

**PEM YAKIT HÜCRESİ KATOTUNDA KULLANILMAK ÜZERE
PLATİNİN İKİLİ ALAŞIMLARININ FARKLI YÖNTEMLERLE
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Nida ARAS

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2010

ANKARA

Nida ARAS tarafından hazırlanan "PEM YAKIT HÜCRESİ KATOTUNDA KULLANILMAK ÜZERE PLATİNİN İKİLİ ALAŞIMLARININ FARKLI YÖNTEMLERLE SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" 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 İleri Teknolojiler Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Alper TAPAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. F. Çiğdem GÜLDÜR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Yrd.Doç.Dr.Filiz DEREKAYA

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih: 14/07/2010

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 yapıldığını bildiririm.

Nida ARAS

**PEM YAKIT HÜCRESİ KATOTUNDA KULLANILMAK ÜZERE
PLATİNİN İKİLİ ALAŞIMLARININ FARKLI YÖNTEMLERLE
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Nida ARAS

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2010

ÖZET

Yakıt hücreleri kimyasal enerjinin yüksek verimde kullanılabilir elektrik enerjisine dönüşümünü sağlayan cihazlardır. Birçok farklı tipe sahip olan yakıt hücrelerinin en çok tercih edileni PEM (polimer elektrolit membran) yakıt hücresidir. Bir çok avantajından dolayı önümüzdeki yıllarda fosil yakıtlara alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabilir en uygun adaydır. PEM yakıt hücresinin ticari yaygınlık kazanmasının önünde duran en büyük engel pahalı platin bazlı elektrokatalizörlerin kullanımını gerektirmesidir. Ayrıca, hücreden alınan verimi önemli ölçüde düşüren katottaki oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun yüksek hızda ve dönüşümde gerçekleştirilmenin zorluğudur.

Bu çalışmada, PEM yakıt hücresi anodundaki O₂ reaksiyonunun elektrokatalizinde kullanılacak ucuz ve etkin katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Katalizörler, platinin Ag, Cu ve Fe geçiş metalleri ile oluşturduğu katalizörlerin, karbon destek üzerinde, sodyum bor hidrür ile indirgeme

normal karıştırıcı ve sodyum bor hidrür ile indirgeme ultrasonik karıştırıcı yöntemleri ile hazırlanmıştır. XRD ve döngülü voltametri yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

İlk aşamada Pt-Fe/C 6:1 katalizörü hazırlanmıştır. Partikül boyutu mekanik karıştırma yöntemi ile emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 2,52 nm bulunurken ultrasonik karıştırma yöntemi ile emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 1,78 nm bulunmuştur. CV sonucunda ultrasonik karıştırıcı katalizöründe elektroaktif yüzey alanı 2.5 katı daha yüksek çıkmıştır. PtFe/C-61 katalizörünün sonokimyasal sentez yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörün XRD sonucunda amorf yapı elde edilmiştir. İkinci aşamada mekanik karıştırma yöntemi ile emdirme yöntemi ve ultrasonik karıştırma yöntemi ile emdirme yöntemi kullanılarak toplam 18 katalizör hazırlanmıştır. Partikül boyutu 1,78 ile 6,78 nm arasında hesaplanmıştır.

XRD ve CV incelemeleri sonucunda partikül boyutu; 2,58 nm, pikin altında kalan yük miktarı; 2,894 mC, elektroaktif yüzey alanı; 476,85 cm²/mg, kütle aktivitesi; 256,60 mA/mgPt ve özgül aktivitesi; 0,538 mA/cm² olan ultrasonik karıştırma yöntemi ile emdirme yöntemi ile hazırlanan PtCu/C-11 katalizörü platinin yerine kullanılabilir bulunmuştur.

Bilim Kodu : 912.1.094
Anahtar Kelimeler : Yakıt Hücresi, PEM, Katot, Oksijen İndirme Reaksiyonu, Platin, İkili Katalizör
Sayfa Adedi : 116
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. F. Çiğdem GÜLDÜR

**CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF
ELECTOCATALYTICAL PROPERTIES OF DIFFERENT METHODS
SYNTHESIS, PLATINUM BINARY CATALYSTS IN ORDER TO BE USED
AT THE CATHODE OF A PEM FUEL CELL
(M.Sc Thesis)**

Nida ARAS

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

July 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. One of the major problems in front of the commercialization of PEM fuel cell is that they need the use of very expensive platinum based electrocatalysts. Furthermore, the voltage produced by PEM fuel cell is limited by the low kinetic rate of the oxygen reduction reaction (ORR) occurring at the cathode.

In this study, it was aimed to develop cheap and active catalysts that can be used in the electrocatalysis of the ORR reaction at the cathode of the PEM fuel cell.

The catalysts were prepared by depositing the catalysts of platinum with the transition metals; Ag, Cu and Fe on carbon support by wet impregnation reduction (sodium bor hydrate with standart mixer) and (sodium bor hydrate with ultrasonic mixer) .

In first stage, Pt-Fe/C 6:1 catalyst was prepared. Particulate sizes were found 2,52 nm with ultrasonic mixer and 1,78 nm with standart mixer. CV results were found 2.5 times better than standart mixer. But, crystal shape of ultrasonic mixer using catalyst found amorphous. In second stage, totally 18 catalyst prepared with two methods. Particulate sizes were calculated between 1,78 and 6,78 nm.

XRD and CV analyzed particulate size; 2,58 nm ve amount of load; 2,894 mC, electroactive surface area; 476,85 cm²/mg, mass activity; 256,60 mA/mgPt, specific activity; 0,538 mA/cm² best result found in PtCu/C-11 with ultrasonic mixer catalyst.

Science Code : 912.1.094
Keywords : Fuel Cell, PEM, Cathode, Oxygen Reduction Reaction, Platinum, Binary Catalysts
Page Number : 116
Advisor : Prof.Dr. F. Çiğdem GÜLDÜR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışma süresince bana bilgi ve tecrübesiyle yön gösteren değerli hocam Prof. Dr. F. Çiğdem GÜLDÜR'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, çalışmanın tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Silver GÜNEŞ ve Arş. Gör. Tuğba GÜMÜŞDERE'ye, sonokimyasal aşamalarında tecrübelerini paylaşan Arş. Gör. Alpay ŞAHİN 'e, projelendirme aşamasında yön gösteren değerli hocam Yrd. Doç. Filiz DEREKAYA 'ya, sistem kurulumlarındaki yardımlarından dolayı Yüksek Lisans öğrencileri Didehan KARÇIÇEĞİ ve Baran Akın BİNGÖL'e, sonsuz manevi desteklerinden dolayı canım aileme, mesai arkadaşlarıma ve eşim Yasin ARAS 'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, 18/2008-03 kodlu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. YAKIT HÜCRELERİ	4
2.1. Yakıt Hücresi Nedir?.....	4
2.2. Yakıt Hücresinin Tarihçesi	5
2.3. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensipleri ve Tasarımı	6
2.4.1. Alkali (bazik) yakıt hücreleri	7
2.4.2. Fosforik asit yakıt hücreleri	8
2.4.3. Eriyik karbonatlı yakıt hücreleri	9
2.4.4. Katı oksit yakıt hücreleri	10
2.4.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri.....	10
2.5. Yakıt Hücresinin Avantajları	12
2.6. Yakıt Hücrelerinin Uygulamaları.....	14

Sayfa

3. PEM YAKIT HÜCRESİ.....	15
3.1. Membran.....	17
3.2. Verimi Etkileyen Özellikler.....	18
3.3. Katalizör.....	21
3.4. Elektrokataliz.....	22
3.5. Oksijen İndirgenme Reaksiyonu (OİR).....	23
3.6. Katottaki Oksijen İndirgenme Reaksiyonunun (OİR) Katalizi.....	26
3.7. Katalizör Hazırlama Teknikleri.....	27
3.7.1. Desteksiz katalizörler	27
3.7.2. Destekli katalizörler	27
4. ULTRASES	30
4.1. Tanım	30
4.2. Kullanıldığı Yerler	30
4.3. Ultrases Dalgaların Kimyasal Tepkimeler Üzerindeki Etkileri	30
4.4. Kavitasyon Olayı.....	31
4.5. Sonokimyasal Reaksiyonların Temelleri	37
5. LİTARATÜR ARAŞTIRMASI	40
5.1. Platin Üzerinde OİR Reaksiyonu	40
5.2. Platin İçermeyen Katalizörler	40
5.3. Saf Platin Katalizörler	42
5.4. İkili Metal Katalizörler	43
5.5. Üçlü Metal Katalizörler	46

	Sayfa
5.6. Sonokimyasal Çalışmalar	47
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	49
6.1. Katalizör Türünün ve Sentez Yönteminin Seçimi	49
6.2. Materyaller	50
6.3. Metot ve Çalışmanın Aşamaları	51
6.3.1. Katalizörlerin sentezi	52
6.3.2. Isıl işlem	57
6.3.3. Fiziksel karakterizasyon	58
6.3.4. Elektrokatalitik karakterizasyon	59
7. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	66
7.1. X-Işın Kırınımı Analiz Sonuçları	66
7.1.1. PtAg/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenlerinin incelenmesi	67
7.1.2. PtCu/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenlerinin incelenmesi	70
7.1.3. PtFe/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenlerinin incelenmesi	72
7.2. SEM-EDS Analiz Sonuçları	76
7.2.1. PtFe/C katalizörlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri	76
7.3. Döngülü Voltametri Ölçüm Sonuçları	77
7.3.1. Katalizörlerin döngülü voltametri ölçümleri	78
7.3.2. Katalizörlerin karşılaştırılması	83
8. SONUÇLAR	88

	Sayfa
KAYNAKLAR	92
EKLER.....	97
EK-1 XRD platin ortalama partikül boyutu hesaplama yöntemi.....	98
EK-2 Lattice (Kristal kafesi) parametre hesaplama yöntemi.....	99
EK-3 Katalizörlerin SEM görüntüleri	100
EK-4 Katalizörlerin EDS spektrumları	103
EK-5 CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları	105
EK-6 CV ölçümlerinde EAS, KA ve SA hesaplama yöntemi.....	114
ÖZGEÇMİŞ.....	116

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Farklı tipteki yakıt hücrelerinin karşılaştırılması.....	11
Çizelge 4.1. Ultrases uygulama alanları	30
Çizelge 6.1. Sentezlenen katalizörler ve içerdikleri metallerin bağlı atomik oranları	52
Çizelge 7.1. Katalizörlerin ortalama platin partikül boyutları ve latis parametre değerleri	74
Çizelge 7.2. PtFe/C katalizörlerinin EDS ile elde edilen gözlenen metal bileşimleri	77
Çizelge 7.3. Çeşitli katalizörlerin elektrokatalitik özellikleri	87

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Enerji üretim sistemlerinin tipik verimleri	4
Şekil 2.2. Tipik yakıt hücresi düzeni.....	7
Şekil 2.3. Yakıt hücre tipleri, reaksiyonları ve çalışma sıcaklıkları.....	11
Şekil 3.1. PEM yakıt hücresinin temel çalışma yapısı.....	16
Şekil 3.2. a) PEM yakıt hücresi membranının kimyasal yapısı,b) PEM yakıt Hücresi membranının yakın görüntüsü	18
Şekil 3.3. Yakıt hücrelerini voltaj-akım yoğunluğu karakteristikleri ve voltaj düşüşüne yol açan etkenler.....	20
Şekil 3.4. Oksijen indirgenme reaksiyonundaki ara ürünler ve kimyasal potansiyelleri	24
Şekil 4.1. Ses dalgalarının oluşturduğu sıkışma ve gevşeme evreleri.....	32
Şekil 4.2. Ses dalgalarının oluşturduğu sıkışma ve gevşeme evreleri.....	33
Şekil 4.3. Çözünmüş gazların varlığında oluşan kavitasyonun yastıklanması.....	34
Şekil 6.1. Sodyumborhidrür ile yaş emdirme – indirgeme yöntemi sistematığı.....	54
Şekil 6.2. Sonokimyasal Yöntem Deney Düzeneği.....	57
Şekil 7.1. PtAg/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri a) Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi b) Mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi.....	67
Şekil 7.2. PtCu/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri a) Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi b) Mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi.....	70
Şekil 7.3. PtFe/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri a) Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi b) Mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi.....	72
Şekil 7.4. PtFe/C-61 katalizörünün x-ışın kırınım desenleri (Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi , mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi ve sonokimyasal yöntem ile karşılaştırmalı).....	75

Şekil	Sayfa
Şekil 7.5. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtAg/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogram karşılaştırması.....	79
Şekil 7.6. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtCu/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogram karşılaştırması.....	81
Şekil 7.7. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtFe/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogram karşılaştırması.....	82
Şekil 7.8. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan 11 oranda hazırlanan PtAg/C, PtCu/C, PtFe/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogram karşılaştırması.....	83
Şekil 7.9. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan 61 oranda hazırlanan PtAg/C, PtCu/C,PtFe/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogram karşılaştırması.....	84
Şekil 7.10. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan 16 oranda hazırlanan PtAg/C, PtCu/C,PtFe/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogram karşılaştırması.....	85

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. Isıl İşlem için kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı	58
Resim 6.2. Döngülü voltametri ve Dönen disk halka voltametri ölçümlerinde kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı	64
Resim 6.3. Reaksiyon hücresinin yakından görünüşü	65
Resim 7.1 PtAg/C katalizörlerinin SEM görüntüleri.....	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
ΔG	Serbest enerji değişimi, kJ/mol
ΔG_0	Standart serbest enerji değişimi, kJ/mol
n	Elektron sayısı
F	Faraday sabiti, 96475 C/eşd.yük
$E_{0,hücre}$	Elektrokimyasal bir hücrenin standart potansiyeli, V
E_0	Standart indirgenme potansiyeli, V
θ	X-ışın kırınımı tarama açısı, °
θ_1	Gelme açısı
θ_r	Yansıma açısı
θ_{max}	Pik tepe noktasına karşılık gelen Bragg açısı, °
X	Dalga boyu, nm
$\lambda_{K\alpha 1}$	Işın kaynağının dalga boyu, nm
d	Ortalama platin partikül boyutu, nm
B(2 θ)	Maksimum şiddeti veren pikin yarı yoldaki genişliği, radyan
E	Potansiyel, mV
E_{alt}	Potansiyel taramasında alt sınır, mV
E_{max}	Potansiyel taramasında üst sınır, mV
f	Frekans
Q_H	Toplam yük miktarı, mC
I, i	Akım, mA
I_{dl}	Çift tabaka bölgesindeki akım, mA
Y	Tarama hızı, mV/s
M_{Pt}	Katalizör yapısındaki platin miktarı, mg

Simgeler**Açıklama**

I_D	Disk akımı, mA
I_R	Halka akımı, mA
N	Birikim verimi
V	Ses hızı (m/sn)

Kısaltmalar**Açıklama**

AYH	Alkali yakıt hücresi
BET	Brunnauer-Emmett-Teller (adsorpsiyon modeli)
BJH	Barrett-Joiner-Halenda (adsorpsiyon modeli)
CV	Döngülü voltametri (Cyclic Voltammetry)
DFT	Yoğunluk-fonksiyonel teorisi
DKE	Doygun kalomel elektrot
DMYH	Direkt metanol yakıt hücresi
E AS	Elektroaktif yüzey alanı, Elektrokatalitik yönden aktif yüzey alanı
EDS	Enerji saçılım spektroskopisi
EKYH	Eriyik karbonatlı yakıt hücresi
EXAFS	Genişletilmiş x-ışın absorpsiyonu ince yapısı
FAYH	Fosforik asit yakıt hücresi
HYR	Hidrojen yükseltgenme reaksiyonu
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü tünellemeli elektron mikroskopisi
KA	Kütle aktivitesi
KOYH	Katı oksit taşıyıcılı yakıt hücresi
KPE	Katı polimer elektrolit
MBDOE	Petrol bazında bir günlük milyon varil sayısı (Million barrels per day of oil equivalent)

Kısaltmalar	Açıklama
OİR	Oksijen indirgenme reaksiyonu
PEM	Polimer elektrolit membran, Proton değişim membran
PEMYH	Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi, Proton değişim membranlı yakıt hücresi
PID	Oransal integral türevsel (kontrol rejimi)
PTFE	Poli tetrafloroetilen, teflon
RRDE	Dönen halka-disk elektrot voltametri (Rotating ring-disk electrode voltammetry)
SA	Spesifik aktivite
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SHE	Standart hidrojen elektrot
TEM	Tünellemeli elektron mikroskobu
XRD	X-ışını kırınım spektroskopisi

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun yaşamını kolaylaştıran ve refahını arttıran, ekonomik büyümeyi sağlayan temel girdilerin başında “Enerji” gelmektedir. Yeni teknolojiler ile insanoğlunun yaşam standardı yükselirken daha hızlı oranda doğal yaşamda gerileme söz konusudur. Bilim adamları öncülüğünde tüm insanlığın doğal yaşamı tehdit eden problemlere hızlı bir şekilde çözüm getirmeleri gerekmektedir.

Enerji ihtiyacımızın büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan ve petrolden sağlanmaktadır. Bu yakıtlar doğadan saf olarak ve kolayca elde edilebilirler, fakat yeryüzünde sınırlı miktarda bulunmaktadır. Bu kaynak önümüzdeki yüzyıllarda yani çok yakında muhtemelen tükenecektir. Bu nedenle sanayide ve günlük ev hayatımızda aktif olarak kullandığımız pek çok şeyin hammaddesini teşkil eden önemli bir kaynaktan yoksun kalacağız. Ayrıca, fosil yakıtlar yanma emisyonu sonucu karbondioksit açığa çıkarması ile insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Güneş, rüzgar veya diğer yenilebilir güç kaynakları ile elektrik üretilerek veya alternatif enerji teknolojilerinden yakıt hücresi kullanılarak tehlikeler azaltılabilir[1].

Alternatif enerji teknolojilerinin başında, yakıt hücreleri teknolojisi gelmektedir. Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt hücreleri enerji üretiminde devrim niteliği taşıyan bir gelişmeye yol gösterebilecek ve yakın gelecekte dünya ekonomisine yön verebilecek potansiyele sahiptir. Yakıt hücrelerini avantajlı kılan başlıca özellikleri aşağıdaki gibidir;

- yüksek seçicilik
- iyi mekanik özellikler
- yüksek güç yoğunluğu
- düşük çalışma sıcaklığı
- yanma prosesi ve tamamlanmamış reaksiyon yan ürünleri içermemesi ve düşük zararlı emisyon miktarına bağlı olarak çevre dostu olması
- verimlerinin termodinamik yönden kısıtlanmaması ve yakıtlardan enerji

eldesinde yüksek verim eldesi

- depolanması, taşınması ve dağıtımını kolay ucuz yakıtlarla çalışabilmesi

Yakıt hücrelerinin, cep telefonları ve diz üstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlardan, otomobiller ve toplu taşıma araçlarına ve büyük ölçekli sabit güç santrallerine kadar varan çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Hidrojen ve yakıt hücrelerinin sağladığı yararların tam olarak hissedilebilmesi için ticarileşmeleri ve geniş çaplı uygulamalarının başlaması gerekir. Yakıt hücresi sistemlerinde hidrojen kullanılması, sıfıra yakın CO₂ emisyonu açığa çıkarken, NO_x, SO_x ve CO gibi kirleticilerin emisyonu tamamen ortadan kalkar. Gürültüsüz çalışabilmeleri ve yüksek güç kalitesi, yakıt hücrelerinin otomobiller için ideal bir güç kaynağı olarak ön plana çıkmasını sağlamaktadır.

Yakıt hücreleri teknolojisinin tarihsel gelişim sürecinde, ticarileşmeyi engelleyen sorunların üstesinden gelebilmek için öne sürülmüş farklı yaklaşımlar birçok farklı tasarımın gelişmesine katkıda bulunmuştur. Bu tasarımlar içerisinde PEM yakıt hücreleri, ulaşım, taşınabilir güç ve yerel güç üretimi gibi birçok alanda dikkat çekici avantajlara sahiptir. PEM yakıt hücreleri, diğer tasarımlarla kıyaslandığında daha düşük sıcaklıkta çalışırlar, az hacim kaplarlar, hafiftirler ve işletimleri kolaydır. Bu nedenlerden dolayı günümüzde hidrojen yakıtı ile çalışan taşıtların büyük çoğunluğu PEMYH teknolojisi kullanmakta ve yakıt hücreleri üzerine yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının yaklaşık %90'ı PEM yakıt hücreleri üzerinde odaklanmaktadır [2].

Ulaşım araçlarında taşınabilir enerji kaynağı olarak PEM yakıt hücresi teknolojisine geçiş, başta verimi etkileyen özelliklerin iyileştirilmesi olmak üzere bazı sorunların üstesinden gelinmesini gerekli kılmaktadır. Katotta yürüyen katalitik oksijen indirgenme reaksiyonunun (OİR) hızlandırılması, PEM yakıt hücrelerinin performansının artırılmasında kilit rol oynamaktadır.

OİR reaksiyonunun yüksek aktivasyon enerjisi, reaksiyona girmedeki isteksizliği ve düşük reaksiyon hızı PEM yakıt hücresinin teorik potansiyelinde büyük bir düşüşe

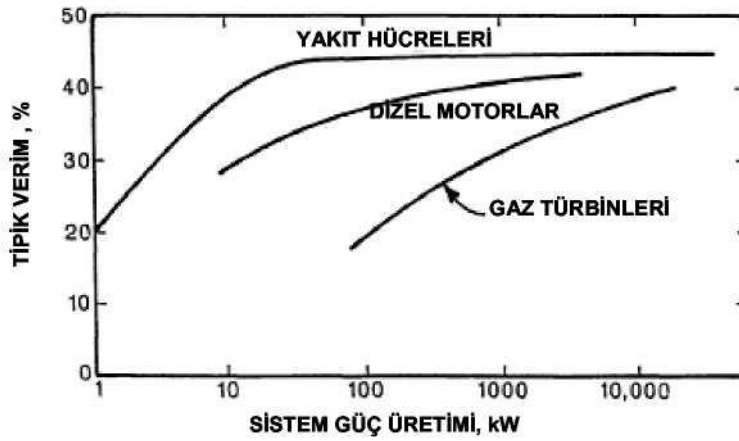
neden olmakta ve elde edilebilen güç yoğunluğu bu teknolojinin potansiyel uygulamaları için yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, OİR reaksiyonunun katalitik sürecinin iyileştirilmesi PEM yakıt hücrelerinin kullanımının önündeki en büyük engelin kalkması için bir gerekliliktir.

Bu çalışmada, PEM yakıt hücresinin verim ve performansını etkileyen en önemli konu olan katottaki OİR reaksiyonunun hızlandırılması için etkin, seçici ve ucuz katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla katalizörler iki farklı sentez yöntemi ile hazırlanmış daha sonra fiziksel karakterizasyon yöntemleri ile katalizör yapısı incelenmiş ve PEM yakıt hücresi çalışma şartlarında elektrokatalitik özellikleri belirlenmiştir.

2. YAKIT HÜCRELERİ

2.1. Yakıt Hücresi Nedir?

Yakıt hücresi basit olarak enerji dönüşümü sağlayan cihazdır. Hareketli bölümler içermemektedir, bu da yakıt hücrelerinin sessiz çalışmasını sağlamaktadır. Isı ve elektrik enerjisi, enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Yakıt hücrelerinin verimi çok daha yüksektir. Yakıt hücrelerinin tipik verimi ile geleneksel enerji dönüşüm sistemlerinin verimlerinin karşılaştırılması şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Enerji üretim sistemlerinin tipik verimleri [3].

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. Ne var ki yakıt hücresine basit bir pilden farklı olarak sürekli reaktant beslenir. Bu sebepten dolayı bir pilin aksine yakıt hücresi asla deşarj olmaz ve sabit potansiyelde çalışır. Diğer önemli bir nokta da yakıt hücresinde kimyasal pilden farklı olarak elektrotların kimyasal değişime uğramamasıdır [4-5].

Piller içlerinde bulundurdukları reaktantların elektrokimyasal reaksiyona girmesi sonucu doğru akım üreten kapalı sistemlerdir. Bu yüzden reaksiyona giren

maddelerin miktarı azaldıkça yükleri boşalır. Bazı piller dışarıdan ters yönde akım uygulandığında ürünlerin başlangıçtaki maddelere dönüştüğü tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla akım ürettiklerinden şarj edilebilirler. Açık bir sistem örneği teşkil eden yakıt hücresinde ise sürekli reaktantın beslendiği ve oluşan ürünlerin uzaklaştırıldığı, tek yönlü ve devamlı bir elektrokimyasal reaksiyon söz konusudur. Yakıt hücresinde elektrokimyasal reaksiyona giren reaktantlar, elektron alışverişini içeren bir yükseltgenme-indirgenme tepkimesi verecek şekilde bir yükseltgen ile bir indirgenden (yakıt) oluşur. Tipik reaktantlar hidrojen ve oksijendir, ancak hiç birinin saf halde bulunması zorunlu değildir. Hidrojen gazı başka gazlardan oluşan bir karışım içinde (CO_2 , N_2 , CO) veya metan gibi hidrokarbonlar ile birlikte doğal gazın içinde kullanılabilir. Diğer yandan ise havada yakıt hücresinde yükseltgen olarak kullanmaya yetecek ölçüde oksijen mevcuttur [5].

2.2. Yakıt Hücresinin Tarihçesi

Yakıt pili, tarihi çok eski tarihlere dayanmasına rağmen ilk kullanımı Amerikan Uzay programında hayat bulmuştur.

Nernst'in 1899 yılında katı oksit elektrolitleri keşfinden sonra seramik yakıt hücrelerine ilgi artmış ve ilk başarılı seramik yakıt pili 1937 yılında Baur ve Preis tarafından çalıştırılmıştır.

1937'de pratik olarak kullanışlı yakıt hücreleri üzerine çalışmaya başlayan Francis Bacon, 1950'lerin sonlarına doğru 6 kW'lık güç üretebilen bir yakıt hücresi geliştirmiştir.

1945 yılından itibaren üç çalışma grubu (ABD, Almanya, eski SSCB) endüstriyel yapılanmanın temeli olan enerji meselesini çözmek amacıyla teknolojilerini geliştirerek bu alandaki çalışmaların hakimi olmuştur. 1980'lerde ABD, Kanada ve Japonya, yakıt hücreleri hakkındaki Ar-Ge çalışmaları için ayırdıkları fonları önemli ölçüde artırmıştır.

Yakıt hücrelerinin uzay çalışmalarında oldukça başarılı uygulamalarına rağmen "yeryüzü" uygulamaları 1990'lı yılların başlarına kadar neredeyse unutulmuştur. 1989 yılında Perry Technologies ile Ballard PEM yakıt hücresi ile çalışan bir denizaltıyı başarılı biçimde tanıtmıştır. 1993'te Ballard yakıt hücresi ile çalışan otobüsler geliştirmiştir. Yine 1993 yılında Energy partners adlı kuruluş PEM yakıt hücresi ile çalışan ilk yolcu otomobilini halka tanıtmıştır.

Büyük otomotiv firmalarının yeni teknolojiye hızla artan ilgisi sonucunda doksanlı yılların sonuna doğru neredeyse her otomobil üreticisi yakıt hücresi ile çalışan bir otomobil üretmek kamuoyuna tanıtmıştır. Bilim ve mühendislik topluluklarının ilgisi ve yakıt hücreleri ile ilişkili patentlerin sayısı günden güne artmaktadır [2].

2.3. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensipleri ve Tasarımı

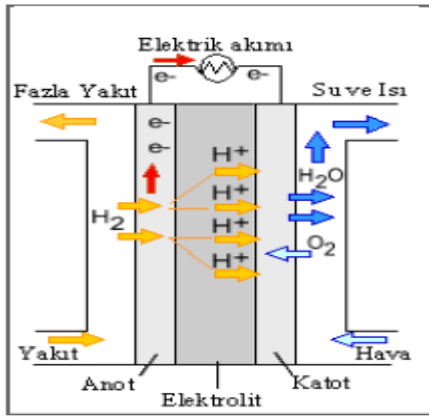
Yakıt hücresini oluşturan iki elektrottan mevcuttur. Bu iki elektrot bir elektrolit ile ayrılmıştır. Yakıt olarak kullanılan hidrojen hücreye anot tarafından verilirken, hava içindeki oksijen katottan girer.

Hidrojen molekülü anotta katalizörlerin etkisiyle hidrojen katyonu (proton) ve elektronlarına ayrılır. Elektrokimyasal reaksiyonun tamamlanması için proton ve elektronlar yine katalizör etkisinde katotta oksijen molekülleri ile birleşerek su ve ısı oluştururlar. Protonlar katoda elektrolit yoluyla taşınırken elektronlar dış devre üzerinden hareket eder ve oluşturdukları akım elektrik enerjisine çevrilir (Şekil 2.2).

Yakıt hücresinde kullanılan elektrotlardan her birinin temel fonksiyonu, kendisi tükenmeyecek veya korozyona uğramayacak şekilde reaktantlar (yakıt veya oksijen) ile elektrolit arasındaki yarı reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayacak bir ara yüzey oluşturmaktır. Bunun için gaz haldeki yakıtın, sıvı veya katı olabilen elektrolitin ve elektrotun kendisi (katı) olmak üzere üç fazın bir araya gelebileceği bir geometriye sahip olmalıdır. Yakıt hücresinin eksi yüklü kutbu olan anot, katalizör yüzeyinde hidrojen gazını eşit olarak atomlarına ayırır ve hidrojen

moleküllerinden ayrılarak serbest kalan elektronları iletir. Artı yüklü kutup olan katot, kendisine beslenen oksijeni katalizör yüzeyi ile buluşturur ve dış devre yoluyla gelen elektronların, elektrolit içerisinde geçerek gelen hidrojen iyonları ve oksijen molekülleri ile birleştirerek suyu oluşturdukları katalizör yüzeyine iletir.

Katalizör, hidrojenin oksijen ile elektrokimyasal reaksiyonunu kolaylaştıran, hızlandıran özel bir malzemedir. Farklı tipteki yakıt hücrelerinde farklı çalışma şartları ve reaksiyonlara bağlı olarak farklı katalizörler kullanılabilir [3].



Şekil 2.2. Tipik yakıt hücresi düzeni [3].

2.4. Yakıt Hücresi Tipleri

Yakıt hücrelerinde çalışma şartları, meydana gelecek elektrokimyasal reaksiyonlar, kullanım alanları ve diğer özellikleri kullandıkları elektrolit türüne göre farklılık göstermektedir. Bu yüzden yakıt hücrelerinin sınıflandırılmasında kullandıkları elektrolit temel alınmaktadır.

2.4.1. Alkali (bazik) yakıt hücreleri

Alkali yakıt hücrelerinde (*tr.* AYH, *ing.* AFC) elektrolit olarak, yüksek sıcaklıkta (250 °C üstü) çalışılacak ise derişik (%85) KOH, düşük sıcaklıkta çalışılacak ise daha seyreltik (%35) KOH çözeltisi kullanılır. Bu yakıt hücresi tipi gerek yakıt

gerekse yükseltgen içindeki karbondioksite karşı son derece hassastır. Alkali yakıt hücreleri son 50 yıldır birçok uzay programında kullanılmıştır. Alkali yakıt hücresinin en büyük dezavantajı, CO₂ tarafından kolaylıkla zehirlenmesidir [2].

Alkali yakıt hücresi zehirlenmesinde, karbon dioksit bazik çözeltideki hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek karbonat oluşturur ve elektrolit içindeki hidroksil konsantrasyonunu düşürür. Bu durum yakıt hücresinin veriminin düşmesine sebep olur. Karbondioksitin elektrolit çözeltisinden izole edilmesinin zor ve karmaşık bir iş olması, yakıt hücresi geliştiricilerinin bazik olmayan elektrolitler kullanan yeni tiplere odaklanmasına neden olmuştur [7].

2.4.2. Fosforik asit yakıt hücreleri

Fosforik asit yakıt hücreleri (*tr.* FAYH, *ing.* PAFC), elektrolit olarak aşırı derişik (~%100) fosforik asit (H₃PO₄) kullanırlar. Asidin hapsedildiği matris yapı genelde silisyumkarbür (SiC), hem anot hem katotta kullanılan katalizör ise platindir. Çalışma sıcaklığı 150 °C ile 220 °C arasında değişir. Fosforik asit hücreleri 200 kW'lık konteyner kutuları halinde ticari olarak bulunabilir (UTC Fuel Cells). Fosforik asit hidrojen iyonlarını iletibilme özelliği zayıf olmasına karşın, 200 °C'ye kadar kararlı yapısını korur. Elektrolit bir sıvı olduğundan buharlaşmasını önlemek için özel önlemler alınması gerekir. Her bir hücre yaklaşık 0,65 V enerji üretir. Fosforik asit yakıt hücresinin çalışmaya başlaması için önce sıcaklığının çalışma sıcaklığı olan 200 C civarına çıkarılması gerekir. Bu işlem zaman alacağından bu hücre tipinin taşınabilir enerji kaynağı olarak kullanılması zordur. Yakıt hücresi bir kez çalışmaya başladıktan sonra, sıcaklığını sabit tutabilmek için yeterli miktarda ısı üretir [2]. Fosforik asit ünitelerinin ticari eldesi mümkün olmasına rağmen, maliyetleri son derece pahalıdır (bir ünitenin fiyatı 2003 yılı itibariyle yaklaşık 900 000 \$ civarındadır). Bunun bir sonucu olarak, fosforik asit yakıt hücrelerinin ticari üretiminin yakın zamanda durdurulması öngörülmekte, üretici firmanın da PEM tabanlı teknolojiye kayması beklenmektedir. PAFC hücrelerinin geliştirilmesine

Japonya'da devam edilmektedir. Ne var ki bu teknolojinin diğere teknolojiler yüzünden tamamen terk edilmesi beklenmektedir [8].

2.4.3. Eriyik karbonatlı yakıt hücreleri

Eriyik karbonatlı yakıt hücreleri (*tr.* EKYH, *ing.* MCFC) LiAlO_2 seramik matrisinin içinde tutulan ve alkali (Li, Na, K) karbonat tuzları karışımından oluşan bir elektrolit kullanırlar. İşletme sıcaklığı olan $650\text{ }^\circ\text{C}$ civarında karbonatlar elektriksel iletkenliği yüksek bir eriyik oluştururlar. Karbonat iyonları iyonik iletkenliği sağlar. Yüksek sıcaklıkta çalıştığından katalizör olarak soy metallerin kullanımına gerek kalmaz. Bu tip yakıt hücreleri sabit güç üretimi için ticarileşme aşamasındadır. Eriyik karbonat yakıt hücreleri, gelişim aşamasındaki tüm hücre tipleri içinde en karmaşık reaksiyona sahip hücre tipidir. $650\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta alkali metal tuzlarının oluşturduğu eriyik karbonat (CO_3^{2-}) iyonlarını iletme yeteneğini kazanır.

Hidrojen hücre anotuna beslenir ve burada karbonat iyonları ile reaksiyona girerek su ve karbon dioksit oluştururken elektron açığa çıkarır. Bu reaksiyonda tüketilen karbonat iyonlarının elektrolit içerisinde dengelenmesi için gerekli reaksiyon katotta gerçekleşir. Anotta açığa çıkan karbon dioksit katota taşınır. Katoda beslenen oksijen anottan gelen karbon dioksit 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 sıcaklığının bir sonucu olarak EKYH'lar katalizör kullanımına gerek bırakmaz, bu yüzden elektrotlar sadece nikelden yapılır. Ancak çalışma sıcaklığının çok yüksek oluşu bu yakıt hücresinin işletiminde de sorunlar yarattığından küçük ölçekte kullanımı uygun değildir [8].

2.4.4. Katı oksit yakıt hücreleri

Katı oksit yakıt hücreleri (*tr.* KOYH, *ing.* SOFC) elektrolit olarak genelde Y_2O_3 (itriyum oksit) ile stabilize edilmiş ZrO_2 gibi katı, gözeneksiz bir metal oksit

kullanırlar. Bu tipteki hücreler oksijen iyonlarının iyonik iletiminin gerçekleştiği 800-1000 °C civarında çalışırlar. Hücrenin katotuna beslenen oksijen anyonlarına ayrıldıktan sonra elektrolit yoluyla anota iletilir ve anotta hidrojen ile birleşerek suyu oluşturur. Yüksek sıcaklıkta çalıştığından oluşan su buhar formundadır ve yakıt gaz akımı ile birlikte süpürülür. Hücreyi oluşturan malzemelerin aynı genleşme katsayısına sahip olacak şekilde seçilmesine dikkat edilmelidir. Aksi durumda, yüksek sıcaklıklarda hücrenin çatlaması olasıdır.

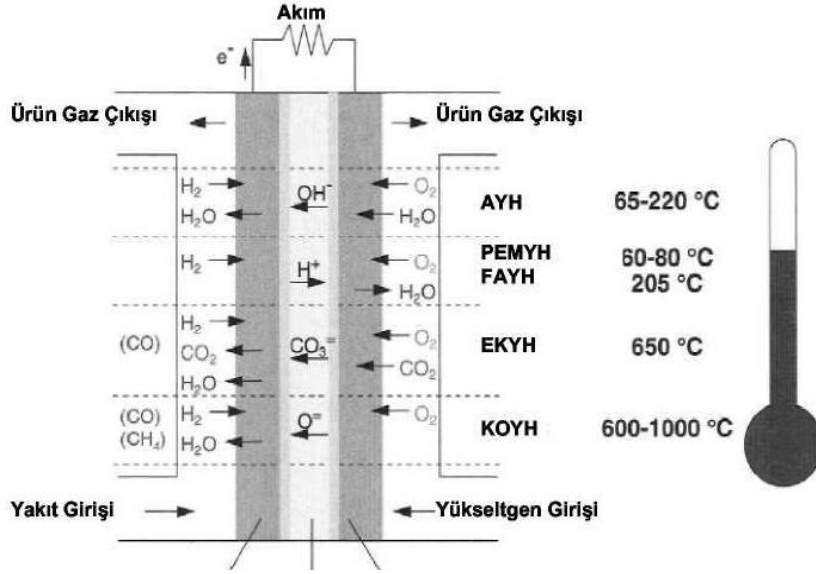
Yüksek çalışma sıcaklığından dolayı hidrojen ve oksijen atomlarını açığa çıkarmak için katalizöre ihtiyaç duyulmaz. Yüksek sıcaklık katı oksit yakıt hücrelerinde en büyük problem, hidrojen ile oksijeni birbirinden tamamen ayrı tutmanın zor oluşudur [8].

2.4.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri

Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (*tr.* PEMYH, *ing.* PEMFC) veya diğer adıyla proton değişim membranlı yakıt hücreleri elektrolit olarak perflorosülfonik asit gibi protonları iletebilme özelliğine sahip ince (~50 µm) bir membran kullanırlar. Katalizör olarak genelde karbon destekli platin kullanılır, ancak anotta yakıt olarak hidrojen içerisinde CO safsızlıkları bulunuyorsa Pt-Ru alaşımı kullanılır. Çalışma sıcaklığı 60-70 °C arasındadır. PEM yakıt hücreleri otomotiv uygulamaları için ciddi olarak ele alınmakta olan bir alternatiftir. Küçük ölçekli taşınabilir enerji kaynağı veya sabit güç üretiminde de öncelikli adaylardan biridir.

Bazen, direkt metanol yakıt hücresi (*tr.* DMYH, *ing.* DMFC) de ayrı bir yakıt hücresi türü olarak sınıflandırılır; ancak DMYH temelde elektrolit bazındaki sınıflandırmaya göre hidrojen yerine metanol yakıtı kullanan bir polimer membranlı yakıt hücresidir.

Çeşitli yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları ve içerdikleri reaksiyonlar Şekil 2.3'de, farklı tipteki yakıt hücrelerinin karşılaştırması da Çizelge 2.1'de görülebilir.



Şekil 2.3 Yakıt hücresi tipleri, reaksiyonları ve çalışma sıcakları

Çizelge 2.1. Farklı tipteki yakıt hücrelerinin karşılaştırılması

Yakıt hücresi tipi	Elektrolit bileşimi	Çalışma sıcaklığı (C°)	Yakıt	Taşınabilirlik	Potansiyel kullanım alanları
Fosforik asit yakıt hücresi	Matris içine hapsedilmiş sıvı fosforik asit	175-200	Hidrojen	Taşınamaz	Sabit güç üretimi
Alkali yakıt hücresi	Alkali çözeltisi -sulu KOH çözeltisi	90-100	Hidrojen	Taşınabilir	Uzay çalışmaları, askeri uygulamalar
Eriyik karbonatlı yakıt hücresi	Matris içine hapsedilmiş lityum, sodyum ve/veya potasyum karbonatlar	600-1000	Metan, hidrojen	Taşınamaz	Endüstriyel uygulamalar, sabit güç üretimi
Katı oksit taşıyıcılı yakıt hücresi	Az miktarda İtiryum katılmış katı zirkonyum oksit	600-1000	Metan, hidrojen	Taşınamaz	Endüstriyel uygulamalar, sabit güç üretimi
PEM (Polimer elektrolit membranlı) yakıt hücresi	Katı organik polimer, perflorosülfonik asit	60-100	Hidrojen	Taşınabilir	Ev ve taşıtlar
Direkt metanol yakıt hücresi	Katı organik polimer, perflorosülfonik asit	60-100	Metanol	Taşınabilir	Ev ve taşıtlar

Bu tiplerin dışında uygulama alanı dar olan ancak gelecekte geliştirilebilecek potansiyele sahip başka yakıt hücreleri de mevcuttur, örneğin, havalı depolarize edilmiş hücreler, sodyum amalgam hücreler, biyokimyasal yakıt hücreleri, inorganik redoks hücreleri, yenilenebilir (rejeneratif) hücreler, alkali metal-halojen hücreler vs. gibi. 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 anotuna 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.

Yakıt hücreleri elektrik üretmek için hidrojen ve oksijen 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.

2.5. Yakıt Hücresinin Avantajları

Yakıt hücresini günümüzde yaygın olarak kullanılan enerji teknolojileriyle karşılaştırıldığında kendilerini avantajlı kılan bazı özelliklere sahiptirler.

Yüksek verim; Yakıt hücreleri yakıtın enerjisini %50-70 oranında elektriğe çevirirler. Yakıt hücresi enerji dönüşüm verimi içten yanmalı motorlara göre çok daha fazla olduğundan otomotiv uygulamaları için iyi bir alternatiftir. Yakıt hücrelerinin verimi güç üretim tesislerinden de yüksektir; bu nedenle merkezi güç üretiminde de kullanılabilirler.

Düşük emisyon oranı; Yakıt olarak saf hidrojen kullanan yakıt hücrelerinin çevreye verdiği zararlı emisyon miktarı sıfıra yakındır, sistemden dışarıya sadece su buharı ve kullanılmamış hava verilir. Bu üstünlükleri yakıt hücrelerinin sadece

otomobillerde değil denizaltılarda da kullanımını mümkün kılar. Ancak, hidrojen gazının hazır olarak temini zor olduğundan sistem içinde yakıtı işleyerek hidrojen üreten bir ekipmanın bulunması gerekir. Hidrojen yerine metanol kullanıldığında başta karbon dioksit olmak üzere bazı zararlı emisyonlar açığa çıkar. Yine de bu emisyonlar diğer enerji teknolojileri ile karşılaştırıldığında hala çok düşüktür. hücreleri yanma prosesleri ile çevreye salınan zararlı NO_x ve SO₂ gazlarının neden olduğu asit yağmurlarını 20 000 kg oranında, bir yılda çevreye salınan CO₂ miktarını ise 2 milyon kg oranında azaltır.

Yakıt temini; Yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılan hidrojen gazının temini zor olsa da başta hidrokarbon yakıtların reformasyon işlemi veya suyun elektrolizi ile olmak üzere birçok kaynaktan üretilebilir.

Hidrojen üretimi için yenilenebilir (güneş enerjisi, su, rüzgar) enerji kaynaklarının veya yeryüzünde bolca bulunan kömür, doğal gaz, nükleer enerji kaynaklarının kullanımı petrol gibi fosil yakıtlara olan bağımlılığı önemli ölçüde azaltabilir. Hidrojenin yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanılması, bu teknolojinin kendine özgü bir hidrojen altyapısının oluşmasına ve hidrojen ekonomisinin doğmasına yol açacaktır.

Basitlik ve düşük maliyet; Yakıt hücreleri son derece basit yapılardır. Birbirini tekrar eden bileşenler halindeki tabakalardan oluşurlar ve hareketli parçalar içermezler. Bu yüzden seri üretimlerinin geleneksel enerji dönüşüm teknolojilerinin üretimine göre daha düşük maliyette gerçekleştirilebilmesi mümkündür. Yakıt hücreleri günümüzde, pahalı malzemelerin kullanımını gerektirdiği için (PEMYH'de kullanılan sülfonlanmış perfloro polimerler ve katalizör olarak kullanılan platin veya platin alaşımları) otomotiv ya da güç üretimi için hala pahalı bir seçenektir.

Uzun ömür; Bir yakıt hücresinin hareketli parça içermemesinden dolayı işletme ömrünün uzun olması beklenir. Otomotiv uygulamaları için gerekli kabul edilen çalışma ömrünü (3000 - 5000 saat) sağlayan yakıt hücreleri üretilebilmektedir.

İşletimde esneklik; Gerek taşınabilir enerji uygulamalarında gerekse büyük ölçekli güç üretiminde ihtiyaç duyulan ölçüde enerjinin üretimi için yığına yeni hücrelerin eklenmesi ya da çıkarılması ile sistem kolay biçimde düzenlenebilir.

Sessiz çalışma; Yakıt hücrelerinin çalışması sırasında sürtünme ve çarpışmalardan kaynaklanan mekanik titreşimlerin neden olduğu gürültüler yok denecek kadar azdır. Bu özellikleri yakıt hücrelerini taşınabilir enerji, yedek güç ve askeri uygulamalar için son derece çekici kılmaktadır.

Boyut ve ağırlık; Yakıt hücreleri mikro ölçekli elektronik cihazlardan büyük binaların enerji ihtiyacını karşılayan büyük ölçekli sistemlere kadar değişen boyutlarda tasarlanabilmektedirler.

Otomotiv alanında kullanılan yakıt hücrelerinin boyutları içten yanmalı motorların boyutuna yaklaşmakta, küçük yakıt hücrelerinin boyutları da elektronik alanında kullanılan batarya ve pillerin boyutları ile rekabet edebilecek ölçüdedir.

2.6. Yakıt Hücrelerinin Uygulamaları

Yakıt hücreleri sundukları avantajlara bağlı olarak aşağıdaki uygulama alanlarında kullanılmakta veya denenme aşamasındadır.

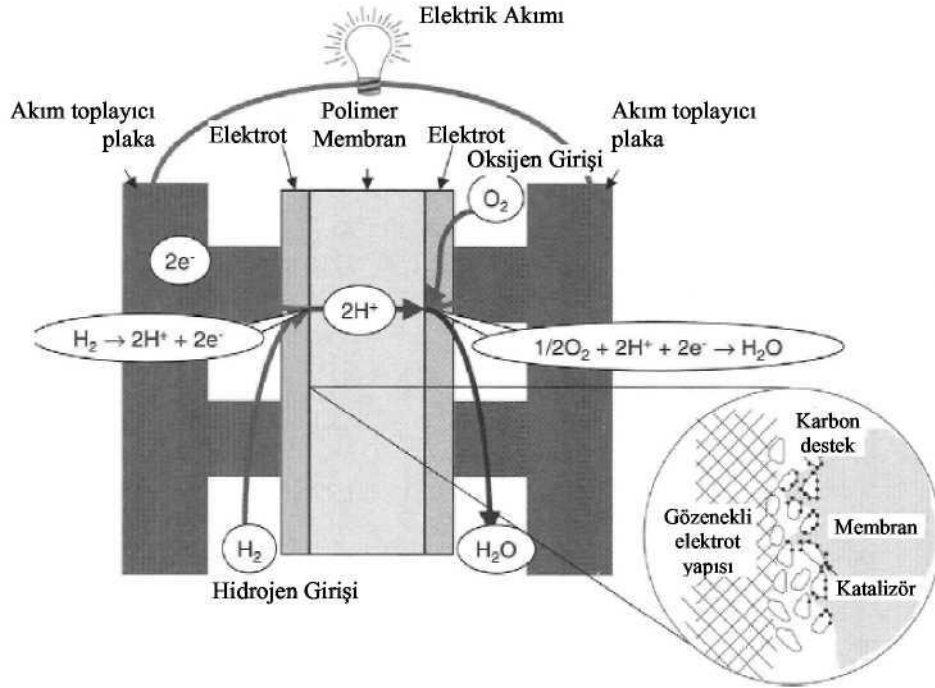
Otomotiv, motosiklet, skuter ve bisikletler, küçük iş makineleri, sabit güç üretim sistemleri, yedek güç sistemler, taşınabilir güç, uzay çalışmaları, havacılık sektörlerinde kullanılmaktadır.

3. PEM YAKIT HÜCRESİ

Enerji ihtiyacının olduğu her alanda denenmiş olması, basitliği, çok çeşitli sahalardaki uygulanabilirliği, işletim kolaylığından dolayı PEM yakıt hücresi yakıt hücre türleri içinde en çok ilgiyi çeken tür olmaktadır.

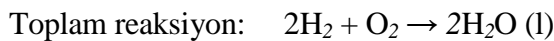
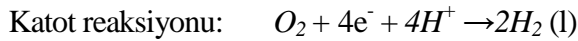
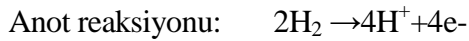
PEM yakıt hücresi kendine has nitelikleri olan özel bir membran elektrolit kullanır. Membran elektrolit genelde poli-perflorokarbon sülfonattan oluşur. Bu membran gazlara karşı geçirgen değildir, ancak su ile doyurulduğunda iyon değişimi yoluyla hidrojen katyonlarını (proton) iletebilme özelliğine sahiptir. Polimer membran, gözenekli ve elektriksel iletkenliği yüksek iki elektrot arasında sıkıştırılmıştır. Elektrotlar genelde karbon kağıdından yapılmıştır. Gözenekli elektrotlar ile polimer membran arasındaki arayüzde katalizör partiküllerinden oluşan bir tabaka vardır. Hücre konfigürasyonu ve çalışması Şekil 3.1'de görülmektedir [2].

PEM yakıt hücresinin üstün özelliği, düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri içinde katı bir elektrolit kullanan (PEM) tek yakıt hücresi tipi oluşudur. Elektrolit olarak kullanılan Nafyon ve benzeri malzemeler, yüksek sıcaklıklarda proton iletebilme özelliklerini kaybetmektedir. 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 [5].



Şekil 3.1. PEM yakıt hücresinin temel çalışma yapısı [2].

PEM Yakıt hücresinde meydana gelen yarı reaksiyonlar ise aşağıdaki gibidir;



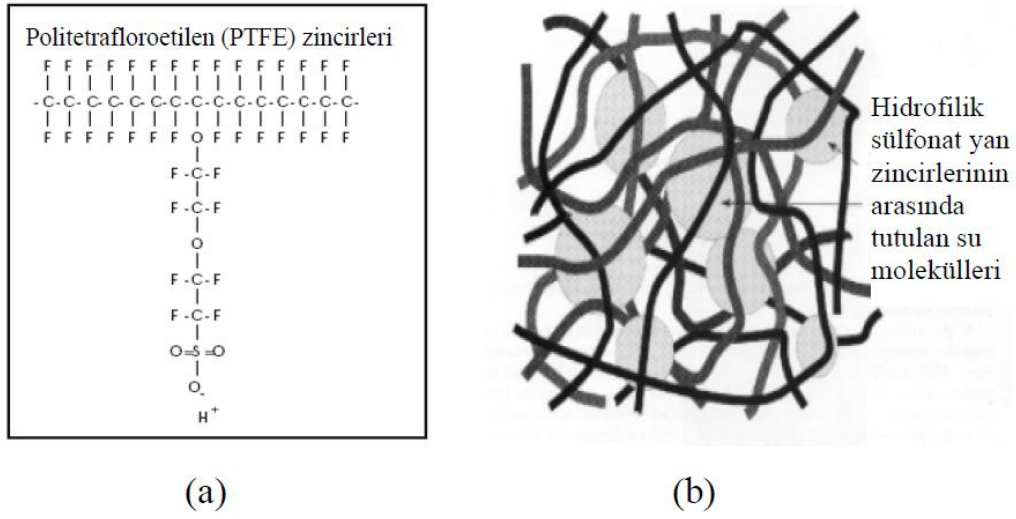
Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrolit ile membran arasındaki arayüzde yer alan katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşir. Membranın bir yanından beslenen hidrojen gazı, katalizör yüzeyinde zayıf H-Pt bağları oluşturarak proton ve elektronlara ayrılır. Elektronların açığa çıktığı bu elektrot yükseltgenme yarı reaksiyonunun gerçekleştiği yer olduğundan anot olarak adlandırılır. Hidrojenin ayrışmasından açığa çıkan protonlar (H^+) iyon değişim özelliği bulunan membran yoluyla, elektronlar ise elektrotlar, akım kolektörleri ve dış devre üzerinden membranın diğer yanındaki elektrota doğru hareket ederler. Elektronlar bu elektrot ile membran arasındaki katalizörün yüzeyinde polimer membran yoluyla gelen protonlarla ve beslenen oksijen gazıyla karşılaşılır.

Oksijenin iki proton ve iki elektron alarak suya indirgendiği bu elektrot hücrenin katotunu oluşturur. 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. Tek bir hücrenin sağladığı potansiyel başta katalizör olmak üzere kullanılan malzemelere, beslenen reaktanlara ve gözeneklilik, boyut vb. sistem geometrisine bağlı olmakla birlikte genelde 1 V civarındadır. Ancak toplam potansiyel, birden fazla hücrenin sıralı biçimde dizilmesi ile artırılabilir. Hücre yığını denen bu sistemin potansiyeli hücre sayısı ile doğru orantılıdır; örneğin 200 adet hücrenin yan yana dizilmesiyle yaklaşık 200 V 'luk bir hücre yığını elde edilebilir.

3.1. Membran

PEM yakıt hücresinde elektrolit malzemesi olarak kullanılan malzeme bir polimerdir. Elektrot katalizör tabakası bu membranın iki yanına uygulanır. Tek bir membran tabakasının kalınlığı genelde 2 ile 7 adet yazı kağıdı kalınlığına karşılık gelen 50 ile 175 mikron arasında değişir.

PEM yakıt hücresi için geliştirilmiş en iyi polimer membranlardan biri Nafion® ticari adıyla bilinen poli perflorosülfonik asittir. Nafyon, teflon olarak da bilinen PTFE zincirlerinin oluşturduğu bir iskelete bağlı sülfonik asit (HSO_3^{+2}) içeren yan gruplardan oluşur. Ana zinciri oluşturan moleküller su sevmeyen karakterde iken, sülfonat iyonları su seven karakterdedir ve su çeker. Membranın protonları verimli bir şekilde iletebilmesi için sülfonat yan zincirlerinin doymuş hale gelecek şekilde su absorplaması gerekir. Suyu doymuş bu bölgelerde, sülfonik asit gruplarının hidrojen iyonları, membranın hidrojen iyonlarını hidronyum iyonları şeklinde bir uçtan diğer uca taşıyabilmesini olanaklı kılacak şekilde serbest kalır [7].



Şekil 3.2. a) PEM yakıt hücresi membranının kimyasal yapısı, b) PEM yakıt hücresi membranının yakın görüntüsü [5].

3.2. Verimi Etkileyen Özellikler

PEM yakıt hücresinin tipik potansiyel-akım yoğunluğu karakteristiği Şekil 3.2 'deki gibidir. Potansiyel kaybına yol açan tüm dahili mekanizmalar ya da geri dönüşümsüz süreçler için "polarizasyon etkileri" deyimi kullanılır. Polarizasyon etkilerinin toplamı, hücrenin termodinamik (ideal) potansiyelinin beklenenin altında olmasına neden olur. Polarizasyon etkileri üçe ayrılır; kinetik polarizasyon ya da kimyasal aktivasyon polarizasyonu, direnç polarizasyonu ve konsantrasyon polarizasyonu.

Aktivasyon kayıpları; aktivasyon kayıpları, reaksiyonu başlatmak için gerekli enerjiden kaynaklanan kayıplardır. Bu kayıpların önüne geçilmesi için katalizör kullanımı şarttır. Platin bu konuda ideal bir katalizör görevi görür ancak pahalı oluşu nedeniyle daha iyi malzemelerin arayışı için yoğun çalışma vardır. Bir yakıt hücresinden elde edilebilen güç yoğunluğu için sınırlayıcı etkenlerden biri yarı reaksiyonların gerçekleşme hızıdır.

Katot reaksiyonu (oksijenin indirgenmesi) anot reaksiyonuna göre 100 kat daha yavaştır ve bu yüzden katot reaksiyonu güç yoğunluğunu sınırlamaktadır. Bu

kayıpların etkisi en fazla düşük akım yoğunluklarında ön plana çıkar (~1 ile 100 mA/cm²).

Direnç kayıpları; direnç kayıpları, yakıt hücrelerinin çeşitli bileşenlerinin toplam elektriksel direncinden kaynaklanır. Toplam direnç kaybı, elektrot malzemelerinin direncini, devre bağlantılarının direncini ve elektrolit membranın direncini içerir. Bu kayıplar etkisini en fazla orta akım yoğunluğu değerlerinde gösterir (~100 ile 500 mA/cm²).

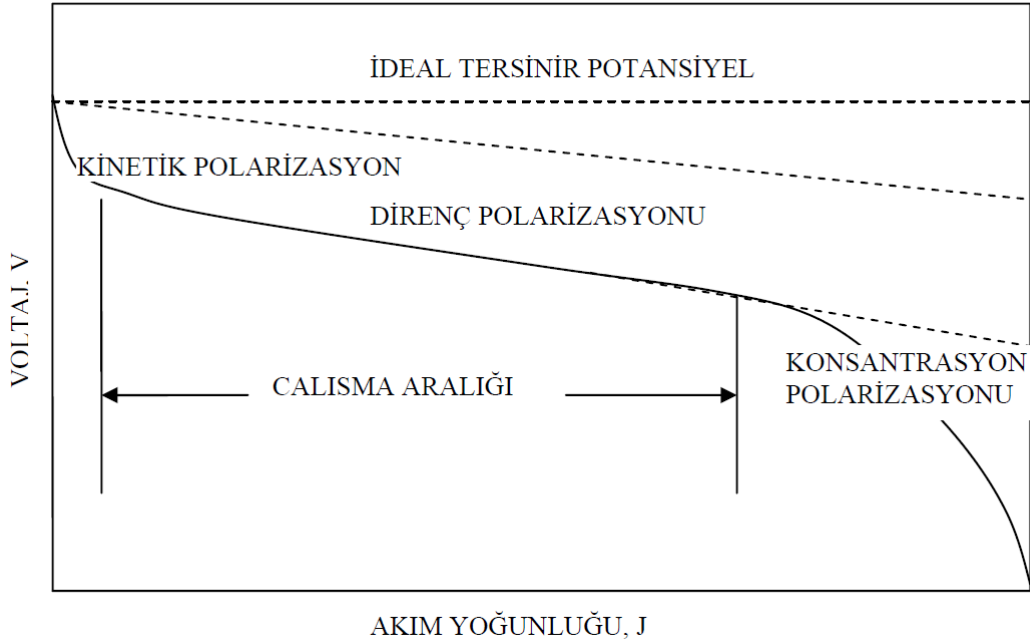
Konsantrasyon kayıpları; bu kayıplar, hidrojen ve oksijen gazlarının elektrot yüzeyindeki konsantrasyonlarının azalmasından kaynaklanır. Örneğin, reaksiyonun hemen ardından katalizör yüzeyine yeni gaz moleküllerinin sağlanması gerekir.

Katotta su oluşumunun ardından özellikle yüksek akım yoğunluklarında katalizör yüzeyleri oksijenin difüzyonunu sınırlayacak ölçüde tıkanabilir. Bu yüzden oluşan suyun da hemen uzaklaştırılabilmesi gerekir. Bu kayıplar yüksek akım değerlerinde baskın hale gelmektedir (>500 mA/cm²).

Bu etkilerin dışında daha az vurgulanan karışık elektrot potansiyeli etkisinden de bahsedilebilir. Karışık elektrot potansiyeli denge elektrot potansiyelini düşürmeye eğilimli parazit reaksiyonlardan kaynaklanır. Karışık potansiyelle neden olan en önemli şey, yakıtın anottan katoda veya tersi yönde elektrolit boyunca karşıya geçmesidir. Bu etkenlerinin toplam katkısı, hücre potansiyel çıktısının akım yoğunluğu arttıkça azalmasına neden olur. Hücre potansiyeline karşı akım yoğunluğunun değişimini veren eğrilere polarizasyon eğrileri adı verilir [5].

İdeal bir PEM yakıt hücresinde hücre potansiyeli hücreden çekilen akımdan bağımsızdır. Pratikte, yakıt hücresinin çalışması sırasında oluşan geri dönüşümsüz süreçler yüzünden açık devre (sıfır akım) durumunda bile geri dönüşümlü hücre potansiyeline ulaşmak mümkün değildir.

Belirli bir akım yoğunluğunda gerçek hücre potansiyeli ile reaksiyonun geri dönüşümlü hücre potansiyeli arasındaki fark aşırı gerilim (*ing.* overpotential) olarak terimlendirilir [9].



Şekil 3.3. Yakıt hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu karakteristikleri ve voltaj düşüşüne yol açan etkenler

PEM yakıt hücresinde kimyasal enerjinin tamamen elektrik enerjisine dönüşümü söz konusu olsaydı ideal hücre potansiyelinin 25 °C ve 1 atm basınçta 1,23 V olması gerekirdi. Yakıt hücresi işletme sıcaklığı olan 80 °C'ye ısıtıldığı zaman ideal hücre potansiyeli yaklaşık 1,18 V' ye düşer. Ne var ki, polarizasyon kayıplarının toplam etkisi yakıt hücresi potansiyelinde çok daha fazla düşüşe neden olur. Hücre potansiyeli, hücre veriminin iyi bir ölçütüdür; potansiyel ne kadar yüksek ise elektriksel verim de o kadar yüksektir ve kimyasal enerjinin o kadar az bir kısmı ısı şeklinde açığa çıkmıştır. PEM yakıt hücresinin tipik çalışma aralığında en fazla potansiyel düşüşüne neden olan etki kinetik polarizasyondur. Oksijen ve hidrojen gazlarının normal şartlar altında reaksiyona girmekte isteksiz olduğu bilinmektedir.

Bu iki reaktantın elektrokimyasal yoldan yarı reaksiyonlar yoluyla reaksiyona girmesi daha da zordur. Bu sebepten dolayı yarı reaksiyonların gerçekleştiği her iki elektrotta da katalizör kullanılması gerekir. Anotta yürüyen hidrojen yükseltgenme reaksiyonu (HYR) ve katottaki oksijen indirgenme reaksiyonu (OİR) tek başlarına ele alındığında katot reaksiyonunun çok daha yavaş reaksiyon hızına sahip olduğu ve hız sınırlayıcı reaksiyon olduğu söylenebilir. Oksijen indirgenme reaksiyonunun gerçekleştirilmesindeki zorluktan dolayı katotta kullanılması gereken katalizör miktarı anottakinden çok daha fazladır. PEM yakıt hücresinin performansını artırmaya yönelik çalışmalar bu yüzden katottaki oksijen indirgenme reaksiyonu üzerinde yoğunlaşmaktadır

3.3. Katalizör

PEM yakıt hücresinde oluşan toplam reaksiyon, hidrojen ile oksijen arasındaki su oluşum reaksiyonudur. Tepkime sırasında ısı meydana gelir. Yakıt hücresinde bu enerji ısı yerine, işe çevrilebilir elektrik enerjisi olarak açığa çıkar.

Hidrojen ve oksijen atomları birbiri ile su oluşturmak üzere reaksiyona girmeye eğilimli olsalar da, her iki element de oda koşullarında moleküler formda (H_2 ve O_2) bulunurlar. Moleküler formdaki hidrojen ve oksijen hemen reaksiyona girmez. Reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisinin dışarıdan karşılanması, ya da aktivasyon enerjisinin kendisinin düşürülmesi ile reaksiyon başlatılabilir. Bir kez reaksiyon başladığında, tepkimeye giren her molekülün açığa çıkardığı enerjinin tetiklemesiyle hidrojen ve oksijen karışımının tamamı patlama şeklinde kendini gösteren şiddetli bir reaksiyon verir.

Katalizör, bir reaksiyonun gerçekleşmesine aktivasyon enerjisi düşürerek aracılık eden ve hızını artıran, işlem sonucunda da yapısı değişmeden kalan maddedir. Bu yüzden katalizörler reaksiyonun sonunda da başka reaktantların reaksiyona girmesine yardımcı olmak üzere serbest kalırlar. Katalizörler, reaktantlar ile ürünler arasındaki enerji bariyerini düşürerek iş görürler.

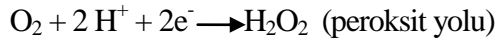
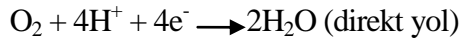
Hidrojen ile oksijen moleküllerinin su molekülü oluşturması için önce kendi atomlarına ayrılması gerekir. Molekülleri ayırmanın bir yolu sıcaklığı yükseltmektir. Moleküller alev ile temas ettiklerinde, reaksiyonun başlaması için yeterli olacak sayıda molekül atomlarına ayrışırken, daha sonra bu moleküllerin ayrışmasından açığa çıkan ısı enerjisi reaksiyonun kendiliğinden devam etmesini sağlar. Bazı yakıt hücreleri yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından pahalı katalizörlerin kullanımına gerek bırakmaz, ancak sıcaklığın yeterli düzeye çıkarılması zaman alır ve bunun için sisteme ısı verilmesi gerekir. Alternatif yol ise aktivasyon enerjisinin düşürülmesi için katalizör kullanmaktır. Platin gibi bir metalin yüzeyi, atomları adsorplama aktivitesi sayesinde düşük sıcaklıklarda bile hidrojen ve oksijenin atomlarına ayrışmasını sağlayabilir. Ayrışan atomlar daha sonra yakıt hücresi düzeni içinde elektrokimyasal olarak tepkimeye girerler. Düşük sıcaklıklarda çalışan yakıt hücrelerinde enerji maliyetinin az olmasına karşın, kullanılan platin son derece pahalı bir metaldir ve PEM yakıt hücrelerinin maliyeti üzerine etkisi büyüktür [8].

3.4. Elektrokataliz

Pratikte, bir metal/elektrolit ara yüzeyindeki bir elektrokimyasal reaksiyonun, sistemin termodinamik potansiyelinin yakınında gerçekleşmediği, ya da çok düşük hızda gerçekleştiği bilinmektedir. Ancak katalizörler ve modifiye edilmiş yüzeyler kullanıldığında reaksiyon hızı önemli ölçüde artırılabilir. Heterojen kimyasal reaksiyonlarda, katalizör aktifleştirici yüzeyi oluşturur. Katalizörün etkinliği, elektrot yüzeyinin yapısal veya kimyasal modifikasyonlarına ve elektrolite katkılarından kaynaklanabilir. Yapısal etkiler, elektronik hal değişimlerden ve geometrik doğasındaki değişimleri (kristal yüzeyler, kümelenmeler, alaşımlar, yüzey bozulmaları) kapsar. Elektrokatalitik bir reaksiyon katalizör yüzeyinin içinde yer aldığı bir yol izler. Elektrokataliz ile heterojen katalitik bir reaksiyon arasındaki en yakın bağ, reaktant veya ara ürünlerin katalizör yüzeyi üzerine adsorpsiyon veya kemisorpsiyonunun reaksiyon hızı üzerindeki etkisidir. Örneğin metal yüzeyine adsorplanmış moleküler oksijen reaktif oksijen atomlarına ayrılabilir. Moleküller arası bağların kırılması için gerekli enerji adsorpsiyon ısısı ile karşılanır [10].

3.5. Oksijen İndirgenme Reaksiyonu (OİR)

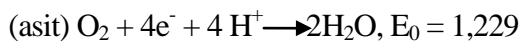
OİR reaksiyonunun, dört elektronlu (direkt) yolu veya ara ürün olarak H₂O₂ içeren iki elektronlu peroksit yolunu izlemesi katalizöre bağlıdır. Asidik ortamda reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



İkinci durumda hidrojen peroksit elektrokimyasal yoldan daha da indirgenerek su oluşturabilir veya O₂ açığa çıkaracak şekilde kimyasal ayrışmaya uğrayabilir. Platin ve geçiş elementleri ile yaptığı alaşımları bu reaksiyon için en uygun katalizörler olarak görülmektedir. Platin alaşımlarında katalitik aktivitedeki artış için baskın olan hipotez, Pt-Pt bağının kısılmasını öne sürmektedir.

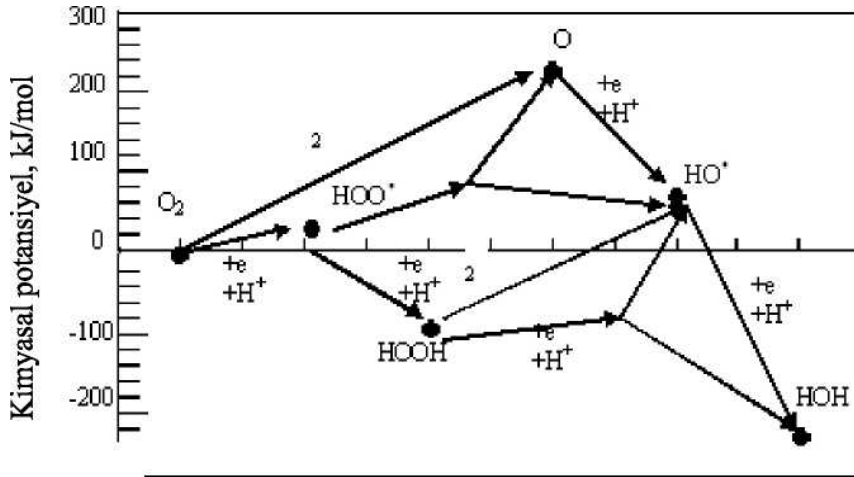
Ancak, reaksiyon bu durumlarda da oldukça yavaş gerçekleşmekte ve asidik çözeltilerde büyük bir karmaşıklık göstermektedir. Buna bağlı olarak son yıllarda yapılan çalışmaların sayısı oldukça fazladır.

Oksijen indirgenme reaksiyonu, adsorpsiyon içeren elektrokatalitik bir reaksiyon örneğidir ve elektrot yüzeyine ve adsorplanmış başka türlerin varlığına oldukça hassastır. OİR reaksiyonunun aydınlatılması için farklı elektrot malzemelerinin etkileri, farklı kristal yüzeylerinin etkileri, adsorplanmış atomlar ile yüzey modifikasyonları ve farklı elektrolitlerin bileşenlerinin etkisi incelenmiştir. Oksijen indirgenme reaksiyonunun etkisi, çalışan bir yakıt hücresindeki yüksek aşırıgerilimde kendini gösterir. Oksijenin asidik ortamda 4⁻ elektronlu yoldan suya indirgendiği reaksiyon şu şekildedir;



Termodinamik verilerden bu reaksiyonun standart indirgenme potansiyeli standart hidrojen elektrota (SHE) karşı 1,229 V olarak hesaplanmıştır. Ne var ki bu

reaksiyon birçok farklı reaksiyon basamakları, ara ürünler ve elektron transferleri içermektedir. Çeşitli olası ara ürünler ve asidik ortamdaki kimyasal potansiyelleri Şekil 3.4'de görülmektedir.



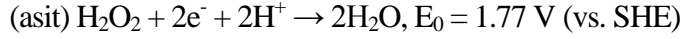
Şekil 3.4. Oksijen indirgenme reaksiyonundaki ara ürünler ve kimyasal potansiyelleri

Bu şekilden birçok farklı reaksiyon rotasının izlenebileceği görülmektedir. Gerçekte durum daha da karmaşıktır çünkü ara ürünler elektrot yüzeyi ile etkileşim halinde olacaktır ve kimyasal potansiyelleri içinde buldukları lokal ortama bağlı olacaktır. Bu ortamın etkileri ara ürünün adsorplandığı sitedeki elektrot yüzeyinin doğası, ve komşu adsorbatlar ile elektrolitin etkisini içerir.

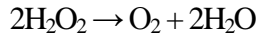
Literatürde, oksijenin atomlarına ayrışması ve bunu takiben suya indirgenmesini içeren paralel yol ile son ürün olarak kalabilen veya suya indirgenebilen hidrojen peroksit oluşumunu içeren seri yol arasında ayırım yapılmıştır. Yukarıdaki şekilde görüleceği gibi, atomik oksijen türünü içeren paralel bir yolun izlenmesi için ara ürünün kimyasal potansiyelini önemli ölçüde düşürecek bir elektrot yüzeyinin varlığı gereklidir. Böyle bir yol sadece Pt, Pd, Ag ve Au (100) yüzeyi için önerilmiştir. Diğer metallerin çoğu peroksit oluşumuna neden olan iki elektronlu indirgeme yolunu izlemeye eğilimlidir. İki elektronlu oksijen indirgenme reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Oluşan peroksit, 4 elektronlu yolun tamamlanmasına götüreceği şekilde daha da indirgenebilir;



veya homojen veya heterojen kimyasal yoldan ayrışabilir. Bu yolla da 4 elektronlu indirgenme tamamlanır.



Yakıt hücrelerinde, maksimum verimi elde edebilmek için 4 elektron yolunu izleyen indirgenme reaksiyonu istenir. Böylece, karbon destek ile diğer metal malzemelerin peroksit tarafından korozyona uğramaması sağlanır.

PEM yakıt hücresindeki en önemli sorunlardan biri katottaki oksijen indirgenme reaksiyonunun (OİR) asidik ortamdaki yavaş kinetik hızıdır. Katotta, platin gibi pahalı soy metallerin yüklü miktarda kullanılması durumunda bile, olağan akım yoğunluğu değerlerinde OİR reaksiyonu için aktivasyon aşırı gerilimi 500 mV mertebesindedir. Yüklü miktarda platin kullanımı ($0,4 \text{ mg/cm}^2$) PEM yakıt hücrelerinin maliyetlerinin aşırı derecede artmasına neden olmakta ve ticarileşmelerinin önünde engel oluşturmaktadır. Bu sorunun çözümü için üç yaklaşım izlenebilir;

- i) Soy metalin aktivitesinin alaşımlama yoluyla artırılması. Alaşımlama ile katalizör aktivitesi artarken, soy metalin katalizör içindeki oranı da azaltılabilir.
- ii) Daha ucuz ve soy olmayan metallerin veya malzemelerin geliştirilmesi
- iii) Elektrot tasarımının direnç ve kütle transfer kayıplarını en aza indirgeyecek ve reaksiyonun aktivasyon kontrollü olmasını sağlayacak şekilde geliştirilmesi.

Stambouli ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre, katalizör aktivitesinin geliştirilmesinde saf platine karşı en iyi alternatif olarak platin alaşımları önerilmektedir [3].

3.6. Katottaki Oksijen İndirgenme Reaksiyonunun (OİR) Katalizi

PEM yakıt hücresinin performansı, katotta yürüyen oksijen indirgenme reaksiyonunun düşük kinetik hızı nedeniyle önemli ölçüde düşmektedir. Bu nedenle özellikle katotta oksijenin yüksek hızda indirgenmesini sağlayacak aktif katalizörlerin kullanılması bir zorunluluktur. Saf metaller içinde platin, oksijen indirgenmesi için en yüksek katalitik aktiviteye sahip metaldir, bu yüzden de birçok diğer yakıt hücresi gibi (fosforik asit yakıt hücresi, direkt metanol yakıt hücresi) PEM yakıt hücrelerinde de yüksek yüzey alanlı karbon siyahı gibi iletken destekler üzerine yüksek dağılımda biriktirilmiş platin kullanılmaktadır. Ancak, tipik PEMYH çalışma şartlarında kinetik polarizasyonlar nedeniyle oluşan katodik aşırı gerilim 0,3-0,4 V'a kadar çıkabilmektedir.

Platinden daha aktif ve daha ucuz OİR katalizörlerinin geliştirilmesi için yapılan araştırmalar, platinin farklı geçiş metalleri ile birlikte alaşım ya da karışım halinde kullanıldığı ikili ya da üçlü katalizörlerin geliştirilmesini sağlamıştır.

Karbon destekli alaşımlar yaygın olarak karbon destekli platinin (Pt/C) oluşumu ile başlar ve ikinci veya üçüncü metalin Pt/C üzerine biriktirilmesi ve yüksek sıcaklıklarda kontrollü gaz atmosferinde ısıl işlem yoluyla alaşımlanmasını içerir. Ne var ki, inert bir gaz ile hidrojen atmosferinde 700 °C üzerindeki ısıl işlemler platin partiküllerinin kümeleşmesi ve sinterleşmesi sebebiyle istenmeyen partikül boyutu artışına neden olurlar. Partikül boyutundaki bu artış platinin OİR'ye karşı kütle aktivitesinin düşmesine neden olur, çünkü yüksek dağılımlı platin partiküllerinin kütle aktivitesi 5,5 nm üzerinde düşmektedir. [11]

Karbon destekli platin katalizörlerin hazırlanmasındaki temel parametreler şunlardır;

- 1) Hedeflenen (nominal) orandan farklı olabilen gözlenen Pt:M oranı. Katalizörlerin hazırlama aşamasında metal öncül tuzları konsantrasyonu

dikkate alınarak yapılan hesaplamalar her zaman beklenen oranın elde edilmesini sağlamaz.

- 2) Katalizör içindeki metal miktarından daha düşük olması beklenen gerçekteki alaşımlanmış olan M metali miktarı,
- 3) Metal partikül boyutu, çünkü elektrokatalitik aktivite metal yüzey alanına bağlıdır.

Isıl işlem sıcaklığının 600 °C'yi aştığı durumlarda platin partiküllerindeki boyut artışına karşın, daha küçük platin partiküllerine sahip karbon destekli platin bazlı katalizörleri hazırlamanın alternatif yolu Pt ve metal öncül tuzlarının karbon destek üzerine eşzamanlı emdirilmesi ve sonrasında düşük (<100 °C) veya orta (200 – 500 °C) sıcaklıklarda indirgenerek ısıl işleminden geçirilmesidir [11].

3.7. Katalizör Hazırlama Teknikleri

PEM yakıt hücreleri katotunda kullanılacak katalizörler destekli ve desteksiz katalizörler olarak iki genel gruba ayrılabilir.

3.7.1. Desteksiz katalizörler

Desteksiz katalizörler katalizörün çalışma şartları altındaki davranışı hakkında fazla bilgi sağlamaz, ancak spesifik reaksiyona karşı gösterdiği aktivite yakıt hücresindeki performansı hakkında önemli ipuçları sağlar. Desteksiz katalizörler yaygın olmamakla birlikte, en genel hazırlama tekniği metal öncül tuzlarının oleilamin oleik asit karışımı gibi bir kaplayıcı madde karıştırılıp doğrudan indirgeyici bir ajan ile indirgenmesi şeklindedir. Bu yöntemde metal öncülleri genelde asetat ve karbonil tuzları olarak seçilmektedir. Alternatif bir hazırlama tekniğinde ise karbonil tuzlar piroliz yoluyla parçalanmakta ve metallerin indirgenmesi sağlanmaktadır [5].

3.7.2. Destekli katalizörler

Destekli katot katalizörlerinin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerin hemen hepsinde amaç, platin veya diğer metallerin destek malzemesi üzerine yüksek dağılımda biriktirilmesini sağlamaktır. Destek malzemesi olarak kullanılacak malzemenin taşınması gereken özelliklerin başında, yüksek iletkenlik, yüksek yüzey alanı, kimyasal kararlılık ve mekanik dayanıklılık gelmektedir. bu gereksinimleri en iyi karşılayan malzemeler genelde karbon bazlı malzemelerdir. Karbon siyahı yaygın olarak kullanılmakla birlikte, karbon nanotüpleri ve karbon aerogeller de destek malzemesi olarak kullanılmıştır.

Metallerin karbon destek üzerine biriktirilmesi işlemi klasik olarak emdirme işlemi ile gerçekleştirilir. Sulu ortamda gerçekleştirilen emdirme işlemi için metallerin çözünebilen tuzlarının sulu ortamda çözünmesi gerekir. İndirgeme işlemi sonrası metal formuna dönüşeceğinden dolayı, bu metal tuzlarına metal öncül tuzları (precursor) denir.

Platin bazlı katalizörlerin hazırlanışında, metal öncül tuzlar önceden hazırlanmış destekli Pt/C üzerine sulu ortamda emdirilebileceği gibi, platin de diğer öncül tuzlarla birlikte eşzamanlı olarak da destek üzerine emdirilebilir. Metallerin katalizör ile yüklenmemiş olan destek malzemesinin üzerine iyi şekilde dağıtılması için destek malzemesi toz halinde sulu ortamda dağıtılarak süspansiyon haline getirilebilir ve metal tuzları çözeltisi ile karıştırılarak literatürde katalizör mürekkebi adı verilen homojen bir karışım haline getirilir. Hazırlama tekniklerinin hemen hepsinde, metal tuzları kuvvetli indirgeyiciler kullanılarak (NaBH_4 , N_2H_2 , HCOOH vb.) metal formuna indirgenir. Sulu katalizör karışımları daha sonra indirgenmenin tamamlanması, yüzey oksitlerinin temizlenmesi ve alaşımlanma için kontrollü gaz atmosferinde ısıtılma tabi tutulur. Isıl işlem sıcaklığı yüksek ya da düşük olabilir.

İlk olarak, 1980 ve 1990'lı yıllarda UTC (United Technologies Corporation) laboratuvarlarında karbon destekli platin üçlü alaşımları sentezi üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Platinin yanı sıra ikinci metal olarak Co metalinin yer aldığı bu katalizörlerde üçüncü metal için farklı varyasyonlar denenmiştir. Bu çalışmalarında, örneğin üçlü PtCoCr/C katalizörünün sentezi için karbon destekli platini Co ve Cr tuzları ile karıştırmışlar, daha sonra elde ettikleri katalizör mürekkebinin N₂ atmosferinde 850 °C'de ısıtılmasına tabi tutmuşlardır. Ancak, katalizör sıcaklığını düzensiz yapının oluştuğu bir sıcaklıktan aniden düşük bir sıcaklığa düşürmeleri, alaşımın hızlı soğuma sonucu düzensiz bir yapıda katılaşmasına neden olmuştur.

Birlikte çöktürme (co-precipitation) tekniğinin kullanıldığı çalışmalarda, aktif bileşenler ortama iki aşama halinde ve sırayla katılırlar. Bu yöntemin tek farkı metal tuzlarının aynı anda indirgenerek destek üzerine eşzamanlı çöktürülmesi sırasında metallerin seçicilikleri ve çökme hızları gibi farklılıklarını ortadan kaldırarak ayrı ayrı çöktürülmesini sağlamasıdır. Freund ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada tek basamaklı ve iki basamaklı çöktürme işlemlerini karşılaştırmışlar ve tek basamakta çöktürülen katalizörlerin daha küçük partikül boyutuna sahip olduklarını bulmuşlardır [12].

4. ULTRASES

4.1. Tanım

Duyuma eşiğinin üzerinde kalan frekanslardaki ses; ultrason, ultrases veya ses ötesi şeklinde adlandırılmaktadır. İnsan kulağı, 16 Hz ile 20000 Hz (20 KHz) frekans aralığında kalan seslere duyarlıdır. Duyulabilir ses frekanslarından başlayarak 25 MHz frekansa kadar giden ses ötesi dalgalar değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Ses ötesi dalgalar, titreşim hareketinden ibaret olan sestten başka bir şey değildir. Titreşim hareketi olarak doğar, titreşim hareketi olarak yayılır ve titreşim hareketi olarak algılanır [13].

4.2. Kullanıldığı Yerler

Ultrases sanayide, tıpta, deniz biliminde ve hizmet sektöründe uygulanmaktadır.

Çizelge 4.1. Ultrases uygulama alanları [14].

1. Sıvılardaki ortamdaki uygulamaları	Temizleme, lehimleme, zımparalama, hücre ayırımı, aşındırma testi, kristal büyümesi
2. Katı ortamdaki uygulamaları [15].	Plastik kaynak, metal kaynatma, metal kesme
3. Hava ortamındaki uygulamaları [16].	Pıhtılaşma, köpük giderme, kurutma

4.3. Ultrases Dalgaların Kimyasal Tepkimeler Üzerindeki Etkileri

Ultrases dalgaların kullanıldığı tepkimelere Sonokimyasal Tepkimeler denmektedir.

Sonokimya ‘ultrases dalgalar’ yoluyla kimyasal tepkimenin gerçekleştiği koşulların iyileştirilmesini, tepkime mekanizmasının değiştirilmesini ve tepkimeyi hızlandıracak radikal oluşumunu arttırmayı amaçlamaktadır.

Ultrases dalgaların kimyasal tepkimelere etkileri çok çeşitlidir. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- Tepkime hızını artırır.
- Serbest radikal oluşumunu sağlayarak başlatıcı veya katalizör olarak görev yapar.
- Mekanik etkileri sayesinde yüzey alanını artırarak, kütle aktarımını hızlandırır.
- Yan ürünlerin oluşmasını engeller.
- Tepkimenin verimini arttırmakla birlikte tepkime süresini kısaltır.
- Tepkime yol izini değiştirir.
- Yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşen tepkimenin koşullarını değiştirerek, elverişli koşullarda gerçekleşmesini sağlayabilmektedir [17].

4.4. Kavitasyon Olayı

Kavitasyon, latince cavus kelimesinden türemiştir ve bir sıvıda buhar kabarcıklarının oluşması anlamına gelmektedir[18].

Sonokimya mühendisliği kimyasal prosesler de ses (sonik) ve ses ötesi (ultrasonik) dalga uygulamalarını içermektedir. Sonokimya kimyasal tepkimeleri ve kütle aktarımını artırır veya ilerletir [16].

Ses ötesi dalgalar (ultrasound) ve kavitasyonun etkileri 100 yıldan daha fazla bir süre önce merak uyandırmıştır. Kavitasyon hakkındaki ilk kayıtlar 1895 yılında Thornycroft ve Bornaby ‘nin HMS Daring denizaltılarının pervanelerinin aşındığını ve oyulduğunu not aldıkları zamana dayanır. Bundan 22 yıl sonra 1917 de Lord Rayleigh sıkıştırılmayan akışkanlardaki kavitasyon olayının ilk matematik model tanımını yayımladı.

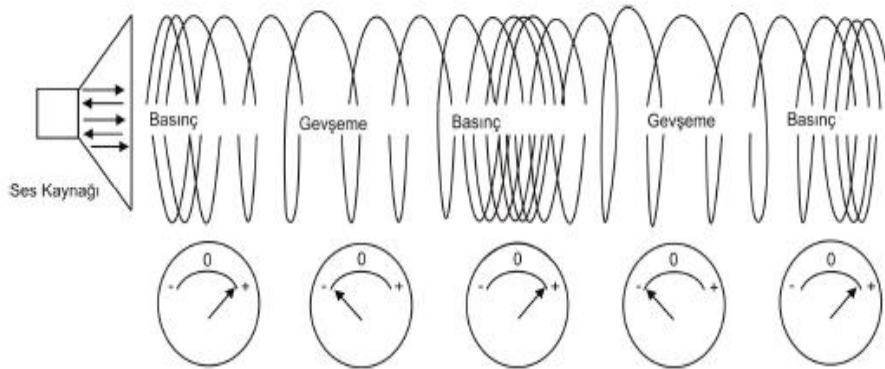
Kavitasyon olayı, gemi pervanelerindeki aşınmanın nedenleri araştırılırken fark edilmiştir. Yanlış yerleştirilmiş pervanelerin su içinde hızlı hareketi, tarakların arka yüzeyinde bir basınç düşüşü oluşturur ve böylece ince kabarcıklar üretilir.

Düzgün yerleştirilmiş pervaneler dahi kavitasyon etkisi nedeniyle aşınmaya maruz kalmaktadır. Pervanelerin yapımında kullanılan en iyi pirinç alaşım bile olumsuz olarak etkilenmektedir.

Kavitasyon kabarcıkları, bir sıvının güçlü ultrases dalgaları etkisi altında kalması sonucu üretilebilir. Bu kabarcıkların dağılması sonucu oluşan enerji, kimyasal işlemlerde büyük çapta kimyasal hızlanma ve değişimlere neden olmaktadır [14].

Kavitasyon Oluşumu

Ses titreşimleri, dönüşümlü olarak basınç ve gevşeme evrelerinden oluşan bir dalga olarak sıvı içerisine yayılır (Şekil 4.1) [19].

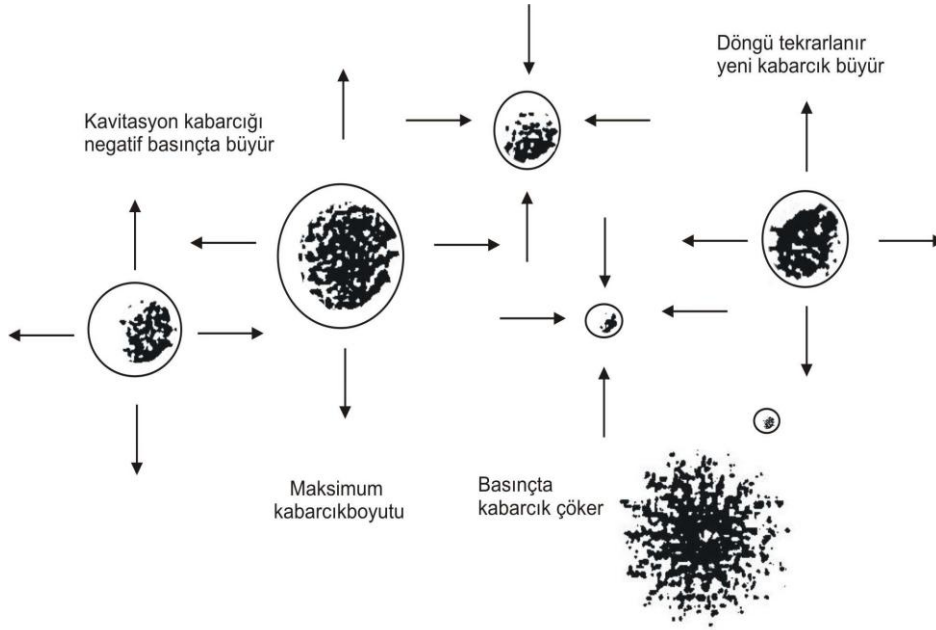


Şekil 4.1. Ses dalgalarının oluşturduğu sıkışma ve gevşeme evreleri.

Ultrases dalgalarının kaynağını, bir sıvı içine batmış ve çok küçük fakat hızlı vuruşları olan bir piston olarak düşünebiliriz. Bu analogiden, basınç dalgasının sıvı içerisine molekül sel iletişimler sayesinde iletilen, ileriye doğru vuruş şeklinde olduğu anlaşılır. Bir sıvı içindeki mikro kabarcıkların nasıl oluştuğunu açıklamak amacıyla araştırmalar yapılmıştır.

Araştırmalara göre, kavitasyon kabarcıklarını, ani olarak çöken geçici oyuklar ve titreşerek duraylı olarak kalan kalıcı oyuklar olarak ikiye ayırmak mümkündür. Dalganın gevşeme kısmını üreten hareket, pistonun çekme hareketidir. Piston saniyede 20000 vuruşluk bir hızla çalıştığı zaman ortamda ultrases oluşur. Eğer gevşeme evresi yeterli derecede güçlü ise, sıvıyı bağlayan moleküller arası kuvvetleri yenmesi için negatif basınç oluşur. Bu durumda moleküller, ince mikrokabarcıklar oluşturmak için birbirlerinden ayrılırlar ve gevşeme evresini izleyen basınç evresinde mikro kabarcıklar çökerler (Şekil 4.2).

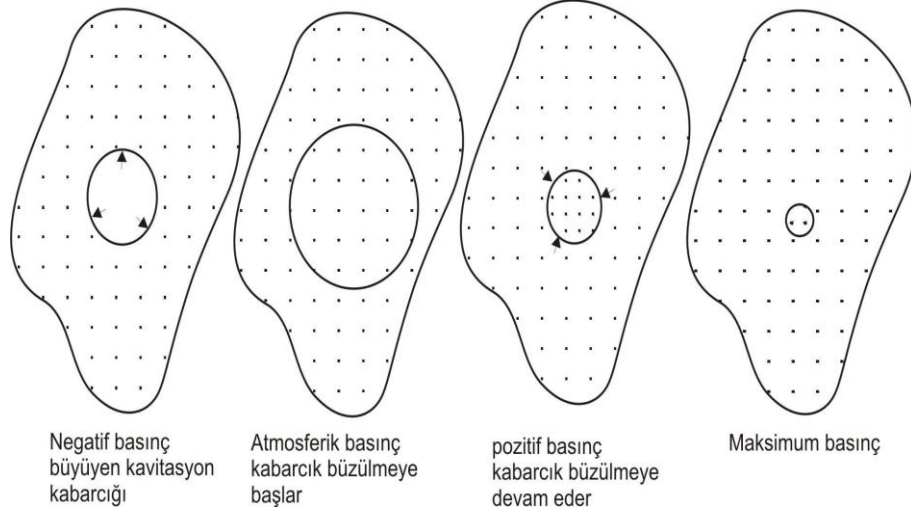
25 °C suda ultrases tarafından yaratılan kavitasyon kabarcıklarının çökmesi ile 5000 K bir sıcaklık ve 1000 atm'e varan basınçların yaratıldığı tahmin edilmektedir. Ayrıca kavitasyonel çökme, yüksek ısınma/soğuma hızı (>109 K/sec) ve su jetlerinin akışını oluşturmaktadır (~400 km/h) [18].



Şekil 4.2. Bir kabarcığın maksimum boyuta büyüyerek çökmesi.

Duraylı olarak kalan kalıcı kavitasyon kabarcıkları, daha yüksek basınçlarda oluşan uzun süre dayanıklı olarak kalabilen kabarcıklardır. Ses ortamının merkezinde küçük kabarcıkların bir akışı olarak gözlenmiştir. Kabarcıkların oluşum hızı, ses basınç genliğindeki değişimlere duyarlı olduğundan bu tipin başlangıç esigi kolaylıkla bulunabilmektedir

Bu tip oyuklanma, fazla miktarda çözünmüş gaz içeren sıvılarda oluştuğundan gazlı kavitasyon adını da alır. Şekil 4.3’de çözünmüş gazların varlığında oluşan kavitasyonun yastıklanması görülmektedir.



Şekil 4.3. Çözülmüş gazların varlığında oluşan kavitasyonun yastıklanması.

Ses dalgalarının negatif basınç döneminde sıvı ayrılarak kavitasyon kabarcığı oluşmaya başlar. Kabarcık içinde negatif basınç gelişirken sıvı içindeki çözülmüş gazlar, kabarcık içine sınır boyunca difüze olmaya başlar. Ses dalgalarının gevşeme döneminin geçmesi ve atmosferik basınca ulaşmasından dolayı, ses dalgalarının basınç dönemi boyunca kabarcık içine difüzlenen gazlar sıkışarak tekrar sıvı içine difüze olmaya çalışırlar. Fakat bu difüzyon, ilk durumdaki gibi kolaylıkla gerçekleşemez. Çünkü, bir kez büzülmüş kabarcığın yüzey alanı daha da küçülmüştür. Sonuç olarak, gaz içeren sıvı içinde oluşan kavitasyon kabarcığı, tamamen çökerek patlayamaz. İçerideki gaz yastıklanma etkisi yapar. Gelecek gevşeme fazı, kabarcık içine daha çok gaz çekecektir. Bu kabarcık, gaz dolu bir paket halinde kalarak yüzebilir hale gelecek ve yüzeye yükselerek sıvıyı gazsızlaştıracaktır [18].

Kavitasyonu etkileyen faktörler

Frekans

Frekansın artırılması şu iki sonucu ortaya çıkarmaktadır:

Sistemde kavitasyonun eşdeğer miktarını oluşturabilmek için radyasyonun gücünü arttırmak gerekir. Diğer bir ifadeyle, eğer aynı kavitasyonu oluşturacaksa, daha yüksek bir frekansta daha fazla bir güç gerekli olacaktır. Bunun sonucu olarak, temizleme ve plastik kaynak işlemi için seçilen frekanslar 20-40 kHz arasındadır. Ayrıca, sonokimya için de bu frekanslar kullanılmaktadır.

Genleşme döngüsü için gerekli süre, moleküllerin birbirlerinden yeterli miktarda uzaklaşmasıyla bir baloncunun oluşmasına imkan veremeyecek kadar kısadır. Ayrıca, yüksek frekanslarda çalışan transduserlerin çok yüksek ultrasonik gücü üretebilecek mekanik kapasiteye sahip olmadıkları unutulmamalıdır [19].

Çözücü Viskozitesi

Kavitasyonun eldesi, genleşme bölgesindeki negatif basıncın, sıvı içindeki doğal kohezyon kuvvetlerine üstün gelmesini gerekli kılmaktadır. Bu yüzden böyle kuvvetlerin büyük olduğu viskoz sıvılarda kavitasyonun elde edilmesi daha zor olacaktır.

Çözeltinin Yüzey Gerilimi

Düşük yüzey gerilimine sahip sıvılar kullanıldığında, kavitasyonun başlatılmasında bir azalma olacağı beklenebilir. Bu durum basit bir bağıntı değildir, fakat sulu çözeltiler söz konusu olduğunda, yüzeyaktif bir maddenin katılımı yardımcı olmaktadır.

Çözeltinin Buhar Basıncı

Düşük bir buhar basıncına sahip olan bir çözücünde kavitasyonu başlatmak daha zordur. Kaviteasyonun kolaylıkla oluşturulabilmesi için çözücünün daha uçucu olması gereklidir. Bu durumda ise, daha fazla buharın baloncuklar içine girmesi söz konusudur ve bu nedenle çarpışmadaki şiddet azalmaktadır.

Sıcaklık

Ortamın sıcaklığının artırılması ile buhar basıncı artacaktır ve daha önce anlatıldığı şekilde, kaviteasyon daha kolay elde edilecektir ve çarpışma şiddeti azalacaktır. Diğer bir faktör ise kaynama sıcaklığında baloncukların artacağı ve bu kaviteasyon baloncuklarının ses iletimine bir engel teşkil edeceklerdir. Sonuç olarak, bir sıvı kaynama noktasında sonikasyona tabi tutulursa, çok iyi bir sonokimyasal etki elde edilmemektedir.

Gaz Baloncukları

Ultrasonik enerji, bir sıvı içindeki gazın atılması için de kullanılmaktadır. Böylece sonikasyonda, kaviteasyon relatif olarak daha kolay olacaktır. Fakat gaz uzaklaştırıldıkça kaviteasyonun oluşturulması güçleşecektir. Üniform bir kaviteasyonun oluşturulabilmesi için sonokimyasal bir reaksiyonun içinden gaz baloncukları geçirilebilir.

Uygulanan Dış Basıncı

Dış basıncın artırılması, kaviteasyonun başlatılması için daha büyük bir ultrasonik enerjiye ihtiyaç olduğunu ifade eder. Daha önemli nokta ise, dış basıncın artırılması halinde, çarpımsa şiddetinin artması ve bunun sonucunda sonokimyasal etkinin yükselmesidir.

Sonikasyon Yoğunluğu

Sonikasyon şiddeti, direkt olarak ultrasonik kaynağın vibrasyon genliğiyle bağıntılıdır. Genel olarak, şiddetteki bir artış, sonokimyasal etkide de bir artışa yol açacaktır. Fakat sisteme giren ultrasonik enerji üç nedenden dolayı kesin olarak artırılmamaktadır. Bu nedenler şunlardır:

- Sonikatörde kullanılan transduserin boyut değişiminin artırılması, malzemeyi çatlatacak bozunmaya neden olacaktır.
- Yüksek vibrasyonel genlikte ultrasonik enerji kaynağı, tam bir çevrim boyunca sıvı ile temas giremeyecektir. Bu durum teknik olarak “Yeniden Birleşme” olarak bilinmektedir ve enerji kaynağından ortama gücün transferinde büyük bir verim kaybına sebep olmaktadır.
- Büyük miktardaki ultrasonik güç sisteme uygulandığında, çözelti içinde çok fazla sayıda kaviteyon baloncuğu oluşmaktadır. Bu baloncukların büyük bir çoğunluğu birleşecek ve daha kararlı baloncuklar oluşturacaklardır. Bunlar sıvı içinde ses enerjisinin geçişini yavaşlatabilecek ve sonokimyasal etkiyi vermek üzere çarpışacak olan daha küçük baloncukların çoğunu uzaklaştırabileceklerdir.

Sesin Zayıflaması

Çeşitli nedenlerden dolayı, ortam içinden geçerken sesin şiddeti azalacaktır. Bu enerjinin bir kısmı ısı sekline dönüşür. Bununla beraber, sonikasyon süresince ortamda oluşan ısınma çok az olmaktadır. Sesin zayıflama derecesi, frekansla ters orantılıdır. 118 kHz'deki sesin şiddeti 1 km uzunluğundaki su kütlesi içinden geçirilmesiyle yarıya inmektedir. 20 kHz'lik sesin şiddetinin yarıya indirilmesi için gerekli mesafe ise çok daha fazladır ve yaklaşık 90 km kadardır. Bu hesaplamalar belirli bir mesafede aynı şiddetlerin elde edilebilmesi için, daha yüksek başlangıç gücünün kullanımı gerekli olacağını açıkça göstermektedir.

4.5. Sonokimyasal Reaksiyonların Temelleri

Sonokimyasal tepkimeler, sisteme ses ötesi dalgalar verilerek gerçekleştirilen tepkimelerdir. Ses ötesi dalgaların kimyasal tepkimeler üzerindeki etkileri fiziksel ve kimyasal etkiler olmak üzere iki şekilde açıklanmaktadır. Ses ötesi dalgaların fiziksel etkileriyle katalizörün aktifliğini artırarak tepkimenin yürüyüşünü daha verimli hale getirmektedir. Ses ötesi dalgaların kimyasal etkileri ise, kavitasyon sırasında oluşan reaktif radikal bileşenlerin oluşumu nedeniyle reaksiyon hızının artması şeklinde açıklanmaktadır [16].

Ses ötesi dalgalar sıvı fazlı homojen sistemlerde kavitasyon olayını meydana getirerek akustik mikroakım veya çok küçük şekildeki girdaplara neden olmakta, böylece yığın çözeltinin kütle ve ısı aktarımını artırmakta ve hız gradyeni yaratarak kesme gerilimiyle sonuçlanmaktadır. Heterojen sistemlerde ise kavitasyonun mekanik etkileri görülmektedir. Kabarcık ile yığın çözelti ara yüzeyinde kabarcıkların asimetrik parçalanmasını sağlayarak, mikrojet şeklinde erozyon oluşturmaktadır.

Şimdiye kadar bahsedilen bu kimyasal olayları açıklamak için 4 teori önerilmektedir. Bu teoriler (1) Sıcak-nokta teorisi (2) elektrik teorisi (3) plazma yük dağılımı teorisi ve (4) süperkritik teori şeklinde sıralanabilir. Bunlar prolitik bozunma, hidroksil radikal oksidasyonu, plazma kimyası ve süperkritik su oksidasyonu gibi bazı aktivitelerin oluştuğunu öne sürmektedir. Sıcak-nokta teorisi, oluşan kabarcıkların şiddetle parçalanması esnasında noktasal olarak basıncın 1000 atmosferi üzerinde ve sıcaklığın yaklaşık 5000 K olduğundan bahsetmektedir. Elektrik alan teorisinde sınır koşullarda yoğun elektrik alan yüzünden parçalanma ile birlikte aşırı uçta (extreme) koşullar meydana gelmektedir.

Kabarcık oluşumu ve parçalanması esnasında ciddi bir elektrik alan gradyeni oluşmaktadır. Bunlar bağların kırılmasını ve kimyasal aktivitenin artmasını sağlamaktadır. Plazma teorisinde, elektrik alan teorisinde olduğu gibi yoğun elektriksel alandan dolayı aşırı uçta (extreme) koşullar meydana gelmekte ve gerçek

bir iç patlamanın gerçekleşmediği vurgulanmaktadır. Kavite kimyasının esas parçalanmış, bir parçalanma prosesiyle oluşan korona-tipi akıma benzetilmektedir. Sonokimya ile korona kimyası arasında pek çok benzerlik olması bu fikri desteklemekte ve kabarcıklar içinde mikroplazmaların oluşturması bu görüşleri desteklemektedir. Süperkritik teori, kabarcık-çözelti ara yüzeyinde bir tabakanın var olduğunu ileri sürmektedir ve burada sıcaklık ve basınç suyun kritik koşullarının (647 K, 22.1 MPa) üstünde olabilmekte ve fiziksel özellikler gaz ile sıvı arasında yer almaktadır.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

5.1. Platin Üzerinde OİR Reaksiyonu

Asidik ortamda, platin üzerinde oksijen indirgenme reaksiyonu, baskın ölçüde su oluşumu (bazik ortamda OH⁻) ile son bulan 4 elektronlu yolu takip eder. Oksijenin çeşitli indirgenme ara ürünleri ve platin yüzey oksitleri veya hidroksitleri yüzünden reaksiyon mekanizması oldukça karışıktır. Deneysel yoldan ölçülen oksijen indirgenmesine ait elektrokimyasal parametreler sadece hız belirleyici basamağa kadar bilgi sağlar. Reaksiyonun yavaş kinetik hızı nedeniyle, geri yöndeki reaksiyon (oksijen oluşumu), platin yüzeyinde oksitlenmiş fazların bulunduğu, belirgin ölçüde daha yüksek bir potansiyelde gerçekleşir. Elektrot yüzeyindeki bu değişim, geri yöndeki reaksiyonun elektrokimyasal özelliklerinin hız belirleyici basamağı takip eden OİR reaksiyonunun reaksiyon basamakları hakkında bilgi sağlayamaz. Bu yüzden mekanizmanın tam olarak anlaşılması için birçok yöntem denenmiş ancak genel bir sonuca ulaşılammıştır [10].

5.2. Platin İçermeyen Katalizörler

K. Lee ve ark., asidik ortamdaki oksijen indirgenme reaksiyonu için soy metal içermeyen üçlü W-Co-Se katalizörünü sentezlemişlerdir. W-Co-Se katalizörünün 0,5M H₂SO₄ içerisinde 0,05 V ile 0,8 V arasında elektrokimyasal kararlılık gösterdiği görülmüştür [20].

5. Gojkovic ve ark., karbon destek üzerine adsorbe edilmiş ve 200 ile 1000 C° arası sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüş FeTMPP-Cl (Demirtetrametoksifenilporfirin) üzerinde oksijen indirgenmesini incelemişlerdir. Oksijen indirgenme hızının ısıtılma işlemi sıcaklığı ile birlikte arttığını, sülfat, perklorat ve fosfat anyonlarının reaksiyon hızı üzerinde etkisinin olmadığını görmüşlerdir. FeTMPP-Cl katalizörü alkali ortamda Pt/C katalizörü ile benzer aktivite göstermesine rağmen, PEMYH çalışma şartlarından olan asidik ortamda platine göre daha düşük aktivite göstermiştir [14].

M. Lefevre ve J. Dodelet, ClFeTMPPP'nin (Cl-Fe tetrametoksifenil porfirin) pirolizlenmesiyle farklı destek malzemeleri üzerine adsorbe edilmiş Fe bazlı katalizörlerin karakterizasyonunu yapmışlardır. En iyi katalitik aktivitenin elde edildiği ölçümde peroksit oluşum oranı %5'in altındadır. Ne var ki çok düşük oranlarda peroksitin bile katalizörün ayrışarak çözeltiliye demir iyonlarını bırakmasına ve katalitik aktivitenin düşmesine neden olduğu görülmüştür [22].

J. Moreira ve ark., emdirme tekniği ile ağırlıkça %2 ve %4 Pd içeren Pd/C ve Pd/Vulcan (Vulcan; karbon siyahı) katalizörlerini sentezlemişlerdir. Farklı destek malzemelerinin etkisini araştırdıkları çalışmalarında, katotta karbon siyahı destekli paladyumun karbon destekli paladyuma göre daha yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır [23].

O. Savadogo ve ark., asidik ortamda oksijen indirgenme reaksiyonunu geliştirmek için platin içermeyen paladyum alaşımlarını (PdCo, PdCr) hazırlamışlardır. Pd-Co alaşımlarının ortam şartlarında kimyasal yönden kararlı olduğu ve teorik hesaplamalardan PEM yakıt hücresinde platine göre 0.25 V'a varan ölçüde daha az aşırıgerilime neden olabileceği sonucuna varılmıştır [24].

H. Zhong ve ark., PEM yakıt hücresi katotunda OİR reaksiyonunda kullanmak üzere karbon destekli molibden nitrür ($\text{Mo}_2\text{N}/\text{C}$) katalizörünü sentezlemişlerdir. 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde oksijenin indirgenmesi neredeyse tamamen 4 elektronlu yol üzerinden yürümektedir. $\text{Mo}_2\text{N}/\text{C}$ katalizörü, PEM yakıt hücresinde OİR reaksiyonu için yüksek performans göstermiş ve soy olmayan metallere alternatif olabileceğini göstermiştir [25].

S. Marcotte ve ark., kobalt bazlı katalizörlerin asidik ortamda OİR üzerindeki elektrokatalitik etkinliğini incelemişlerdir. Katalizörler, kobalt asetat (CoAc) öncü tuzunun amonyakça zengin bir indirgen atmosferinde ısıl işleminden geçirilmesiyle hazırlanmıştır. Dönen halka-disk elektrotlu voltametri (RRDE, rotating ring-disk voltammetry) ölçümlerinde Co bazlı katalizörlerin OİR aktivitesinin yüksek olduğu görülmüştür. Disk potansiyeli, destek malzemesi türü ve kobalt öncül tuzunun

konsantrasyonunun katalizörlerin aktivitesini etkileyen en önemli parametreler olduğu görülmüştür [26].

H. Meng ve P. Shen, tungsten karbür ile desteklenmiş Ag kompozit katalizörlerini sentezleyerek oksijenin bazik ortamdaki elektrokatalitik indirgenmesini incelemiştir. OİR kinetiğinin dönen halka-disk elektrotlu voltametri tekniği ile incelendiği bu çalışmada Ag/C, Ag-W₂C/C ve W₂C/C katalizörleri platine benzer katalitik aktivite göstermiştir [27].

5.3. Saf Platin Katalizörler

Z. Liu ve ark., mikrodalga yardımcı poliyol prosesi ile karbon (vulcan XC-72) ve karbon nanotüpleri destekli platin katalizörlerinin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. TEM analizinde platin partiküllerinin boyutlarının 2-6 nm arasında olduğu görülmüştür. Oksijen indirgenmesi döngülü voltametri tekniği ile incelenmiş ve her iki destek malzemesi ile hazırlanan katalizörün de yüksek aktivite gösterdiği ve PEM yakıt hücresi uygulamaları için uygun olduğu bulunmuştur [28].

E. Guilminot ve ark., PEM yakıt hücrelerinde elektrot destek malzemesi olarak platinlenmiş selüloz bazlı karbon aerojellerini kullanmışlardır. Pt/CA katalizörlerin yarı yatışkın hal voltametri analizi ile belirlenen OİR kinetik parametrelerinin Pt/Vulcan XC72R ile kıyaslanabilir ölçüde olduğunu bulmuşlardır [29].

T. J. Schmidt ve ark., çeşitli anyonların varlığında tipik bir Pt/C katalizörü üzerindeki oksijen indirgenme reaksiyonunu çalışmışlardır. Anyonların adsorpsiyon bağ kuvvetlerinin artış sırası ile uyumlu olarak, OİR aktivitesi ClO⁻ > HSO₄⁻ > Cl⁻ sırasına göre azalmaktadır [30].

A. Bayrakçeken ve ark., platin bazlı katalizörleri farklı destek malzemeleri üzerinde (multiwall karbon nanotüpler, vulcan XC72R ve black pearl) süperkritik CO₂ ile çöktürme tekniğini kullanarak hazırlamışlardır. XRD ve HRTEM sonuçları platin partiküllerinin boyutlarının 1-2 nm arasında olduğunu açığa çıkarmıştır.

Döngülü voltametri analizine göre, hazırlanan katalizörlerin elektroaktif yüzey alanlarının ticari E-TEK™ Pt/C katalizörlerin yaklaşık üç kat daha geniş olduğu görülmüştür. Dönen disk elektrotlu voltametri ölçümünde OİR kinetiği incelenmiş ve oksijenin büyük oranda suya indirgendiği belirlenmiştir [31].

A. Pozio ve ark., yüksek yüzey alanına sahip farklı destek malzemesi içeren Pt/C katalizörleri döngülü voltametri ölçümleri ile karşılaştırmışlardır. Laboratuarda yüksek yüzey alanlı karbonun üzerine kloroplatinik asitin emdirilmesi ile hazırlanan Pt/C katalizörlerin ticari Pt/C katalizörlere benzer performans sağladığı görülmüştür [23].

U. A. Paulus ve ark., dönen halka-disk elektrotlu voltametri tekniği ile yüksek yüzey alanlı Pt/C katalizörler üzerindeki oksijen indirgenme reaksiyonunu çalışmışlardır. 0,5M H₂SO₄ ve 0,5M HClO₄ ortamlarındaki ölçümlerin karşılaştırılması, bisülfat anyonlarının adsorpsiyonunun OİR aktivitesini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür [32].

J. W. Guo ve ark., sitrik asit ile stabilize edilmiş Pt/C nanokatalizörlerinin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonunu çalışmışlardır. Katalizörler, indirgen olarak sodyum borhidrürün kullanıldığı yaş emdirme indirgeme tekniği ile hazırlanmış ancak daha küçük boyutlu platin partikülleri ve daha yüksek bir dağılım elde edebilmek için katalizör mürekkebine sitrik asit katılmıştır. Döngülü voltametri ölçümleri 400 C°'de hazırlanmış katalizörlerin daha yüksek aktivite sağladığını gösterirken, en yüksek elektroaktif yüzey alanına sahip katalizör 2:1 (SA:Pt) oranına sahip katalizörden elde edilmiştir [34].

5.4. İkili Metal Katalizörler

Y. Cho ve ark., paladyum bazlı paladyum-platin (19:1 oranında) alaşımlarını sentezleyerek PEM yakıt hücresi anot ve katodu için kullanılabilirliğini incelemiştir. Katalizörler karbon destek üzerine geleneksel sodyum borhidrürlü indirgeme yöntemi ile dondurarak kurutma işleminin birleştirilmesi ile hazırlanmıştır.

Pt-Ni ve Pt-Co katalizörlerin saf platine göre daha küçük partikül boyutuna (2.2 nm civarı) ve daha yüksek elektrokimyasal yüzey alanına ($57 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olduğunu bulmuşlardır [35].

L. Xiong ve ark., düşük sıcaklıkta sodyum formatlı indirgeme ile nano boyutlu Pt-M (M = Fe, Co, Ni ve Cu) ikili alaşımlarını sentezlemişlerdir. Pt-M alaşım katalizörleri oksijen indirgenme reaksiyonuna karşı saf platine göre daha yüksek katalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır. Sentezlenen katalizörler içinde, en yüksek katalitik aktivite ve en düşük polarizasyonu 1:7 oranında sentezlenmiş Pt-Co alaşımı göstermiştir. Orta derecede sıcaklıklarda ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) ısıl işlem uygulanması yüzey oksitlerinin temizlenmesine bağlı olarak katalitik aktiviteyi artırırken, yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemler ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) partikül boyutunun artması nedeniyle aktivitede düşüşe neden olmaktadır [36].

U. Koponen ve ark., Pt, Pt-Ru ve Pt-Co katalizörlerini PEM birim hücresinde döngülü voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Bu çalışmalarında elektrokatalitik aktivitenin katalizör içerisindeki platin yoğunluğu ile doğru orantılı olduğunu ve membran elektrot demetindeki platinin kütleye yüzde 30'unun elektroaktif olduğunu belirlemişlerdir [39].

C. J. Tseng ve ark., oksijen indirgenme reaksiyonundaki katalitik aktivite artışının nedenlerini aydınlatmak için farklı indirgenler kullanarak indirgenme yoluyla nano boyutlu Pt-Cu/C katalizörlerini sentezlemişlerdir. TEM analizi, katalizör partikül boyutunun ısıl işlem sıcaklığı ile arttığını ve kullanılan indirgen maddeye göre farklılık gösterdiğini tespit etmişlerdir. CuSO_4 öncül tuzu ile polyol tekniği ile hazırlanan katalizörler iyi bir dağılım göstermiştir. Pt-Cu/C katalizörü Pt/C'ye göre daha yüksek özgül aktivite göstermiştir. 300°C üzerindeki ısıl işlemler partiküllerin kümeleşmesine ve bu yüzden katalitik aktivite düşüşüne neden olmaktadır [38].

J. R. C. Salgado ve ark., formik asit (indirgeme) metodu ile karbon destekli katalizörlerini sentezleyerek PEM yakıt hücresinde OİR reaksiyonunda kullanmışlardır. XRD analizinde, Co varlığında platin partikül boyutunda artış

olduğu görülmüş ve Pt-Co alaşım oluşumuna dair kanıt bulunamamıştır. Yüksek sıcaklıkta ısıl işlemde sonra ise (900 °C) kısmi alaşımlanma gözlenmiştir. İkili alaşımların elektrokatalitik aktivitesi ısıl işlem sıcaklığı ile birlikte artış göstermekte ve büyük partikül boyutuna rağmen (saf platinin yaklaşık 5 katı) Pt/C katalizörünün aktivitesi ile arasında fazla fark yoktur [40].

E. Antolini ve ark., birinci periyot geçiş elementleri ile alaşımlanmış platin katalizörlerinin (Pt-M/C) düşük ve orta sıcaklıklarda hazırlanışı ile ilgili bir literatür değerlendirmesi yapmış, ayrıca 3:1 oranında Pt-Co alaşımını sentezleyerek incelemişlerdir. Yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemler metal partiküllerinde istenmeyen bir artışa neden olduğu için katalizör sentezinde ısıl işlem uygulanmamıştır. İndirgeyici ajan olarak NaBH_4 kullanılmıştır. Çalışmalarının sonunda, katalizörlerdeki Co miktarının ve alaşımlanmamış Co oranının NaBH_4 konsantrasyonu ile arttığı, sentez sıcaklığı (40 °C'den 80 °C'ye) artırıldığında partikül boyutunun da arttığı yönünde çıkarımlarda bulunulmuştur [41].

L. Xiong ve T. He, karbonil komplekslerinin yüksek sıcaklıklarda ayrıştırılmasıyla tungsten bazlı PtW/C katalizörünü sentezlemişler ve oksijen indirgenmesi için incelemişlerdir. XRD verilerinden PtW nanopartiküllerinin metal bileşimine bağlı olduğu ve tungsten oranının % 65'in altında olduğu durumlarda yapının yüzey merkezli kübik ağırlıklı olduğu anlaşılmaktadır. Yüksek tungsten oranlarında faz ayrışması ortaya çıkmaktadır. Pt/W nanopartikülleri, oksijen indirgenme reaksiyonuna karşı Pt/C katalizöründen daha yüksek katalitik aktivite göstermektedir [42].

F. Lima ve ark., karbon destek üzerine dağılmış Pt-V, Pt-Cr ve Pt-Co elektrokatalizörlerinden oluşan ince aktif tabakaların bazik ortamda OİR kinetiğini incelemişlerdir. XANES (*X-Ray absorption near edge structure*) sonuçları platinin 5d bant boşluğu mesafesinin arttığını gösterirken, EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*) sonuçlarına göre farklı alaşımlardaki Pt-Pt atomlararası mesafesi Pt/C katalizöründekine göre azalmaktadır. Elektrokimyasal karakterizasyon, OİR reaksiyonu için ağırlıklı olarak 4 elektronlu mekanizmanın

takip edildiğini göstermektedir. En yüksek elektrokimyasal aktivite 850 °C'de ısıtılma işlemi görmüş Pt-V katalizörü tarafından sağlanmaktadır [43].

T. Toda ve ark., Pt-Fe alaşım katalizörü üzerinde O₂ indirgenmesini çalışmışlardır. O₂ indirgenme kinetiğinde oldukça büyük gelişme sağladıkları çalışmalarında, %50 Fe içeren Pt-Fe alaşımının elektrokatalitik aktivitesinin saf platinin aktivitesinden 25 kat daha fazla olduğunu görmüşlerdir. Deneysel olarak alaşım katalizör yüzeyinin yığın alaşımın elektronik yapısı ile modifiye edilmiş saf platinden oluşan ince (kalınlığı 1 nm'den az) bir tabakadan oluştuğunu belirlemişlerdir. Katalitik aktivitedeki artışı Pt-Pt mesafesindeki değişim yerine platinin yüzey atomlarının 5d bant boşluğundaki artışa bağlamışlardır [44].

M. Min ve ark., platin bazlı ikili alaşımların partikül boyutu ve alaşımlanma derecelerinin aktiviteleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, yaşlandırma yöntemi kullanılarak Pt-Ni, Pt-Co ve Pt-Cr katalizörleri sentezlenmiş ve oksijen indirgenme reaksiyonunun katalizinde kullanılmıştır. Min ve ark., katalizör yüzey alanının artması ile özgül aktivitenin azaldığını görmüşlerdir. Ayrıca Pt-Pt bağ mesafesinin azalmasının oksijen adsorpsiyonunu kolaylaştırdığı yorumunu yapmışlardır [45].

5.5. Üçlü Metal Katalizörler

A. Seo ve ark., platinin Co, Cu, Cr ve Ni metalleri ile üçlü alaşımlarını sentezlemişler ve PEM yakıt hücresinde O₂ indirgenmesindeki artışın kaynağını aydınlatmaya çalışmışlardır. Akım-potansiyel polarizasyon eğrilerine göre katalizörlerin tamamı Pt/C'den daha yüksek performans göstermiştir. Platinin geçiş metalleri ile alaşımlanması sonucu elektronik halinin ve en yakın komşu platin atomu ile olan Pt-Pt bağ mesafesinin değiştiği, buna bağlı olarak O₂ indirgenme katalitik aktivitesinin önemli ölçüde arttığı sonucuna varılmıştır [46].

M. Neergat ve ark., Co, Cr ve Ni ile oluşturdukları ikili alaşımlarının yanında, Pt-Co-Cr ve Pt-Co-Ni üçlü alaşımlarının oksijen indirgeme aktivitelerini incelemişlerdir.

Katalizörlerin hazırlanışında metal kütlesi destek malzemesi ile birlikte toplam kütlenin yüze %20'sini oluşturacak şekilde ayarlanmıştır. Üçlü alaşımlarının XRD desenleri düzenli tetragonal yapıyı işaret etmektedir. İkili alaşımlardan Pt-Co en iyi katalitik aktiviteyi verirken, üçlü alaşımlar da Pt/C'ye göre yüksek aktivite göstermişlerdir. Pt-Co-Cr ve Pt-Co-Ni üçlü alaşımlarının aktif yüzey alanı sırasıyla 84 ve 97 m²/g olarak bulunmuş ve Pt/C aktif yüzey alanı ile kıyaslanabilir olduğu görülmüştür (103 m²/g) [47].

5.6. Sonokimyasal Katalizörler

C.A. Angelucci ve ark., platinin Ru metali ile ikili alaşımını sonokimyasal indirgeme yöntemi ile farklı oranlarda sentezlemişler ve PEM yakıt hücresinde OİR aktivitesindeki artışın kaynağını aydınlatmaya çalışmışlardır. Akım-potansiyel polarizasyon eğrilerine göre hazırlanan katalizörlerin tamamı Pt/C'den daha yüksek performans göstermiştir. Platinin geçiş metalleri ile alaşımlanması sonucu elektronik halinin ve en yakın komşu platin atomu ile olan Pt-Pt bağ mesafesinin değiştiği, buna bağlı olarak OİR katalitik aktivitesinin önemli ölçüde arttığı sonucuna varılmıştır. En iyi sonucu Pt-Ru/C 1:1 oranında elde etmişlerdir [48].

M. Nakanishi ve ark., platinin Au metali ile ikili alaşımını sonokimyasal indirgeme yöntemi ile iki farklı yüzey aktif SDS (Sodyum dodesil sülfat) ve PEG-MS (Polietilen glikol monostearat) kullanarak sentezlemişler. Kolloidal yapıda katalizörler elde edilmiştir. Atomik yapının yüzey aktif madde kullanarak değiştiği sonucuna varılmıştır. En iyi sonucu Polietilen glikol monostearat adlı yüzey aktif madde ile elde etmişlerdir [49].

Y. Mizukoshi ve ark., platinin iyonlarına indirgenmesinde yüzey aktif malzemenin rolünü incelemişlerdir. Yüzey aktif malzemenin akustik kaviteasyonu olumlu etkilediğini bulmuşlardır [50].

T. Akita ve ark., Au-Pd ikili metal katalizörünü nanopartikül boyutta hazırlayıp TEM sonuçlarını incelemişlerdir. Pd ve Au metallerinin latislerinin ikili olduğunda genişlemekte ve çakışmakta olduklarını bulmuşlardır. Katalizör olarak soy metallerin yerine ikili metallerin kullanılabileceğini belirtmişlerdir [51].

T. Fujimoto ve ark., çeşitli metallerin nanopartikül boyutta sonokimyasal yöntem ile hazırlayıp partikül boyutlarını incelemişlerdir. Katalizörlerin partikül boyutunun 1 nm lere kadar düşürüldüğü belirtilmiştir [52].

Literatüre bakıldığında, PEM yakıt hücresi performansının artırılması amacıyla katottaki oksijen indirgenme reaksiyonunun (OİR) elektrokatalizinin daha etkin ve ucuz yöntemlerle gerçekleştirilmesi amacıyla platin alaşımlarına odaklanıldığı görülmektedir. OİR reaksiyonunun karmaşık mekanizmasının yeterince aydınlatılamamış olması, katalizör arayışında teorik tümevarım yöntemi yerine, deneysel bilgilerin ön plana çıktığı tündengelimsel yöntemlerin tercih edilmesine neden olmuştur. Kombinatoriyel yaklaşım da denen bu yol, mümkün olduğunca fazla katalizör türünün ve bileşiminin denenmesini içermektedir. Ancak doğaldır ki bu yöntemde de olayların arkasındaki neden sonuç ilişkisinin aydınlatılması teorinin gelişmesi için gerekli olduğundan, geliştirilecek katalizörlerin spesifik özelliklerinin ve elektrokatalitik sürecin çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile incelenmesi gerekir.

Bu çalışmada, PEM yakıt hücresi katotunda kullanılmak üzere platinin Cu, Fe ve Ag geçiş metalleri ile yaptığı ikili alaşımların iki farklı yöntem ile sentezlenmesine ve fiziksel karakteristikleri ile elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bilimsel literatürde, PEM yakıt hücrelerinin ticarileştirilmesine yönelik çalışmaların büyük ölçüde katottaki OİR (oksijen indirgenme reaksiyonu) üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Oksijenin indirgenme yarı reaksiyonuna girmekteki isteksizliği heterojen katalitik yüzeylerin ve bunun için de platin gibi son derece pahalı katalizörlerin kullanımını zorunlu kılmaktadır. Platinin farklı metallere karıştırılarak kullanılması, bir yandan daha az miktarda kullanılmasını mümkün kılarken, diğer yandan elektronik ve geometrik etkenlerden dolayı katalitik aktivitesini artırmaktadır.

Bu bilgiler ışığında, platinin Ag, Cu ve Fe ile oluşturacağı ikili katalizörlerin (PtAg, PtCu ve PtFe) sentezlenmesine ve karakteristik özelliklerinin incelenmesine karar verilmiştir.

6.1. Katalizör Türünün ve Sentez Yönteminin Seçimi

İkili alaşımları oluşturan platin dışındaki diğer elementler genelde birinci periyot geçiş elementleri içerisinden seçilir.

Tamamen düzenli yapıya sahip ikili alaşımların oluşumu 700 °C üzeri ısı işlemler sonrasında gerçekleşmektedir [11]. Düşük sıcaklıkta ısı işlem ile veya ısı işlem kullanmadan hazırlanması halinde küçük partikül boyutuna sahip katalizörler elde edilmektedir. Yüksek sıcaklıkta ısı işlemler genelde partiküllerin yığılmasına neden olmakta ve partikül boyutu 4 nm üzerinde katalizörler elde edilmektedir [12]. Bu çalışmada, literatürde platinin Ag ile olan alaşımları üzerine yapılan çalışmaların oldukça az oluşu ve Cu ile Fe içeren ikili alaşımlarının iyi aktiviteler sağladığı da göz önüne alınarak değişik oranlarda platin içerecek şekilde Pt-Ag/C, Pt-Cu/C ve Pt-Fe/C katalizörlerinin hazırlanması uygun bulunmuş, hazırlama yönteminin ise partikül yığılmasının önüne geçebilmek için düşük sıcaklıkta (200 °C) ısı işlem ile yürütülmesine karar verilmiştir.

Yaş emdirme yöntemi, metalleri tek basamakta destek üzerine çöktürme işlemi şeklinde uygulanmıştır.

Metal öncülleri olarak platin için H_2PtCl_6 (kloroplatinik asit-merck), bakır için $CuSO_4$ (Sigma-Aldrich), demir için $Fe(NO_3)_3$ (Sigma-Aldrich), ve gümüş için $AgNO_3$ (Sigma-Aldrich), tuzları seçilmiştir. Destek malzemesi olarak ise literatürde kullanılan en yaygın destek malzemesi olan karbon siyahı (Vulcan XC-72- Cabot) kullanılmıştır.

6.2. Materyaller

Destek maddesi; Karbon Siyahı (Vulcan XC-72R)

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 $10-2000 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişen grafit veya amorf yapılı karbon siyahları verir. Karbon siyahını oluşturan partiküller ($10-40 \text{ nm}$) üretim sırasında kümeleşerek daha büyük çaplı ($20-100 \text{ nm}$) aglomeratlar oluştururlar. Yakıt hücrelerinde en yaygın olarak kullanılan karbon siyahı, $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 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. Makrogözenekli yapısı, reaktant gazların reaksiyon yüzeylerine hızlı ulaşmasını sağlayarak difüzyondan kaynaklanan polarizasyonların etkisi azalmaktadır.

Katalizör sentezinde destek malzemesi olarak Cabot firmasından temin edilen Vulcan XC-72R karbon siyahı kullanılmıştır. Vulcan XC-72R, $250 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olup makrogözenekli yapıdadır [53].

Metal öncül tuzları

Kloroplatinik asit heksahidrat ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 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 ($AgNO_3$), 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 ($CuSO_4$) bakır içeren katalizörlerin sentezinde, karbon destek üzerinde bakır metalinin elde edilmesinde kullanılmıştır. Genelde hidratları şeklinde bulunur ve suda çözünürlüğü yüksektir.

Demir nitrat ($Fe(NO_3)_3$) demir içeren katalizörlerin sentezinde, karbon üzerinde metalik demir partiküllerinin elde edilmesinde kullanılmıştır. Demir nitrat su, alkol ve aseton içerisinde çözünebilme yeteneğine sahiptir.

6.3. Metot ve Çalışmanın Aşamaları

Deneysel çalışmalar dört aşamadan oluşmaktadır;

- Katalizörlerin sentezi
- Isıl işlem
- Fiziksel karakterizasyon
- Elektrot hazırlama ve elektrokatalitik karakterizasyon

Karbon destek üzerinde platinin Ag, Cu ve Fe geçiş metalleri ile oluşturacağı ikili katalizörler PtAg/C, PtCu/C ve PtFe/C'dir. Katalizör içerisindeki metallerin bağıl atomik oranları katalizörün fiziksel ve katalitik özelliklerini etkilemektedir. Özellikle platinin katalizör içerisindeki oranının katalizörün maliyetini önemli ölçüde etkilediği dikkate alınarak platinin diğer metallere göre bağıl oranı farklı olacak şekilde farklı bileşimde katalizörler hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler ve içerdikleri metallerin bağıl atomik oranları Çizelge 6.1'de görülebilir.

Çizelge 6.1. Sentezlenen katalizörler ve içerdikleri metallerin bağıl atomik oranları

Katalizör	Oran, M1	Yüzde platin oranı, %
PtAg/C	6:1	85,71
	1:1	50,00
	1:6	14,29
PtCu/C	6:1	85,71
	1:1	50,00
	1:6	14,29
PtFe/C	6:1	85,71
	1:1	50,00
	1:6	14,29

6.3.1. Katalizörlerin sentezi

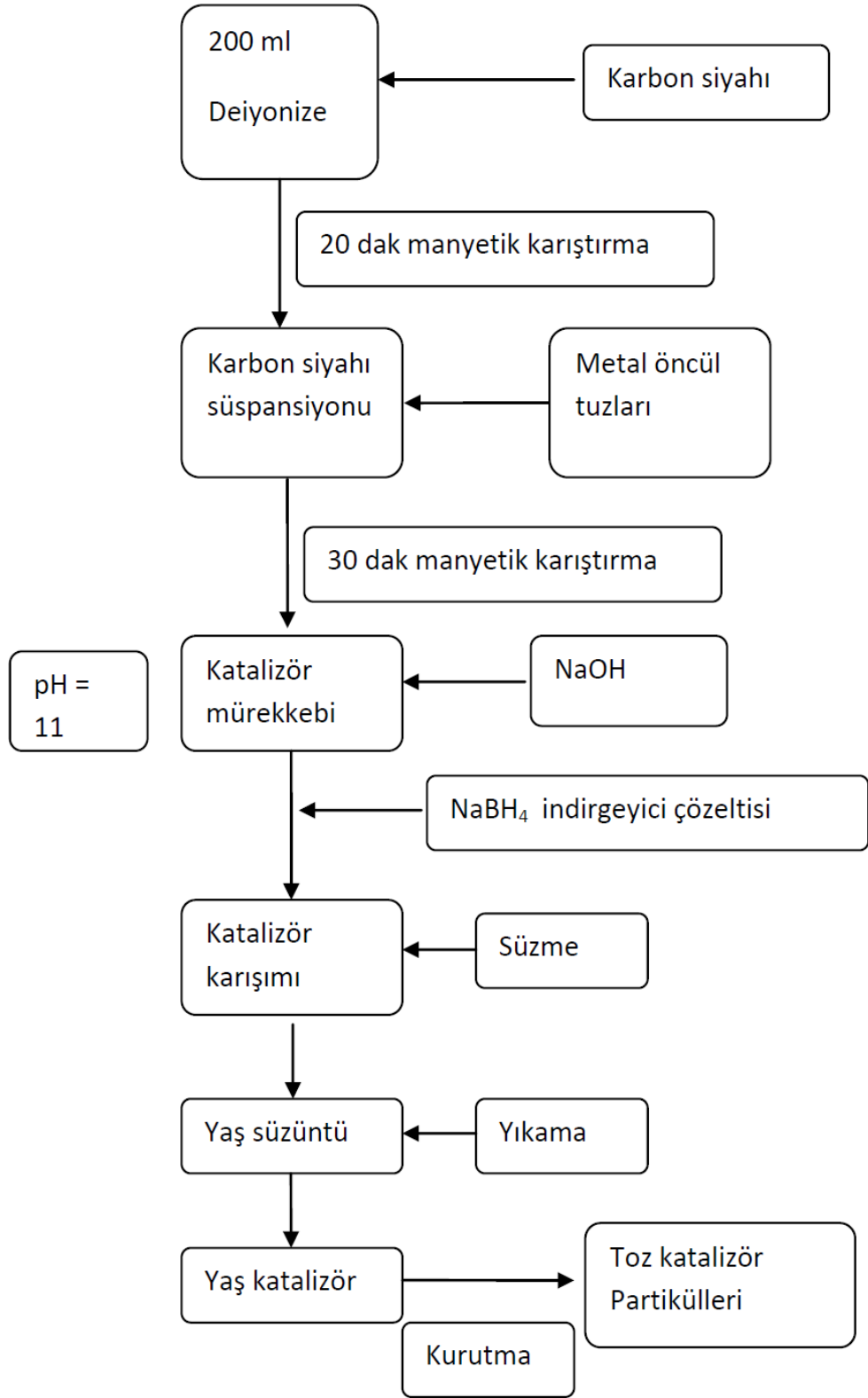
Katalizörlerin sentezinde, hedeflenen metal bileşiminin sağlanmasında ve küçük boyutlu partiküllerin eldesinde 1.yöntem olarak başarılı bir teknik olan klasik yaş

emdirme -indirgeme yöntemi ve 2.yöntem olarak sonokimyasal sentez (ultrasonik enerjinin kullanımı) tekniği izlenmiştir. Bütün katalizörler toplam metal yükü kütlece %20 olacak şekilde sentezlenmiştir. Katalizörün geriye kalan kütlece %80'lik kısmını karbon siyahı oluşturmaktadır. Katalizörlerin her birinin kütlesi 0,65 ile 0,8 gr arasında değişmekte, metal yükü de katalizör toplam kütlelerine göre 0,13 ile 0,16 gr arasında değişmektedir.

Sodyumborhidrür ile yaş emdirme - indirgeme yöntemi

Sentez aşamasında, belli miktarda karbon siyahı 200 ml deiyonize su içerisinde önce manyetik karıştırma ile dağıtılmıştır. Bu süspansiyona, katalizörün içereceği metallerin öncül tuzları katılarak 55 dk. 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 ayarlanmış ve 10 dakika karıştırılmıştır.

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 ilavesi ve 10 dakikalık karıştırma işlemi ile indirgenmiştir. İndirgenme işleminin tamamlandığından emin olmak için NaBH₄ indirgen çözeltisi aşırı miktarda kullanılmıştır. Toplam karıştırma süresi 75 dakika olmuştur. Elde edilen karışım daha sonra süzölmüş ve artık iyonların uzaklaştırılması için 40 °C deki deiyonize su ile iki kez ve soğuk deiyonize su ile bir defa olmak üzere 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.



Şekil 6.1 Sodyumborhidrür ile yaş emdirme - indirgeme yöntemi sistematığı

Sonokimyasal sentez yöntemi

Katalizörlerin sentezinde ikinci yöntem olarak, literatürde hedeflenen metal bileşiminin sağlanmasında, daha küçük nanoboyutlu partikül ve homojen dağılımının eldesi ile alaşımlanma derecesinin yüksek olduğu yeni bir teknik olan sonokimyasal sentez yöntemi izlenmesi planlanmıştır.

Sentez aşamasında, belli miktarda karbon siyahı 200 ml deiyonize su içerisinde önce manyetik karıştırma ile 20 dakika karıştırılarak dağıtılmıştır. Bu süspansiyona, katalizörün içereceği metallerin öncül tuzları katılıp manyetik karıştırma ile 30 dakika daha karıştırılmıştır. Karışım daha sonra Şekil 6.2 deki düzenek kullanılarak 25 dakika sonokimyasal işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem sırasında Bandelin marka, HD 3200 model ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır. Cihazın çalışma sırasındaki ayarları 20 kHz frekans, 80 W güç ve % 50 açıklıktır. Su banyosu (antifriz -buz karışımı) -5/0 °C 'ye ayarlanıp karışımın sıcaklığı 20-25 °C 'ye ayarlanmıştır. Ortamdan oksijenin uzaklaştırılması için Argon gazı kullanılmıştır.

Elde edilen karışım daha sonra santrifüj edilip ve deiyonize su ile yıkanıp ve 80 °C de vakum altında kurutulmuştur.

Sonokimyasal yöntem deney düzeneğinde sıcaklık parametresinin sabitlenmesi için çalışmalar

Sistemde sadece su kullanılarak 30 dakika süre ile çalışma yapıldığında suyun sıcaklığının 2 °C/ dakika sıcaklık artışı olduğu belirlenmiştir. PtFe/C 6:1 katalizörü hazırlanarak sıcaklık değişimi incelenmiş ve sıcaklığın su banyosu kullanılmaz ise 45 °C lere kadar yükseldiği gözlemlenmiştir.

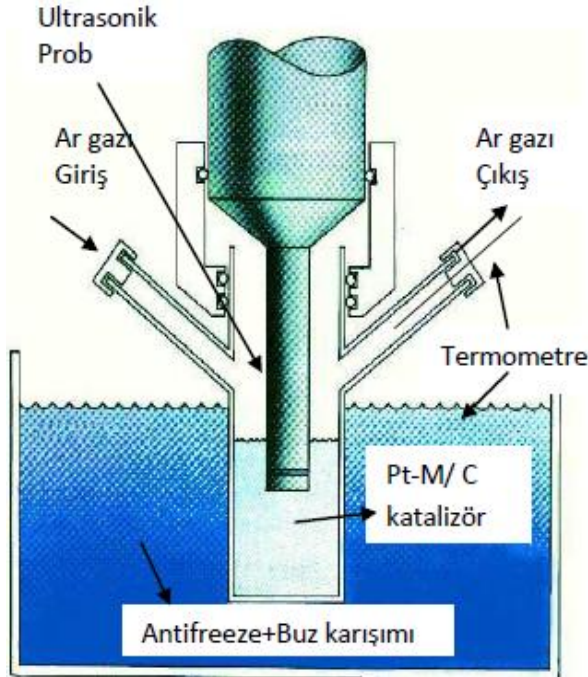
Su banyosunda sadece buz kullanılarak çalışma yapıldığında sıcaklık artışı 0,5 °C/ dakika 'ya düşürülmüştür. Antifriz ve buz karışımı kullanıldığında sıcaklığın istenilen 20-25 °C'ye sabitlenebileceği gözlemlenmiştir.

Su banyosunda $-5/0$ °C deki antifriz ve buz karışımı kullanılarak katalizörün sıcaklığı $20-25$ °C'ye sabitlenmiştir.

Ultrasonik karıştırıcının üstünlüğünün belirlenmesi için çalışmalar

Sonokimyasal sentez yöntemi PtFe/C katalizöründe denenmiştir. Bölüm 7, Şekil 7.4 den de görüldüğü gibi katalizörün Xrd sonucu amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Katalizörün kristal yapıda olması için deney düzeneğinde yapılabilecek önemli parametre değişiklikleri mevcuttur. Bu parametreler; sıcaklık, pH, yüzey aktif madde kullanımı, dış basınç ve süredir. Parametrelerin birden fazla olması nedeniyle sonokimyasal sentez yöntemi öncesi ultrasonik karıştırıcı ile hazırlanan katalizörlerin mekanik karıştırıcı ile hazırlanan katalizörlere fiziksel ve elektrokimyasal olarak üstünlüğünü belirleme çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, Platinin, gümüş-demir-bakır ile 1:6-1:1-6:1 oranlarındaki katalizörlerinin sodyumborhidrür ile yaş emdirme - indirgeme yönteminde mekanik ve ultrasonik karıştırıcıların ayrı ayrı kullanılması ile elde edilen toplam 18 katalizör hazırlanmıştır.

Bu çalışmada, sodyumborhidrür ile yaş emdirme - indirgeme yönteminde mekanik karıştırıcı kullanıldığı yöntem, "Mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi", sodyumborhidrür ile yaş emdirme - indirgeme yönteminde ultrasonik karıştırıcı kullanıldığı yöntem "Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi" olarak kısaltılmıştır.



Şekil 6.2. Sonokimyasal Yöntem Deney Düzenegi[50]

6.3.2. Isıl işlem

Katalizörlerin ısıl işlemi, yüksek sıcaklıklarda yığılma nedeniyle partikül boyutunun arttığı dikkate alınarak düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Düşük sıcaklıklarda ısıl işlemlerin katalizör yüzey oksitlerinin temizlenmesini sağlayarak daha yüksek katalitik aktivite elde edilmesini sağlamaktadır. İnce toz haline getirilmiş katalizörler, dikey bir tüp fırın içerisinde, bileşimi %95 azot %5 Hidrojenden oluşan kontrollü bir gaz atmosferi akışında 200 °C de 90 dk süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur. Deneyde kullanılan dikey tüp fırın resim 6.1'de görülmektedir.

Gaz karışımı bileşenlerinden azot, parlayıcı özellikteki karbon siyahının yanmasını önleyen inert bir ortam sağlarken, hidrojen indirgenmemiş türlerin indirgenmesini sağlar. Isıl işlem sıcaklığı ısıl çiftler ile PID kontrollü olarak 15 dk süreyle 200 °C 'ye ramp rejimi ile çıkacak, 120 dk sonrasında ise yine ramp rejimi ile oda sıcaklığına düşecek şekilde programlanmıştır.



Resim 6.1. Isıl işlem için kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı

6.3.3. Fiziksel karakterizasyon

Fiziksel karakterizasyon aşamasında, sentezlenen katalizörlerin yapısal özelliklerin aydınlatılması amacıyla XRD analizi, SEM görüntüleri ve EDS analizini içeren farklı tekniklere başvurulmuştur.

XRD (x-ışın kırınımı) analizleri

Katalizörlerin yapısındaki fazların belirlenmesi, kristal kafes yapısının ve ortalama platin partikül boyutunun hesaplanabilmesi için X-Işın 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 çekilmiştir. Platinin ortalama partikül boyutunun hesaplanmasında platin piklerinin

genişliğinden yararlanılarak Scherrer denklemi kullanılmıştır. Scherrer denklemi aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$d = \frac{0,9\lambda_{K\alpha 1}}{B_{(\Theta)} \cos \Theta_{\max}}$$

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

SEM ve EDS Analizleri

Katalizörlerin yüzey morfolojisinin görsel olarak incelenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) görüntüleri çekilmiştir.

Katalizörleri oluşturan bileşenlerin bağıl atomik oranlarının belirlenmesi için de SEM ile birleştirilmiş EDS (enerji dağılımlı x-ışın spektroskopisi) analizine başvurulmuştur. Analizler, Jeol JSM 6400-Noran Instruments Series II model bir cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Katalizör numuneleri analiz için 50 mg'lık numuneler halinde, altın kaplama uygulanmaksızın görüntü haznesine konmuş ve farklı mesafelerden görüntüleri çekilerek elementel analizleri yapılmıştır.

Elementel analiz sonucunda elde edilen gözlenen atomik oranlar daha sonra nominal (hedeflenen) oranlarla karşılaştırılmıştır.

6.3.4. Elektrokatalitik karakterizasyon

Katalizörlerin fiziksel karakterizasyonu ile yapısal özelliklerinin aydınlatılmasının ardından, oksijen indirgenme reaksiyonu (OİR) üzerindeki katalitik etkinliğinin

incelenmesi ve seçicilik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla döngülü voltametri (CV, cyclic voltammetry) yönteminden yararlanılarak elektrokatalitik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Döngülü Voltametri, elektrokatalitik aktif türlerin ve elektrot yüzeylerinin incelenmesinde kullanılan en yaygın elektroanalitik yöntemlerden biridir ve katalizörün etkinliği üzerine önemli ipuçları sağlar.

Döngülü voltametri yöntemi, katalizörlerin potansiyel-akım ilişkisinin, elektrokatalitik yönden aktif yüzey alanının, kütle aktivitelerinin ve özgül aktivitelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Döngülü voltametri ölçümleri

Döngülü voltametride çalışma elektrotunun potansiyeli önceden belirlenmiş bir başlangıç değeri (E_{alt}) ile yine önceden belirlenmiş bir üst potansiyel değeri (E_{max}) arasında zamanın lineer bir fonksiyonu olarak tarama ve üst potansiyel değerinde tarama yönü tersine çevrilerek başlangıç potansiyeline geri dönülür ve döngü tamamlanır. Potansiyel taraması sırasında her bir potansiyele karşılık gelen akım değerleri, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Bu şekilde elde edilen akım-potansiyel eğrilerine döngülü voltamogram adı verilir ve çalışma elektrotu üzerinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişiklikler hakkında bilgi sağlarlar. Bu değişiklikler, çalışma elektrotu üzerinde indirgenme veya yükseltgenme sonucunda oluşan ve elektrolite verilen türler ile ilgili olabilir.

Döngülü voltametri tekniği kullanılarak, katalizörlerin elektroaktif yüzey alanı, kütle aktivitesi ve özgül aktivitesi hesaplanabilir [54].

Elektrokimyada gerçek yüzey alanı, çalışma şartlarında aktif olan elektrokimyasal alandır. Elektrokimyasal yüzey alanının belirlenmesi, geometrik yüzey alanları aynı olan farklı türdeki elektrokatalizörlerin yüzey aktivitelerinin karşılaştırılmasında önemlidir. Elektrokimyasal yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan yöntem, potansiyel altı hidrojen birikimi (upd, underpotential hydrogen deposition) olarak

bilinir. Potansiyel altı hidrojen birikimi yönteminde, oksijenin indirgenmeye başladığı potansiyele gelmeden önce yapılan anotik taramada (pozitif yönlü tarama) moleküler hidrojenin platin yüzeyinden desorpsiyonla uzaklaştırıldığı potansiyel bölgesindeki yük miktarı temel alınır.

Döngülü voltametrde "potansiyel altı hidrojen birikimi" bölgesi, elektrolitin cinsine, elektrotun hazırlanma şekline ve katalizörün kristalografik yüzeylerine bağlı olarak değişen farklı pikler ile karakterize edilir. Yöntemin üç ana varsayımı şunlardır; i) hidrojenin yüzeyde bir mono tabaka oluşturduğu potansiyel, hidrojenin açığa çıkmaya başladığı potansiyeldir, ii) adsorplanmış hidrojen ile platin atomları sayıca bire bir orandadır ve iii) çoklu kristal yüzey, tek kristal yüzeylerin homojen bir karışımıdır. Çoklu kristal platin yüzeyi için her bir platin atomu başına alınıp verilen bir hidrojen atomu için meydana gelen yük alışverişinin $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ olduğu varsayılır [38].

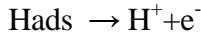
Hidrojen potansiyel altı birikimi yöntemi, elektrokimyasal yönden aktif yüzey alanının bulunması için, adsorplanmış durumda olan tüm bir hidrojen mono tabakasının uzaklaştırılması sırasındaki toplam yük miktarı alışverişinin belirlenmesine dayanır.

Tek bir hidrojen atomunun uzaklaştırılması için gereken yük miktarı bilindiğinden ($210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) kullanılan katalizör miktarından yola çıkarak aktif yüzey alanı hesaplanabilir.

Deneysel yönden, hidrojen tek tabakasının adsorpsiyon ve desorpsiyonuna ait akım-potansiyel eğrilerinin belirlenmesi için potansiyel taraması uygulanır. Geleneksel olarak, OİR reaksiyonunun katalizinde aktif alanın belirlenmesinde hidrojen desorpsiyon piklerinin altında kalan alan dikkate alınır [5,39,55].

Buna karşın, hidrojen desorpsiyon piklerinin yanı sıra katotik taramada görülen adsorpsiyon piklerinin de dikkate alındığı çalışmalar mevcuttur, örneğin A. Pozio

ve ark., Pt/C katalizörlerin elektroaktif alanının belirlenmesinde hidrojenin desorpsiyon ve adsorpsiyon pikleri altında kalan alanların ortalamasını almışlardır [5]. Sadece adsorpsiyon bölgesinin dikkate alındığı çalışmalar da göz önüne alındığında [45], literatürdeki potansiyel-akım voltamogramlarının yorumlanmasında esneklik olduğu görülebilir. Bu çalışmada, literatürde genel kabul görmüş bir standart olan hidrojen desorpsiyon piklerinin altında kalan alanın hesaplanması yoluna gidilmiştir. Hidrojen desorpsiyon pikleri, anotik kısmın düşük potansiyel bölgesinde gerçekleşir. Anotik taramadaki akımın integrasyonu, aşağıdaki denkleme göre desorplanan hidrojen miktarını verir;



Hidrojen pikinin sonlandığı yerde, bir süre potansiyel ile birlikte sabit (veya düşük bir eğimle artan) ölçülen akım, çift tabaka akımıdır. Deneysel olarak elde edilen yük miktarı aynı zamanda çift tabakadan gelen yüklerin katkısını da içermekte olduğundan çift tabakadan kaynaklanan yüklerin toplam yükten (tek tabaka hidrojen desorpsiyonu ile çift tabaka desorpsiyonunun toplamı) çıkarılması gerekir. Bu bilgi dikkate alındığında, hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan toplam yük miktarı aşağıda ki formül ile belirtilebilir;

$$Q_H = \frac{1}{\nu} \int_{E_0}^E (I - I_D) dE$$

Bu formülde Q_H toplam yük miktarı, I toplam akım, I_D çift tabaka akımı, E potansiyel (referans elektrota karşı V) ve ν tarama hızıdır. Buradan elde edilen toplam yük miktarından da katalizörlerin elektroaktif yüzey alanı belirlenir.

$$\text{EAS} = \frac{Q_H}{[\text{Pt}] \times 0.21}$$

Bu denklemde [Pt], birim elektrot yüzeyi başına platin yüklemesini (mgPt/cm^2) ifade etmektedir, 0,21 ise tek bir hidrojen atomunun platin yüzeyinden uzaklaştırılması ile gerçekleşen yük alışverişi olup sabittir ve birimi mC/cm^2 'dir. Katalizörlerin 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 [5].

$$KA = i_{0,7V} / M_{Pt}$$

$$SA = KA/EAS$$

Özgül aktivite (SA) ise kütle aktivitesinin (KA) elektroaktif yüzey alanına oranı olarak tanımlanmakta ve birimi mA/cm^2 olarak ifade edilmektedir.

Kütle aktivitesi katalitik yüzeylerin tamamının reaksiyona katkıda bulunduğu varsayımını yaparken, özgül aktivite sadece elektrokatalitik yönden aktif yüzeylerin (EAS) reaksiyona katkıda bulunduğunu varsayar.

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin elektrokatalitik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla potansiyel-akım grafiklerini elde edebilmek için döngülü voltametri ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen akım yoğunluğu değerleri potansiyele karşı grafiğe geçirilerek katalizörlerin elektroaktif yüzey alanı, kütle aktivitesi ve özgül aktiviteilerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Nafyon kullanılan ölçümlerde çalışma elektrotunun hazırlanışı ise şöyledir; Önce çalışma elektrotu 0,005 mikronluk alumina pastası kullanılarak mekanik olarak cilalanmıştır. Daha sonra çalışma elektrotu deiyonize su ile yıkanarak temizlenmesi sağlanmıştır. 0,13 mg katalizör, 250 μl deiyonize su ve kütlece %5'lik 200 μl nafyon çözeltisi ile karıştırılarak homojen bir katalizör çamuru elde edilmiştir. Daha sonra bu çamurdan 10 μl alınarak mikropipet yardımıyla çalışma elektrotunun üzerine yerleştirilmiştir. Katalizör çamuru üzerindeki nem ve alkolün

uzaklaştırılması amacıyla çalışma elektrotu açık havada 10 dk süreyle kurumaya bırakılmış ve elektrot üzerinde ince bir katalizör filmi elde edilmiştir.

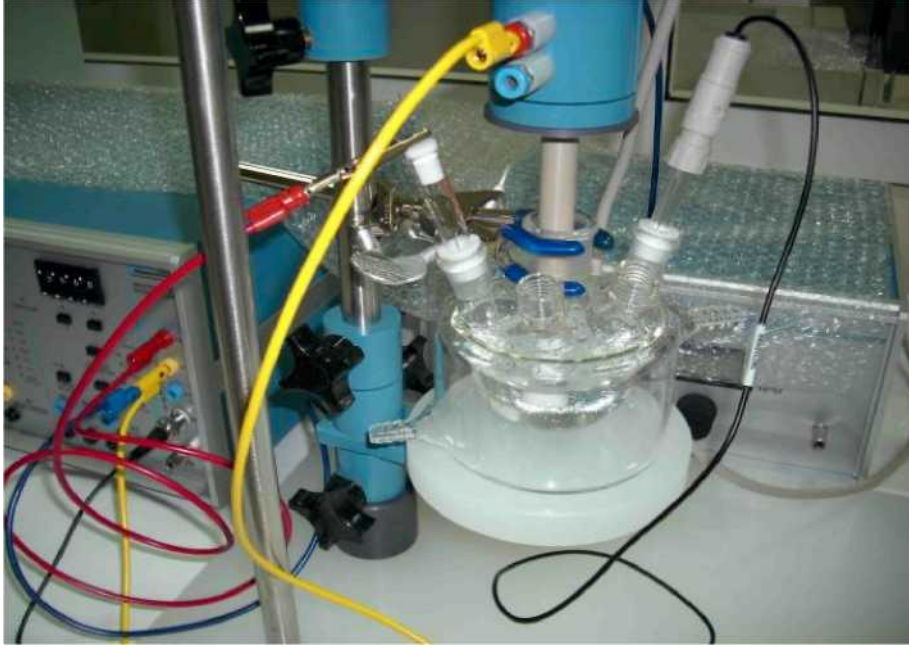
Döngülü voltametri ölçümlerinde Pine marka bir potansiyostat kullanılmıştır. Potansiyostatın modeli AFCBP1 olup, kontrolü PineChem 2.8 yazılımının yüklü olduğu bir bilgisayar ile gerçekleştirilmiştir.

Referans elektrot doygun kalomel elektrot ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Elektrokatalitik ölçümler üç elektrotlu ve tek kompartımanlı bir reaksiyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Elektrolit çözelti olarak 0,5 M H_2SO_4 kullanılmıştır.

Ölçümler öncesinde elektrolit çözeltisinden 15 dk süreyle N_2 gazı geçirilerek ve elektrolit içerisinde çözülmüş gazların uzaklaştırılması sağlanmış ardından bir adet döngülü tarama yapılarak elektrotun aktif hale gelmesi sağlanmıştır. Potansiyel taraması -0,2 ile 1,0 volt arasında 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Resim 6.2. Döngülü voltametri ve Dönen halka-disk voltametri ölçümlerinde kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı



Resim 6.3. Reaksiyon hücresinin yakından görünüşü

7. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

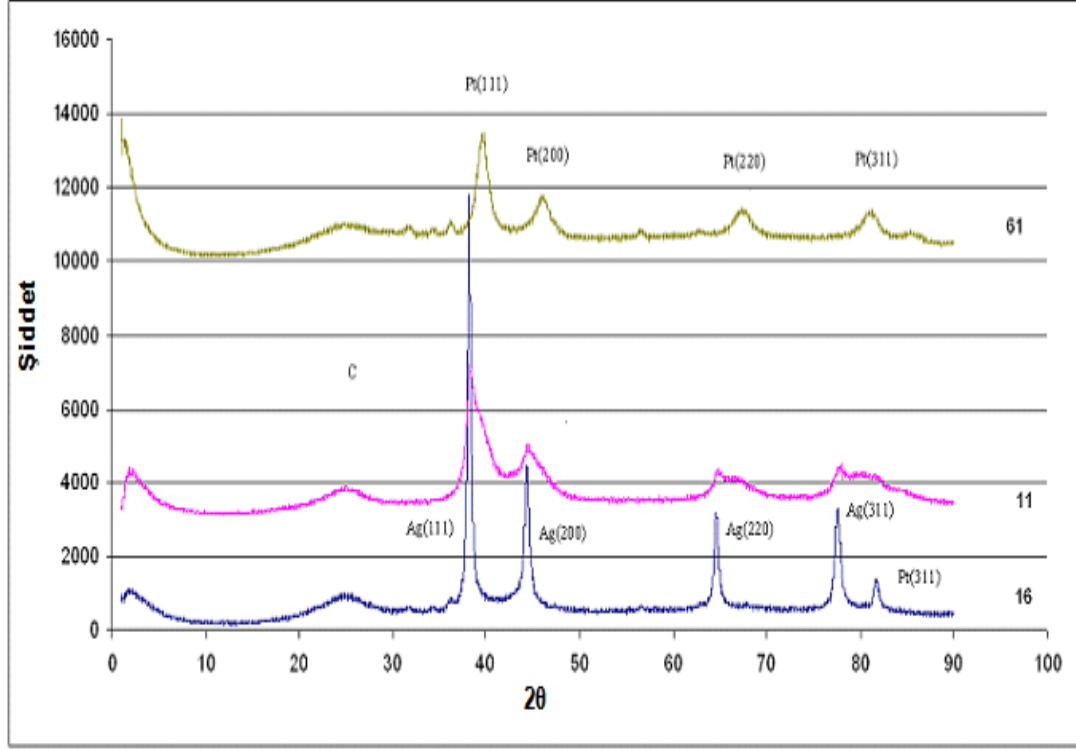
Bölüm 6.3.1'de anlatılan şekilde sentezlenmiş olan katalizörler, yapısal özelliklerinin aydınlatılması amacıyla çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Katalizörlerin tamamında toplam metal yükü ağırlıkça %20'dir.

7.1. X-Işını Kırınımı Analiz Sonuçları

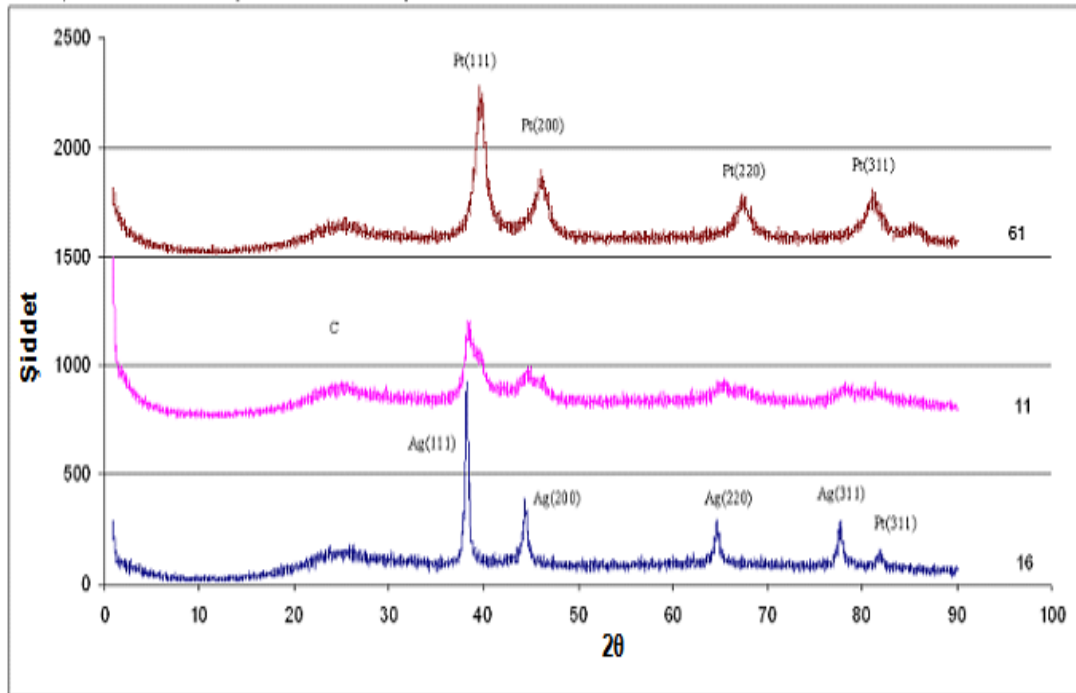
Katalizörlerin yapısındaki fazlar, alaşımlanma derecesi, kristal kafes yapısı ve ortalama partikül boyutunun belirlenmesi için katalizör örneklerinin x-ışın kırınım desenleri elde edilmiştir. Tarama, 2θ değeri 10° ile 90° arasında olacak şekilde yapılmıştır. Platin ortalama partikül boyutunun hesaplanmasında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

Platin ortalama partikül boyutunun hesaplanmasına ait örnek bir hesaplama EK-1'de görülebilir.

7.1.1. Pt-Ag/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenlerinin incelenmesi



a) Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi



b) Mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi

Şekil 7.1. PtAg/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri a) Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi b) Mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi

PtAg/C katalizörünün ultrasonik ve mekanik karıştırma ile emdirme yöntemlerinin uygulandığı katalizörlerine ait x ışın kırınım desenleri Şekil 7.1.'de görülmektedir.

Platin oranının yüksek olduğu PtAg/C-61 katalizöründe piklerin platin baskınlığı taşıdığı, PtAg/C-16 katalizöründe piklerin gümüş baskın olduğu ve PtAg/C-11 oranındaki katalizörde her iki metalinde yer aldığı görülmektedir.

Ayrıca, Pt-Ag/C 11 katalizörünün ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi ile hazırlanan tipinde piklerin çok daha net elde edildiği belirlenmiştir.

Karbon piki $2\theta = 25^\circ$ değerinde görülmektedir. PtAg/C-61 katalizöründe, platinin $2\theta = 41^\circ$ de (111), $2\theta = 46^\circ$ da (200), $2\theta = 69^\circ$ (220) ve $2\theta = 83^\circ$ deki 311 yüzeyine ait pikler belirgindir. PtAg-16 katalizöründe ise platinin sadece $2\theta = 83^\circ$ deki (311) yüzeyinin çıkmış olması, bu katalizörün fcc yapısında olmadığını ve muhtemelen hekzahedral 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/C-61 katalizörü dışında oldukça şiddetli yansımalar verdiği görülmektedir. $2\theta = 38-39^\circ$ civarında gümüşün (111) yüzeyi piki, 44° civarında (200) piki 65° de (220) piki ve 78° de (311) piki rahatlıkla görülebilmektedir. PtAg/C-61 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 PtAg/C-16 katalizöründe yüksek Bragg açılımlarına kayma olup olmadığı hakkında dolayısıyla da alaşımlanma derecesi hakkında yorum yapmak zordur. PtAg/C-61 için latis parametre değerleri

mekanik ve ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemlerinde sırasıyla 3,9398 Å ve 3,9502 Å bulunmuştur.

Platin latis parametre değerinin hesaplanmasına ait örnek bir hesaplama EK-2 'de görülebilir.

Platinin latis parametre değeri teorik olarak 3.9140 Å dır. Teorik olarak latis parametresi kısılması kristal kafes daraldığı için kısmi alaşımlanma olduğunu göstermektedir.

Her iki yöntem ile hazırlanan katalizörde de latis parametresi yüksek çıkmıştır dolayısıyla alaşımlanma çok düşüktür. PtAg/C-11 için latis parametre değerleri mekanik ve ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemlerinde sırasıyla 4,074 Å ve 4,076 Å bulunmuştur. PtAg/C-11 katalizöründe PtAg/C-61 katalizöründen çok daha yüksek latis parametre oranı elde edilmiştir. Yöntem kıyaslamasında ise mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin daha iyi ama istenen değerden uzak olduğu belirlenmiştir.

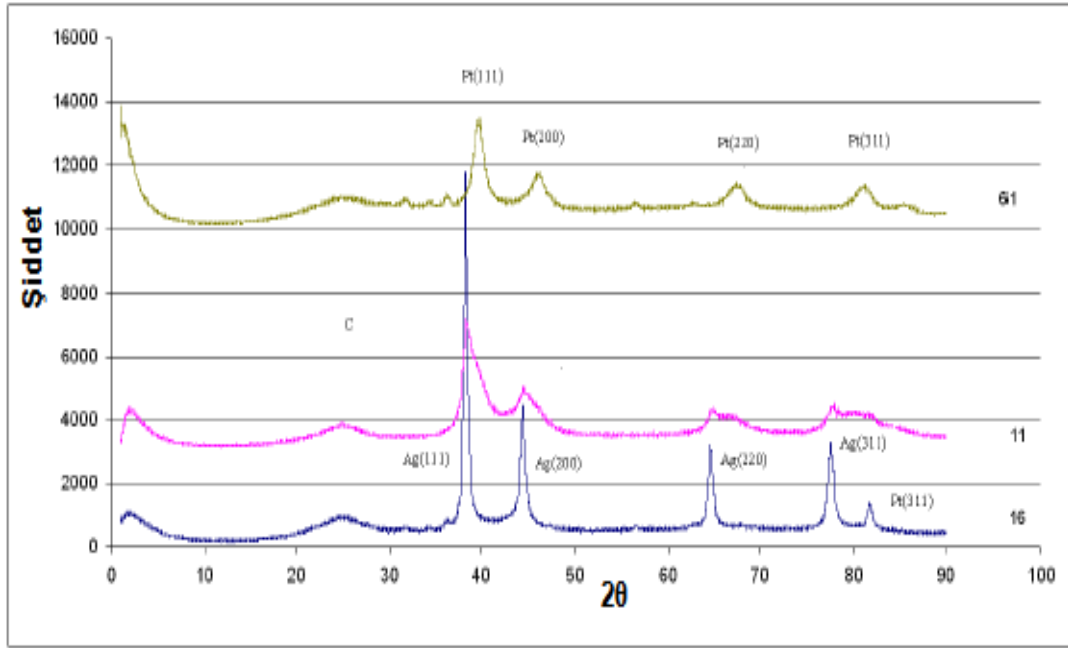
Katalizörlerdeki platin partiküllerinin ortalama boyutu, Scherrer denkleminde mekanik ve ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemlerinin sırasıyla PtAg/C-11 için 2,40 nm-2,80 nm, PtAg/C-61 için 4,44 nm-3,90 nm ve PtAg/C-16 için 6,62 nm-6,12 nm olarak hesaplanmıştır.

Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi ile hazırlanan çalışmaların tamamında partikül boyutu daha düşüktür. PtAg/C-11 katalizörü en düşük boyuta sahiptir. PtAg/C-61 katalizörlerinin ortalama platin partikül boyutu Pt/C katalizörü (2nm) ile kıyaslanabilecek ölçüdedir.

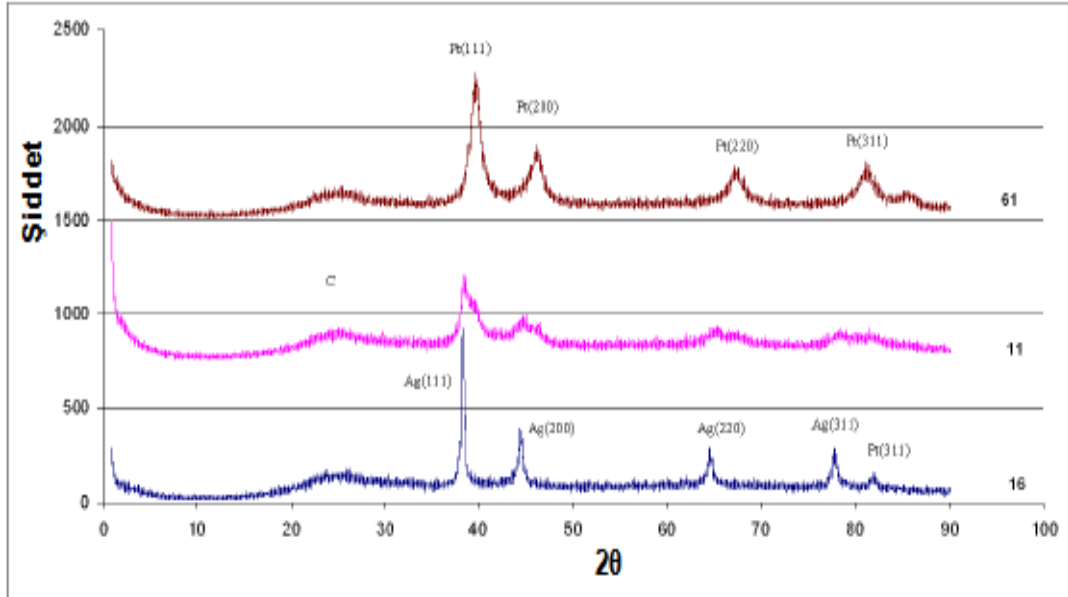
Katalizör içindeki platin oranının fazla oluşu, daha küçük platin partiküllerinin elde edilmesini sağlamaktadır. (1:1) oranındaki katalizörlerde ortalama partikül

boyutu, düzensizliğin ve yığılmanın görüldüğü platin oranı az olan katalizörlere göre daha düşüktür.

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



a) Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi



b) Mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi

Şekil 7.2. PtCu/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri a) Ultrasonik karıştırma ile emdirme b) Mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi

PtCu/C katalizörünün ultrasonik ve mekanik karıştırma ile emdirme yöntemlerinin uygulandığı katalizörlerine ait X Işın Kırınım desenleri Şekil 7.2.'de görülmektedir.

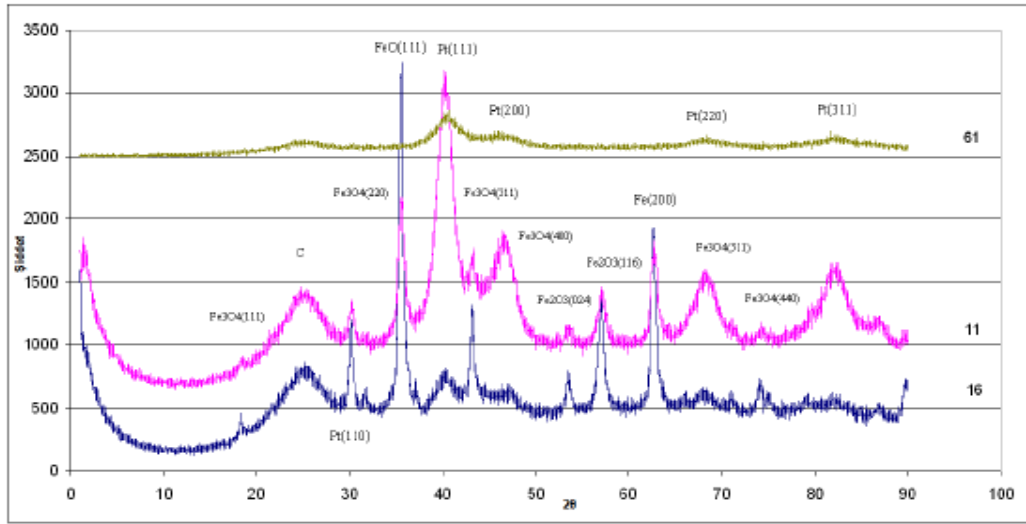
Platin oranının yüksek olduğu PtCu/C-61 katalizöründe piklerin platin baskınlığı taşıdığı, PtCu/C-16 katalizöründe piklerin bakır baskın olduğu ve PtCu/C-11 oranındaki katalizörde her iki metalinde yer aldığı görülmektedir. Ayrıca, PtCu/C 11 katalizörünün ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi ile hazırlanan tipinde piklerin çok daha net elde edildiği belirlenmiştir. Karbon piki $2\theta = 25^\circ$ değerinde görülmektedir. PtCu/C-61 katalizöründe yüzey merkezli kübik yapıdan kaynaklanan $2\theta = 41^\circ$ deki (111), 46° daki (200) ve 69° daki (220) platin piklerinin diğer katalizörlerde platin oranı azaldıkça kaybolduğu ve yerini bakırın yüzey merkezli kübik yapısına ait piklere bıraktığı görülmektedir. PtCu/C-16 katalizöründe Cu metalinin $2\theta = 43^\circ$ de (111) yüzeyi 51° (200) yüzeyi ve 75° de (220) pikleri görülmektedir. 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 metallere oranı fazla olanının yüzey merkezli kübik yapısının tercih edildiğini göstermektedir.

Bakır ve platin (200) yüzeylerinin birbirine çok yakın çıkması nedeniyle PtCu/C-16 katalizöründe yüksek Bragg açlarına kayma olup olmadığı hakkında dolayısıyla da alaşımlanma derecesi hakkında yorum yapmak zordur. PtCu/C-61 için latis parametre değerleri mekanik ve ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemlerinde sırasıyla $3,8455 \text{ \AA}$ ve $3,8577 \text{ \AA}$ bulunmuştur. PtCu/C-11 için latis parametre değerleri mekanik ve ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemlerinde sırasıyla $3,7867 \text{ \AA}$ ve $4,0906 \text{ \AA}$ bulunmuştur.

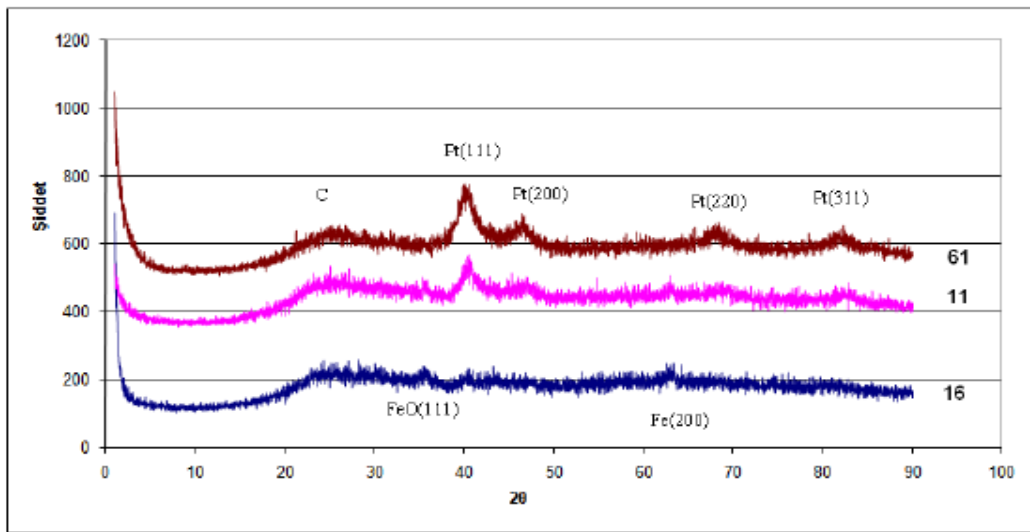
Katalizörlerdeki platin partiküllerinin ortalama boyutu, Scherrer denkleminde mekanik ve ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemlerinin sırasıyla PtCu/C-11 için $4,24 \text{ nm}$ - $2,58 \text{ nm}$, PtCu/C-61 için $2,60 \text{ nm}$ - $2,34 \text{ nm}$ ve PtCu/C-16 için $4,50$

nm-4,26 nm olarak hesaplanmıştır. Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi ile hazırlanan çalışmaların tamamında partikül boyutu daha düşüktür. PtCu/C-61 katalizörü en düşük boyuta sahiptir. Katalizörlerinin 6:1 ve 1:1 oranlarının ortalama platin partikül boyutu Pt/C katalizörü (2nm) ile kıyaslanabilecek ölçüdedir.

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



a) Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi



b) Mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi

Şekil 7.3. PtFe/C katalizörlerin x-ışın kırınım desenleri a) Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi b) Mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi

PtFe/C katalizörünün ultrasonik ve mekanik karıştırma ile emdirme yöntemlerinin uygulandığı katalizörlere ait x ışın kırınım desenleri Şekil 7.3.'de 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. Platin oranının yüksek olduğu PtFe/C-61 katalizöründe piklerin platin baskınlığı taşıdığı, PtFe/C-16 katalizöründe piklerin demir baskın olduğu ve PtFe/C-11 oranındaki katalizörde her iki metalinde yer aldığı görülmektedir. Ayrıca, PtFe/C-11 katalizörünün ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi ile hazırlanan tipinde piklerin çok daha net elde edildiği belirlenmiştir. Karbon destek üzerine soğuk ortamda indirgenen Fe atomlarının düzensiz metalik bağ (amorf) oluşturduğu yada kısmen düzenli yapıların yansımalarının, platin kristalleri içerisinde dağılmış olduğundan platin yansımaları tarafından interferasyon etkisi nedeniyle engellenmiş olduğu söylenebilir. $2\theta = 41^\circ$ 'de platinin (111) yüzeyine, 46° derecede platinin (200) yüzeyine, 69° derecede platinin (220) yüzeyine, 83° derecede de platinin (311) yüzeyine ait yansımalarından kaynaklanan pikler belirgindir.

PtFe/C-16 katalizöründe, 11 ve 61 katalizörlerinin aksine platin pikleri iyi görülememekte, dolayısıyla platinin fcc yapısının muhtemelen araya giren Fe metallere fazla oluşu nedeniyle düzensiz bir yapıya kaydığı düşünülmektedir. PtFe/C-16 katalizöründe, 64° 'de demirin (200) yüzeyine ait pik görülmektedir. 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/C-11 katalizöründe Pt(111) piki PtFe/C-61'e göre hafif derecede daha yüksek bir Bragg açısına kaymıştır bu yüzden daha yüksek bir alaşımlanma derecesine sahiptir. Ancak, tüm pikler incelendiğinde yüksek Bragg açılarına önemli kaymaların görülmediği, dolayısıyla alaşımlanma oranının düşük olduğu söylenebilir.

PtFe/C-61 için latis parametre değerleri mekanik ve ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemlerinde sırasıyla 3,9247 Å ve 3,8750 Å bulunmuştur. PtFe/C-11

için latis parametre değerleri mekanik ve ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemlerinde sırasıyla 3,8668 Å ve 3,8848 Å bulunmuştur. Yöntem kıyaslamasında ise mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin daha iyi PtCu/C-61 sonuçları platinin latis değerinden düşük dolayısıyla alaşımlamanın daha iyi olduğunu göstermektedir.

Katalizörlerdeki platin partiküllerinin ortalama boyutu, Scherrer denkleminden mekanik ve ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemlerinin sırasıyla PtFe/C-11 için 2,78 nm-2,76 nm, PtFe/C-61 için 2,52 nm-1,78 nm, ve PtFe/C-16 için 6,78 nm-3,76 nm olarak hesaplanmıştır. Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi ile hazırlanan çalışmaların tamamında partikül boyutu daha düşüktür. PtFe/C-61 katalizörü en düşük boyuta sahiptir. Tüm katalizörlerinin ortalama platin partikül boyutu Pt/C katalizörü (2nm) ile kıyaslanabilecek ölçüdedir.

Katalizörlerin bileşimlerine göre platin partikül boyutları Çizelge 7.1'de görülmektedir.

Çizelge 7.1. Katalizörlerin ortalama platin partikül boyut ve latis parametre değerleri

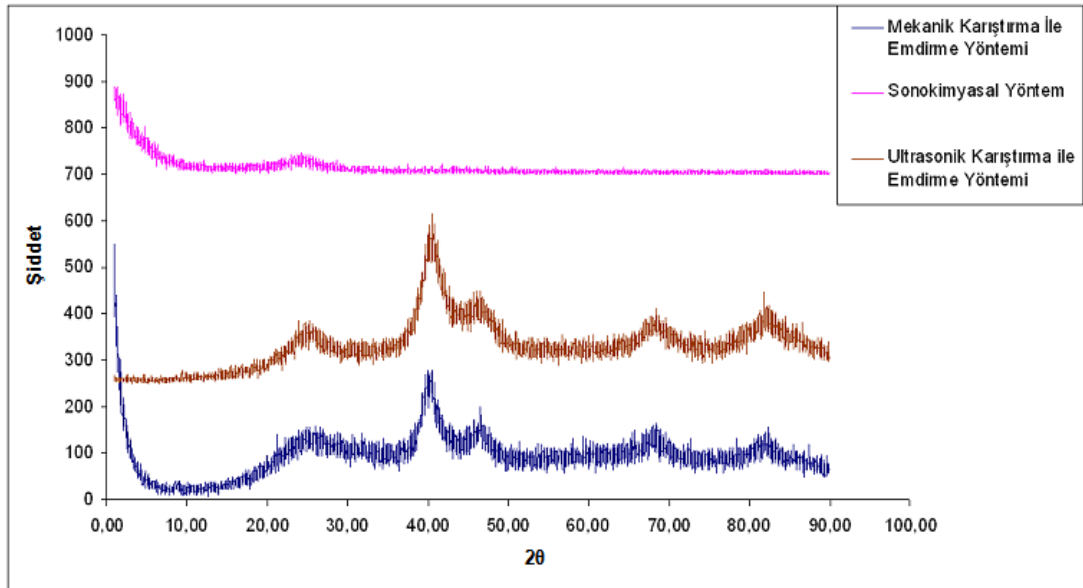
Katalizör	Atomik oran	Ortalama platin patikülboyutu mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi, nm	Ortalama platin patikülboyutu ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi, nm	Latis parametre mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi, a, Å	Latis parametre ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi, a, Å
PtFe/C	6:1	2,52	1,78	3,9247	3,8750
	1:1	2,78	2,76	3,8668	3,8848
	1:6	6,78	3,76	-	-
PtAg/C	6:1	4,44	3,90	3,9398	3,9502
	1:1	2,80	2,40	4,0740	4,0760
	1:6	6,62	6,12	-	-
PtCu/C	6:1	2,60	2,34	3,8455	3,8577
	1:1	4,24	2,58	3,7867	4,0906
	1:6	4,50	4,26	-	-

Tüm katalizörlerde platin oranı düştükçe partikül boyutunun arttığı görülmektedir. En büyük partikül boyutu ise platin oranının en az olduğu (1:6) oranındaki katalizörlerde elde edilmiştir. En düşük partikül boyutu(6:1) oranlarda bulunmuştur. Katalizör etkinliğinin öngörülmesinde platin partikül boyutunun dikkate alınmasına karşın, metalik gümüş fazlarının da son derece keskin ve dar pikler vermesi, gümüş partikül boyutunun oldukça yüksek olduğunu ve kümelenmiş halde bulduklarını göstermektedir.

Latis parametrelerinin platine yakınlık derecesi $PtCu/C > PtFe/C > PtAg/C$ şeklinde olup alaşımlama derecesinde aynı olumlu oranda bakır tarafındadır

Partikül boyutu olarak platine yakınlık derecesi $PtFe/C-61 > PtCu/C-61 > PtAg/C-11$ şeklindedir. Bakır metalinin XRD sonuçlarına göre daha üstün olduğu görülmektedir

PtFe/C katalizörlerin sonokimyasal yöntem ile x-ışın kırınım desenlerinin karşılaştırılması

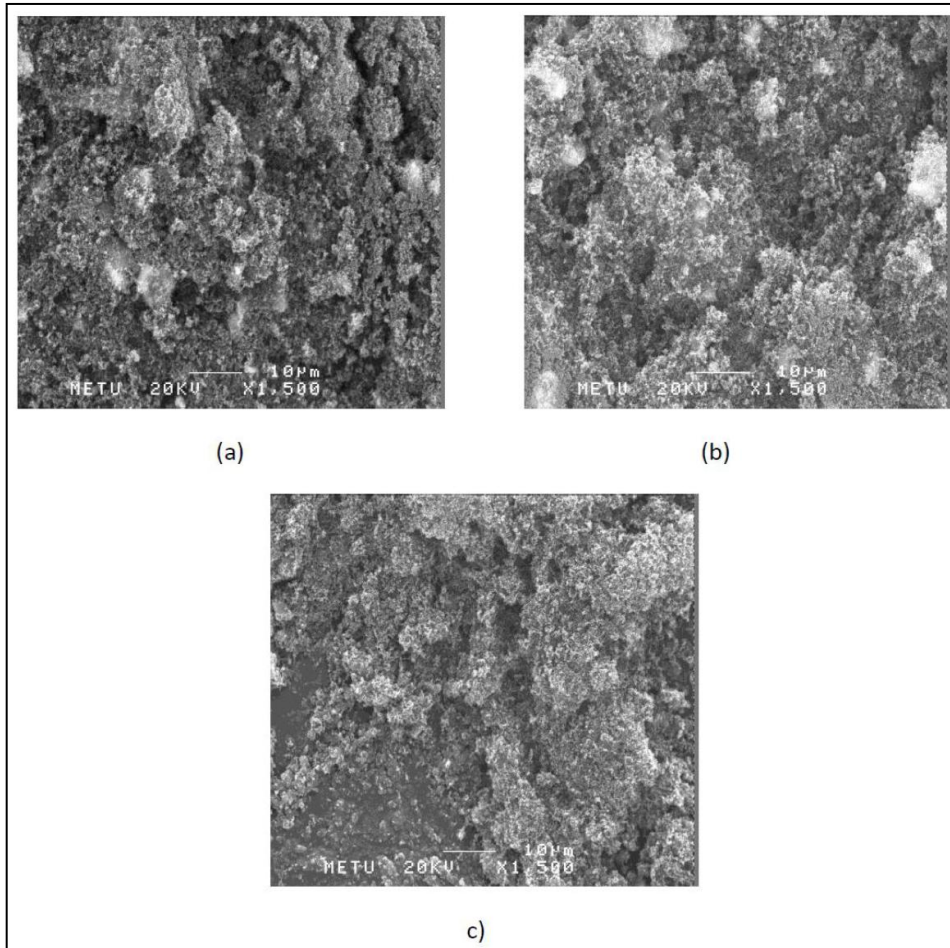


Şekil 7.4. PtFe/C-61 katalizörünün x-ışın kırınım desenleri (Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi , mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi ve sonokimyasal yöntem ile karşılaştırmalı)

Sonokimyasal sentez yöntemi PtFe/C 61 katalizöründe denenmiştir. xrd sonucu amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.

7.2. SEM-EDS Analiz Sonuçları

Katalizörlerin yüzey morfolojisinin görsel olarak incelenmesi, metal partiküllerinin destek yapı içindeki dağılımı ve partikül boyutunun homojenliğinin değerlendirilmesi amacıyla katalizörlerin SEM görüntüleri çekilmiş, ve hedeflenen metal bileşiminin gözlenen bileşim ile karşılaştırması için çekilen görüntülerin EDS analizi yapılmıştır.



Resim 7.1. PtFe/C-61 katalizörlerin SEM görüntüleri

- Sodyumborhidrür ve normal karıştırıcı ile indirgeme yöntemi.
- Sodyumborhidrür ve normal karıştırıcı ile indirgeme yöntemi.
- Sonokimyasal yöntem(Argon gazlı)

PtFe/C katalizörlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, metalik fazlar ile daha koyu görünümdeki karbon destek kolaylıkla ayırt edilebilmektedir. Farklı metal bileşimindeki üç katalizörde de yığılma sonucu oluşmuş kümeleşmeler göze çarpmaktadır. Örneklerin gözlenen elementel bileşimi enerji saçılım spektroskopisi (EDS) analizi ile belirlenmiştir.

Katalizörlerin kütlece gözlenen elementel bileşimleri ile hedeflenen bileşimler Çizelge 7.2'de karşılaştırılmıştır. Katalizörlerde gözlenen oranlar hedeflenen oranlara yakındır. Sonokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen PtFe/C-61 (argon gazlı) katalizöründe ise özellikle platin oranında bir sapma görülmüştür. Bu katalizörde platinin toplam metal kütlesi içindeki yüzdesi beklenenden %8,5 fazla bulunmuş ve Fe metallerinin de hedeflenen değerlerinden pozitif ve negatif yönde eşit sapmalar göstermiştir. Katalizörlerin EDS spektrası incelendiğinde (Resim 7.1.), yapıda 1.8 keV civarında silisyuma rastlanmaktadır. Silisyumun, ısıl işlem sırasında kullanılan cam yününün ufalanmasıyla kütleyle karışmış partiküllerden gelmiş olması olasıdır.

Çizelge 7.2. PtFe/C katalizörlerinin EDS ile elde edilen gözlenen metal bileşimleri

Katalizör	Element	Kütlece gözlenen oran,%	Hedeflenen oran,%
PtFe/C-61 Mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi	Pt	83,82	85,72
	Fe	16,18	14,28
PtFe/C-61 Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi	Pt	82,67	85,72
	Fe	17,33	14,28
PtFe/C 61 Sonokimyasal yöntem (argon gazlı)	Pt	93,22	85,72
	Fe	6,78	14,28

7.3. Döngülü Voltametri Ölçüm Sonuçları

Katalizörlerin katalitik 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 elektroaktif yüzey alanının belirlenmesi, kütle aktivitesi ve özgül aktivitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

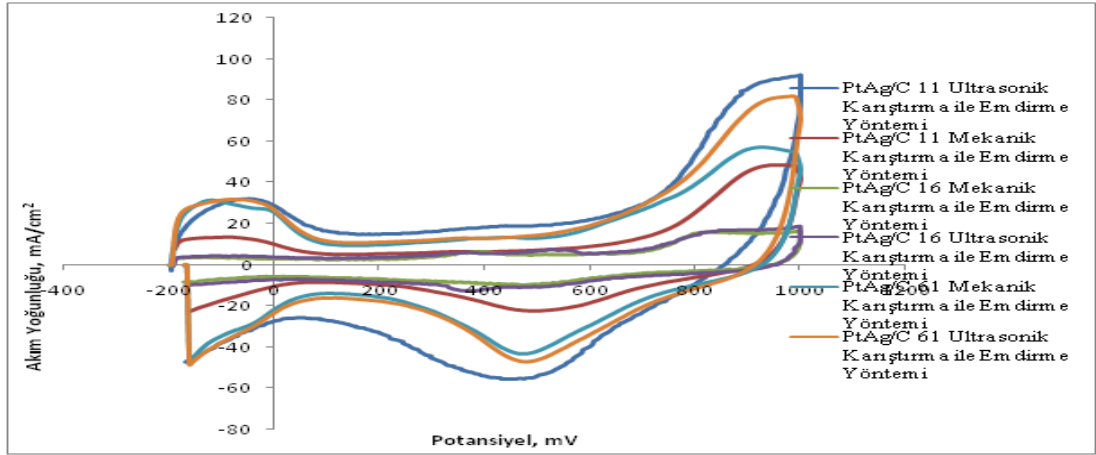
Katalizörlerin elektroaktif yüzey alanının belirlenmesi, kütle aktivitesi ve özgül aktivitesinin hesaplanmasına ait örnek bir hesaplama EK-6 'da görülebilir.

7.3.1. Katalizörlerin döngülü voltametri ölçümleri

PtAg/C katalizörlerin döngülü voltametri ölçümleri

Şekil 7.5'de, ultrasonik ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanan PtAg/C katalizörlerinin döngülü voltamogramı görülmektedir. Voltamogram incelendiğinde, ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanan PtAg/C-11 'in en iyi sonucu verdiğini görmek mümkündür. Yöntemleri kıyasladığımızda ise ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanan katalizörler mekanik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanandan elektroaktif yüzey alanı, kütle aktivitesi ve spesifik aktivite özellikleri incelendiğinde daha üstündür.

PtAg/C-16 katalizöründe elektroaktif yüzey alanı PtAg/C-11 katalizöründen yüksektir. Ancak, kütle aktivitesi değeri düşüktür. Bunun sebebi, elektroaktif yüzey alanı bir katalizörün elektroaktif kapasitesini göstermekte iken kütle aktivitesi elektroaktif kapasitesinin kullanım başarısıdır. Platin oranı yüksek PtAg/C-11 katalizörünün yüzey özellikleri belirgin üstündür.



Şekil 7.5. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtAg/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogramlarının karşılaştırması

Hidrojen desorpsiyon bölgesi çoğu zaman platinin farklı yüzeyleri üzerinden gerçekleşen hidrojen desorpsiyon bölgelerinin toplamı olarak ifade edilir. Piklerin şekli hangi yüzeyin desorpsiyonda baskın olduğu ile ilgilidir [10]. Guo ve ark., yaptıkları çalışma kapsamında ticari Pt/C katalizöründe platinin (111) yüzeyinin desorpsiyonda baskın rol oynadığını, desorpsiyon bölgesindeki zayıf piklerin (100) ve (110) yüzeylerinden ileri geldiğini öne sürmüşlerdir [26].

Katodik taramada, tüm katalizörler için 0,5 V değerinde net bir oksijen indirgenme piki görülmektedir. Bu potansiyel değeri oksijenin indirgenme aralığına düşmektedir ancak negatif potansiyellere kaymıştır.

Katalizörlerin elektroaktif yüzey alanının hesaplanmasında hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı dikkate alınmıştır. Hidrojen desorpsiyon pikinin alanının hesaplanmasında kullanılan taban çizgisi çifte tabaka desorpsiyon bölgesinin ekstrapolasyonu ile belirlenmiştir (bkz. EK-5).

Yöntem kıyaslaması yapıldığında tüm çalışmalarda ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörler daha üstündür. Çizelge 7.3'de

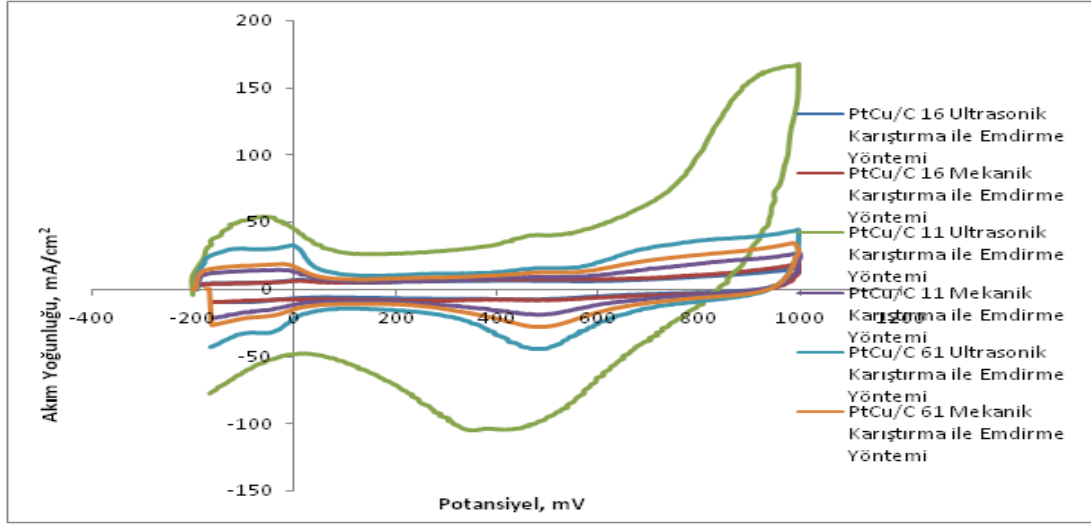
katalizörlerin elektrokatalitik özellikleri görüldüğü gibi elektroaktif yüzey alanı tüm çalışmalarda artmıştır.

PtAg/C-11 ultrasonik karıştırma ve mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin elektroaktif yüzey alanı sırasıyla $275,66 \text{ cm}^2/\text{mgPt}$ ve $114,85 \text{ cm}^2/\text{mgPt}$ dir. Kütle aktivitesi katodik dalın $0,7 \text{ V}$ potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörlerin kütle aktiviteleri sırasıyla $153,63 \text{ mA/mg}$ ve $72,90 \text{ mA/mg}$ olarak bulunmuştur. Çekilen akım katodik (negatif) olduğundan mutlak değerinin alınması gerekir [41]. Elde edilen kütle aktivitesinin yüksek oluşunun nedeni kullanılan katalizör içerisindeki platin miktarının düşük oluşudur. Katalizörün özgül aktivitesi ise kütle aktivitesinin elektroaktif yüzey alanına oranı olduğundan ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerde $0,635 \text{ mA/cm}^2$ ve mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerde yüzey alanı $0,557 \text{ mA/cm}^2$ bulunmuştur.

PtCu/C katalizörlerin döngülü voltametri ölçümleri

Şekil 7.6 'da, ultrasonik ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanan PtCu/C katalizörlerinin döngülü voltamogramı görülmektedir.

Voltamogram incelendiğinde, ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanan PtCu/C-11 'in en iyi sonucu verdiğini görmek mümkündür. Yöntemleri kıyasladığımızda ise tüm katalizörlerde ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanan katalizörler mekanik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanandan iyi çıkmıştır.



Şekil 7.6. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtCu/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogramlarının karşılaştırması

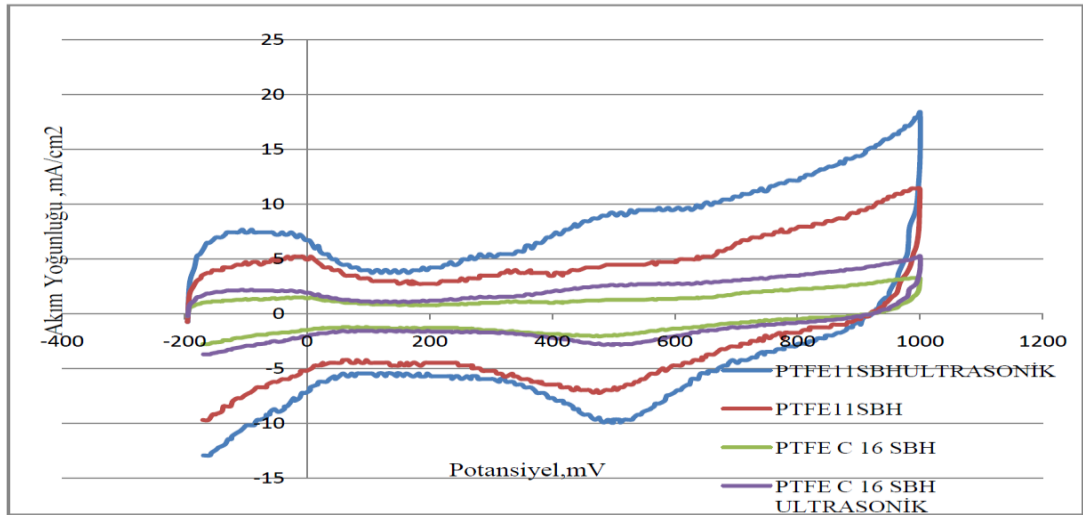
Yöntem kıyaslaması yapıldığında tüm çalışmalarda ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörler daha üstündür. Çizelge 7.3’de katalizörlerin elektrokatalitik özellikleri görüldüğü gibi elektroaktif yüzey alanı tüm çalışmalarda artmıştır.

PtCu/C-11 ultrasonik karıştırma ve mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin elektroaktif yüzey alanı sırasıyla $476,85 \text{ cm}^2/\text{mgPt}$ ve $122,74 \text{ cm}^2/\text{mgPt}$ dir. Kütle aktivitesi katodik dalın $0,7 \text{ V}$ potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörlerin kütle aktiviteyi sırasıyla $256,60 \text{ mA/mg}$ ve $49,13 \text{ mA/mg}$ olarak bulunmuştur. Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerde $0,538 \text{ mA/cm}^2$ ve mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerde yüzey alanı $0,40 \text{ mA/cm}^2$ bulunmuştur.

PtFe/C katalizörlerin döngülü voltametri ölçümleri

Şekil 7.7 'de, ultrasonik ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanan PtFe/C katalizörlerinin döngülü voltamogramı görülmektedir.

Voltamogram incelendiğinde, ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanan PtFe/C-11 'in en iyi sonucu verdiğini görmek mümkündür. Yöntemleri kıyasladığımızda ise tüm katalizörlerde ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanan katalizörler mekanik karıştırıcı ile emdirme yönteminde hazırlanandan iyi çıkmıştır.



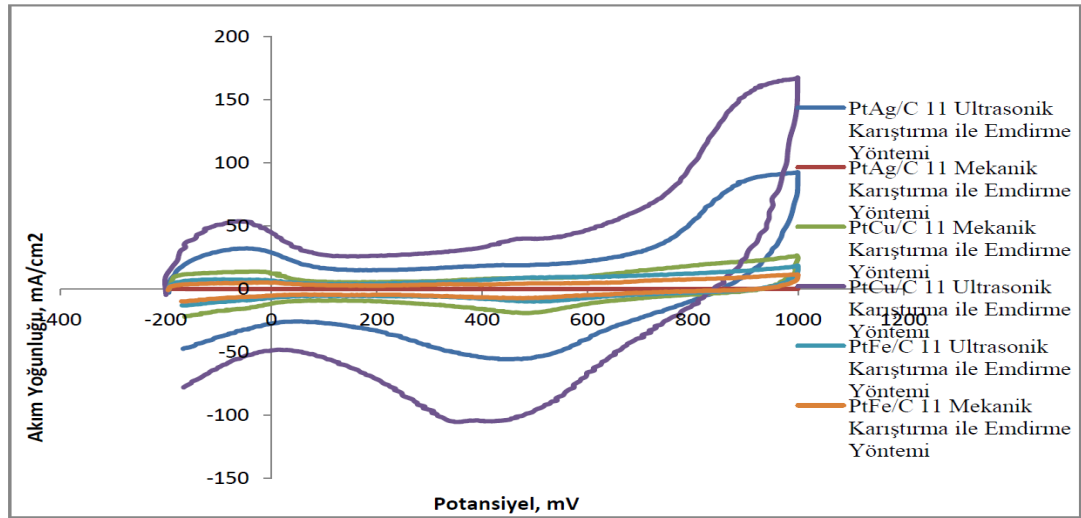
Şekil 7.7. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtFe/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogramlarının karşılaştırması

Yöntem kıyaslaması yapıldığında tüm çalışmalarda ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörler daha üstündür. Çizelge 7.3'de katalizörlerin elektrokatalitik özellikleri görüldüğü gibi elektroaktif yüzey alanı tüm çalışmalarda artmıştır. PtFe/C-11 ultrasonik karıştırma ve mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin elektroaktif yüzey alanı sırasıyla $0,37 \text{ cm}^2 / \text{mgPt}$ ve $0,42 \text{ cm}^2 / \text{mgPt}$ dir.

Kütle aktivitesi katotik dalın 0,7 V potansiyelinde hücrenden çekilen katotik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörlerin kütle aktiviteyi sırasıyla 19,79 mA/mg ve 30,41 mA/mg olarak bulunmuştur. Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerde yüzey alanı $0,42 \text{ mA/cm}^2$ ve mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerde yüzey alanı $0,37 \text{ mA/cm}^2$ bulunmuştur.

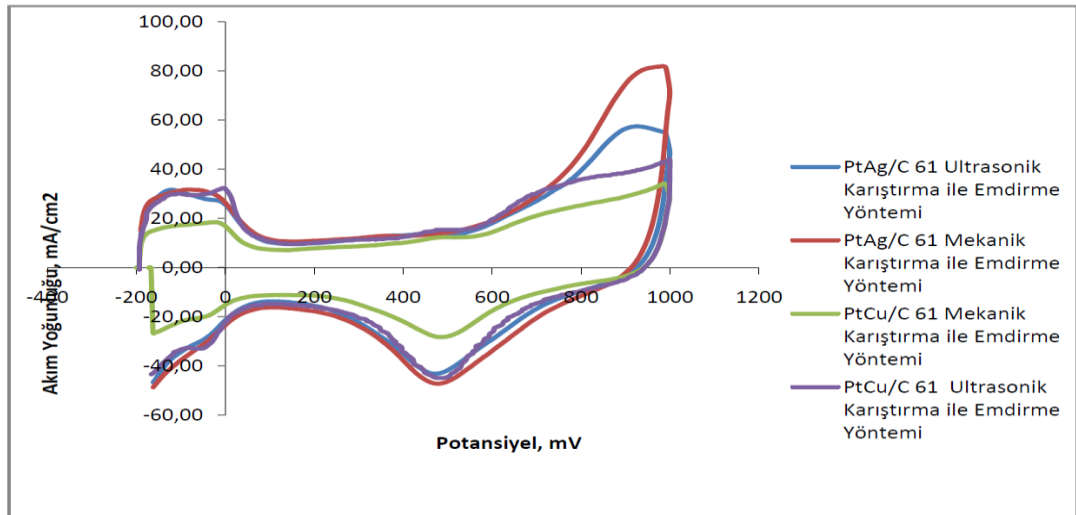
7.3.2. Katalizörlerin karşılaştırılması

Şekil 7.8’ de platinin, gümüş, bakır ve demir ile hazırlanan 1:1 oranındaki katalizörlerinin döngülü voltamogramı görülmektedir. En yüksek elektroaktif yüzey alanı ultrasonik karıştırma ile hazırlanan emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtCu/C-11 de görülmektedir. Katalizörlerin yapısındaki platin miktarı eşit olduğundan en yüksek aktiviteyi gösteren (en yüksek akım değerini veren) katalizör olan PtCu/C-11 aynı zamanda $256,60 \text{ mA/mg}$ ile en yüksek kütle aktivitesine sahip katalizördür.



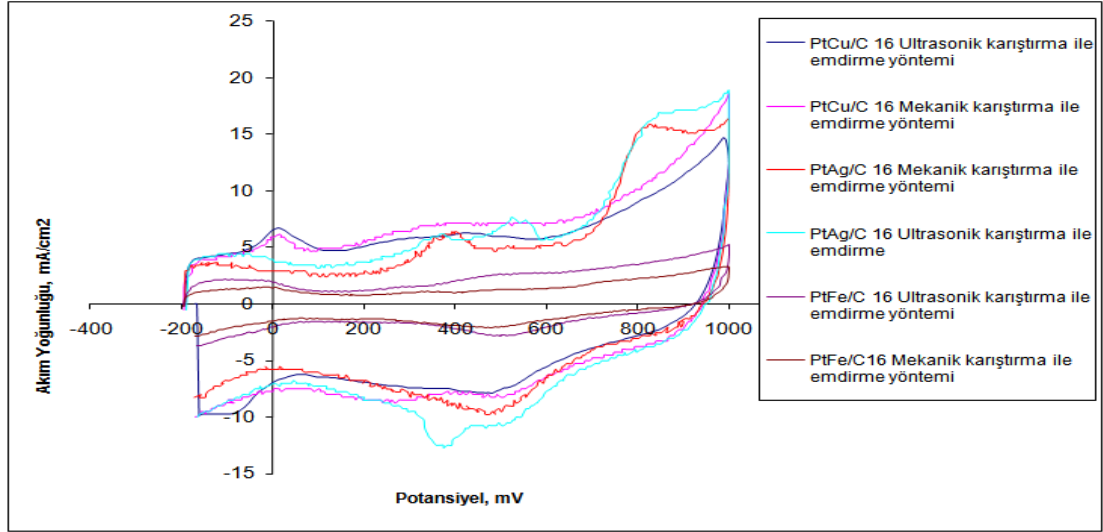
Şekil 7.8. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan 11 oranda hazırlanan PtAg/C, PtCu/C, PtFe/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogramlarının karşılaştırması

Şekil 7.9 ' da platinin, gümüş, bakır ve demir ile hazırlanan 6:1 oranındaki katalizörlerinin döngülü voltamogramı görülmektedir. En yüksek elektroaktif yüzey alanı ultrasonik karıştırma ile hazırlanan emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtAg/C-61 ve PtCu/C-61 de yaklaşık eşit olarak görülmektedir. Katalizörlerin yapısındaki platin miktarı eşit olduğundan en yüksek aktiviteyi gösteren (en yüksek akım değerini veren) katalizör olan PtAg/C-61 ve PtCu/C-61 aynı zamanda sırasıyla 66,08 mA/mg ve 57,37 mA/mg ile en yüksek kütle aktivitesine sahip katalizördür.



Şekil 7.9. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan 61 oranda hazırlanan PtAg/C, PtCu/C, PtFe/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogramlarının karşılaştırması

Şekil 7.10 'da platinin, gümüş - bakır ve demir ile hazırlanan 1:6 oranındaki katalizörlerinin döngülü voltamogramı görülmektedir. En yüksek elektroaktif yüzey alanı ultrasonik karıştırma ile hazırlanan emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtAg/C-16 olarak görülmektedir. Katalizörlerin yapısındaki platin miktarı eşit olduğundan en yüksek aktiviteyi gösteren (en yüksek akım değerini veren) katalizör olan PtAg/C-16 aynı zamanda 113,54 mA/mg ile en yüksek kütle aktivitesine sahip katalizördür.



Şekil 7.10. Ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan 16 oranda hazırlanan PtAg/C, PtCu/C, PtFe/C katalizörlerinin potansiyele karşı akım yoğunluğu değişimini veren döngülü voltamogramlarının karşılaştırması

Katalizörlerin çeşitli elektrokatalitik özellikleri Çizelge 7.3 'de görülebilir.

Açıktır görüleceği üzere bu çalışmada sentezlenen katalizörler içinde hem elektroaktif yüzey alanı hem de katalitik aktivite yönünden en iyi katalizör ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtCu/C-11 katalizördür. Ayrıca, platin oranı arttıkça katalizör aktivitesi arttığından ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtAg/C-61 ve PtCu/C-61 katalizörleri en başarılı katalizörlerdir. Ne var ki katalizör içindeki platin miktarı arttıkça maliyeti de büyük ölçüde artmaktadır ve bu durumun da göz önüne alınması gerekmektedir.

Sentezlenen katalizörlerden ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtCu/C-11 katalizörü en yüksek elektroaktif yüzey alanına sahiptir. C J Tseng ve ark., ticari olarak da kullanılan saf platin katalizörün elektroaktif yüzey alanını 679 cm^2 , kendi ürettikleri ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem ile ürettikleri bir dizi PtCu/C katalizörlerden 241 ile $423 \text{ cm}^2/\text{mg}$ arasında değişen aktif yüzey alanları elde etmişlerdir [32]. Fournier ve ark, kendi sentezledikleri nasyon bağlı Pt/C katalizörün elektroaktif yüzey alanını $570 \text{ cm}^2/\text{mg}$ olarak

bulmuştur [54]. E. Ticianelli ve ark., PTFE ve nafyon karışımı ile disk yüzeyine bağladıkları Pt/C katalizörün elektroaktif yüzey alanını ise $530 \text{ cm}^2/\text{mg}$ olarak bulmuşlardır [55]. W. Li, ticari Pt/C katalizörün EAS yüzey alanını 683 cm^2 olarak, kendi ürettikleri PtFe/C katalizörlerden yüksek sıcaklıkta ısıl görmüş olan katalizörünü $304 \text{ cm}^2/\text{mg}$, düşük sıcaklıkta ısıl işlem gören katalizörünü ise $636 \text{ cm}^2/\text{mg}$ olarak bulmuşlardır [50]. L. Xiong ve ark.'ın, Pt-Co/C katalizörler için ölçtükleri elektroaktif yüzey alanları 490 ile $630 \text{ cm}^2/\text{mg}$ arasında değişmektedir. A. Bayrakçeken ve ark., %10 Pt yüklü E-TEK katalizörün elektroaktif yüzey alanını $570 \text{ cm}^2/\text{mg}$ olarak ölçmüşlerdir [24]. Bu çalışmada sentezlenmiş olan ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtCu/C-11 katalizörü yüksek aktif alana $476,85 \text{ cm}^2/\text{mgPt}$ sahiptir. $476,85 \text{ cm}^2/\text{mg}$ elektroaktif yüzey alanı ile literatürde platin bazlı katalizörler ile karşılaştırılabilir özelliktedir, ancak ticari E-TEK katalizörün açıkça gerisindedir.

Literatürde katalizörlerin kütle aktiviteleri ve özgül aktiviteleri üzerine bulunan sonuçlar ise oldukça farklı mertebelere sahiptir. Örneğin, C. J. Tseng ve ark, Pt/C katalizörünün kütle aktivitesini $332 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olarak bulmuşken, W. Li ve ark.'nın sentezledikleri Pt-Fe/C katalizörlerden biri hariç hepsinin kütle aktivitesi $10 \text{ mA}/\text{mg}$ değerinin altındadır (Pt/C için $9,3 \text{ mA}/\text{mg}$).

J. Guo ve ark. ise ticari E-TEK katalizörün kütle aktivitesini $78 \text{ mA}/\text{mg}$, kendi ürettikleri sitrik asit ile stabilize edilmiş katalizörlerin kütle aktivitelerini ise $26,5$ ile $34,5 \text{ mA}/\text{mg}$ arasında bulmuşlardır. Kütle aktivitelerinde görülen büyük fark, katalizörde kullanılan platin miktarından gelmektedir.

Çizelge 7.3. Çeşitli katalizörlerin elektrokatalitik özellikleri

Katalizör	Oran	Yöntem	Q _h , mC	EAS, cm ² /mgPt	KA, mA/mgP _t	SA, mA/cm ²	Absorbent kapasitesi
Pt/C, E-TEK			11,19	903,33	30,17	0,033	
PtFe/C	6:1	Mekanik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	1,084	104,23	10,70	0,100	-0,01
PtFe/C	6:1	Ultrasonik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	2,168	208,47	24,43	0,117	0,01
PtAg/C	6:1	Mekanik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	1,811	174,22	81,01	0,465	1,92
PtAg/C	6:1	Ultrasonik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	2,054	197,59	66,08	0,334	1,38
PtCu/C	6:1	Mekanik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	1,178	113,32	41,44	0,074	0,57
PtCu/C	6:1	Ultrasonik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	1,962	188,74	57,37	0,304	0,90
PtFe/C	1:1	Mekanik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	0,325	53,55	19,79	0,370	0,05
PtFe/C	1:1	Ultrasonik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	0,435	71,76	30,41	0,420	0,10
PtAg/C	1:1	Mekanik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	0,697	114,85	72,90	0,635	1,11
PtAg/C	1:1	Ultrasonik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	1,673	275,66	153,63	0,557	1,46
PtCu/C	1:1	Mekanik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	0,749	122,74	49,13	0,400	0,34
PtCu/C	1:1	Ultrasonik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	2,894	476,85	256,60	0,538	2,05
PtFe/C	1:6	Mekanik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	0,054	26,78	17,80	0,660	0,00
PtFe/C	1:6	Ultrasonik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	0,073	36,21	26,88	0,742	0,03
PtAg/C	1:6	Mekanik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	0,402 9	231,15	81,25	0,351	0,40
PtAg/C	1:6	Ultrasonik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	0,783 2	449,34	113,54	0,252	0,29
PtCu/C	1:6	Mekanik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	0,071	40,56	92,71	2,286	-0,04
PtCu/C	1:6	Ultrasonik Karıştırma ile Emdirme Yöntemi	0,134	77,05	79,17	1,027	-0,16

8. SONUÇLAR

PEM yakıt hücrelerinde performansı etkileyen en önemli konu katottaki oksijen indirgenme reaksiyonunun ucuz ve aktif yoldan elektrokatalizidir. Ticarileşmiş katalizörler arasında yüksek yüzey alanlı karbon destekler üzerine emdirilmiş platin katalizörler gösterilebilir. Büyük miktarlarda platin kullanımını gerektirmesi nedeniyle günümüzde hala pahalı bir seçenek olması PEM yakıt hücrelerinin kullanım alanlarını sınırlamaktadır. PEM yakıt hücrelerinin ucuz ve güvenilir bir enerji kaynağı olarak günlük yaşama kazandırılabilmesi için saf platin yerine alternatif katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Araştırmalar, platinin geçiş aralığı metalleri ile oluşturulmuş alaşım ya da karışımlarının saf platine göre daha yüksek aktivite sağladığını ortaya çıkarmıştır. Bu çalışmada da platin yerine kullanılacak alternatif katalizörlerin geliştirilmesi amacıyla değişik oranlarda karbon destekli Pt-Ag/C, Pt-Cu/C ve Pt-Fe/C 11, 16 ve 61 oranlarındaki toplam 18 adet ikili katalizörleri ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Geliştirilen katalizörlerin yapısı fiziksel karakterizasyon yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışılmış, elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerde platin oranı arttıkça daha düzenli bir kristal yapısı elde edilmektedir. Platin oranının az olduğu katalizörler ise daha düzensiz yapıdadır ve platinin sadece (100) ve (110) yüzeylerine ait pikler görülebilmektedir. Katalizörlerin düşük sıcaklıkta (200 C°) ısıtılmasına tabi tutulması daha küçük boyutlu platin partikülleri elde edilmesini sağlamıştır.

Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi ve mekanik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan toplam 18 katalizörün partikül boyutu 0,89 ile 3,39 nm arasında değişmektedir ve platin oranı fazla olan katalizörlerin daha küçük partikül boyutuna sahip olduğu görülmüştür.

Latis parametrelerinin platine yakınlık derecesi PtCu/C>PtFe/C>PtAg/C şeklinde olup alaşımlama derecesinde aynı olumlu oranda bakır tarafındadır.

Partikül boyutu olarak platine yakınlık derecesi PtFe/C-61>PtCu/C-61>PtAg/C-11 şeklindedir. Bakır metalinin XRD sonuçlarına göre daha üstün olduğu görülmektedir.

Katalizörlerin pratik olarak kullanılabilirliği büyük ölçüde elektrokimyasal özelliklerine bağlıdır. Elektrokatalitik karakterizasyonda en sık başvurulan yöntem olan döngülü voltametri tekniği ile katalizörlerin elektroaktif yüzey alanı, kütle aktiviteleri ve özgül aktiviteleri belirlenmiştir.

Çalışma elektrotu olarak nasyon kullanılarak hazırlanan katalizör filmlerinin elektroaktif yüzey alanı, kütle aktivitesi ve spesifik aktivitesi incelenmiştir.

Elektroaktif yüzey alanı; katalizörlerin mevcut elektroaktif kapasitesini, kütle aktivitesi; mevcut kapasitesinin kullanım derecesini, spesifik aktivite ise mevcut kapasitesini kullanma başarısı olarak özetlenebilir.

En yüksek elektroaktif yüzey alanları 476,85 cm²/mg ile PtCu/C-11, 449,34 cm²/mg ile PtAg/C-16, 275,66 cm²/mg ile PtAg/C-11, 197,59 cm²/mg ile PtAg/C-61 ve 188,74 cm²/mg ile PtCu/C-61 katalizörlerinden elde edilmiştir. Bu değerler literatürde platin alaşımları için bulunan değerlerle kıyaslanabilir büyüklükte iken ticari E-TEK katalizöründen daha düşüktür (903,33 cm²/mg). Katalizörlerin elektroaktif yüzey alanları içerdikleri platin oranı ile birlikte artmaktadır. Ag katalizörlerinde ise Ag oranı arttıkça elektroaktif yüzey alanı artmaktadır.

Platin oranı düşük olan katalizörlerin kütle aktiviteleri platin oranı fazla olanlara göre daha yüksektir ve bu da katalizördeki platin oranı düştükçe platinin kullanım veriminin arttığını göstermektedir. Ancak, PEM yakıt hücresinde katalizörün kullanılabilirliği, yakıt hücresinin hangi alanda kullanılacağı ve kendisinden ne kadar performans istendiği ile ilgilidir. Kütle aktiviteleri yüksek olduğu için platin

oranı daha düşük olan 1:6 oranlı katalizörler daha ekonomik bir seçenek gibi durmaktadır.

Ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi, mekanik karıştırma ile emdirme yönteminden partikül boyutu küçültme ve elektroaktif özellikler açısından üstün ancak alaşımlama derecesini gösteren latis parametre değerlerinin platine yakınlık derecesinde geridir. Alaşımlama teorik olarak platine yaklaştıkça -küçüldükçe atomlar arası uzaklık kısalmakta ve yüzey aktif özelliklerin iyileşmesi beklenmektedir. Ancak, ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan çalışmalarda latis parametrelerinin daha yüksek olmasına karşın yüzey özelliklerinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. Katalizörüm PEM yakıt hücresinde kullanılabilirliği yüzey özelliklerinin iyi olması böylece seçiciliğinin artması ile yüzeyde istenilen reaksiyonun gerçekleşmesi ile sağlanacaktır.

Ancak, ekonomik de olsa düşük katalitik aktivite gösteren bu katalizörlerin otomotiv gibi yüksek güç yoğunluğunun istendiği uygulama alanlarında kullanılması mümkün değildir. Bu durum, otomobillerde daha ucuz ve verimli ancak kullanışsız bir teknoloji kullanılması anlamına gelecektir ki, yakıt hücrelerinin de düşük verimle çalışan ancak yüksek güç yoğunluğu veren fosil yakıtlarla rekabet edememesinin ana sebeplerinden biri de budur.

Bu çalışmada sentezlenmiş olan katalizörlerden ultrasonik karıştırma ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan PtCu/C-11 katalizörü saf platinden üstün özelliklere sahip olmasa da PEM yakıt hücresinde kullanılabilir özelliktedir. Ultrasonik karıştırıcı kullanılarak hazırlanan katalizörlerin partikül boyutlarının küçülmesi bu nedenle yüzey elektroaktiflik özelliklerinin güçlendiği belirlenmiştir.

Ayrıca, sentezlenmiş katalizörlerin daha da geliştirilmesi ve kullanılabilirliğinin her yönü ile araştırılması gerekir. Sonokimyasal yöntem düzeneğinde sıcaklık, basınç, pH, zaman parametreleri değiştirilerek platin yerine kullanılacak alternatif katalizör çalışması yapılabilir.

Katalizördeki platin miktarı maliyeti önemli ölçüde etkilediğinden sentezlenen katalizörlerin ekonomik analizi yapılabilir ve maliyeti kullanılması düşünülen alandaki rakipleri ile karşılaştırılabilir.

Döngülü voltametri ölçümlerinde kullanılan elektrokimyasal hücre PEM yakıt hücresinin çalışma şartlarını birebir yansıtmaz. Katalizörler PEM yakıt hücresinde membran-elektrot hücre birimleri (MEA) içerisinde kullanıldığından potansiyelde dirence ve difüzyona bağlı düşüşler de görülür. Bu yüzden katalizörlerin elektrokatalitik özellikleri son olarak bir PEM yakıt hücresinde incelenebilir. Ayrıca, katalizörlerin çalışma ortamındaki uzun vadeli dayanımı, hızlandırılmış dayanıklılık testleri ile incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. "Hydrogen Energy and Fuel Cells, A Vision of Our Future", Special report EUR20719 EN, *European Commission*, Brüksel, (2003).
2. Barbir F., "PEM Fuel Cells: Theory and Practice", *Academic Press*, 1:1-16 (2005).
3. Ramakumar R., "Fuel Cells - An Introduction", Special technical session on fuel cells, *IEEE-PES summer meeting*, Vancouver , 702-709 (2001).
4. Stambouli A. B., Traversa E., "Fuel Cells; An alternative to standard sources of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6:297-306 (2002).
5. Güneş, S., "PEM yakıt hücresi katotunda kullanılmak üzere platin bazlı üçlü katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5-85(2008).
6. Verne J., "The Mysterious Island", *Oxford*, 89 (1993).
7. Cook B., "An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology", *Heliocentris*, 1-28 (2001).
8. Breeze P., "Power Generation Technologies", *Newnes*, 7:89-103 (2005).
9. Ramani V., "Fuel Cells", *The electrochemical society interface*, Spring (2006).
10. Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H. A., "Handbook of Fuel Cells, Vol.2", *John Wiley and Sons*, 3 (2003).
11. Antolini, J R C Salgado, R M da Silva, E R Gonzales, "Preparation of carbon supported binary Pt-M alloy catalysts (M = first row transition metals) by low/medium temperature methods", *Materials Chemistry and Physics*, 101:395-403(2007).
12. Antolini E., "Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part I. Preparation methods and structural characteristics", *Applied Catalysis B: Environmental*, 74:324-336 (2007).
13. Özden, N., "Sesötesi (Ultrasonik) ile Muayene", SEGEM, Yayın No: 48, Ankara,142 (1981).

14. Mason, T.J., "Chemistry with Ultrasound", *Society of Chemical Industry*, London, 195 (1990).
15. Thompson L.H. and Doraiswamy L.K., "**Sonochemistry: science and Engineering**", *Ind. Eng. Chem. Res.* 38: 1215-1249 (1999).
16. Adewuyi, Y.G., **Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 4681-4715 (2001).
17. Suslick K.S., "**Ultrasound**", VCH Publishers, 1,129-130, 144 (1988).
18. Fuchs, F.J., 2002, Ultrasonic Cleaning: Fundamental Theory and Application, www.blackstone-ney.com/pdfs/T_Fundamentals.pdf , 15 p.
19. Öner, E., "Ultrasonik Enerjinin Tekstil Endüstrisinde Kullanımı", **Marmara Üniversitesi**, İstanbul, (2002).
20. Lee K., "Ternary non-noble metal chalcogenide (W-Co-Se) as electrocatalyst for oxygen reduction reaction", *Electrochemistry Communications*, 9:1704-1708 (2007).
21. Gojkovic S. L., Gupta S., Savinell R. F., "Heat-treated iron(III) tetramethoxyphenyl porphyrin chloride supported on high area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction-Part II. Kinetics of oxygen reduction", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 462:63-72(1999).
22. Lefèvre M., Dodelet J. P., "Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte membrane fuel cell conditions: determination of the amount of peroxide released during electroreduction and its influence on the stability of the catalysts", *Electrochimica Acta*, 48:2749-2760 (2003).
23. Moreira J., Angel P., Ocampo A. L., Sebastian P. J., Montoya J. A., Castellanos R. H., "Synthesis, characterization and Application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29:915-920 (2004).
24. Savadogo O., Lee K., Oishi K., Mitsushima S., Kamiya N., Ota K. I., "New palladium alloys catalysts for the oxygen reduction reaction in an acid medium", *Electrochemistry Communications*, 6:105-109 (2004).
25. Zhong H., Zhang H., Liu G., Liang Y., Hu J., Yi B., "A novel non-noble electrocatalyst for PEM fuel cell based on molybdenum nitride", *Electrochemistry Communications*, 8:707-712 (2006).
26. Marcotte S., Villers D., Guillet N., Roue L., Dodelet J. P., "Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acid medium", *Electrochimica Acta*,

- 50:179-188(2004).
27. Meng H., Shen P. K., "Novel Pt-free catalyst for oxygen electroreduction", *Electrochemistry Communications*, 8:588-594 (2006).
 28. Liu Z., Gan L. M., Hong L., Chen W., Lee J. Y., "Carbon supported platinum nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells", *Journal of PowerSources*, 139:73-78 (2005).
 29. Guilminot E., Fischer F., Chatenet M., Rigacci A., Berthon-Fabry S., Achard P., Chainet E., "Use of cellulose-based carbon aerogels as catalyst support for PEM fuel cell electrodes: Electrochemical characterization, *Journal of Power Sources*, 166:104-111 (2007).
 30. Schmidt T. J., Paulus U. A., Gasteiger H. A., Behm R. J., "The oxygen reduction reaction on a Pt/Carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 508:41-47 (2001).
 31. Bayrakçeken A., Smirnova A., Kitkamthorn U., Aindow M., Türker L., Eroğlu İ., Erkey C., "Pt-based electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared by supercritical deposition technique", *Journal of PowerSources*, In Press (2008).
 32. Pozio A., Francesco M., Cemmi A., Cardellini F., Giorgi L., "Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry", *Journal of Power Sources*, 105:13-19 (2002).
 33. Paulus U. A., Schmidt T. J., Gasteiger H. A., Behm R. J., "Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495:134-145 (2001).
 34. Guo J. W., Zhao T. S., Prabhuram J., Wong C. W., "Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, 50:1973-1983 (2005).
 35. Cho Y. H., Choi B., Cho Y., Park H. S., Sung Y. E., "Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell", *Electrochemistry Communications*, 9:378-381 (2007).
 36. Xiong L., Kanan 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).
 37. Xiong L., Manthiram A., "Nanostructured Pt-M/C (M = Fe and Co) catalysts prepared by microemulsion method for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells", *Electrochimica Acta*, 50:2323-2329 (2005).

38. Tseng C. J., Lo S. T., Lo S. C., Chu P. P., "Characterization of Pt-Cu binary catalysts for oxygen reduction for fuel cell applications", *Materials Chemistry and Physics*, 100:385-390 (2006).
39. Koh S., Yu C., Mani P., Srivastava R., Strasser P., "Activity of ordered and disordered Pt-Co alloy phases for the electroreduction of oxygen in catalysts with multiple coexisting phases", *Journal of Power Sources*, 172:50-56 (2007).
40. Salgado J. R. C., Antolini E., Gonzales E. R., "Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources*, 141:213-218(2005).
41. Antolini E., Salgado J. R. C., Gonzales E. R., "The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts in effect on the activity in low temperature fuel cells, A literature review and tests on a Pt-Co catalyst", *Journal of Power Sources*, 160:957-968 (2006).
42. Xiong L., He T., "Synthesis and characterization of carbon supported PtW catalysts from carbonyl complexes for oxygen electroreduction", *Electrochemistry Communications*, 8:1671-1676 (2006).
43. Lima F. H. B., Giz M. J., Ticianelli E. A., "Electrochemical performance of dispersed Pt-M (M = V, Cr and Co) nanoparticles for the oxygen reduction electrocatalysts", *J. Braz. Chem. Soc.*, 16:328-336 (2005).
44. Toda T., Igarashi H., Watanabe M., "Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460:258-262 (1999).
45. Min M., Cho J., Cho K., Kim H., "Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications", *Electrochimica Acta*, 45:4211-4217(2000).
46. Seo A., Lee J., Han K., Kim H., "Performance and stability of Pt-based ternary alloy catalysts for PEMFC", *Electrochimica Acta*, 52:1603-1611 (2006).
47. Neergat M., Shukla A. K., Gandhi K. S., "Platinum-based alloys as oxygen reduction catalysts for solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, 31:373-378 (2001).
48. Angelucci C.A., Silva M.D., Nart F.C., "Preparation of platinum-ruthenium alloys supported on carbon by a sonochemical method ", *Electrochimica Acta*, 52:7293-7299 (2007).
49. Nakanishi M., Takatini H., Kobayashi Y., Hori F., Taniguchi R., Iwase A.,

- Oshima R., "Characterization of binary gold/platinum nanoparticles prepared by sonochemistry technique", *Applied Surface Science*, 241:209-212 (2005).
50. Akita T., Hiroki T., Tanaka S., Kojima T., Kohyama M., Iwase A., Hori F. "Analytical TEM observation of Au-Pd nanoparticles prepared by sonochemical method", *Catalysis Today*, 131:90-97 (2008).
51. Fujimoto T., Mizukoshi Y., Nagata Y., Maeda Y., Oshima R., "Sonolytical preparation of various types of metal nanoparticles in aqueous solution", *Scripta mater*, 44:2183-2186 (2001).
52. Bruijn F., Makkus R., Mallant R. K., Janssen G., "Advances in Fuel Cells", *Elsevier Publications*, 279 (2007).
53. Zoski C. G., "Handbook of Electrochemistry", *Elsevier*, Boston, 11:438-453 (2007).
54. Li W., Zhou W., Li H., Zhou Z., Zhou B., Sun G., Xin Q., "Nano-structured Pt-Fe/C as a cathode catalyst in direct methanol fuel cell", *Electrochimica Acta*, 49:1045-1055 (2004).

EKLER

EK-1 XRD platin ortalama partikül boyutu hesaplama yöntemi

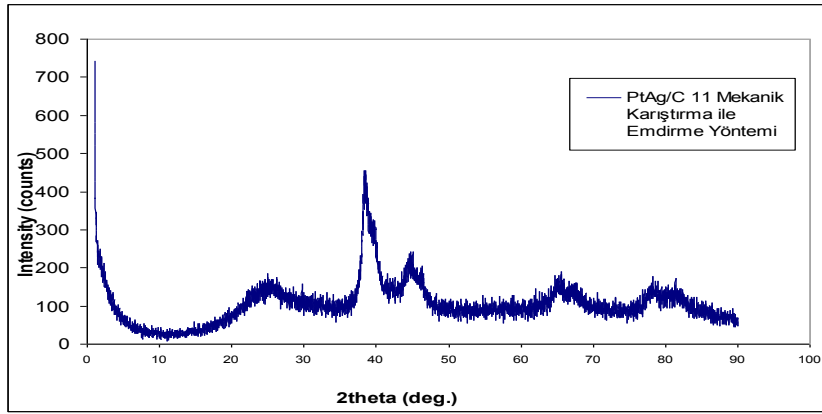
$$\text{Scherrer denklemini; } d = \frac{0,9\lambda_{K\alpha 1}}{B_{(\Theta)} \cos \Theta_{\max}}$$

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)

$B(\theta)$ = maksimum şiddeti veren pikin yarı yoldaki genişliği (radyan cinsinden) θ_{\max} = pikin tepe noktasına karşılık gelen Bragg açısı

PtAg/C-11 katalizörü için örnek hesaplama;



Şekil 2.1. PtAg/C-11 katalizörünün XRD deseni

$$B(\theta) = (2\theta_{\text{yüksek}}) - (2\theta_{\text{düşük}}) / 2 = (42,50^\circ - 36,50^\circ) / 2 = 3,00^\circ \Rightarrow 3,00^\circ \times (\pi / 180^\circ) =$$

$$0,05233 \text{ (radyan)} \quad \theta_{\max} = 39,40 / 2 = 19,70^\circ \Rightarrow \cos \theta = 0,9414 \text{ değerlerin Scherrer}$$

denkleminde yerine konulmasıyla $d = 2,81 \text{ nm}$ bulunur.

EK-2 Lattice (Kristal kafesi) parametre hesaplama yöntemi

Bragg kanunu ;

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

$n = 1$ (tek tabaka mesafesi için)

$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ (Cu K-alfa ışınının dalga boyu)

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \Theta}$$

Yüzey merkezli kübik kristal yapısı için parametreler;

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

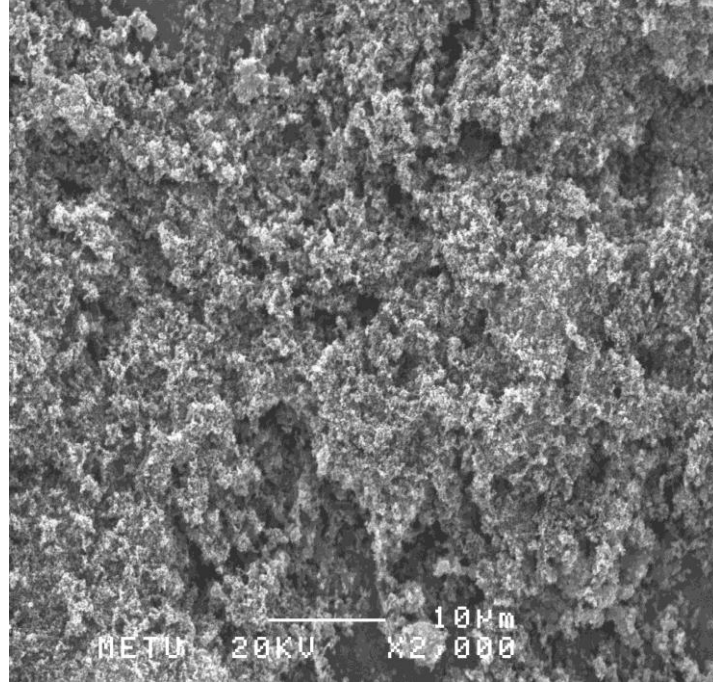
(111) piki için parametre hesabı;

$h = 1, k = 1, l = 1$ yukarıdaki denklemde yerine konursa;

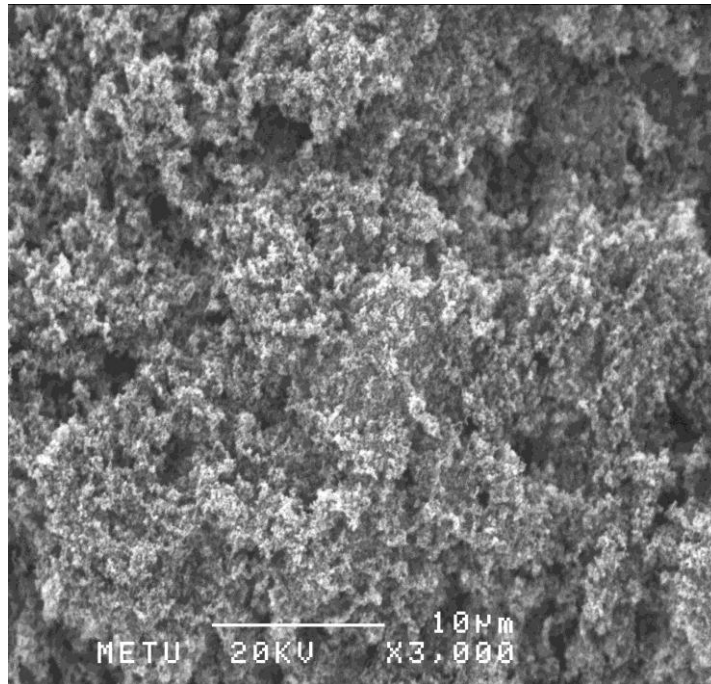
$$a = 1,3352/\sin\Theta$$

Katalizör	a(Å)
PtAg/C	3,9398

EK-3 Katalizörlerin SEM görüntüleri

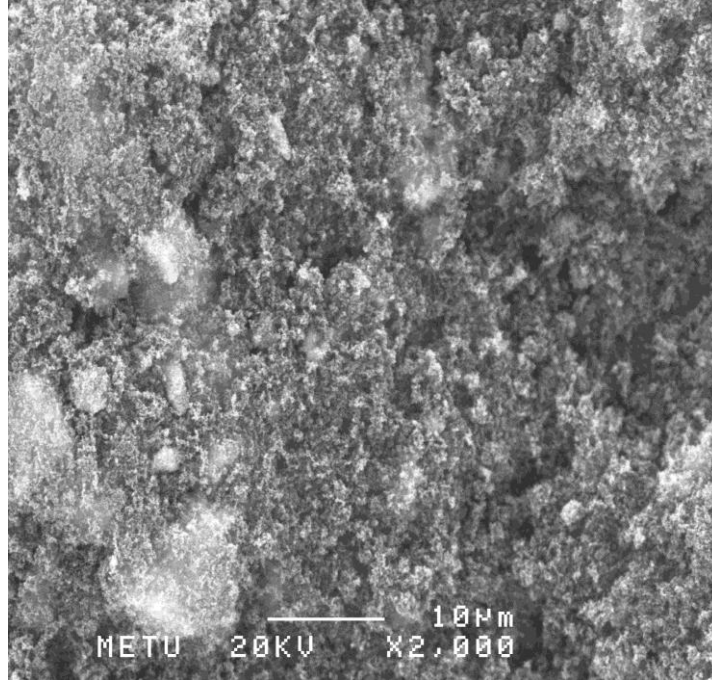


Resim 3.1. PtFe/C 61 Sonokimyasal yöntem (Argon gazlı)

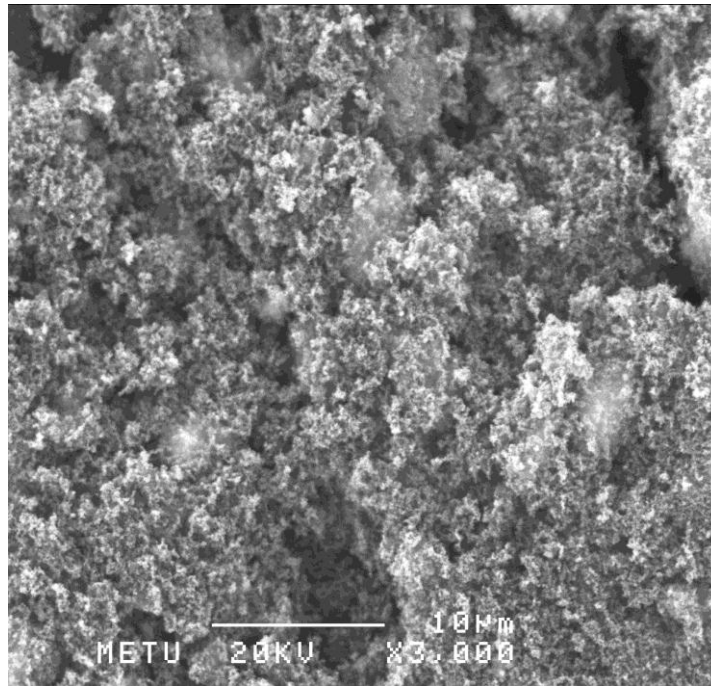


Resim 3.2. PtFe/C 61 Sonokimyasal yöntem (Argon gazlı)

EK-3 (Devam) Katalizörlerin SEM görüntüleri

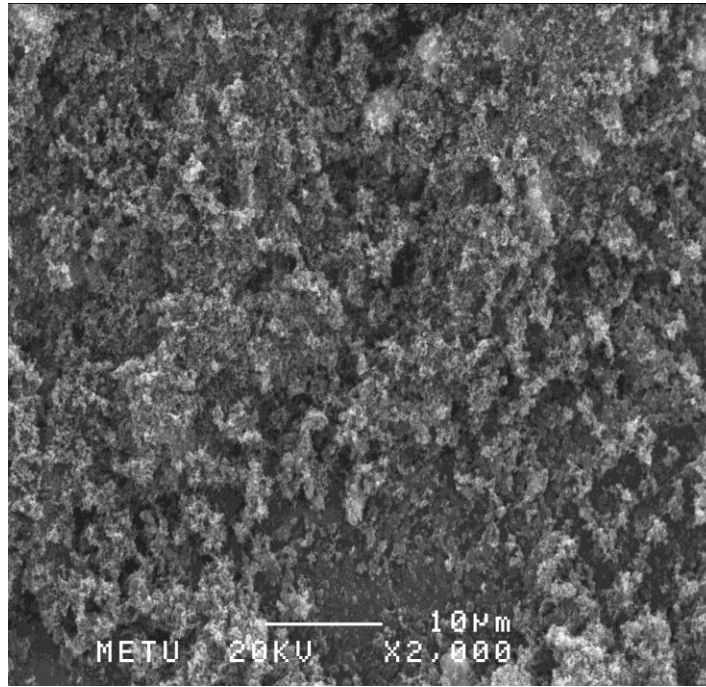


Resim 3.3. PtFe/C-61 Sodyum bor hidrür ve ultrasonik karıştırıcı ile indirgeme yöntemi

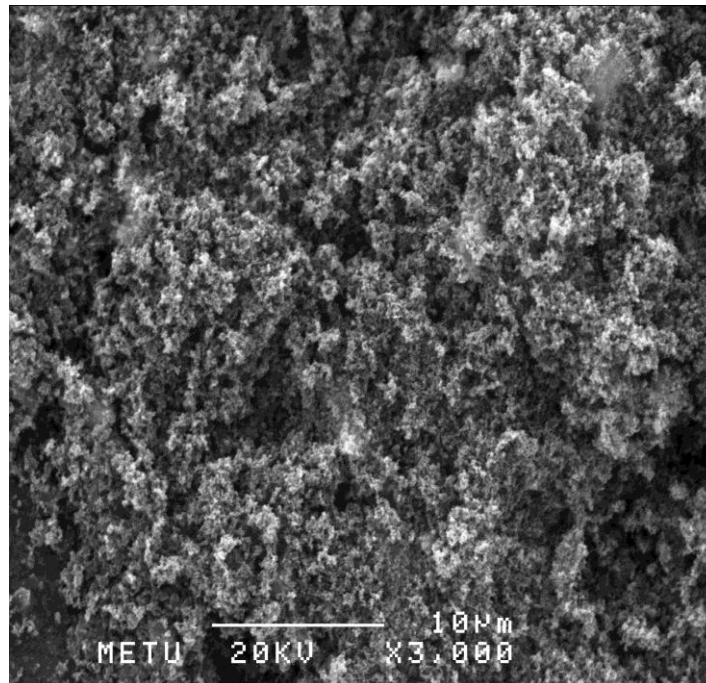


Resim 3.4. PtFe/C-61 Sodyum bor hidrür ve ultrasonik karıştırıcı ile indirgeme yöntemi

EK-3 (Devam) Katalizörlerin SEM görüntüleri

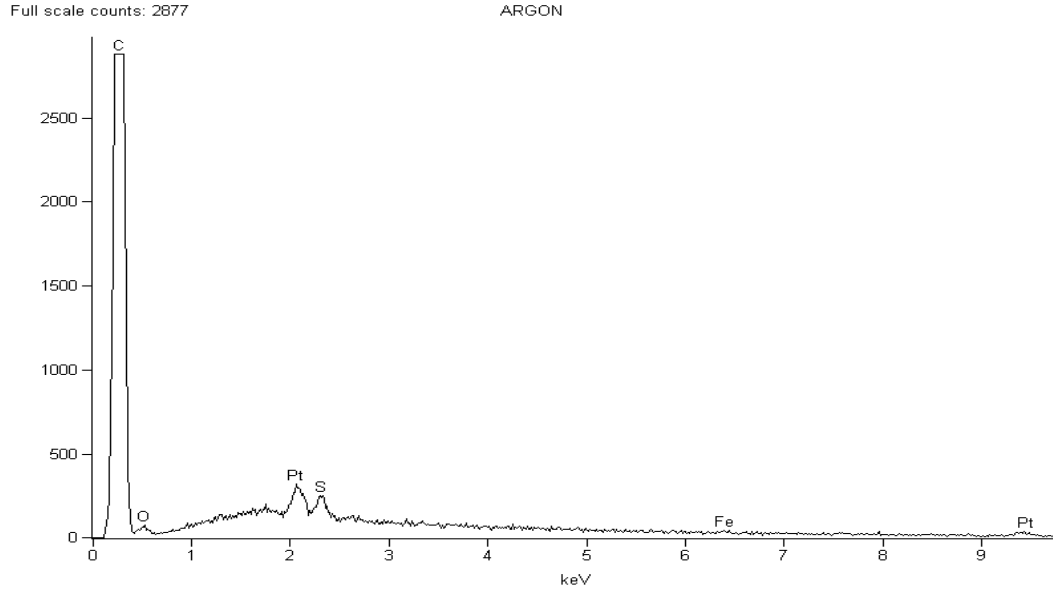


Resim 3.5. PtFe/C-61 Sodyum bor hidrür ve normal karıştırıcı ile indirgeme yöntemi

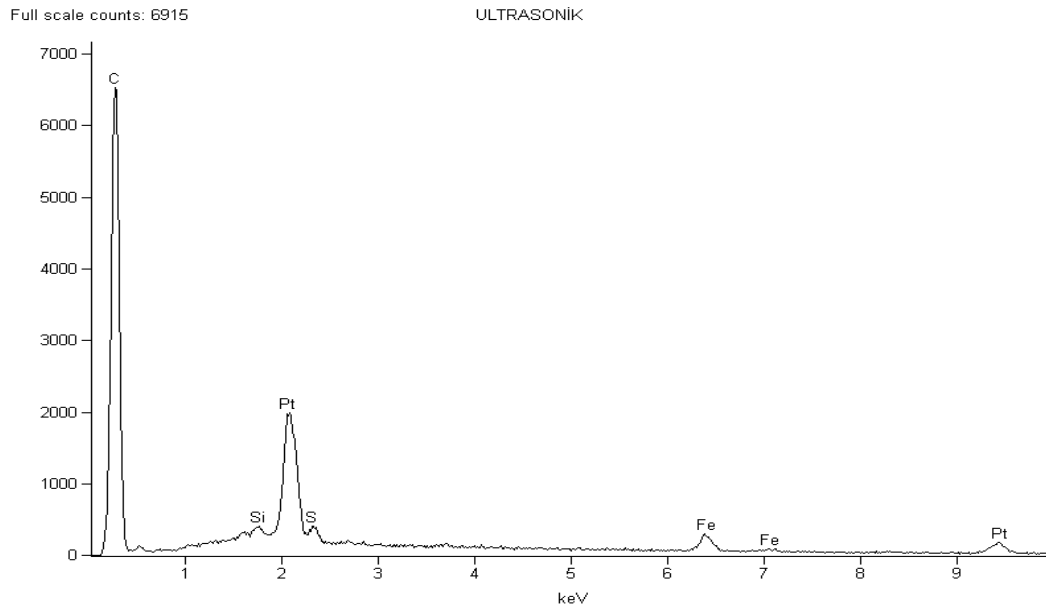


Resim 3.6. PtFe/C- 61 Sodyum bor hidrür ve normal karıştırıcı ile indirgeme yöntemi

EK-4 Katalizörlerin EDS spektrumlar

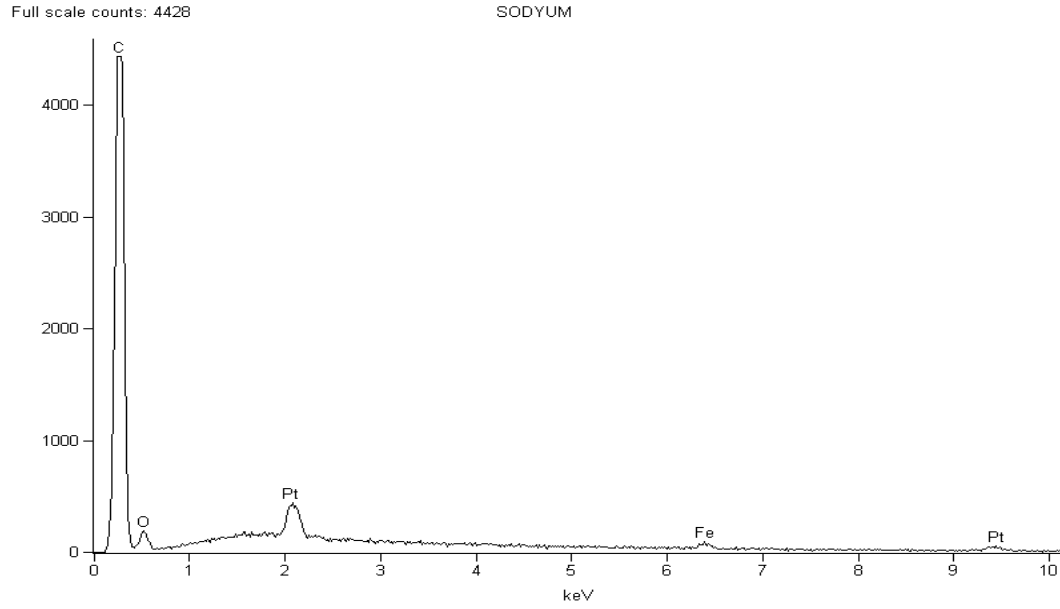


Şekil 4.1. PtFe/C-61 Sonokimyasal yöntem (Argon gazlı) katalizörün EDS spektrumu



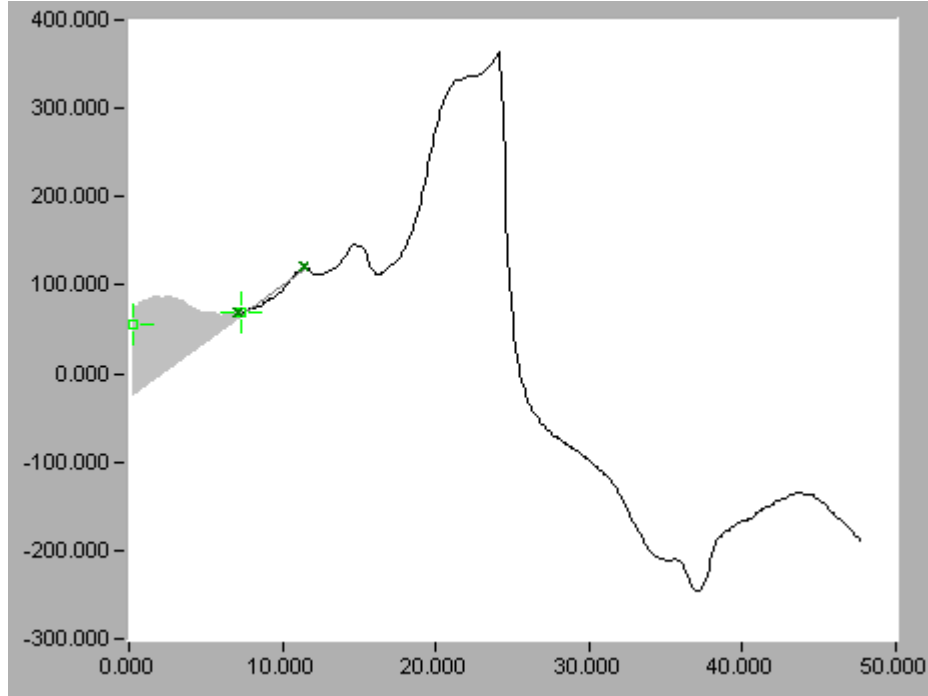
Şekil 4.2. PtFe/C-61 Sodyum bor hidrür ve ultrasonik karıştırıcı ile indirgeme yöntemi katalizörün EDS spektrumu

EK-4 (Devam) Katalizörlerin EDS spektrumlar

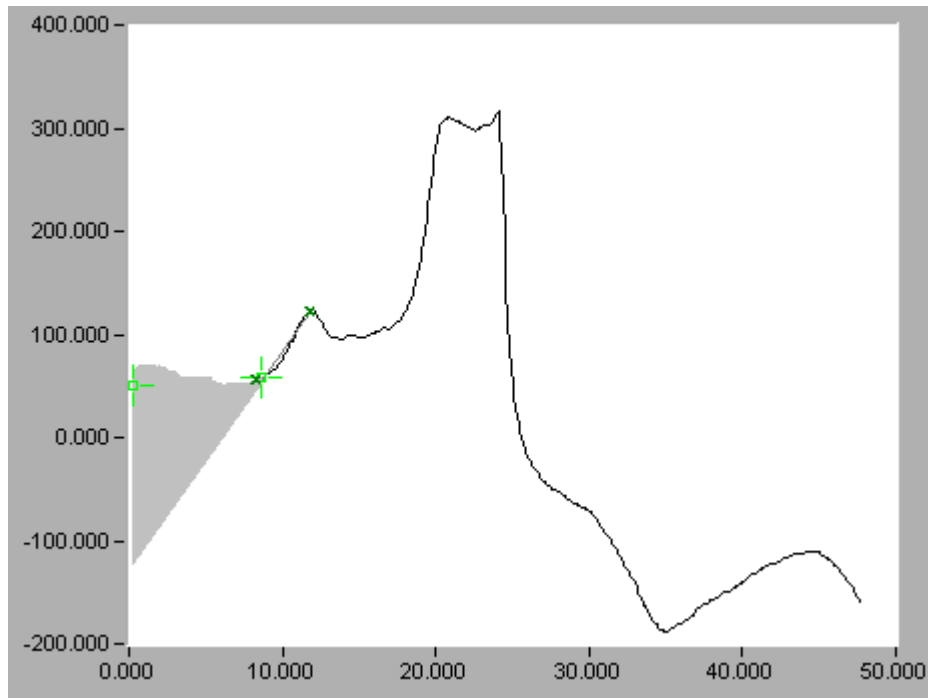


Şekil 4.3. PtFe/C- 61 Sodyum bor hidrür ve normal karıştırıcı ile indirgeme yöntemi katalizörünün EDS spektrumu

EK-5 CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları

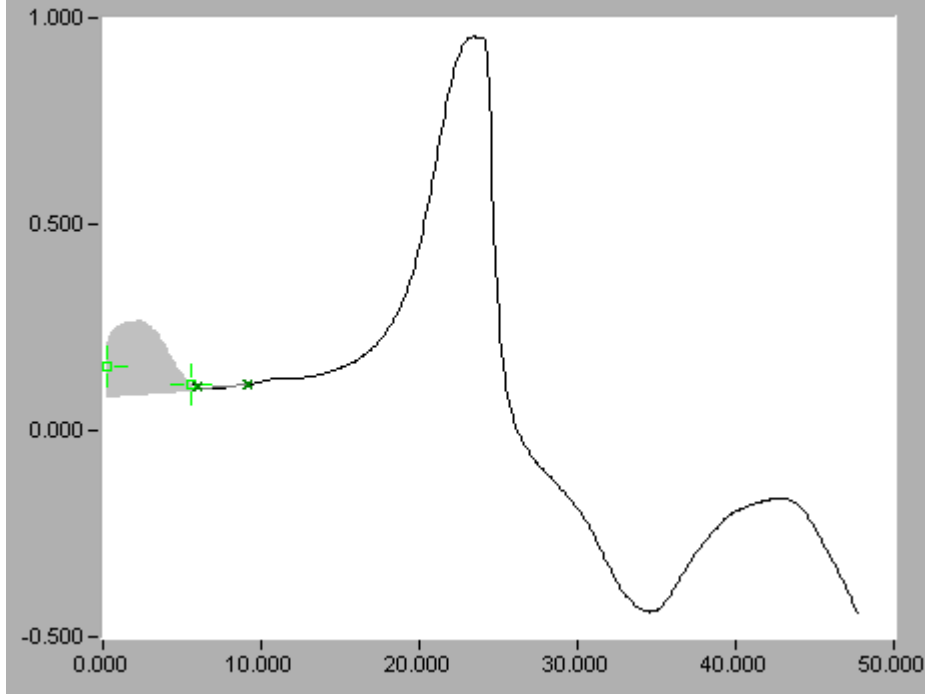


Şekil 5.1. PtAg/C-16 mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

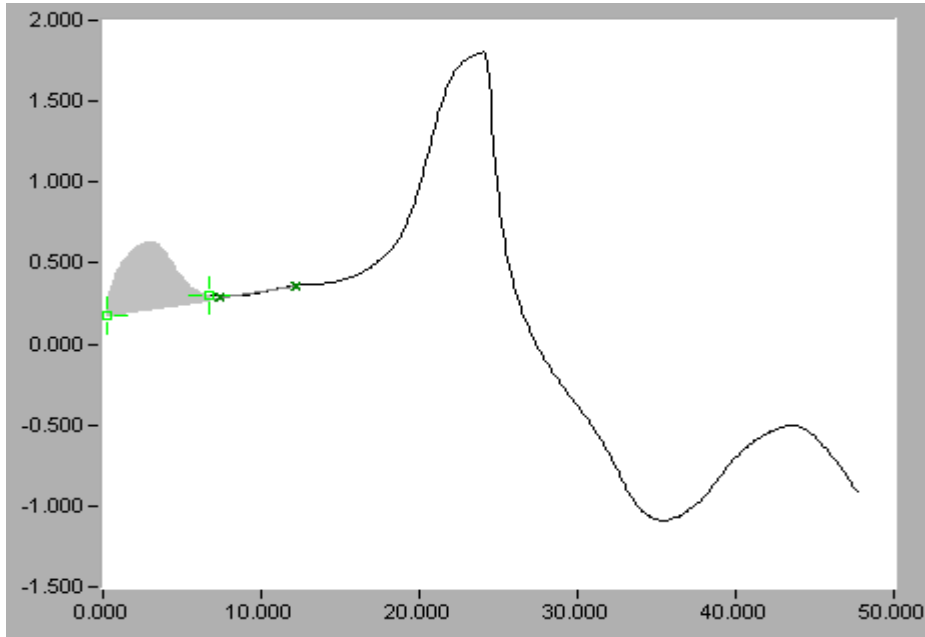


Şekil 5.2. PtAg/C-16 ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

EK-5 (Devam) CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın kullanılarak hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları

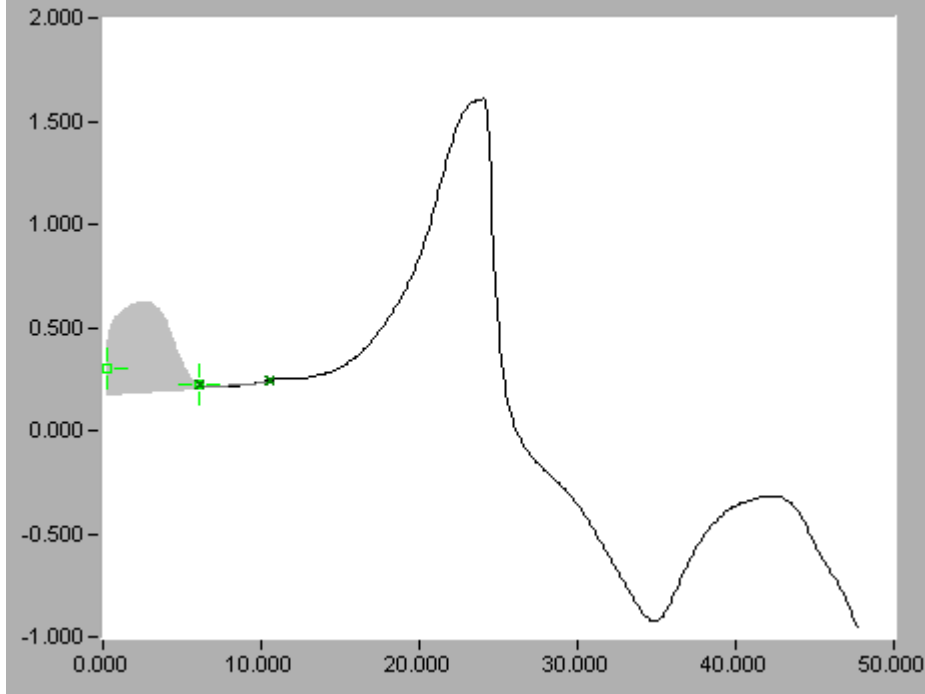


Şekil 5.3. PtAg/C-11 mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

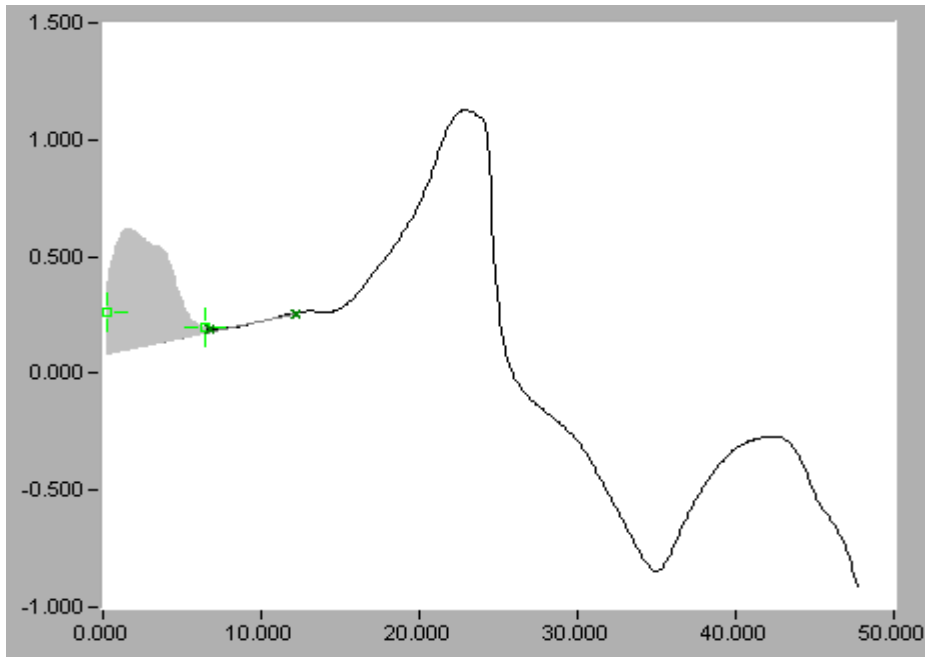


Şekil 5.4. PtAg/C-11 ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

EK-5 (Devam) CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın kullanılarak hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları

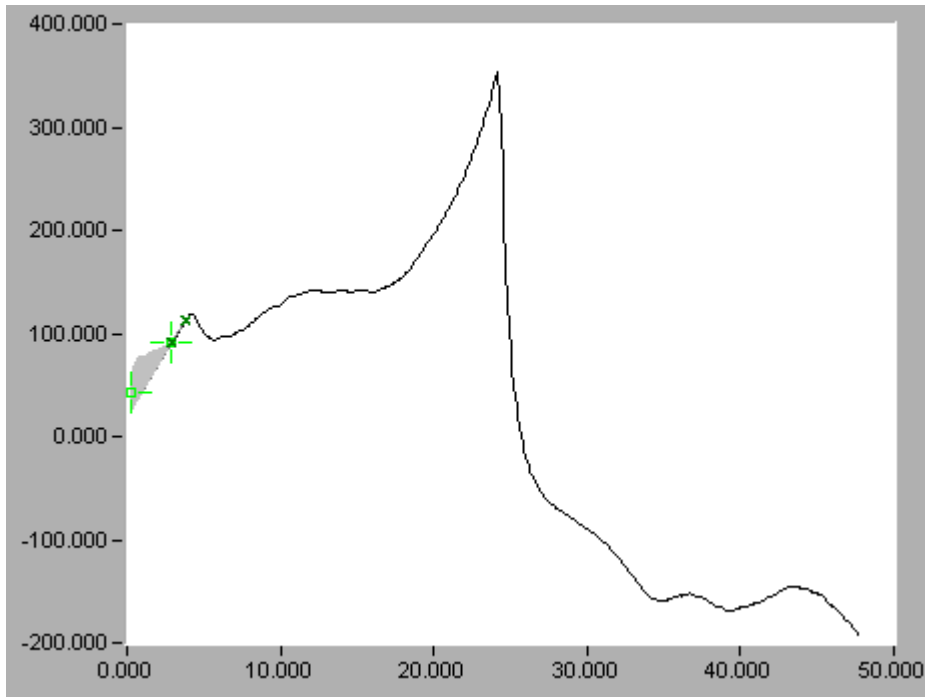


Şekil 5.5. PtAg/C-61 mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

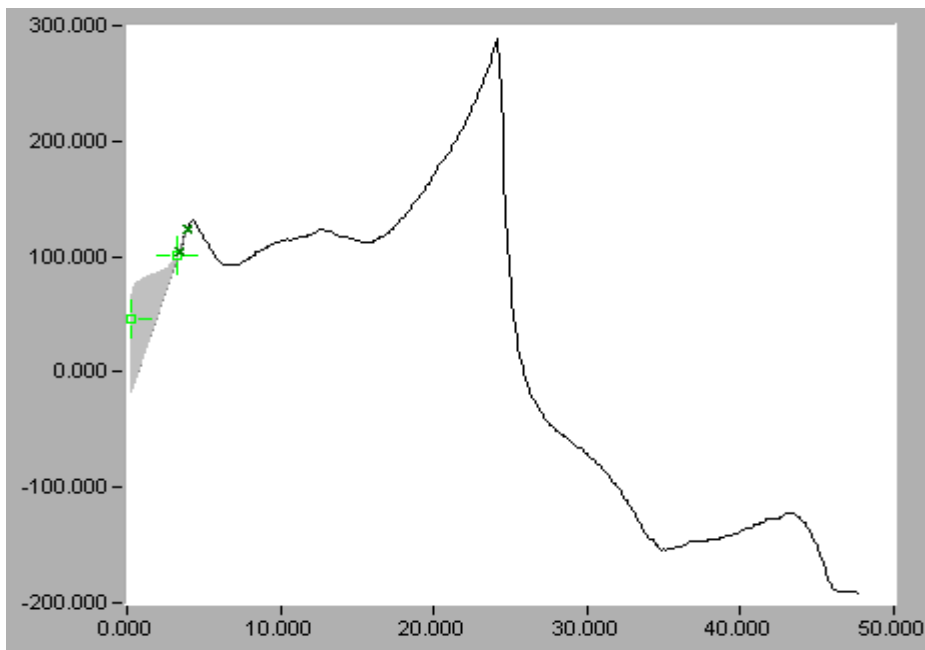


Şekil 5.6. PtAg/C-61 ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

EK-5 (Devam) CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın kullanılarak hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları

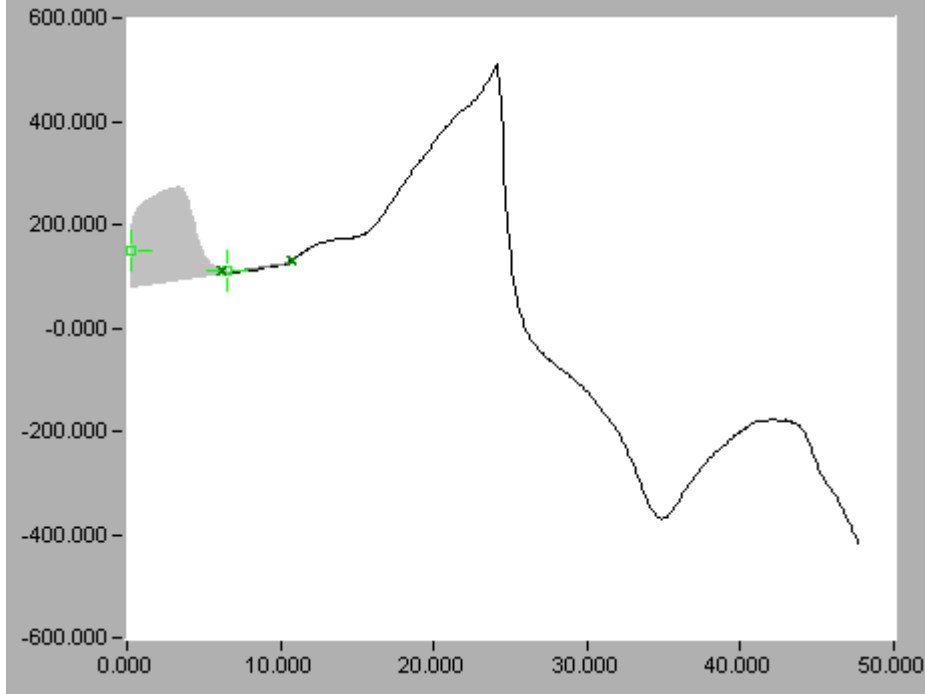


Şekil 5.7. PtCu/C-16 mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

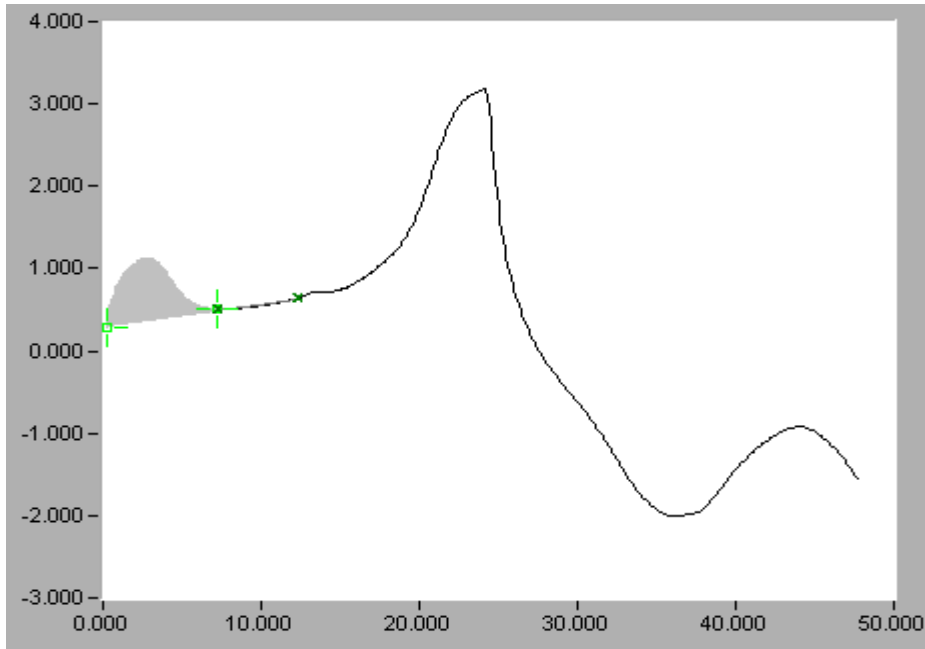


Şekil 5.8. PtCu/C-16 ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

EK-5 (Devam) CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın kullanılarak hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları

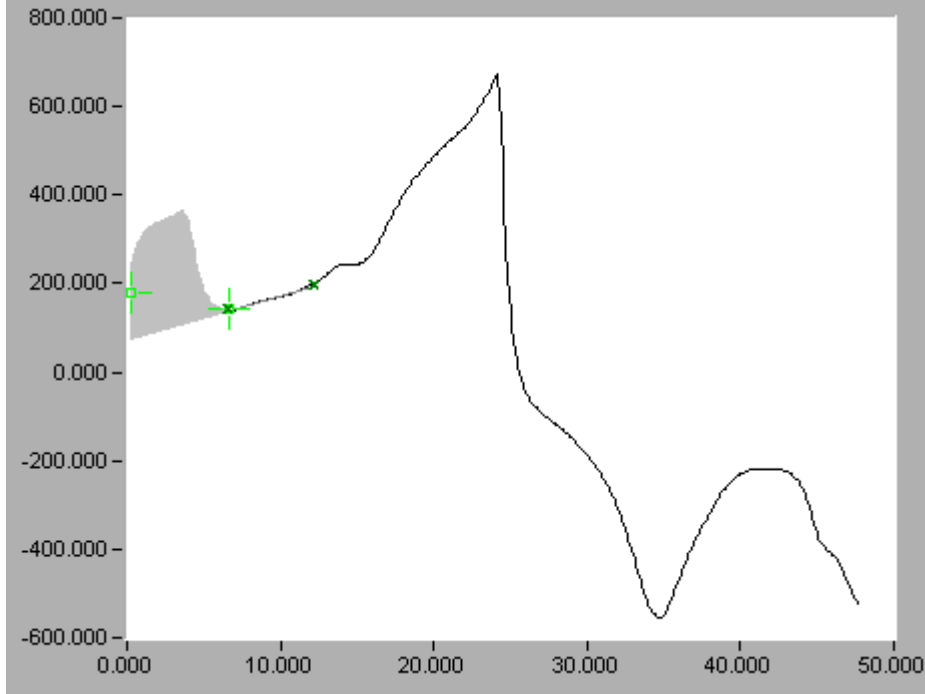


Şekil 5.9. PtCu/C-11 mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

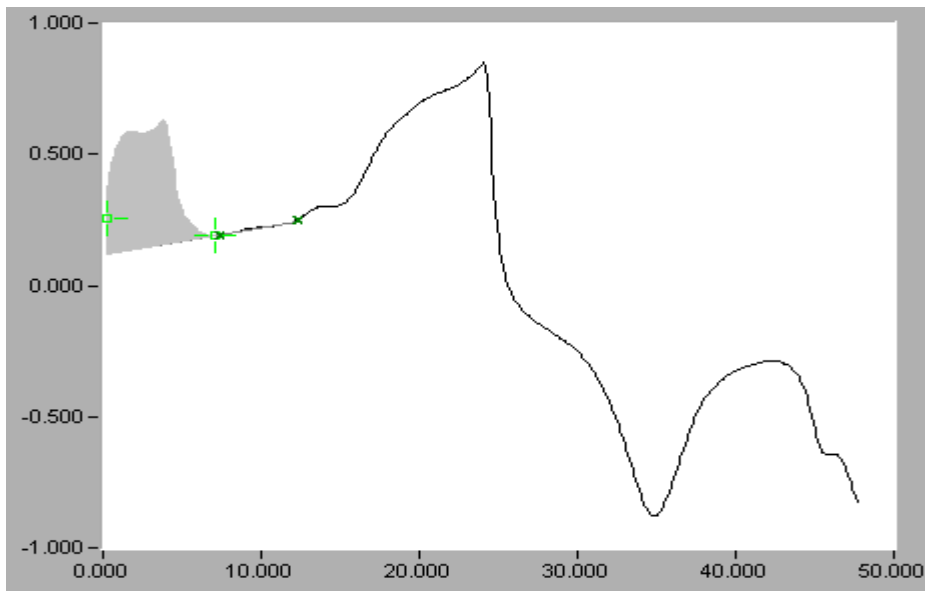


Şekil 5.10. PtCu/C-11 ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

EK-5 (Devam) CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın kullanılarak hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları

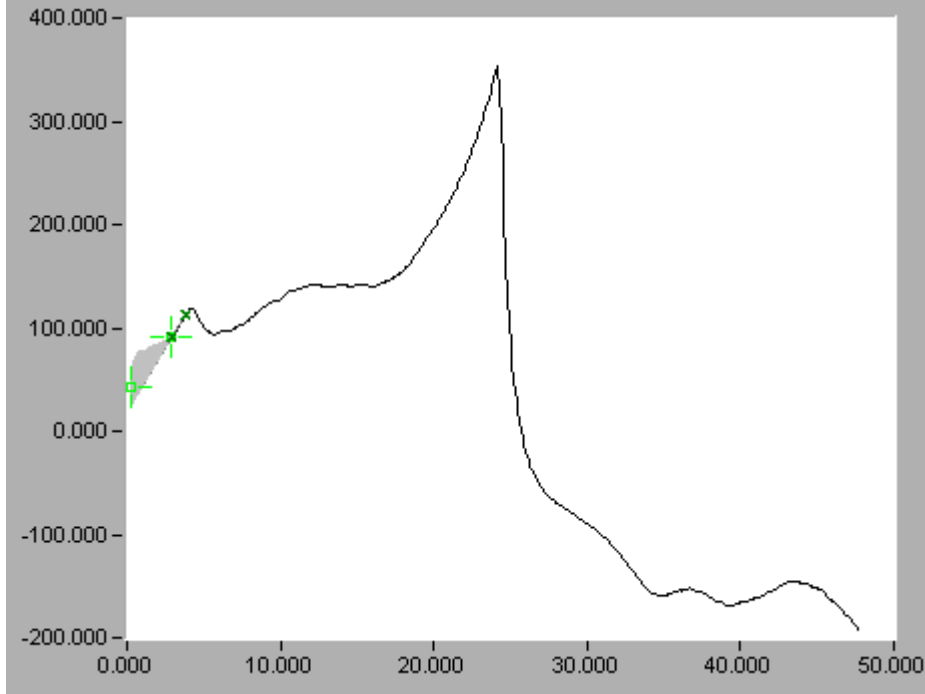


Şekil 5.11. PtCu/C-61 mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

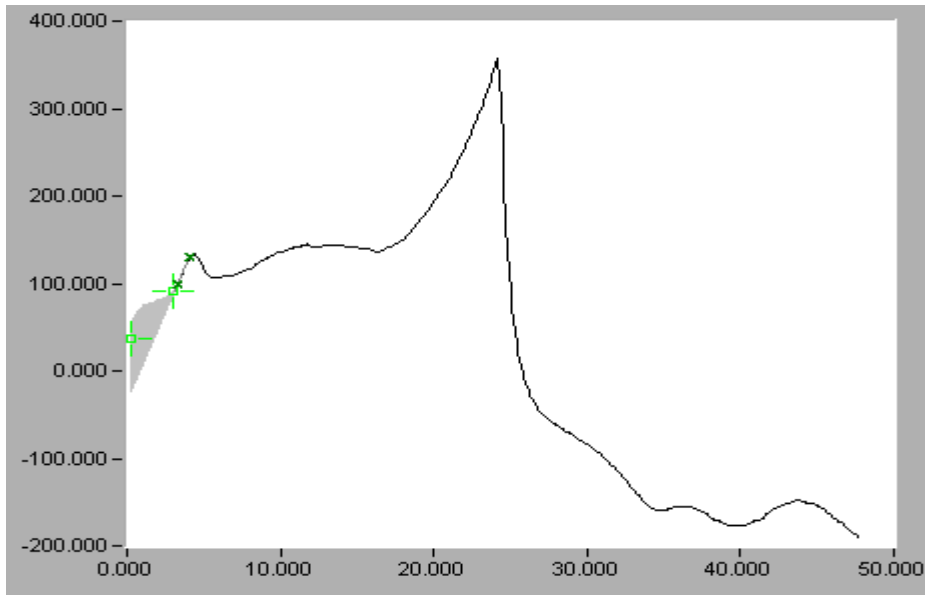


Şekil 5.12. PtCu/C-61 ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

EK-5 (Devam) CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın kullanılarak hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları

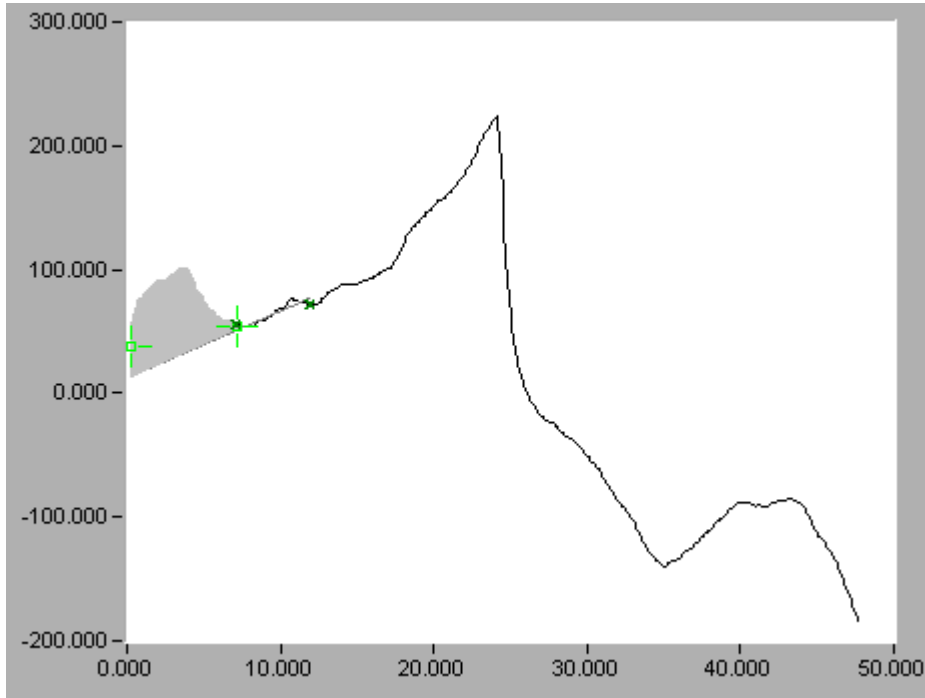


Şekil 5.13. PtFe/C-11 mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

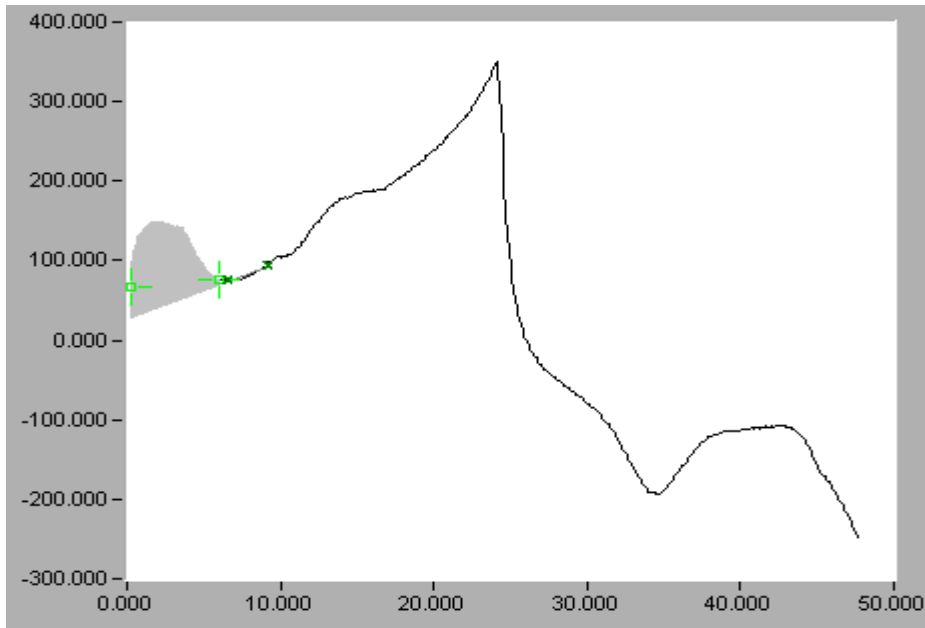


Şekil 5.14. PtFe/C-16 ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

EK-5 (Devam) CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları

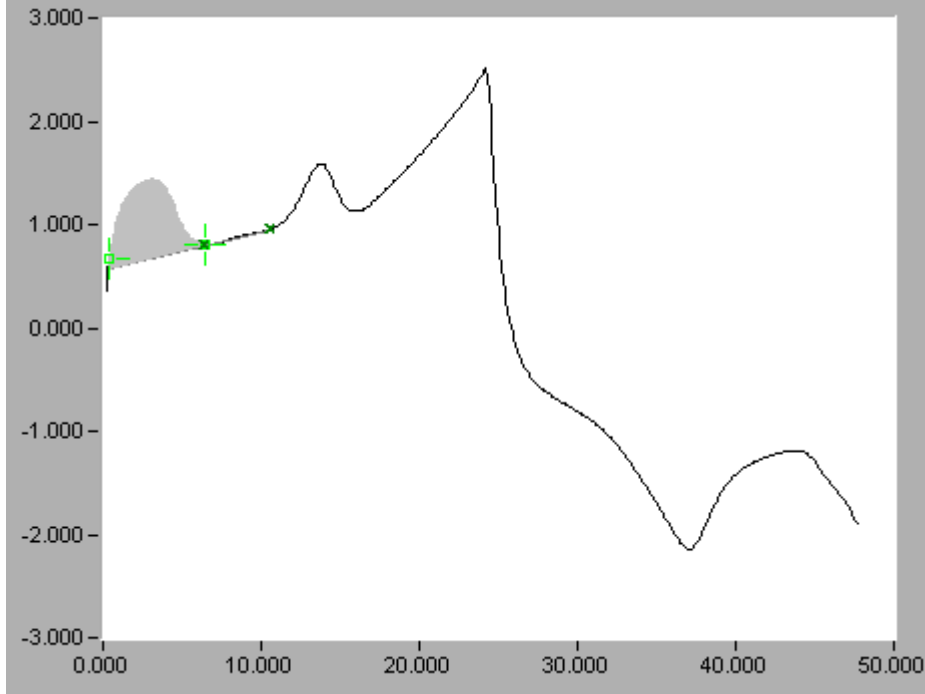


Şekil 5. 15. PtFe/C-11 mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

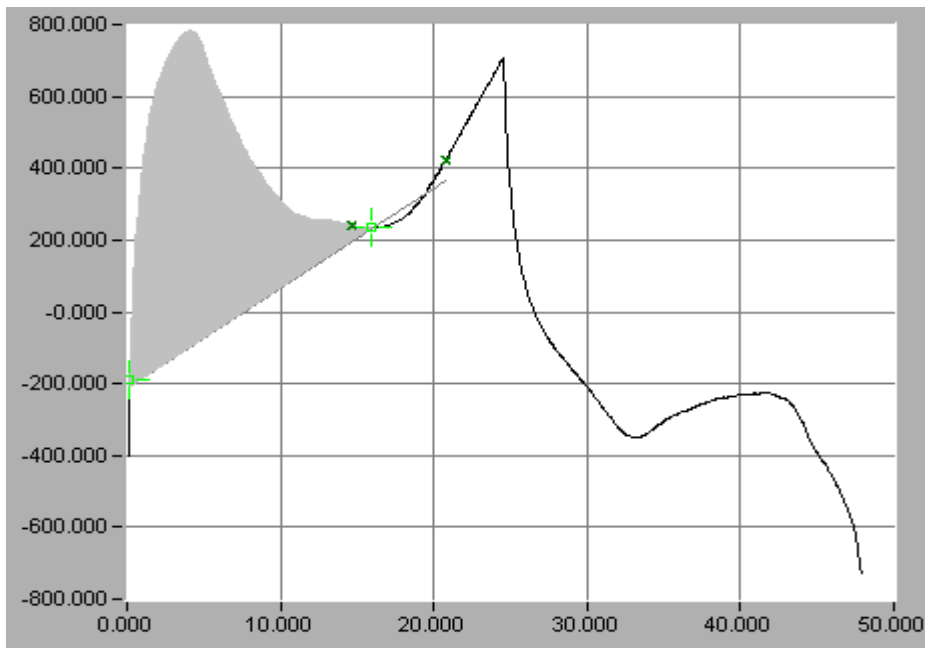


Şekil 5. 16. PtFe/C-11 ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

EK-5 (Devam) CV ölçümlerinde hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alanın hesaplanmasında baz alınan integrasyon sınırları



Şekil 5. 17. PtFe/C-61 mekanik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu



Şekil 5. 18. PtFe/C-61 ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörüne katalizörüne ait I-t grafiğinde hidrojen pikinin integrasyonu

EK-6 CV ölçümlerinde EAS, KA ve SA hesaplama yöntemi

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

Q_H : Toplam yük miktarı (mC)

[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)

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

PtCu/C-11 ultrasonik karıştırıcı ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörü için örnek hesaplama

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

Elektrot yüzeyindeki katalizör miktarı: 13 mg katalizör (%20 metal) = 13 x 0.20 = 2.6mgmetal

Katalizördeki platin miktarı (%50): 2.6 x 0.50 = 1.30

Elektrot yüzeyindeki çözelti miktarı:

$$\frac{10\mu\text{l}\text{çözelti}}{450\mu\text{l}\text{çözelti}} \times 1.30 \text{ mgPt} = 0.0289 \text{ mg Pt}$$

Kullanılan elektrot yüzey alanı : 0.1963 cm²

Ölçümlerde alınan toplam yük miktarı : $Q_H=2.894 \text{ mC}$

$$EAS = \frac{2.894\text{mC}}{\left(\frac{0.21\text{mC}}{\text{cm}^2}\right) \times (0.0289\text{mgPt})} = 476,85\text{cm}^2/\text{mgPt}$$

EK-6 (Devam) CV ölçümlerinde EAS, KA ve SA hesaplama yöntemi

0.7 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunluğu :

$$KA = \frac{7,416 \text{ mA}}{0.0289 \text{ mgPt}} = 256,60 \text{ mA/mgPt}$$

$$SA = \frac{256,60 \text{ mA/mgPt}}{476,85 \text{ cm}^2/\text{mgPt}}$$

$$SA = 0.538 \text{ mA/cm}^2$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ARAS, Nida
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 28.06.1979 İskenderun
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 437 7729
 e-mail : nidasenyas@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniv. Kimya Mühendisliği Bölümü	2001
Lise	İskenderun Demir Çelik Lisesi	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-...	SYN Biyoteknoloji ve Dış Tic Ltd Şti- ANKARA	İdari İşler Sorumlusu
2001-2006	Real Kimyasal Değerler San ve Tic Ltd Şti- İSTANBUL	Ar-Ge ve Üretim Sorumlusu

Yabancı Diller

İngilizce

Hobiler

Puzzle, Spor