

**YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN MODİFİYE
KATALİZÖRLERİN ELEKTROKİMYASAL
KARAKTERİZASYONU VE BİR FORMİK ASİT
YAKIT HÜCRE TASARIMI**

ANYA YILDIZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**MERSİN
Haziran – 2013**

**YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN MODİFİYE
KATALİZÖRLERİN ELEKTROKİMYASAL
KARAKTERİZASYONU VE BİR FORMİK ASİT
YAKIT HÜCRE TASARIMI**

ANYA YILDIZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

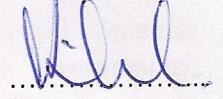
**Danışman
Prof.Dr. Fatih KÖLELİ**

**MERSİN
HAZİRAN – 2013**

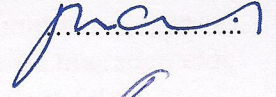
Anya YILDIZ tarafından Prof.Dr. Fatih KÖLELİ danışmanlığında hazırlanan “Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Modifiye Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu ve Bir Formik Asit Yakıt Hücre Tasarımı” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr.Fatih KÖLELİ



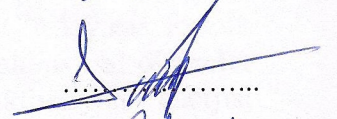
Prof. Dr. Mehmet ERBİL



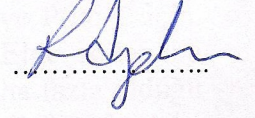
Prof.Dr. Tunç TÜKEN



Prof.Dr. A.Murat GİZİR



Yrd.Doç.Dr. Rezzan AYDIN



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11./10./2013 tarih ve 2013.19./...593... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN MODİFİYE KATALİZÖRLERİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU VE BİR FORMİK ASİT YAKIT HÜCRE TASARIMI

Anya YILDIZ

ÖZ

Farklı modifiye katalizörler (Pt/C, Pd/C, PtPd/C, PtRu/C) kimyasal yöntemle hazırlanmış ve bu katalizörlerin formik asit oksidasyonuna ait davranışları, dönüşümlü voltametri, amperometri, tafel ve elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle incelenmiştir. Sonraki aşamada, bir formik asit yakıt hücresi içerisinde, farklı ortam koşullarında, her bir katalizörün polarizasyon ve güç eğrileri alınmıştır. Ayrıca, laboratuvar koşullarında bir formik asit yakıt hücresi tasarlanmış ve bu hücreden elde edilen sonuçlar ticari olarak satılan hücreden alınan sonuçlarla kıyaslanmıştır.

Bimetalik katalizörlerin (PtPd/C ve PtRu/C) Pt/C ve Pd/C'a kıyasla formik asit oksidasyonunda daha etkin olduğu gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonucu, her bir katalizörün difüzyon katsayısı ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Difüzyon katsayıları sırasıyla, Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PtPd/C için, 7.76×10^{-7} , 3.06×10^{-7} , 4.48×10^{-6} , 5.45×10^{-6} olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlara bakılarak, PtPd/C katalizörüne olan yük taşınım hızının daha fazla olduğu söylenmiştir. Benzer şekilde, aktivasyon enerjisinin de PtPd/C katalizöründe daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Yakıt hücresinden alınan ölçümler incelendiğinde, literatüre kıyasla ($5-8 \text{ mg.cm}^{-2}$) daha düşük metal içeren (1.6 mg.cm^{-2}) katalizörlerden daha yüksek güç elde edilmiştir. Maksimum gücün cm^2 başına yaklaşık 70 mW 'la PtPd/C ait olduğu görülmüştür. Ayrıca, laboratuvar koşullarında tasarlanan düşük maliyetli yakıt hücresinin, ticari olarak satılan yakıt hücresine kıyasla benzer performans sergilediği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Formik asit yakıt hücresi, formik asit oksidasyonu, modifiye katalizörler

Danışman: Prof.Dr.Fatih KÖLELİ, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF MODIFIED CATALYSTS FOR FUEL CELLS AND DESIGN OF A FORMIC ACID FUEL CELL

Anya YILDIZ

ABSTRACT

Behaviors of different catalysts prepared chemically were investigated on formic acid oxidation by cyclic voltammetry, amperometry, Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. Polarization and power curves of each catalysts were obtained under different conditions in a commercial formic acid fuel cell. A homemade formic acid fuel cell was designed and the results obtained from this cell were compared to commercially available cell.

As a result, it was observed that bimetallic catalysts are better than the other catalysts in formic acid oxidation. Activation energy and diffusion coefficient of each catalysts were calculated from results of electrochemical measurements. Diffusion coefficients of Pt/C, Pd/C, PtRu/C and PtPd/C were 7.76×10^{-7} , 3.06×10^{-7} , 4.48×10^{-6} , 5.45×10^{-6} , respectively. This indicates that charge-transport rate of PtPd/C catalyst faster than the other catalysts. Also, it was observed that activation energy of PtPd/C catalyst lower than the other catalysts.

As a valuable result, the fuel cell led to higher power values by lower noble metal concentrations (1.6 mg.cm^{-2}) than in the literature ($5-8 \text{ mg.cm}^{-2}$). Maximum cell-power was 70 mW.cm^{-2} and achieved from PtPd/C catalyst. Homemade fuel cell provided similar performance compared to commercially available fuel cell

Key Words: Formic acid fuel cell, formic acid oxidation, modified catalysts.

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih KOLELİ, Department of Chemistry, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Tez araştırmamı yönlendiren, çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen danışman Hocam Sayın Prof.Dr. Fatih KÖLELİ'ye; çalışmalarım süresince beni yönlendiren Tez İzleme Komitesi Üyeleri Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet ERBİL'e, Sayın Prof.Dr. Tunç TÜKEN'e ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Rezzan AYDIN'a; Tez çalışmam süresince benden yardımını esirgemeyen sevgili meslektaşlarım Derya RÖPKE ve Emrah MAMUR'a; çalışma arkadaşlarım Rukan SUNA ve Doęan İRMI'ye; ve bu süreçte yanımda olan tüm sevdiklerime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. YAKIT HÜCRELERİ	4
2.1.2. Yakıt Hücresi Türleri	6
2.1.2.1. Hidrazin yakıt hücreleri.....	6
2.1.2.2. Fosforik asit yakıt hücreleri	7
2.1.2.3. Erimiş karbonat yakıt hücreleri.....	7
2.1.2.4. Katı oksit yakıt hücreleri.....	8
2.1.2.5. Alkali yakıt hücreleri	8
2.1.2.6. Pem yakıt hücresi	9
<i>Tekli Pem yakıt hücresi</i>	9
<i>Çok Bileşenli PEM Yakıt Hücreleri</i>	12
<i>PEM Yakıt Hücresinin Bileşenleri</i>	13
<i>Membran</i>	13
<i>Elektrotlar</i>	15
<i>Gaz difüzyon Tabakası</i>	17
<i>Akış alanları/akım toplayıcıları</i>	18
<i>Membran elektrot takımı (MEA)</i>	19
<i>Conta</i>	20
<i>PEM Yakıt Hücrelerinin Çalışma Koşulları</i>	21
2.2. FORMİK ASİT OKSİDASYONU	23
2.2.1. Pt bazlı katalizörler	25
2.2.2. Pd bazlı katalizörler.....	30
2.3. YAKIT HÜCRELERİNDEKİ POLARİZASYON EĞRİLERİ VE POTANSİYEL KAYIPLARI	37
2.3.1. Polarizasyon Eğrisi	37
2.3.2. Potansiyel Kayıpları	38

2.4. ÇALIŞMADA KULLANILAN YÖNTEMLER	40
2.4.1. Dönüşümlü Voltametri.....	40
2.4.2. Amperometri	42
2.4.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi	43
3. MATERYAL VE METOT	47
3.1. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER	47
3.2. KİMYASALLAR.....	47
3.3. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI.....	48
3.4. NAFİONUN AKTİVASYONU	49
3.5. YAKIT HÜCRE TASARIMI	50
3.6. YAKIT HÜCRESİ ÖLÇÜM SİSTEMİ	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	54
4.1. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLAR	54
4.2. ELEKTROKİMYASAL İMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ	66
4.3. YAKIT HÜCRESİNDEN ALINAN ÖLÇÜMLER.....	73
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Yakıt Hücresi Türleri	11
Çizelge 4.1. Hazırlanan katalizörlerin Randles-Sevcik eşitliğine bağlı olarak hesaplanan difüzyon katsayıları	64
Çizelge 4.2. Hazırlanan modifiye katalizörlerin aktivasyon enerjileri	65
Çizelge 4.3. Pt/C katalizörün farklı potansiyelerde alınan impedans eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler	69
Çizelge 4.4. Pd/C katalizörün farklı potansiyelerde alınan impedans eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler	70
Çizelge 4.5. PtRu/C katalizörün farklı potansiyelerde alınan impedans eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler	71
Çizelge 4.6. PtPd/C katalizörün farklı potansiyelerde alınan impedans eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler	72
Çizelge 4.7. Farklı formik asit konsantrasyonlarında elde edilen maksimum güç değerleri. Anot: PtPd/C (1.6 mg/ cm ²) Katot: Pt/C (1.67 mg/cm ²).	79
Çizelge 4.8. Modifiye katalizörlerin farklı sürelerde hücre içerisinden alınan güç değerleri.	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil.2.1. PEM yakıt hücresi.....	9
Şekil.2.2. Bipolar Plaka.....	12
Şekil.2.3. Nafion yapısı.....	13
Şekil.2.4. Gaz Difüzyon Tabakası.....	17
Şekil.2.5. Akış kanalları.....	18
Şekil 2.6. Membran elektrot takımı.....	19
Şekil 2.7. Formik asit oksidasyonunun reaksiyon mekanizması.....	24
Şekil 2.8. 0.1 M formik asitte Pt elektrot da elde edilen dönüşümlü voltamogram...	25
Şekil.2.9. Bir yakıt hücresinde gözlemlenen polarizasyon ve güç eğrisi.....	37
Şekil 2.10. Bir yakıt hücresinde gözlemlenen polarizasyon eğrisi ve oluşan aşırı gerilimler.....	38
Şekil 2.11. Dönüşümlü Voltametriye göre çalışma elektrotundaki potansiyel-zaman diyagramı.....	40
Şekil.2.12. Zamana bağlı akım değişimi.....	42
Şekil.2.13. Sisteme gönderilen alternatif akım ve potansiyel.....	43
Şekil 2.14. Elektrot-Elektrolit sisteminin toplam impedansını gösteren eşdeğer devre.....	46
Şekil 3.1. Aktive edilmiş ve edilmemiş karbonun su içerisindeki dağılımı.....	48
Şekil 3.2. Katalizör çamuru.....	48
Şekil 3.3. Tasarlanan yakıt hücresi.....	50
Şekil.3.4. Yakıt hücresi ölçüm sistemi.....	52
Şekil 3.5. Ticari bir yakıt hücresinin ölçüm sistemi.....	53
Şekil 4.1. Pt/C ile modifiye edilmiş GDL katalizörün (.....) 0.5 M H ₂ SO ₄ ve (___) 0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M HCOOH içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları. 10 mVs ⁻¹	54
Şekil 4.2. Pt/C, Pd/C,PtRu/C ve PdPt/C ile modifiye edilmiş GDL katalizörlerin 0.5 M H ₂ SO ₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları. 10 mVs ⁻¹	55
Şekil 4.3. Pt/C, Pd/C,PtRu/C ve PdPt/C ile modifiye edilmiş GDL katalizörlerin 0.5 M H ₂ SO ₄ içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları. (15dk sabit potansiyelde CO yükledikten sonra)10 mVs ⁻¹	56
Şekil 4.4. Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PtPd/C ile modifiye edilmiş katalizörlerin, 0.5 M H ₂ SO ₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde, maksimum akım yoğunluğunun gözlemlendiği potansiyel değerlerinde alınmış olan amperometrik eğrileri ...	58
Şekil 4.5. Pt/C katalizörün 0.5 M H ₂ SO ₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde elde edilen maksimum akım yoğunluklarının tarama hızının kareköküne ve pik potansiyelinin tarama hızının logaritmasına karşı çizilen grafikleri.....	60

- Şekil 4.6. Pd/C katalizörün 0.5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde elde edilen maksimum akım yoğunluklarının tarama hızının kareköküne ve pik potansiyelinin tarama hızının logaritmasına karşı çizilen grafikleri 61
- Şekil 4.7. PtRu/C katalizörün 0.5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde elde edilen maksimum akım yoğunluklarının tarama hızının kareköküne ve pik potansiyelinin tarama hızının logaritmasına karşı çizilen grafikleri 62
- Şekil 4.8. PtPd/C katalizörün 0.5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde elde edilen maksimum akım yoğunluklarının tarama hızının kareköküne ve pik potansiyelinin tarama hızının logaritmasına karşı çizilen grafikleri 63
- Şekil 4.9. Pt/C, Pd/C, PtPd/C ve PtRu/C katalizörün 0.5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen logaritmik akım değerleri..... 64
- Şekil 4.10. Modifiye katalizörlerin 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M HCOOH içerisinde, farklı elektrot potansiyellerinde alınmış olan Nyquist eğrileri 67
- Şekil 4.11. Hazırlanan modifiye katalizörlerde gerçekleşen formik asit oksidasyonunda elde edilen Nyquist eğrilerinin simülasyonu ile oluşturulan eşdeğer devre. 68
- Şekil 4.12. PtPd/C, PtRu/C, Pt/C ve Pd/C siyahı katalizörlerin yakıt hücresi içerisindeki performansları. 2 M HCOOH.. Anot: 1.6 mg/ cm², Katot: Pt/C 1.67 mg/cm² 74
- Şekil 4.13. Hazırlanan katalizörlerin hücre içerisinde alınmış açık devre potansiyellerinin zamana bağlı değişimi 76
- Şekil 4.14. Formik asit yakıt hücresinden farklı sıcaklıklarda elde edilen güç değerleri. Anot: PtRu/C (1.6 mg/ cm²), Katot: Pt/C (1.67 mg/cm²) 77
- Şekil 4.15. Formik asit yakıt hücresinden farklı akış hızlarında elde edilen güç değerleri. Anot: PtRu/C (1.6 mg/ cm²), Katot: Pt/C (1.67 mg/cm²) 78
- Şekil 4.16. PtRu/C katalizörün a) laboratuvar koşullarında tasarlanan b) ticari olarak satılan hücre içerisinden alınan ölçümleri 81
- Şekil 4.17. Hazırlanan modifiye katalizörlerin elde edilen SEM görüntüleri 83
- Şekil 4.18. Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PdPt/C ile modifiye edilmiş GDL katalizörlerin 0.5 M H₂SO₄ içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları. 50 mVs⁻¹ ..84

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

DFAFC: Doğrudan Formik Asit Yakıt Hücresi

EIS: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

CPE: Sabit Faz Elemanı

PEM: Proton Geçirgen Membran

MEA: Membran Elektrot Takımı

GDL: Gaz Difüzyon Tabakası

D: Difüzyon Sabiti

c: Konsantrasyon

Ea: Aktivasyon Enerjisi

EASA: Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı

OCP: Açık Devre Potansiyeli

P: Güç

V: Potansiyel

I: Akım

A: Amper

Z: İmpedans

Z': Reel İmpedans

Z'': Hayali İmpedans

F: Faraday Sabiti

1. GİRİŞ

Dünyadaki artan enerji talebini karşılayabilmek adına, bilim dünyası alternatif enerji kaynakları üzerine yıllardır çalışmalar yapmaktadır. Yakıt hücreleri de, geniş kullanım sahasından dolayı (otomobilden portative cihazlara) çok çalışılan kaynaklardan biridir. Ayrıca, yakıt hücrelerinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda atıl olarak suyun çıkışı, kirletici bir emisyonun olmaması, yakıt hücrelerinin değerini arttırmaktadır. Bunun yanı sıra, petrol rezervlerinin gittikçe azalmasından dolayı, motorlu taşıtlar için de alternatif bir enerji kaynağı aranmakta ve yakıt hücrelerinin bu kullanım için uygun olduğu öngörülmektedir [1].

Yakıt hücreleri için, kullanılan yakıt türünden hücre tasarımına, elektrotlardan membranına kadar bir çok incelemeler yapılmaktadır. Yakıt olarak ilk hidrojen kullanılmaya başlanmış, daha sonrasında gaz olmasının yarattığı dezavantajlardan dolayı (taşınım, depolama v.b) hidrojen kaynağı olan sıvı yakıtlara (methanol, etanol, formik asit v.b) olan ilgi artmıştır. Önceleri yoğunluk, metanol yakıt hücreleri üzerine olmuştur. Fakat, anoda gönderilen metanolün katottan difüzyonu ve burada gerçekleşen indirgenme reaksiyonunu sınırlayarak hücrenin gücünü azaltması, katalizörlerin aktivitesini kaybetmesi gibi olumsuzluklar, araştırmacıları başka yakıt kaynaklarına yöneltmiştir [1].

Formik asitte bu yakıt türlerinden biridir. Diğer yakıt türleriyle kıyaslandığında, formik asit yakıt hücreleri daha yüksek teorik açık devre potansiyeline sahiptir (1.45 V). Ayrıca, membran sülfonik grupları ile format anyonları arasındaki itmeden dolayı, membrandan katoda geçiş metanole kıyasla daha azdır. Bu özelliklerden dolayı, formik asit yakıt hücrelerinden elde edilebilecek güç değeri metanol yakıt hücrelerine kıyasla daha yüksek olacaktır [2]. Bunun yanı sıra formik asit güçlü bir elektrolittir. Sahip olduğu bu özellik, hücre içerisindeki proton taşınımını kolaylaştırmaktadır. Buna rağmen, korozif özellik göstermesi ve düşük enerji yoğunluğuna sahip olması gibi dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Fakat, bunlar korozyona dayanıklı materyallerin kullanılması ve yüksek konsantrasyonda formik asit kullanımıyla giderilebilmektedir [3].

Formik asit yakıt hücrelerinde (Direct formic acid fuel cell, DFAFC) elektrokimyasal reaksiyon için farklı katalizörler (Pd, Pt ve alaşımları) kullanılmaktadır [4,5] Yapılan çalışmalarda, Pd ve Pd-bazlı katalizörlerin diğerlerine kıyasla, formik asit oksidasyonunda daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir [6]. Platin katalizörünün reaksiyon esnasında oluşan güçlü adsorbe türlerden dolayı aktivitesini kaybettiği, fakat başka metallerle modifiye edildiğinde sinerjik veya elektronik etkileşimlerden dolayı bu zehirlenmenin azaldığı gözlemlenmiştir [7]. Dolayısıyla, daha sonraki yapılan çalışmalarda bimetalik sistemlere ağırlık verilmiştir.

Formik asit oksidasyonu üzerine çok çalışma yapılmasına rağmen, reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatılamamış ve oksidasyon için en uygun katalizör tam olarak belirlenememiştir. Yapılan çalışmalarda, kullanılan katalizöre göre reaksiyon mekanizmasının değiştiği öngörülmektedir [2]. Pd yüzeyinde formik asidin doğrudan yükseltgendiği, Pt katalizöründe adsorbe CO üzerinden reaksiyonun gerçekleştiği söylenmektedir. Dolayısıyla, Pd katalizörün formik asit oksidasyonu için uygun bir katalizör olduğu birkaç makalede belirtilmektedir [2]. Buna karşın, yapılan diğer çalışmalarda, Pd'un zamanla aktivitesini kaybettiği, başka metallerle modifiye edilmek suretiyle daha etkin bir katalizör olabileceği ifade edilmektedir [2].

Yapılan bu çalışmalardan da yola çıkarak, bu tez kapsamında palladium (Pd), platin (Pt), Pt-bazlı, Pd-bazlı ve rutenyumdan (Ru) oluşan bimetalik katalizörler farklı kimyasal yöntemlerle hazırlanacaktır. Yapılan literatür incelemelerinde, yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin metal içeriklerinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Daha düşük soy metal içermek suretiyle, yakıt hücresinden yüksek güç elde etmek bu çalışmanın amaçlarından birini oluşturmaktadır. Bu amaç doğrultusunda öncelikle, hazırlanan katalizörlerin formik asit oksidasyonundaki davranışları, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve amperometri gibi farklı elektrokimyasal tekniklerle incelenecektir. Sonrasında, laboratuvar koşullarında bir formik asit yakıt hücresi tasarlanacaktır. Tasarlanan bu yakıt hücresinden elde edilecek olan güç, ticari olarak satılan bir yakıt hücresiyle kıyaslanacaktır. Böylelikle, laboratuvar koşullarında tasarlanan düşük maliyetli

hücrenin performansı belirlenmiş olacaktır. Sonrasında hazırlanan bu katalizörlerin hücre içerisindeki performansları farklı ortam koşullarında incelenecektir. Sonuç olarak, formik asit yakıt hücresi için optimum koşullar ve en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizör belirlenmiş olacaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri yakıt ve oksidant sağlandığı sürece, kimyasal enerjiyi doğrudan ve sürekli olarak elektriksel enerjiye dönüştüren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal sistemlerdir. İlk hücre, William Grove tarafından 1839'da tasarlanmış ve elektrolizi tersine çevirerek elektrik üretmeyi başarmıştır [1]. Grove, 1842'de 50 yakıt hücresini birbirine bağlayarak bir yığın oluşturmuş, böylelikle daha fazla güç elde etmeyi başarmıştır. Ne yazık ki, Grove'un bu keşfi pratik uygulamalara dökülmemiş sadece bir bilim merakı olarak kalmıştır. 1937 yılına gelindiğine, bir İngiliz bilim adamı Francis T.Bacon pratik yakıt hücreleri uygulamalarına başlamış ve 1950'nin sonlarına doğru 40 hücreden oluşan, 5kW güç üreten bir yakıt hücresi yığını oluşturmuştur [1]. İlk pratik yakıt hücreleri Apollo uzay programı için 1960'larda yapılmıştır, günümüzde de hala uzay projelerinde yakıt hücrelerinin kullanımı devam etmektedir. Uzay araştırmaları için yakıt hücrelerini ideal yapan, küçük boyut, yüksek verim, düşük emisyon ve su üretimi gibi özellikler olmuştur [1].

Günümüzde, yakıt hücreleri üzerine daha da yoğunlaşmıştır. Bunun en önemli nedenlerinden biri de dünyanın, sahip olduğu petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların yoğun bir şekilde kullanılıyor olmasından dolayı, ozon tabakasındaki delinme, asit yağmurları, küresel ısınma gibi çevre kirliliğiyle karşı karşıya kalmasıdır. Ayrıca, bu fosil yakıtların belli bir rezerve sahip olması ve gelecekte tükenecek olması da en önemli nedenlerden bir diğeridir. Dolayısıyla, karşılaşılan bu olumsuzluklar insanoğlunu yeni bir enerji kaynağı olarak görülen hidrojene yönlendirmiştir.

Hidrojen, evrendeki en basit ve en çok bulunan element olup, renksiz, kokusuz, zehirsiz ve havadan 14,4 kat daha hafif bir gazdır [8]. Hidrojen, bilinen tüm yakıtların içinde birim kütle başına düşen en yüksek enerjiye sahip olanıdır (üst ısıl değeri 140,9 MJ/Kg, alt ısıl değeri 120,7 MJ/Kg). 1 kg hidrojen, 2.1 kg

doğalgaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Petrol yakıtlarına nazaran, 1.33 kat daha verimli bir yakıttır. Dolayısıyla, talep edilen enerjiyi karşılaması açısından önemli bir kaynaktır [8].

Yakıt hücrelerinde doğrudan hidrojenin kullanılması, birkaç problemi de beraberinde getirmiştir. Gaz halinde olmasından dolayı, taşınımı ve depolanması sırasında zorluklarla karşılaşmış ve sonrasında hidrojen kaynağı olan metanol, etanol ve formik asit gibi sıvı yakıtlar üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır [8]. Hidrojen, hidrokarbonlu bileşiklerden yüksek sıcaklıklarda su buharıyla ayrıştırılarak kullanılabilirdiği gibi, doğrudan hücre içerisine gönderilerekde kullanılmaktadır [8].

Önceleri doğrudan metanol yakıt hücreleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmış, fakat sonrasında yarattığı dezavantajlar (yakıtın anottan katoda difüzyonu, katalizör zehirlenmesi gibi) araştırmacıları farklı yakıt türlerine yöneltmiştir [3].

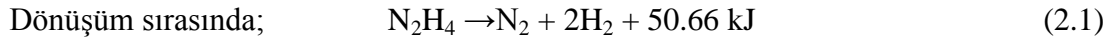
Kullanılan yakıt türünün yanı sıra, elektrolit türüne göre de değişen çeşitli yakıt hücreleri üzerine çalışmalarda yapılmıştır. Kullanılan elektrolite bağlı olarak değişen bu yakıt hücreleri sırasıyla, polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMFC), alkali yakıt hücreleri (AFC), fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC), erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC) ve katı oksit yakıt hücreleridir (SOFC) [8]. PEM yakıt hücreleri kullanım alanlarından dolayı (portatif cihazlar) diğer yakıt hücre türlerine kıyasla daha çok çalışılmaktadır. Gelecekte de taşıtlara özgü güç kaynakları olan dizel ve benzinli motorların yerini alacağına inanılmaktadır [8].

2.1.2. Yakıt Hücresi Türleri

2.1.2.1. Hidrazin yakıt hücreleri

Hidrazin, taşınımı ve depolanması açısından avantajlı bir yakıt olarak kabul edilmektedir. Yüksek kaynama noktasına sahiptir ve hidrojenin potansiyeline yakın bir potansiyel değerinde, elektrokimyasal olarak yükseltgenmektedir. Fakat pahalı ve toksik bir yakıt özelliği göstermektedir [1].

Yakıt hücresi sistemlerinde hidrazin kullanıldığında, teorik olarak yüksek enerji yoğunlu elde edilmektedir (3560 Wh l⁻¹) [1]. Hidrazin kullanımı iki şekilde gerçekleşmektedir. Hidrazin, ya bir reaktör içerisinde hidrojen ve azota dönüştürülerek ya da yakıt hücresinde elektrolite eklenerek kullanılmaktadır. Aşağıda bu iki durumda da gerçekleşen reaksiyonlar gösterilmektedir [1].



Hidrazinin diğer sıvı yakıtların yanında farklı bir özelliği vardır. Reaksiyon ürünlerinin, alkali elektrolitle etkileşmediği tek sıvı yakıttır [1]. Doğrudan hidrazin kullanımında yakıt, alkali elektrolit içerisinde çözünmektedir [1].



Katotta gerçekleşen reaksiyon

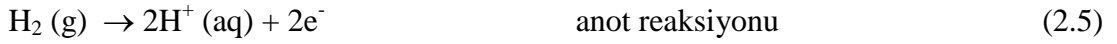


Sonuç olarak, hidrazin/oksijen hücresinin teorik açık devre potansiyeli 1.56 V olmaktadır [1].

2.1.2.2. Fosforik asit yakıt hücreleri

Fosforik asit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak fosforik asit kullanılmaktadır. Ticarileşmiş ilk yakıt pilidir. Üzerinde çok çalışılan bir yakıt hücresi türüdür. Bunun nedeni, düşük çalışma sıcaklığının olması, hidrokarbon kullanımına karşı iyi tolerans göstermesidir [1].

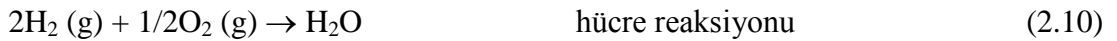
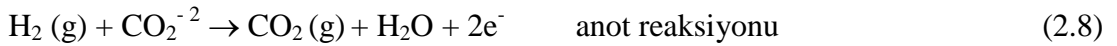
Asidik ortamda meydana gelen reaksiyonlar sırasıyla



Kullanılan elektrolit karardır. Sistemin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 170-200°C arasındadır [1]. Bu çalışma sıcaklığı, katalizörlerin CO ile zehirlenmesini azaltmaktadır. Sistem oldukça düşük maliyetlidir ve yaklaşık olarak 40000 saat çalışma ömrüne ulaşabilmektedir [1].

2.1.2.3. Erimiş karbonat yakıt hücreleri

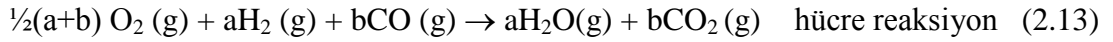
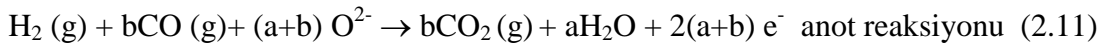
MCFC sistemlerinde elektrolit olarak LiAlO₂ matrisi üzerine tutuklanmış erimiş lityum-potasyum karbonat karışımı kullanılmaktadır [1]. Sistemde meydana gelen reaksiyonlar;



Bu tür yakıt hücre sistemlerinin çalışma sıcaklığı 500-700°C arasındadır [1]. Bu sıcaklıklarda Pt gibi katalizörler kullanılmaktadır. Hidrokarbonlar yakıt olarak kullanıldıklarında, hücreye doğrudan verilmekte ve burada hidrojen içeren gazlara dönüştürülmektedir [1].

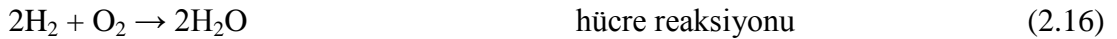
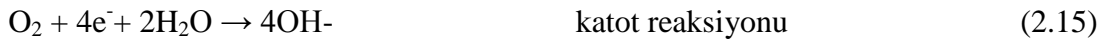
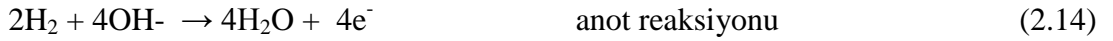
2.1.2.4. Katı oksit yakıt hücreleri

Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrot ve elektrolit arası kararlı itriyum oksit ya da zirkonyum gibi katı oksit seramik bir materyalden yapılmıştır [1]. Bu materyaller 800°C'nin üstünde O²⁻ iyonlarını iletmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çalışıyor olmasından dolayı, elektrot reaksiyonları hızlıdır ve soy olmayan elektrokatalizörler elektrot olarak kullanılabilir [1]. Hücre 900°C civarında çalışıyorsa meydana gelen reaksiyonlar;



2.1.2.5. Alkali yakıt hücreleri

Düşük sıcaklık aralığında çalışan bu hücrelerde elektrolit olarak konsantre potasyum hidroksit (KOH), yakıt kaynağı olarak da saf H₂ kullanılmaktadır [1]. Hücre içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar;



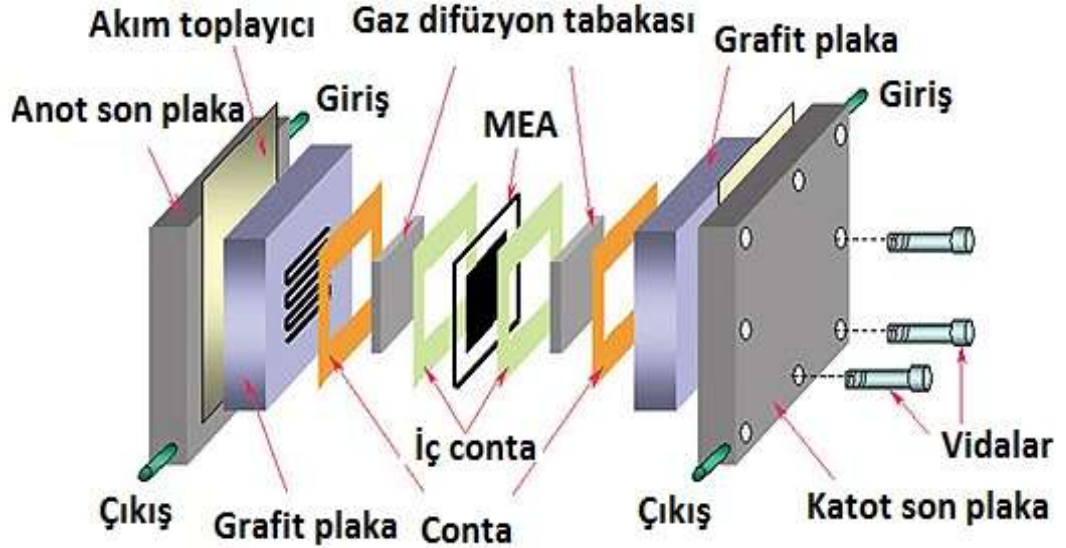
Alkali ortamda oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiği, asidik ortama kıyasla daha yüksektir [1]. Alkali sistemler oda sıcaklığında çok iyi çalışabilmektedir ve diğer yakıt hücreleriyle kıyaslandığında daha yüksek voltaj değerine sahiptir[1].

2.1.2.6. Pem yakıt hücresi

Tekli Pem yakıt hücresi

Tekli bir PEM yakıt hücresi, sadece bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Dolayısıyla, bir hücreden elde edilebilecek hücre potansiyeli 1 V'tan daha az olmaktadır. Sistemden akım geçtiği esnada, bu değer oluşan aşırı gerilimlerden dolayı daha da düşüş göstermektedir [9].

İlk PEM yakıt hücresi 1960'da Thomas Grupp ve Leonard Niedrach'ın ortak çalışması ile oluşturulmuştur [9]. PEM yakıt hücrelerinin en önemli parçası, membran elektrot takımı olarak bilinen (MEA) anot ve katot ile bağlantı halinde olan polimer elektrolitten oluşan sistemlerdir. Membranın sistemdeki görevi, hem proton iletimini sağlamak hem de anot ile katodu birbirinden ayırmaktır. Membran olarak önce, sülfonlanmış polistren kullanılmış, daha sonrasında 1966 yıllarında Nafion membran kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmalarda, nafion membranın daha yüksek performans ve daha iyi dayanıklılık gösterdiği gözlenmiştir [9].



Şekil.2.1. PEM yakıt hücresi [9]

Şekil.2.1’de PEM türü bir yakıt hücresi görülmektedir. Hücre, sırasıyla destek katmanı dış plakalar, akış kanalları, sızmayı önleyici conta, düzgün akış sağlayan gaz difüzyon tabakaları ve membran elektrot takımından oluşmaktadır [9]. Hücrenin bir tarafındaki akış kanallarına hidrojen, diğer akış kanallarına da oksijen gönderilmektedir. Anotta, hidrojenin yükseltgenmesiyle proton ve elektron oluşmaktadır. Oluşan protonlar polimer elektrolit membrandan katoda geçerken, elektronlar da dış devreden katot bölgesine gelmektedir. Böylelikle elektrik akımı elde edilmektedir. Katotta, elektronlar proton ve oksijen molekülüyle birleşerek suyu oluşturmaktadır [9]. Oluşan suyla birlikte, ısı çıkışı da gözlenmektedir. Açığa çıkan ısı reaksiyonla üretilen suyla birlikte dışarı atılmaktadır. Ayrıca, büyük uygulamalar için oluşturulan PEM yakıt hücrelerinde oluşan ıstıyı uzaklaştırmak için soğutma sistemleri de kullanılmaktadır [9].

Katı organik polimer (poli-perflorosülfonik asit) elektrolite sahip olan PEM yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı 70-100°C arasındadır [9]. Portatif uygulamalar için uygun bir yakıt hücresidir. Fakat, pahalı katalizörlere ihtiyaç duyulduğundan dolayı, yaygın kullanımı sınırlanmaktadır [9]. Ayrıca, yakıt olarak hidrokarbonlu bileşiklerin kullanıldığı sistemlerde, düşük sıcaklıkta çalışılması bir dezavantajdır. Bunun nedeni, reaksiyon esnasında oluşan CO’in katalizör yüzeyine adsorblanarak, katalitik aktiviteyi ve hücre performansını düşürmesidir. CO zehirlenmesini en aza indirmek için çalışma sıcaklığının 120°C’nin üzerinde olması gerekmektedir. Bu sıcaklıkta, elektrooksidasyon ve kimyasal adsorpsiyon azalmaktadır. 70°C’den daha düşük sıcaklıklarda da elektrokimyasal reaksiyonlar yavaşlayacağından dolayı, hücre geriliminde düşme gözlenecektir [9].

Çizelge 2.1. Yakıt Hücre Türleri

Yakıt hücresi türleri	Kullanılan elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Güç yoğunluğu (W/kg)	Avantajları	Dezavantajları
Polimer Elektrolit Membran (PEM)	Perfluro sülfanilik asit	50-100 °C	350-1500	Katı elektrolitin korozyonu azaltması, düşük çalışma sıcaklığı, elektrolit yönetiminin olmaması	Pahalı katalizörlerin kullanımı
Alkali Yakıt Hücresi	Potasyum hidroksit	90-100 °C	35-105	Katot reaksiyonun alkali ortamda yüksek olması, düşük maliyetli bileşenler	Havadaki ve yakıttaki CO ₂ karşı hassasiyet, elektrolit yönetimi
Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	Sodyum veya potasyum karbonat	600-700 °C	30-40	Yüksek verim Çeşitli katalizörlerin kullanılabilirliği ,yakıtta esneklik	Yüksek sıcaklıktan kaynaklı korozyon ve hücre parçalarında bozukluk, düşük güç yoğunluğu
Fosforik asit Yakıt Hücresi	Fosforik asit	150-200 °C	120-180	Düşük çalışma sıcaklığı, hidrokarbon kullanımına karşı toleranslı olması	Pt katalizörü, Düşük akım ve güç
Katı Oksit Yakıt Hücresi	İtiryum oksit veya zirkonyum	700-1000 °C	15-20	Yüksek verim, yakıtta esneklik, çeşitli katalizörlerin kullanımı, katı elektrolit olması	Yüksek sıcaklıktan kaynaklı korozyon ve hücre parçalarında bozukluk,
Hidrazin Yakıt Hücresi	Potasyum Hidroksit	Oda sıcaklığı	20	Yüksek enerji yoğunluğu	Pahalı ve toksik

Çok Bileşenli PEM Yakıt Hücreleri

Tek bir hücreden elde edilen potansiyel değeri yaklaşık 1 V olduğundan, yeteri kadar güç elde edilemeyecektir. Birçok uygulamada daha yüksek değerlere ihtiyaç duyulmaktadır. Dolayısıyla, bu değere ulaşabilmek için yığın halinde, birden fazla yakıt hücresinin seri halde birbirlerine bağlanması gerekmektedir [9]. Oluşan bu yığın şeklindeki hücrenin ağırlığını azaltmak ve daha kullanışlı bir sistem oluşturmak adına, bipolar plakalar geliştirilmiştir. Bipolar plakaların bir yüzeyi anot, diğer yüzeyide katot olarak görev yapmaktadır [9]. Kullanılan bu bipolar plakalar, reaktantların aktif yüzey alanlarına dağıtılması, yığın içinde birim hücrelerin birbirinden ayrılması, ısının ve oluşan suyun aktif alanlardan uzaklaştırılması, akımın hücreden hücreye taşınması ve reaktanlar ile soğutucuların sızıntısının önlenmesi, reaktan gazların nemlendirilmesi gibi önemli görevlere sahiptirler [9]. Bunun yanı sıra, bipolar plakaların korozyona karşı dirençli olması, düşük maliyetli, düşük yoğunluklu, yüksek elektronik iletkenliği, gaz iletkenliği/sızdırmazlığı, işlenebilirlik, göreceli yüksek dayanım ve ısı iletkenliği özelliklerinin olması istenmektedir [9].

Bipolar plaka malzemesi olarak, grafit, karbon-karbon kompozit, metal levha, grafit-polimer kompozitler kullanılmaktadır [9].

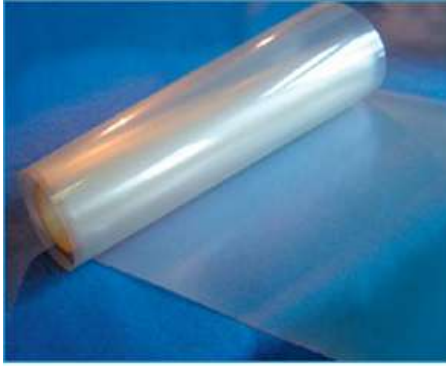


Şekil 2.2. Bipolar Plaka [9].

PEM Yakıt Hücresinin Bileşenleri

Membran:

PEM yakıt hücresinde membranın görevi, anottan katoda proton taşınımını sağlamaktır; bunu da yapısındaki sülfonil gruplarıyla sağlamaktadır. Diğer bir işlevi, yakıt ve oksidantı birbirinden ayırmaktır. Dolayısıyla, ideal bir membran, yüksek proton iletkenliğine, kimyasal ve termal kararlılığa, düşük gaz geçirgenliğine, esnek bir yapıya ve kolay elde edilebilirliğe sahip olmalıdır. [9].



Şekil 2.3. Nafion yapısı [9]

PEM yakıt hücrelerinde, anottan katoda doğru sadece hidrojen iyonlarının geçişi söz konusu olmalıdır [10]. Bu mekanizmada, membranın yapısında bulunan sülfonik asit (-SO₃⁻H⁺) grubundaki H⁺ iyonları ve sisteme verilen hidrojen gazının iyonlaşmasıyla oluşan H⁺ iyonları yer değiştirerek iyon akışını sağlamaktadır [10]. Yer değiştiren iyonlar, hidrojen gazının katalizöre temas etmesiyle elektronları koparılan hidrojen iyonlarıdır. Membrandaki iyonların bu yer değiştirme hızı, birim zamanda membrandan geçen iyon sayısının artmasına veya elektrolit kalınlığının azaltılması ile iyonların geçişine karşı direncin azaltılmasına bağlıdır. Dolayısıyla, daha ince membran kullanımıyla daha yüksek performanslarda çalışan yakıt hücreleri elde edilebilmektedir [10]

Membran içerisinde proton taşınımını sağlayabilmek için en önemli koşul, membran yapısında suyun bulunmasıdır. Yapıdaki su, anottan gelen hidrojen iyonlarını katoda iletmektedir. Bu yüzden, membranın performansı büyük oranda yapısındaki su miktarıyla artmaktadır [10].

Yapılan çalışmalarda PEM yakıt hücrelerinde, farklı türde membranlar test edilmiş ve iyonlarla (sülfonik gruplar) modifiye edilmiş polimerlerin etkin olduğu gözlenmiştir [9]. Bu tür hidrofilik iyon grupları, membrandan proton taşınımını sağlamaktadır. Tipik bir membran materyalin kalınlığı 50 – 175 mikron arasında değişmektedir. Membran içinde sadece pozitif iyonlar bulunmakta ve bu iyonlar membran boyunca, serbest olarak hareket edebilmektedirler [9]. Polimer elektrolit plakalı yakıt hücrelerinde, bu pozitif iyonlar protonlardır. Polimer elektrolit plaka iyonik iletken olmasına rağmen elektronları geçirmez, yapısı gereği elektronik yalıtkandır. Bu durum yakıt pilinin çalışmasının esasıdır. Plakadan geçemeyen elektronlar, harici bir devre yardımıyla hücrenin diğer tarafına (katot) alınır ve devrelerini tamamlarlar [9].

İlk membran, Grubb ve Niedrach tarafından üretilen fenol-formaldehit sülfonik asitlerdir [11]. Fenolsülfonik asit ve formaldehit'in kondenzasyonu ile üretilen bu membran, çok kolay hidroliz olmuş ve oldukça zayıf bir performans sergilemiştir. Yaşam süresi 60°C de sadece 200 saat olarak belirlenmiştir. Sonrasında, α,β -trifluorostiren sülfonik asit sentezlenmiş kimyasal ve termal kararlılığı olmasına rağmen, fiziksel özelliklerin zayıf olduğu gözlemlenmiş ve plastikleştirici trietil fosfatı, polivinilidin florid ve trifluorositiren sülfonik asit polimeri ile kombine ederek yaşam süresini 80°C de 5000 saate çıkarmışlardır [11].

Günümüzde, en çok kullanılan membran türü Nafion'dur. İlk olarak DuPont tarafından üretilen bir polimerdir. Nafion, tetrafluoroetilen ve sülfonil florid vinil eterin bir kopolimeridir ve yarı kristalin bir yapıya sahiptir [9]. Nafion, yükseltgeyici ve indirgeyici koşullara karşı uzun süreli kararlılık göstermektedir. Kuru halde ters misel yapısına sahiptir [9]. İyonik yapılar tetrafluoroetilen fazı içinde dağılmaktadır Membran, suyu absorbladığında, iyonik alanlar şişmekte ve proton ileten kanallar

oluşmaktadır. Dolayısıyla, su içeriğinin belli bir noktaya kadar artmasıyla iletkenlikte artmaktadır. Su içeriğinin fazla oluşunda proton miktarı azalmakta ve iletkenlikte buna bağlı olarak düşmektedir [9]. Yapılan incelemelerde, Nafion 120'nin yaklaşık 60.000 saat süreyle (43-82°C) çalıştığı gözlemlenmiştir [12].

Genelde PEM'lerin yaşam süreleri, yakıt hücrelerinin ömrünü belirlemektedir. Çok ince membranlar, yüksek performans etkinliği ve proton iletkenliği sağlarken, daha düşük fiziksel dayanıklılığa ve daha yüksek gaz geçirgenliğine neden olmaktadır. H₂/hava PEMFC'de test edildiğinde, Nafion 112'nin maksimum 10.000 saat çalıştığı gözlemlenmiştir [11].

Elektrotlar:

Yakıt hücresinde kullanılan elektrot, membran ve gaz difüzyon tabakası arasında konumlanmış bir tabakadır [10]. Elektrot; katalizör, destekleyici karbon ve iyonik iletkenliği sağlayacak iyonomer (Nafion) birleşiminden oluşmaktadır. İyonomer ile bağlantılı olan katalizör proton taşınımını kolaylaştırmaktadır. Elektronlar da, katalizör içeren elektriksel iletken katı içerisinde hareket etmektedirler.

Yakıt hücrelerinde kullanılan elektrotların, sisteme gönderilen gazın reaksiyon bölgesindeki hareketini sağlamak amacıyla gözenekli bir yapıya sahip olması gerekmektedir [10]

Yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler, genelde karbon (karbon nano tüp, çok duvarlı karbon nanotüp, Vulcan XC72^R gibi) destekli olarak hazırlanmaktadır. Bu karbon türlerinden en yaygın kullanılan, aktif yüzey alanının fazlalığından dolayı Vulcan XC72^R dir. Desteleyici olarak bu karbonun kullanılmasının en önemli nedeni, katalizörün dağılımını ve aktif yüzey alanını arttırmaktır [9]. Bunun yanı sıra, destekleyici materyal (gözenek boyutunun dağılımına ve karbon yüzeyindeki hidrofobik-hidrofilik dengeye bağlı olarak), katalitik olarak aktif olan yüzeye ürünlerin taşınımını veya oluşan türün desorbsiyonunu da etkilemektedir. Bunun

ekonomik boyutu da söz konusudur. Doğrudan metal katalizörlerin kullanılmasına karşın, karbon destekli katalizör kullanımıyla daha az metal tüketimi olmaktadır [9].

Katalizörlerin yakıt hücresindeki elektrokimyasal performanslarını etkileyen etmenlerden biri katalizörün iyonomerle olan etkileşimidir. İyonomer ile etkileşime girmeyen katalizör nanopartikülleri elektrokimyasal olarak inaktiftir. Ayrıca iyonomerin dağılımı, ohmik direnci, reaktantların ve ürünlerin katalizör tabakasına taşınımını da etkilemektedir. Sonuç olarak, katalizör/destekleyici/iyonomer arasındaki etkileşim elektrodun tüm polarizasyon davranışını değiştirmektedir [9].

Katalizörler üzerine yapılan ilk çalışmalarda, platinin hem hidrojenin yükseltgenmesinde, hem de oksijenin indirgenmesinde iyi bir katalizör olduğu görülmüştür [9]. Fakat sonrasında yapılan araştırmalarda, katalizör olarak platinin tek başına kullanımının, reaksiyon esnasında oluşan okside türlerin yüzeyine adsorpsiyonundan dolayı, dezavantaj yarattığı gözlemlenmiştir. Yüzeyde oluşan bu adsorbe türlerin oluşumu engellemek veya yüzeyden desorpsiyonunu kolaylaştırmak için farklı katalizörler (rutenyum, paladyum, kurşun gibi) üzerine de çalışmalar yapılmaya başlanmıştır [9]. Bu katalizörlerden rutenyum, oksijen içeren türleri platine kıyasla daha düşük potansiyelde adsorblamaktadır [13]. Dolayısıyla, platinle modifiye edildiğinde, oluşan adsorbe okside türler için yeni bir yüzey alanı oluşturarak platinin zehirlenmesini önlemektedir. Palladyumla hazırlanan platin katalizörünün de elektrokatalitik aktivitesinin elektronik etki sonucu arttığı gözlemlenmiştir [14]. Kurşunla modifiye edilen platin yüzeyindeyse, katalizörü zehirleyen ara ürünlerin azaldığı gözlenmiştir [15]. Modifiye yüzeyde adsorbe türlerin 0.1 V potansiyelde yükseltgendiği, bu potansiyel değerinin kurşunla modifiye edilmemiş platine kıyasla daha düşük olduğu belirtilmektedir [15]. Aynı zamanda, kurşunun çok düşük potansiyelde reaksiyon kinetiğinin de arttırdığı görülmüştür [15].

Gaz difüzyon tabakası:

Gaz difüzyon tabakası (GDL), karbon bazlı gözenekli yapılardan oluşan ve kalınlığı 0.2 ile 0.5 mm aralığında olan iki tabakalı yapıya sahip bir malzemedir [9]. Gaz difüzyon tabakası, PEM yakıt hücrelerinde kritik bir parçayı oluşturmaktadır. Ana fonksiyonu, sisteme gönderilen gazın katalizör yüzeyine etkin difüzyonunu sağlamaktır [9]. Aynı zamanda, karbon destekli katalizör ve akım toplayıcıları arasında elektriksel bağlantıyı da sağlamaktadır. Bunlara ek olarak, GDL elektrolit yüzeyinde oluşan suyu taşıyarak hücre içerisindeki su yönetimini de sağlamaktadır [9].



Şekil 2.4. Gaz Difüzyon Tabakası [9].

Gaz difüzyon tabakası (GDL), akış kanalları ile katalizör tabakasının arasında olup çift katmandan oluşmaktadır. Akış kanalları ile temas eden katman, makro gözenekli, karbon kağıt veya karbon liften, katalizör tabakası ile temasta olan ikinci katman da, mikro gözenekli ve karbon tozundan imal edilmektedir. Makro gözenekli kısım, elektrik akımını toplamakta ve katalizör tabakası için destek görevi görmektedir. Mikro gözenekli tabakaysa; karbon tozundan yapılmış hidrofobik kısımdır. Karbon tozu olarak en çok Vulkan XC-72R ve hidrofobik özellik için PTFE (politetrafloretillen) kullanılmaktadır. Bu tabaka katalizör plaka ile temas halindedir [9]. Katalizör kısım, elektronların iyi iletilebilmesi ve elektrolitten iyonların transferinin iyi yapılabilmesi için iletken karbon tabakaya ve elektrolite iyi temas etmelidir. Böylece, sülfonik asit gruplarının iyonları elektrolite tasıması kolaylaştırılırken, elektronlarında karbon tabakaya iletme verimi artırılmaktadır [9].

Özetlenecek olursa ideal bir GDL, katalizör tabakasına gaz reaktantın etkili dağılımını sağlamalı, düşük elektronik dirence sahip olmalı, yüzeyi elektronik bağlantıyı iyi sağlamalı ve uygun hidrofobiliteye sahip olmalıdır. Özellikle, yakıt hücresinden yüksek çıkış gücü elde etmek için, daha çok gaz akışı sağlamalıdır. [16].

Akış alanları/akım toplayıcıları:

Yakıt hücrelerindeki son plakalar, hem akış alanı hem de akım toplayıcı görevi yapmaktadır [8]. Hafif, güçlü, gaz sızdırmaz kompozit plakalar geliştirilmiş olmasına rağmen, genellikle grafit ya da metaller gibi elektron ileten malzemeler kullanılmaktadır. Her plakanın ilk görevi gaz akışını sağlamaktır. Plakanın gaz difüzyon tabakasına bakan kısmında akış kanalları bulunmaktadır. Kanallar, yakıt hücresinin girişinden çıkışına reaktan gazın taşınmasında kullanılır. Akış alanı tasarımı, membrana su sağlanmasında ve katotta oluşan suyun uzaklaştırılmasında etkilidir. Plakaların diğer bir görevide akım toplayıcı olmasıdır [8].



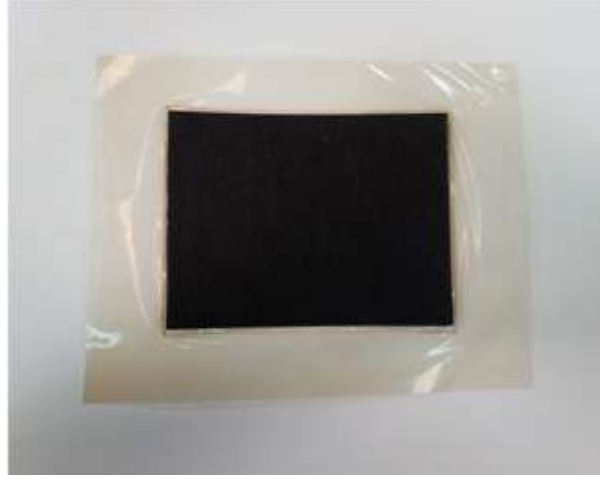
Şekil 2.5. Akış kanalları [9].

Akış kanalları ilk olarak grafit materyali taban alınarak yapılmıştır. Bunun en büyük nedenleri, grafitin diğer materyallere nazaran daha düşük yoğunluğu, yüksek korozif direnci ve yüksek elektrik iletkenlik değerlerine sahip olmasıdır [8].

Fakat günümüzde, karbon-karbon kompozit, genişletilmiş grafit, karbon-polimer kompozit ve metal plakalarda üretilmektedir [8]. Grafit plakalar kırılğan olduklarından dolayı, işlenmeleri ve düşük kalınlıklarda üretilmeleri zordur. Grafitin yoğunluğu metalden daha düşük olmasına rağmen, kalın yapıldıklarından dolayı, metal plakalara kıyasla daha ağır üretilmek durumunda kalınmıştır [8].

Membran elektrot takımı (MEA):

Membran elektrot takımı (MEA) anot / membran / katot kombinasyonundan oluşmaktadır.



Şekil 2.6. Membran elektrot takımı [8]

PEM yakıt hücreleri için, MEA takımını oluşturmada iki metot vardır. Metotlardan biri, karbon destekli katalizörü, gaz difüzyon tabakası olarak adlandırılan (GDL) gözenekli ve iletken bir materyale eklemektir [9]. Normal şartlarda, politetrafluoro etilen ve nafion solüsyonu eklenmektedir. Politetrafluoro etilen hidrofobiktir ve ürün olarak oluşan suyu dışarı atmaktadır. Nafionda, katalizör tabakasını membrana bağlamaya yardım etmekte ve katalizör tabakasının iyonik iletkenliğini arttırmaktadır [9]. Bu şekilde hazırlanan katalizör-GDL tabakası önceden aktive edilmiş nafion ile sıcak-press yapılmaktadır. Nafion aktive edilirken ilk önce %3 hidrojen peroksit içeren kaynamış suda 1 saat süreyle, ardından aynı süre sıcak sülfürik asit içerisinde, sonrasında da sıcak suda 1 saat süreyle

bekletilmektedir. Elektrotlar, membran üzerine konularak 140°C’de 3 dakika süreyle preslenerek hazırlanmaktadır [9].

Diğer metotta da, elektrot olarak doğrudan membran kullanılmaktadır. Hidrofobik PTFE ile karıştırılmış katalist çamuru doğrudan membran yüzeyine sürülmektedir. Bunun için sprej, printing gibi farklı metotlar kullanılmaktadır [9].

Conta:

Conta, yakıt hücresinden yakıt sızıntısını önleyerek, performansı artırmak için kullanılmaktadır [9]. Sızdırmazlık direnci, conta malzemesi veya yığın bağlantı civatalarının mümkün olan en fazla sıklıkta bağlanması ile artırılabilir. Bir çok çeşit conta malzemesi vardır. Silikon, EPDM (etilen propilen dien monomer), sentetik kauçuk ve PTFE (Polietrafluroetilen-teflon) gibi malzemeler conta yapımında kullanılmaktadır [9]. İyi bir conta, yakıt ve oksidantın karışmasını engellemeli, kimyasala karşı dayanıklı olmalı, komponentler arası elektriksel yalıtımı sağlamalı, titreşim ve ani darbeye karşı dirençli olmalı, mekanik ve ısıya karşı dayanıklı olmalı, maliyeti düşük ve yüksek sızdırmazlık kapasitesine sahip olmalıdır [9].

PEM Yakıt Hücrelerinin Çalışma Koşulları

PEM yakıt hücrelerinde hücre çıkış gücü, kullanılan materyallerin yapısına, hücre dizaynına, çalışma koşullarına ‘ basınca, sıcaklığa ve su yönetimine’ bağlıdır.

Basınç; Bir PEM yakıt hücresi hem normal basınçta hem de yüksek basınçta çalıştırılmış ve hücre performansının basıncın artışıyla yükseldiği gözlenmiştir [9].

Yakıt hücresi içerisine reaktant gazı basınçlı bir depodan verilmekte ve hücrenin çıkış kısmına da bir regülör yerleştirilmektedir. Bu regülör yakıt hücresinin çıkış kısmındaki istenilen basıncı korumaktadır fakat giriş kısmındaki basınç çoğu zaman belirlenmemektedir [9]. Giriş basıncı, çıkıştaki basınçtan her zaman daha yüksek olacağından, giriş ve çıkış boyunca akış kanallarında bir basınç düşmesi gözlemlenecektir [9].

Sıcaklık; Hücre sıcaklığı, PEM yakıt hücresinin performansını etkileyen bir diğer parametredir. Bir hücreden en iyi performansı elde edebilmek için, optimum sıcaklığı yakalamak gerekmektedir. Aynı zamanda, hücre içerisinde sıcaklığın devamlılığı sağlanmalıdır. Hücre içindeki sıcaklığın sabit tutulmasıyla, hücrenin performansındaki düşümlere engel olunabilmektedir. Yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur [9]. Dolayısıyla, reaksiyon sonucunda ısı çıkışında gözlenmektedir. Hücre sıcaklığını koruyabilmek adına, oluşan bu ısının sistemden çıkarılması gerekmektedir. Bunun için fan sistemleri kullanılmaktadır [9]. Yakıt hücresi içindeki membranın verimliliğide, 80⁰C sıcaklığına kadar iyi, bu dereceden sonra kötüleşmektedir. Aynı zamanda bu sıcaklık ile nemlilik oranı da sabit ve optimum değerde tutulmalıdır. Aksi halde, dehidrasyon ya da su taşkınlarına neden olabilir. Su taşkını da, elektrik iletkenliği iyi olan suyun kısa devre yapmasına yol açabilir.

Reaktantın akış hızı; Reaktantın akış hızı, hücre içerisindeki reaktantın tüketim hızına eşit ya da daha yüksek olmak zorundadır [9]. Reaktantan yoksun kalan hücre tersine dönmektedir. Bu durumda, hidrojen yoksunu olan anot, suyu okside ederek oksijen oluştururken, oksijen yoksunu katot da protonu hidrojene indirgemektedir [9]. Hidrojen elektrottaki oksijenin varlığı ve oksijen elektrottaki hidrojenin varlığı membranda lokal sıcak bölgeler oluşturmakta, bu da membranın degrasyonuna, dolayısıyla yakıt hücresinin çalışmamasına yol açmaktadır [9].

Nem; Su yönetimi PEM yakıt hücre sistemlerinin kontrolü için çok önemli bir konudur. Doğrudan PEM yakıt hücrelerinin performansını ve yaşam süresini etkilemektedir [9]. Membranın çok kuru olması, iletkenliğinde azalmaya neden olmaktadır. Diğer taraftan reaksiyon sonucu oluşan su, hücreden yeteri kadar uzaklaştırılmazsa, özellikle katot bölmesinde su baskınına neden olmaktadır. Katodun su içinde kalması, oksijenin reaksiyon bölgesine taşınmasını güçleştirmekte ve katalizörlerin etkinliğini düşürmektedir. Bu olayda, PEM yakıt hücresinin performansını azaltmaktadır [9].

Hücreye gönderilen reaktant gazın nemi önemlidir. Çünkü, membranın iyi bir performans sergilemesi ve uzun süreli kullanılabilmesi için hidratize olması gerekmektedir.

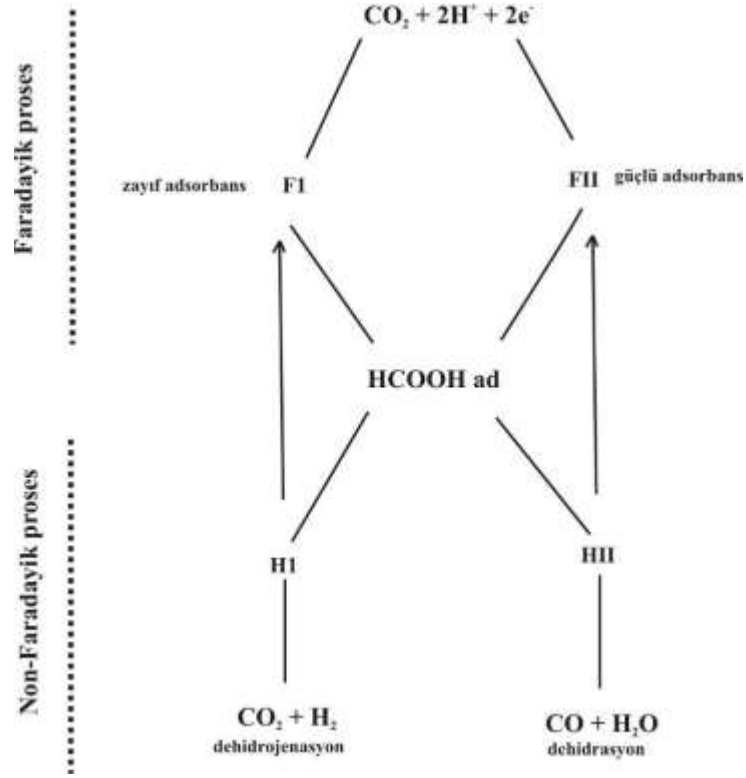
Günümüzde suyu ortadan kaldırmak için, birçok yöntem üzerinde araştırmalar yapılmıştır [9]. Bu yöntemlerden birincisi, uzun ve kıvrımlı oksidasyon kanallarının tasarlanması ve bu kanallardan suyun hidrolik rezistansının gaz taşınımı ile ardı ardına yer almasıdır. Böylelikle, gaz akımları sayesinde fazla su dışarı atılabilmektedir [9]. Katot da oluşan su birikimini engellemek için uygulanan 2. bir yöntem de, katot ile anot arası yüksek basınç farkı yaratarak, suyu geçirgen PEM hücresinden geçmeye zorlayan anottan su boşaltma yöntemidir [9]. Yaygın olarak kullanılan 3. bir stratejide, katottaki gaz akış hızını artırmaktan ibarettir. Böylelikle su buharlaşma ve yatay akım yoluyla ortadan kaldırılmaktadır [9].

2.2. FORMİK ASİT OKSİDASYONU

Doğrudan sıvı yakıt hücrelerinin çok yakın bir gelecekte portatif elektronik cihazlardaki (cep telefonları, laptoplar gibi) bataryaların yerini alacağı düşünülmektedir. Bu amaçla, farklı türde sıvı yakıt hücreleri incelenmekte, bunların içinde yoğun bir şekilde üzerine çalışılan metanol yakıt hücrelerinin yanı sıra, son yıllarda formik asit yakıt hücreleri üzerine de çalışılmaktadır [17]. Doğrudan metanol yakıt hücreleri çok çalışılmasına rağmen, toksik etkisi, reaksiyon kinetiğinin yavaş olması, hücre içerisinde membrandan difüzyonu gibi olumsuzlukları beraberinde getirmektedir. Buna rağmen, formik asit yakıt hücreleri (DFAFC) sırasıyla; membrandan daha düşük geçiş hızına, yüksek açık devre potansiyeline, daha kolay taşınım ve depolama gibi avantajlar göstermektedir [18].

Katalizör yüzeyinde formik asit oksidasyonu, formik asidin daha basit bir molekül yapısına ve teorik olarak daha yüksek elektromotor kuvvetine sahip olmasından dolayı, metanolden daha hızlı gerçekleşmektedir. Formik asidin sahip olduğu bu özelliklerden dolayı, yapılan çalışmalarda da görülmüştür ki formik asit yakıt hücreleri metanol yakıt hücrelerinden 3 kat daha fazla güç yoğunluğu sağlamaktadır [19]. Aynı zamanda, Pt bazlı katalizörlerin metanole kıyasla daha az zehirlendiği gözlenmiştir [19]. Bununla birlikte, formik asit güçlü bir elektrolittir ve bu özelliği katalist tabakasında proton aktarımını kolaylaştırmaktadır. Buna rağmen, formik asidin spesifik enerji yoğunluğu metanolden daha düşüktür [19].

Birçok araştırmacı, formik asit yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlere yönelik çalışmalar yapmaktadır. Katalizörler üzerine yapılan bu çalışmalarda, formik asit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının şekil 2.7'de ki gibi farklı yollar üzerinden gittiği söylenmektedir [9].

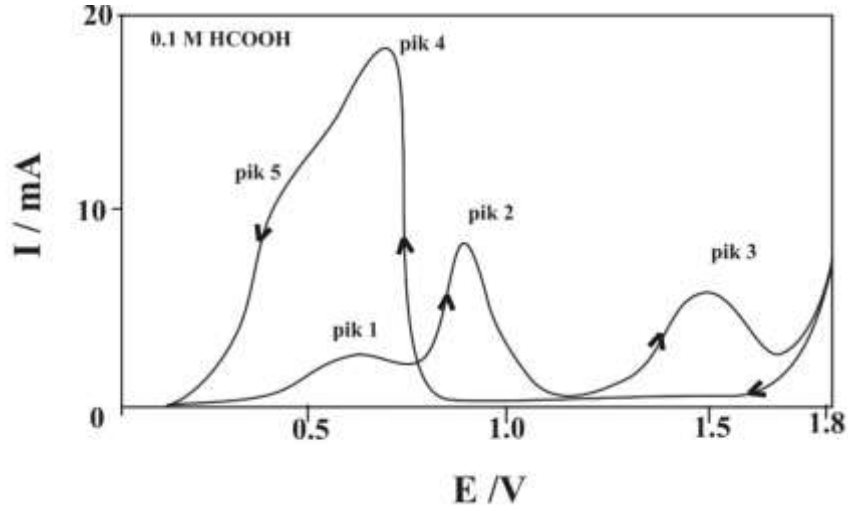


Şekil 2.7. Formik asit oksidasyonunun reaksiyon mekanizması [9].

Şekil 2.7’de görülen [F_I, F_{II}, H_I ve H_{II}] ara ürünler, kullanılan elektrot malzemenin türüne, potansiyele ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Bu ara ürünler, yüzeye adsorblanmış türlerdir. Faradaik kısım incelendiğinde, iki farklı yolun olduğu görülmektedir. Bunlardan ilki, dehidrojenasyonla oluşan zayıf adsorbe türler üzerinden, diğeri de formik asidin dehidrasyonu ile oluşan güçlü, zehirleyici adsorbe türler üzerinden gitmektedir. Genelde, F_{II} CO_{ad} veya COH_{ad}, F_I’de HCOO_{ad} gibi türleri içermektedir. Adsorbe hidrojen (H_{ad}) zayıf veya güçlü adsorbe türlerden biri olmaktadır ve bu kullanılan katalizöre göre değişmektedir [9].

2.2.1. Pt bazlı katalizörler

Formik asit oksidasyonu öncelik olarak, Pt ve Pt-bazlı katalizörlerde incelenmiştir. Platin (Pt) katalizörüyle yapılan çalışmaların birinde, formik asidin elektrooksidasyonunu ve sıcaklığın bu reaksiyon üzerine etkisini araştırmışlardır. Yapılan IR ölçümlerinden, Pt yüzeyinde iki adsorbe pik gözlenmiş ve bu piklerin adsorbe CO_{ad} ve HCOO_{ad} ait olduğu görülmüştür. Ayrıca, sıcaklığın yüzeydeki adsorbe türler üzerinde önemli etki yaptığı belirtilmiştir. Sıcaklığın artışıyla, CO_{ad} 'in yüzeydeki kaplama miktarının arttığı, HCOO_{ad} miktarında azaldığı görülmüştür. Dolayısıyla, sıcaklığın formik asidin dehidrasyonunu ve zayıf adsorbe format türlerin tüketimini sağladığı ifade edilmektedir [20].



Şekil 2.8. 0.1 M formik asitte Pt elektrot da elde edilen dönüşümlü voltamogram [20].

Şekil 2.8'de, Pt elektrotta 0.1 M formik asit + 0.5 M H_2SO_4 içerisinde alınan dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Okamoto [20] e göre;

I.dalga;



I nolu pik, faradaik olmayan heterojen reaksiyon ile oluşan CO_{ads} 'in birikimine sebep olmaktadır [20].



II.dalga;



Aynı zamanda bu bölgede yüzey oksit ve hidroksit oluşumu ile H_2O 'nun oksidasyonu meydana gelmektedir [20].



III.dalga, muhtemelen okside olmuş yüzeyde 17 ve 18'nolu reaksiyonların gerçekleşmesiyle oluşmaktadır [20].

IV.dalga'da, yeniden aktif hale gelmiş yüzeyde formik asit oksidasyonu ile oluşmaktadır [20].

V.dalga, yüzeyin yeniden düzenlenmesi, formik asit oksidasyonunun hızının azalması ve heterojen faradaik olmayan reaksiyon (19) hızının artışı gibi proseslerin kombinasyonundan dolayı oluşabilmektedir [20].

Markovic [21] yaptığı bir çalışmada, Pt, Ru ve PtRu alaşımında, formik asit solüsyonunda, CO adsorpsiyonunun potansiyele bağlı olarak nasıl değiştiği araştırılmıştır. Çıplak Pt'de, formik asit oksidasyonunun 0.2-0.7 V aralığında dehidrojenasyon ile oluştuğu ve CO_{ads} 'in artan potansiyelle arttığı gözlenmiştir. Çıplak Ru'da, dehidrasyon ile CO_{ads} oluşumu, oldukça düşük potansiyelerde gözlenmiştir. Rutenyumun, formik asitle güçlü bir şekilde etkileşerek, doymun bir şekilde CO_{ads} oluşumuna sebep olduğu düşünülmektedir [21]. 0.7-0.8 V'ta Ru yüzeyindeki CO_{ads} oksidasyonu ile CO_2 oluşmaktadır. Alaşımların sinerjik

etkisinden dolayı, PtRu tek Pt'den daha yüksek aktivite göstermektedir. Pt yüzeyindeki dehidrojenasyon reaksiyonu hızlanmaktadır ve dehidrasyon reaksiyonu ile oluşan CO_{ads} 'in sıyrılma etkisiyle CO_2 üretim hızında artmaktadır [21].

Ross ve ark.'ları [22] PtRu alaşımının, formik asit oksidasyonu için en iyi katalizör olmadığını belirtmiştir. 0-0.2 V aralığında, Pt formik asitle çok zayıf etkileşirken, Ru çok güçlü etkileşmektedir. Bundan dolayı, dehidrasyon reaksiyonu ile oluşan CO_{ads} bu potansiyel aralığında her bir yüzeyde CO_2 'e yükseltgenmektedir. PtRu alaşımının yanı sıra, Pt yüzeyi Pd, Pb, As ve Bi gibi çeşitli elementlerle modifiye edilebilmektedir. Bu şekilde, zehirlenme etkisi azaltılarak, formik asit oksidasyonu için reaksiyon hızında artış gözlenmektedir [22].

Yimin Zhu ve ark.[18], farklı sıcaklıklarda ve farklı formik asit konsantrasyonlarında Nafion 112 bazlı DFAFC'nin performansını incelemişlerdir. Katotta 5 mg/cm^2 Pt partikülü, anotta 8 mg/cm^2 platin-rutenyum partikülü içeren DFAFC, 30°C 'de 110 mW/cm^2 , 18°C 'de 84 mW/cm^2 güç yoğunluğu üretmiştir [18]. Bu değerlerin aynı koşullar altında DMFC'den daha yüksek olduğu gözlenmiştir [18].

Zhang ve ark., formik asit oksidasyonu için, sodyum sitrat varlığında, NaBH_4 indirgeyicisiyle, karbon destekli PtAu alaşım nanopartiküllü (PtAu/C) katalizör hazırlamışlardır [23]. Yaklaşık 4.6 nm çapında sentezlenen PtAu nanopartiküllü katalizörün, Pt/C'dan daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu, yapılan elektrokimyasal ölçümler sonucunda gözlenmiştir [23]. Sodyum sitrat, metal nanopartikülleri hazırlarken dengeleyici etken olarak kullanılmaktadır. Sodyum sitrattaki 3 karboksil anyonu, nanopartiküllerin yüzeyine adsorblanarak nanopartikül etrafında elektrostatik çift tabaka oluşturmakta, bu da solüsyon içerisinde nanopartiküllerin kümeleşmesini önlemektedir [24]. Pt/C katalizöründe başlangıç potansiyelin 280 mV, PtAu/C katalizöründe 190 mV olduğu, 0.58 V potansiyelde pik akımlarının Pt/C için 0.15 A mg^{-1} , PtAu/C için 1.18 A mg^{-1} olduğu gözlenmiştir. Bu gözlemler, formik asit oksidasyonun her iki katalizörde farklı mekanizmalar üzerinden yürüdüğünü göstermiştir [23]. Pt katalizörüne Au eklenmesiyle, aralıklı Pt bölgeleri oluşarak formik asit oksidasyonunu desteklemektedir [23]

Xu. ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, 1:1 oranında karbon destekli Pt-Au nanopartiküllerini içeren katalizörü, N,N-dimetilformamid çözücüsü kullanılarak hazırlamışlardır. Dönüşümlü voltametrik sonuçlar, PtAu/C katalizörün Pt/C katalizörüne kıyasla formik asit oksidasyonunda daha düşük potansiyele ve daha yüksek pik akımına sahip olduğunu göstermiştir. Yapılan yakıt hücresi testinde, 60 °C’de % 35 daha yüksek güç elde edilmiştir [25].

Yapılan başka bir çalışmada, tek bir yakıt hücresinde PtRu ve PtAu katalizörlerinin performansları incelenmiştir [26]. PtAu katalizörün formik asit oksidasyonunda daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu ve maksimum güç yoğunluğunun 30°C de, PtAu için 94 mW cm⁻², PtRu için 74 mW cm⁻² olduğu gözlemlenmiştir [26].

Yi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, nanogözenekli bimetalik Pt-Ir’la desteklenmiş titanyumunun (Pt₅₉Ir₄₁/Ti, Pt₄₄Ir₅₆/Ti, ve Pt₂₂Ir₇₈/Ti) formik asit oksidasyonundaki etkisi incelenmiştir. Hidrotermal prosesle hazırlanan bu bimetalik elektrokatalizörlerin, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile performansları incelenmiş ve farklı oranlarda hazırlanan bimetalik elektrotlardan en yüksek katalitik aktivite gösterenin Pt₄₄Ir₅₆/Ti olduğu belirlenmiştir [27].

Zhang ve ark.[28] bimetalik PtPb katalizörünün, formik asit oksidasyonundaki performansını incelemişlerdir. Yapılan dönüşümlü voltametrik ve kronoamperometrik ölçümler sonucunda, bimetalik PtPb'nin Pt'den daha iyi bir katalitik etki gösterdiği gözlemlenmiştir. PtPb yüzeyinde pik potansiyelinin 300 mV daha negative kaydığı, akım yoğunluğunun Pt'den daha yüksek olduğu, ayrıca ileri anodik akım yoğunluğunun geri anodik akım yoğunluğuna oranının, PtPb için daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu da, oluşan ara ürünlerin çoğunun PtPb yüzeyinde ileri taramada CO₂'e yükseltildiğini göstermektedir [28].

Olumide ve ark. yaptığı bir çalışmada, formik asit oksidasyonu için, etilen glikol metoduyla yüksek bir dağılım sağlayarak, Pt, Pd ve PtxPdy alaşım

nanopartikülleriyle desteklenmiş karbon nanotüp (CNT) katalizörleri hazırlanmıştır [29]. Elde edilen TEM görüntüleri, küçük Pt ve Pt_xPd_y nanopartiküllerinin homojen bir şekilde CNT dış duvarında dağıldığını, diğer bir taraftan Pd nanopartiküllerinin toplandığını ve daha geniş parçacık boyutuna sahip olduğu gözlemlenmiştir. X-ray ile yapılan incelemelerde, parçacık boyutlarının Pt/CNT, Pt₁Pd₁/CNT, Pt₁Pd₃/CNT ve Pd/CNT katalizörlerinde sırasıyla 2.0, 2.4, 3.1 ve 5.4 nm olduğu gözlemlenmiştir [29]. Yapılan voltametrik çalışmalar sonucunda, formik asit oksidasyonunun Pd yüzeyinde doğrudan gerçekleştiği, Pt yüzeyinde de CO_{ads} üzerinden gerçekleştiği söylenmektedir. Kromamperometrik çalışmada da, 0.27 V'ta Pd/CNT'ün kütle aktivitesinin Pt/CNT'den 7 kat daha fazla olduğu gözlemlenmiştir [29].

Wei Liu ve ark. yaptığı bu çalışmada, Pt-Os(3:1)/C katalizörü metalik karbon kümesinin termal ayrışmasıyla hazırlanmıştır [30]. Elde edilen TEM görüntülerinden, Pt-Os nanopartiküllerinin yaklaşık 2.2±0.9 nm olduğunu, XRD ölçümlerinde Pt-Os katalizörünün yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir [30]. Yapılan dönüşümlü voltametri ve kromampermetre ölçümlerinden, Pt-Os(3:1) katalizörünün Pt/C katalizörüne göre formik asit oksidasyonunda daha üstün elektro katalik aktivasyon gösterdiği gözlemlenmiştir [30]. Bu elektrokatalik performansın, Pt-Os nanopartiküllerinin iyi dağılımı ve bifonksiyonel etkisi sayesinde olduğu belirtilmektedir [30].

Yu Chen ve ark yaptığı bir çalışmada, formik asit oksidasyonu için karbon destekli Pt/Ru katalizörlerinin elektrokatalitik özelliklerini incelemişlerdir. Karbon destekli farklı atomik oranlardaki bimetalik Pt-Ru katalizörleri, H₂O/etanol/tetrahidrofuran çözücü karışımında, kimyasal indirgeme metodu ile hazırlanmıştır [31]. Katalizörlerin yapısal ve elektronik özellikleri, X-ray (XRD), X-ray fotoelektron spectroscopy (XPS), elektron mikroskobu (TEM) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır [31]. Pt-Ru nanopartikülleri üzerindeki formik asit elektro oksidasyonları, dönüşümlü voltametri, kromampermetre ve CO-sıyırma ölçümleri kullanılarak incelenmiştir [31]. Elektrokimyasal ölçümlerin sonuçlarına göre, Pt-Ru katalizörlerin Pt/Ru atomik oranı ve alaşım seviyesi bifonksiyonel mekanizma ve

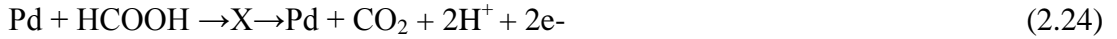
elektronik etkisi sebebiyle, formik asit elektrooksidasyonu için Pt-Ru/C'nin elektrokatalitik aktivitesi üzerinde önemli bir rol oynadığı gözlenmiştir [31].

2.2.2. Pd bazlı katalizörler

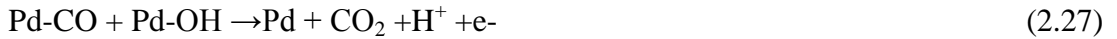
Pd yüzeyinde formik asit oksidasyonu metanol ve etanol oksidasyonuna kıyasla istisna bir durum göstermektedir. Formik asit oksidasyonunda, Pd bazlı katalizörlerin Pt bazlı katalizörlere kıyasla daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin de, Pd bazlı katalizörlerde formik asit oksidasyonunun dehidrasyon üzerinden gerçekleştiği, bundan dolayıda CO'ten daha az zehirlendiği söylenmektedir [32].

Wang ve ark.[33] yaptığı bir çalışmada, normal pulse voltametri tekniği ile karbon destekli Pd elektrokatalizöründe, formik asit oksidasyonunun kinetikini incelemişlerdir. Bu çalışmada, yük transfer katsayısı, difüzyon katsayısı gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. Zhou ve ark.[34] Pd yüzeyinde formik asit oksidasyonunun iki farklı mekanizma ile yürüyebileceğini önermişlerdir.

Doğrudan



Doğrudan olmayan



Fakat yapılan bir çalışmada [34], Pd yüzeyinde formik asit oksidasyonu esnasında CO'in oluşmadığını, fakat format iyonlarının olduğu yapılan IR çalışması ile gözlemlenmiştir. Bundan dolayı, reaksiyonun aşağıdaki şekilde olabileceği söylenmiştir [34].



Yapılan kinetik incelemeler sonucunda, difüzyon katsayısı $1.47 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, α transfer katsayısı 0.26 olarak hesaplanmıştır. Transfer katsayısının 0.5'den düşük oluşunun, formik asit oksidasyonunun yavaş bir kinetiğe sahip olduğunun göstergesi olduğu belirtilmektedir [33].

Young-Woo ve ark.[35] yaptığı bir çalışmada, formik asidin farklı membranlardan geçiş hızını incelemişlerdir. Nafion 112 ve 117'den formik asit difüzyonunun, metanole kıyasla daha düşük olduğu gözlenmiştir. 1M konsantrasyonda, formik asidin Nafion 117'den difüzyonu $2.03 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ iken, metanolde $1.86 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, nafion 112'de formik asit difüzyonunun 117'ye kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir [35].

Wang ve ark., Pd/C katalizörün sentezinde dengeleyici olarak, trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N,N-tetraasetik asit (CyDTA) adlı bir kompleks kullanarak, çok daha küçük tanecikli katalizör elde etmişlerdir. Bu sentez yöntemiyle elde edilen Pd/C- CyDTA katalizörünün, kompleksiz sentezlenen Pd/C katalizöründen 2.2 kat daha büyük katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Bu çalışmada, polyoller ve surfaktantlar gibi dengeleyici olarak kullanılan makromoleküllerin, partikül boyutunu ve dağılımını etkilediği belirtilmektedir [36].

Xingwen ve ark. elektrokimyasal sıyırma voltametriyle, Pd/C katalizörün formik asit oksidasyonu esnasında ki deaktivasyon mekanizmasını incelemişlerdir [38]. Formik asit oksidasyonunun Pd katalizörü yüzeyinde, CO_{ads} olmaksızın gerçekleştiği ifade edilmektedir. Buna rağmen, aktivitesini kaybetmesini yüzeyinde oluşabilecek format, (bi)sülfat, hidroksit ve diğer anyonlardan kaynaklandığı söylenmektedir [38]. Xingwenin yaptığı bu çalışmada, Pd/C katalizörü 10 M formik asit içerisinde -0.1 V'ta 8 saat süreyle deaktivite edilmiş ve daha sonra 0,5 M H_2SO_4 içerisinde dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Sadece CO ile doyurulan Pd/C katalizöründe dönüşümlü voltamogramı alındığında, benzer eğriler elde edildiği gözlenmiştir. Bu doğrultuda, formik asit oksidasyonunda Pd/C katalizörünün aktivitesinin kaybetmesinin nedeninin CO olduğu belirtilmektedir [38].

Yan ve ark. palladyumla modifiye ettikleri Pt/C katalizörün, formik asit oksidasyonundaki etkisini incelemişlerdir [39]. Hazırlanan PdPt/C katalizörün, Pd/C'dan %60 daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği, aynı zamanda çekirdek olarak platin kullanıldığından dolayı, aktif komponentlerin daha iyi dağıldığı ve partikül boyutunun Pd/C'dan daha küçük olduğu belirtilmektedir [39]. PtPd/C katalizörün yüksek katalitik aktivite göstermesinin nedeninin, çekirdek-kabuk yapısı ve Pt ve Pd ara yüzeyindeki sinerjik etkiden olduğu ifade edilmektedir [39]. Çekirdek olarak kullanılan element, çekirdek – kabuk etkileşimi ile ara ürün olan CO_{ads} kabuk yüzeyinden çıkışını kolaylaştırdığından dolayı, yüzeyde gerçekleşen oksidasyonu desteklemektedir [39].

Zhou ve ark. karbon destekli, çekirdek-kabuk yapıda bimetalik Au-Pd katalizörü hazırlayıp, bu katalizörün formik asit oksidasyonundaki aktivitesini incelemişlerdir. Çekirdek-kabuk yapıli katalizörlerin, katalitik aktiviteyi önemli bir şekilde arttırdığı gözlenmiştir [40]. Tek başına karbon destekli altının, formik asit ve CO oksidasyonunda etkin olmadığı, fakat Pd'la birlikte aralarındaki etkileşimden dolayı, katalitik aktiviteyi arttırdığı görülmüştür [40].

Wang ve ark.'ları, karbon destekli Pd katalizöründe formik asit oksidasyonun kinetiğini incelenmiştir [41]. Yapılan bu çalışma sonucunda, formik asit oksidasyonun Pd/C katalizörü üzerinde tamamen tersinmez bir şekilde gerçekleştiği ve oksidasyon hızının artan formik asit konsantrasyonu ile arttığı, artan H⁺ konsantrasyonu ile azaldığı görülmüştür. Asit konsantrasyonunun artışıyla ortamda oluşan bisülfat anyonları formik asit oksidasyonunu sınırlayacağından dolayı, akımda azalma gözleendiği söylenmektedir [41]. Yapılan kinetik inceleme sonucunda, transfer katsayısı 0.22 olarak hesaplanmıştır. Bu düşük değer, Pd/C katalizöründe formik asit oksidasyonun yavaş bir kinetiğe sahip olduğunu göstermektedir. Pd/C katalizöründe formik asidin difüzyon katsayısı $6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. [41].

John ve ark.'ları, modifiye palladyum-antimon katalizörün formik asit oksidasyonundaki katalitik aktivitesini incelemişlerdir [42]. Pd-Sb katalizörün

hücresinin 9 saat çalışmasından sonra, Pd'dan daha yüksek hücre potansiyeli verdiği gözlenmiştir [42].

İletken polimerlerle modifiye edilerek hazırlanan elektrokatalizörlerin, formik asit oksidasyonundaki etkisinde incelenmiştir. Zhou ve ark [43]. Pt, poliindol ve türevlerinde oluşan katalizörlerde formik asidin elektrokatalitik etkisini incelemiştir. İletken polimerlerle hazırlanan katalizörlerin daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği, bunun nedenininse reaksiyonun dehidrojenasyonla gerçekleşip CO_{ads} oluşumunu engellemesinden ya da metal partikülleri ve poliindol arasındaki sinerjik etkiden kaynaklanabileceği söylenilmektedir [43].

Won Suk ve ark. nın[44] yaptığı bir çalışmada, anot olarak Pd katalizörü içeren doğrudan formik asit yakıt hücresinin performansında ki değişimi incelemiştir. Tek bir hücrenin güç yoğunluğunun, 11 saat çalıştıktan sonra % 40 azaldığını gözlemlemiştir. Yapılan incelemeler, performanstaki azalmanın anottaki yük transfer direncinin artması ve Pd katalizörünün partikül boyutundaki büyümeden kaynaklandığı söylenmektedir. Yük transfer direnci, çalışma süresiyle sürekli artmaktadır. Bunun nedenin de, katalizör yüzeyinin zehirlenmesinden dolayı olduğu düşünülmüştür. Fakat zehirlenen bu yüzey, anodik potansiyel uygulayarak yeniden aktive edilmektedir. Deaktive olmuş membran elektrot takımının yeniden aktive olması için, anoda 5 M formik asit, katoda da H_2 gönderilmektedir. Katotta ki H_2/Pt , dinamik hidrojen elektrodu (DHE) olarak davranmaktadır. Aktifliğini kaybetmiş DFAFC'nin anoduna, 1.1 V potansiyel uygulanarak yeniden aktive edilmektedir. Hazırlanan tek yakıt hücresinin ilk güç değeri, 187 mW cm^{-2} iken 11 saat sonra 76 mW cm^{-2} düştüğü gözlenmiş yeniden aktive ettikten sonra güç değeri 136 mW cm^{-2} 'ye çıkmıştır [44].

Zhua ve ark. [45] formik asidin elektrokatalitik oksidasyonu için, Pd destekli karbon katalizörünün hazırlanmasında farklı ve daha basit bir yöntem oluşturmuşlardır. Katalizör hazırlanırken daha küçük partikül boyutları oluşturmak adına, bazı stabilize edici ajanlar (polimer ve surfaktanlar gibi) kullanılmaktadır. EDTA ile hazırlanan Pd-EDTA kompleksinin farklı sıcaklıklarda tanecik boyutu XRD ile incelenmiş ve sıcaklığa maruz bırakıldığında arttığı gözlenmiştir. Formik

asit oksidasyonun da en iyi etkiyi, 120°C de sentezlenen katalizörden (tanecik boyutu 4.7 nm) elde edildiği belirtilmektedir [45].

Rice ve ark. yaptığı çalışmada, Pt, Pt/Pd ve Pt/Ru elektrotların formik asit yakıt hücrelerindeki etkinlikleri incelenmiştir [46]. Açık akım potansiyellerinin sırasıyla Pt/Pd, Pt ve Pt/Ru için, 0.91 V, 0.71 V, 0.59 V olduğu, 0.5 V hücre potansiyelindeki akım yoğunluklarında sırasıyla, 62, 33 ve 38 mA/cm² olduğu gözlenmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda, Pd'un doğrudan reaksiyon mekanizması ile formik asit oksidasyonunu arttırdığı, rutenyumun da oksidasyonun doğrudan değil de CO oluşumu üzerinden gittiğini göstermektedir [46].

Hong ve ark. Pt/C, Pd/C ve PdPt/C anot katalizörlerin doğrudan formik asit yakıt hücrelerindeki performansları ve kararlılıklarını incelemişlerdir [47]. Minyatür hava alan formik asit yakıt hücrelerinde, altın baskı devre kartları son plaka olarak ve akım toplayıcı olarak kullanılmıştır. Tasarladıkları bu hücreyle yaptıkları çalışma sonucunda, Pd/C katalizörün iyi katalitik aktivite gösterdiği, fakat kararlılığın düşük olduğu gözlenmiştir. Maksimum güç yoğunluğu, 5 M HCOOH'te 25 mW cm⁻² olarak elde edilmiştir. Pt/C ve PdPt/C katalizörlerinde iyi bir stabilite gösterdiği, fakat aktivitenin daha zayıf olduğu belirlenmiştir [47]. Palladyumun platine kıyasla daha yüksek katalitik aktivite göstermesinin nedeninin, palladyumun CO ve diğer hidrokarbonları katalizleme özelliğine sahip bir metal olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir [47]. Pd'un elektronik yapısı Pt benzer olmasına rağmen, Pd d bantları platine kıyasla çekirdeğe daha yakındır ve d elektron yoğunluğu azdır. Bu da π bantları arasında zayıf etkileşime yol açmaktadır. Ayrıca, palladyum platinden daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir ve Pd oksitler daha kararlıdır [47].

Wang ve ark., kompleks ajanı olarak sodyum sitrat kullanılarak, organik kolloid metoduyla Pd₂Co/C ve Pd₄Co₂Ir/C hazırlamışlardır. Bu iki katalizöründe, Pd/C katalizörüne kıyasla daha iyi performans sergilediği görülmüştür. Ayrıca, formik asit anodik pik potansiyelinin (200 mV) Pd₂Co/C'ta 140 mV, Pd₄Co₂Ir/C katalizöründe de 50 mV daha negative kaydığı gözlenmiştir [48].

Wang ve ark. formik asit oksidasyonunda, Pd katalizörüne destek olarak TiO_2 'in kristal yapısının etkisini incelemiştir. Pd/ TiO_2 katalizörü, TiO_2 yüzeyine Pd'un yüklenmesiyle oluşturulmuştur. TiO_2 'in katalitik aktiviteyi arttırdığı gözlenmiştir. Yapılan fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon sonuçlarından görülmektedir ki, katalitik aktivitedeki artışın nedeni, Pd nanopartiküllerinin düzenli dağılması, yüzey aktif bölgelerin artması ve zehirli araürünlerin (CO_{ads} , $COOH_{ads}$ gibi) adsorpsiyonuna karşı iyi tolerans göstermesidir [49].

Lingling ve ark. yaptığı bir çalışmada [50], doğrudan formik asit yakıt hücreleri (DFAFC) için anodik katalizör olarak karbon destekli Pd-P katalizörü hazırlanmıştır. Pd-P/C katalizörünün, formik asit oksidasyonunda elektrokatalitik aktivite gösterdiği ve özellikle kararlılığın, Pd/C katalizöründen çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bundan dolayıdır ki, Pd-P/C katalizörünün DFAFC'lerin pratik uygulamasında kullanılabileceği söylenmektedir.

Xin Wang ve ark yaptıkları bir çalışmada, belli atomik oranlarda karıştırılan Pd-Ir /C katalizörün, doğrudan formik asit yakıt hücresinde yüksek katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Formik asit oksidasyonunda, Ir tek başına elektrokatalitik aktiviteye sahip olmamasına rağmen. Ir ve Pd nin 5:1 lik atomik oranıyla hazırlanan Pd-Ir/C katalizörünün anodik pik potansiyeli, Pd/C katalizöründen 50 mV daha negatif ve akım yoğunluğu %13 daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir [51]. Iridyumun formik asidin oksidasyonunu desteklediği, bunu da Pd üzerindeki CO'in tutunma gücünü azaltarak gerçekleştirdiği söylenmektedir [51]. Yine de , Pd-Ir/C katalizördeki Ir oranı çok yüksek olunca Pd-Ir/C elektrokatalik aktivitesi düşebileceği, bunun nedeninin de, iridyumun formik asit oksidasyonu için elektrokatalik aktiviteye sahip olmadığından kaynaklandığı söylenmektedir [51].

Ligang Feng ve ark. yapmış oldukları bu çalışmada, doğrudan formik asit hücreleri için anodik katalizör olarak kullanılan Pd- WO_3 'in aktivitesini incelemiştir. Pd mikro parçacıkları ile desteklenen WO_3/C , iki aşamalı işleme hazırlanmıştır [52]. Kıyaslama amacıyla, fosfotungustik asit (PWA) ve sodyum tungstat kullanılmıştır [52]. Her iki çözelti kullanılarak hazırlanan Pd- WO_3/C

katalizörün, formik asidin elektrooksidasyonun da Pd/C katalizöründen daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği söylenmektedir [52]. PWA'dan hazırlanmış Pd-WO₃/C katalizörün, formik asit oksidasyonu için en iyi katalitik aktiviteyi ve stabiliteyi gösterdiği gözlemlenmiştir [52]. Ayrıca, küçük dayanıklı bir yakıt pili ile test edildiğinde yaklaşık olarak, 7.6 mWcm⁻²lik maksimum güç yoğunluğunu göstermektedir [52]. Elektrokatalitik aktivite ve stabilizeenin yükselmesinin Pd ve WO₃ arasındaki etkileşimden kaynaklandığı, formik asit oksidasyonunu doğru yönde arttırdığı söylenmektedir [52]. WO₃/C hibrid destek hazırlanması için kullanılan öncüller, katalizörün performansı üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir [52]. PWA'da hazırlanan WO₃/C hibrid destek, pd mikroparçacıkların dağılmasını sağlamaktadır [52].

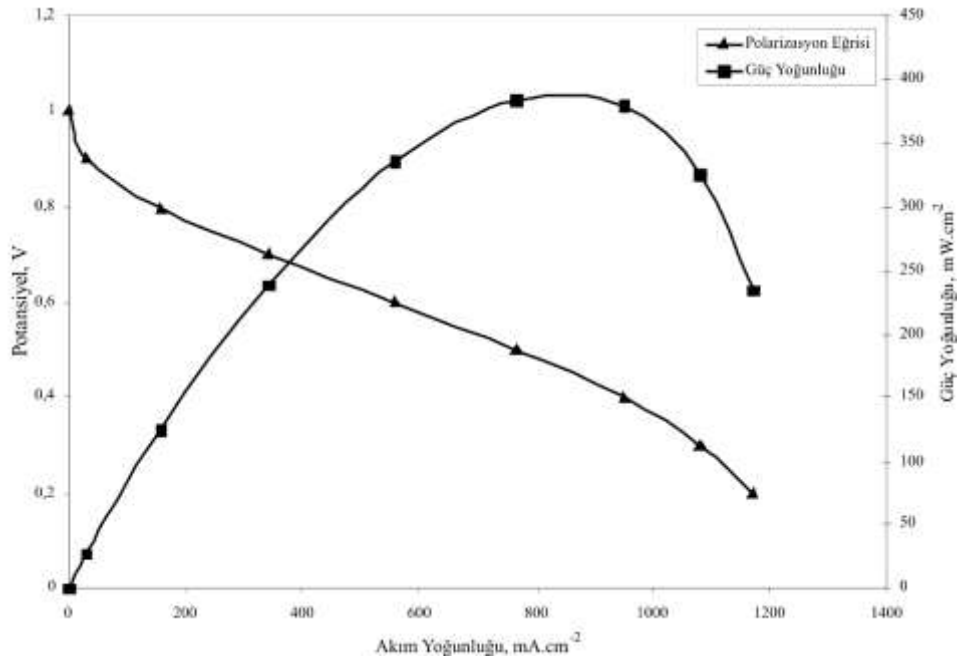
Xingwen Yu ve ark., doğrudan formik asit yakıt hücrelerinde kullanılan PdSb/C katalizörünün, deaktivasyon direncini incelemişlerdir. PdSb/C katalizörlerin ticari Pd/C katalizörüne kıyasla daha yüksek potansiyele sahip olduğu ve zehirlenmeye karşı daha dayanıklılık gösterdiğinden, uzun süreli performans sergilediği söylenmektedir [53]. Elektrokimyasal sıyırma voltamogramlarından, Sb varlığında CO oksidasyonun daha düşük potansiyellerde gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca formik asit oksidasyonu sırasında, katalizör yüzeyindeki CO birikimini azalttığı söylenmektedir [53].

Zhaolin Liu ve arkadaşları bu çalışmalarında, formik asit oksidasyonu için katalizör olarak karbon destekli PdSn nano partüküllerini incelemişlerdir. Karbon XC-72 Vulcan tarafından desteklenen Pd ve PdSn nanopartükülleri, polyol prosesi ile hazırlanmıştır [54]. Katalizörler, elektron mikroskopik transmisyonu(TEM), X-ray ışın dağılımı(XRD), doğrusal voltametri ve kronoampermetri ile karakterize edilmiştir [54]. Sonuçlar, karbon üzerinde eşit şekilde dağılan Pd ve Pd/PdSn nanopartüküllerinin çaplarının 2-10 nm arasında olduğunu göstermiştir [54]. Tüm Pd/C ve PdSn/C katalizörleri bir Pd yüzey merkezli kübik kristal yapı sergilemişlerdir [54]. DFAFC'de formik asit oksidasyonu için, PdSn/C katalizörlerin, Pd/C katalizörüne göre daha yüksek elektrokatalik aktiviteye sahip olduğu söylenmiştir [54]

2.3. YAKIT HÜCRELERİNDE Kİ POLARİZASYON EĞRİLERİ VE POTANSİYEL KAYIPLARI

2.3.1. Polarizasyon Eğrisi

Akım yoğunluğuna karşı hücre potansiyelindeki değişimi gösteren eğriye polarizasyon eğrisi denilmektedir ve yakıt hücresinin performansını karakterize etmede kullanılan önemli bir elektrokimyasal tekniktir [8]. Çalışma koşulları altında hücre performansındaki kayıp hakkında bilgi vermektedir. Polarizasyon eğrisinin ölçümüyle, akış hızı, sıcaklık gibi parametrelerin hücre üzerindeki etkisi karakterize edilebilmektedir [8].

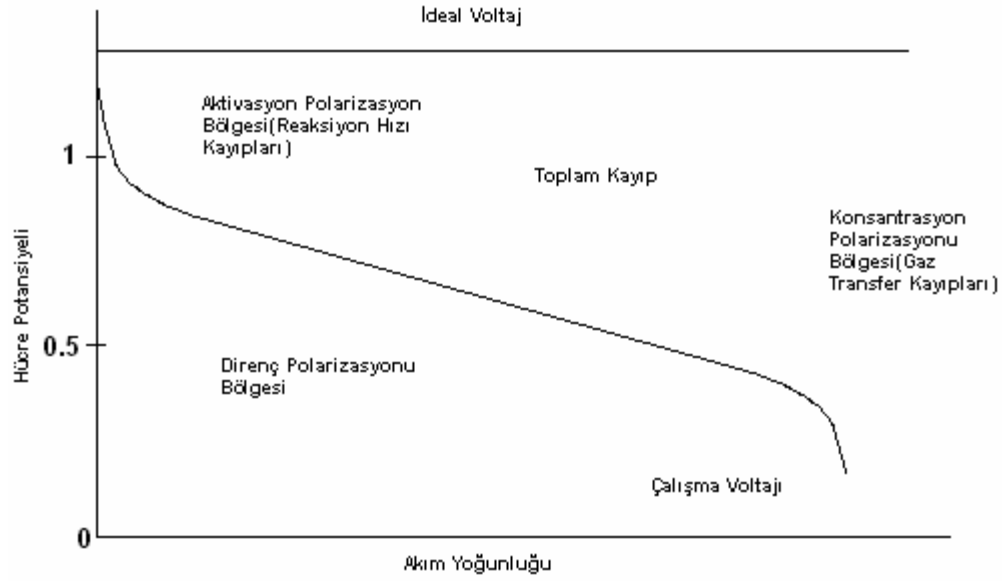


Şekil.2.9. Bir yakıt hücresinde gözlemlenen polarizasyon ve güç eğrisi [8].

Şekil 2.9'da, standart bir yakıt hücresinden elde edilen polarizasyon ve güç eğrisi görülmektedir. Elde edilen bu iki eğride bize yakıt hücresinin performansı hakkında bilgi vermektedir. Maksimum güç yoğunluğunun gözlemlendiği potansiyel ve akım yoğunluğu değerleri bu eğrilerden hesaplanabilmektedir [8].

2.3.2. Potansiyel Kayıpları

Yakıt hücrelerinde standart şartlardaki voltaj değeri, teorik olarak elde edilmesi gereken değerden daha düşüktür ve devamlı olarak azalmaktadır. Yakıt hücrelerinde oluşan bu voltaj kayıpları, aktivasyon polarizasyonundan, ohmik kayıptan ve konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanmaktadır [8].



Şekil 2.10. Bir yakıt hücresinde gözlemlenen polarizasyon eğrisi ve oluşan aşırı gerilimler [8].

Şekil 2.10'da standart bir yakıt hücresinde gözlemlenen potansiyel değişimi görülmektedir. İdeal voltaj eğrisinde, akım değişimiyle birlikte herhangi bir değişim gözlenmezken, diğer voltaj eğrisinde sürekli bir düşüş görülmektedir. Düşük akım yoğunluğundaki ani potansiyel düşüşü, aktivasyon polarizasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu kaybın en büyük nedeni, oksijen indirgenme reaksiyon kinetiğinin yavaş olmasıdır. Sonrasındaki düşüşün nedeni ohmik kayıplardan olup, elektrot içerisindeki elektronların akışının, elektrolitte de iyonların akışının engellenmesiyle oluşmaktadır. Yüksek akım yoğunluğunda da, kütle taşınımı etkin hale gelmektedir. Reaktant gazın GDL'in gözeneklerinden ve elektrokatalizörden taşınımı sınırlanmakta ve hücre performansı da düşmektedir [8].

Aktivasyon polarizasyonu elektrokimyasal reaksiyonların hızlarıyla doğrudan orantılıdır. Hem elektrokimyasal hem de kimyasal reaksiyonlarda ortak olarak gözlenen ve moleküllerin aşması gereken bir aktivasyon bariyeri vardır. Aktivasyon polarizasyonunun meydana geldiği düşük akım yoğunluğu bölgesinde, katalizör önemli bir faktördür.

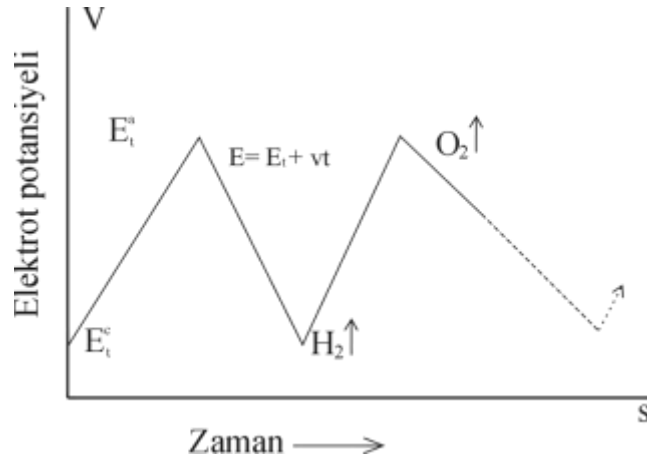
Direnç polarizasyonunun meydana geldiği yüksek akım yoğunluğu bölgesinde, polimer elektrolit membranın proton iletimi daha kontrollü olmaktadır [8]. Direnç polarizasyonu, iyonların elektrolitten ve elektronların elektrot maddesinden geçişi sırasında oluşan dirençlerden kaynaklanmaktadır. Direnç polarizasyonu membranın iyon iletkenliği artırılarak düşürülebilmektedir [8].

Konsantrasyon polarizasyonu, elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu tükenen reaktantlar ve yeni gelecek olan reaktantların yeterince hızlı iletilmemesi sonucu görülen kayıplardır. Konsantrasyon polarizasyonuna sebep olan birçok etken vardır. Bunlar arasında, elektrot gözeneklerindeki gazın yavaş difüzyonu, çözelti ve elektrot yüzeyi arasındaki maddenin düşük transfer hızı veya reaktant ve ürünlerin membran bölgesindeki düşük difüzyon hızları gösterilebilir. Aktivasyon ve konsantrasyon kayıpları, anot ve katodun her ikisinde meydana gelirken, direnç kayıpları genel olarak elektrolitten kaynaklanmaktadır [8].

2.4. ÇALIŞMADA KULLANILAN YÖNTEMLER

2.4.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV) elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilmektedir. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.5’de verilmiştir. Potansiyel taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılırsa, metot doğrusal taramalı voltametri adını almaktadır (LSV). Eğer E_2 potansiyeline ulaştıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa, metodun adı dönüşümlü voltametri olmaktadır. Ters taramada, potansiyel E_1 ’de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. LSV analitik çalışmalar için uygun bir metottür. Fakat reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda CV tekniği daha çok kullanılmaktadır [55].



Şekil 2.11. Dönüşümlü Voltametriye göre çalışma elektrotundaki potansiyel-zaman diyagramı [55]

Elektroda katodik potansiyel taraması uygulandığı zaman, potansiyel standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşıncaya madde indirgenmeye başlamaktadır. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artmaktadır. İndirgenme hızı yeterince büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmektedir. Zamanla difüzyon

tabakası kalınlaşacağından, difüzyon hızı azalmakta ve akımda azalmaya başlamaktadır [55].

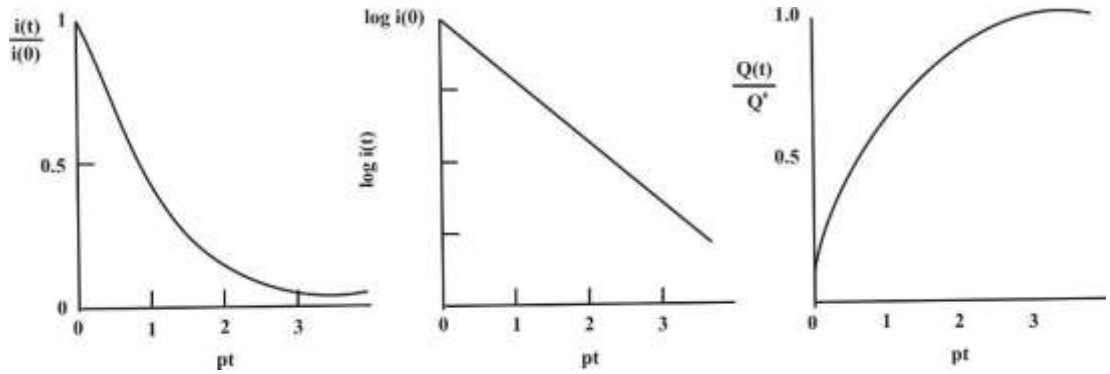
CV’de elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişmektedir. Elde edilen voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle, bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, elektrot yüzeyinde tepkimeye giren maddelerin veya oluşan ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını ve tepkimenin difüzyon kontrollü olup olmadığını anlamak mümkündür. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektron transferinin, tepkimeye girecek maddenin çözelti derinliklerinden elektrot yüzeyine taşınımından daha hızlı gerçekleşmesi, tepkimenin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Dönüşümlü voltametri tekniğiyle, tarama hızlarına ve tepkimeye girecek maddenin çözelti ortamındaki farklı konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen verilerden, birçok kinetik parametrenin hesaplanması ve tepkime mekanizmalarının aydınlatılması mümkündür [55]

2.4.2. Amperometri

Amperometri tekniğiyle, elektroaktif ürünlerin sabit potansiyelde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşan akım ölçülmektedir. Akım yoğunluğu, çalışma elektrodundaki elektroaktif türlerin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır [55]. Sabit potansiyelde yapılan bu teknikle, 10^{-9} M gibi düşük konsantrasyonlarda bile çalışılabilmektedir [55].

Bu teknik amperometrik titrasyonlarda, amperometrik sensörlerde ve flow cell'lerde kullanılmaktadır [55].

Elektrot yüzeyinde oluşan indirgenme veya yükseltgenme tamamlanıncaya kadar sürekli bir akım geçişi olmaktadır. Bu reaksiyonun tamamlanması, yüzeydeki madde konsantrasyonunun sıfıra yaklaştığını göstermektedir. Elektrot yüzeyindeki madde konsantrasyonunun azalması, zamanla akımda da azalmaya neden olmaktadır [55].



Şekil 2.12. Zamana bağlı akım değişimi [55].

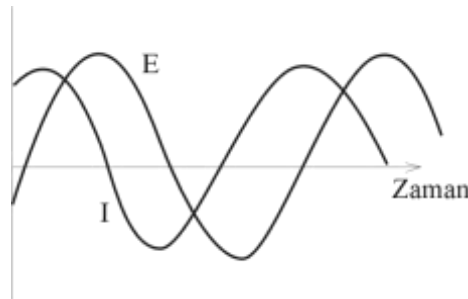
2.4.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), bir elektrokimyasal hücreye uygulanan küçük genlikte sinüzoidal potansiyel sinyaline, frekansın fonksiyonu olarak cevap veren alternatif akım metodudur. Elektrokimyasal sistemlerin kinetik ve mekanistik incelemelerinde doğru ve hızlı cevap verebilmesi açısından EIS, korozyonda, yarıiletkenlerde, pillerde ve elektrokaplamlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tekniğin bu kadar yaygın kullanılmasının nedeni, elektrot yüzeyine en fazla 5 veya 10 mV'luk genliklerde alternatif akım uygulayarak, ölçümden gelebilecek hataları minimuma indirmesidir [56].

Kütle taşınımı, kimyasal reaksiyon, elektron transferi gibi elektrokimyasal reaksiyon basamakları, potansiyelde bir düşüşe neden olmaktadır. Eğer, hücreden doğru akım geçiyorsa bu düşüş R_e (elektrolit) veya R_d (elektron transferi) direnciyle ifade edilmektedir. Hücreden alternatif akım geçtiğindeyse, R_e gibi ohmik dirençler kompleks veya frekansa bağlı dirençlere dönüşmektedir. Bu gibi frekansa bağlı dirençler impedans olarak adlandırılmaktadır [56].

Doğru akım, elektrik yüklerinin yüksek potansiyelden alçak olana doğru sabit akmasıdır. Bu devrelerde, (frekans 0 Hz) resistans ohm yasası ile ifade edilmektedir ($E=I \times R$)

Alternatif akım, genliği ve yönü periyodik olarak değişen elektriksel akımdır. Bu devrelerde frekans sıfırdan farklıdır ($E=I \times Z$).



Şekil 2.13. Sisteme gönderilen alternatif akım ve potansiyel [56].

Şekil 2.13’de alternatif akım devrelerindeki akım I ve potansiyel E değişimi görülmektedir. İmpedans olarak adlandırılan Z, alternatif akım devresinin direncini ifade etmektedir. Alternatif akım devrelerinde dirençlere ek olarak kapasitörler ve indüktörler de elektron akışına engel olduklarından, impedans elektrokimyasal bir hücrede direnç, kapasitör, indüktör gibi elektron ve iyonların akışına engel olan tüm komponentlerin bileşimini ifade etmektedir [57].

$$Z= R + jX \text{ (R=resistans X=reaktans)}$$

Aynı zamanda bir elektrokimyasal hücrede yavaş elektrot kinetiği, yavaş gerçekleşen kimyasal olaylar ve difüzyonda elektron akışına engel olabilmekte ve bunlarda direnç, kapasitör ve indüktör olarak davranabilmektedir [58].

2.3.3.1. Eşdeğer devre elemanları

Elektrolitik direnç: (Re) Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında oluşan dirençtir. İyonik çözeltilerin direnci, iyon tipine, konsantrasyona, sıcaklığa ve akımın geçtiği elektrolit alanın geometrisine bağlıdır [57]. ($R=l/kA$ l=elektrotlar arasındaki mesafe k=çözeltinin iletkenlik sabiti A=alan)

Çift Faz Kapasitansı: (C) Elektrot ve elektrolit arasında bir elektriksel çift faz tabakası vardır. Bu tabaka kapasitör formundadır. Çift faz tabakası için kapasitans değerleri, elektrot potansiyeli, sıcaklık, konsantrasyon, oksit tabakaları ve adsorpsiyona bağlıdır [57].

Yük transfer direnci: (Rct) Kinetik kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlarda ortaya çıkan bir başka direnç de yük transfer direncidir. Elektrolit ile temasta olan bir metal elektrolit içerisinde çözünmektedir [57].

$$i=i_0 [C_o/C_r e^{(-\alpha nF\eta/RT)} - C_r/C_o e^{-(1-\alpha)nF\eta/RT}]$$

Elektrolitin derinliklerindeki madde konsantrasyonu ile yüzeydeki eşit (Kütle transfer etkisi yok) olduğu durumda denklem aşağıdaki hali alır.

$$i=i_0 [e^{(-\alpha nF\eta/RT)} - e^{-(1-\alpha)nF\eta/RT}]$$

Bu denklem Butler-Volmer eşitliği olarakta bilinmektedir. Polarizasyonun yük transfer kinetiğine bağlı olduğu durumlar için uygulanabilir.

Aşırı gerilim çok düşük olduğunda $i=i_0F\eta/RT$ olur ve sistemin dengede olduğu durumun yük transfer direnci

$$R_{ct}=(RT/nFi_0) \text{ olur.}$$

Difüzyon impedansı: (W) Difüzyon engeli elektrokimyasal bir tepkime için Warburg impedansı olan bir direnç yaratmaktadır. Warburg impedansı frekansa bağlı olarak değişmektedir [57].

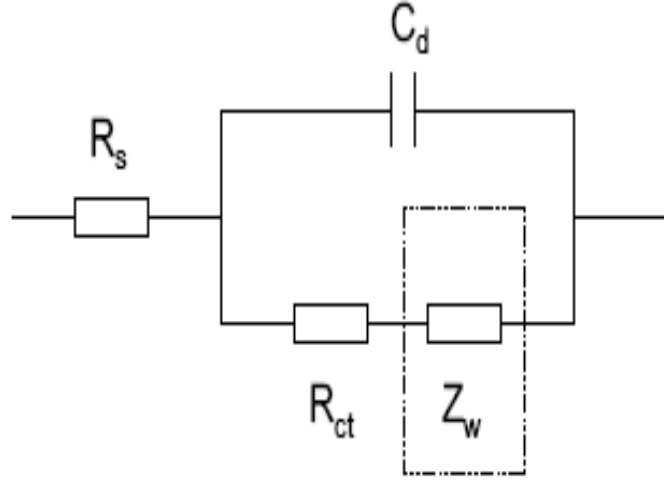
$$Z=\sigma (w)^{-1/2}(1-j) \sigma , \text{warburg sabiti}$$

Bu impedans değerinin yüksek frekansta düşük olduğu, düşük frekansta da arttığı görülmektedir [57].

Sabit faz elementi: (CPE) İmpedans ölçümleri sırasında kapasitörler idalden saparlar ve sabit faz elementi gibi davranırlar. Kapasitörün impedansı $Z=A(jW)^\alpha$ α 1 eşit olduğu durumda eşitlik ideal bir kapasitör gibi davranır. 1 den küçük olduğu durumda sabit faz elementi gibi davranır. Polimer filmlere ait kapasitanslar çoğu zaman idalden saparlar ve sabit faz elementi gibi davranırlar [57].

Bir yakıt hücresinde de elektrot gözenekli ve üç bölgeden oluşmaktadır. Akım dağılımı homojen değildir. Örneğin, inlet bölgesi outlet bölgesinden daha yüksek akım yoğunluğuna sahiptir. Bundan dolayı, çift tabaka tam bir kapasitör gibi davranmamaktadır [57].

Bir elektrokimyasal reaksiyona uygun eşdeğer devrede şekildeki gibidir.



Şekil 2.14. Elektrot-Elektrolit sisteminin toplam impedansını gösteren eşdeğer devre [56].

Şekil 57'de ki eşdeğer devrede, R_s elektrolitik direnci, R_{ct} yük transfer direncini, Z_w warburg direncini, C_d elektrot-elektrolit ara yüzeyini ifade eden kapasitörü göstermektedir [56].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER:

Tüm elektrokimyasal ölçümler (dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans ölçümleri, amperometri) $\pm 250\text{mA}$ aralığında akım ve $\pm 10\text{ V}$ aralığında potansiyel uygulayabilen CHI660A model elektrokimyasal çalışma ünitesi ile oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotları olarak, Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PtPd/C siyahı katalizörler kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak, 10 cm^2 yüzey alanına sahip %99,99 saflıkta platin levha elektrot ve referans olarak da Ag/AgCl/Doymuş KCl (referans potansiyeli 196mV/NHE) elektrot kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümler atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal davranışlarını anlayabilmek amacıyla, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile 0.01 Hz ve 100kHz frekans aralığında ölçümler alınmıştır. İmpedans eğrilerinin simülasyonu için, ZView 2.1b bilgisayar programı kullanılmıştır.

Modifiye katalizör yüzeyindeki CO etkisini gözlemleyebilmek için, CO sıyırma voltametrik ölçümleride alınmıştır. Katalizör yüzeyi, $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ içerisinde 90 mV ta 20 dakika boyunca CO ile doyurulmuştur.

3.2. KİMYASALLAR:

Kimyasal yöntemle katalizör hazırlarken; Vulcan XC-72 karbon, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, RuCl_3 ve PdCl_2 tuzları, indirgeyici olarak NaBH_4 ve sodyum sitrat, destek materyali olarak gaz difüzyon tabakası (GDL) kullanılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümler, $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve farklı konsantrasyonlarda, %99 saflıkta formik asit HCOOH içerisinde alınmıştır.

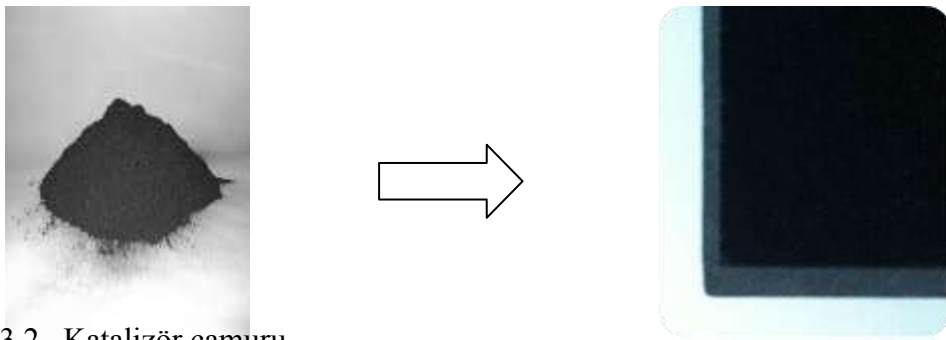
3.3. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

Pd/C, Pt/C, PtRu/C ve PtPd/C katalizörlerin hazırlanması: İlk olarak, katalizörlerin hazırlanmasında kullanılacak olan karbonu (Vulcan-XC72) aktive etmek için HNO_3 - H_2SO_4 (1:3 oranında) karışımı kullanıldı. Hazırlanan karışım 60°C de 5 saat boyunca reflux edildi. Süzülüp, yıkanıp kurutulduktan sonra aktif hale gelen karbon, % 20 metal içerecek şekilde metal tuzlarıyla (PdCl_2 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, RuCl_3) ayrı kaplarda 2-etoksietanol içerisinde ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra, bu karışımlara, sürekli karıştırmak suretiyle, indirgeyici olarak kullanılan sodyum borhidrür ve partiküllerin kümeleşmesini engellemek amacıyla sodyum sitrat eklendi. Sonrasında süzülüp, bol su ile yıkanan karışım etüvde kurutuldu.



Şekil 3.1. Aktive edilmiş ve edilmemiş karbonun su içerisindeki dağılımı.

Katalizör çamurunun hazırlanması; Karbon ve metal tozundan oluşan karışım %5'lik Nafion çözeltisi ile karıştırılıp çamur haline getirildi ve gaz difüzyon tabakası üzerine sürüldü. Yaklaşık 1 saat süreyle etüvde kurutulduktan sonra, çalışma elektrodu haline getirildi.



Şekil 3.2. Katalizör çamuru

3.4. NAFİONUN AKTİVASYONU

Nafion, hücre içerisine yerleştirmeden önce, aktivasyonunu sağlayabilmek için birkaç ön işlemden geçirilmesi gerekmektedir. Her kullanımda sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanmıştır;

1. Membranı nemlendirmek ve olabilecek kirlilikten temizleyebilmek için damıtılmış suya batırılıp yıkandı.
2. Organik kirlilerden temizlemek için, içerisinde %3 oranında hidrojen peroksit bulunan 100 ml solüsyon içerisinde 80 °C’de 1 saat bekletildi.
3. Damıtılmış suda 1 saat bekletildi.
4. Membran yüzeyindeki metal iyonları ve sülfatları uzaklaştırmak için 100 ml sülfürik asit içerisinde 80 °C’de 1 saat bekletildi.
5. Membran üzerindeki sülfürik asidi durulamak için 100 ml damıtılmış suda 1 saat bekletildi.

Sırasıyla bu işlemleri gerçekleştirdikten sonra aktif hale gelen nafion, hücre içerisine yerleştirilmiştir.

3.5. YAKIT HÜCRE TASARIMI

Hazırlanan katalizörlerin yakıt hücresi içerisindeki performanslarını belirleyebilmek için, laboratuvar koşullarında bir formik asit yakıt hücresi tasarlandı. Şekil 3.3’de tasarlanan hücrenin şekli görülmektedir.



Şekil 3.3. Tasarlanan yakıt hücresi

Destek katmanı; En dış kısımdaki destek katmanı paslanmaz çelikten yapılmıştır. Çeliğin iç kısmı akış kanallarının yerleşeceği şekilde oyulmuştur.

Akış Kanalları; Grafitten oluşan akış kanalları yaklaşık 1 mm’lik aralıklarla paralel olacak şekilde açılmıştır.

Conta; Grafitin üst kısmına akış kanallarını çevreleyecek şekilde lastik contalar yerleştirilmiştir. Böylelikle anottan gönderilecek olan formik asitin, hücreden sızması önlenmiş olacaktır.

Gaz difüzyon tabakası; Hazırlanan katalizör çamuru gaz difüzyon tabakası üzerine homojen bir şekilde sürülmüştür. Bu şekilde hazırlanan katalizörlerden Pt/C hücrenin katodik kısmına, anodik kısmına da sırasıyla Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PtPd/C katalizörü yerleştirilmiştir.

Nafion; Hem elektrolit hem de membran özelliğini gösteren nafion, hücrenin en önemli parçasıdır ve hücre içerisine yerleştirilmeden önce, 3.4’de belirtilen aktivasyon işlemlerin uygulanması gerekmektedir.

3.6. YAKIT HÜCRESİ ÖLÇÜM SİSTEMİ

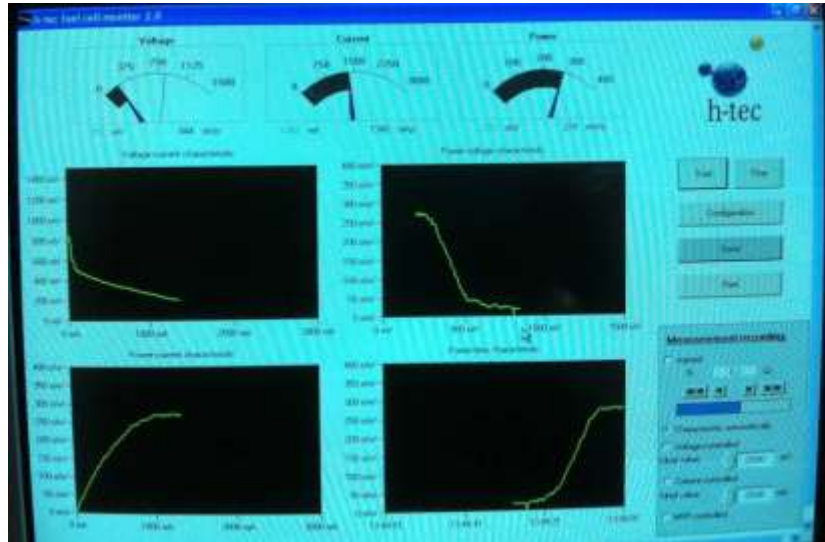
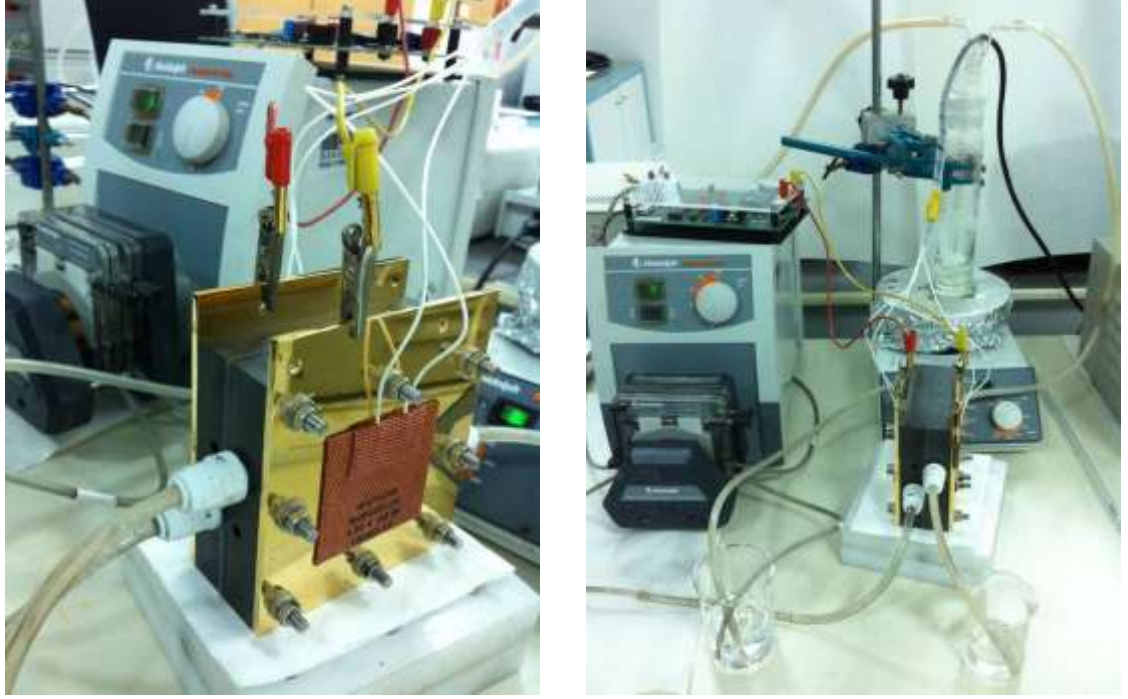
Tasarlanan yakıt hücresi içerisinde, hazırlanan modifiye katalizörlerin performanslarını ölçmek için Şekil 3.4’de ki sistem kullanılmaktadır. Peristaltik pompa yardımıyla yakıt hücresinin anot bölgesine formik asit gönderilmekte, katot bölgesinde oksijen su buharıyla birlikte gönderilmektedir.



Şekil.3.4. Yakıt hücresi ölçüm sistemi.

Şekil 3.4’te ki yakıt hücresi, belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Böylelikle reaksiyon hızı artarak, hücreden elde edilebilecek güçte artmış olacaktır. H-tec’ten temin edilen ölçüm sistemi yardımıyla, yakıt hücresinden polarizasyon ve güç eğrileri elde edilmektedir.

Hazırlanan katalizörlerin, hem ticari yakıt hücresinde hem de laboratuvar koşullarında tasarlanan yakıt hücresi içerisinde polarizasyon ve güç eğrileri alınmıştır. Böylece her iki hücrenin performansı kıyaslanmış olacaktır.



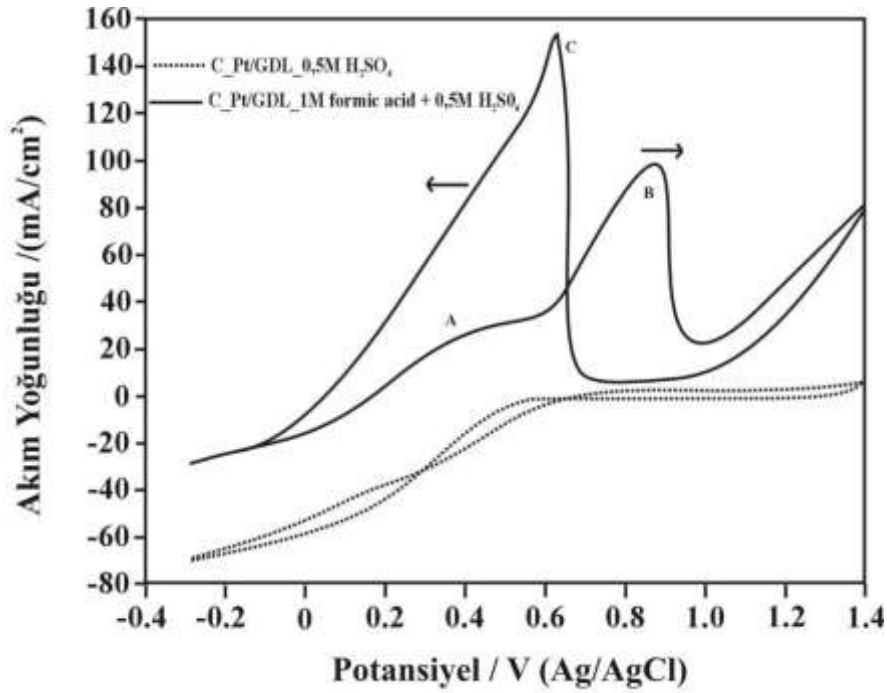
Şekil 3.5. Ticari bir yakıt hücresinin ölçüm sistemi

Şekil 3.5’de hazır bir yakıt hücresi sistemi ve bu sistemden alınan ölçüm değerleri görülmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLAR

Pt/C içeren katalizörün, formik asit çözeltisi içerisindeki davranışını gözlemleyebilmek için, hem H_2SO_4 hem de $HCOOH + H_2SO_4$ ortamında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Her iki elektrolit ortamında da elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.1’de görülmektedir.

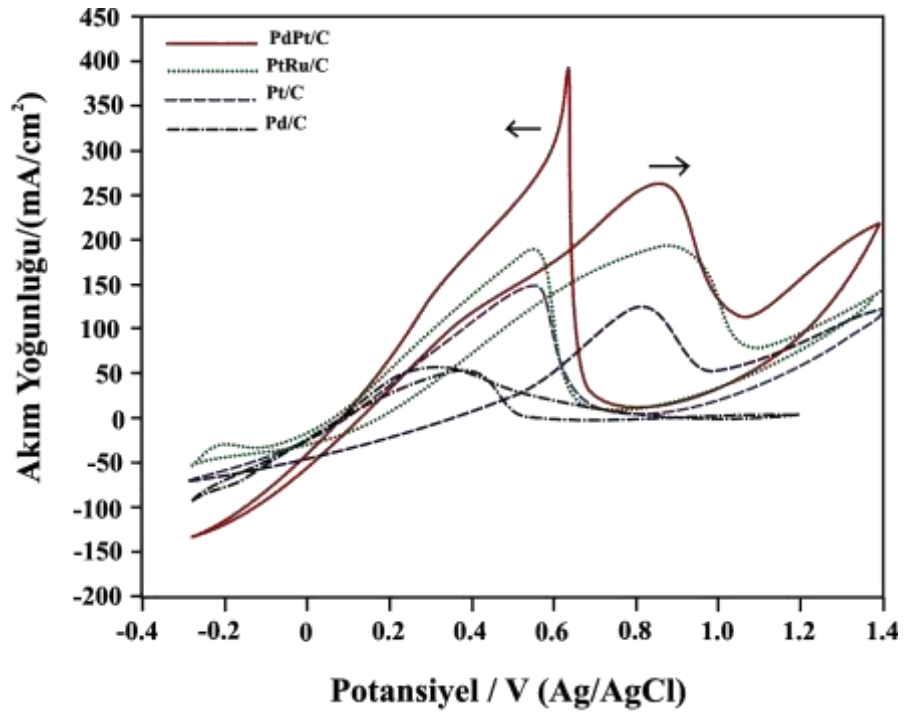


Şekil 4.1. Pt/C ile modifiye edilmiş GDL katalizörün (.....) 0.5 M H_2SO_4 ve (___) 0.5 M H_2SO_4 + 0.5 M $HCOOH$ içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları. 10 mVs^{-1}

Şekil 4.1.’de, 0.5 M H_2SO_4 içerisinde -0.25 V and 1.4 V aralığında redoks dalgası görülmemektedir. Fakat, ortama formik asit ilave edildiğinde, ileri ve geri taramada oksidasyon pikleri görülmektedir. Yaklaşık 0.3 V’ta gözlemlenen anodik pik, formik asit oksidasyonu esnasında oluşan okside ara ürünlerle (CO gibi) bloke olmamış metal yüzeyinde gerçekleşen formik asidin doğrudan oksidasyonuna aittir [1]. 0.8 V’ta gözlemlenen anodik pik yüzeyde oluşan CO_{ads} oksidasyonunu, geri

taramada gözlemlenen anodik pikte yeniden aktif hale gelen yüzeyde oluşan formik asit oksidasyonunu göstermektedir.

Kimyasal olarak hazırlanan farklı katalizörlerin, formik asit oksidasyonundaki aktivitelerini kıyaslayabilmek için, formik asit içerisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.2’de Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PtPd/C ile modifiye edilmiş GDL katalizörlerin 0.5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları görülmektedir.

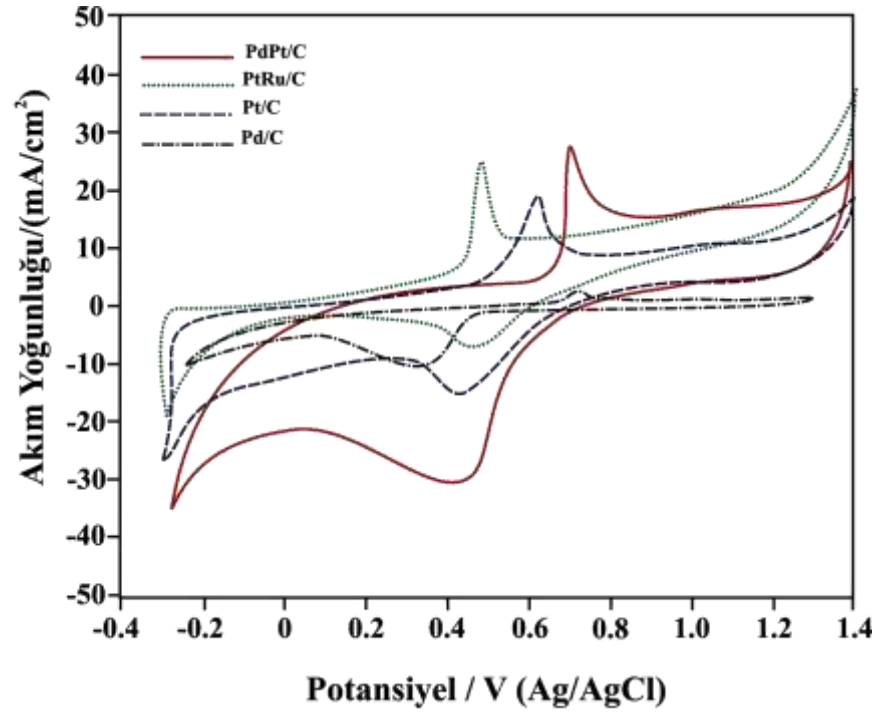


Şekil 4.2. Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PdPt/C ile modifiye edilmiş GDL katalizörlerin 0.5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları. 10 mVs⁻¹

Şekil 4.2’de, formik asit oksidasyonunda modifiye edilmiş olan katalizörlerin daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmektedir. En iyi katalitik etkininde PtPd/C katalizöründe gözlemlendiği, cm² başına yaklaşık 250 mA akım geçtiği elde edilen voltamogramdan görülmektedir. Pd/C katalizöründe de formik asit oksidasyonu daha negatif potansiyellerde başlamasına rağmen, ilk döngüden sonra aktivitesinde azalma gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin, oksidasyon esnasında katalizör

yüzeyinde oluşabilecek adsorbe ara ürünlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bundan dolayı, Pd/C katalizörün tek başına bir yakıt hücresi için uygun bir malzeme olmadığı düşünülmektedir.

Formik asit oksidasyonu esnasında oluşan ara ürünler, katalizörlerin aktivitesini düşürmektedir [3]. Hazırlanan modifiye katalizörlerin oksidasyon sırasında oluşan CO'ye karşı etkisini incelemek amacıyla, her bir katalizör 0.5 M H₂SO₄ içerisinde 90 mV sabit potansiyelde 20 dk süreyle CO ile doyurulmuştur. CO ile doyurulduktan sonra, her bir katalizörün 0.5 M H₂SO₄ içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları şekil 4.3'de görülmektedir.

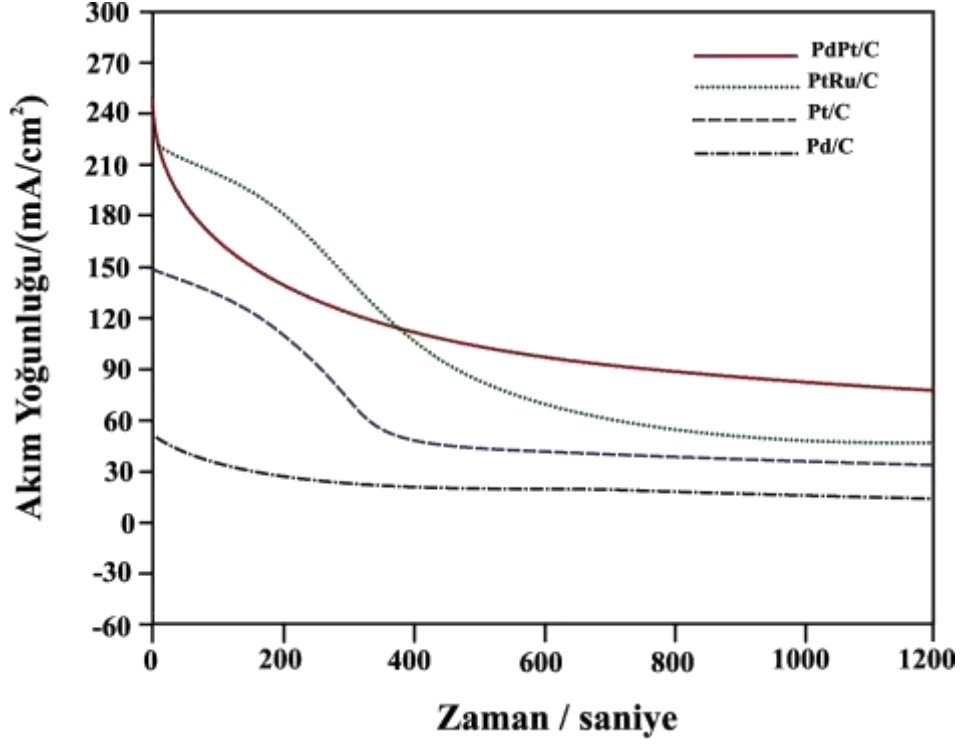


Şekil 4.3. Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PdPt/C ile modifiye edilmiş GDL katalizörlerin 0.5 M H₂SO₄ içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları. (15dk sabit potansiyelde CO yükledikten sonra) 10 mVs⁻¹

Şekil 4.3'de görüldüğü üzere, PtRu/C katalizöründe CO oksidasyonu yaklaşık 0.4 V'ta, Pt/C katalizöründe yaklaşık 0.7 V'ta, Pd/C ve PdPt/C katalizöründe de yaklaşık 0.6 V'ta gerçekleşmektedir. CO oksidasyonu, PtRu/C katalizöründe çok

daha negatif potansiyelde oluşmaktadır. Reaksiyon mekanizmasının kullanılan katalizöre göre değiştiği daha önceki yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir [1-2]. PtRu/C ve Pt/C katalizöründe formik asit oksidasyon mekanizmasının adsorbe CO üzerinden yürüdüğü söylenmektedir [2]. Dolayısıyla Pt/C'a kıyasla PtRu/C katalizörün, CO'ı daha negatif potansiyelde okside ederek yüzeyden uzaklaştırması yüzeyin daha çabuk aktif hale geleceğinin bir göstergesidir. Pd/C ve PtPd/C katalizöründe reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Dönüşümlü voltametri ile alınan ölçümler incelendiğinde (Şekil 4.2), en iyi katalitik aktivitenin PtPd/C katalizörüne ait olduğu gözlenmektedir. CO sıyırma voltamogramında (Şekil 4.3), PtPd/C yüzeyinden CO'ın çok daha yüksek potansiyellerde uzaklaştığı görülmektedir. Eğer reaksiyon CO üzerinden yürüseydi, PtPd/C katalizörü aktivitesini çok kısa sürede kaybederdi. Fakat alınan ölçümlerde, PtPd/C katalizörü bunun aksi bir durumunu seğilemiş, aktivitesini uzun süre korumuştur. Dolayısıyla, bu katalizör yüzeyinde reaksiyon mekanizmasının adsorbe CO üzerinden gitmediği söylenilebilir.

Modifiye katalizörlerin kararlılığını belirleyebilmek için, her bir katalizörün amperometrik ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.4'de, 0,5 M formik asit içerisinde maksimum akım yoğunluğunun gözlemlendiği potansiyel değerinde alınmış olan amperometrik ölçümler görülmektedir.



Şekil 4.4. Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PtPd/C ile modifiye edilmiş katalizörlerin, 0.5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde, maksimum akım yoğunluğunun gözlemlendiği potansiyel değerlerinde alınmış olan amperometrik eğrileri.

Şekil 4.4'de görüldüğü üzere, her bir katalizörde akım yoğunluğu zamanla azalmaktadır. Akım değerlerinin 600 sn. sonrasında daha kararlı hale geldiği ve akımda ki azalmanın PtPd/C siyahı katalizöründe daha az olduğu görülmektedir. Dolayısıyla PtPd/C katalizörün diğerlerine göre daha iyi performans sergilediği söylenilebilir.

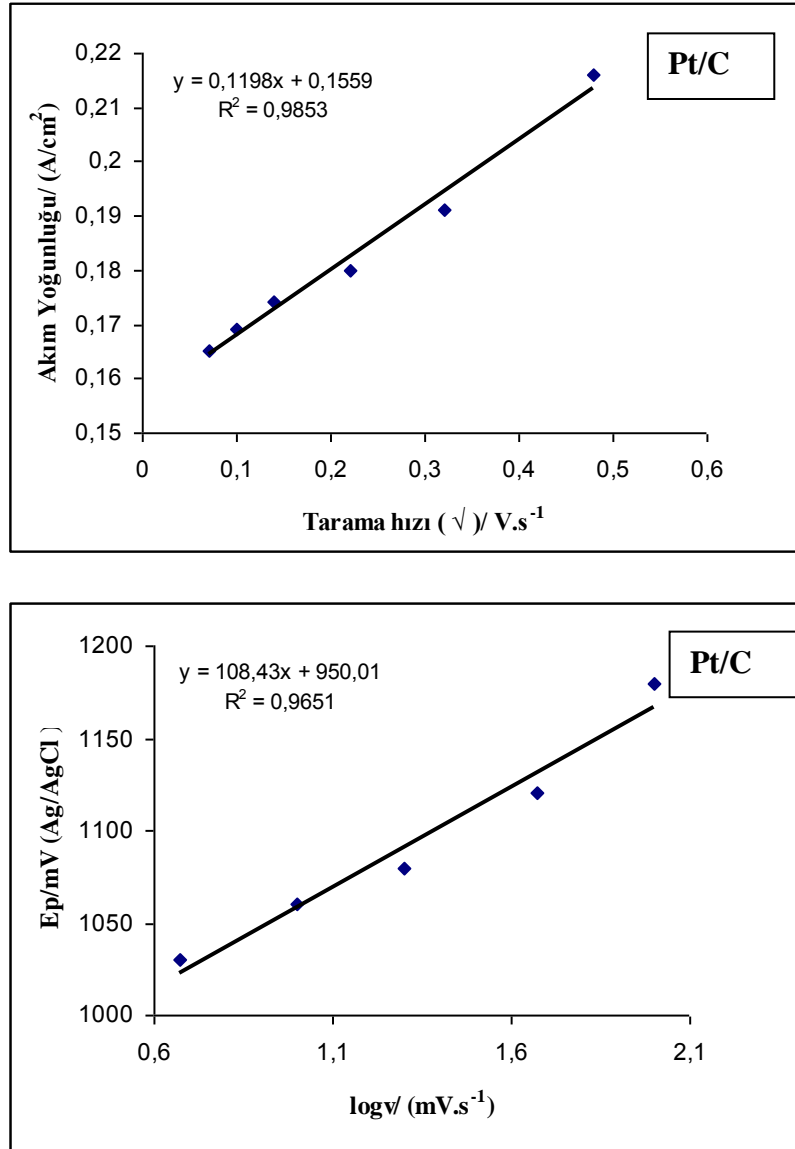
Kinetik incelemeler için, her bir modifiye katalizörün farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Katalizörlerin difüzyon katsayısı da Randles-Sevcik eşitliğine (30) göre hesaplanmıştır. Tersinmez bir sistem için bu eşitlikte pik akım yoğunluğu;

$$j_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n')^{1/2} C_\infty D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (30)$$

ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikte, n elektron sayısını, n' hız belirleme basamağında gerçekleşen elektron sayısını, α transfer katsayısını. j_p (mA cm^{-2}) pik akım yoğunluğunu, D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) difüzyon katsayısını, C_∞ (mol cm^{-3}) formik asit konsantrasyonunu ve ν (mVs^{-1}) tarama hızını göstermektedir. Brett ve Brett (2002) [31] göre, 30 nolu eşitlikteki $n'\alpha$ değeri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

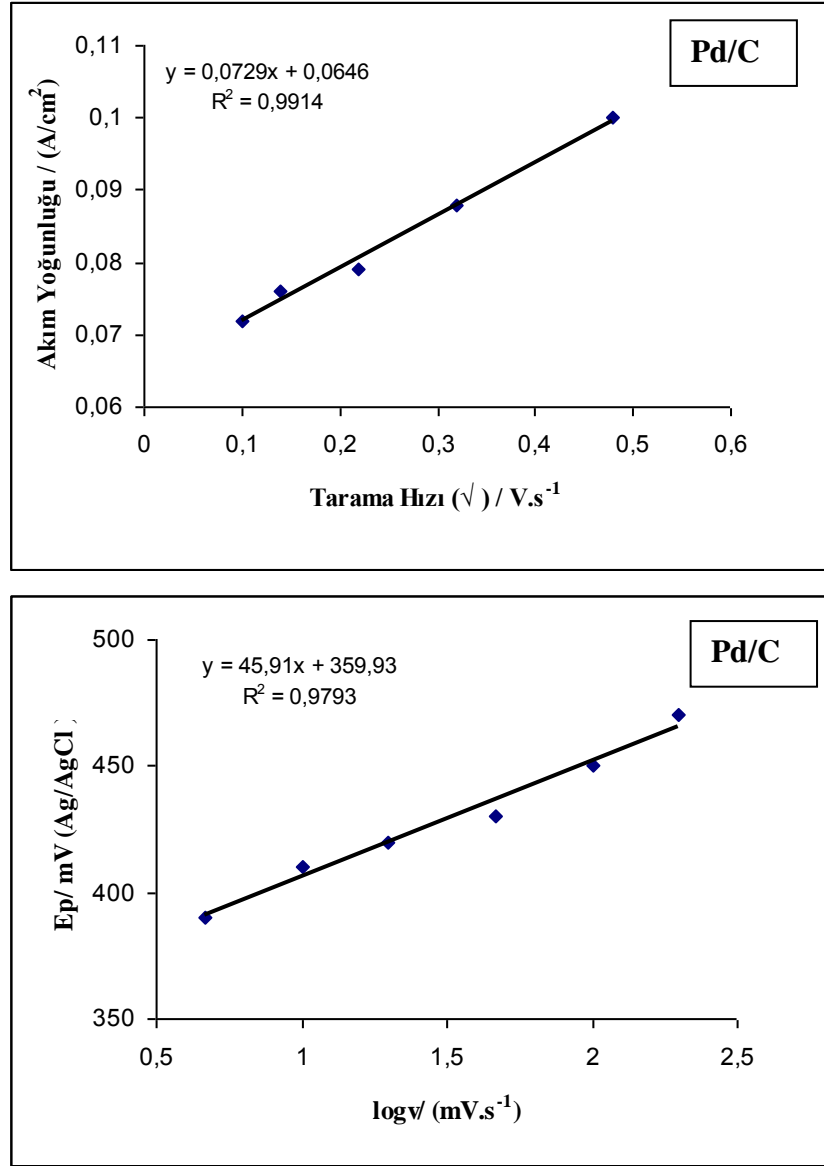
$$\left| \frac{dE_p}{d \log \nu} \right| = \frac{29.6}{\alpha n'} (\text{mV}) \quad (31)$$

E_p (mV) pik potansiyeli ve ν (mV s^{-1}) tarama hızını göstermektedir. Şekil 4.5'de, Pt/C katalizörünün tarama hızlarının kareköküne karşı elde edilen akım yoğunlukları ve pik potansiyeline karşı tarama hızına ait grafikler görülmektedir.



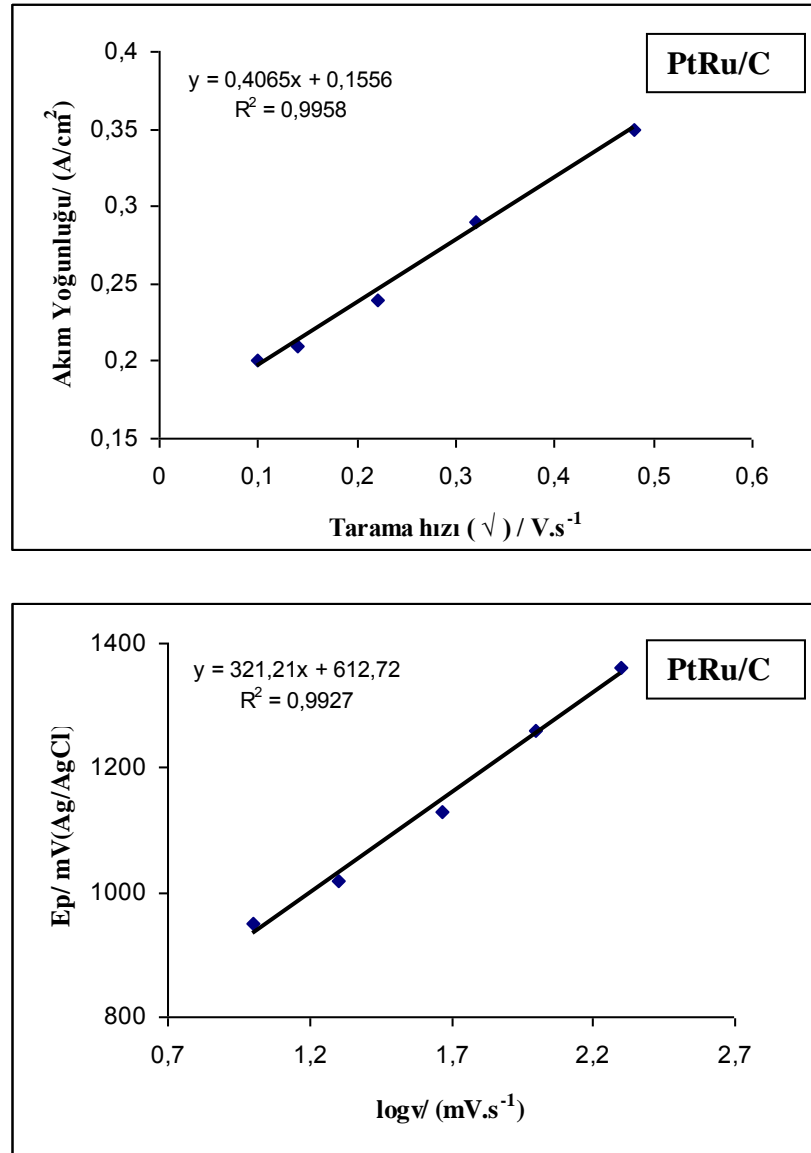
Şekil 4.5. Pt/C katalizörün 0,5 M H_2SO_4 + 0,5 M $HCOOH$ içerisinde elde edilen maksimum akım yoğunluklarının tarama hızının kareköküne ve pik potansiyelinin tarama hızının logaritmasına karşı çizilen grafikleri.

Pt/C katalizörü için farklı tarama hızlarında alınan akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde, tarama hızının kareköküyle pik akımı arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, reaksiyonun kinetik kontrollü olduğu söylenilebilir. Grafiklerden elde edilen veriler doğrultusunda Randles-Sevcik eşitliği yardımıyla, difüzyon katsayısı $7,76 \times 10^{-7} cm^2.s^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



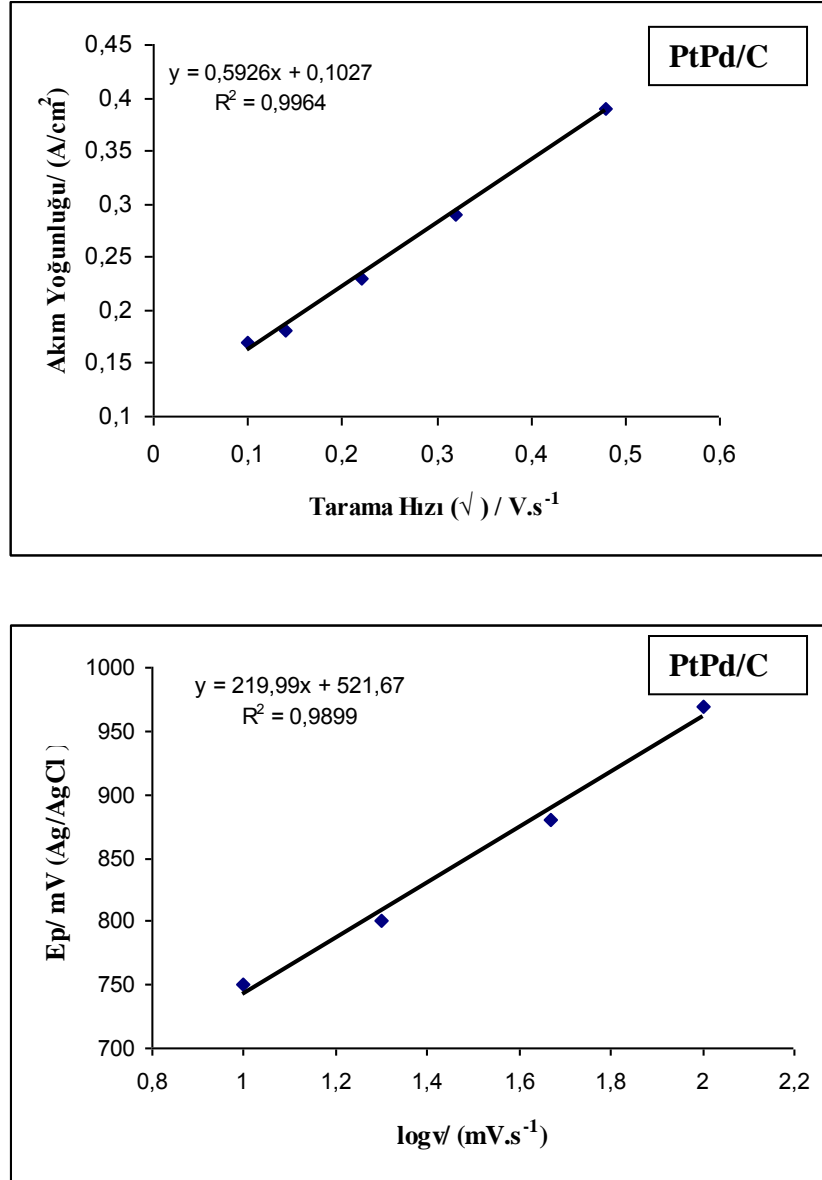
Şekil 4.6. Pd/C katalizörün 0.5 M H_2SO_4 + 0,5 M $HCOOH$ içerisinde elde edilen maksimum akım yoğunluklarının tarama hızının kareköküne ve pik potansiyelinin tarama hızının logaritmasına karşı çizilen grafikleri.

Pd/C katalizöründe de, tarama hızının kareköküne karşın pik akım yoğunluğunda doğrusal bir değişim görülmektedir. Grafiklerden elde edilen verilere dayanarak hesaplanan difüzyon katsayısı $3,06 \times 10^{-7} cm^2.s^{-1}$ dir.



Şekil 4.7. PtRu/C katalizörün 0.5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde elde edilen maksimum akım yoğunluklarının tarama hızının kareköküne ve pik potansiyelinin tarama hızının logaritmasına karşı çizilen grafikleri.

PtRu/C katalizörü için de şekil 4.7’de ki grafikler elde edilmiştir. Elde edilen bu değerlerden yola çıkarak difüzyon katsayısı $4,48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. PtPd/C katalizörün 0.5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde elde edilen maksimum akım yoğunluklarının tarama hızının kareköküne ve pik potansiyelinin tarama hızının logaritmasına karşı çizilen grafikleri.

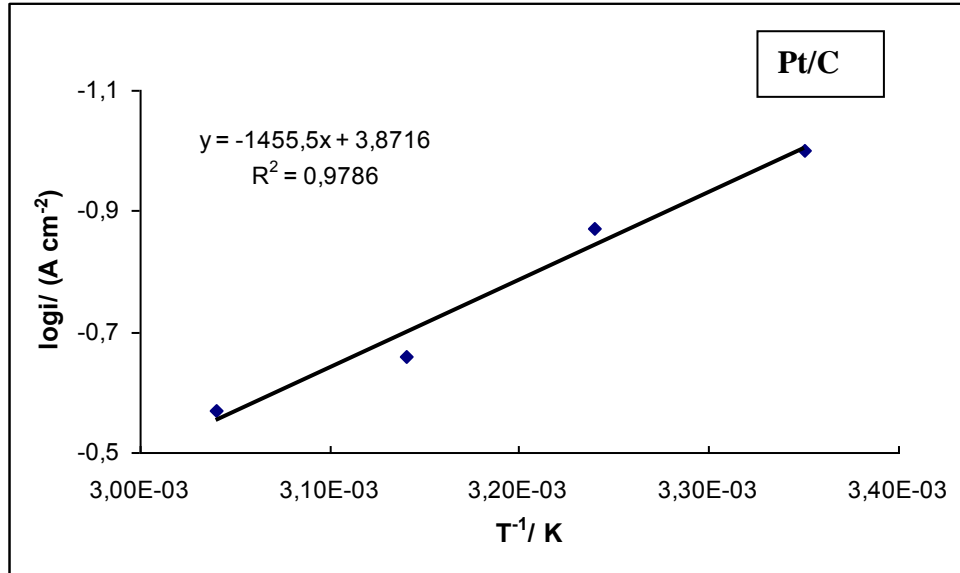
PtPd/C katalizörü için farklı tarama hızlarında alınan akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde, tarama hızının kareköküyle - pik akımı arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, PtPd/C katalizöründe gerçekleşen reaksiyonun kinetik kontrollü olduğu söylenilebilir. Grafiklerden elde edilen veriler doğrultusunda difüzyon katsayısı $5,45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. Hazırlanan katalizörlerin Randles-Sevcik eşitliğine bağlı olarak hesaplanan difüzyon katsayıları.

Katalizörler	Difüzyon katsayıları / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Pt/C	$7,76 \times 10^{-7}$
Pd/C	$3,06 \times 10^{-7}$
PtRu/C	$4,48 \times 10^{-6}$
PtPd/C	$5,45 \times 10^{-6}$

Her bir katalizör için hesaplanan difüzyon katsayıları incelendiğinde (Çizelge 4.1), modifiye edilmiş katalizörlerde (PtPd/C, PtRu/C) bu değerlerin daha yüksek olduğu, dolayısıyla elektrot yüzeyine olan yük transferinin daha hızlı gerçekleştiği söylenilebilir.

Hazırlanan modifiye katalizörler yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisini hesaplayabilmek için farklı sıcaklıklarda 0,5 M HCOOH+0,5 M H₂SO₄ içerisinde polarizasyon eğrileri alınmıştır. Şekil 4.9'da Pt/C'a ait log i-1/T eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.9. Pt/C katalizörün 0.5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH içerisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen logaritmik akım değerleri.

Sıcaklık ile akım arasındaki ilişki Arrhenius eşitliğiyle ifade edilmektedir [32].

$$E_a = -R \frac{\ln i}{1/T} \quad (32)$$

Eşitlik 32’de ki E_a , aktivasyon enerjisini, T, K biriminde sıcaklığı ve i akımı ifade etmektedir. Şekil 4.9’da ki eğri incelendiğinde, logaritmik akımın artan sıcaklıkla lineer biçimde değiştiği görülmektedir. Arrhenius eşitliğinden yola çıkarak, her bir katalizör için elde edilen bu eğrilerin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2. Hazırlanan modifiye katalizörlerin aktivasyon enerjileri

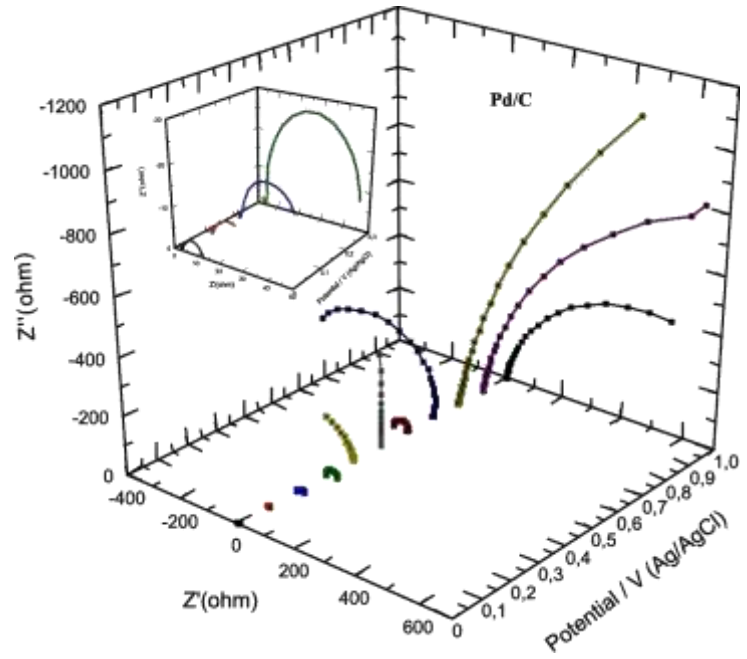
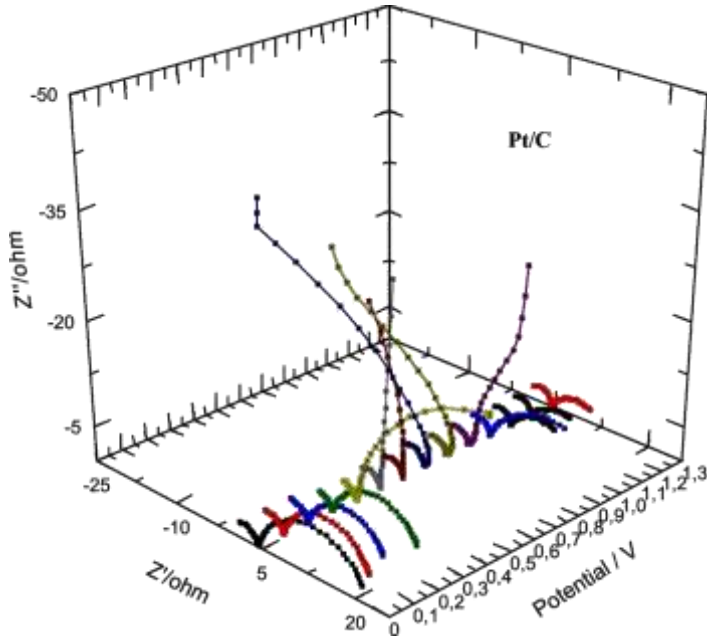
Katalizörler	Aktivasyon Enerjileri (kJ.mol ⁻¹)
Pd/C	34,7
Pt/C	27,8
PtRu/C	14,2
PtPd/C	13

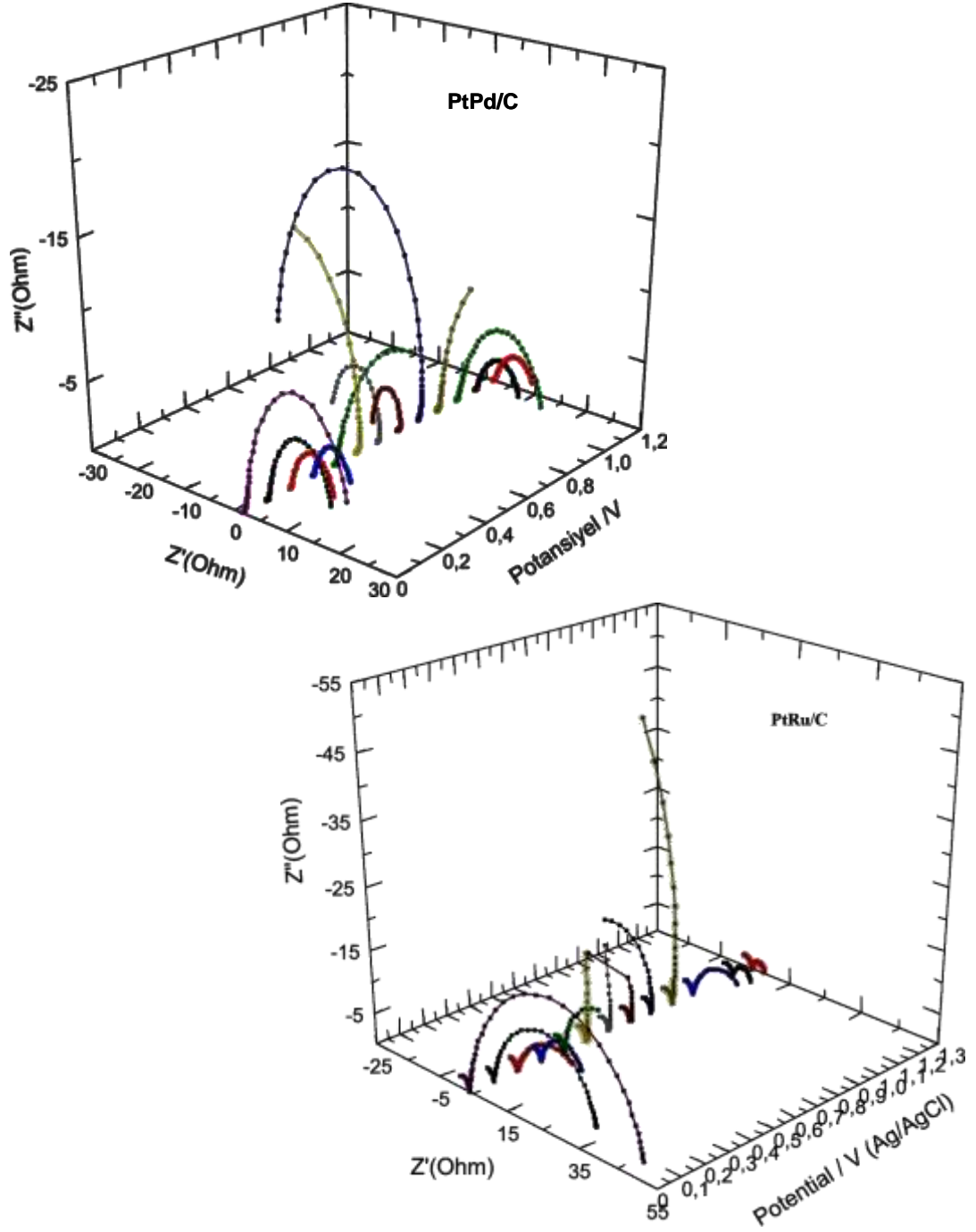
Çizelge 4.2’de her bir katalizör için hesaplanan aktivasyon enerjileri görülmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, aktivasyon enerjilerinin modifiye katalizörlerde (PtPd/C ve PtRu/C) daha düşük olduğu, dolayısıyla bu katalizörler yüzeyinde formik asit oksidasyonunun, diğer katalizörlere kıyasla daha düşük enerjide gerçekleştiği söylenilebilir.

Voltametik ölçümler sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde, formik asit oksidasyonu için en iyi katalitik aktiviteyi PtPd/C katalizörün gösterdiği görülmektedir.

4.2. ELEKTROKİMYASAL İMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, hem elektrot kinetiğini incelemeye hem de hazırlanan katalizörlerin aktivitelerini kıyaslamada önemli bir tekniktir. Bundan dolayı, her bir katalizörün farklı elektrot potansiyellerinde elektrokimyasal impedans ölçümleri alınmıştır.



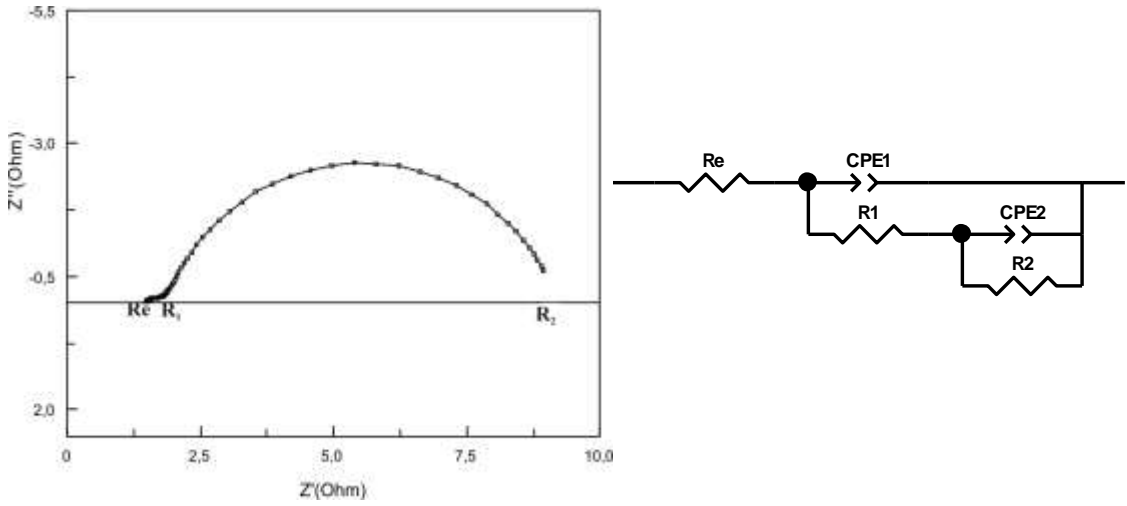


Şekil 4.10. Modifiye katalizörlerin 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M HCOOH içerisinde, farklı elektrot potansiyellerinde alınmış olan Nyquist eğrileri.

Şekil 4.10'dan da görüldüğü gibi, her bir katalizörde, potansiyelin artışına bağlı olarak Nyquist eğrileri de değişmektedir. Bu değişim, formik asit oksidasyonunda hız belirleme basamağının ve mekanizmanın artan potansiyelle değiştiğini göstermektedir. Tüm katalizörler için, yüksek frekans bölgesinde

gözlemlenen, tam kapanmamış yarım dairenin x eksenini kestiği nokta elektrolitik direnci (R_e) ifade etmektedir. Yarım dairenin çapı, elektrot-elektrolit arasında oluşan çift fazın direncini ifade etmektedir. Bu direncin, uygulanan potansiyele bağlı olarak çok belirgin bir değişim göstermediği görülmüştür. Düşük frekans bölgesinde gözlemlenen direnç, yük transfer direnci ile difüzyon etkisinden oluşmakta ve potansiyele bağlı değişim göstermektedir.

Elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.11'deki eşdeğer devre ile simüle edilmiştir. Bu eşdeğer devre yardımıyla kinetik parametreler hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. Hazırlanan modifiye katalizörlerde gerçekleşen formik asit oksidasyonunda elde edilen Nyquist eğrilerinin simülasyonu ile oluşturulan eşdeğer devre.

Şekil 4.11'deki eşdeğer devre elemanları sırasıyla; R_e : Elektrolitik direncini; $CPE1$: Yüksek frekansta gözlenen çift faz kapasitansı; $R1$: Çift fazda oluşan potansiyele bağlı çok fazla değişim gözlenmeyen direnci; $CPE2$: Düşük frekans bölgesinde gözlenen ara ürün ve porlardan oluşan kapasitansı; $R2$: Por direncini (Yük transfer direnci + difüzyon etkisi) ifade etmektedir.

Çizelge 4.3. Pt/C katalizörün farklı potansiyelerde alınan impedans eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler

Potansiyel (V)	R1(Ohm)	CPE1 ($\mu\text{F}\cdot\text{s}^{n-1}$)	n1	CPE2 ($\text{mf}\cdot\text{s}^{n-1}$)	n2	R2(Ohm)
0	5,45(5,19)	2,14(22,1)	0,86(2,84)	32(2,37)	0,82(1,25)	17,73(1,79)
0,1	5,4(5,98)	2,22(25,8)	0,86(3,3)	29,6(3,09)	0,84(1,5)	13,92(1,65)
0,2	5,41(7,47)	2,35(30,8)	0,85(4,0)	34,4(3,9)	0,82(1,9)	12,42(2,1)
0,3	5,04(18,7)	3,53(32)	0,81(8,3)	39,4(5,2)	0,79(2,8)	11,07(3,2)
0,4	4,1(19,2)	1,59(35)	0,59(10,2)	33,3(3,8)	0,92(2,4)	46,02(5,2)
0,5	4,32(5,3)	1,05(28)	0,96(3,6)	29,0(7,8)	1(2,1)	110(6,1)
0,6	4,36(1,15)	0,9(26,5)	0,96(2,3)	29,3(5,3)	0,84(3,2)	-30,4(5,4)
0,7	4,79(1,27)	1,05(30,2)	0,93(2,93)	10,4(6,3)	1(2,5)	-45,95(5,8)
0,8	3,96(1,53)	0,44(16)	1(2,9)	15,7(6,1)	1(3,6)	-26,84(6,2)
0,9	4,01(0,67)	0,39(18)	1(1,4)	52,7(4,2)	1(3,8)	8,36(5,4)
1	4,11(0,72)	0,55(20)	1(1,6)	44,8(3,5)	0,72(2,1)	19,1(3,5)

n1,n2= Sabit faz elemanı sabiti; () \pm Hata

Çizelge 4.3’de, Pt/C için farklı potansiyelerde hesaplanmış kinetik veriler görülmektedir. Pt/C katalizöründe, yüksek frekans bölgesinde görülen çift tabaka direncinin (R1) artan potansiyele bağlı olarak çok değişmediği görülmektedir. Buna rağmen, düşük frekans bölgesinde gözlemlenen R2 direncinin, 0-0.3 V aralığında azaldığı, 0.4 V tan sonra arttığı, 0.6V ta geldiğinde de yön değiştirdiği gözlenmiştir. 0-0.3 V aralığında katalizör yüzeyinde formik asit oksidasyonunun gerçekleştiği söylenilebilir. 0.4 V’ta dirençte meydana gelen artış, bu potansiyelde reaksiyon hızının azaldığını göstermektedir. Bu azalmanın sebebinin, reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde meydana gelen güçlü adsorbe okside türlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. 0.6-0.9 V aralığında, güçlü adsorbe türlerin katalizörün polaritesini değiştirmesinden dolayı, negatif polarizasyon direnci gözlenmiştir. Sonrasında, artan potansiyele bağlı olarak gözlemlenen R2 direncindeki azalmanın, okside türlerin oksidasyonu ile ortamdan uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.4. Pd/C katalizörün farklı potansiyelerde alınan impedans eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler

Potansiyel (V)	R1(ohm)	CPE1 ($\mu\text{F}\cdot\text{s}^{n-1}$)	n1	CPE2 (mf.s ⁿ⁻¹)	n2	R2(ohm)
0	3,37(0,63)	1,29(3,3)	0,9(N/A)	14,9(4,3)	0,75(1,5)	9,46(1,2)
0,1	3,23(1,5)	0,32(7,5)	1(N/A)	25,4(10,4)	0,65(4,3)	15,53(9,1)
0,2	3,34(0,82)	0,42(8,2)	0,98(3,09)	14,5(2,9)	0,83(1,19)	28,97(2,5)
0,3	3,12(2,6)	0,33(30)	1(N/A)	8,3(5,3)	1(3,1)	39,44(5,4)
0,4	3,26(1,3)	0,3(10,2)	1(N/A)	18,6(7,6)	1(4,2)	-82,86(10,2)
0,5	3,27(1,5)	0,3(8,9)	1(N/A)	10,8(5,2)	0,95(3,1)	-410(6,2)
0,6	3,23(1,1)	1,04(7,7)	0,9(N/A)	15,7(2,3)	0,75(1,18)	-44,35(1,8)
0,7	3,35(0,78)	1,08(5,3)	0,9(N/A)	9,3(1,00)	0,84(0,5)	-468(2,18)
0,8	3,39(0,67)	1,2(4,2)	0,9(N/A)	7,25(0,78)	0,89(0,36)	4368(8,38)
0,9	3,4(0,61)	1,02(4,5)	0,9(N/A)	6,7(0,75)	0,9(0,33)	2071(3,7)
1	3,4(0,62)	1,04(4,4)	0,9(N/A)	6,7(0,85)	0,9(0,37)	927(2,7)

n1,n2= Sabit faz elemanı sabiti; () \pm Hata; (N/A) sabit değer

Çizelge 4.4'de, Pd/C için farklı potansiyelerde hesaplanmış kinetik veriler görülmektedir. Pd/C katalizöründe, yüksek frekans bölgesinde görülen çift tabaka direncinin (R1) potansiyele bağlı olarak çok değişmediği görülmektedir. R2 direncinde ki yüksekliğin nedeninin, reaksiyon sırasında Pd yüzeyinde oluşan ara ürünlerin yüzeyden daha zor uzaklaşmasından ve yük transferinin daha zor gerçekleşmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Yapılan birkaç çalışmada, Pd/C katalizöründe formik asit oksidasyonu esnasında CO gibi okside türlerin oluşmadığı söylenmektedir [4]. Fakat, impedans ölçümlerinde de görüldüğü üzere, özellikle negatif polarizasyon direnci, Pd yüzeyinde güçlü adsorplanmış okside türlerin oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5. PtRu/C katalizörün farklı potansiyellerde alınan impedans eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler

Potansiyel (V)	R1(ohm)	CPE1 ($\mu\text{F}\cdot\text{s}^{n-1}$)	n1	CPE2 ($\text{mf}\cdot\text{s}^{n-1}$)	n2	R2(ohm)
0	4,05(0,59)	0,53(2,28)	1(N/A)	8,2(1,21)	0,9(N/A)	48,28(1,09)
0,1	4,62(0,49)	2,8(18,2)	0,82(1,7)	10,4(1,93)	0,85(0,7)	29,15(0,89)
0,2	5,41(2,3)	1,09(20)	0,92(3,2)	26,03(10,5)	0,7(5,3)	21,6(10,1)
0,3	4,01(1,5)	1,87(6,3)	0,9(N/A)	26,12(8,9)	0,83(3,9)	12,37(5,5)
0,4	3,77(1,6)	0,3(30,2)	1(2,5)	22,7(6,2)	0,96(3,1)	19,47(9,2)
0,5	3,84(1,8)	0,38(34,1)	1(3,1)	19,35(9,7)	1(4,1)	25(3,2)
0,6	4,02(1,6)	0,53(6,5)	1(N/A)	21,2(3,8)	0,9(N/A)	-26(14,1)
0,7	4,79(0,47)	1,05(1,52)	0,93(N/A)	10,4(10,2)	0,9(0,05)	-40(12,1)
0,8	4,02(1,85)	0,55(7,6)	1(N/A)	24,2(4,33)	0,9(N/A)	-21,65(7,2)
0,9	4,12(0,72)	0,54(2,9)	1(N/A)	28,7(1,32)	0,9(N/A)	-129(8,2)
1	3,98(0,56)	0,53(16,2)	0,99(1,2)	34,2(2,75)	0,8(1,4)	16,75(2,8)

n1,n2= Sabit faz elemanı sabiti; () \pm Hata; (N/A) sabit değer

Çizelge 4.5’de, PtRu/C katalizörü için hesaplanan kinetik parametreler görülmektedir. Düşük frekans bölgesindeki R2 direnci incelendiğinde, 0.5 V’a kadar reaksiyonun hızlı bir şekilde gerçekleşmesinden dolayı direncin artan potansiyelle azaldığı, 0.5 V’tan sonra elektrodun polaritesinin değişmesinden kaynaklı, negatif direnç olduğu gözlenmektedir.

Şekil 4.3’te ki [sayfa 56] CO sıyırma voltametrisinden elde edilen bulgularda, PtRu/C katalizöründe CO oksidasyonunun yaklaşık 0.4 V’ta gerçekleştiği belirlenmiştir. 0.4 V’ta ki R2 direnci incelendiğinde, elektrodun polaritesini değiştirecek herhangi bir yönelmenin olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla, reaksiyon esnasında oluşan güçlü adsorbans CO’in, PtRu/C yüzeyine çok sıkı tutunamadığı ya da çok kolay ortamdan uzaklaştığı söylenilebilir. 0.6 V’ta gelindiğinde, Nyquist eğrisinin yön değiştirdiği, negatif polarizasyon direnciyle

görülmektedir. Bunun nedeninin, bu potansiyel değerlerinde oluşan OH_{ads} gibi okside türlerden kaynaklandığı söylenilebilir..

Çizelge 4.6. PtPd/C katalizörün farklı potansiyellerde alınan impedans eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler

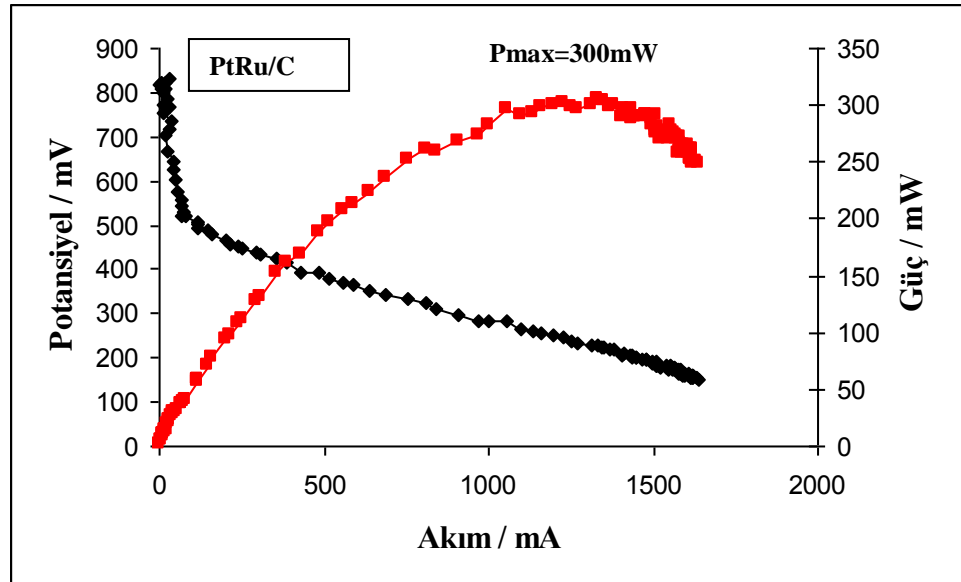
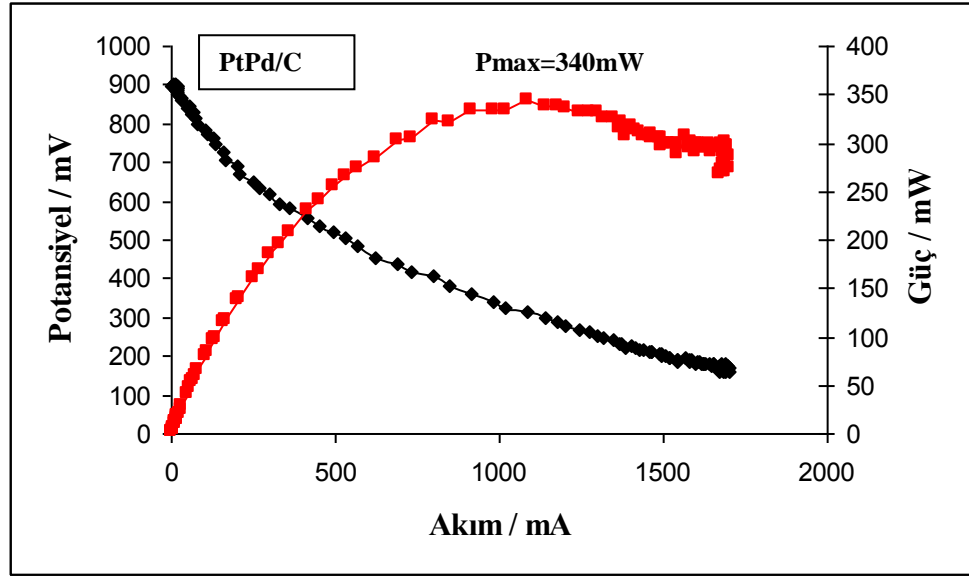
Potansiyel (V)	R1(ohm)	CPE1 (mF.s ⁿ⁻¹)	n1	CPE2 (mf .s ⁿ⁻¹)	n2	R2(ohm)
0	1,76(5,7)	39(5,9)	0,5(N/A)	65(1,4)	1(N/A)	20(1,23)
0,1	1,62(3,2)	29(9,2)	0,5(N/A)	64(1,2)	0,8(0,7)	12(1,12)
0,2	1,49(2,8)	25,6(10,2)	0,5(N/A)	79(1,08)	0,82(0,75)	8,2(0,84)
0,3	1,45(3,6)	27(13,2)	0,5(N/A)	100(1,35)	0,79(1,0)	7,3(1,3)
0,4	1,51(5,3)	35(19,2)	0,5(N/A)	110(1,42)	0,79(1,2)	27,3(4,6)
0,5	1,98(4,2)	88(13,3)	0,5(N/A)	75(2,04)	0,9(1,9)	-29(4,2)
0,6	1,93(3,3)	78(11,2)	0,4(N/A)	44(2,3)	1(1,2)	-9,8(4,3)
0,7	2,02(3,7)	82(10,2)	0,4(N/A)	42(2,9)	1(N/A)	-5,7(1,4)
0,8	3,13(2,3)	250(8,5)	0,4(N/A)	47(1,6)	1(N/A)	-32(1,6)
0,9	1,89(1,2)	102(14,2)	0,4(N/A)	38(2,3)	1(N/A)	21(2,4)
1	1,3(3,2)	1,7(18)	0,8(N/A)	56(1,2)	0,8(0,76)	17(1,0)

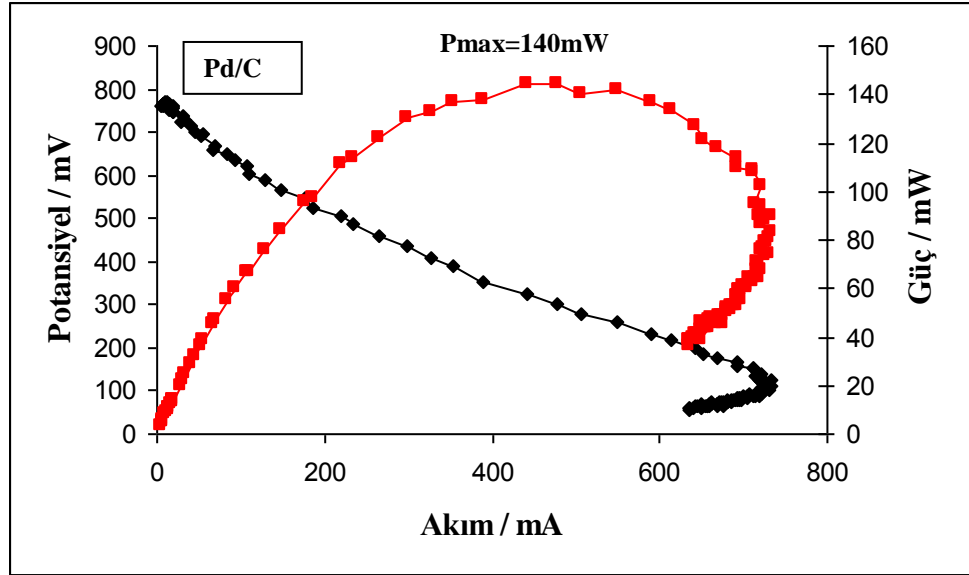
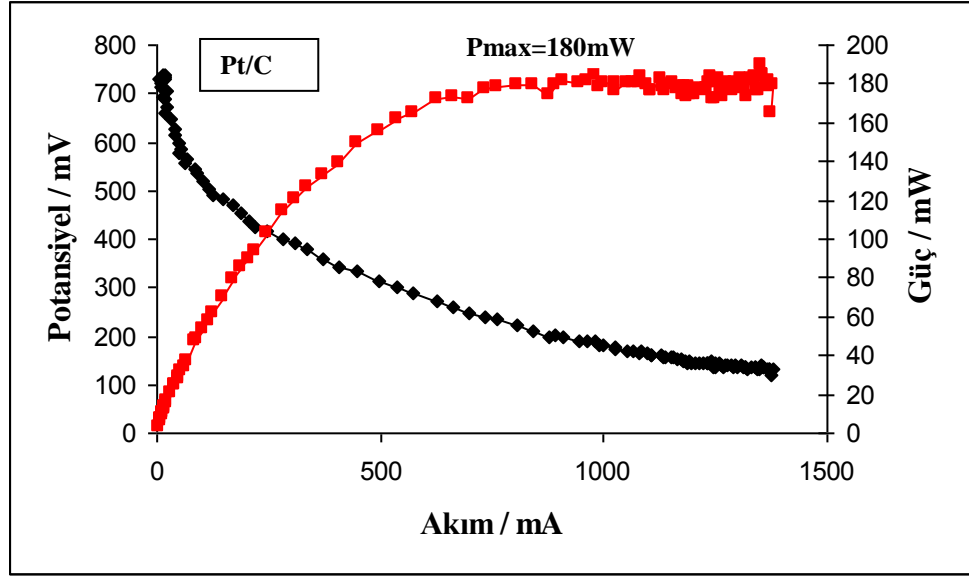
n1,n2= Sabit faz elemanı sabiti; () ±Hata; (N/A) sabit değer

Çizelge 4.6'da, PtPd/C katalizöründen elde edilen kinetik veriler görülmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki sabit faz elementinin (CPE1), diğer katalizörlerde elde edilenden oldukça yüksek bir değerde olduğu görülmektedir. Dolayısıyla PtPd/C katalizöründe ara yüzeydeki yüklenmenin daha fazla olduğu söylenilebilir. Düşük frekans bölgesinde gözlemlenen R2 direnci incelendiğinde, diğer katalizörlere kıyasla oldukça düşük değerlere sahip olduğu, dolayısıyla bu katalizör yüzeyinde yük transferinin daha hızlı gerçekleştiği söylenilebilmektedir. 0.5 V'ta gözlemlenen negatif polarizasyon direncin, yüzeyde oluşan OH_{ads} , HCOO_{ads} gibi adsorbe türlerin katalizörün polaritesini değiştirmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

4.3. YAKIT HÜCRESİNDEN ALINAN ÖLÇÜMLER

Hazırlanan katalizörlerin formik asit yakıt hücresindeki performanslarını belirleyebilmek için, ticari olarak satılan yakıt hücresi içerisinde sırasıyla ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.12.'de Pt/C, Pd/C, PtPd/C ve PtRu/C katalizörlerin polarizasyon ve güç eğrileri görülmektedir.





Şekil 4.12. PtPd/C, PtRu/C, Pt/C ve Pd/C siyahı katalizörlerin yakıt hücresi içerisindeki performansları. 2 M HCOOH.. Anot: 1.6 mg/ cm², Katot: Pt/C 1.67 mg/cm²

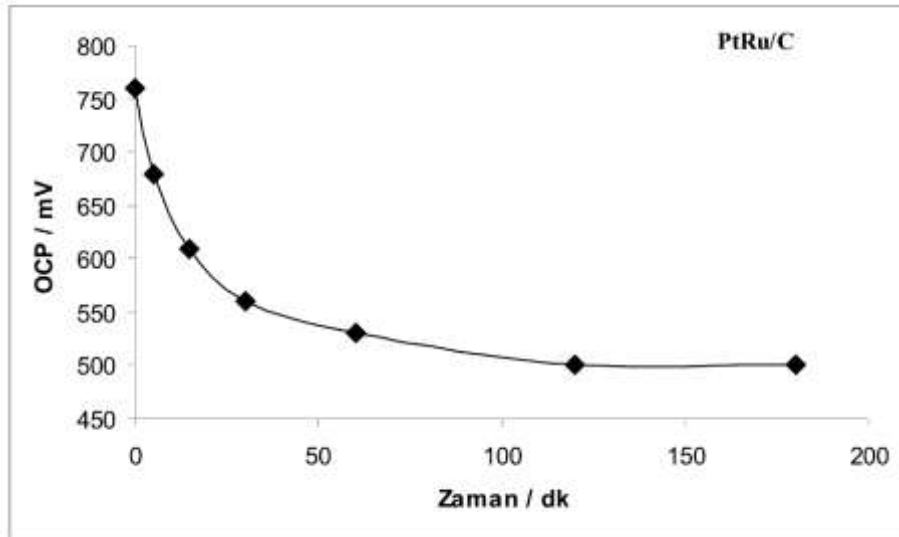
Şekil 4.12’de ki eğriler incelendiğinde, PtPd/C, PtRu/C, Pt/C katalizörleri için yaklaşık 1000 mA’de ki güç değerleri sırasıyla, 340 mW, 300 mW, ve 180 mW olarak belirlenmiştir. Pd/C katalizörü için 600 mA’den fazla akım çekilememiş, bu değerden sonra sistem aktivitesini kaybetmiştir. 500 mA’de ki güç değerleri

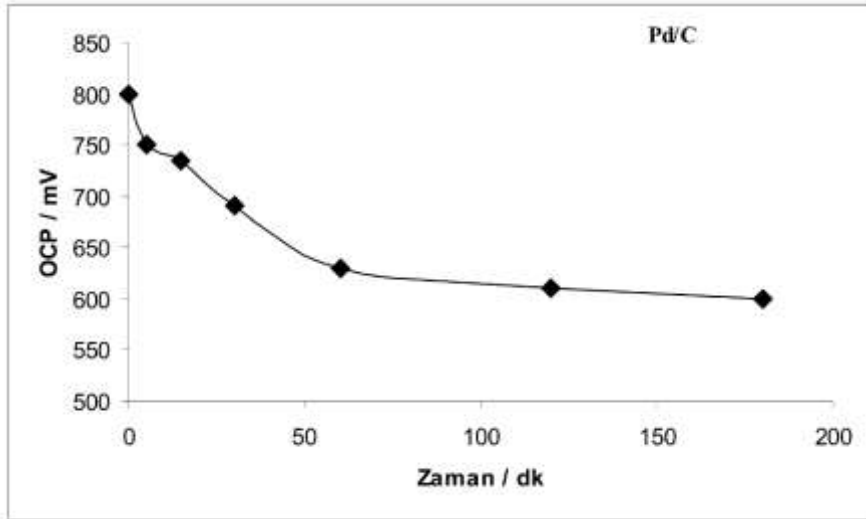
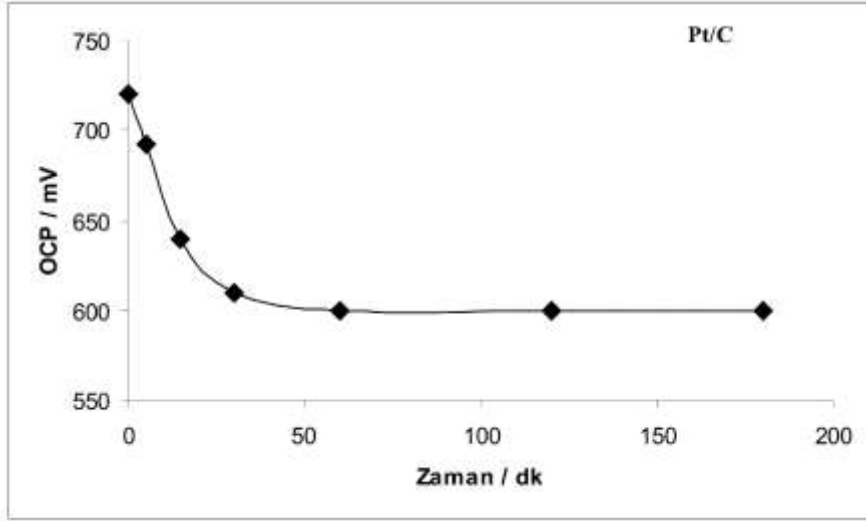
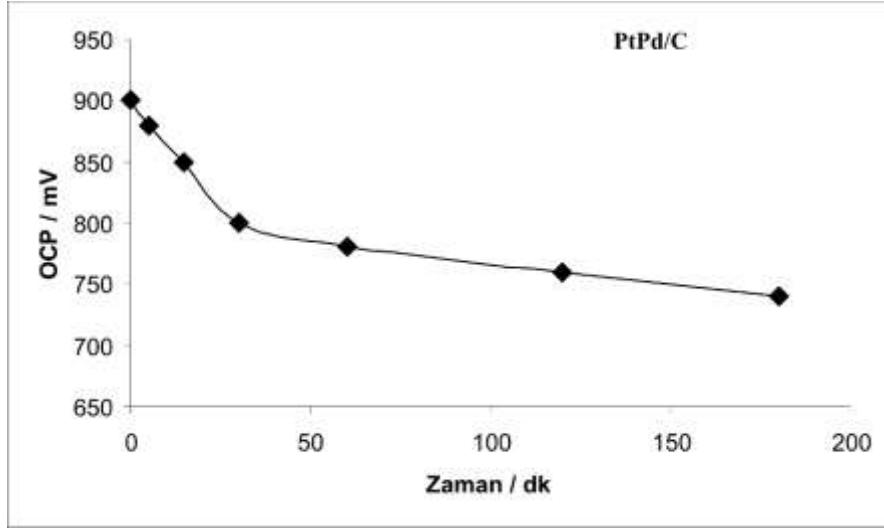
kıyaslanacak olursa sırasıyla, 255 mW, 190 mW, 150 mW ve 130 mW olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu verilerden, PtPd/C katalizörün formik asit yakıt hücresinde, diğer katalizörlere kıyasla daha iyi katalitik etki gösterdiği söylenilebilir.

Açık devre potansiyelleri incelendiğinde, PtPd/C katalizörün yaklaşık 900 mV'ta iken PtRu/C katalizörün yaklaşık 800 mV'ta olduğu görülmektedir. PtRu/C katalizöründe potansiyeldeki düşüşün, PtPd/C'a göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Pd/C katalizöründe de potansiyel düşüşünün, Pt/C'a göre daha fazla olduğu, yüksek akım değerlerinde de ani güç kaybının olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada, Pd/C katalizörün tek başına formik asit yakıt hücresi için uygun olmadığı tespit edilmiştir.

Teorik olarak formik asit yakıt hücrelerinde hücre potansiyelinin yaklaşık 1.4 V gibi bir değere sahip olması gerekmektedir [7]. Fakat hücre içerisinde oluşan dirençler, bu potansiyelde düşüşe neden olmaktadır. Düşük akım yoğunluklarında oluşan aktivasyon direnci, ohmik direnç, akımın artışıyla oluşan konsantrasyon direnci, potansiyelde çok fazla düşüşe neden olmaktadır [7]. Aktivasyon direnci, kullanılan katalizöre bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla hazırlanan katalizörlerin potansiyellerindeki değişim hücre içerisinde incelenmelidir.

Hazırlanan katalizörlerin tasarlanan hücre içerisinde, açık devre potansiyellerinin zamana bağlı değişimi incelenmiştir.



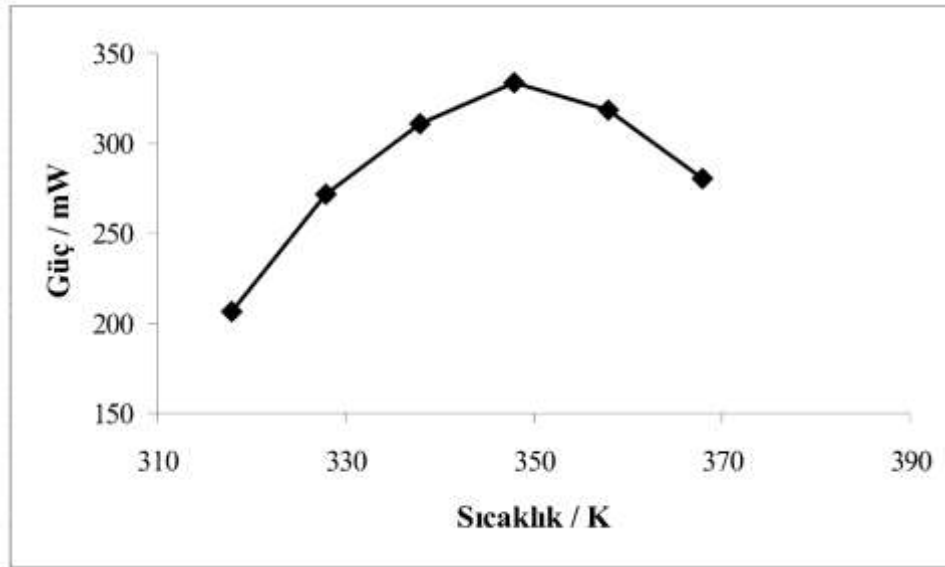


Şekil 4.13. Hazırlanan katalizörlerin hücre içinde alınmış açık devre potansiyellerinin zamana bağlı değişimi

Başlangıçta açık devre potansiyelinin sırasıyla, PtRu/C katalizöründe yaklaşık 750 mV, PtPd/C'da 900 mV, Pt/C'da 720 mV, Pd/C katalizöründe de 800 mV olduğu gözlemlenmiştir. Potansiyelde ki düşüş incelendiğinde, Pd/C ve Pt/C katalizöründe 2.saat sonunda 600 mV'ta kadar düşüş gözlemlenirken, PtRu/C katalizöründe bu değer 500 mV kadar inmektedir. PtPd/C katalizöründe bu değişimin daha az olduğu 2.saat sonunda yaklaşık 750 mV'a kadar azaldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuç, PtPd/C katalizörün formik asit yakıt hücresinde, daha kararlı bir davranış sergilediğini göstermektedir.

Sıcaklık reaksiyon hızını arttıran etkenlerden biridir. Yakıt hücrelerinde de, katotta gerçekleşen oksijen indirgenmesinin yavaş olması, hücre performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Dolayısıyla, hücre sıcaklığındaki artış, bu reaksiyon hızını arttıracak ve sonuç olarak hücreden elde edilebilecek güçde arttırmış olacaktır. Ayrıca, sıcaklığın formik asidin dehidratasyonunu ve zayıf adsorbe format türlerin tüketimini sağladığı da söylenmektedir [20].

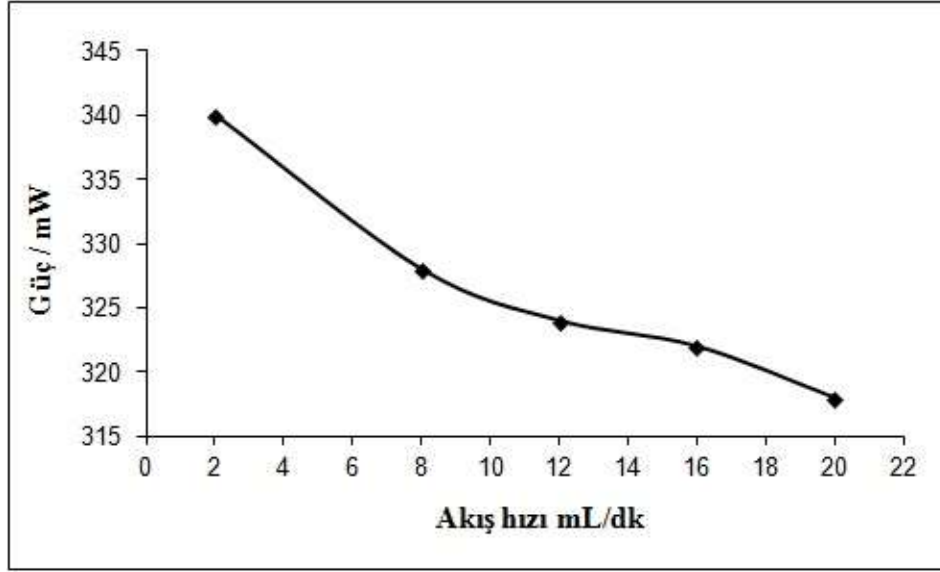
Buradan yola çıkarak, anotta PtPd/C, katodik tarafta da Pt/C katalizöründen oluşan formik asit yakıt hücresinin, farklı sıcaklıklardaki ölçümleri alınmıştır.



Şekil 4.14. Formik asit yakıt hücresinden farklı sıcaklıklarda elde edilen güç değerleri. Anot: PtPd/C (1.6 mg/ cm²), Katot: Pt/C (1.67 mg/cm²).

Şekil 4.14’de, sıcaklığın artışıyla reaksiyon hızının artmasından dolayı güç değerinde arttığı ve maksimum güç değeri olan 340 mW’ın 75 °C de sıcaklıkta elde edildiği gözlenmiştir.

Sisteme gönderilen yakıtın akış hızında, hücre performansını etkilediği tespit edilmiş ve farklı akış hızlarında hücrenin güç değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.15’de, anotta PtPd/C, katodik tarafta da Pt/C katalizöründen oluşan formik asit yakıt hücresinin farklı akış hızlarında alınan güç değerleri görülmektedir.



Şekil 4.15. Formik asit yakıt hücresinden farklı akış hızlarında elde edilen güç değerleri. Anot: PtPd/C (1.6 mg/ cm²), Katot: Pt/C (1.67 mg/cm²).

Farklı akış hızlarında elde edilen güç değerleri incelendiğinde, maksimum güç değerinin minimum akış hızında olduğu görülmektedir. Akış hızının artışına bağlı olarak, gücün hızla azaldığı gözlenmektedir. Bunun nedenin, hızla akan formik asit moleküllerinin yüzüye tutunamadan sürüklenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Formik asit konsantrasyonunun yakıt hücresinin performansına olan etkisini gözlemleyebilmek için, farklı formik asit konsantrasyonlarında ölçümler alınmıştır. Çizelge 4.7’ de PtPd/C anot içeren formik asit yakıt hücresinden, farklı formik asit konsantrasyonlarında elde edilen güç değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.7. Farklı formik asit konsantrasyonlarında elde edilen maksimum güç eğrileri. Anot: PtPd/C (1.6 mg/ cm²), Katot: Pt/C (1.67 mg/cm²).

Konsantrasyon / M	Güç / Mw
0,5	300
2	340
4	300
6	290
10	220

Farklı konsantrasyonlarda alınan ölçümler incelendiğinde, maksimum güç değerinin 2 M formik asitte elde edildiği görülmektedir. Konsantrasyonun artışıyla difüzyondan kaynaklı güç değerinde azalma gözlenmiştir.

Bir yakıt hücresi için iyi bir katalizörün devamlı kararlılık göstermesi diğer bir ifadeyle, aşırı gerilimlerden kaynaklanan güçteki azalmanın minimum düzeyde olması gerekmektedir. Bu değişimi gözlemleyebilmek için, hazırlanan modifiye katalizörlerin yakıt hücresi içerisinde, 40 saat süreyle belli aralıklarda güç değerleri ölçülmüştür. Çizelge 4.8’de modifiye katalizörlerin farklı sürelerde hücreden alınan güç değerleri görülmektedir.

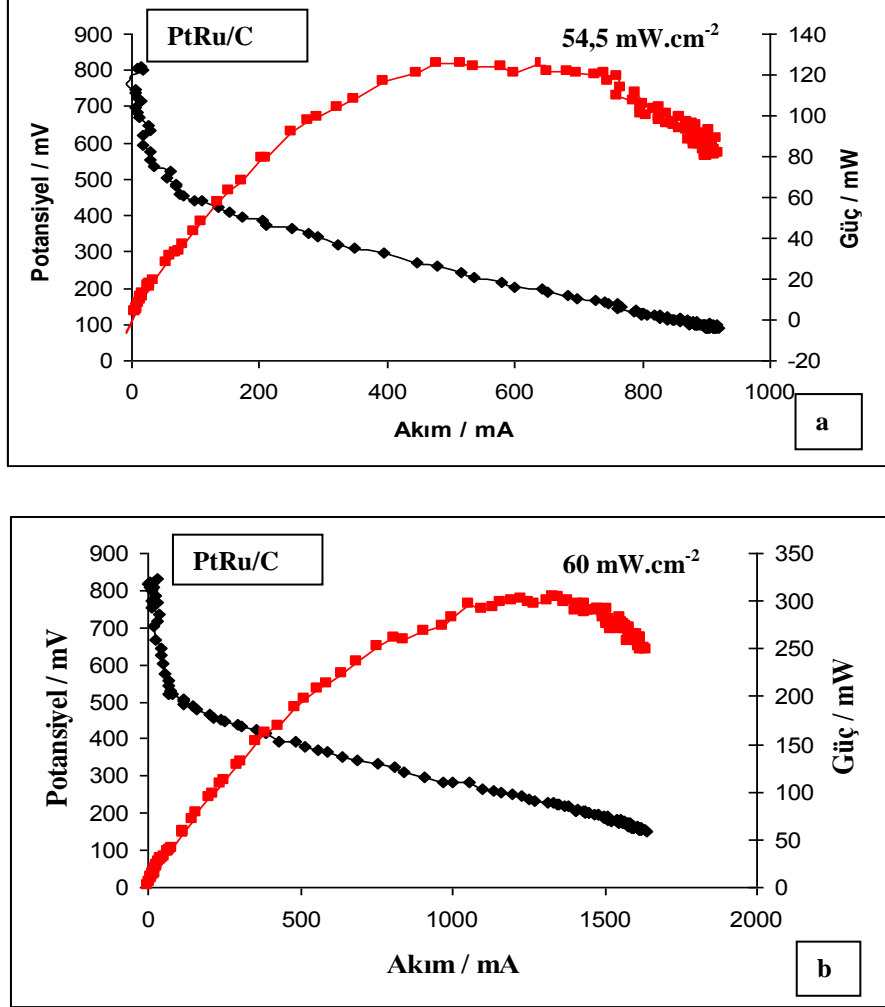
Çizelge 4.8. Modifiye katalizörlerin farklı sürelerde hücre içerisinden alınan güç değerleri.

Katalizör	Başlangıç Güç değeri	5 saat sonra	10 saat sonra	20 saat sonra	30 saat sonra	40 saat sonra
PtPd/C	340	330	323	320	300	290
PtRu/C	300	280	265	200	180	170

Çizelge 4.8’de de görüldüğü gibi, başlangıçta en yüksek güç değeri PtPd/C katalizörüne aittir. Her iki katalizörde de elde edilen güç değerleri zamanla azalmaktadır. Fakat bu düşüş PtPd/C katalizöründe daha azdır. Dolayısıyla, formik asit yakıt hücresi için PtPd/C katalizörün daha kararlı olduğu söylenilebilir.

Elde edilen bu verilerden de yola çıkarak, hazırlanan bu modifiye katalizörler içerisinden formik asit yakıt hücresi için en uygun katalizörün PtPd/C olduğu söylenilebilir.

Laboratuvar koşullarında tasarlanan düşük maliyetli hücreyi, satın alınan bir hücreyle kıyaslayabilmek adına, iki hücre içerisinde de aynı katalizörün ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.16'da PtRu/C katalizörün her iki hücre içerisindeki ölçümleri görülmektedir.

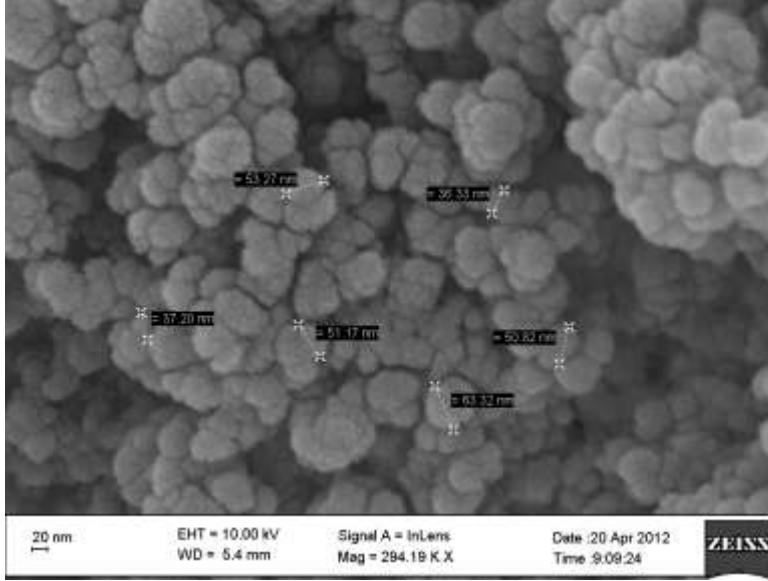


Şekil 4.16. PtRu/C katalizörün a) laboratuvar koşullarında tasarlanan b) ticari olarak satılan hücre içerisindeki ölçümleri

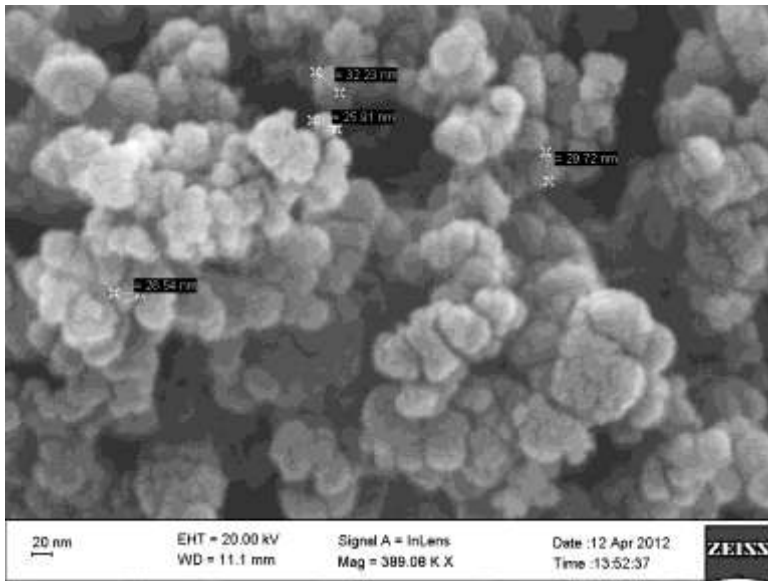
Laboratuvar koşullarında tasarlanan hücreden alınan maksimum güç, cm² başına 54.5 mW iken satın alınan hücreden yaklaşık 60 mW.cm⁻²'lik güç elde edilmiştir.

Yakıt hücresinde kullanılacak olan katalizörlerin tanecik boyutu hücrenin performansı açısından çok önemlidir. Tanecik boyutunun küçük olması ve homojen bir şekilde dağılımı, molekülle etkileşime girecek olan yüzeyi arttıracığından, elde edilecek güç değeri de artacaktır. Dolayısıyla, hazırlanan katalizörlerin morfolojisini gözlemleyebilmek için, taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.17’de, kimyasal yolla hazırlanan katalizörlerin görüntüleri görülmektedir.

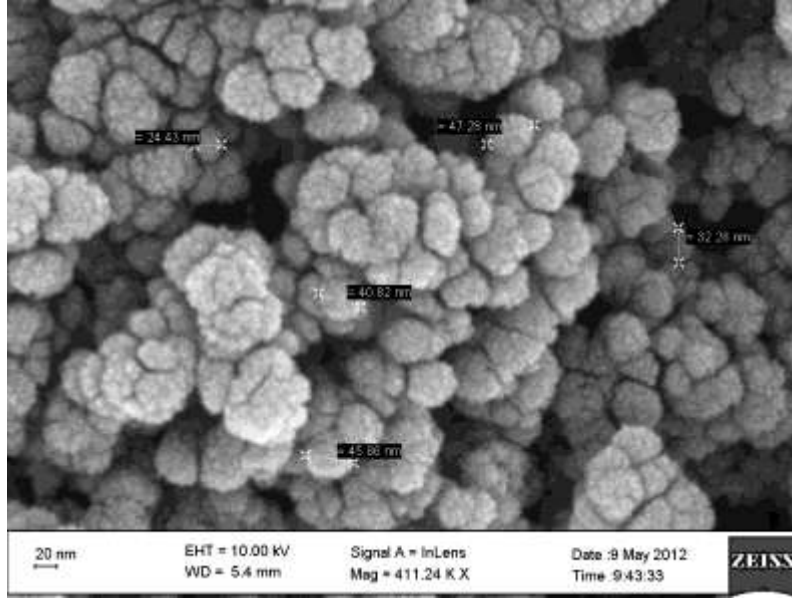
a)Pd/C



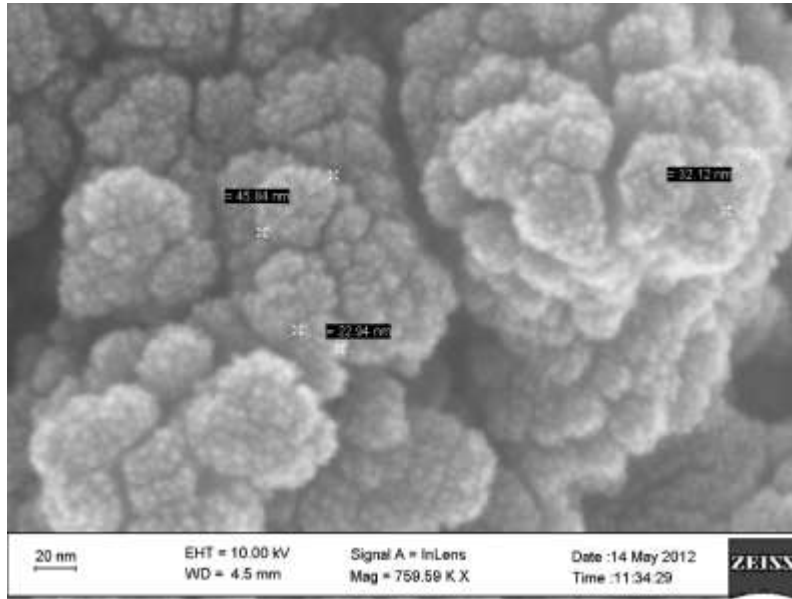
b)Pt/C



C) PtPd/C



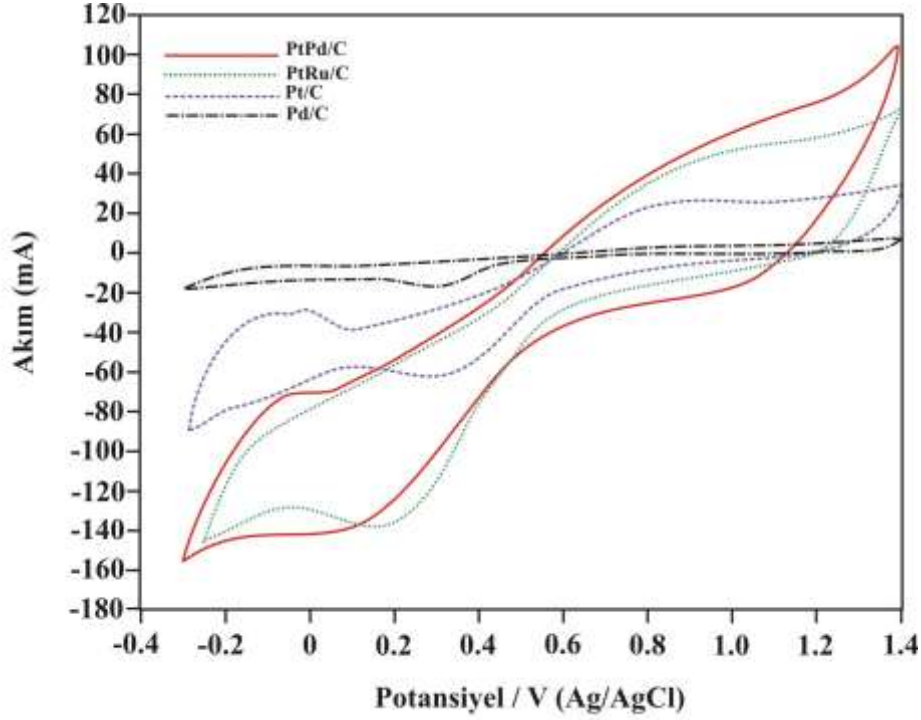
D) PtRu/C



Şekil 4.17. Hazırlanan modifiye katalizörlerin elde edilen SEM görüntüleri

Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, her bir katalizörün karnabahara benzer bir yapı sergilediği, 20-30 nm'lik kümeler ve yaklaşık 3-5 nm'lik adacıklar oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca, homojen bir dağılımın olduğu görülmektedir.

Katalizörlerin tanecik boyutunun yanı sıra aktif yüzey alanlarında belirlenmesi gerekmektedir. Bunu için her bir katalizörün 0,5 M H₂SO₄ içerisinde temel diyagramları alınmıştır.



Şekil 4.18. Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PdPt/C ile modifiye edilmiş GDL katalizörlerin 0.5 M H₂SO₄ içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları. 50 mVs⁻¹

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi, yaklaşık -0.3-0.1 V aralığı hidrojenin desorpsiyon/adsorpsiyon bölgesini ifade etmektedir. Hidrojenin desorpsiyon yükünü belirleyerek, eşitlik (33) [43] yardımıyla her bir katalizörün elektrokimyasal aktif yüzey alanı (EASA) hesaplanmıştır.

$$EASA = Q_H / 0.21[M] \quad (33)$$

Q_H hidrojenin desorpsiyon yükünü ($mC.cm^{-2}$), $[M]$ yüklenen metal miktarını ($mg.cm^{-2}$) ifade etmektedir. Her bir katalizör için aktif yüzey alanları sırasıyla PtPd/C, PtRu/C, Pt/C ve Pd/C için $303 m^2.g^{-1}$, $290 m^2.g^{-1}$, $40 m^2.g^{-1}$ ve $25.6 m^2.g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla, en yüksek aktif yüzeyin PtPd/C katalizörüne ait olduğu görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, kimyasal yolla modifiye katalizörler hazırlanmış ve bu katalizörlerin formik asit oksidasyonundaki aktiviteleri kıyaslanmıştır. Sonrasında, laboratuvar koşullarında bir formik asit yakıt hücresi tasarlanmış ve hazırlanan bu katalizörlerin yakıt hücresindeki performansları farklı ortam koşullarında incelenmiştir. Hazırlanan elektro-katalizörlerin formik asidin oksidasyonu üzerine etkisi, dönüşümlü voltametri, amperometri ve impedans ölçümleri ile incelenmiştir.

Dönüşümlü voltametri ile yapılan incelemeler sonucunda, hazırlanan tüm katalizörlerin (Pt/C, Pd/C, PtPd/C ve PtRu/C) formik asit oksidasyonunda etkin olduğu, fakat PtPd/C'nun diğerlerine kıyasla katalitik etkisinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Pd/C katalizöründe de formik asit oksidasyonu daha negatif potansiyellerde başlamasına rağmen, ilk döngüden sonra aktivitesinde azalma olduğu gözlemlenmiş, dolayısıyla yakıt hücresi için tek başına uygun bir katalizör olmadığı düşünülmüştür.

Her bir katalizörün, farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Tarama hızının kareköküne karşın pik akımları grafiğe geçirildiğinde, her bir katalizör için doğrusal bir değişim gözlenmiştir. Dolayısıyla, gerçekleşen reaksiyonun kinetik kontrollü olduğu söylenilebilir. Randles-Sevcik eşitliği kullanılarak, katalizörlerin Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PtPd/C difüzyon katsayıları sırasıyla; 7.76×10^{-7} , 3.06×10^{-7} , 4.48×10^{-6} , 5.45×10^{-6} olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1).

Katalizörlerde gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisini hesaplamak için, farklı sıcaklıklarda dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Arrhenius eşitliğinden yararlanarak, katalizörlerin Pt/C, Pd/C, PtRu/C ve PtPd/C aktivasyon enerjileri sırasıyla; 34.7, 27.8, 14.2, 12.7 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Elde edilen bu sonuçlar incelendiğinde, reaksiyonun PtPd/C katalizöründe daha düşük enerjiyle gerçekleştiği söylenilebilmektedir.

Yapılan kinetik hesaplamalar sonucunda, PtPd/C katalizörün formik asit oksidasyonu için en uygun katalizör olduğu söylenilebilir. Alınan impedans ölçümleri sonucunda da, yük transfer direncininin PtPd/C katalizöründe daha düşük olduğu, dolayısıyla elektron transferinin bu katalizör yüzeyinde daha kolay gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca, PtRu/C katalizöründe CO oksidasyonunun gerçekleştiği potansiyel değerinde (0.4 V) negatif polarizasyon direncinin gözlenmemesi, reaksiyon sırasında oluşan adsorbe CO'nin PtRu/C yüzeyinden çok kolay desorbe olduğunu göstermektedir.

Yapılan kinetik incelemelerin sonrasında, hazırlanan modifiye katalizörlerin yakıt hücresindeki performanslarını belirleyebilmek için, satın alınan bir formik asit yakıt hücresinde ölçümleri alınmıştır. Alınan ölçümler incelendiğinde, PtPd/C katalizörün maksimum çıkış gücünün 340 mW olduğu, diğer katalizörlerde de sırasıyla, PtRu/C için 300 mW, Pt/C'da 180 mW, Pd/C katalizörü için 140 mW olduğu görülmüştür. Alınan bu ölçümler sonucunda, bir formik asit yakıt hücresi için bimetalik katalizörlerin diğerlerinden daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Bunu sağlayan sebeplerin; eklenen metalin elektronik etki yaratması, reaksiyon sırasında oluşabilecek türlerin desorpsiyonunu kolaylaştırması veya okside türlerin adsorblanacağı yeni bir yüzey alanı oluşturması olduğu düşünülmektedir. En iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörün PtPd/C olduğu elde edilen sonuçlardan da görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda yakıt hücresinden ölçümler alınmış ve en yüksek güç değeri 75 °C de elde edilmiştir. Yakıt hücrelerinde, katotdaki oksijen indirgenmesi düşük hızda gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, sıcaklığın artışı reaksiyon hızını artırmakta böylelikle güç değerinde de artışa sebep olmaktadır. Ayrıca, sıcaklık artışının reaksiyon sırasında oluşan zayıf adsorblanmış türlerin desorpsiyonunu da kolaylaştırdığı düşünülmektedir.

Sisteme gönderilen yakıtın akış hızı incelenmiş ve minimum akış hızında en yüksek güç değeri elde edilmiştir. Bu hızın artışıyla, moleküllerin katalizör yüzeyine tutunmadan sürüklendiği, dolayısıyla gücün azaldığı tespit edilmiştir.

Farklı formik asit konsantrasyonlarında yapılan ölçümlerde, maksimum gücün 2M formik asitte elde edildiği görülmüştür. Konsantrasyonun artışıyla, difüzyon engelinden kaynaklı güç değerinde azalma gözlenmiştir.

Hazırlanan her bir modifiye katalizörün, yaklaşık 40 saat süreyle yakıt hücresinden ölçümleri alınmıştır. 40 saat sonrasında, PtPd/C katalizöründen elde edilen güç 290 mW iken PtRu/C katalizöründen 180 mW elde edilmiştir. Aşırı gerilimlerden kaynaklanan bu düşüşün PtPd/C katalizöründe daha az olduğu görülmüştür.

Yakıt hücrelerinin yaygın kullanımını sınırlayan en büyük etkenlerden biri kullanılan katalizörlerin yüksek maliyetli olmasıdır. Bu durumu ortadan kaldırabilmek için yüksek güç verebilecek daha düşük maliyetli katalizörler bulunmalı ya da kullanılan katalizör miktarı azaltılmalıdır. Çalışmalarda genel olarak, cm^2 başına yaklaşık 6-7 mg katalizör kullanılmakta ve bu koşullarda bir formik asit yakıt hücresinden elde ettikleri güç değerleri $50\text{-}60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ civarında olmaktadır [2, 26, 18]. Bunun yanı sıra, 5-10 M gibi oldukça yüksek formik asit konsantrasyonlarında bu güç değerleri elde edilmektedir. Yapılan bu çalışmada, katalizörlerde kullanılan metal miktarı yaklaşık $1.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 'dir. Bu miktarda hazırlanan katalizörlerle sadece 2M formik asitten elde edilen güç yaklaşık $60\text{-}70 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ aralığındadır. Sonuç olarak, çok daha düşük metal içeriği olan katalizörlerle literatüre kıyasla daha yüksek güç değeri elde edilmiştir.

Laboratuvar koşullarında düşük maliyetli bir formik asit yakıt hücresi tasarlanmıştır. Tasarlanan bu hücreden, PtRu/C katalizörü kullanılarak, yaklaşık 54 mW.cm^{-2} 'lik güç elde edildiği ve bu değerin satın alınan hücreden alınan sonuçla (60 mW.cm^{-2}) kıyaslanabilir olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H.A., “Handbook of fuel cells: Fundamentals Technology and Application”, Wiley, NJ, 210s, (2003).
- [2] Rice, C., Ha, S., Masel, R.I. ve Wieckowski, A., “Catalysts for direct formic acid fuel cells”, J. Power Sources, 115: 229–235, (2003).
- [3] Yu, X., Pickup, P., “Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC)”, J. Power Sources, 182: 124-132, (2008).
- [4] Choi, J.H., Jeong, K.J., Dong, Y., Han, J., Lim, T.H., Lee, J.S. ve Sung, Y.E., “Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells”, J. Power Sources, 163: 71–75, (2006).
- [5] Chen Y., Zhou Y., Tang Y., Lu T., “Electrocatalytic properties of carbon-supported Pt-Ru catalysts with the high alloying degree for formic acid electrooxidation”, J. Power Sources, 195: 4120–4134, (2010).
- [6] Arenz M., Stamenkovic V., Schmidt T. J., Wandelt K., Ross P. N. and Markovic N. M., “The electro-oxidation of formic acid on Pt–Pd single crystal bimetallic surfaces”, Phys. Chem. Chem. Phys., 5: 4242 – 4251, (2003).
- [7] Yi, Q.F., Chen, A.C., Huang, W., Zhang, J.J., Liu, X.P., Xu, G.R. ve Zhou, Z.H., “Titanium-supported nanoporous bimetallic Pt-Ir electrocatalysts for formic acid oxidation”, Electrochem. Commun., 9: 1513, (2007).
- [8] Gürel, N. “Yakıt Pillerinde Son Plakanın Isıl ve Mekanik Analizlerinin İncelenmesi”, Sakarya-Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 1s, (2008).
- [9] Zhan, J., “Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications”, PEM Fuel Cell, Springer, 305s, (2008).

[10] Bulut, Ş., “Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pillerinde kullanılabilir bir gaz difüzyon plakasının geliştirilmesi”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 9-12, (2007).

[11] LaConti, A.B., Hamdan, M., McDanold, R.C., “Mechanisms of chemical degradation”. In Handbook of fuel cells Fundamentals Technology and Applications, 3: 647-682, (2003).

[12] Hodgdon, R.B. Jr., Enos, J.F., Aiken, E.J., “Sulfonated polymers of α,α,β -trifluorostyrene, with applications to structures and cell”, US patent 3: 341 366, (1967).

[13] Chang, C.J., Loh, Z.H., Shi, C., Anson, F.C., Nocera, D.G., “Targeted proton delivery in the catalyzed reduction of oxygen to water by bimetallic Pacman porphyrins”. J. Am Chem Soc., 126: 10013-20, (2004).

[14] Hoare JP. “Rest potentials in the platinum-oxygen-acid system”, J.Electrochem Soc., 109: 858-65, (1962).

[15] Mello, R.M.Q., Ticianelli E.A. “Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion covered platinum electrodes”, Electrochim Acta, 42: 1031-9, (1997).

[16] Williams, M.V., Begg, E., Bonville, L., Kunz, H.R., Fenton, J.M. “Characterization of gas diffusion layers for PEMFC”, J Electrochem Soc., 151:A 1173-80, (2004).

[17] Rice, C., Ha, S., Masel, R.I., Waszczuk, P.A., Wieckowski, T., “Direct formic acid fuel cells”, Journal of Power Sources: 111 83–89,(2002).

[18] Zhu, Y., Ha, Y.S. ve Masel, R.I., “High power density direct formic acid fuel cells”, J. Power Sources, 130: 8–14, (2004).

[19] Chen YX, Ye S., Heinen M., Jusys Z., Behm RJ., “Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid-spectrochemical studies in a flow cell”. *Angew Chem Int Ed*;45: 981-5, (2006).

[20] Okamoto, H., Kon, W. ve Mukouyama, Y., “Five current peaks in voltammograms for oxidations of formic acid, formaldehyde and methanol on Pt”, *J Phys Chem B*,109:15659–66, (2005).

[21] Markovic, N.M., Gasteiger, H.A., Ross, P.N., Jiang, X., Villegas, I. ve Weaver M.J., “Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces”, *Electrochim. Acta*, 40: 91–98, (1995).

[22] P.N. Ross, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), “The Science of Electrocatalysis on Bimetallic Surface”, Wiley, New York, 63–66, (1998).

[23] Zhang, S., Shao, Y., Yin, G. And Lin, Y., “Facile synthesis of PtAu alloy nanoparticles with high activity for formic acid oxidation”, *Journal of Power Sources*, 195: 1103–1106, (2010).

[24] Guo, J.W., Zhao,T.S., Prabhuram, J. and Wong, C.W., “Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells”, *Electrochim.Acta* 50: 1973-1983, (2005).

[25] Xu, J.B., Zhao, T.S., Liang, Z.X., “Carbon supported platinum-gold alloy catalyst for direct formic acid fuel cells”, *Journal of power sources*, 185: 857-861, (2008).

[26] Choi,J.H., Jeong, K.J., Dong, Y., Han, J., Lim, T.H., Lee, J.S.,Sung,Y.E., “Electro-oxidation methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells”, *Journal of power sources*, 163: 71-75, (2006).

- [27] Yi, Q., Chen, A., Huang, W., Zhang, J., Liu, X., Xu, G., Zhou, Z., “Titanium-supported nanoporous bimetallic Pt-Ir electrocatalysts for formic acid oxidation”, *Electrochemistry Communacations*, 9: 1513-1518, (2007).
- [28] L.J. Zhang, Z.Y. Wang, D.G. Xia “Bimetallic PtPb for formic acid electro-oxidation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 426: 268–271, (2006).
- [29] Winjobia O., Zhanga Z., Liangb C., Li W., “Carbon nanotube supported platinum–palladium nanoparticles for formic acid oxidation”, *Electrochimica Acta*, 55: 4217–4221, (2010).
- [30] Liu W., Huang J., “Electro-oxidation of formic acid on carbon supported Pt-Os catalyst”, *journal of Power Sources*, 189: 1012–1015, (2009).
- [31] Chen Y., Zhou Y., Tang Y., Lu T., “Electrocatalytic properties of carbon-supported Pt-Ru catalysts with the high alloying degree for formic acid electrooxidation”, *Journal of Power Sources*, 195: 4129–4134, (2010).
- [32] Uhm, S., Lee, H.J., Lee, J., “Understanding underlying processes in formic acid fuel cells” *PCCP*;11(41): 9326-36, (2009).
- [33] Wanga, Y., Wub, X., Wua, B., Gao Y., “Application of normal pulse voltammetry to the kinetic study of formic acid oxidation on a carbon supported Pd electrocatalyst”, *Journal of Power Sources*, 189: 1020–1022, (2009).
- [34] Zhou, W., Lee, Y.J., “Particle Size Effects in Pd-Catalyzed Electrooxidation of Formic Acid”, *J. Phys. Chem. C*, 112: 3789-3793, (2008).
- [35] Rhee, Y.W., Ha, S.Y., Masel, R.I., “Crossover of formic acid through Nafion membranes”, *Journal of Power Sources*:117 35–38, (2003).

[36] Wang, X.M., Xia, Y.Y., “Synthesis, characterization and catalytic activity of an ultrafine Pd/C catalyst for formic acid electrooxidation”, *Electrochimica Acta*, 54: 7525–7530, (2009).

[37] Li, H., Sun, G., Jiang, Q., Zhu, M., Sun, S., Xin, Q., “Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation”, *Electrochemistry Communications*, 9: 1410, (2007).

[38] Yu, X., Pickup, P.G., “Mechanistic study of the deactivation of carbon supported Pd during formic acid oxidation”, *Electrochemistry Communications*, 11: 2012-2014, (2009).

[39] Wu, Y.N., Liao, S.J., Su, Y.L., Zeng, H.J., Dang, D., “Enhancement of anodic oxidation of formic acid on palladium decorated Pt/C catalyst”, *Journal of Power Sources* 195: 6459–6462, (2010).

[40] Zhou, W. And Lee, J.Y., “Highly active core-shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation”, *Electrochemistry Communications*, 9: 1725-1729, (2007).

[41] Wang, Y., Wu, B., Gao, Y., Tang, Y., Lu, T., Xing, W., Liu, C., “Kinetic study of formic acid oxidation on carbon supported Pd electrocatalyst”, *Journal of Power Sources*, 192: 372-375, (2009).

[42] Haan, L.J., Stafforda, K.M., Morgan, R.D., and Masel, R. I., “Performance of the direct formic acid fuel cell with electrochemically modified palladium–antimony anode catalyst”, *Electrochimica Acta* 55: 2477–2481, (2010).

[43] Zhou W., Du Y., Zhang H., Xu J., Yang, P. “High efficient electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt/polyindoles composite catalysts”, *Electrochimica Acta*, 55; 2911-2917, (2010).

[44] Jung, W.S., Han,J., Yoon, S.P., Nam,W.S.,Lim,H.T.,Hong,S.A., “Performance degradation of direct formic acid fuel cell incorporating a Pd anode catalyst”, Journal of power sources, 196: 4573-4578, (2011).

[45] Zhua, Y., Khana, Z., Masel, R.I. “The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells” , Journal of Power Sources, 139: 15–20, (2005).

[46] Rice, C., Ha, S., Masel, R.I. ve Wieckowski, A., “Catalysts for direct formic acid fuel cells”, J. Power Sources, 115: 229–235, (2003).

[47] Hong, P., Luo, F., Liao, S., Zeng, J., “Effects of Pt/C, Pd/C and PdPt/C anode catalysts on the performance and stability of air breathing direct formic acid fuel cells”, International journal of hydrogen energy, 36: 8518-8524, (2011).

[48] Wang, R., Liao, S., Ji, S., “High performance Pd-based catalysts for oxidations of formic acid”, Journal of power sources, 180: 205-208, (2008).

[49] Wang, X., Xia, Y., “The influence of the crystal structure of TiO₂ support material on Pd catalysts for formic acid electrooxidation”, Electrochimica Acta, 55: 851-856, (2010).

[50] Zhang, L., Tang, Y., Baoa J, Lua, T., Li C., “A carbon-supported Pd-P catalyst as the anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell”, Journal of Power Sources, 162: 177–179, (2006).

[51] Wang, X., Tang, Y., Gaob, Y., Lu, T., “Carbon-supported Pd–Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell”, Journal of Power Sources, 175: 784–788, (2008).

[52] Feng, L., Yan, L., Cui Z., Liu C., Xing W., “High activity of Pd–WO₃/C catalyst as anodic catalyst for direct formic acid fuel cell”, Journal of Power Sources, 196: 2469–2474, (2011).

[53] Yu, X., Pickup, P.G., “Deactivation resistant PdSb/C catalysts for direct formic acid fuel cells”, *Electrochemistry Communications*, 12: 800–803, (2010).

[54] Liu, Z., Zhang, X., “Carbon-supported PdSn nanoparticles as catalysts for formic acid oxidation”, *Electrochemistry Communications*, 11: 1667–1670, (2009).

[55] Bard, A.J., Faulkner, L.R. “Electrochemical methods Fundamentals and applications”, John Wiley&Sons, Inc.,USA, (2001).

[56] Princeton Applied Research “Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy”, Erişim://<http://new.ametek.com/content-manager/files/PAR/078.pdf> [12.12.2003]

[57] Hamman, C.H., Hamnet, A., Vielstich, W. “Electrochemistry”, Wiley-VCH, Weinheim, 236-244, (1998).

[58] Didem Balun Kayan Azot ve Karbondioksitin Yüksek Basınçta Elektrokimyasal İndirgenmesi’ Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi Haziran (2009).

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Anya BEYTAROĞLU

Doğum Tarihi: 01/01/1983

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	200-2004
Yüksek Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2004-2007
Doktora	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2007-

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Arş.Gör.	ME.Ü. FEN-ED. Fakültesi Kimya Bölümü	2006-

ESERLER (Bildiriler)

1. A.BEYTAROĞLU, F. KÖLELİ, “Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Modifiye Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu ve Bir Formik Asit Yakıt Hücre Tasarımı ”, 3. Fiziksel Kimya Günleri, Burhaniye/BALIKESİR, Temmuz 2012.
2. A. BEYTAROĞLU, E. MAMUR, F. KÖLELİ, “Formik Asit Oksidasyonunun Farklı Modifiye Katalizörler Yüzeyinde İncelenmesi”, 25. Ulusal Genel Kimya Kongresi, ERZURUM, Haziran 2011.
3. Anya BEYTAROĞLU, Derya RÖPKE, Rezzan AYDIN, Thorsten RÖPKE and Fatih KÖLELİ ‘The Investigation of Electrochemical Oxidation of Formic Acid on Pt,Pd and Ru Modified Gas Diffusion Layer’, NCC-3 THIRD NATIONAL CATALYSIS CONFERENCE, Zonguldak, 2010.
4. A.BEYTAROĞLU, M. DÜDÜKCÜ, F. KÖLELİ “Farklı Elektrotların Metanol Oksidasyonundaki Davranışlarının Elektrokimyasal İmpedans

Spektroskopisi ile İncelenmesi”, 22. Ulusal Kimya Kongresi, Doğu Akdeniz Üniversitesi, 6-10 Ekim 2009, Gazimagusa/KIBRIS

5. A.BEYTAROĞLU, M.DÜDÜKCÜ, F. KÖLELİ, “Farklı Elektrotlarda Metanol Oksidasyonu” XXI. Ulusal Kimya Kongresi, İnönü Üniversitesi, Malatya (2007).

(Yayımlar)

1. BEYTAROĞLU, A., RÖPKE, D., AYDIN, R., RÖPKE, T., KÖLELİ, F.; “The Investigation of Electrochemical Oxidation of Formic Acid on Pt, Pd and PtRu Modified Gas Diffusion Layer’, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 9,(2011).
2. DÜDÜKCÜ, M., BEYTAROĞLU, A., YILMAZ,N., KÖLELİ F., “ Characterization of stainless steel electrode modified by a thin film of polyaniline containing pt particles and its electrocatalytic activity for methanol oxidation”, Russian Journal of Electrochemistry, 47, 959-964, (2011)