sonuçları.....	63
Çizelge 8.3. PtAg-31/C Katalizörüne Ait Elektrokatalitik Deney Sonuçları.....	66
Çizelge 8.4. PtFe-31/C Katalizörüne Ait Elektrokatalitik Deney Sonuçları.....	68
Çizelge 8.5. PtAg-31/C Katalizörüne Ait Elektrokatalitik Deney Sonuçları.....	69

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidrojen Üretim Basamakları.....	8
Şekil 3.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi.....	11
Şekil 3.2. Yakıt Hücresinin Çalışma Prensibi.....	13
Şekil 3.3. Yakıt Hücresi İdeal Akım-Voltaj Eğrisi.....	17
Şekil 3.4. PEM Yakıt Hücresinin Yapısı.....	23
Şekil 3.5. Alkali Yakıt Hücresinin Çalışma Şekli.....	25
Şekil 3.6. Fosforik asit yakıt hücresinin çalışma şekli.....	26
Şekil 3.7. Eriyik karbonatlı yakıt hücrelerinin çalışma şekli.....	27
Şekil 3.8. Katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma şekli.....	28
Şekil 6.1. CO'in Pt sitelerine bağlanma biçimleri.....	34
Şekil 8.1. Pt-Ag/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri.....	56
Şekil 8.2. Pt-Fe/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri.....	58
Şekil 8.3. Pt-Cu/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri.....	59
Şekil 8.4. PtAg-11/C Katalizörüne Ait Döngülü Voltamogram Sonucu.....	62
Şekil 8.5. PtAg-31/C Döngülü Voltamogram Sonucu.....	64
Şekil 8.6. PtFe-31/C Döngülü Voltamogram Sonucu.....	67
Şekil 8.7. PtAg-13/C Döngülü Voltamogram Sonucu.....	69
Şekil 8.8. Katalizörlerin döngülü voltametri sonuçlarının karşılaştırılması.....	71
Şekil 8.9. Katalizörleri CO-Stripping sonuçlarının karşılaştırılması.....	72
Şekil 8.10. Katalizörlerin karışım gazı gönderimi sonuçlarının karşılaştırılması..	73
Şekil 8.11. KBr Örneğine CO Gazı Gönderimi Sonucu.....	74

Şekil 8.12. PtAg-31/C Katalizörüne CO Gazı Gönderimi Sonucu.....	75
Şekil 8.13. KBr Örneğine Karışım Gazı(%1CO + %99H ₂) Gönderimi Sonucu....	76
Şekil 8.14. PtAg-31/C Katalizörüne Karışım Gazı Gönderimi Sonucu.....	77
Şekil 8.15. PtAg-31/C Katalizöründe Karışım Gazı ve CO Gazı Gönderimi Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	77

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1.Yakıt Hücresi Kullanım Alanları.....	16
Resim 7.1.Dikey fırın.....	43
Resim 7.2.Döngülü voltametri (CV) ve CO sıyırma voltametrisi deney düzeneği	46
Resim 7.3.Reaksiyon hücresinin yakından görünüşü.....	47
Resim 7.4.FT-IR cihazının yakından görünüşü.....	51
Resim 7.5.FT-IR deney düzeneğinin uzaktan görünüşü.....	52

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
F	Faraday sabiti, 96475 C/eşd.yük
Θ	X-ışın kırınımı tarama açısı, °
Θ_{max}	Pik tepe noktasına karşılık gelen Bragg açısı, °
λ	Dalga boyu, nm
$\lambda_{K\alpha 1}$	Işın kaynağının dalga boyu, nm
d	Ortalama platin partikül boyutu, nm
B(2Θ)	Maksimum şiddeti veren pikin yarı yoldaki genişliği radyan

Kısaltmalar	Açıklama
AFC	Alkali yakıt hücresi
CV	Döngülü voltametri (Cyclic Voltammetry)
DMFC	Direkt metanol yakıt hücresi
EAS	Elektrokimyasal aktif yüzey alanı, Elektrokatalitik yönden aktif yüzey alanı
HYR	Hidrojen yükseltgenme reaksiyonu
KA	Kütle Aktivitesi
MCFC	Eriyik karbonatlı yakıt hücreleri
PAFC	Fosforik asit yakıt hücresi
PEM	Polimer elektrolit membran, Proton değişim membran
PEMFC	Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi, Proton değişim membranlı yakıt hücresi
PID	Oransal integral türevsel (kontrol rejimi)
XRD	X ışın kırınım spektroskopisi

1. GİRİŞ

İçinde bulunduğumuz 21. Yüzyılda enerjinin geleceğini tartışmak açısından sorulacak iki önemli soru bulunmaktadır. Birincisi; Gelecekte yıllık ne kadar enerji tüketeceğiz? İkincisi; Gelecekte hangi enerji kaynaklarını kullanabileceğimizdir? Gelecekte daha adaletli bir dünyada yaşayacağımızı varsayarsak kiři başına dūřecek birincil enerji tüketiminde günümüze oranla büyük farklılıklar olacaktır. Hazırlanan senaryolar incelendiğinde bu fark açıkça gözlenebilir. 2004 yılında İtalya'da kiři başına dūřen en düşük enerji tüketim miktarı 132,7 GJ (GJ = gigajoule= 10⁹) dir. BM 2050 de dünya nüfusunun 9 milyar olacağı tahmininde bulunmaktadır [1]. Eđer enerji tüketimi bu hızla devam ederse 2050 de İtalya'da kiři başına dūřen birincil enerji tüketim miktarı 1220 EJ (EJ = exajoule =10¹⁸) olacağı gelecek senaryolarında yerini almıştır. Yapılan diğer araştırmalarda bu miktar kiři başına tüketim olarak 1173 EJ [2] ve 1000 EJ yüzyılın sonlarında bu oranlardan daha da fazla olacağı belirtilmiştir [3].

Günümüzde modern endüstrilerin ekonomisinin kritik bir şekilde enerjiye bağlı olduğu bilinmektedir. Yine de bu durumun öneminin anlaşılmadığı yerlerde mevcuttur [4]. Hızla artan bir nüfusa sahip olan dünyamızda ihtiyaçların karşılanması her geçen gün biraz daha zorlaşmaktadır. Nüfusla birlikte artan ihtiyaçların üstesinden gelebilmenin yolu, mevcutta bulunan toprak, tatlı su kaynakları, mineral madenleri ile yüksek kalite enerji rezervlerinin miktarlarının iyi tespit edilmesi ve verimli bir şekilde kullanılmasıdır [5].

Günümüzde enerjinin %81'i fosil yakıtlardan, %13' ü yenilenebilir enerji kaynaklarından, %6'sı ise nükleer enerji kaynaklarından elde edilmektedir. Yakıldığında en çok enerjiyi veren yakıt türü fosil yakıtlardır ve bu yüzden daha çok tercih edilmektedirler. Ancak fosil yakıtların çok uzak olmayan bir gelecekte tükeneceği endişesi ki bilindiği üzere dünyamız oluşma sürecinde çeşitli evrelerden geçmiştir ve dönemsel olarak yaşayan canlılardan geriye fosilleri kalmıştır. Günümüzde enerji eldesinde bu kalıntı fosillerden faydalanılmaktadır. Özellikle sanayi devrimiyle artan enerji ihtiyacı hep bu kaynaklardan sağlanmıştır. Yeraltında

oluşmuş kaliteli fosil yakıtların yoğun kullanıma bağlı olarak hızla azalması, yeniden oluşumunun yüz milyonlarca yıl alması, geriye sadece yeni oluşmakta olan yeni dönem fosil yakıtların kalması ve bunlarının enerji değerlerinin çok düşük olması, yakıtların ithalatındaki dışa bağımlılık, fiyatlarının siyasi istikrarsızlık ve krizlerde aşırı oynaklık göstermesi ve çok fazla karbondioksit (CO₂) emisyonu nedeniyle küresel ısınmayı arttıran en önemli etkenler arasında yer alması, fosil yakıtların yerine kullanılacak alternatif yakıtların arayışını hızlandırmıştır.

Fosil yakıtların yıllara göre tüketim durumları aşağıdaki Çizelge 1.1.'de gösterilmiştir [3,40].

Çizelge 1.1. Fosil yakıt kullanımının yıllara göre dağılımı

Enerji Kaynakları	1970	1980	1990	2000	2006
Kömür	64,2	75,7	93,7	98,2	129,4
Petrol	94,8	124,6	136,2	148,9	162,9
Doğal Gaz	38,1	54,9	75,0	91,8	107,8
Toplam Fosil Yakıtlar	196,7	255,1	305,0	339,0	400,1
Nükleer Enerji	0,7	6,7	19,0	24,5	26,6
Yenilenebilir Enerji	29,4	37,6	48,5	55,6	66,2
Tüm Enerji Kaynakları	216,8	299,5	372,4	419,0	492,9
Fosil Yakıt Yüzdesi (%)	90,7	85,2	81,9	80,9	81,2

Nefes almanın giderek zorlaştığı günümüz dünyasının araştırmacıları, hem temiz hem de gelecekte kolay tükenmeyecek kaynaklardan enerji eldesinin yollarını aramaktadırlar. Son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması ve

geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmakta ve bu yöndeki araştırmalar hükümetlerce de desteklenmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarını 7 başlık altında toplayabiliriz. Bunlar:

- Güneş Enerjisi
- Rüzgar Enerjisi
- Dalga Enerjisi
- Biyokütle Enerjisi
- Jeotermal Enerjisi
- Hidroelektrik Enerjisi
- Hidrojen Enerjisi

Yenilenebilir enerji kaynaklarından 2006 yılında 17 Ej'lik bir enerji elde edilmiş olup; bunun 11,0Ej lik kısmı su gücünden, 4,6 Ej'lik kısmı biyokütledendir. 1980 den 2000 yılına kadar yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji oranı %2 den %3'e çıkmıştır aynı büyüme oranlarının devam etmesi durumunda 2030 yılında yenilenebilir enerji kaynaklarından yaklaşık 2006 yılının 2 katı olması yani 33 Ej'lik bir enerji elde edilmesi beklenmektedir [2].

Yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili çalışmalar ele alındığında iki farklı açıdan yaklaşılabilir. Birincisi bütün yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili çalışmalar esas olarak elektrik üretimine odaklanmıştır. Diğer önemli yön ise taşımacılık ve taşınabilir güç uygulamaları için hayati öneme sahip sıvı veya gaz yakıt ihtiyacıdır. Bu ihtiyacı karşılayabilecek ve küresel ısınma problemi için çözüm olabilecek ideal yakıt *hidrojendir*.

2. ENERJİ TAŞIYICI OLARAK HİDROJEN

Hidrojen ilk olarak, 16. yüzyılda F.B.Paracelsus tarafından demirin sülfürik asit içinde çözmesiyle fark edilmiştir. Van Helmot, hidrojen gazını yanmaya destek olmayan fakat yanabilen bu gazı havanın bir türü olarak tanımlamıştır. 1675’de, İngiliz bilim adamı Robert Boyle, demir tozu ile seyreltik asit arasındaki reaksiyonu tanımlarken reaksiyon sonunda hidrojene rastlamıştır. 1766 İngiliz kimyacı ve fizikçisi Henry Cavendish, hidrojenin özelliklerini tanımlamış fakat, yanlışlıkla bu gazın asitlerden çok metallere elde edilebileceğini belirtmiştir. 1783 yılında A.L. Lavoiser ilk olarak bu gaza isim veren kişi olmuştur. Hidrojeni, “hydro” su ile “genes” jeneratör anlamına gelen greek kelimelerinden oluşmuştur.

Birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, "enerji taşıyıcısı" da denir. Hidrojen 21. yüzyıla damgasını vuracak bir enerji taşıyıcısıdır. Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınmasında çok az enerji kaybı olan her yerde (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) kullanılabilen, tükenmez, temiz, kolaylıkla isi, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilen, karbon içermeyen, ekonomik ve hafif olan hidrojenin yalnız 21. yüzyılın değil, güneş ömrü olarak kestirilen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olacağı söylenebilir [6].

Hidrojen, yüksek reaktivitesi ve sıfır emisyon özellikleri nedeniyle bütün yakıt pilleri için ideal yakıttır. Ne yazık ki H₂ kolayca bulunabilen, üretim ve dağıtım altyapısı yaygın olan bir yakıt değildir. Bu nedenle H₂’in metanol, doğal gaz, benzin gibi diğer enerji kaynaklarından ihtiyaç duyulduğu yerde (yerinde üretim) üretilebilmesi için gerekli teknolojilerin geliştirilmesi gerekir.

Hidrojenin ideal yakıt olarak kabul edilmesinin en önemli nedeni hidrojenin bir yakıt pilindeki en yüksek elektroaktiviteye sebep olması, yani düşük ve orta sıcaklıklarda anot reaksiyonu için herhangi bir yakıtınkinden 3-5 katı kadar daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olmasıdır. Hidrojen üretiminde gelecekte nerelere gelineceği sorusuna cevap bulmak isteyen Avrupa merkezli “World Energy Technology and Climate Policy Outlook” komisyonu (WETO) yaptığı araştırmalar sonucunda

yayınladığı raporunda hidrojen üretiminin 2030 yılında 4,6 Ej, 2050 yılında 43,8 Ej olacağını dolayısıyla üretimde bir artış olacağını sadece 2050 yılında üretilen hidrojenden 850 Ej enerji üretileceği sonucuna ulaşmıştır. Bunun yanı sıra daha iyimser görüşlerde mevcuttur. Buna göre 2030 yılında hidrojen üretiminin toplamda (birincil enerji üretimde) 200 Ej ile % 23' lük bir paya sahip olacağı, 2050 yılında ise 850 Ej ile toplamda %75' lik bir paya sahip olacağı ön görülmektedir [7].

2.1. Hidrojen Üretim Teknikleri

Hidrojen ardışık reforminglerden, temiz karbon-bazlı yakıtlardan ve yapılan gaz karışımları sonucunda %30-75 oranında üretilmektedir. Hidrojenin kullanılabilmesi için saf halde olması gerekmektedir. Doğada büyük miktarlarda hidrojen olmasına rağmen bileşik halde bulunduğu için direkt kullanımında sorunlar yaşanmaktadır. Hidrojen şu an laboratuvarlarda veya prototip araçlarda yakıt olarak kullanılmaktadır. Hidrojenin yaygın olarak kullanılabilmesi için üretimi ve depolanması için ekonomik yöntemlerin bulunması gerekmektedir. Ayrıca hidrojen enerjisinin temizliği (saflığı) çok önemlidir ve bu üretildiği teknolojiye bağlıdır. Bu yüzden doğru üretim şeklini bulmak oldukça önemlidir. Çizelge 2.1. de hidrojen üretim tekniklerinin neler olduğu gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Hidrojen üretim teknikleri

Teknoloji	Hammade	Verimlilik	Kullanım Durumu
Buhar Reformingi	Hidrokarbonlar	%70 – 85 □	Ticari
Kısmi Oksidasyon	Hidrokarbonlar	%60 – 75 □	Ticari
Ototermal reforming	Hidrokarbonlar	%60 –75 □	Yakın Gelecek
Plazma Reforming	Hidrokarbonlar	%9 – 85 □	Uzun Vadede
Sulu Faz Reformingi	Karbonhidratlar	%35 – 55 □	Orta Vadede
Amonyas Reformingi	Amonyas	NA	Yakın Gelecekte
Biyokütle Gazlaştırması	Biyomas	%35 – 50 □	Ticari
Fotoliz	Güneş ışığı ve Su	%0,5 □	Uzun Vadede
Karanlık Fermantasyonu	Biyomas	%60 – 80 □	Uzun Vadede
Işık Fermantasyonu	Biyomas+ Güneş Işığı	%0,1 □	Uzun Vadede
Mikrobiyal Elektroliz Hücreleri	Biyomas + Elektrik	%78 □	Uzun Vadede
Alkalın Elektrolizör	Su + Elektrik	%50 – 60 □	Ticari
PEM Elektrolizör	Su + Elektrik	%55 – 70 □	Yakın Gelecek
Katı Oksit Elektroliz Hücresi	Su + Elektrik + Isı	%40 – 60 □	Orta Vadede
Termokimyasal Su Parçalama	Su + Isı	NA	Uzun Vadede
Fotoelektrokimyasal Su Parçalama	Su + Güneş Işığı	%12,4 □	Uzun Vadede

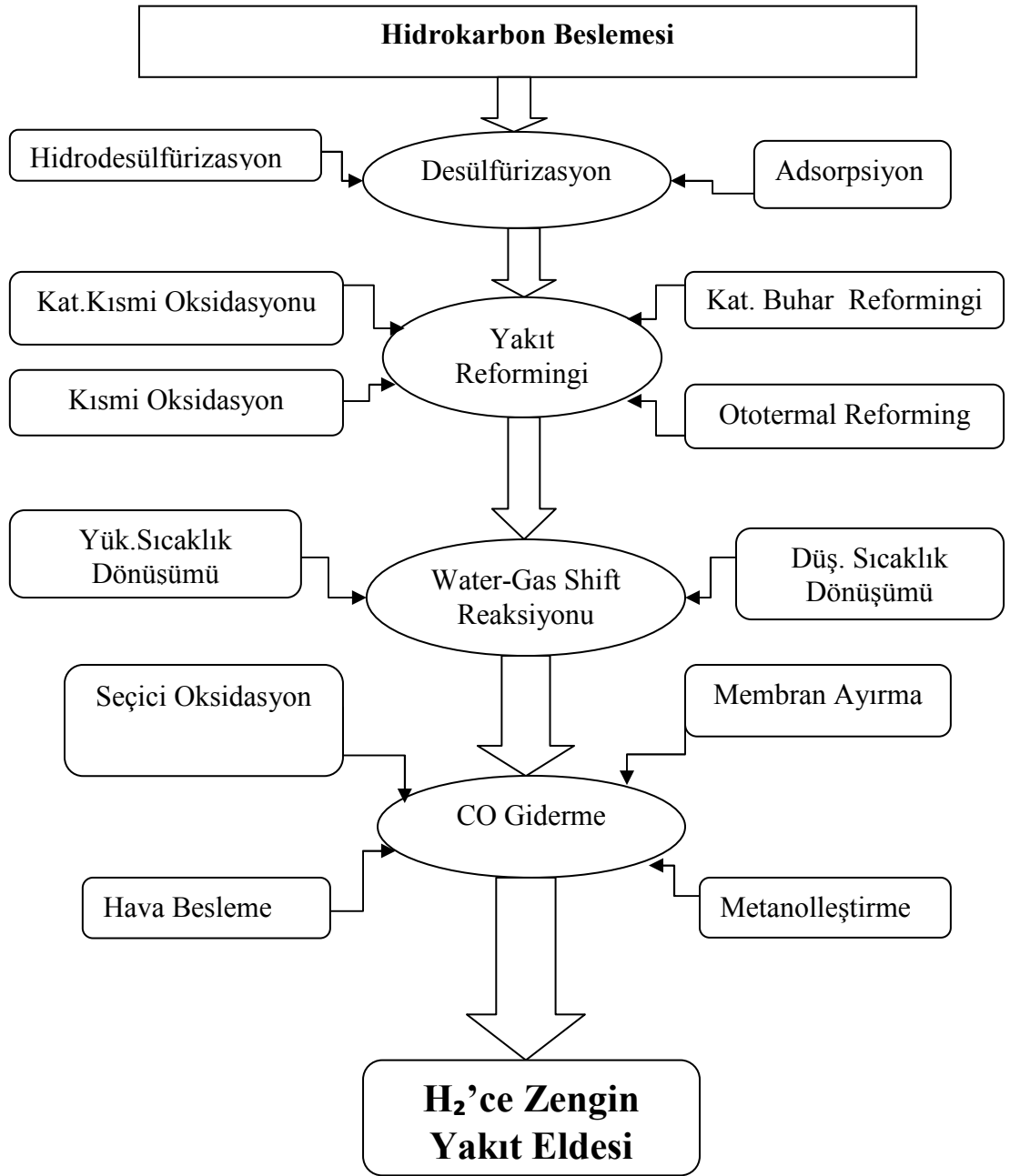
NA: Kullanılmıyor

- a. Termal verimlilik, yüksek ısı temelli
- b. Aşağıdaki formül temel alınarak, hidrojen arındırma içermiyor

$$\eta = \frac{(\dot{n}_{CO} + \dot{n}_{H_2})\Delta H_2}{\dot{n}_{fuel} \cdot \Delta H_{fuel} + P_{elec}}$$
- c. Suyun ışıkla parçalanarak hidrojen üretimi, hidrojen arındırma içermeyen
- d. Teorik olarak maksimum 1 mol glikoz başına düşen 4 mol H₂ yüzdesi
- e. Organik materyallerin ışıkla hidrojene parçalanması, hidrojen arındırma içermeyen
- f. Uygulanan voltajı ve substrattaki enerjiyi içeren genel enerji verimi
- g. Elektroliz hücresinde elektrik enerjisi tarafından bölünmesi için gerekli en düşük ısı değeri
- h. Yüksek dereceli elektroliz verimliliği, termal enerji verimliliğinin kaynağı ve elektrolizörün operasyon sıcaklığına bağlıdır.
- i. Suyun ışıkla parçalanarak hidrojen üretimi, hidrojen arındırma içermeyen [8].

2.2. Hidrojen Üretim Basamakları

Aşağıdaki şekilde yakıt işleme için gerekli temel basamaklar gösterilmiştir. Hammaddenin tabii tutulduğu bu işlem basamakları kullanılan yakıt ve yakıt hücresinin türüne bağlıdır. Şekilde fosil yakıt kullanılan bir PEM yakıt hücresi için gerekli basamaklara yer verilmiştir.



Şekil 2.1. Hidrojen üretim basamakları

2.3. Hidrojen Enerjisinin Avantajları ve Dezavantajları

2.3.1. Hidrojen enerjisinin avantajları

1. Hidrojen toksik değildir, yakıldığında havayı kirletecek zararlı emisyonlar çıkarmaz (NO_x ler gibi).
2. Birçok üretim prosesi sayesinde elde edilebilirler (doğalgazdan yada hafif hidrokarbonlardan buhar reformingi yoluyla, kömürün yada ağır hidrokarbonların gazlaştırılmasından gibi).
3. Boru hatlarından güvenli bir şekilde transferi gerçekleştirilir.
4. Çok geniş kullanım alanına sahiptir. Yiyecek sektörü, petrokimya sektörü, metalurji sektörü.
5. Elektrikle karşılaştırıldığında çok daha uzun zaman periyotlarında depolanabilir.

2.3.2. Hidrojen enerjisinin dezavantajları

1. Hava ile karıştırıldığında çok küçük konsantrasyonlarda olsa bile yanıcıdır.
2. Hidrojeni sıvı olarak depolamak çok zordur. Çok düşük sıcaklıklarda sıvı forma geçebilmektedir.
3. Hidrojen genelde gaz formunda depolanır, ancak belli miktarlarda sıkıştırılabilir. Bu yüzden çok büyük hacimlerde depolanamamaktadır.
4. Depolama sorunu yüzünden üretildiği yerde tüketilmek zorundadır.

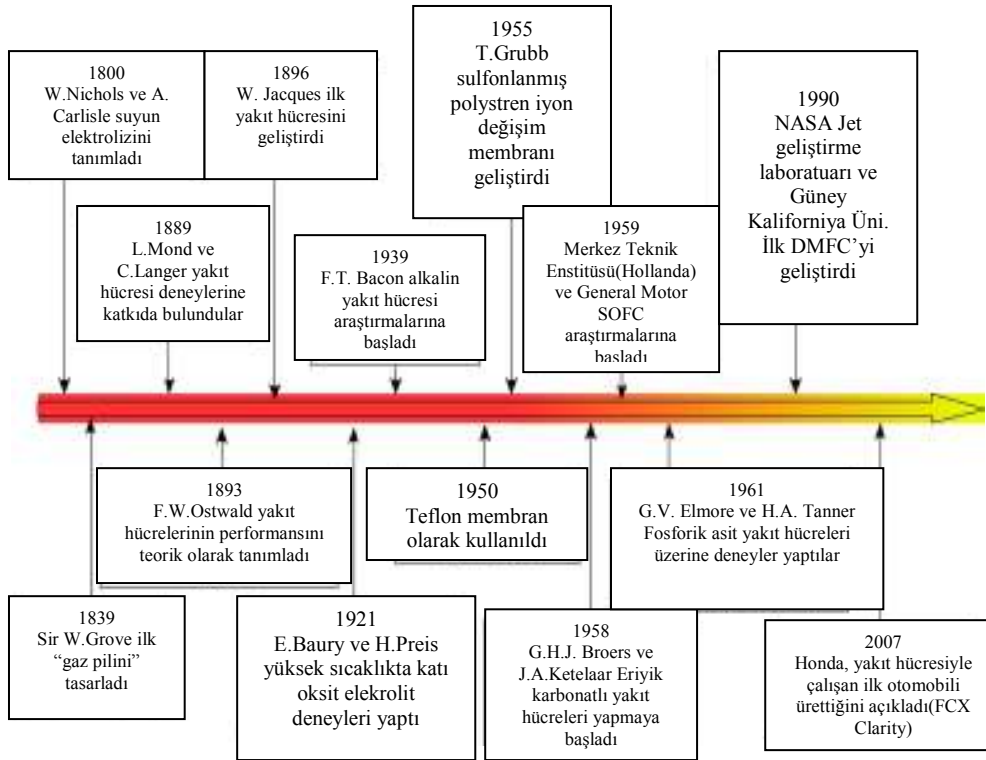
3. YAKIT HÜCRELERİ

3.1. Yakıt Hücresinin Tarihçesi

Yakıt hücreleri 21. Yüzyılın yeşil güç kaynağı olarak tanımlanmaktadır. Yakıt hücreleri kimyasal olarak depolanan enerjiyi elektrokimyasal bir prosesle elektrik akımına çeviren cihazlardır. Birleşik Devletler Enerji Departmanına göre Alman kimyacı Christian Friedrich Schönbein, 1838 yılında yakıt hücreleri üzerine bilinen ilk bilimsel çalışmaları gerçekleştirmiştir. Yaptığı çalışmalar 1839 yılında “Philosophical Magazine” adlı bilimsel derginin Ocak ayı sayısında yer almıştır. Buna karşılık bazı otoriteler Sir William Robert Grove’u hidrojenli yakıt hücresinin çalışma prensibini açıklayan ilk bilim adamı olarak görmektedirler.

Günümüzde ve gelecekte hidrojen enerjisinin kullanımının yaygınlaşması ve dolayısıyla hidrojen ekonomisine geçilmesi için yakıt hücrelerine ihtiyaç vardır. Ancak öncelikle kullanımının yaygınlaşması gerekmektedir. Bunun içinde sahip olduğu bazı sorunların çözülmesi şarttır. Günümüzde yakıt hücrelerine yönelik yapılan araştırmalar, bu sistemlerin kullanılabilirliğini arttırmaya yöneliktir. Özellikle bu araştırmalar yakıt hücrelerinin ticarileşmesinin önünde engel yaratan; üretiminin pahalı olması, çabuk kirlenerek veriminin düşmesi, ulaşımda ya da yerleşik sistem uygulamalarında küresel kirliliğe neden olan kirletici emisyonlarının atmosfere salınımına neden olması gibi durumların azaltılmasına yöneliktir. [9,10]

Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan çalışmaların kısa bir özeti aşağıdaki şekilde olduğu gibidir [11].



Şekil 3.1. Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi

3.2. Yakıt Hücresi Nedir ve Nasıl Çalışır?

Tipik bir yakıt hücresi pek çok yönden gündelik hayatta kullanılan pillere benzemektedir. Yakıt hücresi de bir pil gibi pozitif ve negatif elektrotlar ile bir elektrolit içerir ve elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla doğru akım üretir. Aralarındaki en büyük fark pillerin çalışması için belli miktarlarda kimyasal reaktif pilin içine konur ve bu reaktiflerin elektrotların yüzeylerinde elektrokimyasal reaksiyonlara girmesiyle enerji üretirler. Ancak bu reaktifler tükendiğinde pil deşarj olarak kullanım ömrünü tamamlar. Yakıt hücrelerinde ise deşarj olma durumu söz konusu değildir. Çünkü reaktif beslemesi sürekli bir prosestir.

Yakıt hücresinde elektrokimyasal reaksiyona giren reaktifler, elektron alışverişini içeren bir yükseltgenme-indirgenme tepkimesi verecek şekilde bir yükseltgen ile bir indirgenenden (yakıt) oluşur. Yakıt hücreleri elektrik üretmek için reaktif olarak hidrojen ve oksijeni kullanır. Oksijenin sisteme doğrudan hava içinde (bileşimi %20 civarında) verilmesi mümkün iken, depolanması ve taşınması zor olan hidrojen,

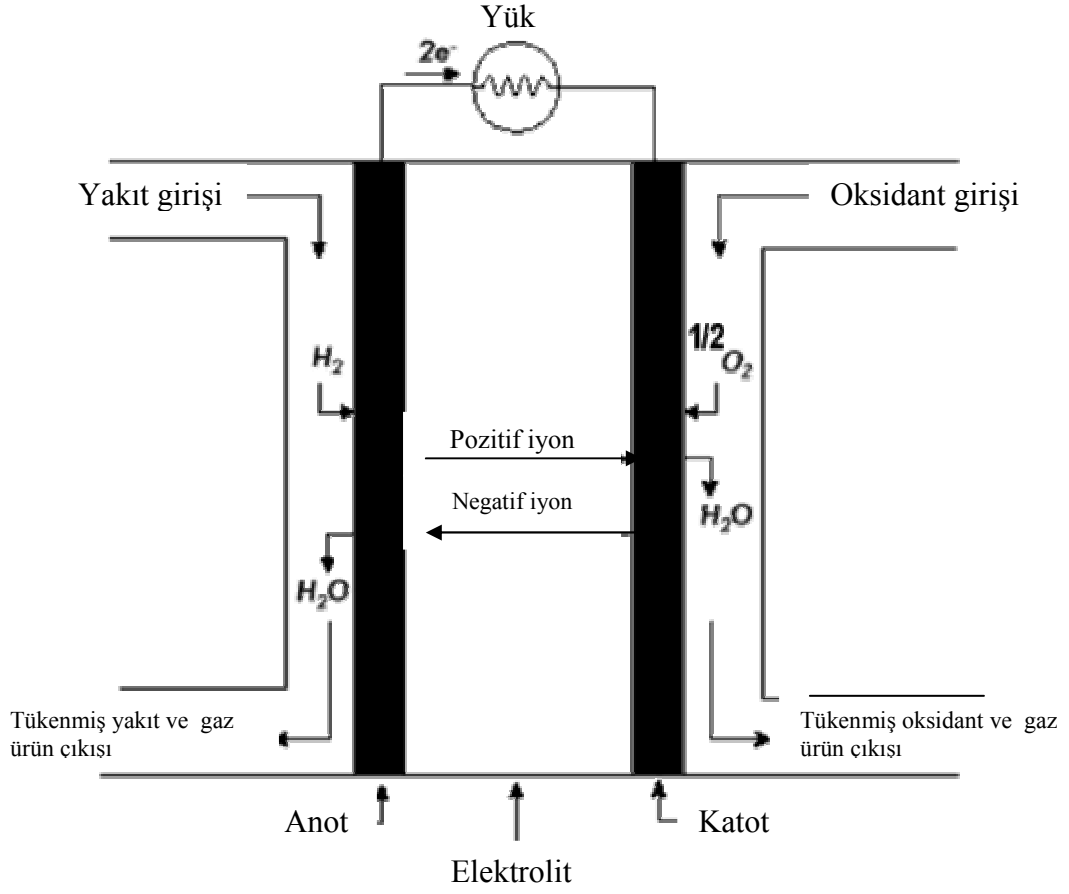
hidrokarbon veya alkollerin sistem içinde reform işleminden geçirilmesiyle yerinde elde edilir.

Pratikte yakıt hücreleri, yakıt hücresi yığını oluşturacak şekilde bir araya getirilebilir. Yığını oluşturan hücreler, istenen voltajı vermek için seri bağlı olarak birleştirilmiştir. Bu düzenlenişte hücrelerden her birinin katodu diğerinin anoduna bağlanır. Bir yakıt hücresi yığını uygulama alanına göre seri, paralel, seri-paralel veya tekli üniteler şeklinde tasarlanabilir. Bir yığındaki hücrelerin sayısı yakıt hücresinin toplam potansiyelini, her bir hücrenin yüzey alanı ise çekilen toplam akımı belirler.

Basit olarak bir yakıt hücresi iyonların geçişini sağlayan bir elektrolitten, bir katottan ve bir anot yapısından oluşur. Anot (negatif yüklü kutup), beslenen yakıttan gelen hidrojen moleküllerini hidrojen atomlarına parçalar, parçalanmış hidrojen atomları elektrolite iletilirken çıkan elektronlar dış devreye gönderilir. Katot (pozitif yüklü kutup) ise, beslenen oksijeni katalizör yüzeyine ulaştırıp burada oksijen iyonlarını dış devreden gelen 2 elektronu reaksiyona sokar ve oksijenin indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Ayrıca bu yarı reaksiyondan sonra elektrolitten iletilen hidrojen atomları ile oluşan O^{-2} iyonlarını reaksiyona sokarak atık olan suyu oluşturur.

Burada dikkat edilmesi gereken önemli nokta; elektrik gücü üretilirken elektrolite iletilen iyonik yük akışı ile dış devreye iletilen elektronik yük akışı arasında bir dengenin kurulması zorunluluğudur.

Yakıt hücrelerinin çalışma prensibi basit olarak aşağıdaki Şekil 3.2'de anlatılmıştır.



Şekil 3.2. Yakıt hücresinin çalışma prensibi

Ayrıca PEM tipi bir yakıt hücresi tasarlanırken hücrenin mükemmel yakın çalışma performansı göstermesi amacıyla sıkça kullanılan malzemeler, dizayn kriterleri ile seçilme nedenleri aşağıdaki Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Malzemeler

İsim	Malzeme	Seçilme Nedeni
Zar	Nafion 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, İşlenebilir
Çift Kutuplu Tabaka Akış Kanalı Tipi	Çoklu Serpantin (Kıvrıla kıvrıla dönen birkaç kanal)	Homojen gaz dağılımı, tıkanmaya karşı önlem
Conta	Silikon Lastik	Esneklik, sızdırmazlık

3.3. Yakıt Hücresinin Kullanım Alanları

Yakıt hücreleriyle tasarımlarında herhangi bir değişiklik yapmadan cep telefonunda kullanılacak kadar az, bir kente yetebilecek kadar çok enerji üretebilmektedir. Yakıt hücrelerinden; uzay aracı, meteorolojik istasyonu, büyük parklar, kırsal alanlar, ve bazı askeri uygulamalar gibi yerleşim alanlarından uzak bölgelerde, çok kullanışlı güç kaynağı olarak yararlanılabilir.

Yakıt pili için pazar sınırsızdır.

- Sabit güç kaynakları
- Taşınabilir elektronik cihazlar
- Ulaşım
- Ev tipi uygulamalar

Taşınabilir uygulamalarda;

- Yüksek enerji yoğunluğu
- Sürekli yüksek performans
- Zamanla deşarj olmama
- Şarj tekrarı ve kapasite kaybı olmaması
- Yer ve ağırlık tasarrufu sağlamaları nedeniyle günümüzde çokça tercih edilmektedir.

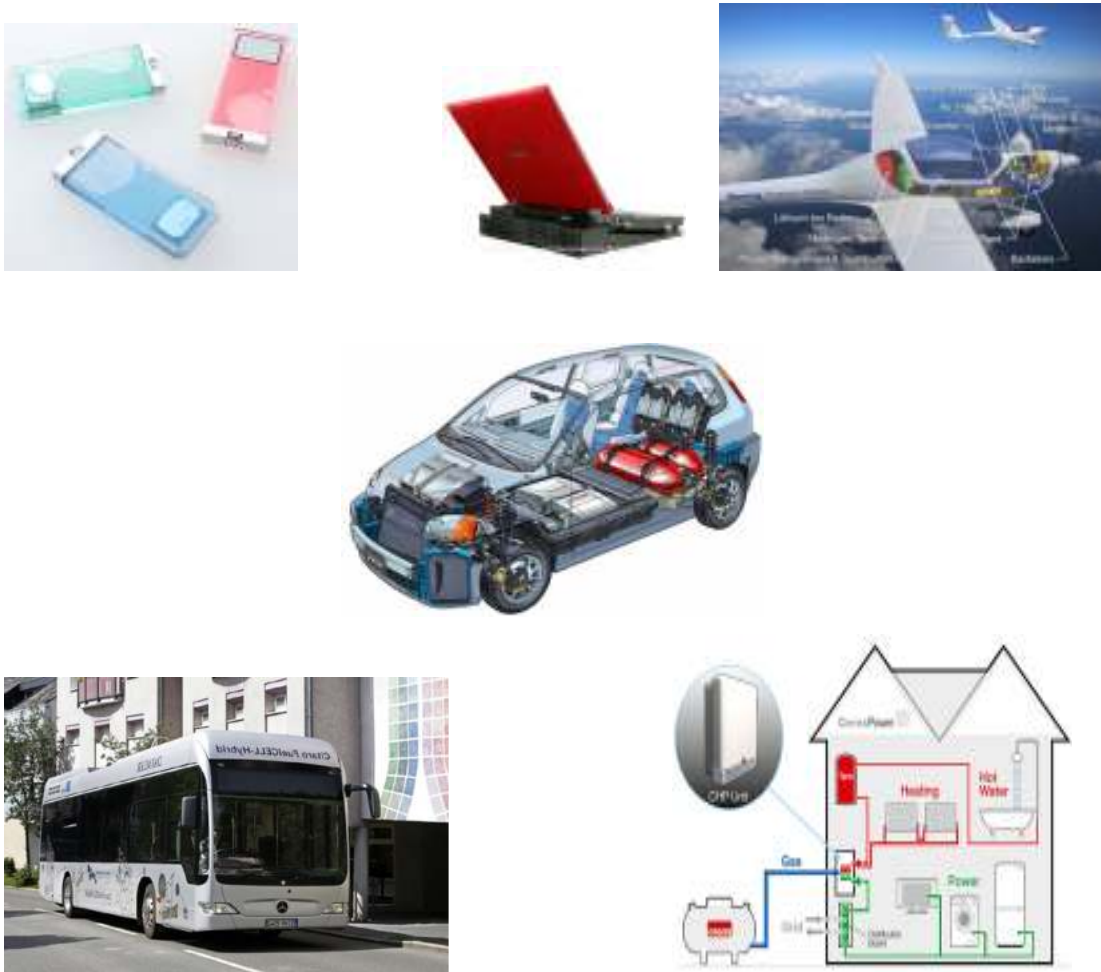
Bu tip uygulamalarda PEMFC ve DEMFC tipi yakıt hücreleri tercih edilmektedir.

1950 li yıllarda General Motor, Gemini uzay aracı projesi dahilinde (proton değişim membran yakıt hücresi kullanılarak) NASA için, hava taşıtlarında kullanılmak üzere McDonnell Aircraft için yakıt hücresi geliştirme çalışmaları yapmıştır. 1960'lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünölmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük güröltü ve titreme, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır.

Yakıt hücrelerinin ilk uygulamalarını meydana getiren uzay aracı çalışmaları devam etmektedir. Bu tür uygulamalarda uzay aracı güneş görebildiği sürece enerjisini güneş pilleri ile sağlamakta ve artan enerjinin bir kısmı ile araçta bulunan su elektroliz yolu ile bileşenleri olan hidrojen ve oksijene ayırılmakta ve güneş görölmeyen vakitlerde ise üretilen hidrojen ve oksijen yakıt hücrelerinde bir araya getirilerek su, elektrik akımı sağlamaktadır. Bu konuda NASA' da yoğun çalışmalar sürmektedir [12].

Otomotiv sektörüne bakıldığında yakıt hücresi ile çalışan otomobiller diğere akülü araçlara göre daha fazla ilgi görmektedir. Akülü araçların avantajlarını sunmaları yanında, yakıt hücreli araçlar daha çabuk yakıt ikmali yapıp ikmal aralığını artırırılar [13]. Yakıt hücreli arabalar, içten yanmalı motorlu araçlara göre daha az bakım gerektirirler ve daha sessizdirler. Aynı zamanda standart bir motora göre daha az

hareketli parçası bulunur. PEMFC'nin işletim ömrü, araba ömründen daha uzundur. Yakıt hücreli araba hurdaya çıktığı zaman PEMFC çalışır durumdadır ve kullanılabilir. Otomotiv endüstrisinin ilk hidrojen yakıt hücresiyle çalışan otomobil üretme teşebbüsü "GM 1966 Electrovan" dir. Bu araç, normal bir van taşıtın iki katı ağırlığında olup 70 mil/saat hıza erişebilmektedir.



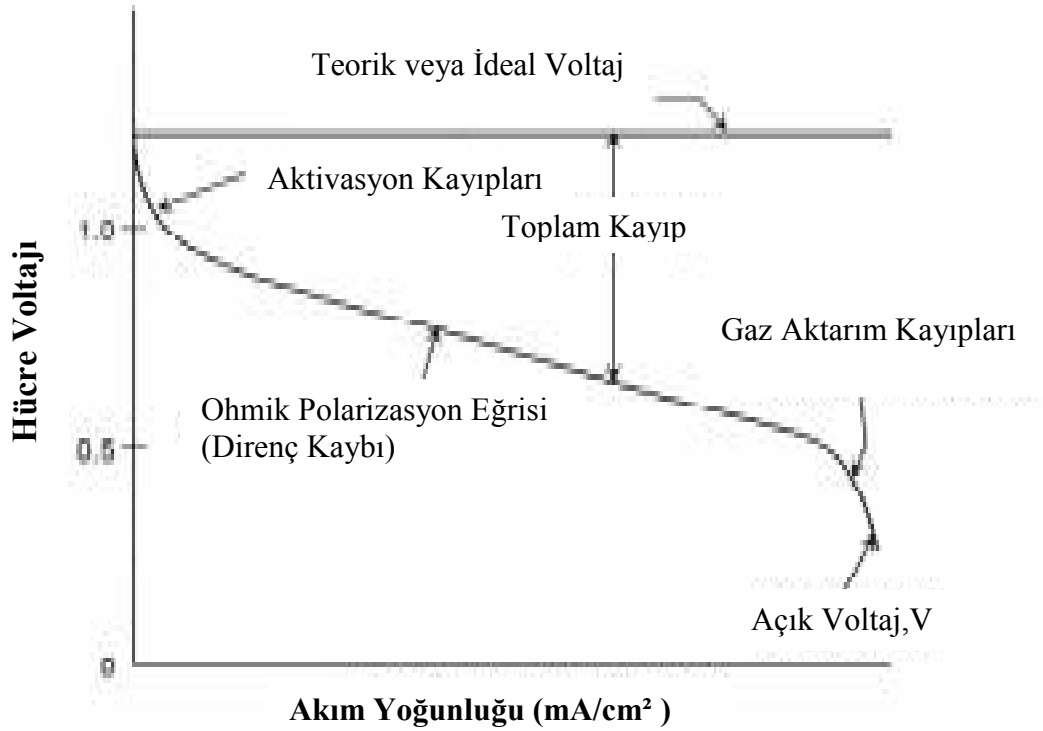
Resim 3.1. Yakıt hücresi kullanım alanları

Denizaltı uygulamalarında ise, nükleer enerji ile çalışan denizaltıların artan maliyetleri ve çevre tehditleri, dizel motorlu denizaltıların gürültü ve belirli aralıklarla yüzeye çıkma zorlukları nedeniyle yakıt hücreleri ile çalışan denizaltılar üreticiler için oldukça caziptir [12].

Dünyanın ilk yakıt hücresi ile çalışan ve onaylı yolcu gemisi "HYDRA" dır. 6,5 kW güce sahip alkali yakıt hücresi tipi bir yakıt hücresi ile çalışan bu gemi Hamburg'ta inşa edilmiş ve bugüne dek büyük bir teknik problem yaşamaksızın yaklaşık 2,000 yolcu taşımıştır.

Avrupa'daki Boeing araştırmacılarının ve endüstriyel ortaklarının gerçekleştirmeyi tasarladıkları, insanlı ve sadece yakıt hücresi ve hafif pillerle çalışan uçak projesi yakın bir zamanda tamamlanarak ve test aşamasına geçilmiştir. Uçak, PEMFC/ lityum-iyon pili hibrid sistemi ile çalışan bir motor ve bu motorun çevirdiği klasik bir pervaneye sahip olarak üretilmiştir.

3.4. Yakıt Hücrelerinin Performansını Etkileyen Faktörler



Şekil 3.3. Yakıt Hücresi İdeal Akım-Voltaj Eğrisi

Aktivasyon Kayıpları; Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların olması gerekenden daha yavaş bir hızda gerçekleşmesi sonucunda kimyasal reaksiyon sırasında oluşan elektronların transferinde ya da elektrottan iyonları taşınması

sırasında dengenin sağlanamamasından kaynaklanan üretilen voltajda ki düşüşleridir. Anot ve katotta ayrı ayrı aktivasyon kayıpları vardır. Katottaki aktivasyon kaybı anottakine nazaran çok daha yüksektir. Bu durum PEM tipi yakıt hücrelerinin katot tarafında kullanılan katalizörlerin reaksiyonu yeterince aktive edemediklerini göstermektedir. Aktivasyon kaybı aktifliği geliştirilmiş katalizörler kullanılarak azaltılabilir [14].

Yakıt Aktarma ve İç Akım Kayıpları; Elektrolitten yakıtın geçişinde ve elektrolite doğru iletilen elektron transferlerinden kaynaklanan aksaklıklar yüzünden yaşanan enerji kayıplarıdır. Bu duruma daha çok direk metanol yakıt hücrelerinde (DMFC) rastlanmaktadır.

Direnç Kayıpları; Buradaki voltaj düşmesinin sebebi elektrotu oluşturan malzemelerden elektronların akışı sırasında meydana gelen basit dirençler yüzünden iyonların elektrolit(membran) yoluyla akışında meydana gelen kayıplardır. Ohmik direnç, elektronun gaz geçirgen tabakadan, akım toplayıcı tabakadan ve yüke kadar olan kablolarda yaşadığı kaybın yanında H^+ iyonunun polimer zarın içinden geçmesi sırasında karşılaştığı dirençlerin toplamını ifade etmektedir.

Kütle Transferi ya da Konsantrasyon Kayıpları; Yakıt olarak beslemesi yapılan reaktiflerin (hidrojen ve oksijen) elektrot yüzeyinde yaşadıkları konsantrasyon değişimlerinden kaynaklanan kayıplara konsantrasyon kayıpları denirken elektrot yüzeyine yeterli miktarda reaktifin transferinin gerçekleşmemesi durumuna da kütle transfer kayıpları denilmektedir. Anot tarafında oluşan H^+ iyonu zardan geçip geldiği kanala geri dönmediği için anot tarafında bu kayıp pek gözlemlenmez. Katot tarafında ise oluşan su oksijeni besleyen gaz kanalları ile dışarı atılmaktadır (ucu kapalı ise ortamda nem olarak bulunmaktadır). Bu durumda yeni gelen O_2 moleküllerinin bir kısmı reaksiyona girecekleri katalizör yüzeyine gidememektedir. Akım arttıkça daha çok su molekülü olduğundan kütle transferi akımla beraber logaritmik olarak artmaktadır. [14].

3.5. Yakıt Hücrelerinin Avantajları

- Direkt enerji dönüşümü (yanma olmadan)
- Enerji dönüştürücülerin içinde hareketli parçaların olmaması
- Sessiz çalışması
- Yüksek verim
- Boyutlandırmada esneklik sağlaması
- Kullanılacak yakıt çeşitliliğinin fazlalığı
- Düşük maliyet
- Uzun ömür
- Düşük çalışma sıcaklığı
- Yüksek güç yoğunluğu
- Kirlilik emisyonu düşüktür
- Katı atık problemi yoktur

3.6. Yakıt Hücrelerinde Kirliliğin Performansa Etkileri

Yakıt hücrelerinde kirlilik ve bunun hücre performansına etkilerini 3 kategoride inceleyebiliriz,

- Kinetik etkiler sonucunda elektrokatalizörün zehirlenmesi
- Membran ve katalizörün iyonomer tabakalarının geçirgenliğinin azalmasıyla karşı tarafa geçen proton sayısının azalması
- Katalizör tabakasının yapısının ve hidrofilitiklik (susevmez) özelliğinin bozularak kütle transfer problemlerine neden olması

Yakıt hücreleri kirliliklerine baktığımızda CO, CO₂ , H₂S, NO_x, SO_x, amonya ve katyonik iyonlar olduğu görülmektedir. Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan araştırmalar incelendiğinde çoğunlukla katot kısmında yoğunlaşmış olduğu görülmektedir. Katot tarafındaki kirliliği azaltma metotları anot tarafı içinde geçerli olduğu ve anoda yönelik araştırmalara kaynak teşkil ettiği de bilinmektedir. Anot tarafı için kirlilik azaltma yöntemleri olarak anot tarafına gelen yakıtı uygulanan önlemlerin

azaltılması, anot oksidant beslemesi, CO'ye toleranslı katalizörlerin sentezi, yüksek çalışma sıcaklığı gibi işlemler sayılabilir. Tüm bu çalışmalar CO'in olumsuz etkisini azaltmak ya da tamamen ortadan kaldırmaya yönelik çalışmalardır [15].

3.7. Yakıt Hücresi Tipleri

Yakıt hücrelerinin çalışma şartları, içerdikleri elektrokimyasal reaksiyonlar, kullanım alanları ve kullandıkları elektrolit türüne göre farklılık göstermektedir. Bu yüzden yakıt hücreleri sınıflandırılırken yapımlarında kullanılan elektrolit türü dikkate alınmaktadır.

Çizelge 3.1. Yakıt hücresi tipleri

Tipi	Sıcaklık°C	Yakıt	Elektrolit	Hareketli İyon
PEMFC	70-110	H ₂ , CH ₃ OH	Nafion	(H ₂ O)nH ⁺
AFC	100-250	H ₂	Sıvı KOH	OH ⁻
PAFC	150-250	H ₂	H ₃ PO ₄	H ⁺
MCFC	500-700	Hidrokarbonlar, CO	(Na,K) ₂ CO ₃	CO ₃ ⁻²
SOFC	700-1000	Hidrokarbonlar, CO	(Zr,Y)O ₂ -□	O ⁻²

3.7.1. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMFC)

PEM yakıt pili, platin ile kaplanmış iki elektrotun arasına preslenmiş perflorlu sülfonik asit polimerler gibi proton ileten bir katı elektrolitten oluşur. Buradaki elektrolit anot ile katot arasında bir gaz sütunu oluşturarak anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlar. Polimer elektrolite gaz elektrotlarda bulunan gaz difüzyon kanalcıklarından oluşur. Aynı zamanda bu kanallar elektrik akımını toplama görevini de üstlenir. PEM'lerin çalışma sıcaklığı 80-90 °C gibi çok düşük sıcaklık aralığında olup, çalışma basınçları da 1-8 atm basınç arasındadır. Bu tip yakıt hücreleri belli bir nem oranında hidrojen ve oksijen ile çalışabilmektedir. PEM yakıt hücrelerini benzersiz kılan özellik, düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri içinde

katı bir elektrolit kullanan (PEM) tek yakıt hücresi tipi oluşudur. Elektrolit olarak kullanılan Nafion ve benzeri malzemeler, yüksek sıcaklıklarda proton iletebilme özelliklerini kaybederler. Bu nedenden dolayı PEM yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı 100°C altındadır. Diğer yandan elektrotlarda yürüyen reaksiyonların kinetik hızı düşük sıcaklıklarda oldukça yavaştır. Bu şartlarda reaksiyonu hızlandırmak ve aktivasyon kayıplarının önüne geçebilmek için platin gibi pahalı katalizörlerin kullanılması gerekir.

PEMFC'ler 350 mW/cm² gibi yüksek bir güç yoğunluğuna sahiptir ve şu anda ticari olarak 100-500 W güç aralığında elde edilebilir durumdadırlar. Yatırım maliyetleri de 5000-13000 \$ arasında değişmektedir. Membran ve katalizör maliyetlerindeki düşüş ile ve seri üretime geçilmesi durumunda bu maliyetler 10-20 kat aşağıya inebilecektir.

PEM yakıt hücrelerinin ticarileşmesinin önünü açmak için aşağıdaki teknolojik zorluklara çözüm bulunması gerekmektedir.

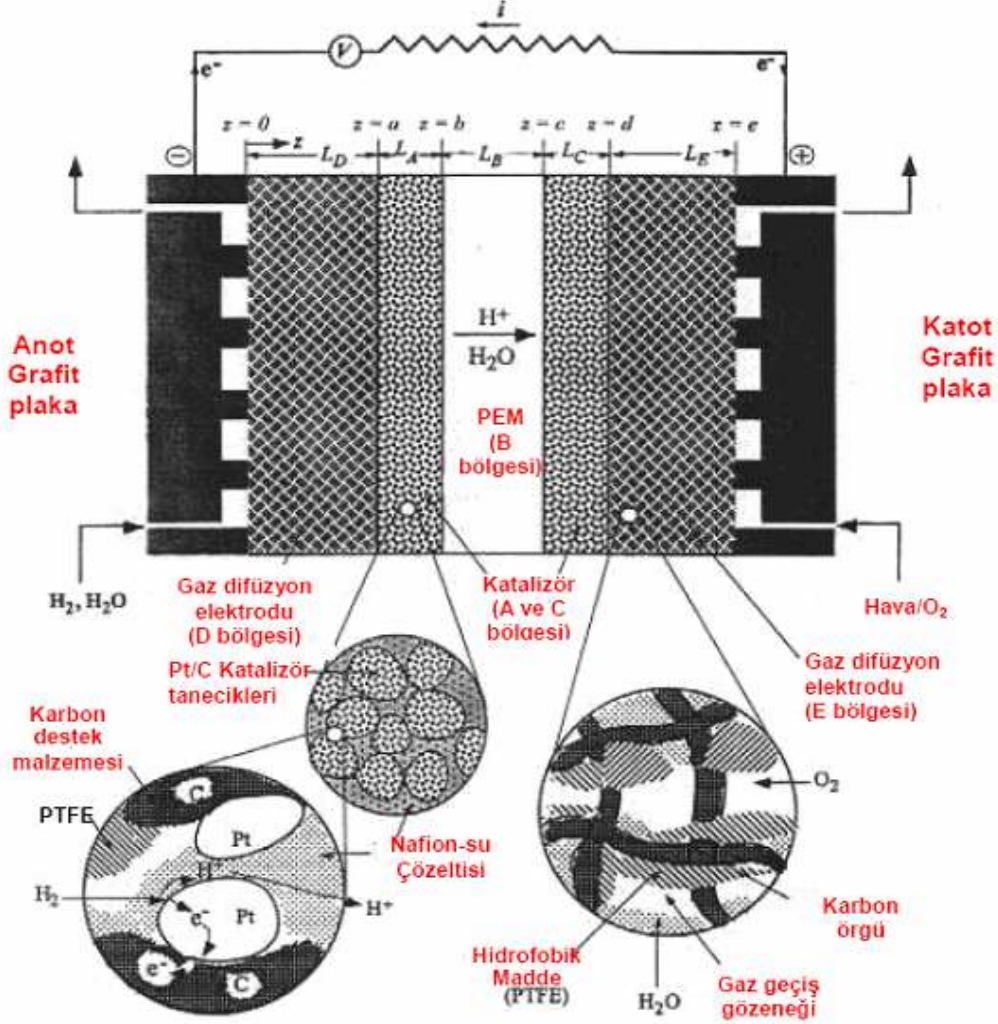
- Yakıt seçimi (petrol, metanol ya da hidrojen)
- Yakıttan elde edilen verimin artırılması için yakıtın ağırlığını, hacmini ve içeriğindeki CO miktarının azaltılması
- CO seviyesini 50 ppm civarına indirerek anot elektrokatalizörünün CO toleransını arttırmak
- Katot elektrokatalizörünü geliştirmek için açık devirde karşılaşılan aşırı gerilimi azaltmak ve değişimdeki akım yoğunluğunu önemli seviyede arttırmak
- Düşük maliyetli alternatif proton ileten bir membran geliştirmeli ancak perflurosüfonik asit membran gibi karalı hale ve aynı proton geçirgenliğine sahip özellikte olması sağlanmalı
- 150-200°C gibi yüksek sıcaklık aralığında çalışabilmek için sudan bağımsız yeni bir proton ileten membran geliştirmek
- Düşük maliyetlerde bipolar plakalar üretilmesi
- Performansını arttırmak, boyutunu küçültmek ve maliyetini düşürmek için yeni hava kompresörlerinin/türbinin geliştirilmesi

- Isı ve su yönetiminin daha üst seviyelere taşınabilmesi

Özellikle bu sıralamadaki birinci ve üçüncü maddeler PEM yakıt hücrelerinin ticarileşmesindeki en önemli iki problemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Yine birinci ve ikinci maddeler ise hidrojenin elde edildiği kaynak ve hidrojenin saflığının, zehirleyici CO in kompozisyonundan ve varlığından daha önemli bir sorun olduğuna işaret etmektedir.

Yüksek güç yoğunluğu, hızlı ve çabuk marş yapabilme ve değişken güç çıkışına uygun olması PEM'lerin ulaşım alanında kullanılabilmesini uygun kılmaktadır. PEM Yakıt hücresi çalışma mekanizması suyun elektrolizinin tam tersidir.

Şekil 3.4'te PEM Yakıt Hücresinin yapısı rahatça görülebilmektedir.

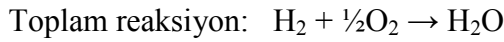
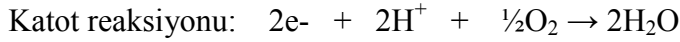


Şekil 3.4. PEM yakıt hücresinin yapısı

Yakıt olarak kullanılan hidrojen, yakıt hücresinin anot kenarından beslenir. Anotta platinyum katalizör varlığında serbest elektronlar ve protonlara ayrışarak yükseltgenir. Serbest elektronlar dış çevrimde kullanılırlar ve elektrik akımı formunda davranırlar. Protonlar polimer membran elektroliti geçerek katoda doğru hareket ederler. Katot kenarından ise hava beslemesi ile oksijen yakıt hücresine katottan tarafından girmiş olur. Oksijenin iki proton ve iki elektron alarak suya indirgenir. Reaksiyon sonucu oluşan su sistemden uzaklaştırılır. Eş zamanlı yürüyen

iki yarı reaksiyonun toplamında hidrojen ve oksijen gazlarının reaksiyonu ile su ve ısı oluşurken, dış devreden geçen elektronlar doğru akım üretir [16].

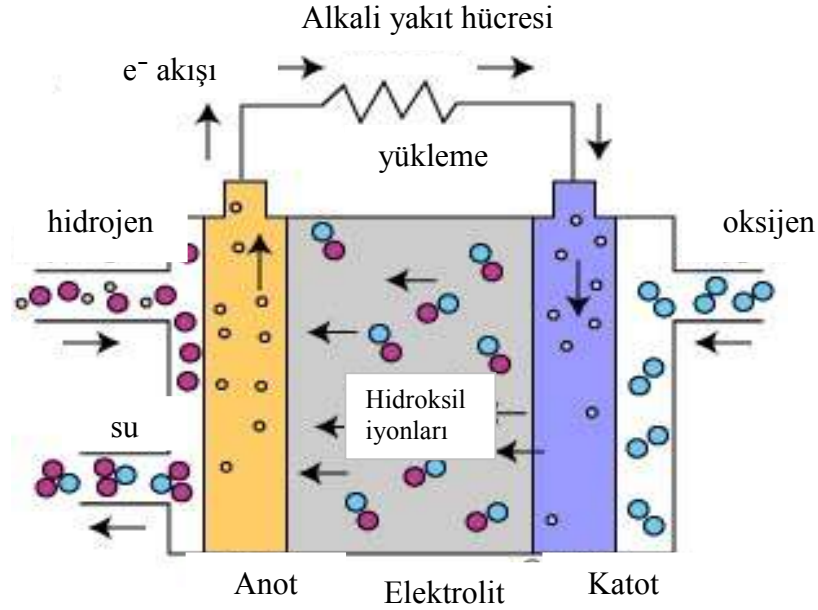
PEM Yakıt hücresinde meydana gelen yarı reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



3.7.2. Alkali yakıt hücresi (AFC)

Alkali yakıt hücrelerinde sıcaklık aralığının genişliğine bağlı olarak sistemdeki elektrolit konsantrasyon değerlerin de çeşitlilik görülmektedir. 250°C nin üzerinde bir sıcaklıkta çalışılacaksa %85 lik konsantrasyona sahip KOH çözeltisi ile, 120°C den daha düşük sıcaklıklarda çalışılacaksa %35-50 lik KOH çözeltisi kullanılmaktadır. Alkali yakıt hücresinin en büyük dezavantajı CO₂'e karşı dayanıklı olmamasıdır. PEM yakıt hücrelerinden farklı olarak katottan anota OH⁻ iyonlarını iletir. 1960 yılında NASA, uzaya gönderilen Apollo uzay aracında enerji üretim kaynağı olarak AFC'leri kullanmıştır. Havada bulunan karbon oksitlere karşı çok duyarlı olduğu için yer uygulamalarında kullanmak zordur [17].

Şekil 3.5'da alkali yakıt hücresinin çalışma prensibi açıkça görülmektedir.

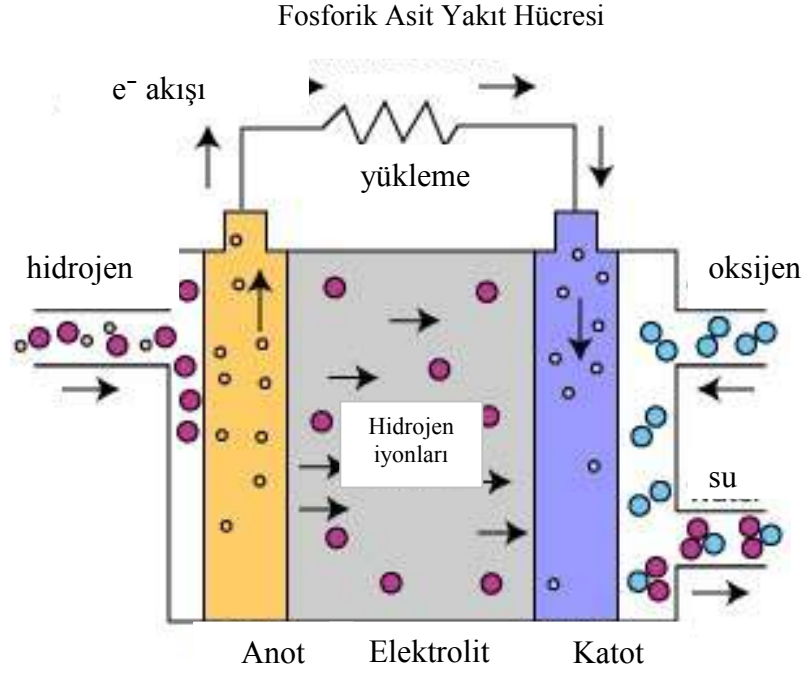


Şekil 3.5. Alkali yakıt hücresinin çalışma şekli

3.7.3. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)

150-250°C sıcaklık aralığında çalışmakta olan fosforik yakıt hücrelerinde hem anot hemde katot yapısında katalizör olarak Pt kullanılmaktadır. Yarı reaksiyon sonucu elde edilen H⁺ iyonları anottan katota doğru iletilir. Özellikle 150°C'den daha düşük çalışma sıcaklıklarında çalıştırıldığında bu yakıt hücresi diğer yakıt hücrelerine oranla iyonlarını asit içinde oldukça düşük bir hızla iletebilmektedir. Anot tarafından beslenen yakıttaki CO, Pt'den oluşan elektrotta zehirlenmeye neden olmaktadır [17]. Halen ticari teknolojide geçerli tek pil çeşidi fosforik asit pilleridir. Fosforik asit teknolojisi yüksek uygulama derecelerinde sıvı asidi kontrol edebilmek için düşük dereceli destek sistemlerinde, çok pahalı malzemelerin kullanımında ve daha iyi durumda muhafazasında başarıyla uygulanır.

Fosforik asit yakıt hücresinin çalışma prensibi aşağıda Şekil 3.6'de anlatılmaktadır.



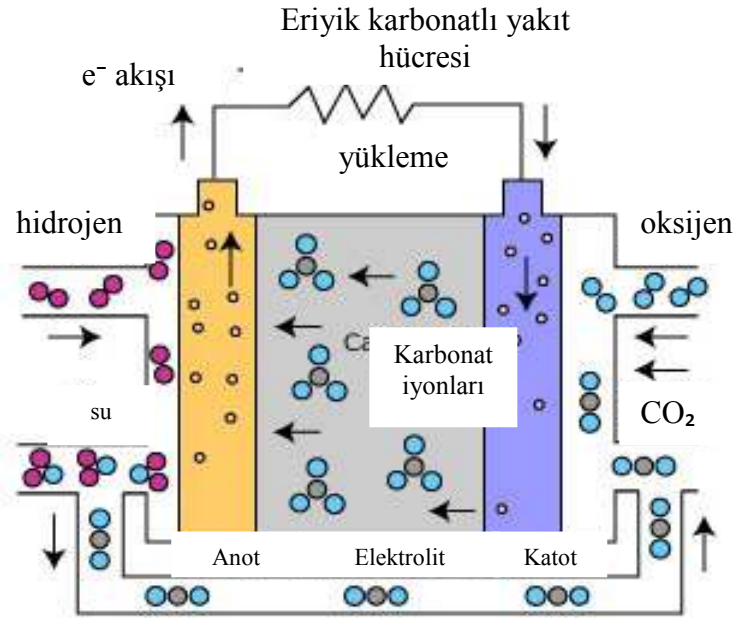
Şekil 3.6. Fosforik asit yakıt hücresinin çalışma şekli

3.7.4. Eriyik karbonatlı yakıt hücreleri (MCFC)

Bu yakıt hücrelerinde elektrolit olarak LiAlO_2 'lu seramik matrisin içinde saklanan alkali karbonat kombinasyonları kullanılmaktadır. 500-700°C gibi yüksek çalışma sıcaklıklarında çalışması sayesinde karbonat tuzları ile karbonat, iyonlarını iletmede yüksek bir başarı oranına sahiptir. Hücresinin anot kenarından beslenen hidrojen burada karbonat iyonları ile reaksiyona girerek su ve karbondioksiti oluştururken elektron açığa çıkarır. Bu reaksiyonda tüketilen karbonat iyonlarının elektrolit içerisinde dengelenmesi için gerekli reaksiyon katotta kenarında gerçekleşir. Anotta açığa çıkan karbondioksit katoda taşınır. Katoda beslenen oksijen anottan gelen karbondioksit ile reaksiyona girer ve karbonat iyonları oluşturarak tekrar elektrolite girmesini sağlar. Bu şekilde elektrolit bileşimi daima sabit kalır ve toplam hücre reaksiyonu, hidrojen ile oksijenin su oluşturmak üzere verdiği reaksiyona indirgenir. Yüksek çalışma sıcaklığına sahip MCFC'lerde bu yüksek ısıya dayanabilmesi için soy metal kullanımı yerine anot tarafında Ni katot tarafında NiO tercih edilir.

Büyük güç santralleri ile geri dönüşüm tesislerinde kullanılırlar. Dünyada sınırlı sayıda uygulama alanları vardır [17].

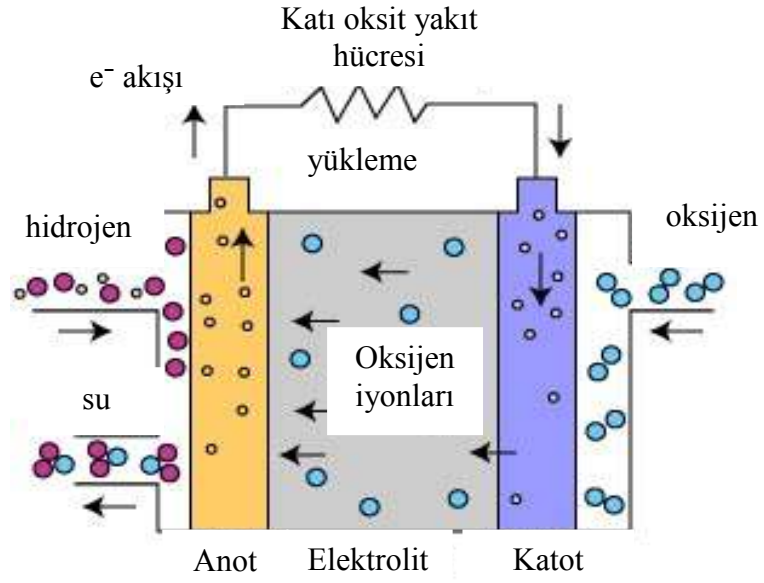
Eriyik karbonatlı yakıt hücrelerinin çalışma şekli aşağıda şekil 3.7’de belirtilmiştir.



Şekil 3.7. Eriyik karbonatlı yakıt hücrelerinin çalışma şekli

3.7.5. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC)

Bu yakıt hücrelerinde elektrolit katıdır. Tercihen nanoporus metal oksitler, Y_2O_3 ile dengelenmiş ZrO_2 kullanılır. Tipik olarak anot yapısı $Co-ZrO_2$ veya $Ni-ZrO_2$, katot yapısı ise Sr-katkılı $LaMnO_3$ kullanılır. Çalışma sıcaklıkları 700-1000°C arasında değişir. Bu sıcaklık aralığında çalışması sayesinde yüksek reaksiyon hızlarına pahalı katalizörlere gereksinim duymadan ulaşabilir, ayrıca farklı ünitelere ihtiyaç duymaksızın doğal gaz gibi yakıtları direk olarak sisteme verebiliriz [17]. Katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma şekli şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8. Kıtı oksit yakıt hücrelerinin çalışma şekli

5. HİDROJEN YÜKSELTGENME REAKSİYONU (HYR)

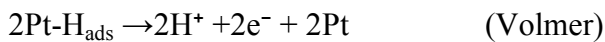
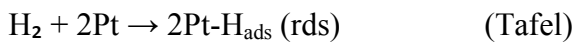
Bilindiği üzere PEM yakıt hücreleri elektrik enerjisi üretirken yakıt olarak birincil enerji kaynaklarından üretilen yakıtları kullanır. Sisteme saf hidrojen yakıtı verildiğinde anot kısmında meydana gelen gerilim ihmal edilebilecek miktarlardadır, platin bazlı elektrokatalizörler PEM yakıt hücrelerinde kullanılan ve hidrojen yükseltgenme reaksiyonunun (HYR) en verimli şekilde gerçekleşmesini sağlayan katalizörlerdir. Yakıt hücresi anodunda hidrojen yükseltgenme reaksiyonu, heterojen kataliz bir tepkimedir. Bu tür tepkimelerde katalizör, tepken ve ürünlerinden farklı bir fazda bulunur. Tepkime uygun bir katı yüzeyinde katalizlenir ve ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşur. Heterojen katalizörde geçiş elementleri ve bileşikleri kullanılır. Heterojen katalizörde, gaz ya da çözelti fazda bulunan tepkenler katalizör yüzeyine tutunurlar.

Heterojen katalitik tepkime basamakları aşağıda görülmektedir.

- 1- Reaktiflerin katalizör yüzeyine difüzyonu
- 2- Reaktiflerin katalizör üzerinde adsorbsiyonu
- 3- Reaktiflerin katalizör yüzeyinde etkileşimi
- 4- Reaksiyon ürünlerinin katalizör yüzeyinden desorbsiyonu
- 5- Reaksiyon ürünlerinin çevreleyen ortama difüzyonu

Yapılan araştırmalar göstermiştir ki pürüzsüz bir yüzeye sahip soy metallerin yüzeyi, asidik ve alkali ortamlarda platin soy metaller arasında en aktif olanıdır ve adsorplanan H₂ nin yüzeyden ayrılması istenilen şekilde yavaş basamağa göre ilerlemektedir.

Tafel-Volmer- Heyrovsky Mekanizması





HYR reaksiyonunun meydana gelmesi Tafel-Volmer mekanizmasının kontrolünde gerçekleşmektedir. Tafel reaksiyonuna ait eğri, HYR (hidrojen yükseltgenme reaksiyonu) için ve elektrotta meydana gelen reaksiyonun mekanik ve kinetik özelliklerini açıklamak için sıkça kullanılmaktadır. Asit ortamında platin kristallerinin üzerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonda adsorpsiyon basamağını *Tafel*, elektrokimyasal adsorpsiyon basamağını *Heyrovsky*, bunları takip eden adsorplanmış hidrojen atomlarını serbest bırakan basamağı *Volmer* reaksiyonu temsil eder. Tafel reaksiyonunun hızı temelde elektrot yüzeyine ve elektrolite bağlıdır. Güçlü asit ortamında, platin yüzeyinde gerçekleşmesi istenen mekanizma Tafel-Volmer mekanizması, reaksiyon hızını belirleyen basamağınsa Tafel reaksiyon basamağı olması istenir. Adsorplanan H₂ nin parçalanmasında reaksiyon hızını belirleyen basamak Tafel reaksiyonudur. Böylece Pt yüzeyinin CO'le kaplanması düşük seviyede kalır.

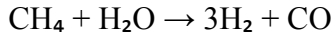
N.R.Elezovic ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Pt/C katalizörüne karışım gazı gönderilmiş ve CO'in Pt/C yüzeyine tutunarak HYR üzerinde nasıl bir etki gösterdiği araştırmışlardır. Yapılan deneylerde düşük seviyelerde ($\Theta_{\text{CO}} < 0,6$) CO kaplanmasında adsorplanmış hidrojenin disosiyasyonu olmasındaki reaksiyonun Tafel-Volmer mekanizmasına göre gerçekleştiğini ve reaksiyon hız basamağını Tafel mekanizmasının belirlediğini, orta düzey CO kaplamasında ($\Theta_{\text{CO}} < 0,6$ ' dan küçük) aynı mekanizmanın etkin olduğu hız basamağını Volmer mekanizmasının belirlediğini, adsorplanan CO miktarının $> 0,6$ 'dan büyük olması durumunda reaksiyonun Heyrovsky -Volmer mekanizmasına göre gerçekleştiği ve reaksiyon hız basamağını Heyrovsky basamağının belirlediğini tespit etmişlerdir [27].

Bu araştırmada hidrojenin yükseltgenmesi işleminin hızlı ve sorunsuz gerçekleştirilmesi ile CO in katalizör üzerine adsorplanmasını zorlaştırarak zehirlenmeyi engellemek amacıyla katalizör geliştirme hedeflenmiştir.

Platinin Ag, Fe ve Cu ile oluşturacağı ikili katalizörlerin (PtCu, PtAg ve PtFe) sentezlenmesine ve karakteristik özelliklerinin incelenerek CO zehirlenmesine karşı dayanımlarının tespitine karar verilmiştir.

5. KARBONMONOKSİT (CO) KİRLİLİĞİ

Benimsenen anlayış gereği yakıt hücrelerinde yakıt olarak saf hidrojen ve hava gibi oksidantlar kullanılmaktadır. Küçük sistemlerde bu anlayış rahatlıkla uygulanabilmektedir. Ancak çok daha büyük sistemlerde çok daha büyük miktarlarda hidrojene yakıtına ihtiyaç vardır. Hidrojen yakıtı bilindiği üzere çeşitli reforming işlemlerine tabi tutularak sisteme dahil edilir. Bu yakıt reformasyon işlemlerinde hidrojenin yanında yan ürün olarak CO'de meydana gelmektedir. Bu açıklamaya örnek olarak metandan hidrojen eldesi reaksiyonu incelenebilir. Bu durum aşağıdaki reaksiyonla gösterilmiştir.



Burada üretilen CO yüksek sıcaklıklarda çalışan yakıt hücrelerinde tekrar kullanılabilir. Ancak platinyum gibi katalizörlerle çalışan yakıt hücrelerinde bu mümkün değildir. Hatta çok küçük miktarlarda bile CO'in olması anot yapısı üzerinde çok büyük etkilere yol açmaktadır.

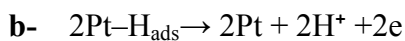
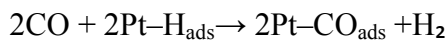
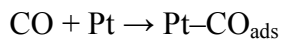
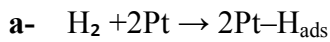
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

6.1. CO in Pt Katalizörü Üzerindeki Etkileri

CO, tipik bir yakıt hücresi kirleticisidir. Hidrojen yakıtı elde edildiği kaynağa göre çeşitli safsızlıklar içerir. Eğer H₂' i suyun elektrolizinden elde ediyorsak CO oluşmadığından, CO sorun teşkil etmeyecektir. Ancak yapısında karbon bulunduran diğer yakıt türlerinden özellikle fosil yakıtlardan H₂ eldesi yapıyorsak CO bizim için önemli bir sorun olacaktır.

Oda sıcaklığında %1'lik CO içeren bir CO/H₂ karışımının Pt yüzeylerini %98 oranında blokladığı ,dolayısıyla H₂ oksidasyonuna izin vermediği bilinmektedir. Bu oranın çok yüksek olması CO zehirlenmesinin sisteme ne denli zarar verdiği açık bir göstergesidir. Küresel ısınmaya neden olarak dünyada iklim değişikliklerine neden olan fosil yakıtların tüketiminin azaltılıp yerine temiz enerji olarak bilinen hidrojene geçilmek istenmektedir bunun içinde PEM yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Araştırmalarda hedeflenen başarılar; CO' in oksidasyonu ve CO'in elektrotlar üzerine çok az miktarlarda adsorplanmasını sağlamaktır [18].

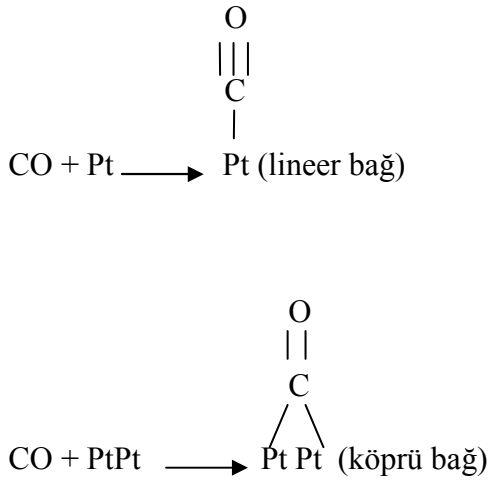
Anottaki platin katalizörünün zehirlenmesini gösteren reaksiyon mekanizması şu şekildedir:



Reaksiyon (1) de 2 adet Pt sitesine ihtiyaç vardır. Bu yüzden bu reaksiyonun hızı oldukça yavaştır. (4) reaksiyon diğerlerine göre daha hızlı gerçekleşir. CO, reaksiyon yoluyla sadece boş Pt siteleri üzerine değil ayrıca Pt hidrit siteleri (2Pt-H_{ads}) üzerine de adsorplanmaktadır. Bunu da (2) ve (3). Reaksiyonlarda rahatça görebilmekteyiz.

Her bir CO molekülü Pt sitelerine ya doğrusal bağla ya da köprü bağ yaparak adsorplanır. CO türleri doğrusal bağ yaparken her bir CO molekülü bir Pt sitesine bağlanırken köprü bağ yaptığıında bir CO molekülü komşu iki Pt yüzeyine bağlanır.

Aşağıda bağlantı şekilleri şematikselsel olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.1. CO'in Pt sitelerine bağlanma biçimleri

Şekillerden de anlaşılacağı üzere CO adsorplanmasında CO'in köprü bağ yapabilmesi için birden fazla yüzeye ihtiyaç duyar ancak lineer bağ yapması için tek bir site yüzeyi yeterlidir. Bu yüzden lineer bağla bağ yaptığıında yüzeyin CO'le kaplanma miktarı çok fazla olacak hidrojene yer kalmayacaktır. Genel olarak tercih edilen bağlanma şekli köprü bağ ile bağlanma şeklidir [15].

Igarashi ve arkadaşlarının Pt sitelerinin karbonmonoksitle zehirlenmesi üzerine yaptıkları çalışmada; Pt ile CO arasında güçlü bağ yapısının kurulduğu ve bu bağın çeşidinin lineer (doğrusal) bağ olduğu, Pt sitelerinin karbonmonoksitle tamamen kaplandığı dolayısıyla gerçekleşmesi istenen hidrojen oksidasyon reaksiyonuna izin vermediği ve hücre potansiyelini düşürdüğünü tespit etmişlerdir [28].

6.2. CO'ı Tolare Etme Yöntemleri

Bir katalizörün CO'ye dayanımını arttırmada katalizörün hazırlanış yöntemi ve yüzey dağılım yapısı oldukça önemli rol oynamaktadır. Bununla birlikte katalizörün CO'ye olan dayanımını arttırmada aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır.

- 1- Pt metalinin CO seçiciliği yüksek bir ikinci metalle hatta bunların yanına ek olarak üçüncü ve dördüncü bir metalle 2' li , 3 lü ve 4'lü alaşımlar hazırlayarak, hidrojenin oksidasyonu için gerekli aktif yüzey alanlarının açılması
- 2- Üstteki sistemi takiben bifonksiyonel mekanizma ile metal-OH kullanılması ile CO'in CO₂'e dönüştürülerek Pt aktif yüzeylerin serbest kalmasını sağlayarak gerekli reaksiyona yer açılması [19].
- 3- Anot yapısı hazırlanırken Pt tabakasının önüne filtre görevi görmesi için CO seçiciliği yüksek bir metalle kaplanmış bir tabakanın eklenmesidir (Yapılan birçok araştırmada Ru'un CO' i çok iyi tolere ettiği ispatlanmıştır.) [20].

6.2.1. Platin alaşımları ile CO toleransı

Temel olarak platin kullanıldığı her alanda alaşımlanarak kullanılmalıdır. Çünkü;

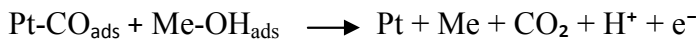
- 1- Platinin elde edilmesi oldukça maliyetlidir.
- 2- Dünyada büyük miktarlarda Pt üretimin konusunda politik istikrarsızlıklar bulunmaktadır.
- 3- Pt üretimi yapan büyük ülkelerde üretim belli limitlerle kontrol altında tutulmaktadır.
- 4- Başka malzemelerin üretiminde yine Pt'nin tercih edilmesi giderek artmaktadır
- 5- Pt'ye olan ihtiyacın artması nedeniyle gelecekte fiyatının hızlı bir oranda artacak olması, gibi nedenlerden dolayı az miktarlarda rezervlere sahip platinin kullanım oranları azaltılmak zorundadır.

Saf platinin sistemdeki ilk etkisinde aktivitesi iyi olmasına rağmen zamanla Platin partiküllerinin yumaklaşması ile katalizörde sinterleşme meydana gelmesi nedeniyle aktif sitelerin azaldığı ve aktivasyonunun düştüğü bilinmektedir.

Alaşımlamada amaç; saf platine oranla daha yüksek yüzey alanına ve yüksek aktiviteye sahip homojen dağılımlı, polarizasyonu düşük katalizörler elde edilmek istenmesidir.

CO varlığında hidrojen oksidasyon hızını artırmada alaşımlı elektrokatalizör kullanımı son yıllarda oldukça popüler hale gelmiş bir metottur. Platinin ikinci bir metalle ya da daha çok metalle alaşımlanmasıyla elde edilen katalizörlerin CO'yi tolere etmede saf platine oranla çok daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Alaşımlamanın en iyi çözüm yolu olmasının nedenleri arasında hem herhangi bir ek basamak eklemeye gerek duyulmaması hem de yeni bir alet-edevat kullanımına ihtiyaç duyulmamasıdır.

Alaşımlama yoluyla CO'yi tolere etme konusunda iki model geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi terfi mekanizması içeren bifonksiyonel mekanizma (CO'in CO₂ 'e dönüştürülmesi), ikincisi ise kendine özgü bir elektronik mekanizma içeren (Pt nin başka metallerle modifiye edilerek yüzeyinde sadece hidrojen yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlayan) modeldir. Bifonksiyonel mekanizmada suyun aktivasyonu için ilk olarak ikinci metalle Pt arasında bir reaksiyon gerçekleştirilir ve ürün olarak M-OH_{ads} oluşur. Oluşan bu ürün komşu platin sitede adsorplanmış CO (Pt-CO_{ads}) ile CO oksidasyonunu tamamlamak üzere reaksiyona girer.



CO'in CO₂'e çevrilmesi yöntemi pek tercih edilmemektedir çünkü bu yanma reaksiyonunda sadece yakıt hücresinin verimi düşürmeyecek ayrıca katalizör

parçacıklarının sinterleşme hızını arttırarak performansının da zamanla düşmesine neden olacaktır. Bunlara ek olarak da kimyasal yanma sonucunda membran üzerindeki ufak deliklerin yapısı da bozulacaktır [20].

CO toleransının geliştirilmesinde platini alaşımlayarak bifonksiyonel mekanizma üzerinde yapılan çalışmalarda bulunan birçok araştırmacı platinin yanında ikinci metal olarak Ru, Os, Sn, Rh [29,32] gibi pahalı metalleri ve bunun yanında Fe, Ni, Co [33,34] gibi ucuz metalleri kullanmış, sonuçta oluşturulan alaşımların oda sıcaklığında 100 ppm CO [35,36] içeren H₂ yakıtı ile performanslarını değerlendirerek hazırladıkları alaşımların Pt-Ru alaşımına benzer olarak CO toleransında gelecek vaadettiklerini tespit etmişlerdir.

Diğer mekanizma; başka bir metalle alaşımlanarak elektronik içeriği modifiye edilmiş yani geliştirilmiş saf soy metalin yüzeyine daha az CO'in tutunmasını içeren modeldir.

G. Avgouropoulos ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Pt ve Rh katalizörlerinin CO toleranslarını araştırmışlar Rh' nin 150 ppm CO varlığında Pt'e oranla iki derece daha fazla aktiflik göstererek CO' i daha çok tolere ettiği sonucuna varmışlardır. Standart Pt/C elektrokatalizörünün yaptıkları testler boyunca CO çok az tolere ettiğini, Pt-Sn/C ve Pt ile Rh'un TiO₂ ve MoO₃ destekli hallerinin çok daha aktif ve CO'e çok daha dayanıklı olduklarını tespit etmişlerdir [21].

Ralph ve Hogarth 80° C'de çalışan ve 10, 40 ve 100 ppm CO içeren H₂ gazı beslenen bir yakıt hücresinde PtRu katalizörünün saf platine kıyasla CO zehirlenmesine daha dirençli olduğunu göstermişlerdir. CO zehirlenmesinin; anot bileşimine, katalizör hazırlama tekniğine ve çalışma şartlarına yüksek oranda bağlı olduğu sonucuna varmışlardır [22].

L. Xiong ve arkadaşları ; Pt ile bakır, demir ve gümüşün daha önce ikili alaşımları denenmiştir; bir seri ikili alaşımlarını incelemişler, ve PtCu alaşımının 0,5 A/cm²

akım yoğunluğunda Platine göre daha iyi performans ve daha düşük polarizasyon gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Pt-Fe ve Pt-Cu, $0,65 \text{ A/cm}^2$ civarında platine benzer özellikler göstermiştir. [23].

Hui Meng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Ag tek başına ve W ile alaşımlanarak denenmiştir. Gümüşün alkali ortamda oksijen elektro-indirgenmesi için aktif olduğu ancak Pt bazlı katalizörlere göre daha yüksek aşırıgerilim (termodinamik potansiyelden sapma) verdiği belirtilmektedir [24].

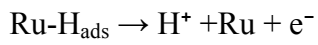
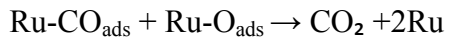
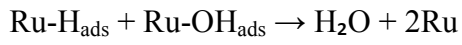
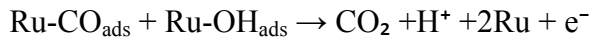
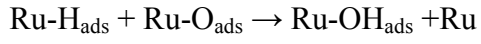
A.F. Innocente ve A.C.D. Angelo yaptıkları çalışmada saf Pt ve Pt alaşımlarının kinetik ve mekanik açıdan performansını incelemişlerdir. Alaşımlanmış Pt'nin saf Pt'e oranla kinetik akım yoğunluğunda ve difüzyonel akım yoğunluğunda daha yüksek verim sağladığını tespit etmişlerdir ayrıca alaşımlanmış Pt'nin daha iyi performans göstermesinin nedeni olan bu alaşım maddeleri (Mn,Pb,Sn,Sb) yüzeydeki hidrojen moleküllerinin adsorplanmasını geliştiren yüzey adsorpsiyon sitelerinin elektron değişim yoğunluğunun artmasına katkı sağladıkları tespit edilmiştir [25].

6.2.2. Çift tabaka ya da üçlü tabakalar yardımıyla CO toleransı

Anot yapısının CO toleransını artırma da kullanılan diğer bir yöntem Pt elektrodunun önüne CO'ye dayanımlı metallerin eklenerek dayanımının artırılmasıdır. Geliştirilmiş bir ön filtre görevli tabaka CO/CO₂ tolerans etkisinde mutlaka artışa neden olacaktır. Sistemin hazırlanışı şu şekildedir.

- 1- PEM yakıt hücresinde direkt-baskı metoduyla iç tabakada saf Pt üretilir.
- 2- Dış tabakada çok kısa radyo dalgaları yayan bir lamba yardımıyla püskürtülerek meydana getirilmiş Ru/Pt tabakasının oluşturulması.
- 3- CO filtresi olarak kullanılmak üzere gaz difüzyon tabakası (GDL) üzerine screen-print yöntemiyle PtRu(50:50) tabakasının eklenmesi.

Oksijen, hidrojen ve CO içeren yakıtın anot tarafından beslenmesiyle meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



7. DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1. Malzemeler

7.1.1. Platin katalizörü

Katalizör, bir reaksiyonun daha kolay gerçekleşmesi için o reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek hızını artıran, reaksiyon sonunda da yapısı değişmeden kalan maddedir. Bu yüzden katalizörler reaksiyonun sonunda da başka reaktiflerin reaksiyona girmesine yardımcı olmak üzere serbest kalarak kullanılmaya devam edilirler. Katalizörler, reaktiflerin ile ürünler arasındaki enerji bariyerini düşürerek iş görürler. PEM yakıt hücrelerinde ticari olarak kullanılan platin, hem hidrojen yükseltgenme reaksiyonlarında (HYR) hem de oksijen indirgenme reaksiyonlarında sağladığı yüksek yüzey alan ve reaksiyonlar sırasında gösterdiği aktivite sayesinde sıkça kullanılmaktadır.

Platin bazlı elektrokatalizörlerin tercih edilmesindeki diğer bir etken ise platinin H ve O atomlarını kendine bağlayabilmesi ve aynı zamanda son ürünü elde etmek için bunları tekrar serbest bırakabilmesidir.

7.1.2. Destek malzemesi

Karbon siyahı, hidrokarbonların termal ayrıştırılmasıyla (asetilen siyahı) veya kısmi oksidasyonu ile (fırın siyahı) üretilir. Fırın siyahının tipik örnekleri arasında Vulcan, Ketjenblack ve Black Pearls gösterilebilir. Farklı üretim teknikleri, yüzey alanları 10-2000 m²/g arasında değişen grafit veya amorf yapılı karbon siyahları verir. Karbon siyahını oluşturan partiküller (10-40 nm) üretim sırasında kümeleşerek daha büyük çaplı (20-100 nm) aglomeratlar oluştururlar. Yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanılan karbon siyahı, 250 m²/g yüzey alanına sahip olan Vulcan XC-72'dir. Vulcan XC-72 yüksek iletkenliğe sahip, kimyasal yönden kararlı, işlenebilir ve şekil verilebilir, mekanik dayanıklılığı olan bir malzeme oluşu nedeniyle yakıt hücresinde en fazla tercih edilen elektrot malzemelerinden biridir. Katalizör sentezinde destek

malzemesi olarak Cabot firmasından temin edilen Vulcan XC-72R karbon siyahı kullanılmıştır. Vulcan XC-72R, 250 m²/g yüzey alanına sahip olup makrogözenekli yapıdadır [26].

7.1.3. Metal öncüller

Kloroplatinik asit heksahidrat (H₂PtCl₆·6H₂O) platinin hazır olarak temin edilebilen en yaygın çözünebilir tuzlarından biridir. Kahverengi-kırmızımsı görünümde olup mol ağırlığı 517,891 g/mol, erime noktası 60 °C'dir. Birçok platin bileşiği gibi organik reaksiyonların katalizlenmesinde kullanılır. Kloroplatinik asit, platinin kullanıldığı heterojen katalitik reaksiyonlarda platinin öncül tuzu olarak tercih edilir. Yüksek derecede higroskopik yapıdadır ve açık havadan nem çekerek hidrat oluşturur. Katalizör sentezinde kloroplatinik asit, indirgenerek karbon siyahı üzerinde metalik platin partiküllerinin elde edilmesi için öncül tuz olarak kullanılmıştır.

Gümüş nitrat (AgNO₃), gümüşün en ucuz ve yaygın bulunabilen tuzudur ve metalik gümüş ya da diğer gümüş bileşiklerinin eldesinde öncül tuz olarak kullanılır. Ucuz oluşunun yanı sıra, higroskopik olmayışı, ışığa karşı kararlı oluşu ve su da dahil olmak üzere birçok çözücüde çözünebilmesi en büyük avantajlarından bazılarıdır. Gümüş nitrat katalizör sentezinde, karbon destek üzerinde metalik gümüş elde edilmesinde kullanılmıştır.

Bakır sülfat (CuSO₄) bakır içeren katalizörlerin sentezinde, karbon destek üzerinde bakır metalinin elde edilmesinde kullanılmıştır. Genelde hidratları şeklinde bulunur ve suda çözünürlüğü yüksektir.

Demir nitrat (Fe(NO₃)₃) demir içeren katalizörlerin sentezinde, karbon üzerinde metalik demir partiküllerinin elde edilmesinde kullanılmıştır. Demir nitrat su, alkol ve aseton içerisinde çözünebilme yeteneğine sahiptir [26].

7.1.4. Bağlayıcılar

Katalizörlerin elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi için kullanılan elektrotların hazırlanışında, katalizörlerin bağlayıcı maddeler ile uygun oranda karıştırılarak elektrot yüzeyine uygulanması gerekir. Kullanılan nafion çözeltisi, kütlece %5 nafion, %45 izopropil alkol ve %50 sudan oluşmaktadır. Nafion çözeltisi Ion-Powers firmasından temin edilmiştir [26].

7.2. Metot ve Çalışmanın Aşamaları

Katalizörler 5 deneysel aşamadan geçirilerek elde edilecektir.

- Katalizörlerin Sentezi
- Isıl İndirgeme İşlemi
- Fiziksel Karakterizasyon
- Elektrot Hazırlama ve Elektrokatalitik Karakterizasyon
- FT-IR İle Yüzey Fonsiyonel Grupların Belirlenmesi

Platinin geçiş metallereinden olan Ag, Fe ve Cu'ın karbon desteğinin üzerine emdirilmesiyle hazırlanacak alaşımları PtFe/C, PtAg/C, PtCu/C şeklinde olacaktır. Katalizörlerimizin bağıl atomik oranları 1:1, 1:3 ve 3:1 olacak şekilde seçilmiştir. Çizelge 7.1 de katalizörlerimizin 1:1, 1:3 ve 3:1 olacak şekilde seçilen bağıl atomik oranları gösterilmiştir.

Çizelge 7.1: Sentezlenen katalizörler ve içerdikleri metallerin bağıl atomik oranları

Katalizör	Atomik Oran M1:M2	Yüzde Platin Oranı %
PtFe/C	1:1	50
	1:3	25
	3:1	75
PtCu/C	1:1	50
	1:3	25
	3:1	75
PtAg/C	1:1	50
	1:3	25
	3:1	75

7.2.1. Katalizörlerin sentezi

Katalizörlerin sentezinde, hedeflenen metal bileşiminin sağlanmasında ve küçük boyutlu partiküllerin eldesinde başarılı bir teknik olan klasik yaş emdirme – indirgeme yöntemi izlenmiştir. Bu yöntemin seçilmesinde yöntemin kolay olması, ekonomik olması, fazladan şartlar istememesi ve zaman kaybına yol açmaması gibi özelliklere sahip olması etkili olmuştur. Bütün katalizörler toplam metal yükü kütlece %20 olacak şekilde sentezlenmiştir. Katalizörün geriye kalan kütlece %80’lik kısmını karbon siyahı oluşturmaktadır. Katalizörlerin her birinin toplam kütlesi 0,5 gr (metal + karbon siyahı) olarak ayarlanmış metal yükü de katalizör toplam kütlesine göre 0,1 gr metal olarak seçilmiştir.

Sentez aşamasında, belli miktarda karbon siyahı 200 mL deiyonize su içerisinde önce manyetik karıştırma ile dağıtılmış, daha sonra 30 dakika ultrasonik karıştırma ile homojenize edilmiştir. Bu süspansiyona, katalizörün içereceği metallerin öncül tuzları katılarak 30 dakika boyunca manyetik karıştırma altında tutulmuş ve katalizör mürekkebi elde edilmiştir. İndirgeme işleminin öncesinde katalizör mürekkebinin pH’ı, eklenecek olan sodyum borhidrürün metal tuzları yerine su ile tepkimeye girmesini önlemek için NaOH ilavesiyle 11’e ayarlanmıştır. İndirgeme

çözeltisi olarak, kütlece %1 NaBH₄ içeren 0,5 M'lık NaOH çözeltisi hazırlanmış ve tüm indirgeme işlemlerinde bu çözelti kullanılmıştır. Katalizör mürekkebi, sürekli karıştırma altında oda sıcaklığında sodyum borhidrür çözeltisi ilavesiyle indirgenmiştir. İndirgenme işleminin tamamlandığından emin olmak için NaBH₄ indirgen çözeltisi aşırı miktarda kullanılmıştır. Elde edilen karışım daha sonra süzölmüş ve artık iyonların uzaklaştırılması için deiyonize su ile yıkanmıştır. Süzüntüler etüvde 95 °C sıcaklıkta bir gün boyunca kurutulmuş ve daha sonra öğütülerek ince toz haline getirilmiştir. Toz halindeki katalizörlerin her biri tartılmış ve hiç birinde belirgin kütle kaybının olmadığı görülmüştür.

7.2.2. Isıl işlem

Isıl indirgeme işleminde amaç düşük sıcaklıklarda katalizör yüzey oksitlerinin temizlenerek metal oksit formundan metal formuna geçerek daha yüksek katalitik aktivite elde edilmesini sağlamaktır. İşlem sırasında özellikle düşük sıcaklık seçilmesindeki amaç ise yüksek sıcaklıklarda katalizör partiküllerinin aglomerasyona uğraması dolayısıyla yüzeyinin homojenliğini kaybetmesi ve sonuçta verilerin düzgün alınamamasının önüne geçmektir.

İnce toz haline getirilmiş katalizörler, dikey bir tüp fırın içerisinde, bileşimi %95 azot %5 Hidrojenden oluşan kontrollü bir gaz atmosferi akışında 200 °C' de 120 dakika süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur. Gaz karışımı bileşenlerinden azot, parlayıcı özellikteki karbon siyahının yanmasını önleyen inert bir ortam sağlarken, hidrojen indirgenmemiş türlerin indirgenmesini sağlar. Isıl işlem sıcaklığı ısıçiftler ile PID kontrollü olarak 15 dakika süreyle 200 °C'ye ramp rejimi ile çıkacak, 120 dakika sonrasında ise yine ramp rejimi ile oda sıcaklığına düşecek şekilde programlanmıştır. Aşağıda ısıl işlem için kullanılan dikey fırın görülmektedir.



Resim 7.1. Dikey fırın

7.2.3. Fiziksel karakterizasyon

Fiziksel karakterizasyon aşamasında, sentezlenen katalizörlerin yapısal özelliklerin aydınlatılması amacıyla, XRD analizine başvurulmuştur.

XRD (x-ışın kırınımı) analizleri

Katalizörlerin yapısındaki fazların belirlenmesi, kristal kafes yapısının ve ortalama platin partikül boyutunun hesaplanabilmesi için X-ışın kırınım analizlerine başvurulmuştur. Katalizörlerin X-ışın kırınım desenleri, Cu-K α ışın kaynağı kullanan 50 kV uyarı potansiyeli ve 40 mA akımda çalışan Rigaku marka D/MAX-IIIC model bir cihaz kullanılarak piklerin içinde çıkması beklenen aralık olan $2\theta = 10$ ile 90° arasında 2 der/d tarama hızında çekilmiştir. Platinin ortalama partikül boyutunun hesaplanmasında platin piklerinin genişliğinden yararlanılarak Scherrer denklemi kullanılmıştır. Scherrer denklemi aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$d = \frac{0.9 \lambda_{K\alpha 1}}{B_{(2\Theta)} \cos \Theta} \quad (7.1)$$

Bu denklemde d, ortalama platin partikül boyutuna, $\lambda_{K\alpha 1}$ ışın kaynağının dalga boyuna, $B_{(2\Theta)}$ maksimum şiddeti veren pikin yarı yoldaki genişliğine (radyan cinsinden), Θ_{\max} ise pikin tepe noktasına karşılık gelen Bragg açısına karşılık gelmektedir. Cu K α ışın kaynağı için λ değeri 1,5418 Å'dır.

7.2.4. Elektrot hazırlama ve elektrokatalitik karakterizasyon

Döngülü voltametri ölçümleri

Elektrokatalizörlerin elektrokatalitik aktivitelerinin belirlenmesinde kullanılan en geçerli yöntemlerden biri döngülü voltametri (cyclic voltammetry) tekniğidir. Önceden belirlenmiş bir potansiyel aralığında ileri ve geri yönde potansiyel taraması yapılarak sistemden çekilen akımın belirlenmesi ve potansiyele karşı grafiğe geçirilmesi ile katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanının, kütle aktivitesinin ve özgül aktivitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

PEM yakıt hücresi çalışmalarında kullanılan en yaygın bağlayıcı olan nafion kullanılarak katalizörler döngülü voltamograma hazırlanmış ve bu analiz yardımıyla elektrokatalitik özellikleri incelenmiştir. Nafion PEM birim hücresinin elektrolitini teşkil ettiğinden, elektrot yüzeyine nafion ile bağlanmış katalizörün elektrokatalitik özellikleri gerçek PEMYH çalışma ortamındaki özelliklerini daha büyük bir doğrulukla yansıtacaktır. Nafionun susevmez özelliğinin düşük oluşu ve su molekülleri ile doyuma isteği ve yüksek proton iletkenliği de önemli avantajlarındandır.

Nafion kullanılarak çalışma elektrodunun ölçümler için hazırlanışı şu şekildedir; Önce çalışma elektrodu 0,005 mikronluk alumina pastası kullanılarak mekanik olarak cilalanmıştır. Daha sonra çalışma elektrodu deiyonize su ile yıkanarak temizlenmesi sağlanmıştır.

İlk aşamada döngülü voltagram (CV) alabilmek için örnek numune hazırlanmıştır. Numune; 0,13 mg katalizör, 250 µL deiyonize su ve kütlece %5'lik 200 µL nafion çözeltisi ile karıştırılarak homojen bir katalizör çamuru elde edilmesi işlemleriyle hazırlanmıştır. Elde edilen numuneden 10 µL alınarak mikropipet yardımıyla çalışma elektrodunun üzerine yerleştirilmiştir. Katalizör çamuru üzerindeki nem ve alkolün uzaklaştırılması amacıyla çalışma elektrodu açık havada 10 dakika süreyle kurumaya bırakılmış ve elektrot üzerinde ince bir katalizör filmi elde edilmiştir.

Döngülü Voltametri ölçümleri için Pine marka bir potansiyostat kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ilk ölçümlerdeki gibi doygun kalomel elektrot (Hg/Hg_2Cl_2), karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Elektrokatalitik ölçümler üç elektrotlu ve tek kompartımanlı bir reaksiyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Elektrolit çözelti olarak yine 0,5 M H_2SO_4 kullanılmıştır. Ölçümler öncesinde elektrolit çözeltisinden 15 dakika süreyle N_2 gazı geçirilerek elektrolit içerisinde çözünmüş gazların uzaklaştırılması sağlanmış ardından bir adet döngülü tarama yapılarak elektrodun aktif hale gelmesi sağlanmıştır.

İkinci aşama olarak CV çekimlerine geçilmiş, potansiyel taraması -0,2 ile 1,0 volt arasında, 50 mV/s tarama hızında ölçümler yapılmıştır. Elde edilen voltogramlar yapılacak CO-Sıyırma (Stripping) işlemi ve karışım gazı gönderme işlemlerinde kalibre değerler olarak da kullanılacaktır.

Üçüncü aşamada ise CO-Sıyırma (Stripping) işlemini gerçekleştirmek için CV ölçümlerinde kullanılmak üzere hazırlanan aynı düzenekte önce elektrolitteki çözünmüş gazların uzaklaştırılması için sisteme 15 dakika N_2 gazı gönderilmiş ardından cihaz 0,2 V' ta sabitlenerek 40 dakika boyunca CO gazı verilerek elektrolit CO'e doygun hale getirilmiştir. Böylece CO' in katalizör üzerine yeterli miktarlarda adsorplanması sağlanmıştır. Adsorplanmayan fazla CO'in sistemden uzaklaştırılması içinse yeniden sisteme 15 dk boyunca N_2 gazı verilmiştir. Potansiyel taramaları -0,2 V ile 1,0 V aralığında 50mV/s hızında gerçekleştirilmiştir. CO'in yükseltgenme piklerinin rahat görülmesi için bu aralıklarda potansiyel taraması yapılmıştır.

Dördüncü aşamada ise öncelikle yeniden numune hazırlanmış ve hücreye yerleştirilmiştir. Daha sonra sisteme %1 CO ve %99 H₂ içeren karışım gazı gönderilerek yakıt hücresi çalışma ortamına yakın bir ortam hazırlanarak katalizörün performansı incelenmek istenmiştir. Potansiyel taramaları -0,2 V ile 1,0 V aralığında 50mV/s hızında gerçekleştirilmiştir. 15 dk boyunca elektrolite N₂ gazı gönderilerek içindeki çözülmüş gazların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Azot gazı gönderme işleminden sonra cihaz 0.2 V ta sabitlenerek 40 dakika boyunca sisteme karışım gazı gönderilmiştir. Böylece elektrotlar üzerindeki katalizörlerle karışım gazının teması gerçekleştirilerek adsorplanma için gerekli ortam ve zaman sağlanmıştır.

PEM yakıt hücrelerinde döngülü voltametri çalışmalarında elektrokimyasal aktif yüzey alan hesaplamaları için hidrojen potansiyel altı birikim yöntemi kullanılmaktadır. Aktif yüzey alanı hesaplaması adsorplanmış durumda olan tüm bir hidrojen mono tabakasının uzaklaştırılması sırasındaki toplam yük miktarı alışverişinin belirlenmesine dayanır. Bir hidrojen atomunun uzaklaştırılması için gereken yük miktarı bilindiğinden (210 µC/cm²) kullanılan katalizör miktarından yola çıkarak elektroaktif yüzey alan hesaplanabilir [26].

$$\text{Elektroaktif yüzey alanı (EAS)} = \frac{Q_H}{[Pt] \times 0.21} \quad (7.2)$$

Elekokatalizörlerin etkinliği, kütle aktivitesi ve özgül aktivite cinsinden tanımlanabilir. Kütle aktivitesi, akım-potansiyel grafiğinde 0,7 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunluğunun kullanılan platin yüklemesine oranı olarak tanımlanmaktadır ve birimi mA/mg olarak ifade edilmektedir [39].

$$\text{Kütlesel Aktivite (KA)} = \frac{i_{0.7V}}{M_{Pt}} \quad (7.3)$$

Özgül aktivite ise kütle aktivitesinin elektrokimyasal aktif yüzey alanına oranıdır. Birim elektroaktif yüzey alanındaki aktiviteyi ifade eder.

$$\text{Özgül aktivite (SA)} = \frac{KA}{EAS} \quad (7.4)$$

Döngülü voltametri (CV) ve CO sıyırma voltametrisi ve karışım gazı gönderme deney düzeneği ile reaksiyon hücresi Resim 1 ve Resim 2’te görülmektedir.



Resim 7.2. Döngülü voltametri (CV) ve CO sıyırma voltametrisi deney düzeneği



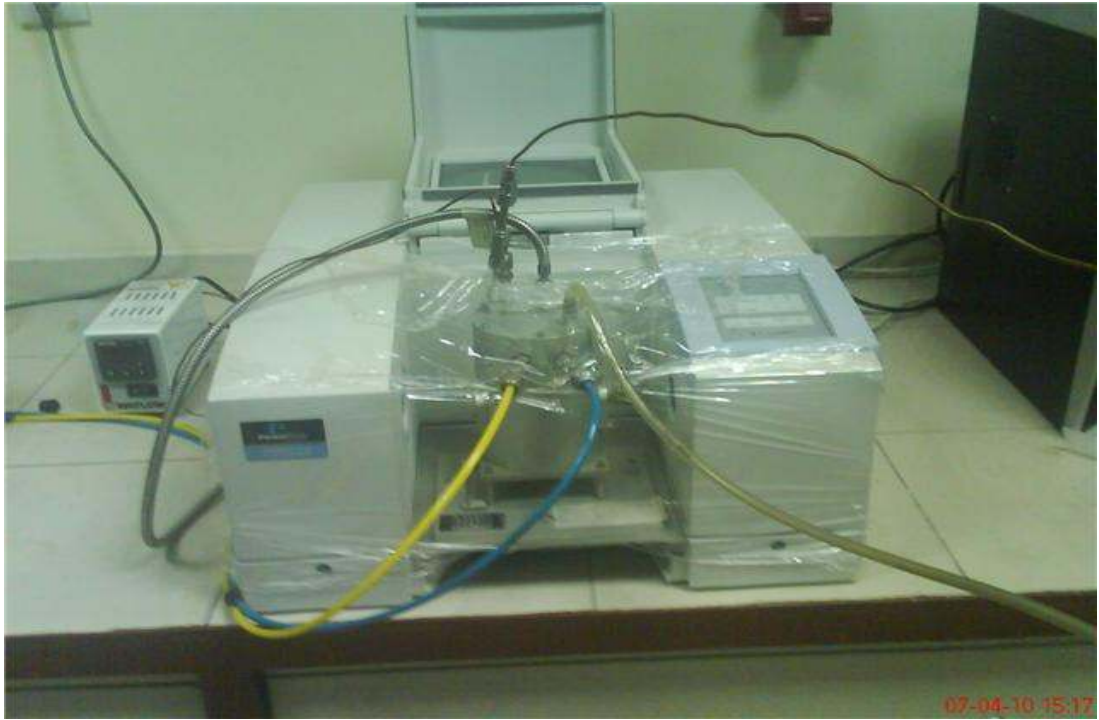
Resim 7.3. Reaksiyon hücresinin yakından görünüşü

7.2.5. “Fourier-Transform Infrared” spektroskopisi (FTIR)

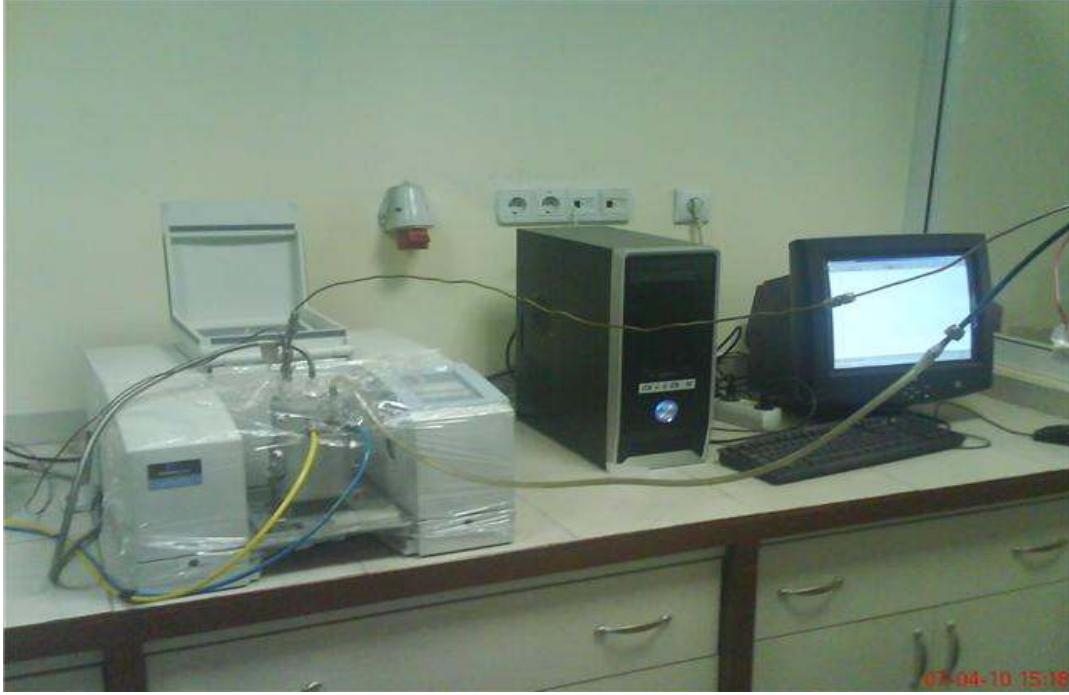
Elektromagnetik spektrumun infrared bölgesinde (2×10^4 de $50 \mu\text{m}$) ayrı vibrasyonel ve rotasyonel enerji boyutlarında moleküller arasında geçiş meydana gelmektedir. Bu kavrama uygulanan infrared spektroskopisinin temelini oluşturan prensip belirli frekansta radyasyonun neden olduğu zemin hali ve molekülün ilk vibrasyonel boyutu arasındaki geçiş durumunda adsorpsiyon bandı üretmektedir. Beer’s Kanunu olarak da bilinen temel eşitlik bir sayıda ve çeşitte molekülün dalga boyunda absorpsiyonunu anlatmaktadır (örnekle etkileşiminden önce ve sonra ölçülen infrared radyasyonun ışın şiddeti olarak).

Infrared vibrasyonel spektrumdan görünenler (i.e. Pik frekansları, integre edilmiş şiddetleri ve band genişlikleri) kalitatif ve kantitatif olarak kimyasal kısımların ve fonksiyonel grupların belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Özellikle pik frekansı bilinmeyen kimyasal bileşenlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Çünkü

adsorpsiyon frekansı her molekülün doğal vibrasyonel frekanslarına bağlıdır. Adsorpsiyon şiddeti infrared foton enerjisinin moleküle transferine bağlıdır. Infrared adsorpsiyon seçme kuralı (selection rule)' na göre moleküler vibrasyonun molekülün dipol momentinde değişime neden olduğu zaman gerçekleşmektedir. Dönen (rotatif) molekülün infrared radyasyonu adsorplanması için sürekli dipol momente sahip olması gerekmektedir. İnfrared adsorpsiyon bandının şiddeti dipol momentin değişiminin karesi ile orantılıdır [37].



Resim 7.4 FT-IR Cihazının yakından görünüşü



Resim 7.5 FT-IR Deney Düzeneginin uzaktan görünüşü

Numune Hazırlama

Katı numuneler için, en çok kullanılan teknik KBT ile pelet haline getirme tekniğidir. (diğer alkali metal halojenürleri de bu amaçla kullanılabilir). Halojenür tuzları cam benzeri saydam özelliğe sahiptir, yani incelenen madde ile toz haline getirilip yeterli basınca maruz kaldığında yarı saydam özellik kazanırlar. Bu teknik kullanıldığında bir miligram veya daha az ve çok ince öğütülmüş katalizör (%2 katalizör + %98KBr) kurutulmuş potasyum bromür ile karıştırılır. Karışımı homojen hale getirmek için bir havana koyarak havan eli yardımıyla karıştırılarak öğütülür. Bu karışım 1000 – 1500 psi'lik bir basınçla sıkıştırılarak bir disk haline getirilir. Disk hazırlanırken hapsolmuş havayı uzaklaştırabilmek için vakum uygulamak, daha iyi sonuç elde etmek demektir.

İlk olarak bir çeşit kalibrasyon değerleri oluşturacak KBr pellet hazırlanmış ve reaksiyon hücresine yerleştirilmiştir. Daha sonra akış hızı 100 mL/dakika olarak belirlenen helyum gazı reaksiyon hücresine gönderilmiş ve oda sıcaklığında her 5 dakikada bir spektrumlar alınmıştır. Spektrumlar sabitlendiğinde %2 CO / %98 He

bileşiminden oluşan gaz karışımı 100 mL/dakika akış hızında KBr bulunan reaksiyon hücresine gönderilmiş ve oda sıcaklığında yine her 5 dakikada bir spektrumlar alınmıştır.

Spektrumlar sabitlendikten sonra %2 katalizör/ %98 KBr bileşiminde bir pellet hazırlanmış ve reaksiyon hücresine yerleştirilmiştir. 100 mL/dakika akış hızında helyum reaksiyon hücresine gönderilmiş ve oda sıcaklığında spektrumlar alınmıştır. Spektrumlar sabitlendikten sonra %2 CO/ %98 He bileşiminden oluşan gaz karışımı 100 mL/dakika akış hızında %2 katalizör/ %98 KBr pellet bulunan reaksiyon hücresine gönderilmiş ve oda sıcaklığında her 5 dakikada bir spektrumlar alınmıştır. CO adsorplanmış %2 katalizör/ %98 KBr pellet üzerine helyum gazı 100 ml/dakika akış hızında gönderilmiştir.

Yine hazırlanan katalizöre kalibrasyon değerleri oluşturacak sadece KBr'den oluşan pellet hazırlanmış ve reaksiyon hücresine yerleştirilmiştir. Daha sonra akış hızı 100 mL/dakika olarak belirlenen helyum gazı reaksiyon hücresine gönderilmiş ve oda sıcaklığında her 5 dakikada bir spektrumlar alınmıştır. Spektrumlar sabitlendiğinde akış hızları ayarlanarak oluşturulan %1 CO / %99 H₂ gaz karışımı 100 mL/dakika akış hızında KBr bulunan reaksiyon hücresine gönderilmiş ve oda sıcaklığında yine her 5 dakikada bir spektrumlar alınmıştır.

Son olarak %2 katalizör/ %98 KBr bileşiminden oluşan bir pellet hazırlanmış ve reaksiyon hücresine yerleştirilmiştir. 100 mL/dakika akış hızında helyum reaksiyon hücresine gönderilmiş ve oda sıcaklığında her 5 dakikada bir olmak üzere spektrumlar alınmıştır. Spektrumlar sabitlendikten sonra sonra %1 CO/ %99 H₂ bileşiminden oluşan gaz karışımı 100 mL/dakika akış hızında %2 katalizör / %98 KBr pellet bulunan reaksiyon hücresine gönderilmiş ve oda sıcaklığında her 5 dakikada bir spektrumlar alınmıştır. Karışım gazı ile CO adsorplanmış %2 katalizör/ %98 KBr pellet üzerine helyum gazı 100 mL/dakika akış hızında gönderilerek yüzeyde kalmış fazla gazlar yüzeyden alınmıştır.

Bu çalışma ile CO'nin adsorpsiyonunun katalizör yüzeydeki hangi metaller üzerinde gerçekleştiği, hangi tür bağ yapılarını kullanarak yüzeye adsorplandığını belirlemek amacıyla yapılmıştır.

FTIR spektrumlarında elde edilen adsorpsiyon pikleri aşağıdaki bilgiler ışığında değerlendirilmiştir. FTIR spektrumunda 4000 cm^{-1} ve 200 cm^{-1} infrared bölgesi kabaca 5 bölgeye ayrılmaktadır:

- ▶ X-H bölgesi ($4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$), burada OH-, NH, CH ve SH vibrasyonlarından kaynaklanan güçlü bandlar bulunmaktadır.
- ▶ Üçlü bağ bölgesi ($2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$), burada gaz fazı CO (2143 cm^{-1}) ve lineer adsorplanmış CO ($2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$) görülmektedir.
- ▶ Çiftli bağ bölgesi ($2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$), burada katalitik çalışmalardaki CO' in bridge bandı ve bunun yanında yaklaşık 1700 cm^{-1} etrafından adsorplanmış moleküllerdeki karbonil grupları görülmektedir.
- ▶ Parmak izi bölgesi ($1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$), burada karbon ve elementler (azot, oksijen, kükürt, halojenler) arasındaki tekli bağlar görülmektedir.
- ▶ M-X ya da metal-adsorbate bölgesi ($200\text{-}450\text{ cm}^{-1}$), burada adsorplanmış türlerden elde edilen metal-karbon, metal-oksijen ve metal-azot frekansları görülmektedir [37].

Yüzeye karbonatlar değişik formlarda bağlanmaktadır. Bu formlara örnek olarak bikarbonat, bidentate karbonat, monodente karbonat ve karbonil grupları verilebilir.

G. Garcı'a ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada platinin ikili alaşımlarında CO ve metanol elektrooksidasyon mekanizması için gerekli yüzey alan yapısını ve tepkiselliğini anlamak istemişlerdir. FT-IR yöntemiyle de; karbon destekli Pt, $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ ve $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$ katalizörlerinin CO ile olan etkileşimlerini incelemişlerdir. Hazırladıkları üç katalizöründe benzer band aralıklarında CO ile etkileşime girdiklerini, CO'nin katalizör yüzeyine büyük oranda doğrusal bağ ile bağlandığını az miktarlarda da olsa köprü bağ yaptığını tespit etmişlerdir. Bunun yanı sıra $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ ve $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$ katalizörlerinde COH türlerini tespit etmişlerdir [18].

F. Maillard ve arkadaşları Pt-Ru/C katalizörünün yapısının CO adsorplandıktan sonra oluşturduğu tek tabakadaki titreşim özelliklerine ve elektrooksidasyon kineğine nasıl etki ettiğini incelemişlerdir. Yapılan araştırmada farklı metal yüklemeleriyle elde edilen Pt-Ru/C katalizörlerinde CO adsorpsiyonun hangi metaller üzerinde ve hangi bağlarla bağlandıklarını bulmak için FT-IR ölçümleride yapmışlardır. Ru ile modifiye edilmiş Pt'de CO'in 2030-2035 cm^{-1} bandlarında doğrusal bağlanma tipiyle tutunduğunu, metal yüklemesi arttırıldıkça CO'in daha düşük band olan 2005 cm^{-1} adsorplandığını bunun nedenininde artan Ru alan boyutları ile birlikte artan dipol-dipol bağ çiftleri ve COads/Pt ve COads/Ru titreşimleri olduğunu bulmuşlardır [38].

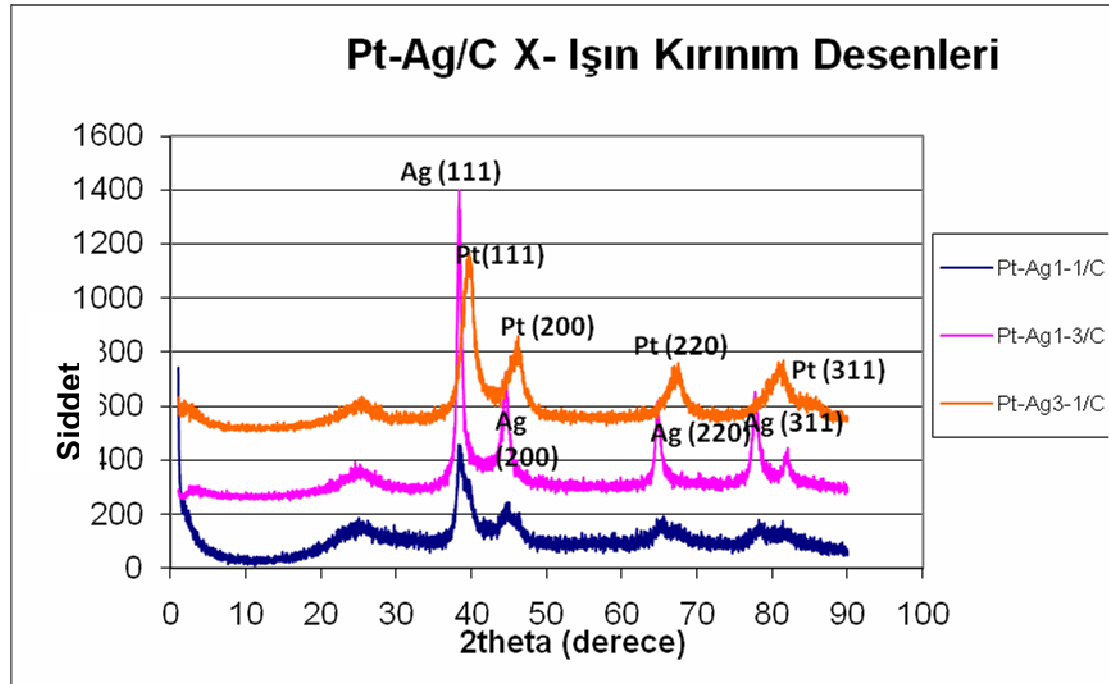
8. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bölüm 7.2’de anlatılan şekilde sentezlenmiş olan katalizörler, yapısal özelliklerinin aydınlatılması amacıyla çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Katalizörlerin tamamında toplam metal yükü ağırlıkça %20’dir.

8.1. X-Işın Kırınımı Analiz Sonuçları

Katalizörlerin yapısındaki fazlar, alaşımlanma derecesi, kristal kafes yapısı ve ortalama partikül boyutunun belirlenmesi için katalizör örneklerinin ışın kırınım desenleri elde edilmiştir. Tarama, 2θ değeri 10° ile 90° arasında olacak şekilde yapılmıştır. Platin ortalama partikül boyutunun hesaplanmasında Scherrer denkleminde yararlanılmış ve platinin maksimum şiddeti veren piki baz alınmıştır. Platin ortalama partikül boyutunun hesaplanmasına ait örnek bir hesaplama EK-1 ’de görülebilir.

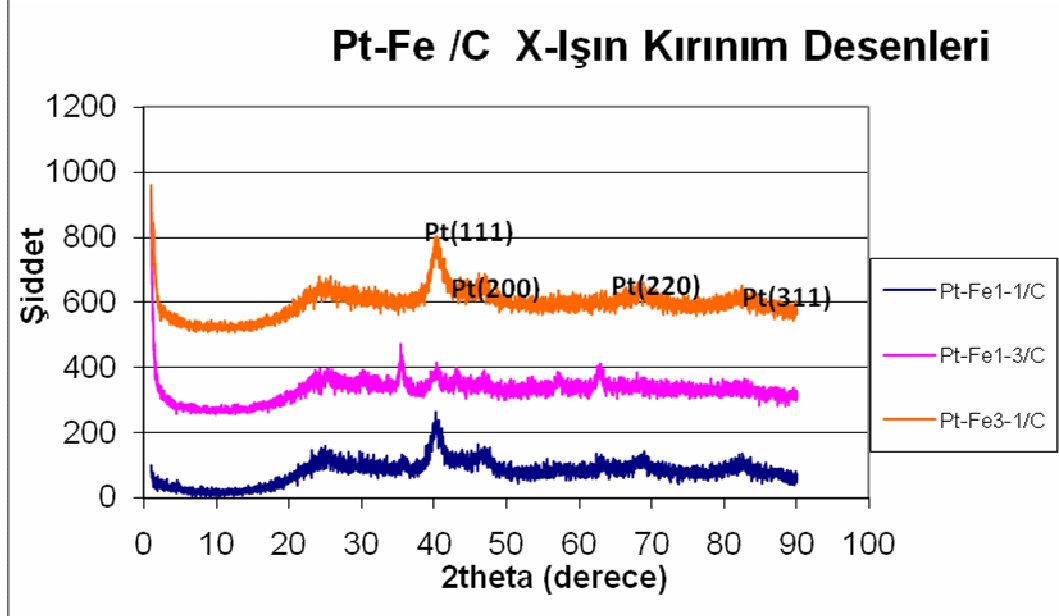
8.1.1. PtAg/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenlerinin incelenmesi



Şekil 8.1 Pt-Ag/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri

Farklı platin oranlarına sahip katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri Şekil 8.1’te görülmektedir. Katalizörler, platin ve platin alaşımlarında görülen tipik yüzey merkezli kübik (ing. fcc) kristal yapısı göstermektedir. $2\Theta = 25^\circ$ açısında ortaya çıkan pik, destek malzemesi olarak kullanılan karbon siyahına aittir. PtAg-31/C katalizöründe, platinin $2\Theta = 40^\circ$ de (111) yüzeyine ait pikler belirgindir ve platin ve platin alaşımlarına ait yüzey merkezli kübik kristal kafes yapısını işaret etmektedir. PtAg-31/C katalizöründe platinin pikleri net olarak görülebilmekte, PtAg-11/C’ de ise $2\Theta = 67^\circ$ ve 82° deki (220) ve (311) yüzeylerinin pikleri görülmemektedir. PtAg-13/C katalizöründe ise platinin sadece $2\Theta = 83^\circ$ deki (311) yüzeyinin çıkmış olması, bu katalizörün fcc yapısında olmadığını ve muhtemelen hegzahedral formda olduğunu göstermektedir. Katalizörlerde platin oranının oranı azaldıkça piklerinin şiddetini yitirmesi, platin dışı metallerin miktarı arttıkça, araya giren Ag atomları nedeniyle yüzey merkezli kübik yapının bozulduğu ya da düzenli kristal yapının düzensiz forma geçtiği anlaşılmaktadır. Ag metalinin PtAg-31/C katalizörü dışında oldukça şiddetli yansımalar verdiği görülmektedir. $2\Theta = 39^\circ$ civarında gümüşün (111) yüzeyi piki, 44° civarında (200) piki, 63° de (220) piki ve 78° de (311) piki rahatlıkla görülebilmektedir. PtAg-31/C katalizöründe ise gümüş pikleri net olarak seçilememektedir. Bu durum, katalizörlerin platin veya gümüş metallerinden atomik oranı fazla olan hangisi ise onun kristal yapısına göre biçimlendiğini ve metal oranı fazla olanın bu oran ölçüsünde daha düzenli bir yapı oluştururken metal oranı az olanın düzensiz yapıya kaydığını göstermektedir. Gümüş ve platin (200) yüzeylerinin birbirine çok yakın çıkması nedeniyle yüksek Bragg açlarına kayma olup olmadığı hakkında dolayısıyla da alaşımlanma derecesi hakkında yorum yapmak zordur. Katalizörlerdeki platin partiküllerinin ortalama boyutu, Scherrer denkleminde PtAg-11/C, PtAg-31/C ve PtAg-13/C için sırasıyla 2,10 nm, 1,86 nm ve 2,82 nm olarak hesaplanmıştır. Pt-Ag-31/C katalizörlerinin ortalama platin partikül boyutu Pt/C katalizörü ile kıyaslanabilecek ölçüdedir. Katalizör içindeki platin oranının fazla oluşu, daha küçük platin partiküllerinin elde edilmesini sağlamaktadır. (3:1) oranındaki katalizörlerde ortalama partikül boyutu, düzensizliğin ve aglomerasyonun görüldüğü platin oranı az katalizörlere göre daha düşüktür.

8.1.2. PtFe/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenlerinin incelenmesi

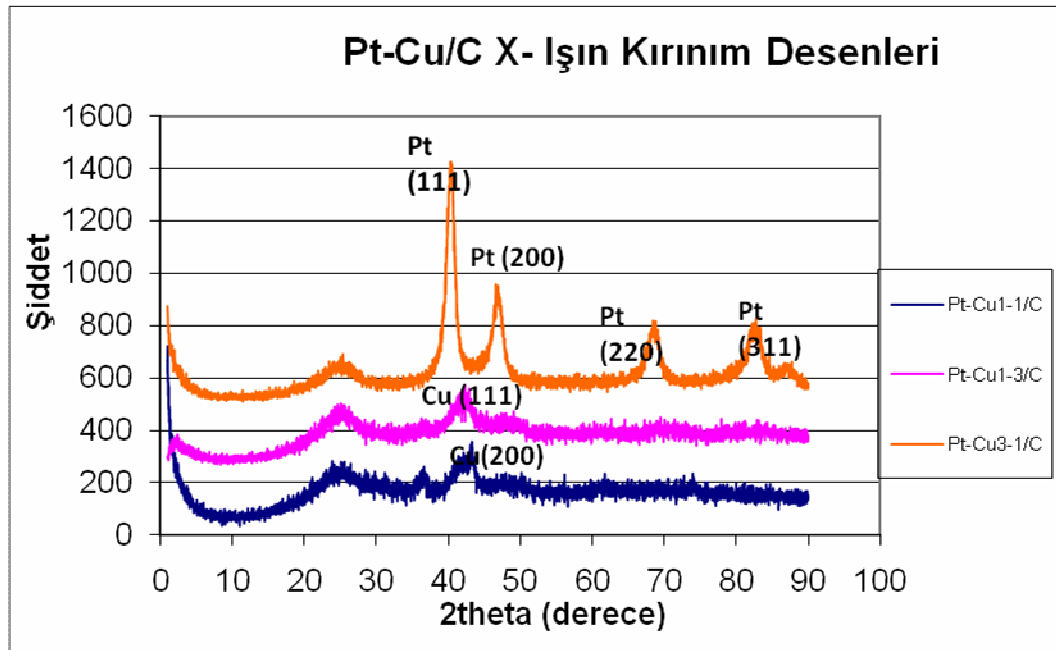


Şekil 8.2. Pt-Fe/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri

Farklı platin oranlarına sahip katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri Şekil 8.2’te görülmektedir. Katalizörler, platin ve platin alaşımlarında görülen tipik yüzey merkezli kübik (ing. fcc) kristal yapısı göstermektedir. $2\Theta = 25^\circ$ açısında ortaya çıkan pik, destek malzemesi olarak kullanılan karbon siyahına aittir. PtFe-11/C, PtFe-13/C, ve PtFe-31/C katalizörlerinin x-ışın kırınım desenlerinde düzenli yapıya sahip platin kristallerinden gelen yansımalar baskın haldedir ve platin pikleri dışında diğer metallere ait pikler belirgin değildir. Karbon destek üzerine soğuk ortamda indirgenen Fe atomlarının düzensiz metalik bağ (amorfl) oluşturduğu ya da kısmen düzenli yapıların yansımalarının, platin kristalleri içerisinde dağılmış olduğundan platin yansımaları tarafından interferasyon etkisi nedeniyle engellenmiş olduğu söylenebilir. $2\Theta = 40^\circ$ ’de platinin (111) yüzeyine, $45-46^\circ$ derecede civarında platinin (200) yüzeyine, 68° derecede platinin (220) yüzeyine, $81-82^\circ$ derecede de platinin (311) yüzeyine ait yansılardan kaynaklanan pikler belirgindir. PtFe-13/C katalizöründe, 1:1 ve 3:1 katalizörlerinin aksine platin pikleri iyi görülememekte, dolayısıyla platinin fcc yapısının muhtemelen araya giren Fe metallerinin fazla oluşu nedeniyle düzensiz bir yapıya kaydığı düşünülmektedir. PtFe-13/C katalizöründe,

62°'de demirin (200) yüzeyine ait pik görülmektedir. 35-36°'de görülen pik, FeO (111) yüzeyi ile Fe₃O₄ oksitlerinin sırasıyla (111) ve (311) yüzeylerine karşılık gelmektedir ve ortamdaki demirin çok az bir kısmının oksit halinde bulunduğuna kanıt teşkil edebilir. PtFe-11/C katalizöründe Pt(111) piki PtFe-31/C 'e göre hafif derecede daha yüksek bir Bragg açısına kaymıştır bu yüzden daha yüksek bir alaşımlanma derecesine sahiptir. Ancak, tüm pikler incelendiğinde yüksek Bragg açılara önemli kaymaların görülmediği, dolayısıyla alaşımlanma oranının düşük olduğu söylenebilir. Katalizörlerdeki platin partiküllerinin ortalama çapının hesaplanmasında Scherrer denklemi temel alınmıştır. Platin ortalama partikül boyutları, PtFe-11/C, PtFe-31/C ve PtFe-13/C için sırasıyla 2,52 nm, 2,32 nm ve 5,22 nm'dir. Katalizörlerde platinin katalitik etkinliği partikül dağılımı ile, partikül dağılımı da partikül boyutu ile orantılıdır. Partikül boyutunun olabildiğince küçük olması, daha iyi bir partikül boyutu sağlamaktadır ve bu yüzden istenen bir durumdur. PtFe/C katalizörlerinin partikül boyutu, özellikle de PtFe katalizörlerinin partikül boyutu ticari katalizörlerinki (Pt/C için 2nm) ile kıyaslanabilecek ölçüdedir.

8.1.3. PtCu/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenlerinin incelenmesi



Şekil 8.3. Pt-Cu/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri

Farklı metal bileşimlerine sahip PtCu/C katalizörlerinin x-ışın kırınım desenleri Şekil 8.3'de karşılaştırılmıştır. Her üç katalizörde de karbon piki $2\theta = 25^\circ$ de görülmektedir. PtCu-31/C katalizöründe yüzey merkezli kübik yapıdan kaynaklanan $2\theta = 41^\circ$ deki (111), 46-47° deki (200) ve 68° deki (220) platin piklerinin diğer katalizörlerde platin oranı azaldıkça kaybolduğu ve yerini bakırın yüzey merkezli kübik yapısına ait piklere bıraktığı görülmektedir. Platinin 31-32°'deki (110) yüzeyi her üç katalizörde de neredeyse hiç gözlenemezken sadece 82° 'deki (311) yüzeyi sadece PtCu-31/C' de gözlenmektedir. PtCu-13 katalizöründe Cu metalinin $2\theta = 42^\circ$ de (111) yüzeyi, 48-50 ° 'de çok düşük oranda (200) yüzeyi görülürken 75-76° civarında beklenen (220) yüzeyine ait pik ise tam olarak görülememektedir. Bu sonuçlar, platin oranı fazla olan katalizörlerde platinin çevresindeki metaller ile birlikte düzenli bir kristal yapısı oluşturduğu, platin oranı düşük katalizörlerde ise düzenli yapıyı bakırın oluşturduğu ve platin ya da bakır metallerinden oranı fazla olanının yüzey merkezli kübik yapısının tercih edildiğini göstermektedir. Katalizörlerdeki platinin ortalama partikül boyutu Scherrer denkleminde göre hesaplanmış ve PtCu-11/C, PtCu-31/C ve PtCu-13/C için sırasıyla 3,21 nm, 1,69 nm ve 3,91 nm olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre katalizör içindeki platin oranı arttıkça platin partikül boyunun küçüldüğü görülmektedir. Katalizörlerin bileşimlerine göre platin partikül boyutları ve lattice parametreleri Çizelge 8.1'de görülmektedir. Lattice parametre hesaplamaları EK-2'de verilmiştir.

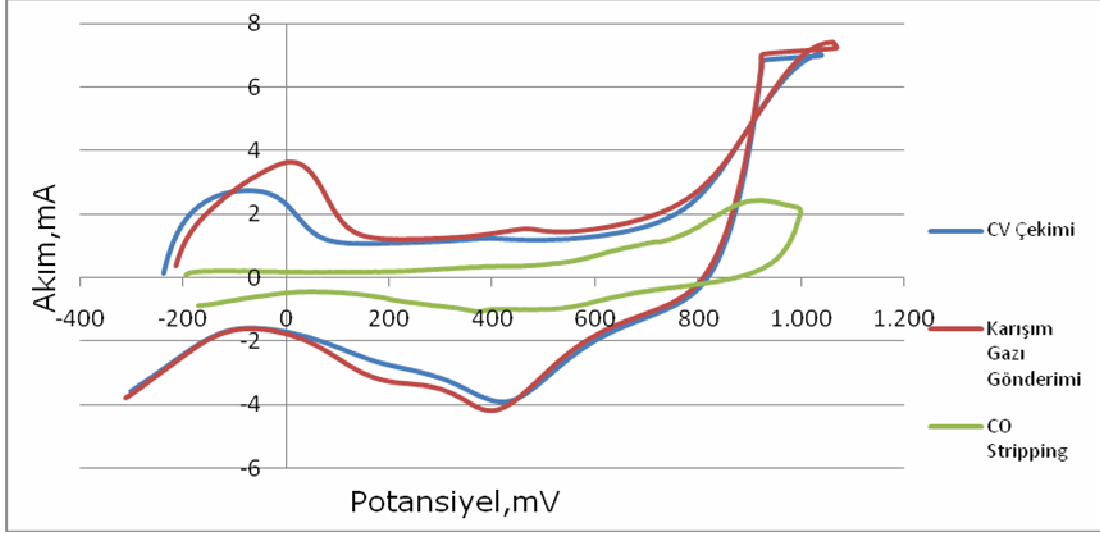
Çizelge 8.1. Katalizörlerin ortalama platin partikül boyutları

Katalizör	Atomik Oran	Ortalama Platin Partikül Boyutu,nm	Lattice Parametre(nm)
Pt-Cu/C	1:1	3,21	0,418
	1:3	3,91	0,372
	3:1	1,69	0,386
Pt-Fe/C	1:1	2,52	0,387
	1:3	5,22	0,290
	3:1	2,32	0,389
Pt-Ag/C	1:1	2,10	0,408
	1:3	2,82	0,405
	3:1	1,86	0,389

8.2. Döngülü Voltametri Ölçüm Sonuçları

Döngülü voltametri ölçümlerinin deneysel çalışmaları 7.2.4 no'lu bölümde anlatılmıştır. Bu bölümde sentezlenen katalizörlerin metal-metal oranlarına bağlı olarak CV, CO-sıyırma ve karışım gazı testleri yapılmış, oranların sonuçlar üzerindeki etkisi öğrenilmeye çalışılmıştır. CV deneyleri ile sentezlenen katalizörlerin hidrojen seçiciliği, CO-sıyırma deneyleri ile CO zehirlenmesine karşı dayanımları, karışım gazı deneyleri ile de gerçek ortam şartlarındaki davranışları test edilmiştir.

8.2.1. PtAg – 11/C katalizörüne ait ölçüm sonuçları



Şekil 8.4 PtAg-11/C Döngülü Voltamogram Sonucu

PtAg-11/C katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) de Şekil 8.6'de görülebilir. Hidrojen desorpsiyon piki -0,2 ile 0,1 V arasında yayılmaktadır. 0,9 V civarında oksit oluşum reaksiyonuna bağlı olarak akım 7 mA değerine yaklaşmaktadır. Düşük potansiyel bölgesindeki hidrojen desorpsiyon piki yaklaşık 3 mA akım değerine kadar çıkmaktadır. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi (double-layer region) boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait net bir pik gözlenmemektedir. PtAg-11/C'in katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanmasında hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı dikkate alınmıştır. Pikin altında kalan yük miktarı 7,232 mC olarak belirlenmiş elektrokimyasal aktif yüzey alanı $800,88 \text{ cm}^2/\text{mg}$ olarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 3,81 mA/mg ve $0,0047 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Özgül aktivitesinin düşük oluşunda elektrokimyasal aktif yüzey alanının büyük oluşu en önemli etkidir.

Aynı voltamogramda gösterilen CO-Süpürme (CO-Stripping) işleminin sonucunda yapılan taramada oluşan 2. grafikten de anlaşılacağı üzere sisteme CO gazı gönderildikten sonra katalizöre adsorplanan CO nedeniyle H_2 ads/des bölgesindeki pikte büyük düşüş (E.A.S alanında) gözlemlenmiştir. Bu da gönderilen CO'nin

gümüş metali yerine eşit oranda yer alan platini tercih ettiğini ve platin sitelerini büyük oranda blokladığını göstermektedir. E.A.S hesaplanmasında hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı 0,214 mC olarak belirlenmiş saf CO gönderildikten sonra E.A.S $23,58 \text{ cm}^2/\text{mg}$ olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 0,651 mA/mg ve $0,027 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olmuştur.

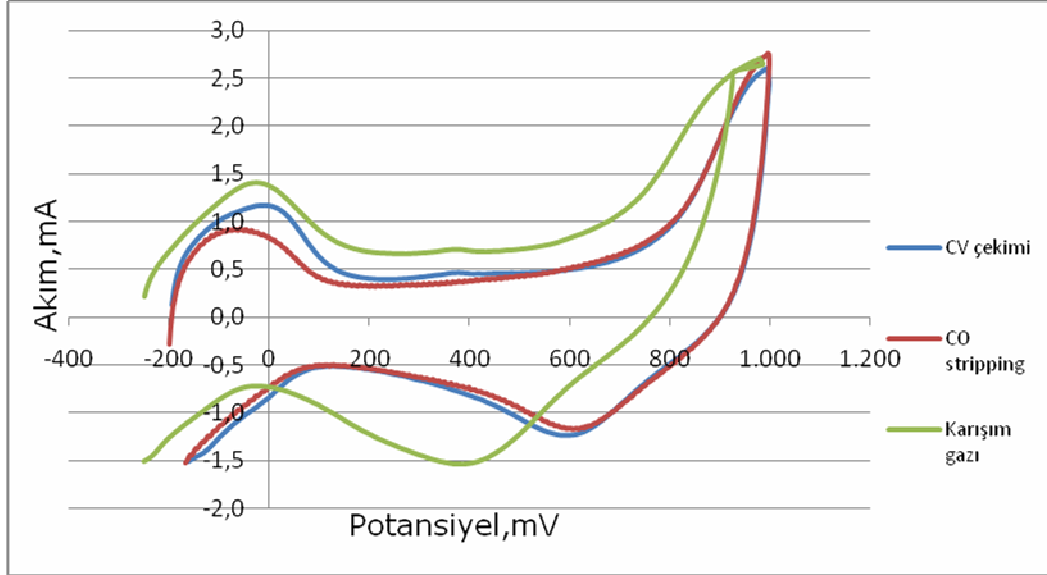
Karışım gazı (%1 CO + %99 H₂) gönderildikten sonraki elde edilen voltamograma göre değerler şu şekilde hesaplanmıştır. Katalizörünün elektroaktif yüzey alanının hesaplanmasında hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı 9,514 mC olarak belirlenmiş ve E.A.S $1054 \text{ cm}^2/\text{mg}$, kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 4,39 mA/mg ve $0,0042 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara bakıldığında karışım gazı gönderildikten sonra H₂ ads/des bölgesinde alan hem CV çekiminde hem de CO gönderiminden sonra hesaplanan alandan çok daha büyük çıkmıştır. PtAg-11/C katalizöründe hidrojenin yükseltgenmesi reaksiyonunun gerçekleştiği alanda büyüme görülmüştür.

PtAg-11/C katalizörüne ait elektrokatalitik deney sonuçlarına ait bulgular özet halinde Çizelge 8.2. de verilmiştir.

Çizelge 8.2.PtAg-11/C Katalizörüne Ait Elektrokatalitik Deney Sonuçları

	EAS (cm ² /mg)	KA (mA/mg)	SA (mA/cm ²)
CV	800,88	3,81	0,0047
CO-Stripping	23,58	0,651	0,027
Karışım Gazı	1054	4,39	0,0042

8.2.2. PtAg – 31/C katalizörüne ait ölçüm sonuçları



Şekil 8.5. PtAg-31/C Katalizörüne Ait Döngülü Voltamogram Sonucu

PtAg-31/C katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) de Şekil 8.4'de görülmektedir. CV çekimi sonucunda elde edilen veriler aşağıdaki gibidir:

Hidrojen desorpsiyon piki -0,2 ile 0,1 V arasında yayılmaktadır. 0,9 V civarında oksit oluşum reaksiyonuna bağlı olarak akım 3 mA değerine yaklaşmaktadır. Düşük potansiyel bölgesinde oldukça düzgün bir hidrojen desorpsiyon piki olup 1,2 mA akım değerine kadar çıkmaktadır. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi (double-layer region) boyunca akım neredeyse sabit kalmakta ve platin oranı az olan katalizörlerdekinden farklı olarak safsızlıkların yükseltgenmesine ait pik kaybolmaktadır. Bu durum, safsızlıkların büyük ölçüde platin dışındaki metalden geldiğini göstermektedir. PtAg-31/C'in katalizörünün elektroaktif yüzey alanının hesaplanmasında hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı dikkate alınmıştır. Pikin altında kalan yük miktarı 3,504 mC olarak belirlenmiş elektroaktif yüzey alanı 388,03 cm²/mg olarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 1,44 mA/mg ve 0,0037 mA/cm² olarak bulunmuştur. Aynı voltamogramda gösterilen CO-Süpürme (CO-Stripping) işleminin sonucunda yapılan

taramada oluşan 2. grafikten de anlaşılacağı üzere sisteme CO gazı gönderildikten sonra katalizöre adsorplanan CO nedeniyle H₂ ads/des bölgesindeki pikte küçülme (E.A.S alanında) gözlemlenmiştir. Bunun nedeni; H molekülleri yerine CO moleküllerinin aktif sitelere tutunarak hidrojen yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleşmesine izin vermemesidir. Bilindiği üzere CO molekülleri hidrojen moleküllerine oranla platin yüzeyine adsorplanma yeteneğini daha fazladır. Ayrıca CO moleküllerinin Pt ile yaptığı bağ, hidrojenin Pt ile yaptığı bağdan daha kuvvetlidir, bu yüzden adsorplanan CO hidrojene oranla daha zor disosiyasyon olarak aktif sitelerin boşalma süresini uzatmakta, gerçekleşmesi gereken hidrojen yükseltgenme reaksiyonu gerekli hızda gerçekleşemediğinden bu durum grafiğe düşüş olarak yansımaktadır.

0,6-0,8 V aralığında CO'e ait adsorplanmayı gösteren net bir pik görülmesi gerekmektedir. Ancak yapılan taramalar sonucunda PtAg-31/C katalizöründe keskin ve net bir pik gözlemlenmemiştir. Pikin net olarak görülebilmesi için CO moleküllerinin tamamının Pt yüzeyini kaplaması gerekmektedir. CO molekülleri Pt yüzeyini kısmi olarak bloke ettiğinde; yüzeyde 2 tane paralel yüzey prosesin varlığına rastlanmaktadır. Bunlar; Pt serbest yüzeyinde oksit formasyonları ile CO adsorplanmasıyla okside olduğu prosesleridir. Bu iki prosesin çakıştığında oldukça geniş bir pik ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden katalizörde keskin bir CO piki gözlemlenememiştir.

Sisteme saf CO gönderildiğinde elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanmasında kullanılan hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı 2,709 mC olarak belirlenmiş, CO gönderildikten sonra ki elektrokimyasal aktif yüzey alan değerinin 388,03 cm²/mg' dan 300 cm²/mg'a düştüğü hesaplanmıştır. Bununla birlikte katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 1,53 mA/mg ve 0,0051mA/cm² olmuştur.

Sisteme karışım gazı (%1 CO + %99 H₂) gönderildikten sonraki elde edilen voltamograma göre değerler şu şekilde hesaplanmıştır. Katalizörünün elektroaktif yüzey alanının hesaplanmasında hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük

miktarı 3,354 mC olarak belirlenmiş ve elektrokimyasal aktif yüzey alanı 371,81 cm²/mg, kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 2,53 mA/mg ve 0,0068 mA/cm² olarak hesaplanmıştır.

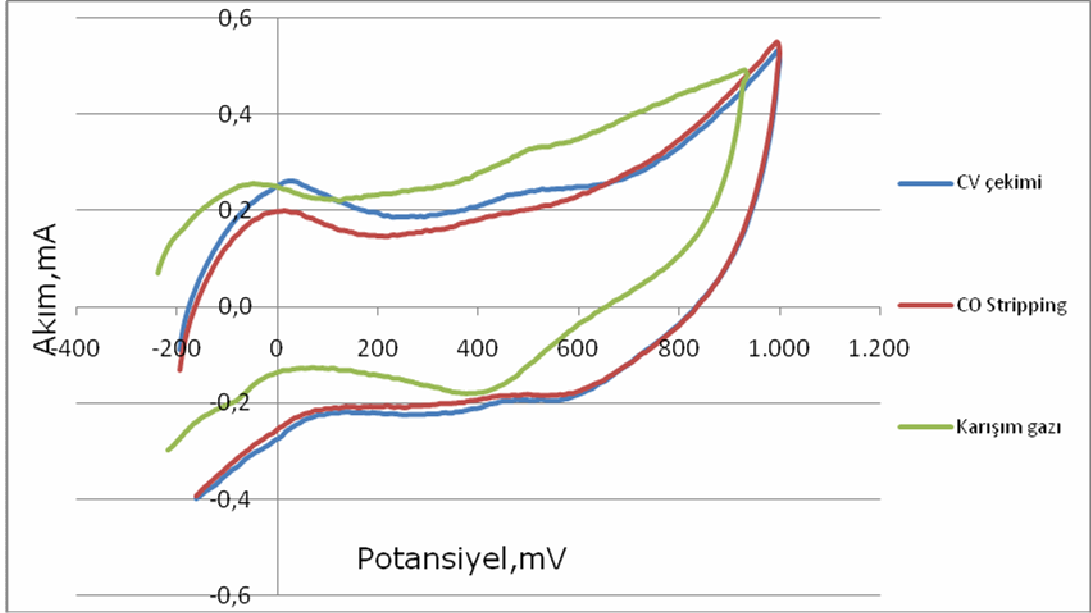
Sonuçlara bakıldığında karışım gazı gönderildikten sonra H₂ ads/des bölgesinde alan olarak neredeyse hiçbir değişiklik kaydedilmemiştir. %1 CO içeren yakıt sisteme gönderildiğinde aktif sitelerin %99'unun CO tarafından bloke edildiği bilinmektedir. Ancak PtAg-31/C katalizörümüz de sonuç farklı olmuş, hidrojenin yükseltgenmesi reaksiyonunun gerçekleştiği alanda büyük oranlarda bir daralma görülmemiştir. Bu da katalizörümüzün gerçek şartlar altında istenilen performansa yakın bir performansa sahip olacağını göstermiştir.

PtAg-31/C katalizörüne ait elektrokatalitik deney sonuçları özet halinde Çizelge 8.3. de verilmiştir.

Çizelge 8.3. PtAg-31/C Katalizörüne Ait Elektrokatalitik Deney Sonuçları

	EAS (cm ² /mg)	KA (mA/mg)	SA (mA/cm ²)
CV	388,03	1,44	0,0037
CO-Stripping	300	1,53	0,0051
Karışım Gazı	371,81	2,53	0,0068

8.2.3. PtFe – 31/C katalizörüne ait ölçüm sonuçları



Şekil 8.6 PtFe-31/C Döngülü Voltamogram Sonucu

PtFe-31/C katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) de Şekil 8.5'de görülmektedir. Hidrojen desorpsiyon piki -0,2 ile 0,1 V arasında yayılmaktadır. 0,9 V civarında oksit oluşum reaksiyonuna bağlı olarak akım 0,6 mA değerine yaklaşmaktadır. Düşük potansiyel bölgesindeki hidrojen desorpsiyon piki yaklaşık 0,25 mA akım değerine kadar çıkabilmektedir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi (double-layer region) boyunca akımın diğer katalizörlere oranla sabit kalmadığı gözlemlenmektedir. Platin oranı fazla olan katalizörlerdekinden farklı olarak safsızlıkların yükseltgenmesine ait pikler belirgenleşmiştir. Bu durum, safsızlıkların büyük ölçüde platin dışındaki metallerden geldiğini göstermektedir.

Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı 0,309 mC olarak belirlenmiş elektroaktif yüzey alanı $34,21 \text{ cm}^2/\text{mg}$ olarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 0,62 mA/mg ve $0,018 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Aynı voltamogramda gösterilen CO-Süpürme (CO-Stripping) işleminin sonucunda yapılan taramada (2. grafikten de anlaşılacağı üzere) sisteme CO gazı gönderildikten sonra

katalizörde ait CV değerlerine oranla değişimler gözlemlenmiştir. Katalizör yüzeyine adsorplanan CO nedeniyle H₂ ads/des bölgesindeki pikte küçülme (E.A.S alanında) meydana gelmiştir. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı 0,174 mC olarak belirlenmiş saf CO gönderildikten sonra hesaplanan elektrokimyasal aktif yüzey alan değeri 34,21 cm²/mg dan 19,26 cm²/mg' a düşmüştür. Bununla birlikte katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 0,65 mA/mg ve 0,034 mA/cm² olmuştur.

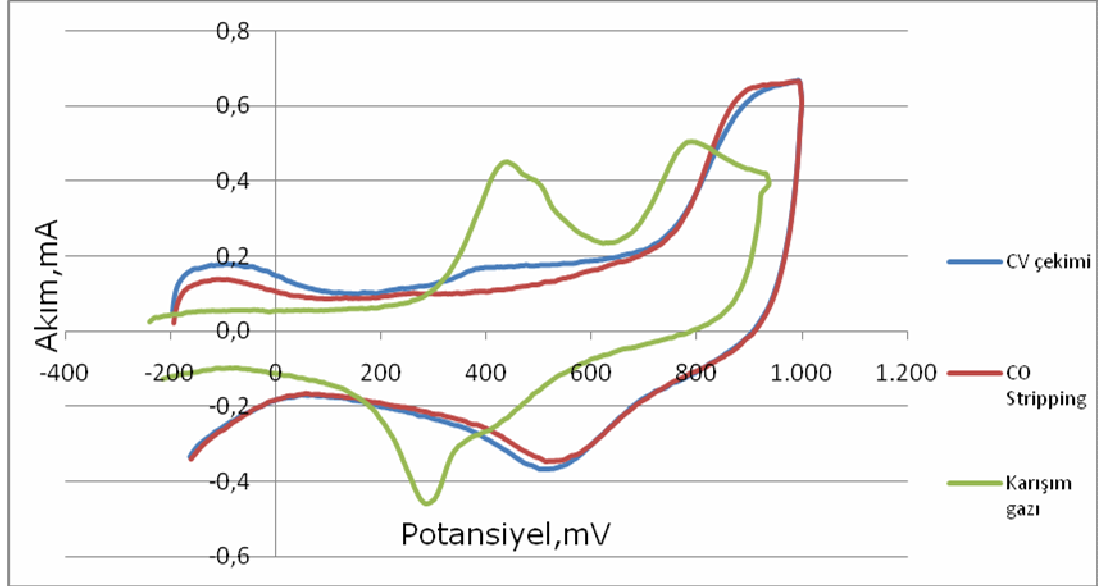
Karışım gazı (%1 CO + %99 H₂) gönderildikten sonraki elde edilen voltamograma göre değerler şu şekilde hesaplanmıştır. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı 0,135 mC olarak belirlenmiş ve elektrokimyasal aktif yüzey alan 14,95 cm²/mg, kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 0,93 mA/mg ve 0,062 mA/cm² olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara bakıldığında karışım gazı gönderildikten sonra H₂ ads/des bölgesindeki alan CO gönderiminden sonra hesaplanan alandan daha küçük çıkmıştır. PtFe-31/C katalizöründe hidrojenin yükseltgenmesi reaksiyonunun gerçekleştiği alanda daralma görülmüştür. Bu da katalizörümüzün gerçek şartlar altında istenilen performansa yakın bir performansa sahip olamayacağını göstermiştir.

PtAg-31/C katalizörüne ait elektrokatalitik deney sonuçları özet halinde Çizelge 8.4. de verilmiştir.

Çizelge 8.4. PtFe-31/C Katalizörüne Ait Elektrokatalitik Deney Sonuçları

	EAS (cm ² /mg)	KA (mA/mg)	SA (mA/cm ²)
CV	34,21	0,62	0,018
CO-Stripping	19,26	0,65	0,034
Karışım Gazı	14,95	0,93	0,062

8.2.4. PtAg-13/C katalizörüne ait ölçüm sonuçları



Şekil 8.7 PtAg-13/C Döngülü Voltamogram Sonucu

PtAg-13/C katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) de Şekil 8.7'de görülmektedir. PtAg-31/C'in katalizörünün elektroaktif yüzey alanının hesaplanmasında hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı dikkate alınmıştır. Pikin altında kalan yük miktarı 0,309 mC olarak belirlenmiş elektroaktif yüzey alanı $35,43 \text{ cm}^2/\text{mg}$ olarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 0,48 mA/mg ve $0,014 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Aynı voltamogramda gösterilen CO-Süpürme (CO-Stripping) işleminin sonucunda hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı 0,168 mC olarak belirlenmiş saf CO gönderildikten sonra hesaplanan elektrokimyasal aktif yüzey alan değeri $18,604 \text{ cm}^2/\text{mg}$ katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 0,48 mA/mg ve $0,026 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olmuştur.

Karışım gazı (%1 CO + %99 H₂) gönderildikten sonra hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı 0,105 mC olarak belirlenmiş ve elektrokimyasal aktif yüzey alan $11,63 \text{ cm}^2/\text{mg}$, kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 0,69 mA/mg ve $0,059 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

Karışım gazı gönderildiğinde elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere katalizör; hidrojen ve CO'in aynı anda ortamda bulunduğu durumlarda hidrojene seçici davranmadığı, CO'in yüzeye adsorplanmasına izin verdiği dolayısıyla verimliliğin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi olarak metal-metal oranlarında platin oranının düşük gümüş oranının yüksek olması dolayısı ile katalizörün hidrojen yükseltgenme reaksiyonuna olan seçiciliğinin azalması, yüzey aktif sitelerin daha hızlı adsorplanma yeteneğine sahip CO tarafından kaplanması görülmektedir. 0,7-0,8 V aralığında meydana gelen pik ise ortamda oksijen varlığına ve platin yüzeyleri üzerinde az da olsa oksitlenme oluştuğuna işaret etmektedir.

PtAg-13/C katalizörüne ait elektrokatalitik deney sonuçları özet halinde Çizelge 8.5.' te verilmiştir.

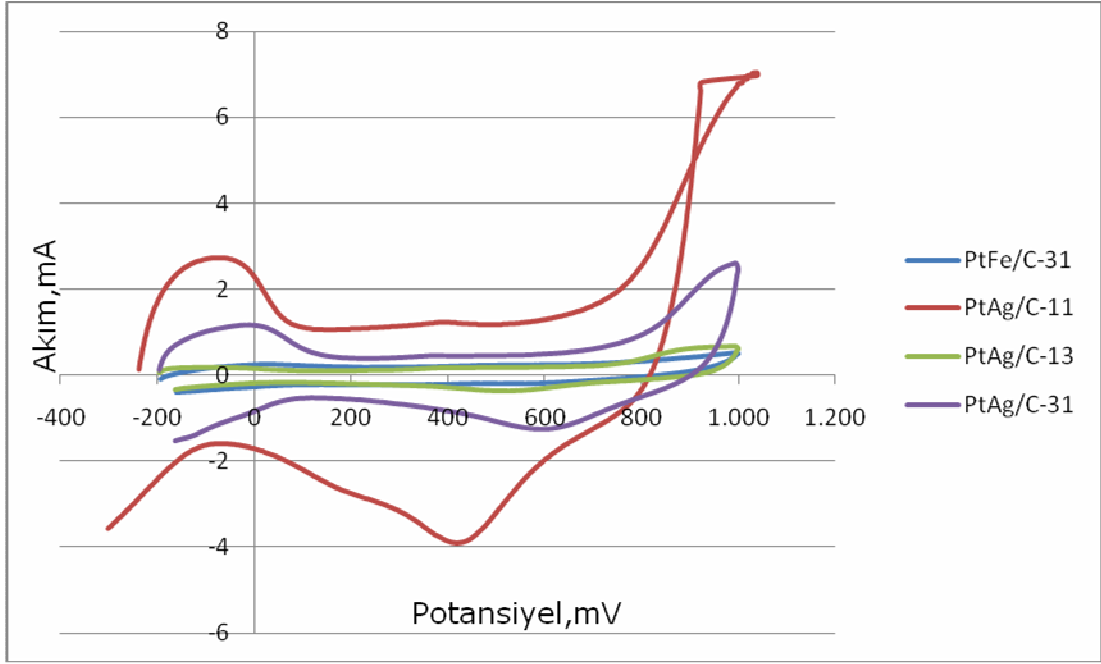
Çizelge 8.5. PtAg-31/C Katalizörüne Ait Elektrokatalitik Deney Sonuçları

	EAS (cm ² /mg)	KA (mA/mg)	SA (mA/cm ²)
CV	35,43	0,48	0,014
CO-Stripping	18,604	0,48	0,026
Karışım Gazı	11,63	0,69	0,059

8.3. Katalizörlerin Karşılaştırılması

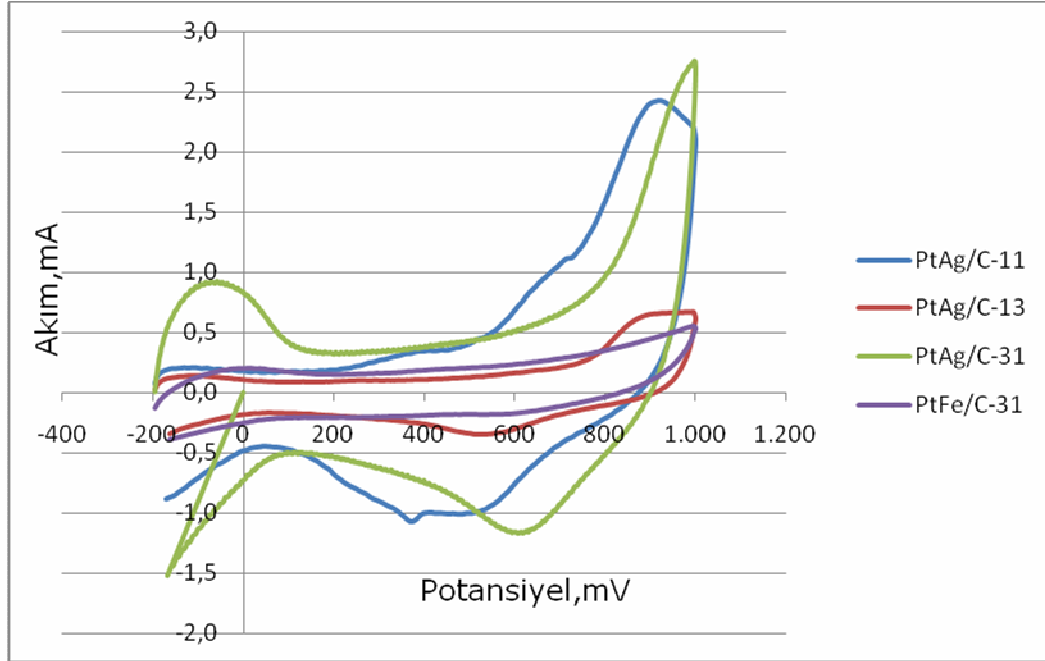
Şekil 8.8' den anlaşılacağı üzere PtAg-11/C katalizörü yapılan döngülü voltmetri çalışmalarında elektrokatalitik özellikler yönünden en iyi sonuç veren katalizör olmuştur. Bu da katalizörün hidrojen seçiciliğinin üst düzeyde olduğunu göstermektedir. Onu sırasıyla PtAg-31/C katalizörü, PtAg-13/C katalizörü ve son olarakta PtFe-31/C katalizörü izlemektedir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere platin metalinin gümüş metaliyle olan etkileşimi diğer metallere oranla daha iyidir. Saf platinden oluşan katalizörlere oranla gümüş metaliyle modifiye edilen platin alaşımları daha yüksek yüzey alana sahip olarak yakıt hücrelerinde daha iyi performans göstermektedirler. Ayrıca gümüşle alaşımlanmış platin katalizörlerinde

platin oranı azaldıkça reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan yüzey alanlarında aynı oranda azaldığı görülmektedir. Bu da bir açıdan sentezlenen katalizörlerin performanslarına artı yönden etki eden metalin platin olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.



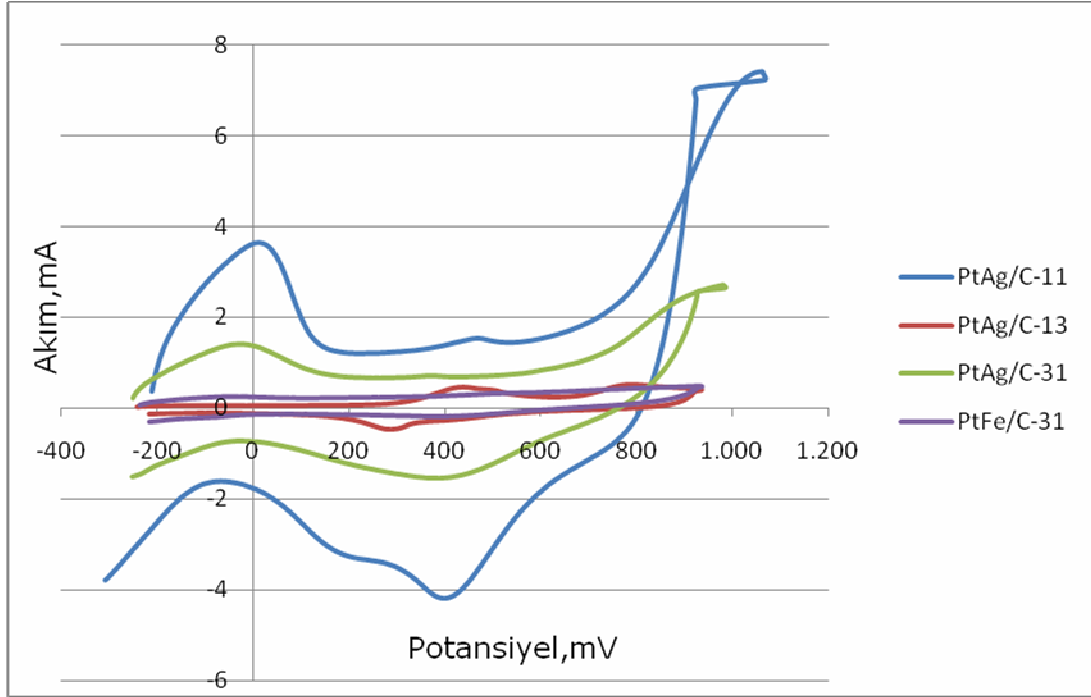
Şekil 8.8. Katalizörlerin döngü voltametri sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 8.9 incelendiğinde sentezlenen katalizörlerin üzerine CO gazı gönderildiğinde en yüksek dayanım PtAg-31/C katalizörünün gösterdiği görülmektedir. Döngü voltomagram çekimlerinde en yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alan değerine ulaşan PtAg-11/C katalizörünün yaşadığı düşüşün nedeni olarak metal-metal alışımında aynı atomik oranlara sahip olan platin ve gümüş metalleri üzerine gönderilen CO'nun azalan platin oranları yüzünden ve gümüşün saf CO'ye olan dayanımının çok iyi olmamasından dolayı aktif sitelerin nerdeyse tamamının CO tarafından bloklanması olduğu düşünülmektedir. PtAg-13/C ve PtFe-31/C katalizörleri ise beklenen sonuçları vermişlerdir.



Şekil 8.9. Katalizörleri CO-Stripping sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 8.10'da katalizörlerin karışım gazı deneylerine verdikleri sonuçları görülmektedir. Katalizörlere karışım gazı gönderildiğinde en iyi sonucu PtAg-11/C katalizörü vermiştir. PtAg-11/C katalizörü CO'in olduğu bir ortamda hidrojeni tercih ederek aktif sitelerin bloklanmasının önüne geçmiştir. PtAg-11/C katalizörü saf CO gönderimi sonucu yaşanan büyük düşüşün ardından yapılan karışım gazı analizinde oldukça yüksek bir değere ulaşmıştır. Bu da katalizörün hidrojen seçiciliğinin yüksek olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. PtAg-31/C katalizörü döngülü voltomogram ve CO gönderimi analiz sonuçlarından çokta farklı bir sonuç vermeyerek istikrarlı bir duruş sergilemiştir. PtAg-13/C ve PtFe-31/C katalizörleri ise beklenen sonuçları vermişlerdir. Katalizörlere ait karışım gazı analiz sonuçları Şekil 8.10'da verilmiştir.



Şekil 8.10. Katalizörlerin karışım gazı gönderimi sonuçlarının karşılaştırılması

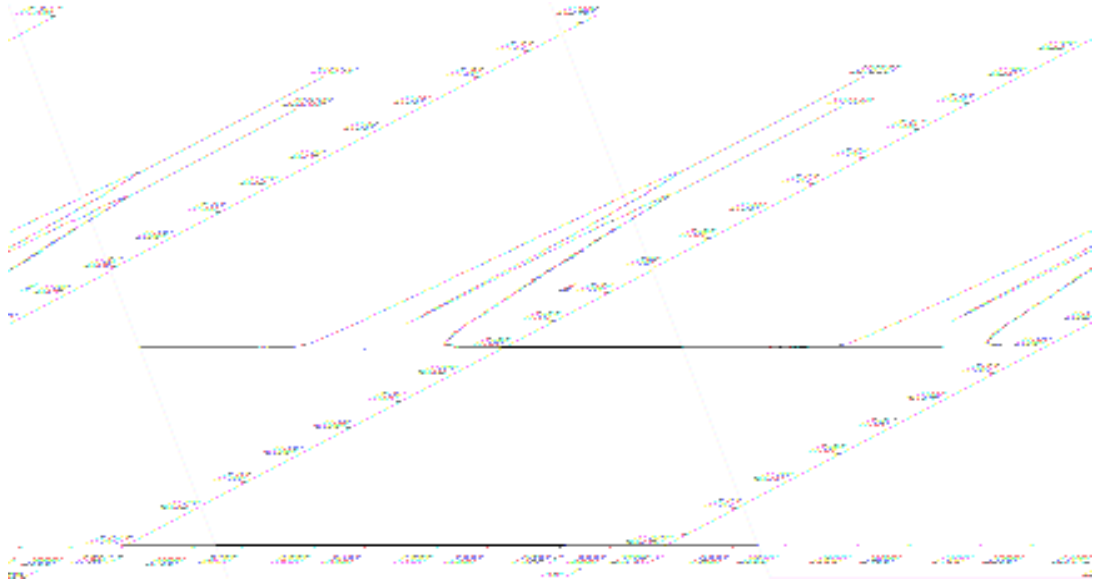
8.4. FT-IR Ölçüm Sonuçları

Katalizörlerin karbon monoksit ile etkileşimi sonucu yüzeyde karbonat bileşiklerinin oluşumu ve bu bileşiklerin geri dönüşümlü olup olmadıkları belirlenmiştir. Gaz fazında oksijen olmadan katalizör yüzeyine gönderilen karbon monoksit yüzeydeki oksijen atomları ile reaksiyona girerse karbon dioksit oluşacaktır. Adsorpsiyon sonucunda oluşan karbon dioksit yüzeyde tutunursa karbonatlara ait pikler, yüzeyde tutunmaz ise gaz fazı karbon dioksitine ait pikler FTIR spektralarında görülecektir. Deneylerde oda sıcaklığında CO 'in (%10 CO/ %90 He gaz karışımı) ve %1 CO - %99 H₂ gaz karışımının katalizör yüzeyinde tutunması sağlanmıştır.

8.4.1. KBr örneğine CO gazı gönderimi sonucu

Şekil 8.11' de KBr örneğine ait %10 CO +%90 He gaz karışımı gönderilmesi sonucu elde edilen FTIR adsorpsiyon spektrumları gösterilmiştir. Örnekte 2172 cm⁻¹ ve

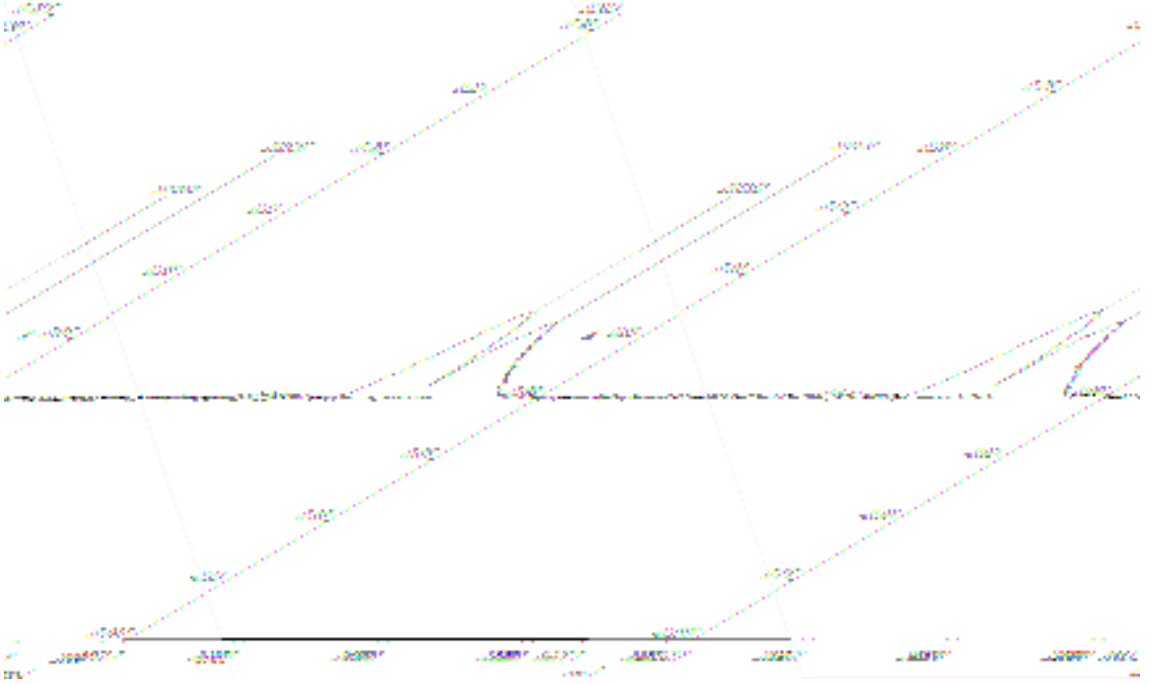
2116 cm^{-1} frekanslarında yüzeye lineer adsorplanmış CO' e ait pikler elde edilmiştir.



Şekil 8.11. KBr Örneğine CO Gönderimi

8.4.2. PtAg/C-31 katalizörüne CO gazı gönderimi sonucu

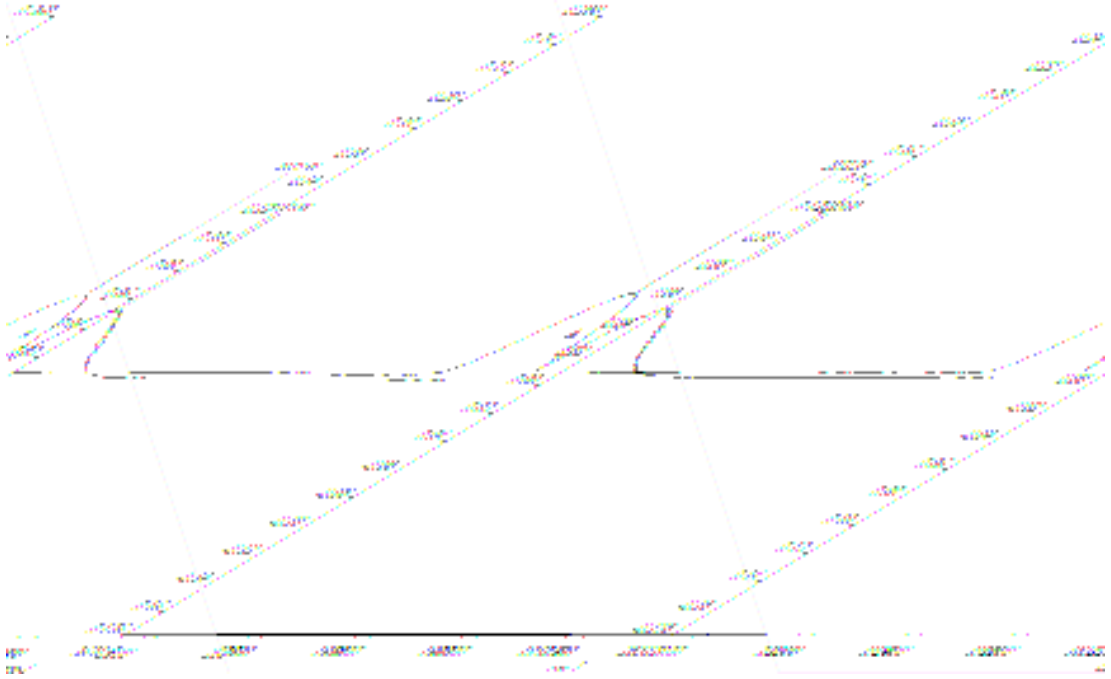
Şekil 8.12'de PtAg-31/C katalizörüne ait CO'in (%10 CO/ %90 He) gönderilmesi sonucunda elde edilen FTIR adsorpsiyon spektrumları verilmiştir. PtAg-31/C katalizörüne gönderilen CO'in gaz fazında ve 2172-2116 cm^{-1} band aralığında lineer bağla katalizör yüzeyine tutunduğu görülmektedir. CO'in adsorplandığı band aralıkları incelendiğinde CO'in adsorplanmak için platini tercih ettiği belirlenmiştir.



Şekil 8.12. PtAg-31/C Katalizörüne CO Gazının Gönderilmesi

8.4.3. KBr örneğine karışım gazı gönderimi sonucu

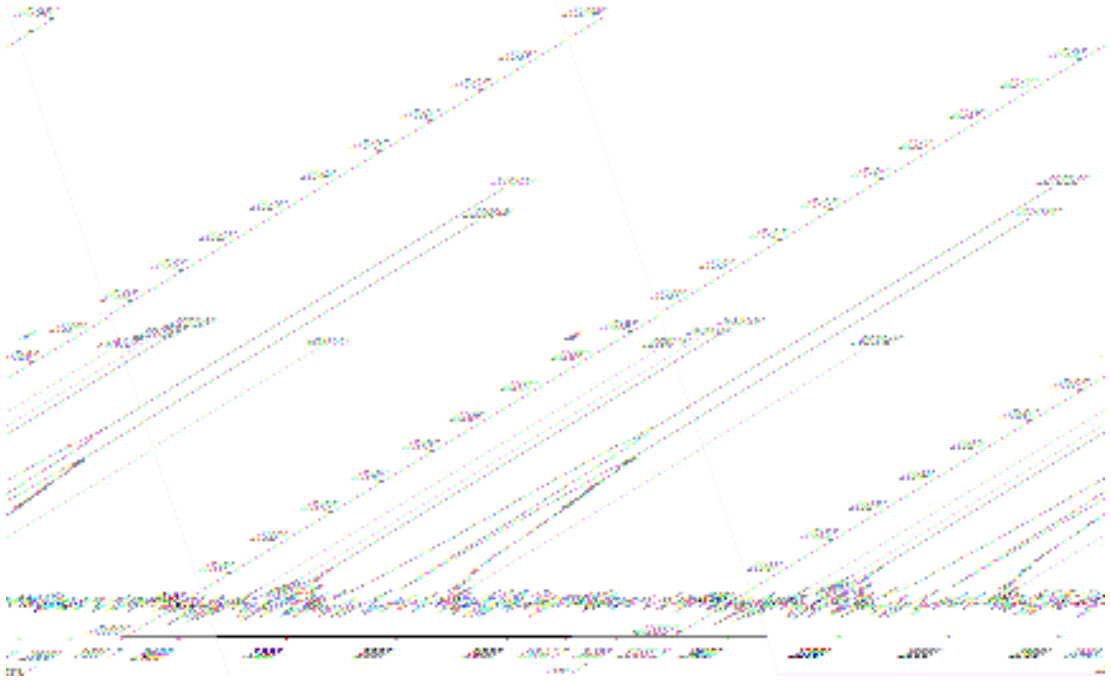
Şekil 8.13'te KBr numunesine ait karışım gazı (%1 CO/ %99 H₂) gönderilmesi sonucunda elde edilen FTIR adsorpsiyon spektrumları verilmiştir. Numuneye gönderilen karışım gazında ki CO'in gaz fazında ve 2172-2116 cm⁻¹ band aralığında lineer bağla katalizör yüzeyine tutunduğu görülmektedir. Ancak numuneye sadece CO gönderildiğinde çıkan pikin aksine karışım gazı gönderildiğinde absorbans değerleri 0,12-0,14 aralığından 0,06-0,08 aralığına düşmüştür. Bununla gönderilen CO miktarının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 8.13. KBr Karışım Gazı Gönderilmesi (%1CO+%99H₂)

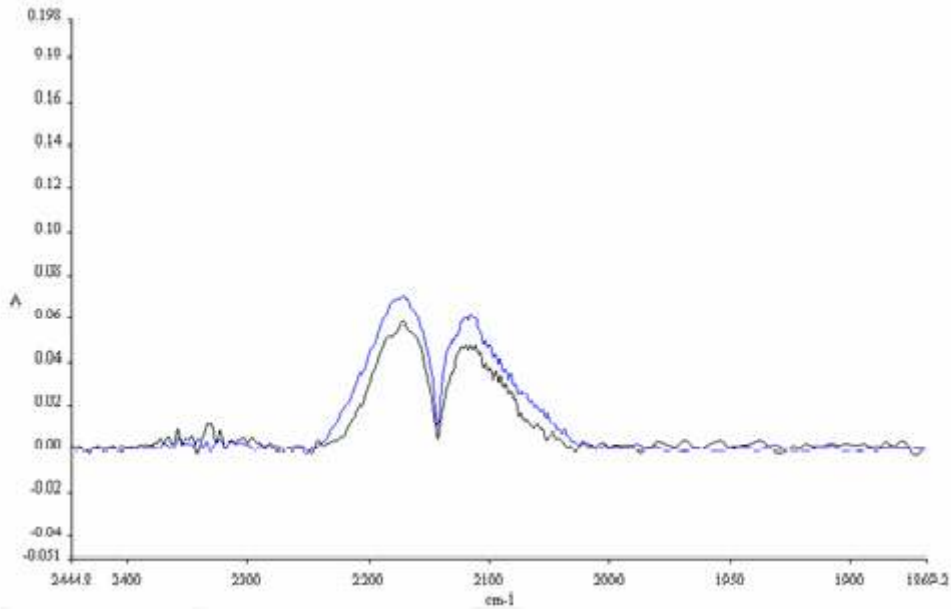
8.4.4. PtAg/C-31 katalizörüne karışım gazı gönderimi sonucu

Şekil 8.14'te PtAg-31/C katalizörüne ait karışım gazı (%1 CO/ %99 H₂) gönderilmesi sonucunda elde edilen FTIR adsorpsiyon spektrumları verilmiştir. PtAg-31/C katalizörüne gönderilen CO'in gaz fazında ve 2172-2116 cm⁻¹ band aralığında lineer bağla katalizör yüzeyine tutunduğu görülmektedir. CO'in adsorplandığı band aralıkları incelendiğinde CO'in adsorplanmak için platini tercih ettiği görülmektedir. 2332 cm⁻¹ ve 2358 cm⁻¹ frekanslarında gaz fazı CO₂' e ait pikler elde edilmiştir. Ayrıca X-H bölgesi (4000-2500 cm⁻¹)olarak adlandırılan bölgede 3021-3340 cm⁻¹ bandlarında 2 adet pik elde edilmiştir.Bu pikler gaz fazında %99 hidrojen bulunmasından dolayı 3021-3340 cm⁻¹ aralığında OH⁻ gruplarına ait piklere rastlanmıştır. OH- gruplarının gaz fazında bulunan hidrojenin katalizörde bulunan yada gaz karışımında bulunan safsızlıklar ile reaksiyona girerek katalizör yüzeyinde oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 8.14. PtAg-31/C Katalizörüne Karışım Gazı Gönderilmesi (%1CO+%99H₂)

8.4.5. Karışım gazı ve CO adsorpsiyon sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 8.15. PtAg-31/C Katalizöründe Karışım Gazı ve CO Gazı Gönderimi Sonuçlarının Karşılaştırılması

(Lacivert renk CO adsorpsiyonu, siyah renk karışım gazını temsil etmektedir).

PtAg-31/C katalizörüne yapılan FT-IR analizlerinde hem karışım gazı hem de CO gazı gönderim sonuçlarının karşılaştırıldığı Şekil 8.15'te; sisteme karışım gazı gönderildiğinde katalizörün hidrojene yönelik seçiciliğinin artmasıyla daha fazla hidrojen yüzeye adsorbe olmaktadır. CO'in gaz fazında ve $2172-2116 \text{ cm}^{-1}$ band aralığında lineer bağla platin yüzeyine tutunduğu bilinmektedir. CO'in hidrojen varlığı yüzünden aktif sitelere adsorplanması için yeterli alan kalmadığından yüzeyde CO adsorplanması daha az miktarlarda gerçekleşmiş, yapılan bağ sayısını azalmış absorban şiddeti de düşmüştür.

9.SONUÇLAR

PEM yakıt hücrelerinin ticarileşmesinin önündeki en büyük engeller; yaşanan performans kayıpları ve sistemin ekonomik olamamasıdır. Hücre yapısı oluşturulurken tercih edilen platin gibi pahalı materyaller, hidrojen yakıtının elde edildiği kaynağa bağlı olarak içerdiği CO (karbonmonoksit) yüzünden anot tarafının sürekli olarak zehirlenmesi dolayısıyla yaşanan potansiyel düşüklükleri sistemi ekonomik olma yolunda sekteye uğratmaktadır. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan ticarileşmiş katalizörler incelendiğinde yüksek yüzey alanlı karbon destekler üzerine emdirilmiş platin katalizörlerin tercih edildiği görülmektedir.

Büyük miktarlarda platin gereksinimine sahip olması, saf hidrojen yakıtı elde etmenin zorlu prosesler içermesi PEM yakıt hücrelerinin kullanım alanlarının sınırlanmasına yol açmaktadır. PEM yakıt hücrelerinin ekonomik ve güvenilir bir enerji kaynağı olarak günlük yaşama kazandırılabilmesi için saf platin yerine daha aktif, daha modifiye katalizörlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde yapılan araştırmalar incelendiğinde alaşımlanarak kullanılan katalizörlerin saf platine oranla daha aktif ve CO zehirlenmesine karşı daha toleranslı oldukları görülmüştür. Bu çalışmada da saf platin yerine kullanılabilir alternatif katalizörlerin geliştirilmesi amacıyla değişik oranlarda karbon destekli PtCu/C, PtAg/C ve PtFe/C ikili katalizörleri geliştirilmiştir. Geliştirilen katalizörlerin yapısı fiziksel karakterizasyon yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışılmış ayrıca elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Katalizörlerin gözeneklilik ve yüzey alan gibi morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla katalizörlerin üretiminde destek maddesi olarak karbon siyahı kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerde platin oranı arttıkça daha düzenli bir kristal yapı oluştuğu gözlemlenmiştir. Katalizörlerin XRD desenleri incelendiğinde platinin yüzey merkezli kübik yapısına ait pikler rahatça görülmektedir. Katalizörlerin düşük sıcaklıkta (200° C) ısıtılmasına tabi tutulması ile metaloksit formdan metal formuna geçişi sağlanarak daha küçük boyutlu platin partiküllerinin elde edilmesini sağlanmıştır. Katalizörlerin partikül boyutları 1,69 nm ile 5,22 nm arasında

değişmektedir. 3:1 oranındaki katalizörlerin ortalama platin partikül boyutları diğer katalizörlere göre daha küçüktür. Katalizörlerin ortalama platin partikül boyutlarının ticari platin katalizörü (2 nm) ile kıyaslanabilir değerde olduğu görülmüştür. Katalizörlerin pratik olarak kullanılabilirliği büyük ölçüde elektrokimyasal özelliklerine bağlıdır. Elektrokatalitik karakterizasyonda en sık başvurulan yöntem olan döngülü voltametri (CV) tekniği ile katalizörlerin elektroaktif yüzey alanı, kütle aktiviteleri ve özgül aktiviteleri belirlenmiştir. En yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alan değeri $800,88 \text{ cm}^2/\text{mg}$ ile PtAg-11/C katalizörüne aitken, en düşük yüzey alan değeri ise $34,21 \text{ cm}^2/\text{mg}$ ile PtFe-31/C katalizörüne aittir. Bu değerler literatürde platin alaşımları için bulunan değerlerle kıyaslanabilir büyüklükte iken ticari E-TEK (Pt/C) katalizöründen düşüktür ($903,33 \text{ cm}^2/\text{mg}$). En yüksek kütle aktivitesine sahip katalizör $3,81 \text{ mA}/\text{mg}$ lık değeriyle PtAg-11/C katalizörüdür. Onu $1,44 \text{ mA}/\text{mg}$ değeriyle PtAg-11/C katalizörü izlemektedir. $0,488 \text{ mA}/\text{mg}$ lık değeriyle PtAg-13/C katalizörü en düşük kütle aktivitesine sahip katalizör olmuştur. Kütle aktivitesi ve elektrokimyasal aktif yüzey alanı en yüksek değerlere sahip olan PtAg-11/C katalizörü en ekonomik katalizör gibi görünsede yapılan CO-Stripping çalışmalarında en düşük dayanımlardan birini göstererek tercih edilme özelliğini kaybetmiştir.

Katalizörlerin hidrojen yükseltgenme reaksiyonuna olan pozitif seçiciliği ve CO (karbonmonoksit) zehirlenmesine karşı dayanım göstermeleri katalizörlerin PEM yakıt hücrelerindeki kullanılabilirliğinde önemli başka bir parametredir. Sentezlenen katalizörlerin hidrojen yükseltgenme reaksiyonuna olan seçiciliğini ve CO zehirlenmesine olan dayanımlarının tespitinde tercih edilen yöntem CO-Sıyırma (CO-Stripping) tekniğidir. Platin (Pt) katalizör yüzeyinde yüksek oranda ve hızla gerçekleşebilir. Katalizör yapısında en çok tercih edilen metal olan platinin en önemli özelliklerinden biri H ve O atomlarını kendine bağlayabilmesi ve aynı zamanda son ürünü elde etmek için bunları tekrar serbest bırakabilmesidir. Eğer platin yüzeyleri istenilen düzeyde boş olursa daha çok hidrojen atomu yüzeye tutunur ve yükseltgenme reaksiyonu hızlı ve verimli bir şekilde gerçekleşir. Analizlerde de bu hidrojen desorpsiyon bölgesinde bize keskin ve geniş pikler olarak yansır.

Yapılan CO-Sıyırma analizlerinde CO'e karşı en iyi dayanımı PtAg-31/C katalizörü $300 \text{ cm}^2/\text{mg}$ 'lık elektrokimyasal aktif yüzey alana sahip olarak gösterirken karşım gazı gönderme analizleri sonunda en iyi dayanımı ve performansı PtAg-11/C $1054 \text{ cm}^2/\text{mg}$ 'lık elektrokimyasal yüzey alana sahip olarak göstermiştir. CO adsorplanmasından sonra en düşük elektrokimyasal aktif yüzey alanına sahip katalizör $18,604 \text{ cm}^2/\text{mg}$ 'lık değeriyle beklendiği üzere PtAg-13/C katalizörü olmuştur. Sisteme karbonmonosit verildikten sonra yapılan E.A.S (elektrokimyasal aktif yüzey alan)belirleme çalışmasında en sert düşüşü $800,88 \text{ cm}^2/\text{mg}$ dan $23,58 \text{ cm}^2/\text{mg}$ değerine gerileyerek PtAg-11/C katalizörü yaşamıştır. Bu da CO'in platin-metal oranları aynı olan PtAg-11/C katalizöründe adsorplanmak için platin yüzeylerini tercih ettiğini göstermiştir. Karbonmonoksit gönderiminden sonra yapılan kütle aktivite belirleme çalışmalarında en iyi aktiviteyi $1,53 \text{ mA/mg}$ değeriyle PtAg-31/C katalizörü göstermiştir. Kütle aktivitesi $3,81 \text{ mA/mg}$ değerinden $0,65 \text{ mA/mg}$ değerine gerileyen PtAg-11/C katalizörü CO gönderimi sonrası yaşanan performans kaybı ile yoğun CO ortamına karşı dayanımının düşük seviyelerde olduğu görülmüştür.

PEM yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere sentezlenen katalizörlerin gerçek şartlar altında nasıl performans göstereceklerini görebilmek amacıyla %1 CO + %99 H₂ gaz karışımı sisteme gönderilmiş ve yeni taramalar yapılmıştır. Hazırlanan tüm katalizörlerde sisteme saf CO gönderimine yönelik yapılan çalışmalara oranla daha iyi performanslar sergilemiştir.

Yapılan analizler sonucunda PtAg-31/C ve PtAg-11/C katalizörlerinin PEM yakıt hücrelerinde kullanılmaya daha yakın bir katalizörler olduğu düşünülmektedir. Yapılan FT-IR analizlerinde CO katalizörlere lineer şekilde adsorplanmayı tercih ettiği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: UN world population prospects, The 2006 revision, <http://esa.un.org/unpp/>; [Erişim Tarihi 07.04.08], (2006).
2. Riahi, K., Grubler, A., Nakicenovic, N., “Scenarios of long-term socio-economic and environmental development under climate stabilization”, *Technological Forecasting & Social Change*, 74: 887–935, (2007).
3. British Petroleum Company, “BP Statistical review of world energy 2008”, **BP**, London, (2008).
4. Ayres, R.U., “Energy and economic growth: sustainable energy production and consumption”, *Springer*, Dordrecht, (2008).
5. Moriarty, P., Honnery, D., “Mitigating greenhouse: Limited time”, Limited options, *Energy Policy*, 36: 1251–1256, (2008).
6. Eral, M., “Enerji teknolojileri politikası çalışma grubu raporu”, *Tübitak-TTGV Bilim-Teknoloji-Sanayi Tartışmaları Platformu*, Ankara, (1998).
7. Avrupa Komisyonu Raporu, “World energy technology outlook WETO H₂, EUR 22038”, *Directorate General For Research*, (2006).
8. Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y., “An overview of hydrogen production technologies”, *Catalysis Today*, 139:244–260, (2009).
9. St-Pierre, J., Wilkinson, D.P., “Fuel cells: A new, efficient and cleaner power source”. *AIChE J.*, 47:1482, (2001).
10. Trimm, D.L., Önsan, Z.I., “Onboard Fuel Conversion for Hydro- gen-fuel-cell-driven Vehicle” *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 43:31, (2001).
11. Andu´jar, J.M., Segura, F., “ Renewable and sustainable energy”, *Reviews* 13:2309–2322, (2009).
12. İnternet: Hacettepe Üniversitesi “Yakıt pili”, [www.yunus.hacettepe.edu.tr /~yilser / yakitpili.htm](http://www.yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm) (2007).
13. Şahin, A., “Yakıt hücrelerinde kullanmak üzere yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozit membran sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 7-8, (2007).
14. Barbir F., “PEM Fuel Cells : Theory and practice”, *Elsevier*, 27-46, (2005).

15. Cheng, X., Glass, N., “A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: impacts, mechanisms, and mitigation”, *Journal of Power Sources*, 165:739–756, (2007).
16. Koçum, C., Evren, V., Bişkin, E., “Proton değişim esaslı yakıt hücreleri için yeni membran üretimi ve prototip yakıt hücrelerinde performanslarının belirlenmesi”, *DPT Projesi*, 2002-2005 (devam ediyor).
17. Larminie, J., Dicks, A., “Fuel cell systems explained”, *Chichester-Wiley*, 14-16, (2003).
18. Rodri'guez, J.L., Gonza'lez, E.R., Pastor, E., Garcı'a, G., Silva-Chong, J.A., “CO tolerant catalysts for PEM fuel cells spectroelectrochemical studies”, *Catalysis Today*, 116:415–421, (2006).
19. Garcia, A.C., Paganin, V.A., Ticianelli, E.A., “CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC”, *Electrochimica Acta*, 53:4309-4315, (2008).
20. Wan, C.H., Zhuang, Q.H., “Novel layer wise anode structure with improved CO tolerance capability for PEM fuel cell”, *Electrochimica Acta*, 52:4111-4123, (2007).
21. Avgouropoulos, G., Ioannides, T., “CO tolerance of Pt and Rh catalysts: effect of CO in the gas-phase oxidation of H₂ over Pt and Rh supported catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56:77–86, (2005).
22. Watt-Smith, M. J., Friedrich, J. M., Rigby, S. P., Ralph, T. R., Walsh, F.C. “Determination of the electrochemically active surface area of Pt/C PEM fuel cell electrodes using different adsorbates”, *J. Phys. D*:41, 174004 (2008).
23. Xiong, L., Kannan, A.M., Manthiram, A., “Pt–M (M=Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells”, *Electrochemistry Communications*, 4:898-903, (2002).
24. Meng, H., Shen, P.K., “Novel Pt-free catalyst for oxygen electroreduction” *Electrochemistry Communications*, 8:588-594, (2006).
25. Innocente, A.F., Angelo, A.C.D., “Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: kinetic and mechanistic studies” *Journal Of Power Sources*, 162:151–159, (2006).
26. Güneş, S., “Pem yakıt hücresi katodunda kullanılmak üzere platin bazlı üçlü katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 49-51, (2008).

27. Elezovic Gajić, N.R., Krstajić, D., Radmilović, V., Vracard, L., Krstajić, N.V., “Effect of chemisorbed carbon monoxide on Pt/C electrode on the hydrogen oxidation reaction” *Electrochimica Acta*, 54:1375-1382, (2009).
28. Igarashi, H., Fujino, T., Watanabe, M., “Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide”, *Electroanal. Chem.*, 39:119, (1995).
29. Gasteiger, H.A., Marković, N., Ross, P.N., “Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on a Well-Characterized Pt₃Sn Electrode Surface” *Phys J. Chem.*, 99:8945-8949, (1995).
30. Mukerjee, S., Lee, S.J., Ticianelli, E.A., McBreen, J., “Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells”, *Electrochimica Acta*, 44:3283-3293, (1999).
31. Santiago, E. I., Paganin, V. A., Carmo, M. D., Gonzalez, E. R., Ticianelli, E. A., “Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon” , *J.Electroanal Chem.*, 575:53, (2005).
32. Arenz, M., Stamenković, V., Blizanac, B.B., Mayrhofer, K.J., Marković, N.M., Ross, P.N., “Carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures.part II: The structure–activity relationship” *J. Catal.*, 232: 402, (2005).
33. Uchida, H., Izumi K., Watanabe M., “Temperature dependence of CO-tolerant hydrogen oxidation reaction activity at Pt, Pt–Co, and Pt–Ru electrodes”, *J.Phys.Chem.*, 110:21924, (2006).
34. Watanabe M., Igarashi H., Fujino T., “Design of CO Tolerant Anode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells” *Electrochemistry*, 67: 1194-1196, (1999).
35. Watanabe M., Zhu Y., Uchida H., “Oxidation of CO on Pt-Fe Alloy Electrode Studied by Surface Enhanced Reflection Absorption Spectroscopy” *J. Phys. Chem. B*, 104: 1762-1768, (2000).
36. Ushida H., Ozuka H., Watanabe M., “Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Analysis of CO-Tolerance at Pt-Fe Alloy Electrodes” *Electrochim. Acta*, 47: 3629-3636, (2002).
37. Balıkcı, F., “Gümüş kobalt seryum karışık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düşük sıcaklıktaki seçici karbonmonoksit oksidasyonunun

reaksiyon mekanizmasının incelenmesi”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 52-53, (2007).

38. Maillard, F., Bonnefont, A., Chatenet, M., Guetaz, L., Doisneau-Cottignies, B., Roussel, H., Stimming, U., “ Effect of the structure of Pt–Ru/C particles of CO_{ad} monolayer vibrational properties and electrooxidation kinetics”, *Electrochimica Acta*, 53:811–822, (2007).
39. Tseng, C. J., Lo, S. T., Lo, S. C., Chu, P.P., “Materials Chemistry and Physics”, 100:385-390, (2006).
40. **Energy Information Administration (EIA)**. International energy outlook. U DepartmentofEnergy.Availablefrom: (2007).

EKLER

EK- 1 XRD platin ortalama partikül boyutu hesaplama yöntemi

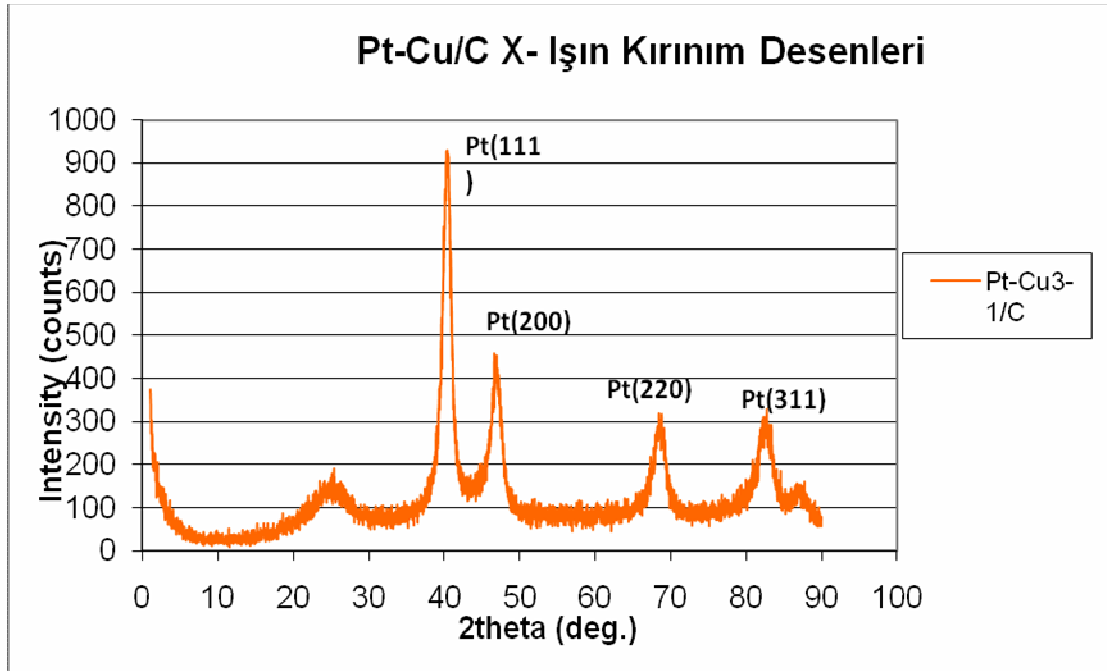
$$\text{Scherrer denklemi; } d = \frac{0,9\lambda_{K\alpha 1}}{B_{(2\theta)} \cos \Theta_{\max}}$$

d = ortalama platin partikül boyutu

$\lambda_{K\alpha 1}$ = ışın kaynağının dalga boyu (Cu $K\alpha$ ışın kaynağı için λ değeri 1,5418 Å'dır)

$B_{(2\theta)}$ = maksimum şiddeti veren pikin yarı yoldaki genişliği (radyan cinsinden)

Θ_{\max} = pikin tepe noktasına karşılık gelen Bragg açısı



$$B(2\theta) = (2\theta \text{ yüksek}) - (2\theta \text{ düşük})$$

$$B(2\theta) = 43 - 38 = 5 = 5^\circ$$

$$5 \times \pi / 180 = 0,087$$

$$\Theta_{\max} = 40,28/2 = 20,14 \quad \cos \Theta_{\max} = 0,9388$$

Değerlerin scherrer denkleminde yerine konulması ile $d = 1,69$ nm bulunur.

EK-2 Lattice parametrelerinin hesaplanması

Bragg Kanunu:

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin\theta$$

$$n = 1 \text{ (sabit)} \quad \lambda = 1.5418 \text{ \AA} \text{ (sabit)}$$

$$d = \frac{n \times \lambda}{2 \times \sin\theta}$$

Yüzey merkezli kübik kristal yapı için:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

(111) yüzeyli bir örnek için:

Bragg açısı olan 2θ değeri XRD çizim grafiklerinden tespit edilerek formülde yerine θ olarak eklenir.

$$2\theta = 41$$

$$\theta = 41/2 \text{ ise} \quad \theta = 20,5$$

$$d = \frac{1 \times 1,5418}{2 \times \sin 20,5} \quad d = 2,20 \text{ bulunur.}$$

(111) Yüzeyi İçin:

$$h : 1$$

$$k : 1$$

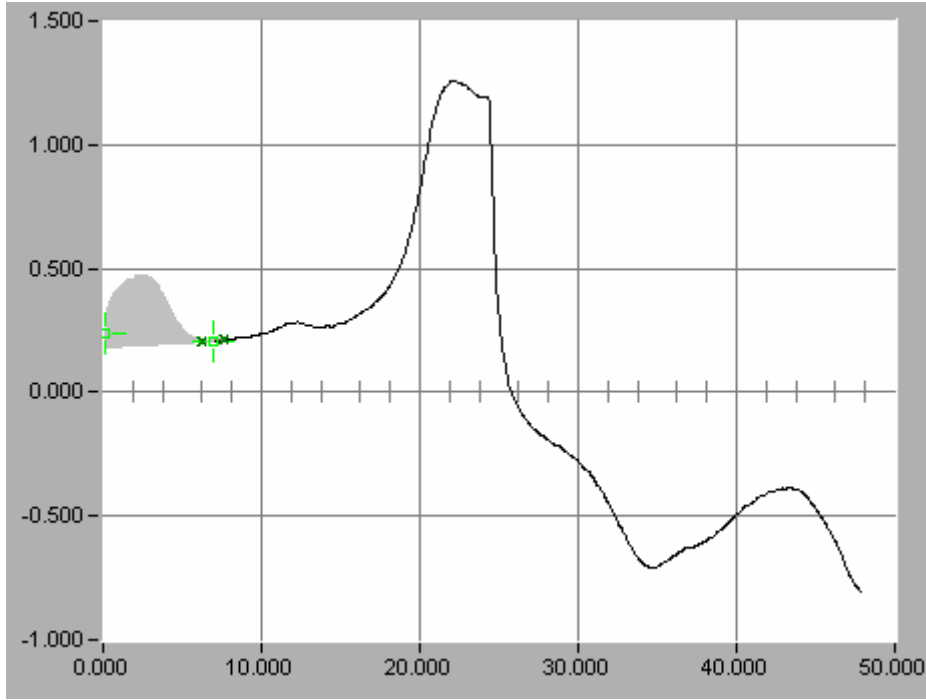
$$l : 1$$

$$\frac{1}{(2,20)^2} = \frac{1^2 + 1^2 + 1^2}{a^2}$$

a : 3.81 \AA ise $0,381 \text{ nm}$ olarak lattice parametresi hesaplanır.

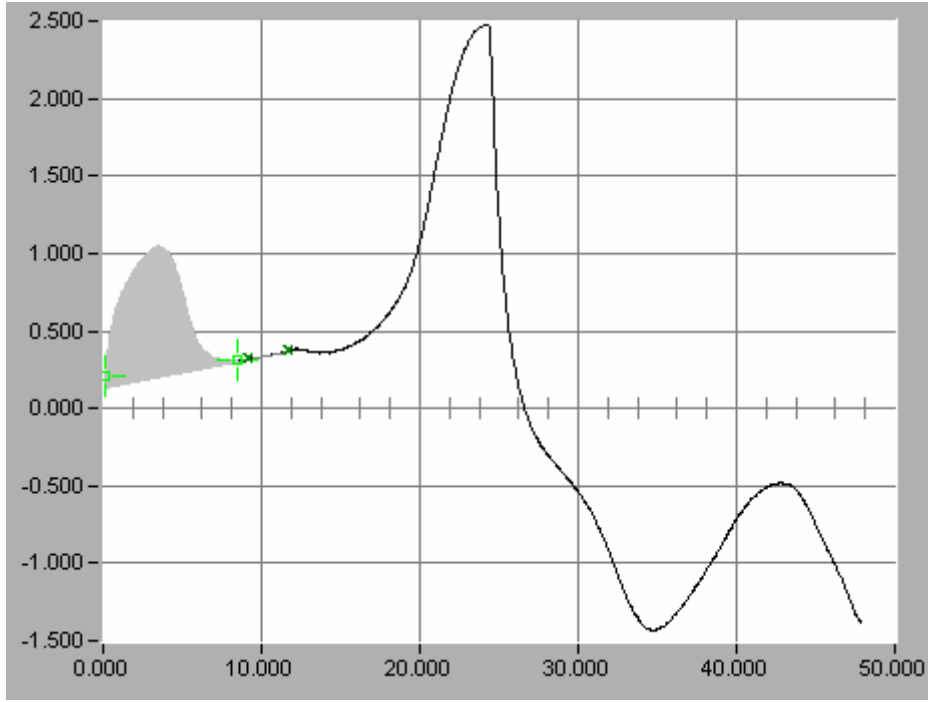
EK-3 CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları

PtAg13

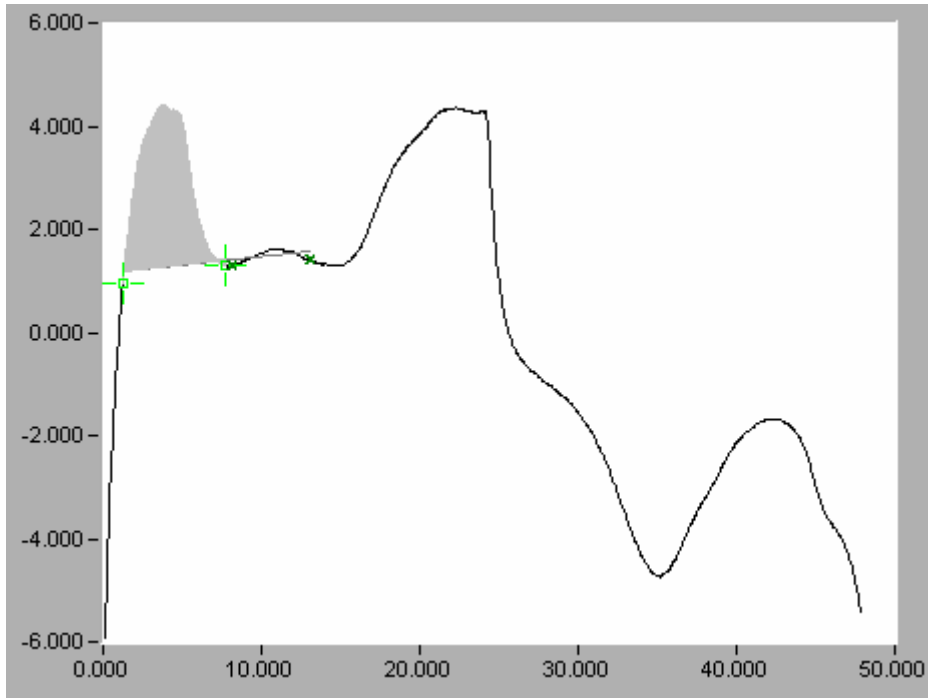


Şekil 3.1. PtAg/C-13 katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

EK-3 (Devam)CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları



Şekil 3.2. PtAg/C-31 katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu



Şekil 3.3.E-TEK katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

EK-4 CV Analizi EAS, KA ve SA Hesaplamaları

$$\text{Elektroaktif yüzey alanı (EAS)} = \frac{Q_H}{[\text{Pt}] \times 0.21}$$

Q_H : Toplam yük miktarı (mC) (PtAg/C-31 katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyon alanından hesaplanan yük miktarı)

[Pt] : birim elektrot yüzeyi başına platin yüklemesidir (mgPt/ cm²).

0.21 değeri ise tek bir hidrojen atomunun platin yüzeyinden uzaklaştırılması ile gerçekleşen yük alış verişi olup sabittir ve birimi mC/cm² dir.

$$\text{Kütleli Aktivite (KA)} = \frac{I_{0.7V}}{M_{Pt}}$$

$I_{0.7V}$: 0.7 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunluğu (mA).

M_{Pt} : katalizörde kullanılan platin miktarı (mg Pt)

$$\text{Özgül aktivite (SA)} = \frac{KA}{EAS}$$

PtAg 3-1/C Katalizörü için örnek hesaplama

Çözelti miktarı: 200µl nafion + 250 µl su = 450µl çözelti

Elektrot yüzeyindeki katalizör miktarı: 13 mg katalizör (%20metal) = 13 x 0.20

=2.6mgmetal

Katalizördeki platin miktarı (%75): 2.6 x 0.75 = 1.95

Elektrot yüzeyindeki çözelti miktarı: $\frac{10\mu\text{l}\text{çözelti}}{450\mu\text{l}\text{çözelti}} \times 1.95 \text{ mgPt} = 0.043 \text{ mg Pt}$

Kullanılan elektrot yüzey alanı : 0.1963 cm²

Ölçümlerde alınan toplam yük miktarı : Q_H=3.78 mC

$$EAS = \frac{3.78\text{mC}}{\left(\frac{0.21\text{mC}}{\text{cm}^2}\right) \times (0.043\text{mgPt})} = 418.604 \text{ cm}^2/\text{mgPt}$$

0.7 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunluğu

$$KA = \frac{0.661\text{mA}}{0.043\text{mgPt}} = 15.39 \text{ mA/mgPt}$$

$$SA = \frac{15.39\text{mA/mgPt}}{418.604\text{cm}^2/\text{mgPt}}$$

$$SA=0.036 \text{ mA/cm}^2$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARÇIÇEĞİ, Didehan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 04.04.1982 İstanbul
Medeni hali : Bekar
Telefon :
e-mail : d.karcicegi@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Atatürk Üniv. Çevre Mühendisliği Bölümü	2005
Lise	Mükrimin Halil Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-...	Sahil Güvenlik Komutanlığı	Uzman Mühendis

Yabancı Diller

İngilizce,

Hobiler

Spor, Müzik, Sinema, Tiyatro