

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

DOĞRUDAN METİL ALKOL YAKIT HÜCRESİ
İÇİN RUTENYUM OKSİT İÇEREN ANOT
KATALİZÖR SENTEZİ VE VOLTAMETRİK
İNCELEMESİ

ABDULKADİR CİVAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

GEBZE

2008

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞRUDAN METİL ALKOL YAKIT HÜCRESİ
İÇİN RUTENYUM OKSİT İÇEREN ANOT
KATALİZÖR SENTEZİ VE VOLTAMETRİK
İNCELEMESİ

ABDULKADİR CİVAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

GEBZE

2008



GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JÜRİ ONAY FORMU

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : PROF. DR. MAHİMUT BAYRAMOĞLU

ÜYE : PROF. DR. YILDIRIM ERBİL

ÜYE : YRD. DOÇ. DR. NACİ KOÇ

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24/01/2008 tarih ve 2008/3 sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen 29/01/2008 tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans ABDULKADİR CİVAŞ 'ın çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/..../..... sayılı kararıyla Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Doğrudan Metil Alkol Yakıt Hücresi İçin Rutenyum Oksit
İçeren Anot Katalizör Sentezi Ve Voltametrik İncelemesi
YAZAR ADI : Abdulkadir CİVAŞ

Günümüzde artan enerji darboğazı ve küresel ısınma yakıt hücreleri üzerine yapılan araştırmaların artmasına sebep olmuştur. Doğrudan metil alkollü yakıt hücrelerinin, metil alkolün depolama, dağıtım sorunu olmaması ve düşük sıcaklıkta kullanılabilmesi gibi avantajları nedeniyle, yakın gelecekte dizüstü bilgisayar ve cep telefonları gibi taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın bir şekilde kullanılması hedeflenmektedir. Bununla birlikte, bu hedefin önünde halen önemli engeller bulunmaktadır. Bunların başında, mevcut anot katalizörün istenilen düzeyde etkin olmaması gelmektedir.

Bu tezin amacı, Doğrudan Metil Alkol Yakıt Hücresi için Rutenyum Oksit içeren nano boyutlu karbon destekli anot katalizörü üretmektir. Katalizör bileşenleri optimal karışım tasarımı ile belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerden Membran Elektrot Katmanı hazırlanmış ve bir Doğrudan Metil Alkol Yakıt Hücresi test sisteminde analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarının beklenenden düşük çıkması üzerine üretim metodu modifiye edilerek 5 farklı katalizör sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametre ile incelenmiştir. Modifiye edilmiş yöntemle sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal özellikleri literatür değerlerine yakındır. Pt:Ru(1:1)/C[1:1] katalizörünün elektrokimyasal özelliği ticari katalizörden biraz daha iyidir. RuO₂'nin platin-karbon-rutenyum üçlüsüne eklenmesi elektrokimyasal aktiviteyi düşürdüğü gözlemlenmiştir. Buna ek olarak kurutma sıcaklığının aktivite üzerindeki etkisini incelemek için, katalizör numuneleri 70 °C ve 150 °C'de kurutulmuştur. Karşılaştırmalı sonuçlar katalizörleri 150 °C'de kurutmanın katalizör aktivitesi üzerine olumsuz etkisi olduğunu göstermektedir.

SUMMARY

TITLE OF THESIS : Synthesis and Voltammetric Analysis of Anode Catalyst Containing Ruthenium Oxide for Direct Methanol Fuel Cell

AUTHOR : Abdulkadir CİVAŞ

The increasing energy demand and global warming caused research on fuel cells to increase nowadays. Direct methanol fuel cells are targeted to be used on portable electronic devices like laptops and mobile phones by reason of various advantages like the storage and distribution simplicity and low temperature usage of methanol. However there are still some important obstacles to achieve this target. The main difficulty is low activity of present anode catalyst.

The aim of this thesis is to synthesize carbon supported nano-sized anode catalyst containing Ruthenium Oxide for direct methanol fuel cell. Catalyst compositions are determined by optimal mixture design. Membrane Electrode Assemblies of synthesized catalyst are prepared and analyzed by a Direct Methanol Fuel Cell test system. Due to lower catalyst activity of the synthesized catalyst, catalyst preparation method is modified and 5 other catalysts, having different compositions are synthesized. Cyclic voltammetry is used to analyze electrochemical properties of catalyst, synthesized by modified preparation method. Electrochemical property of synthesized catalysts by modified process is similar to literature values. The electrochemical activity of Pt:Ru(1:1)/C[1:1] catalyst are slightly better than a commercial catalyst. It is observed that adding RuO₂ to platinum-carbon –ruthenium triplet, decreased the electrochemical activity. Furthermore, to investigate the effect of drying temperature on the activity, catalyst samples are dried at 70 °C and 150 °C. The comparative results showed that drying catalysts at 150 °C has negative effect on the catalyst activity.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana destek veren eşim Sema Civaş'a ve tüm aileme,

Bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mahmut Bayramoğlu'na,

Laboratuar çalışmalarında bana yardımcı olan arkadaşlarım Araş. Gör. Furkan DüNDAR'a, Araş. Gör. Abdurrahman Akyol'a, Araş. Gör. Hikmet Okkay'a, Uzman Başak Temur'a. Araş. Gör. Elif Gedikli'ye, Aytekin Uzunoğlu'na

Elektrokimyasal analizlerde yardımcı olan Doç. Dr. Ali Ata'ya,

Ayrıca gösterdikleri desteklerden Çevre Mühendisliği Bölümünden Araş. Gör. Halil Hız'a, Araş. Gör. Coşkun Aydın er'e, Araş. Gör. Serdar Kara'ya, Araş. Gör. Mahir İnce 'ye ve tüm GYTE personeline teşekkürlerimi sunarım.

Abdulkadir Civaş

Ocak 2008

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT HÜCRESİ	4
2.1. PEM Yakıt Hücreleri	7
2.2 Yakıt Hücresinin Uygulamaları	9
3. DOĞRUDAN METİL ALKOL YAKIT HÜCRELERİ	10
3.1. DMYH Termodinamiği	11
3.2. DMYH Elektrokimyası	13
3.3. DMYH Bileşenleri	17
3.3.1. Akış Kanalları	18
3.3.2. Difüzör Tabakaları	19
3.3.3. Katalizör Tabakaları	20
3.3.4. Polimer Elektrolit Membran	21
3.4. DMYH Çalışma Prensipleri	23
3.4.1. Anot Besleme Debisi	24
3.4.2. Metil Alkol Konsantrasyonu	24
3.4.3. Çalışma Sıcaklığı	24
4. KATALİZÖR HAZIRLAMA METOTLARI	27
4.1. Emdirme Metodu	28
4.2. Kolloid Metodu	30
4.3. Mikroemülsiyon Metodu	32
4.4. Katalizör Üretiminde Kullanılan Malzemeler	34

5. MALZEME VE YÖNTEM	36
5.1. Malzeme	36
5.2. Deneysel Tasarım	36
5.3. Katalizör Sentez Yöntemi	41
5.4. Modifiye Edilmiş Sentez Yöntemi	43
5.5. Elektrokimyasal Ölçüm	49
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	52
7. ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	60
EK	64
ÖZGEÇMİŞ	70

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
a	Tafel Sabiti, V
A	Amper
b	Tafel eğimi
E	Gerilim, V
$E_{baş}$	Döngüsel voltametrede metanol oksidasyonunun başladığı gerilim
E_p	Döngüsel voltametrede En yüksek Akım değerinin görüldüğü gerilim, V
E_{ter}	Tersinir hücre gerilimi, V
F	Faraday sabiti, 96485 A.s/mol
h_f	Oluşum entalpisi, kJ/mol
h_f	Oluşum entalpisi, kJ/mol
I_p	Döngüsel voltametrede en yüksek akım değeri, A
i	Akım Yoğunluğu, A/cm ²
j	Reaktantların akısı, mol/(s.cm ²)
m_C	Karbon kütlesi, mg
m_{Pt}	Platin kütlesi, mg
m_{Ru}	Rutenyum Kütlesi, mg
m_{RuO_2}	Rutenyum oksit kütlesi, mmol
m_{Rut}	Toplam Rutenyum miktarı, mg
n	Redoks tepkimesinde transfer olan e ⁻ sayısı
n_{Ru}	Rutenyum mol miktarı, mmol
n_{RuO_2}	Rutenyum oksit mol miktarı, mmol
q	Yük, A.s/mol
$R_{hüc}$	Hücre direnci, ohm/cm ²
s	Standart Entropi, kJ/(mol.K)
S_f	Oluşum entropisi, kJ/(mol.K)
T	Sıcaklık, K

W_e	Elektriksel iş, J/mol
W_e	Elektriksel iş, J/mol
x	Molce terkipteki rutenyumun platine oranı
y	Molce terkipteki rutenyum oksitin platine oranı
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi, kJ/mol
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi, kJ/mol
ΔH	Entalpi değişimi, kJ/mol
ΔH	Entalpi değişimi, kJ/mol
ΔS	Entropi değişimi, kJ/(mol.K)
ΔS	Entropi değişimi, kJ/(mol.K)
ΔV_{akt}	Aktivasyon Aşırı Gerilimi, V
ΔV_{ohm}	Ohmik Aşırı Gerilimi, V
η	Teorik verim

Kısaltmalar	Açıklama
ADV	Açık Devre Voltajı
AAS	Atomik Adsorbsiyon Spektrometresi
AYH	Alkali Yakıt Hücresi
C	Vulcan XC 72
DMYH	Doğrudan Metil Alkol Yakıt Hücresi
e ⁻	Elektron
HCHO	formaldehit
IPA	İzopropil alkol
K1	70 °C’de kurutulmuş Pt:Ru:RuO ₂ (2:1:1)/C[1/1]katalizörü
K2	70 °C’de kurutulmuş Pt:Ru:RuO ₂ (3:2:1)/C[1/1]katalizörü
K3	70 °C’de kurutulmuş Pt:Ru:RuO ₂ (3:1:2)/C[1/1]katalizörü
K4	70 °C’de kurutulmuş Pt:Ru (1:1)/C[1/1]katalizörü
K5	70 °C’de kurutulmuş Pt:RuO ₂ (1:1)/C[1/1]katalizörü
K6	150 °C’de kurutulmuş Pt:Ru:RuO ₂ (2:1:1)/C[1/1] katalizörü
K7	150 °C’de kurutulmuş Pt:Ru:RuO ₂ (3:2:1)/C[1/1] katalizörü
K8	150 °C’de kurutulmuş Pt:Ru:RuO ₂ (3:1:2)/C[1/1] katalizörü
K9	150 °C’de kurutulmuş Pt:Ru (1:1)/C[1/1] katalizörü
K10	150 °C’de kurutulmuş Pt:RuO ₂ (1:1)/C[1/1] katalizörü
KOH	Potasyum Hidroksit
MEK	Membran Elektrot Katmanı
MeOH	Metil Alkol
NaOH	Sodyum Hidroksit
	Proton Exchange Membrane
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PSA	Perflorosülfonik asit
Pt	Platin
Ru	Rutenyum
Rutenyum oksit	RuO ₂ .xH ₂ O
SHE	Standart Hidrojen Elektrodu
Sodyum sitrat	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇

TFE	Tetrafloro-etilen
Ticari	Ticari Pt:Ru(2:3)/C[1.13/1] katalizörü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yakıt Hücresi Temel Çalışma Prensibi	4
2.2 PEM Yakıt Hücresi Temel Çalışma Prensibi	7
3.1 Yakıt Hücresi Polarizasyon Eğrisi	16
3.2 Akış Kanalı	19
3.3 Nafion İyonomerinin Kimyasal Yapısı	21
3.4 Yakıt Hücresi Polarizasyon Eğrisi	24
5.1 Deney düzeneğinin şematik gösterimi	44
5.2 Döngüsel voltametre cihazı	50
6.1 RuO ₂ 'nin katalizörlerdeki miktarları ile I _p etkileşimi	55
6.2 RuO ₂ 'nin katalizörlerdeki miktarları ile E _p etkileşimi	55
6.3 RuO ₂ 'nin katalizörlerdeki miktarları ile E _{baş} etkileşimi	56
6.4 70 °C ve 150 °C sıcaklıkta kurutulan katalizörlerin I _p değerlerinin karşılaştırılması	57
6.5 70 °C ve 150 °C sıcaklıkta kurutulan katalizörlerin E _p değerlerinin karşılaştırılması	57
6.6 70 °C ve 150 °C sıcaklıkta kurutulan katalizörlerin E _{baş} değerlerinin karşılaştırılması	58

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yakıt Hücresi Türleri ve Temel Özellikleri	5
4.1 Emdirme Metodu ile Hazırlanan Katalizörlerin Listesi ve Performans İfadeleri	30
4.2 Kolloid yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin listesi ve performans ifadeleri.	32
4.3 Mikro emülsiyon yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin listesi ve performans ifadeleri	33
5.1 Deneylerde kullanılan malzemeler ve özellikleri	36
5.2 Deneysel tasarımda kullanılan bileşen adını, kodunu ve minimum-maksimum oranı	37
5.3 Deney planı	40
5.4 Deney sırası ve katalizörlerin terkipleri	44
5.5 Katalizörlerin kütlece yüzdeleri	46
5.6 Sentezlerde kullanılan Sitrik asit ve formaldehitin miktarları	48
5.7 Elektrokimyasal analizler için hazırlanan katalizör karışımlarının içeriği	50
6.1 Optimal Deneysel Tasarıma göre sentezlenmiş anot katalizörlerinin performans değerleri	52
6.2 70 °C de kurutulmuş anot katalizörlerinin elektrokimyasal özellikleri	54
6.2 Tablo 6.2. 150 °C de kurutulmuş anot katalizörlerinin elektrokimyasal özellikleri	56

1. GİRİŞ

Konvansiyonel enerji kaynakları ile enerji üretiminin Dünya'ya zarar verdiği ve bu enerji kaynaklarının sonsuz değil tükenebilir oldukları gerçeği 1990'lı yıllarda fark edilmiştir. Bunun üzerine alternatif enerji kaynakları üzerine yapılan araştırmalara ayrılan bütçeler artırılmış ve dolayısıyla bu konuda yapılan araştırmalar büyük bir ivme kazanmıştır. Araştırmalara göre güneş panelleri, yakıt hücreleri ve bataryalar üzerinde yapılabilecek bazı temel geliştirmeler karşılığında gelecekte konvansiyonel enerji kaynaklarının yerini rahatlıkla alabilirler. Bu enerji kaynaklarından yakıt hücreleri farklı enerji taleplerine cevap verebilecek çeşitte, temiz, sessiz ve modüler olması bakımından diğerlerine göre daha çok ilgi çekmektedir (Hoogers, 2005).

Yakıt hücreleri, beslenen yakıtın elektrokimyasal enerjisini her hangi bir yanma olayı gerçekleşmeden doğrudan elektrik ve ısı enerjisine dönüştüren bir cihazdır ve kullanılan elektrolit tipine göre isimlendirilirler (Williams, 2002).

Katı polimer elektrolit kullanan yakıt hücrelerinin sahip oldukları avantajlar sebebiyle cep telefonu, diz üstü bilgisayar ve otomobil gibi özellikle taşınabilir ve hareketli cihazlarda kullanılması düşünülmektedir. Mobil uygulamalarda, sıvı yakıtların birim hacim başına düşen enerji yoğunluğunun daha yüksek olması sebebiyle gaz yakıtlara göre daha tercih edilir durumdadırlar. Fakat sıvı yakıt olarak kullanılan metil alkol, etil alkol ve formik asit gibi yakıtların yakıt hücreleri katalizörlerinde yükseltgenme reaksiyonlarının yavaş olmaları sebebiyle gaz yakıt olan hidrojenden daha düşük enerji üretebilmektedirler. Buna rağmen sıvı yakıtların düşük enerji ihtiyacı olan cep telefonları, cep bilgisayarları ve diz üstü bilgisayarlar gibi elektronik cihazların enerji ihtiyacını karşılamak üzere ticari ürün olarak kullanılması düşünülmektedir.

Kullanılan sıvı yakıtlar arasında metil alkol yüksek elektrokimyasal aktivite ve yüksek enerji yoğunluğu ile diğerlerinden öne çıkmaktadır (Qian et al., 2006). Ayrıca 1.21 gibi yüksek teorik verim ve % 96 gibi yüksek bir verimle çalışma potansiyeline sahiptir. Bu olumlu özelliklerine rağmen Doğrudan Metil Alkol Yakıt Hücresi

(DMYH) anottan katoda metil alkol taşınması ve yavaş metil alkol elektro-oksidasyonu yüzünden pratik hücre verimi % 60'ı geçememektedir.

Yapılan araştırmalar göstermiştir ki DMYH performansını geliştirmek için daha etkin anot katalizörleri geliştirilmelidir. Mevcut platin ve rutenyum alaşımları daha etkin bir yöntemle geliştirilmeli ve metil alkol yükseltgenmesini hızlandıracak ve reaksiyon aktivasyon enerjisini düşürecek yeni katalizörler sentezlenmelidir (Liu. H. Et al., 2006).

Günümüzde Pt- Ru ikili alaşımları DMYH anot katalizörü olarak en yaygın kullanılan katalizörlerdir. Bu ikili karışımın yanına veya ikili karışımda ki Ru yerine protonik ve elektronik iletkenliği olan $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ eklemek katalizör performansı üzerinde olumlu veya olumsuz etki yapabilmektedir (Scheiba et al., 2006, Profeti L.P.R. et al, 2006).

Bu tezde DMYH için Karbon destekli, Pt-Ru tabanlı ve RuO_2 içeren nano boyutlu anot katalizörü sentezlenmiş ve RuO_2 varlığının ve katalizör kurutma sıcaklığının anot katalizör elektrokimyasal aktivite olan etkileri incelenmiştir.

Sentezde indirgen olarak formaldehit kullanılmıştır. Formaldehit katalizör tuzlarını oldukça hızlı bir şekilde indirger. Ayrıca formaldehit ile indirgenmiş katalizörlerin performanslarının yüksek olduğu literatürde belirtilmiştir (Wang Z.-B et al., 2007). Katalizör sentezi sırasında ortamın pH'ını kontrol edebilmek için sodyum sitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) eklenmiştir. Sodyum sitrat pH üzerinde tampon görevi görmenin yanı sıra katalizör tanecik boyutunu da ayarlamaya da yardımcı olmaktadır (Guo J.W. et al, 2005).

Diğer yandan, katalizörlerin etkinliklerinin standart bir DMYH test sistemiyle ölçülmesi pahalı bir yöntem olup, ayrıca yakıt hücresinin membran, katot katalizörü ve difüzör gibi diğer bileşenlerinden gelebilecek performans kayıpları katalizörlerin aktivitelerini tam olarak değerlendirilmesini engelleyebilmektedir. Bu sebeple sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri döngüsel voltametre cihazı ile ölçülmüştür. Bu yöntemle, üretilen katalizörlerin performansı hızlı ve ucuz bir şekilde doğrudan ölçülebilmektedir.

Bu tezin ikinci bölümünde yakıt hücresi teknolojisi genel hatları ile anlatılmış ve PEM yakıt hücresi çalışma prensiplerine kısaca değinilmiş ve yakıt hücrelerinin uygulamaları hakkında bilgiler verilmiştir.

Üçüncü bölümde DMYH termodinamiği, elektrokimyası, bileşenleri, çeşitleri ve çalışma prensiplerine değinilmiş ve DMYH'nin karmaşık yapısı kabaca belirtilmiştir.

Dördüncü bölümde katalizörlerin DMYH'ndeki etkisi incelenmiştir. Katalizör terkbibinin, sentezinin ve elektrolit yapımında kullanılan malzemelerin etkisi ile ilgili literatür aktarılmıştır.

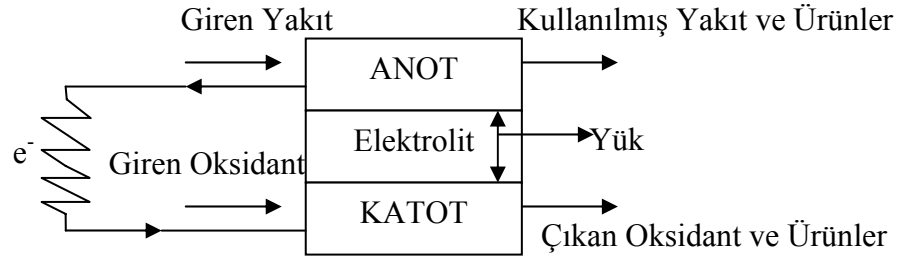
Beşinci bölümde katalizör sentezlenme ve döngüsel voltametre ile karakterizasyon bölümleri anlatılmıştır.

Altıncı bölümde deney sonuçları verilmiş ve yorumlanmıştır.

Yedinci bölümde bu tezle ilgili yapılması gereken ek çalışmalar belirtilmiştir.

2. YAKIT HÜCRESİ

Yakıt hücreleri bir yakıtın elektrokimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir cihazdır. Reaktantlar beslendiği müddetçe sürekli çalışan bir pil gibi gerilim üretir. Oluşan gerilim akım çekilerek kullanılabilir. Günümüzde değişik amaçlar için kullanılabilen yakıt hücreleri vardır.



Şekil 2.1. Yakıt hücresi temel çalışma prensibi.

Yakıt Hücreleri anot ve katot isimli iki kısımdan ve bu iki kısmı birbirinden ayıran bir elektrolit tabakasından meydana gelmiştir. Şekil 2.1. de açıkça görüldüğü gibi anot kısmına giren yakıt uygun elektro-katalizörler varlığında yükseltgenir ve yakıttaki kimyasal bağların kopması sonucu elektronlar ve bir yük açığa çıkar. Elektron (e^-)lar anodun dışına taşınırlar ve elektrolite uğramadan katoda girerler. Katot kısmında ise oksidant elektron alarak indirgenir ve reaksiyonu tamamlayacak yükü alır veya verir. Yük anotta veya katotta oluşabilir ve temel özelliği karşı kutba elektrolit içinden geçerek transfer olmasıdır. Yakıt hücrelerinde tüm bu işlemler eşzamanlı gerçekleşir ve bu iki yarı hücre toplamında gerilime sahip bir tam hücre oluşur.

Yakıt hücreleri kullanılan elektrolit tipine bağlı olarak farklı isimde adlandırılırlar ve çeşitleri genellikle elektrolit cinsine göre belirlenir.

Tablo 2.1. Yakıt hücresi türleri ve temel özellikleri

Yakıt Hücresi tipi	Elektrolit	Taşınan yük	Yakıt	Çalışma Sıcaklığı, °C
Alkali	KOH	OH^-	H_2	60–240
Katı polimer	Polimer film	H^+	H_2 , MeOH	20–120
Fosforik asit	Fosforik asit	H^+	H_2	150–220
Erimiş karbonat	Alkali karbonat	CO_3^{2-}	H_2 , CO , CH_4	600–700
Katı oksit	Metal oksit	O^{2-}	H_2 , CO , CH_4	800–1000

Tablo 2.1. de gösterildiği gibi her yakıt hücresi elektrolitine göre sınıflandırılmış ve isimlendirilmiştir. Her birinin elektrolitinde taşınan yükü, yakıtı ve çalışma sıcaklığı açıkça belirtilmiştir.

Alkali Yakıt Hücreleri (AYH)'nde elektrolit olarak, yüksek sıcaklıklarda % 85'lik Potasyum hidroksit (KOH), düşük sıcaklıklarda % 35-50'lik KOH çözeltisi kullanılır. Elektrolit asbest gibi bir matris içinde tutulur ve Nikel, gümüş, metal oksit ve soy metaller gibi birbirinden farklı katalizörler kullanılabilir. Katot kısmına oksijen ve su beslenir. Oksijen ve suyun tepkimesinde hidroksil yükleri oluşur ve hidroksil yükleri katottan anoda transfer olur. Anotta bu hidroksil iyonları hidrojen ile tepkimeye girerek su ve elektron açığa çıkarırlar. Açığa çıkan elektron bir dış devre vasıtasıyla katoda ulaşır ve döngüyü tamamlarlar. AYH'leri yakıtta veya oksidantta bulunan eser miktardaki karbondioksit veya herhangi başka bir safsızlığa karşı dayanıksızdırlar. Bu sebeple saf hidrojen, oksijen ve su varlığında çalışabilirler. AYH'leri 1960 yılından beri Apollo ve uzay uçuş programlarında kullanılmaktadırlar ve hassas çalışma şartları sebebiyle daha çok kapalı sistemlerde kullanılırlar. Katalizörü ucuz olmasına rağmen hassas çalışma şartları sebebiyle hala kullanılamamaktadır.

Katı polimer yakıt hücreleri elektrolit olarak katı polimer membran kullanılırlar. Katı polimer yakıt hücrelerinde taşınan yük Proton olduğu için katı polimer yakıt hücrelerine Proton Geçirgen Membran veya Polimer Elektrolit Membran denmiştir

ve kısaca PEM olarak isimlendirilirler. Bölüm 2.1. de PEM yakıt hücreleri ile ilgili ayrıntılı bilgiler verilmiştir.

Fosforik asit yakıt hücreleri elektrolit olarak konsantre fosforik asit kullanırlar. Fosforik asit daha çok Silisyum karbür matrisi içinde alıkonulur ve anot ve katotta elektro-katalizör olarak Platin kullanılır. Anot kısmına beslenen hidrojen yükseltgenir ve oluşan proton, elektrolitten geçerek katoda gider. Katoda beslenen oksijen elektrolitten gelen proton ve devreyi dışarıdan tamamlayan elektron ile birleşerek su açığa çıkarır. Fosforik asit yakıt hücreleri 150 ila 220 °C arası sıcaklıklarda çalışır.

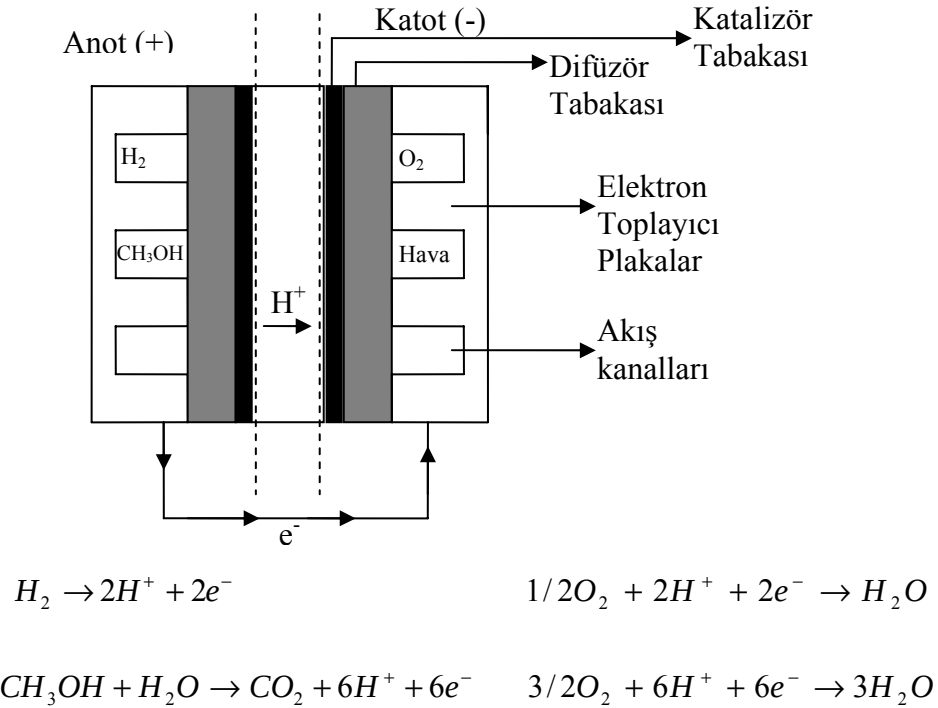
Erimiş karbonat yakıt hücreleri Lityum Aluminat seramik matrisi içinde tutulmuş, lityum, sodyum, potasyum gibi alkali karbonatların kombinasyonu ile oluşan bir elektroliti vardır. 600–700 °C çalışma sıcaklığı arasında bu karbonat iyonları oldukça iletken bir eriyik tuz oluştururlar. Bu kadar yüksek sıcaklıklarda elektro-katalizör olarak genellikle soy metal kullanılmasına gerek yoktur. Erimiş karbonat yakıt hücreleri ısı geri kazanımı sağlandığında % 80 verimle çalışabilmektedir. Bu sebeple termik santrallerde, konut-tesis enerji ihtiyacı karşılanmasında kullanılırlar.

Katı oksit yakıt hücrelerinde yitrium oksit veya zirkonyum oksit gibi gözenekli olmayan katıları elektrolit ve katalizör olarak kullanılırlar. Bu hücreler 800–1000 °C arası sıcaklıklarda çalıştırıldıklarında oksijen iyonları arasında iyonik iletkenlik gerçekleşir ve katottan anoda taşınan oksijen iyonu reaksiyonu tamamlar. Katı oksit yakıt hücreleri erimiş karbonat yakıt hücreleri gibi ısı geri kazanımı ile çalıştıklarında %85 verime kadar çıkabilmektedirler. Katı oksit yakıt hücreleri ürettiği yüksek enerji yoğunluğu ile otel ve denizaltıların enerji ihtiyaçlarını gidermekte kullanılırlar (Barbir, 2005).

2.1. PEM Yakıt Hücreleri

Katı polimer yakıt hücrelerinde elektrolit olarak katı polimer film kullanılır. Polimer filmin görevi anot ve katottaki kimyasalları birbirinden ayırmak, anot ve katot arasında yalıtkan görevi görüp elektron transferini engellemek ve anotta oluşan protonları katoda geçmesine izin vermektir.

Katı polimer yakıt hücrelerinin merkezinde bulunan elektrolit anot ve katot tarafında bulunan iki gözenekli, elektriksel olarak iletken elektrotlar tarafından sıkıştırılmıştır. Bu elektrotlar karbon bez, karbon kâğıt veya her hangi bir iletken metalden yapılmış olabilir. Her iki elektrot ile katı polimer membran arasında genellikle Pt tabanlı olan, elektrokimyasal reaksiyonları gerçekleştiren katalizörler vardır. Bu katalizör tabakası difüzör tabakalarına veya membran yüzeyine yerleştirilmiş olabilir. Hücrenin en dış kısmında bulunan akış kanalı ve elektron toplayıcı tabakalar, grafit, çelik veya buna benzer elektriksel olarak iletken ve işlenebilir malzemelerden yapılmıştır.



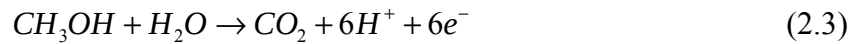
Şekil 2.2. PEM yakıt hücresi temel çalışma prensibi

Katı polimer yakıt hücrelerinde elektrokimyasal reaksiyonlar elektrolit ve membran arasındaki katalizör yüzeyinde gerçekleşir. Şekil 2.2.'de şematik olarak gösterildiği gibi beslenen yakıt anot kısmında elektron ve proton vermek üzere parçalanır. Anot kısmına Hidrojen beslendiğinde her hangi bir atık çıkmazken, metil alkol (MeOH) beslendiğinde atık olarak karbondioksit çıkar. Parçalanmış yakıttan çıkan elektronlar önce elektrotlardaki difüzör tabakalarına daha sonra anotta bulunan elektron toplayıcı plakalara ulaşır. Anottan katoda bağlanan bir iletken vasıtasıyla katot elektron toplayıcı plakaya ulaşırlar ve buradan katot difüzör tabakasına ve en sonunda katot katalizör tabakasına ulaşırlar. Yakıtın parçalanmasından açığa çıkan protonlar ise katı polimer içinden taşınarak katot kısmındaki katalizörlere ulaşırlar. Katot kısmına gelen oksidant polimerden gelen proton ve difüzör tabakasından gelen elektronlar ile reaksiyona girerek tepkimeyi tamamlarlar.

Hidrojen yakıt hücresi için:



Reaksiyonları sırasıyla anot ve katotta gerçekleşirken DMYH için anot ve katotta sırasıyla,



reaksiyonları gerçekleşir.

Bu tezde yapılan çalışmalar metil alkol yakıt hücreleri ile ilgili olduğu için ileriki bölümlerde metil alkol yakıt hücreleri termodinamiği, kinetiği ve hücre bileşenleri ile ilgili ayrıntılı bilgiler verilecektir.

2.2 Yakıt Hücresinin Uygulamaları

Yakıt hücreleri son 10 yılda gözdeleşen bir alan olmasına rağmen konvansiyonel enerji üretim yöntemleri ile kıyaslandıklarında daha verimli çalışabilir olmaları, sıfır veya çok az CO₂ emisyonuna sebep olmaları, çevre dostu olmaları, basit olmaları, enerji üretmek için herhangi bir ek parçaya ihtiyaç duymamaları, hareket eden bir parçaları olmaması sebebiyle uzun ömürlü olabilmeleri, modüler, sessiz ve mikrowatt ile megawatt arasında değişen aralıklarda rahatlıkla hizmet verebilecek olmalarından dolayı günümüzde enerji ihtiyacı bulunan her hangi bir cihaz, araç ve alan için kullanılmaları düşünülmektedir. Şu ana kadar pek çok uygulamada enerji ihtiyacını yakıt hücreleri ile gidermek için dünyanın önde gelen firmaları ürünler çıkarmışlardır.

Gelecek 10 yıl içinde yakıt hücrelerinin insan hayatında oldukça önemli bir pay sahibi olacağı beklenmektedir.

3. DOĞRUDAN METİL ALKOL YAKIT HÜCRELERİ

Doğrudan metil alkol yakıt hücresi, katı polimer yakıt hücrelerinin en popüler olan ve sıfır emisyon yayan Hidrojen yakıt hücrelerinin yakıt üretiminin, depolanmasının ve taşınımının getirdiği dezavantajlar dikkate alındığında gün geçtikçe daha çok umut vadeden bir yakıt hücresidir çünkü yakıt olarak depolanması kolay sıvı metil alkol ve su karışımı kullanılır. Bu yüzden ideal yakıt hücreleri olarak adlandırılırlar çünkü sıvı yakıtın depolanması daha kolaydır ve günümüzde kullanılan mazot-benzin gibi yakıtların altyapısını herhangi bir değişim olmaksızın kullanabilir. Ayrıca sıvı yakıtın gazla oranla birim hacimdeki enerji yoğunluğunun daha yüksek olması da doğrudan metil alkol yakıt hücrelerini hidrojene göre daha umut vaadederek yapmaktadır. Bunlara rağmen metil alkol elektro-oksidasyonunun yavaş gerçekleşmesi, anottan katoda geçen metil alkolün hücre verimini düşürmesi ve mevcut katalizörler ile metil alkol yıkımının aktivasyonunun yüksek olması metil alkol yakıt hücrelerinin yaygınlaşmasında ciddi bir engeldir ve hidrojen yakıt hücresinin verim ve güç üretimi ile kıyaslandığında daha düşük sonuçlar vermektedir. Bu dezavantajları gidermek için yeni elektrolitlerin, katalizörlerin ve membranların geliştirilmesi ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır. Bu dezavantajlara rağmen doğrudan metil alkol yakıt hücrelerinin mevcut verim ve performansı cep bilgisayarları, cep telefonları ve diz üstü bilgisayarlar gibi cihazların kullanımını karşılayacak durumdadır ve bu ürünleri üreten firmalar çok yakında doğrudan metil alkol yakıt hücreleri ile çalışan ürünlerini piyasaya sürecektir. Böylece haftalarca enerji yüklemeye gerek kalmadan çalışabilecek bilgisayarlar ve aylarca şarj etmeden kullanılacak cep telefonları hayatımıza gireceklerdir.

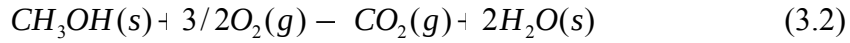
DMYH'sinde genellikle elektrolit olarak Nafion membran, katalizör olarak ise anot kısmında Pt-Ru katalizör ikilisinde oluşan, katotta ise Pt'den oluşan çeşitli katalizörler kullanılmaktadır. İleriki bölümlerde bu konular ayrıntılı bir şekilde değerlendirilecektir.

3.1 DMYH Termodinamiği

Yakıt hücresinde herhangi bir yanma meydana gelmediği için teorik olarak metil alkolün kimyasal enerjisinin tamamının elektrik enerjisine dönüştürülebileceği düşünülebilir fakat her kimyasal reaksiyonda entropi üretildiğini düşünürsek bu görüş geçerli olamaz. Reaksiyon entalpisinin ne kadarlık oranının enerjiye çevrilebileceği Gibbs serbest enerjisinde belirtilmiştir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.1)$$

Gibbs serbest enerjisi ifadesine göre DMYH’nde gerçekleşen reaksiyonda $T\Delta S$ kadarlık bir enerji ısıya dönüştürülecektir ve bu enerji geri kazanılamaz olacaktır. 25 °C sıcaklık için DMYH anot reaksiyonun ΔG ’sini hesaplayacak olursak;



$$\Delta H = 2(h_f)_{H_2O} + (h_f)_{CO_2} - (h_f)_{CH_3OH} - 3/2(h_f)_{O_2} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2 * (-285.83) + (-393.51) - (-239.2) \\ &= -725.97 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\Delta S = 2(s_f)_{H_2O} + (s_f)_{CO_2} - (s_f)_{CH_3OH} - 3/2(s_f)_{O_2} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2 * 0.06995 + 0.213785 - 0.1268 - 3/2 * 0.205152 \\ &= -0.080843 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= -725.97 - 298.15 * (-0.080843) \\ &= -701.87 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Bu hesaplamalara göre 3.2 denklemindeki reaksiyondan elde edilebilecek maksimum kullanılabilir enerji 701.87 kJ/mol’dür.

Teorik hücre gerilimini hesaplamak için ise önce elektriksel iş tanımlamamız gerekmektedir.

$$W_e = qE \quad (3.7)$$

Bir yakıt hücresinde transfer edilen toplam yük ise,

$$q = nF \quad (3.8)$$

Olarak ifade edilir. Buna göre bir yakıt hücresinde yapılan elektriksel iş

$$W_e = nFE \quad (3.9)$$

Şeklinde olur. Yukarıda belirtildiği gibi bir reaksiyondan elde edilebilecek maksimum enerji Gibbs Serbest Enerjisi kadardır. Yani,

$$W_e = - \Delta G \quad (3.10)$$

Buna göre bir hücrenin teorik potansiyeli

$$E = \frac{- \Delta G}{nF} \quad (3.11)$$

Olur.

Herhangi bir enerji dönüştüren cihazın verimi enerji girişi ile kullanılabilir enerji çıkışı olarak tanımlanır. Yakıt hücrelerinde yararlı enerji çıkışı üretilen elektrik enerjisidir. Enerji girişi ise metil alkol ve suyun entalpisidir. Tüm Gibbs serbest enerjisinin elektrik enerjisine çevirilerse bir doğrudan metil alkol yakıt hücresinde ulaşılacak maksimum verim:

$$\eta = \frac{- \Delta G}{- \Delta H} = \frac{- 701.87}{- 725.97} = 0.9668 \quad (3.12)$$

Olur. DMYH tersinir koşullarda çalıştırıldığında, tersinir hücre gerilimi;

$$E_{ter} = \frac{- \Delta G}{nF} = \frac{701.87}{6 \times 96.485} = 1.212 \text{ V} \quad (3.13)$$

olur.

3.2. DMYH Elektrokimyası

Yakıt hücresinde reaksiyonlar anot-katot kısmında eş zamanlı olarak, iletken difüzör tabakası ile polimer elektrolit membran arasındaki katalizör tabakasında gerçekleşir. Bu reaksiyonlar elektrokimyasal olarak gerçekleştiklerinden reaksiyon hızı aktivasyon enerjisi bariyerine bağlıdır.

Elektrokimyasal reaksiyonun hızı birim zamanda reaksiyon sonucu oluşan elektronun miktarına bağlıdır. Faraday kanununa göre

$$i = nFj \quad (3.14)$$

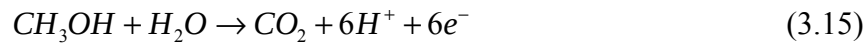
Bu yüzden elektrokimyasal hız hücreye bağlanan bir akımölçer cihaz sayesinde kolaylıkla belirlenebilir. Böylece harcanan reaktantlara karşılık ne kadar akım elde edilebileceği hesaplanabilir.

Doğrudan metil alkol yakıt hücresi elektrokimyasını anlamak için, katalizör yüzeyinde olan reaksiyonları anot ve katot kısmı için göz önüne almak ve kinetik ifadeleri simültane çözmeyi gerektirir (M.R. Shivhare et al, 2006, K. Sundmacher et al., 2001 ve T. Vidakovic et al, 2005).

Katotta oksijenin Pt aktif sitelerine adsorblanması ve kimyasal olarak indirgenmesi tek basamaklı gerçekleşen bir reaksiyondur.

Doğrudan metil alkol yakıt hücresinin anot ve katot kısmında eş zamanlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar:

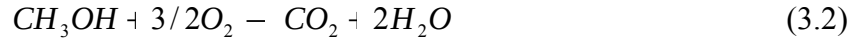
Anotta



Katotta

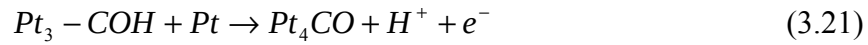
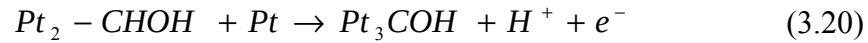
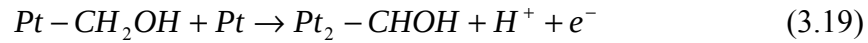
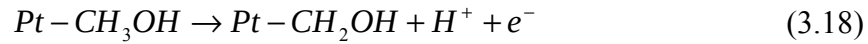


Toplam

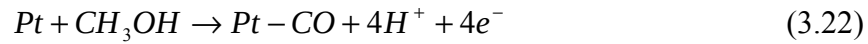


Olarak özetlenebilir. Anotta meydana gelen metil alkolün parçalanma reaksiyonu çok basamaklıdır ve farklı katalizörler varlığında farklı şekillerde gerçekleşir. Son yapılan çalışmalara göre platin yüzeyinde reaksiyon mekanizmasının özeti aşağıdaki gibidir (Leger, 2001).

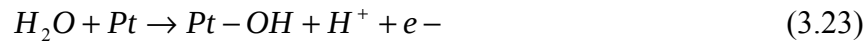
İlk olarak metil alkol platin yüzeyine adsorblanır ve daha sonra bir proton ve elektron açığa çıkar.



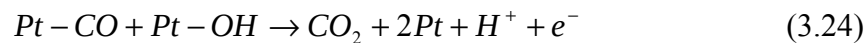
Bu 4 adım çok hızlı olduğundan 4 bağ kopuşu tek denklemlerle özetlenebilir.



3.22 reaksiyonu daha proton açığa çıkaramaz ve istenmeyen bir durumdur çünkü Pt'den CO bağını koparmak çok zordur. Bu duruma DMYH'nde karbon monoksit zehirlenmesi denmektedir. Bu sebeple DMYH sadece metil alkol ile çalışmaz. DMYH'ne yakıt olarak su ile metil alkol yüklendiğinden bu zehirlenmeyi atlatmak için



reaksiyonundan gelen Pt-OH, Pt-CO ile tepkimeye girmelidir. 3.23 reaksiyonu DMYH'nin yavaş gerçekleşen bir reaksiyonudur.



Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için Pt-CO ile Pt-OH'ın komşu sitelerde olması gereklidir. Aksi halde bu reaksiyon gerçekleşmez. Bu adım DMYH'nin yavaş gerçekleşen bir başka reaksiyonudur ve DMYH anot reaksiyonunda reaksiyon hızını 3.23 ve 3.24 reaksiyonları belirler.

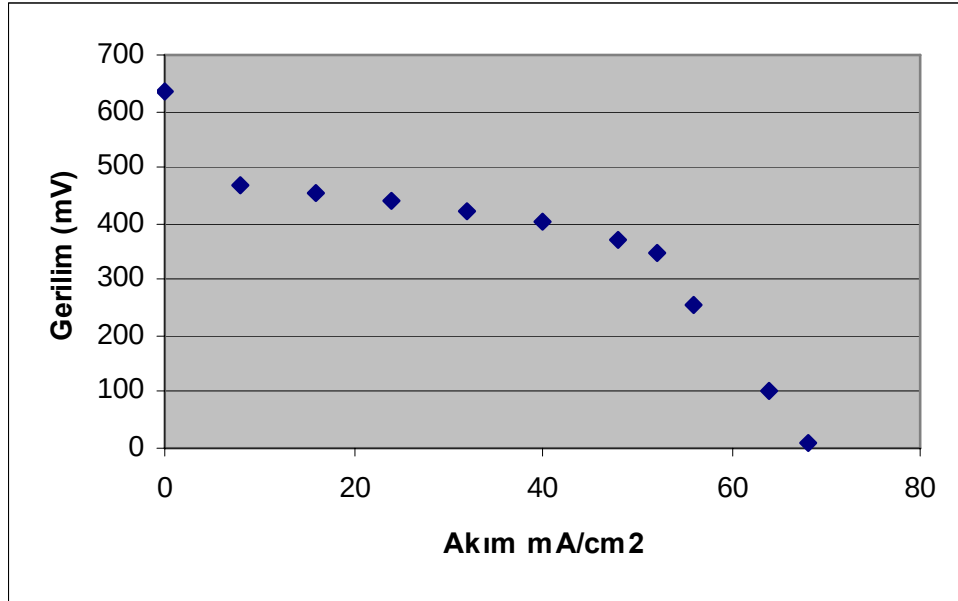
3.23 ve 3.24 reaksiyonlarının ikisi de yavaş gerçekleştiğinden reaksiyon hızını hangi reaksiyonun belirlediği belli değildir. Açık devre voltajından 0.4 V'a kadar hücre gerilimlerinde 3.23 reaksiyonu baskın iken, 0.4 V altı gerilimlerde 3.24 numaralı reaksiyon baskındır.

Bu adımlar gerçekleşirken ara basamaklarda istenmeyen reaksiyonlar ve ürünler de ortaya çıkabilir. Çalışmalar eser miktarda formik asit ve formaldehitin hücre çıkışında görülebileceğini göstermiştir. (Korzeniewski et al., 1998)

Bu sorunları gidermek için Platinin yanına 3.23 numaralı reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürecek ve bu basamağı hızlandıracak katalizörler araştırılmıştır. Bu etkiye sahip kalay, molibden, rutenyum atomları keşfedilmiştir. Rutenyum atomu diğerlerinden daha iyi performans göstermesi sebebiyle Platin atomunun yanında DMYH için genel anot katalizör olarak anılmış olsa da hala daha fazla performans elde etmek için araştırmalar devam etmektedir. Bu konuda 4. Bölümde ayrıntılı bilgiler verilecektir.

Bir DMYH'nin performansı birden fazla ölçüte bağlanabilir. Hazırlanan Membran Elektrot Katmanları (MEK) bir test sisteminde analiz edildiğinde genellikle akım değeri değiştirilir ve elde edilen gerilim değeri okunur. Bu yöntemle elde edilen akım-gerilim eğrilerine polarizasyon eğrisi denir.

Aşağıdaki şekil 25 cm²'lik bir Membran Elektrot Katmanından (MEK)' dan alınmıştır. MEK'nın anot kısmında 4 mg/ cm² Pt:Ru katalizörü katot kısmında ise 2 mg/ cm² Pt katalizörü kullanılmıştır. Yakıt hücresinin anot kısmına 0.5 M metil alkol 10 ml/dak. debisi ile beslenmiş, katot kısmına ise 1000 ml/dak. debisi ile kuru hava verilmiştir. Bu eğri çıkarılırken hücre sıcaklığı 35 °C'de sabit tutulmuştur.



Şekil 3.1. Yakıt hücresi polarizasyon eğrisi

Bu polarizasyon eğrisinde akımın 0 olduğu nokta Açık Devre Voltajı olarak adlandırılır ve sistemden akım çekilmeyen bir durumdur. Bu durumdaki 635 mV'luk hücre gerilimi, oluşabilecek maksimum gerilim olan 1.06 V'tan daha düşüktür. Bunun sebebi hücrede gerçekleşen aşırı gerilimlerdir. Bu aşırı gerilimler anottan katoda geçen metil alkolden ve katalizör aktivasyon kayıplarından gerçekleşir.

Hücreden akım çekilmeye başladığımızda çektiğimiz akım çok küçük olsa bile hücre geriliminde ani bir düşüş görülür. Bu ani düşüşün adı aktivasyon aşırı gerilimidir. Aktivasyon aşırı gerilimi yavaş elektrot kinetiğinden dolayı gerçekleşir. Aktivasyon polarizasyonunu çok basit bir şekilde Tafel denklemi ile ifade edebiliriz.

$$\Delta V_{akt} = a + b \log(i) \quad (3.25)$$

Akımın 8 mA/cm² ye sabitlendikten sonraki değerlerine baktığımızda gerilim değerinde sabit bir azalma görmekteyiz. 40 mA/cm² ye kadar devam eden bu sabit azalma hücreden akım çekildiğinde görülen bir aşırı gerilimden dolayı gerçekleşmektedir ve ohmik aşırı gerilimi olarak adlandırılırlar. Ohmik aşırı gerilim hücrenin iç direncinden kaynaklanır. Elektronlar katalizör tabakaları arasında seyahat ederken anot katalizör tabakası, anot difüzör tabakası, anot akış kanalı, katot akış

kanalı, katot difüzör tabakası ve katot katalizör tabakasından geçer. Elektronlar bu bölgelerden geçerken bir dirençle karşılaşılır. Bu direnç DMYH sinde ohmik aşırı gerilime sebep olur.

$$\Delta V_{Oh} = i.R_{hüc} \quad (3.26)$$

40 mA/cm² den sonraki akım değerlerine karşılık gelen gerilim değerlerinde dramatik bir düşüş vardır. Bu aşırı gerilim konsantrasyon aşırı gerilimi olarak adlandırılır ve hücre içinde kütle transferinin katalizör sitelerindeki metil alkolün yükseltgenme hızına yetişememesi yüzünden gerçekleşir. Konsantrasyon gerilimi daha yüksek konsantrasyonda metil alkol kullanılarak giderilebilir.

3.3. DMYH bileşenleri

DMYH temel olarak 4 bileşenden oluşur.

- 1- Akış kanalları
- 2- Difüzör tabakaları
- 3- Katalizör tabakaları
- 4- PEM membran

Yakıt hücresi her ne kadar basit bir cihaz olsa da her 4 bileşende ayrı karmaşık kimyasal ve fiziksel meydana gelmektedir. Bu karmaşıklıktan dolayı yakıt hücresine kara kutu benzetmesi yapılır. Öyle ki bir parametrenin değişimi söz konusu olamaz çünkü bir parametrenin değişimi ona bağlı olan başka parametrelerin değişmesine sebep olacaktır. Bu sebeple yakıt hücresi içindeki her bileşenin performansa etkisini ayrıntılı bir şekilde incelemek ve yorumlamak gereklidir.

3.3.1. Akış Kanalları

Akış kanalları yakıt hücresinin hem anot hem de katot kısmında bulunur. Anot akış kanallarında anot katalizör tabakasında tepkimeye girecek metil alkol ve su karışımını taşınır. Bu bölgeden gelen metil alkol ve su karışımı bu tabakadan anot difüzör tabakasına geçer. Anot difüzör tabakasından anot akış kanalına; elektron, karbondioksit ve tepkimeye girmemiş metil alkol ve su gelir. Hücreden akım çekildiğinde metil alkolün yükseltgenmesi sonucu açığa çıkan karbondioksit bu bölgedeki fiziksel olayları karmaşıktırır. Eğer akım yeterince güçlü değilse karbondioksit suyun içinde çözünür ve tek fazlı akış devam eder fakat yeterince fazla akım çekilirse anot akış kanalı çıkışında çift fazlı akış görülür. DMYH'nden çekilen akım yeterince çoksa oluşan gazın hacmi sıvı gaz hacminin 20 katına kadar çıkabilir.

Bu bölge modellemede önem taşır. DMYH modellenirken bu bölgede çift fazlı akış ihmal edilmemelidir ve model sonuçlarının kabul edilebilir olması için en az iki boyutlu modelleme yapılmalıdır. Maalesef böyle bir modelleme için oldukça karmaşık bilgisayar çözümlemeli yöntemler kullanılmaktadır (Krewer U. Et al., 2007).

Katot akış kanallarında ise katot katalizör tabakasında tepkimeye girecek oksidant ve elektron taşınır. Katot difüzör tabakasından ise tepkimeye girmemiş oksidant ve su gelir. Bu bölgede su çalışma sıcaklığına bağlı olarak gaz fazında veya sıvı fazında görülebilir.



Şekil 3.2. Akış kanalı

İyi bir akış kanalı reaktantları her bölgeye homojen bir şekilde dağıtmalı ve ürünlerin birikmeden difüzör tabakasından atılımını sağlamalıdır. Ayrıca akış kanallarının elektriksel iletkenliği yüksek olmalı ve kanaletler anot difüzör tabakası ile yeterince temas etmelidirler.

Akış kanalında bulunan kanalların geometrisi de performansa etki edecektir. Kanalın genişliği, derinliği ve geometrisi karbondioksitin ve elektronun difüzör tabakasından daha sorunsuz atılmasını sağlayabilmektedir. Araştırmalar kanal geometrisinin sağlayacağı avantajların yakıt hücresi performansına katkı sağlayacağını göstermektedir ve en uygun kanal geometrisi üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir (Krewer U. Et al., 2007).

3.3.2. Difüzör Tabakaları

Difüzör tabakaları akış kanalları ile katalizör tabakaları arasında bulunur. Difüzör tabakası akış kanallarından gelen reaktanları katalizör tabakası üzerine iyice yayılmasını sağlar. Ayrıca katalizör tabakasından gelen ürünleri akış kanalına aktarmaya yardımcı olmalıdır. Anot difüzör tabakasının bir görevi de katalizör tabakasına ve elektrolite destek olmaktır.

Anot difüzör tabakasında kaotik bir ortam vardır. Anottan gelen sıvı yakıtlar katalizörden gelen gaz-sıvı karışımı ile burada karşılaşır ve oldukça gözenekli bir ortamda zıt yönde hareket etmek isterler.

Difüzör tabakası olarak genellikle teflonlanmış karbon bez veya karbon kâğıt kullanılır. Difüzör tabakasının kalınlığı, teflon miktarı ve elektriksel iletkenliği hücre performansını etkileyen parametrelerdir (Xu C. Et al.,2006).

3.3.3. Katalizör Tabakaları

Katalizör tabakaları DMYH'nin en önemli kısımlarından biridir. Bu tabaka membran ve difüzör tabakaları arasında bulunur. Elektrokimyasal reaksiyonlar bu bölgede bulunan katalizör yüzeylerinde gerçekleşir. Katalizör yüzeyinde reaksiyonun gerçekleşmesi için reaktant (sıvı-gaz), elektron ve protonun bu bölgeye rahatça girip çıkması gerekmektedir.

Tepkimeye girecek reaktant difüzör tabakasında bulunan boşluklardan katalizör yüzeyine gelir. Tepkime sonucu oluşan veya tepkimeye girecek elektron ve proton ise kendi ortamlarında taşınmalıdır. Elektronlar iletken bir madde üzerinde taşınmalı iken protonlar iyonomerlerle taşınmalıdır. Bu halde katalizör yüzeyinde hem boşluk, hem elektriksel iletken tabaka, hem de proton iletken iyonomer katalizör yüzeyine temas etmelidir. Katalizörün yüzeyi ne kadar büyük olursa katalizör yüzeyindeki aktif alan da o kadar büyük olur. Katalizörün yüzey alanını büyütme için daha küçük yapıda katalizör tanecikleri üretilmelidir.

DMYH'sinde anot katalizörü olarak platin ve rutenyum kullanılır. Platin metil alkol yüzeyindeki hidrojenleri koparıırken, rutenyum platin aktif yüzeyinde alıkonulan karbon monoksit bağının koparılmasına yardımcı olur. Katot katalizör tabakasında ise katalizör olarak Platin kullanılır. Katalizör yüzeyinin kompozisyonu ve yapısının bilinmesi katalizörün karakterizasyonunda ve katalitik reaksiyon mekanizmasının anlaşılmasında önemli rol oynar. Katalizörü daha iyi dağıtarak

yüzey alanını ve elektron iletkenliğini için katalizöre destek olarak karbon siyahı veya karbon nanotüp kullanılır.

Anot katalizör tabakasına gelen metil alkol ve su katalizör yüzeyinde bulunan aktif sitelere adsorblanır ve tepkimeye girerek karbondioksit ile proton ve elektron açığa çıkar. Katot katalizör tabakasında ise elektron ve protonlar Pt yüzeyinde oksijeni indirger ve su açığa çıkarır.

Anot katalizör tabakasında bulunan katalizörün performansı DMYH performansı ile doğru orantılıdır. Kullanılan platin ve rutenyum alaşımlarından daha yüksek performans verecek yeni soy metaller ve metallerin bulunması gerekmektedir. Bu sebeple metallerin alaşımlanması konusunda Ar-Ge çalışmaları devam etmektedir. Etkin bir katalizörün geliştirilmesi sayesinde DMYH'leri bir anda birçok farklı cihazda ticari ürün olarak kullanılabilir.

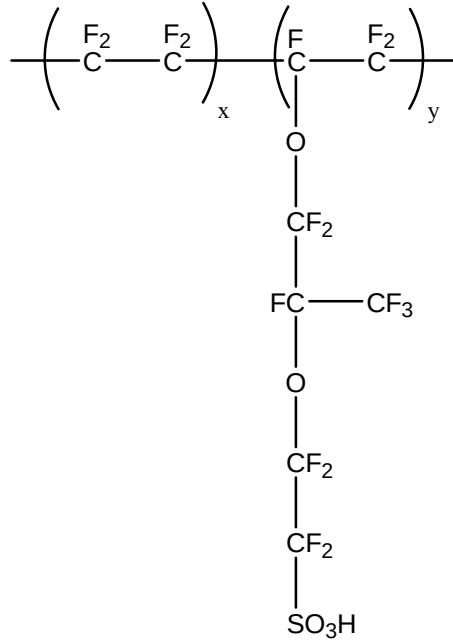
Anot katalizör tabakasının performansını artırmanın bir yolu da katalizör desteğini modifiye etmek olabilir. Nano teknoloji alanında yapılan hızlı gelişmeler sayesinde DMYH performansını artıran ürünler üretilebilir.

Anot katalizör tabakası DMYH maliyetini oldukça artırmaktadır. Katalizörün performansını artırmak için anot katalizör tabakasına 2 ile 8 mg/cm² ye kadar katalizör yüklemesi yapılmaktadır. Katalizör yüklemesini düşürüp performans artışını sağlamak üzere katalizörün daha aktif kullanımına yer verecek üretim metotları da araştırılmaktadır (Liu H. Et al, 2006).

3.3.4. Polimer Elektrolit Membran

Polimer Elektrolit Membran DMYH'nin anot ve katot katalizör tabakaları arasında bulunur. PEM yüksek protonik iletkenlik sağlamalı, anot-katot reaktantlarının birbiri ile karışmasını önlemeli ve yakıt hücresi ortamında kimyasal ve mekanik olarak kararlı olmalıdır. Tipik olarak yakıt hücresi membranları perfluoro-sulfonilflorit etil-propil-vinil eter (PSEPVE)' den ve tetrafluro-etilen (TFE)'den oluşur. Bu malzemeler arasında en iyi bilineni Nafion'dur. Nafion'a

benzer ve daha iyi performans veren membranlar araştırılmaktadır (Smitha B. Et al., 2005).



Şekil 3.3 Nafion iyonomerinin kimyasal yapısı

Teflon zincirine bağlanmış perfluorosülfonik asit (PSA) gruplarının sonunda bulunan SO_3^- ve H^+ grupları iyonik olarak bağlanmışlardır. Bu yüzden Nafion iyonomer olarak adlandırılır.

Nafion'da bulunan teflon oldukça hidrofobik olmasına rağmen PSA grubu ise hayli hidrofiliktir. Bu hidrofilik grup çevresinde hidrofilik bir bölge oluşur. Bu sayede nafion yüksek miktarda su absorbe edebilmektedir. Bu sulu bölgelerde H^+ iyonları SO_3^- iyonları üzerinde taşınarak hareket edebilmektedir.

Nafion farklı boyutlarda ve kalınlıklarda ekstrude edilmiş olarak genellikle 3-4 basamaklı bir sayı ile satılır. Bu sayının ilk iki basamağı eşlenik ağırlığın 100'e bölünmüş halini, son basamağı ise mil (1 mill=1/1000 inch=25.4 μm) cinsinden membran kalınlığını ifade etmektedir. Örneğin Nafion 117 membran 7 mil kalınlığında (0.178 mm) ve 110 eşlenik ağırlığa sahiptir. Bir polimerin eşlenik ağırlığı aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$E.A. = 100n+446 \quad (3.27)$$

Burada n ortalama PSEPVE monomer başına düşen TFE gruplarının sayısıdır.

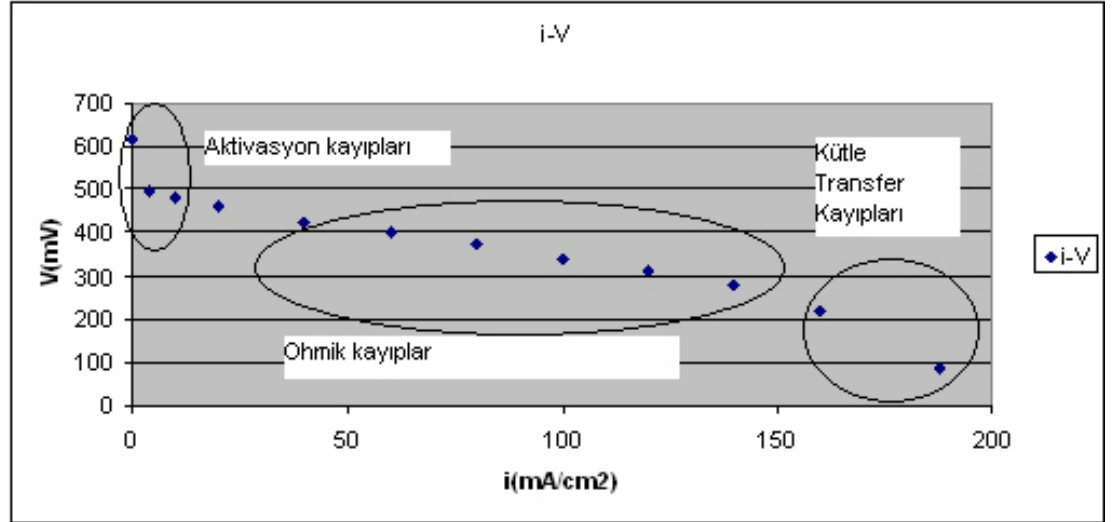
Nafion membranının DMYH lerinde yarattığı dezavantaj anottan bulunan metil alkolün katot kısmına geçmesini sağlamasıdır. Bu hücre performansında 100–200 mV kadarlık bir aşırı gerilime sebep olur. Bunun önüne geçmek için daha kalın membranlar kullanılır. Daha kalın mebran kullanılması da protonun anottan katota transferini zorlaştırır ve hücre direncini artırır.

3.4 DMYH Çalışma Prensipleri

DMYH’nde, gerçekleşen kayıplardan dolayı gerçek voltaj değeri teorik voltaj değerinden daha düşüktür. Bu fark hücre elemanlarındaki elektriksel ve protonik iletkenliğin yeterince iyi olmamasından kaynaklandığı gibi anot kısmından metil alkolün katoda transferinden de kaynaklanabilir. Pratik olarak DMYH’nde açık devre voltajı çalışma koşullarına ve hücre malzemelerine bağlı olarak 0.5-0.8 V arasındadır.

Hücreden akım çekildiğinde farklı mekanizmalar devreye girer ve hücrede aşırı gerilimler oluşur. Çok az akım çekilen durumlarda aktivasyon aşırı gerilimi oluşur ve çekilen akıma karşılık hücre geriliminde ani bir düşme olur. Akım çekilmeye devam edildikçe, hücrenin iç direncinden kaynaklanan ohmik kayıplar devreye girer. Hücre geriliminin çok düşük olduğu durumlarda ise reaktantların anot katalizör tabakasındaki harcanma hızının anot katalizör tabakasına difüzyon hızından yüksek olmasından kaynaklanan konsantrasyon aşırı gerilimi gözlenir.

DMYH performansı hücre çalışma koşullarına doğrudan bağlıdır. Anot besleme debisi, hücre sıcaklığı ve anot sıvısındaki metil alkol konsantrasyonu hücre performansını etkiler.



Şekil 3.4 Yakıt Hücresi Polarizasyon Eğrisi

Bir DMYH nin performansını difüzör malzeme, membran ve katalizör gibi malzemeler etkilediği gibi çalışma koşulları da hücre performansını oldukça etkilemektedir.

3.4.1. Anot Besleme Debisi

Anot akış kanalına verilen metil alkol-su karışımının debisi yakıt hücresi performansında önemli bir etkiye sahiptir. Bu etki değişik geometriye sahip anot akış kanallarında farklı şekilde ortaya çıkabilir. Anot besleme debisi anot katalizör tabakasında oluşan karbondioksit gazını kanallardan dışarı itecek kadar yüksek olmalıdır. Anot besleme debisi düşük tutulursa anot difüzör tabakasından gelen karbondioksit gazı kanalları tıkar ve anot difüzör tabakasına geçen sıvı miktarı azalır. Anot besleme debisi arttıkça metil alkol ve suyun kütle transfer katsayısı da artar. Kütle transfer katsayısındaki bu artış yakıt hücresi performansında da artış sağlar (Yang H. Ve Zhao T.S., 2005).

3.4.2. Metil Alkol Konsantrasyonu

Anot akış kanalında bulunan metil alkol konsantrasyonu metil alkolün anot akış kanalından anot difüzör tabakasına taşınım hızını artırır. Özellikle yüksek akım

çekilen durumlarda anot katalizör tabakasına metil alkol taşınımı reaksiyon kinetiği hızını karşılamalıdır. Bunun sağlanamadığı durumlarda konsantrasyon polarizasyonu denilen ani gerilim düşüşü gözlemlenir. (Şek. 3.4) Anot katalizör tabakasına taşınan metil alkol miktarı reaksiyon kinetiği sonucu tüketilen metil alkol miktarından fazla olursa polarizasyon eğrisinde kütle transfer kaybı gözlenmez ve hücre performansında artış gözlemlenebilir. Buna rağmen metil alkol konsantrasyonunu yüksek tutmak anottan katoda taşınan metil alkol miktarını da yükseltir ve bu da başta açık devre voltajı olmak üzere tüm yakıt hücresi performansını düşürücü etkiye sahiptir. Özellikle ince PEM (Nafion 112-102) kullanılması durumunda hücre performansı dramatik olarak düşebilir. Metil alkol konsantrasyonunun getirdiği bu olumlu ve olumsuz etkilerin farklı sistemler için değerlendirilmesi yapılmalı ve bir optimum değer çıkartılmalıdır.

3.4.3. Çalışma Sıcaklığı

DMYH basit fakat birçok püf noktası olan bir sistemdir. Ne kadar karmaşık olursa olsun değişmeyen basit bir gerçeğe tabidir. Hücre performansı kimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya çıkar ve birçok kimyasal reaksiyonda olduğu gibi reaksiyon hızı sıcaklık arttıkça artar, fakat bir DMYH çalışma sıcaklığı sadece hücre performansı göz önüne alınarak belirlenemez. DMYH çalışma sıcaklığı belirlenirken sistemin çalışabileceği sıcaklık da göz önüne alınmalıdır.

DMYH’inde metal veya grafitten yapılmış plakalar, teflonlanmış karbon bezler ve PEM gibi malzemeler bulunur. Bu malzemelerden en düşük sıcaklıkta bozulabilecek olan PEM 130 °C a kadar sıcaklığa dayanabilir. Fakat anot kısmına beslenen metil alkol 65 °C ye, su ise 100 °C’a kadar sıvı halde kalabilir. Bu durumda çalışma sıcaklığının 65 °C üzeri olan sistemlerde metil alkolün gaz fazına geçmesi sistem üzerinde istenmeyen etkilere sebep olacaktır. Bunu engellemek için anot sıvısı üzerine basınç oluşturarak 100 °C ve üzerine kadar çıkabilmek için yakıt hücresi anot kompartımanına basınç uygulanmış çalışmalar mevcuttur (Dohle H. Ve Wippermann K., 2004).

Yakıt hücresi sıcaklığını yüksek tutmanın bir dezavantajı da PEM'in ömrünün yüksek sıcaklık şartlarında kısılmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında zamanla PEM membranın protonik iletkenliğinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunu önlemek için modifiye edilmiş ve desteklenmiş PEM ler üzerine çalışmalar devam etmektedir (Li Q. et al., 2003).

DMYH'ni yüksek sıcaklıklarda çalıştırmanın bir dezavantajı da maliyet olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çalıştırılması gereken sistemlerde ısı yalıtımı ve toplam verim göz önüne alınmalıdır. Sıcaklığın artırılması ile üretilen ekstra güç sistemi ısıtmak için kullanılan enerjiden fazla olmamalıdır. Aksi halde DMYH'ni yüksek sıcaklıklarda çalıştırmak toplam verimi azaltmaktan başka bir işe yaramaz.

4. KATALİZÖR HAZIRLAMA METOTLARI

DMYH için Pt/Ru ikili katalizör sistemi standart hale gelmiştir. Pt metil alkolden hidrojen koparılmasını sağlarken Ru atomu ise Pt-CO bağının kopmasına yardımcı olarak Pt gruplarının boşalmasına ve reaksiyonun tamamlanmasına yardımcı olmaktadır.

MEK'in katot kısmında Pt katalizörler bulunur ve genellikle $0.1-2.0 \text{ mg/cm}^2$ arası Pt yüklemesi kullanılır. MEK'in anot kısmında ise Pt-Ru ko-katalizörleri bulunur ve genellikle $2-10 \text{ mg/cm}^2$ metal yüklemesine göre Pt-Ru ko-katalizörü yerleştirilir. MEK'in anot kısmında kullanılan katalizör miktarı katot kısmındakinden daha yüksektir ve bu kısımda en düşük maliyette katalizör kullanarak en yüksek performansı elde etmek için yapılan araştırmalar ivmelenerek devam etmektedir.

Günümüzde etkin anot katalizör üretimi için bazı kıstaslar vardır. Bunlar,

- Katalizörlerin mümkün mertebe küçük olması
- Katalizör boyut dağılımının dar bir aralıkta olması
- İkili katalizörlerin iyice alaşımlanması
- Katalizörün karbon destek üzerine iyice dağıtılması
- Katalizörü tutan Nafion çözeltisi ile katalizörün iyice iç içe geçmiş olması

Günümüzde üç tane katalizör üretim metodu aktif bir şekilde kullanılmaktadır. Bu üç metot da nano boyutta katalizör üretimini içermektedir. Bu metotların ismi emdirme metodu, kolloid metodu ve mikroemülsiyon metodudur.

4.1. Emdirme Metodu

Emdirme metodunda hazırlanan katalizörlerin tuzları, önce bir sıvı çözücünde (su, alkol) çözünür. Daha sonra içine destek olarak kullanılması düşünülen karbon siyahı çözelti içine bırakılır ve karbon üzerine katalizör tanecikleri emdirilir. Bu yüzden bu yöntem emdirme yöntemi denmiştir.

Emdirme yöntemi kolay uygulanabilir olması sebebiyle en yaygın kullanılan DMYH katalizörü hazırlama yöntemidir. Katalizör tuzu olarak heksakloroplatinik asit (H_2PtCl_6), rutenyum klorür ($RuCl_3$) (Carmo et al., 2005, Z.-B. Wang et al., 2006, K.-W. Park et al., 2004, J.-S. Choi et al., 2006, G. A. Camara et al., 2002, Yang et al., 2003, Z. Zhou et al., 2004) kullanılmaktadır. Bu katalizör tuzları etil alkol (Carmo et al., Yang et al.) veya su (K.-W. Park et al., 2004, J.-S. Choi et al., 2006, Yang et al., 2003 J. -H. Choi et al., 2004) içerisinde çözünmüştür. Katalizör çözeltileri bir indirgen vasıtasıyla çöktürülmüştür. İndirgen olarak formaldehit ($HCHO$) (Z.-B. Wang et al., 2006, Z. Zhou et al., 2004), hidrojen (H_2) (J.-S. Choi et al., 2006, Yang et al., 2003), sodyum bor hidrür ($NaBH_4$) (K.-W. Park et al., 2004, J. -H. Choi et al., 2004) gibi indirgenler kullanılmıştır.

$HCHO$ ile indirgenme yapılırken, $80\text{ }^{\circ}C$ de katalizör tuzları çözülmüş, ve ozonla temizlenmiş karbon siyahı su ve izopropil alkol (IPA) karışımında ultrasesle 20 dak. karıştırılmıştır. Daha sonra katalizör çözeltisi eklenmiş ve 15 dakika daha karıştırılmıştır. Çözelti pH'ı NaOH ekleyerek 8'e ayarlanmış ve $80\text{ }^{\circ}C$ derecede 1 M $HCHO$ damla damla çözeltiye eklenmiştir ve 1 saat karıştırılmıştır ve daha sonra çözeltide klor iyonlarının olmaması için de tekrar tekrar saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra katalizör pudrası $80\text{ }^{\circ}C$ 'de 3 saat kurutulmuş ve vakumlu kapta tutulmuştur. (Z.-B. Wang et al., 2006)

Yine indirgen olarak $HCHO$ kullanan başka bir çalışmaya göre ise önce 1 g karbon siyahı uygun miktarda yüklemeye karşılık gelecek şekilde kloroplatinik asit çözeltisiyle karıştırılmıştır. Daha sonra $HCHO:PtCl_6^{-2}$ oranı molce 20:1 olacak şekilde 5.2 ml % 37'lik $HCHO$ eklenmiştir. Daha sonra 0.5 M NaOH çözeltisi pH 14 oluncaya kadar çözeltiye eklenmiştir. Daha sonra ısıtmaya bağlı olarak karışım 15 dakika ve 36 saat emdirme sürelerine tabi tutulmuştur. Karışım daha sonra yağ

banyosuna alınmıştır ve oda sıcaklığından 363 K e dakikada 10 K artışla getirilmiş ve bu sıcaklıkta 3 saat tutulmuştur. En son olarak çökelme sağlayıcı sodyum nitrat, sodyum klorür veya hidroklorik asit gibi güçlü bir elektrolit çözeltiye eklenmiştir. Oluşan katı içinde klor iyonları bulunmadığı anlaşıncaya kadar suyla yıkanmış ve daha sonra katalizörler 373 K de 10 saat kurutulmuştur. Aynı çalışmada, başka bir kaynağa referans yaparak değiştirilmiş polyol proses için etilen glikol indirgen olarak kullanılmıştır (J. -H. Choi et al., 2004).

İndirgen olarak hidrojen gazı kullanılan çalışmalarda katalizör tuzları suda çözündükten sonra karıştırılmıştır. Daha sonra Vulcan XC-72 çözelti içine karıştırılmıştır. Sonrasında kurutulan çözelti ısıtma işlemi altında hacmen %5 H₂/N₂ gazı ortamına bırakılmıştır (J.-S. Choi et al., 2006, Yang et al., 2002).

NaBH₄ ile indirgeme yapıldığında metal tuzları su içinde çözülmüştür, Birkaç saat bekletildikten sonra içine 0.2 M NaBH₄ (J.-H. Choi et al., 2004) veya her 1 ml su için 0.1 g NaBH₄ (K.-W. Park et al., 2004) eklenmiştir. En son kalan katı suyla birkaç defa yıkandıktan sonra dondurularak kurutulmuştur.

Tablo 4.1. Emdirme metodu ile hazırlanan katalizörlerin listesi ve performans değerleri

Referans	Katalizör	Destek	Boyut nm	Performans
Carmo et al.	20 % PtRu (1:1)	MWNT	4.62	65 mW/cm ²
Carmo et al.	20 % PtRu (1:1)	SWNT	4.06	30 mW/cm ²
Carmo et al.	20 % PtRu (1:1)	Vulcan XC-72	6.39	50 mW/cm ²
K.-W. Park et al.	PtRuRhNi (50:40:5:5)	-	4.5	185 mW/cm ²
J. -H. Choi et al	PtRuRh (5:4:1)	-	3-4	200 mW/cm ²
J. -H. Choi et al	PtRu (1:1)	-	3-4	165 mW/cm ²
J. -H. Choi et al	PtRh (2:1)	-	3-4	140 mW/cm ²

4.2. Kolloid Metodu

Kolloid metodu Bönemann metodu olarak da bilinir. Katalizör tuzları bir çözücü içinde çözüldükten sonra indirgendiğinde katı hale geçecek hidrofilik katalizörlerin boyutunu sınırlandırmak için surfaktant denilen hidrofilik ve hidrofobik kısımları olan moleküller katalizör çözeltisine bırakılır. Katalizör indirgendiğinde surfaktant katalizör nano partiküllerini sarar ve agglomerasyonu önler. Bu sayede oldukça küçük boyutlu nano katalizörleri üretmek mümkündür.

Kolloid metodunda katalizör tuzu olarak kloroplatinik asit (Liu et al., 2004, T. Kim et al., 2004, X. Xue et al., 2005), platin klorür (PtCl_2) (L. Dubau et al., 2003) Pt için, rutenyum klorür (Liu et al., 2004, T. Kim et al., 2004, X. Xue et al., 2005, L. Dubau et al., 2003) ise Ru için kullanılmaktadır.

Liu ve arkadaşlarının yaptığı yayında 20 mM luk kloroplatinik asit çözeltisinden 2 ml alınarak 25 ml etilen glikolda çözünmüştür. Çözelti maksimum sıcaklığın $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanabildiği bir mikrodalga reaktörde 60 saniye tutulmuştur. Çıkan çözelti hacminin 1–2 katı kadar seyreltilmiş ve tiyol/Pt mol oranı 3–10 arasında olacak şekilde 25 ml lik bir dekantiyol-toluen çözeltisi ile karıştırılmıştır. Yeni karışım Pt'nin toluen fazına geçmesi için iyice karıştırılmıştır ve su fazının rengi berraklaşınca işlem sonlandırılmıştır. Tiyol içine kapsüllenmiş katalizör tanecikleri daha sonra destek üzerine toluen çözeltisine yerleştirilmiş, 2 saat karıştırılmış ve toluen uçurulduktan sonra $60\text{ }^\circ\text{C}$ de vakumda kurutulmuştur. Daha sonra stabilizörü temizlemek için argon gazlı $360\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik fırında bırakılmıştır.

T. Kim ve arkadaşlarının yaptığı yayında hekzakloroplatinik asit ve rutenyum klorür tuzları 1:4 hacimsel oranda 20 ml su-1-propanol çözümü, daha sonra 30 ml'lik poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (ortalama Molekül Ağırlığı 10000) su-1-propil alkol karışımına eklenmiştir. Oda sıcaklığında yeterince karıştırıldıktan sonra çözelti iyice karıştırılarak 1-3 saat süreyle havada reflux edilmiştir. Daha sonra karbon pudrası eklenmiş, ultrasonik banyoda 30 dakika karıştırılmış ve oluşan süspansiyon $60\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutulmuştur. Oluşan pudra $300\text{--}400$ derece arasında H_2 ve N_2 li ortamda poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)'nin katalizör pudrasından ayrılması için tutulmuştur. poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) miktarı ile katalizör miktarının oranının katalizör tanecik boyutuna nasıl etki yapıldığı araştırılmıştır.

X. Xue ve arkadaşlarının çalışmasında ise 100 mg H_2PtCl_6 ve 40 mg RuCl_3 ve 250 mg Vulcan XC 72 karbon siyahı 25 ml aseton içinde karıştırılmıştır ve sonra çözeltiye 20 ml $[(\text{BMI})\text{BF}_4]$ eklenmiş ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Çözelti $80\text{ }^\circ\text{C}$ de 30 dakika tutularak aseton kurutulmuştur. Çözelti hidrojen atmosferinde $80\text{ }^\circ\text{C}$ de 40 dakika tutulmuştur ve 3000 rpm de 30 dakika tutulmuştur. Pt-Ru/C katalizörü aseton ve diklorometan ile yıkanmış ve azaltılmış basınçta kurutulmuştur. Son olarak Pt-Ru/C katalizörü $600\text{ }^\circ\text{C}$ 4 saat sinterlenmiştir.

L. Dubau ve arkadaşlarının çalışmasında ise ilk olarak sitokiyometrik oranda Noct_4Br ve $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ THF içinde karıştırılmış ve indirgenme ajanı olarak $\text{Noct}_4[\text{BEt}_3\text{H}]$ üretilmiştir. Prekürsör kolloidleri Vulcan XC 72 karbon siyahı üzerine dağıtılmış ve ilk olarak $400\text{ }^\circ\text{C}$ azotlu ortamda temizlik maksadıyla 4 saat tutulmuştur. Karbon desteklenmiş metal pudralı kolloid çözelti + karbon karışımının organik sürfaktantının temizlenmesi için $300\text{ }^\circ\text{C}$ de hava ortamında ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Tablo 4.2. Kolloid yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin listesi ve performans ifadeleri.

Referans	Katalizör	Destek	Boyut nm	Performans
Liu et al.	20 % PtRu (1:1)	Vulcan XC 72	5	-
T. Kim et al.	27 % PtRu (1:1)	Ketjen Black	2-3	-
X. Xue et al.	30 % PtRu (1:1)	Vulcan XC 72	3.5	180 mW/cm^2
L. Dubau et al.	30 % PtRu (4:1)	Vulcan XC 72	2	-

4.3. Mikroemülsiyon Metodu

Mikroemülsiyon metodunda katalizör tuzları bir çözücü içinde çözüldükten sonra ikinci bir faz oluşturacak bir çözücü içine konur. Oluşan mikro noktacıklar, mikro reaktör olarak davranır. Aglomerasyona sebep olmaması için yine sürfaktant kullanılır.

Xu ve arkadaşlarının çalışmasında iyonik sürfaktant olarak yüksek yayılabilirliği sebebiyle sodyum dodecylbenzene sulfonate ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$, NaDDBS)

ve kosürfaktant olarak n-bütanol, yağ fazı olarak siklohekzan kullanılmıştır. Metal kaynağı olarak kloroplatinik asit ve rutenyum klorür su içinde çözünmüştür. Vulcan XC-72 karbon siyahı hidrofobikliği artırmak maksadıyla polyvinilalkol ile temizlenmiş ve karbon siyahı H_2PtCl_6 ve $RuCl_3$ karışık konsantre çözeltisine eklenmiştir ve 12 saat karıştırılmıştır. Daha sonra su fazı, 2 kat daha fazla olan yağ fazıyla karıştırılmıştır. Konsantre Na_2CO_3 çözeltisi kullanılarak pH 9'a ayarlanmış ve indirgen olarak $NaBH_4$ ve $HCHO$ çözeltileri kullanılmıştır.

S.Rojas ve arkadaşlarının çalışmasında ise metal tuzu olarak heksakloroplatinik asit ve $Ru(NO)(NO_3)_3$ kullanılmıştır. Kütlece % 5 lik H_2PtCl_6 sulu çözeltisi iyice karıştırılmış Berol 050 , yağ fazı ve izooktan (%27 Berol 050) karışımına eklenmiştir. İyice karıştırıldıktan sonra mikroemülsiyon elde edilmiştir. Tam indirgenmeyi sağlamak için fazla miktarda hidrazin eklenmiştir. Daha sonra uygun miktarda karbon siyahı eklenmiş ve 4 saat karıştırıldıktan sonra aglomerasyon önleyici tetrahidrofuran eklenmiştir. Daha sonra çözeltiden alınan katı faz santrifüjle alındıktan sonra etil alkolle birkaç defa yıkanmış ve kalan sürfaktantları gidermek için azot atmosferi altında 673 K'de 3 saat tutulmuştur.

Tablo 4.3. Mikroemülsiyon yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin listesi ve performans ifadeleri.

Referans	Katalizör	Destek	Boyut nm	Performans	İndirgen
Xu et al.	PtRu(4:3)	Vulcan XC 72	3.2	78 mW/cm ²	$NaBH_4$
S. Rojas et al.	PtRu(2:1)	Vulcan XC 72	3.4	57 mW/cm ²	HCHO
S. Rojas et al.	PtRu	Vulcan XC 72	3-13		

Sonuçlar arasında en iyi performansı 200 mW/cm² ile desteksiz PtRuRh katalizörü göstermiştir. Bu durumda az miktarda eklenmiş Rh katalizörünün varlığının performansı yüksek oranda arttırdığı söylenebilir. Kolloid yöntemi ile üretilen PtRu Vulcan destekli katalizörde ise 180 mW/cm ye ulaşılmıştır. Yalnız bu yayında polarizasyon eğrisinin nasıl çıkarıldığı gösterilmemiştir.

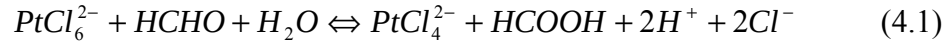
4.4. Katalizör Üretiminde Kullanılan Malzemeler

Katalizör hazırlanmasında kullanılan tuzlar platin için kloroplatinik asit ve platin klorür tuzlarıdır. Su ve alkol fazında yapılan sentezlerde kloroplatinik asit kullanılırken, tetrahidrafuranla hazırlanan çözeltilerde platin klorür kullanılmaktadır. Rutenyum için ise rutenyum klorür tuzu kullanılmaktadır. Rutenyum çözeltilerinde çözeltinin taze hazırlanması önemlidir çünkü uzun süre bekleyen rutenyum çözeltilerinde $[\text{RuO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ bileşiği oluşur. Bu bileşiğin indirgenmesi hayli zordur.

İndirgen olarak genellikle Hidrojen(Carmo et al.,2005, J.-S. Choi et al., 2006, G. A. Camara et al., 2002, Yang et al., 2003), formaldehit(Z.-B. Wang et al., 2006, Z. Zhou et al. 2004, Xue et al., 2005), sodyum bor hidrür (K.-W. Park et al., 2004, J. – H. Choi et al., 2004, Xue et al., 2005) gibi kimyasallar kullanılmaktadır.

Hidrojen temiz ve kalıntı bırakmadığı için sıkça kullanılmaktadır. İndirgen olarak hidrojen kullanılan makalelerde katalizör çözüldükten, karbon destek üzerine çöktürülür ve iyice kurutulduktan sonra hidrojenli ortamda 1-3 saat arası tutulmaktadır. Bu sürenin sonundan indirgenme gerçekleşmiştir. Bu yöntemle geliştirilen saf katalizörün boyutları 1.5 -5 nm civarı olmaktadır. Bu yöntemde tuzlar alkol veya su içinde çözüldükten sonra destek çözeltiye eklenir. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra indirgenme yapılır. Çözücü dışında başka bir kimyasal malzeme eklenmez. Reaksiyon katı-gaz fazında olur. Reaksiyon sonunda katalizör yüzeyinde oluşan tuzlar yıkanmalıdır.

Formaldehit kullanılan sentezlerde pH ayarlaması yapılmalıdır. pH ayarlanması genellikle NaOH ile yapılır çünkü NaOH aynı zamanda bu reaksiyonda reaktant olarak kullanılmaktadır. HCHO ile yapılan sentezlerde pH 8(Z.-B. Wang et al., 2006) ile 14(Z. Zhou et al., 2004) arasında tutulur ve reaksiyon 80 °C'de gerçekleşir. Bu yöntemde katalizör tuzu su içinde çözüldükten sonra fazla miktarda alkol-su ve gerekli oranda karbon destek ile karıştırılır. pH ayarlanır ve 80 °C de damla damla formaldehit eklenerek çöktürme yapılır.



Sodyum bor hidrür kullanılan işlemlerde çözünmüş katalizör tuzları $NaBH_4$ eklenerek indirgenir. $NaBH_4$ 'ten gelen Na^+ 'yı gidermek için kurutulmuş katalizör tuzları suyla yıkanarak $NaCl$ alınır. K.-W. Park et al., J. -H. Choi et al.'ın yaptıkları yayınlarda kurutma işlemi dondurarak kurutma ile yapılmıştır.

Karbon destek olarak genellikle Vulcan XC 72 kullanılmaktadır, fakat karbon nanotüp mezogözenekli karbon, karbon nanofoil'de destek olarak kullanılmaktadır. Karbon desteğin katalizör çözeltisine katılmadan önce temizlenmesi çok önemlidir. Karbon destek ozonla (Z.-B. Wang et al., 2006), yüksek sıcaklıkta argon(Carmo et al., 2005) veya azot (L. Dubau et al., 2003) atmosferinde tutulabilir.

5. MALZEME VE YÖNTEM

5.1 MALZEME

Katalizör üretiminde aşağıdaki malzemeler kullanılmıştır.

Tablo 5.1. Deneylerde kullanılan malzemeler ve özellikleri

<u>Malzeme</u>	<u>Özellik</u>
HCHO	% 37'lik çözelti, Merck
Vulcan XC 72	Cabot
Nafion	% 5'lik çözelti, ALFA Aesar
$H_2PtCl_6.6H_2O$	ALFA Aesar
$RuCl_3.xH_2O$	ALFA Aesar
$RuO_2.xH_2O$	ALFA Aesar
Sitrik asit	Merck

5.2 DENEYSEL TASARIM

Doğrudan metil alkol yakıt hücrelerinin katot kısmında nano boyutlu Platinyum katalizör tek başına kullanırken, anot kısmında Platinyum, Ruthenyum, Ruthenyum oksit ve karbon siyahı karışık olarak kullanılmaktadır. Bu 4'lü katalizör bileşiminin farklı oranlarda karışımını test etmek için planlı bir deneysel tasarıma ihtiyaç vardır. deneysel tasarım metodu olarak optimum karışım tasarımı kullanılmıştır. Buna göre her bileşenin oranlarının toplamı 1 olmak zorundadır ve her bileşenin kısıtlamaları belirlenmelidir.

Tablo 5.2. Deneysel tasarımda kullanılan bileşen adı, kodu ve minimum-maksimum oranı.

Bileşen adı	Platin	Rutenyum	Rutenyum oksit	Karbon
Kodu	X1	X2	X3	X4
Min	0.15	0	0	0
Mak	0.8	0.6	0.5	0.63

Tablo 5.1 de bileşenlerin kodları, minimum ve maksimum oranları belirtilmiştir. Minimum ve maksimum oranları belirlenirken literatürde kullanılan alt ve üst limitler göz önüne alınmıştır.

Platin için alt limit oranı 0.15 olarak belirlenmiştir. Yani katalizör terkininin içinde mutlaka platin bulunmak zorundadır çünkü metil alkol molekülündeki karbon platin üzerine adsorblanır ve karbona bağlı olan hidrojenler platinin yüzeyinde kopar. Ayrıca yakıt hücresini mümkün mertebe az platin kullanarak hazırlamak maliyet düşürme açısından önemli bir avantajdır. Platinin maksimum oranı olarak ise 0.8 belirlenmiştir. Bunun sebebi katalizör terkinine diğer bileşenleri eklemek içindir. Metil alkol parçalanırken yanına mutlaka ikinci veya üçüncü bir metal katılmalıdır. Katılan metal metil alkol parçalanmasının aktivasyon enerjisini düşürebilir ve daha az enerji harcayarak reaksiyonu gerçekleştirebilir.

Rutenyum günümüzde platinin içine ikinci katalizör olarak eklenmektedir. Bunun sebebi metil alkol parçalanırken C-O grubunun platine bağlanması ve koparılması için yüksek enerjiye ihtiyaç duymasıdır. Rutenyum bu bağın parçalanması için gerekli olan enerjiyi azaltır. Rutenyumun minimum oranı 0 olarak seçilmiştir. Bunun sebebi deneysel tasarımda Rutenyum oksit ile Platin karışımının da denenmesine izin verilmesidir. Maksimum oranı ise 0.5 olarak seçilmiştir.

Rutenyum oksit, Rutenyum gibi metil alkol de C-O bağının kırılmasına yardımcı olacağı gibi elektronik ve protonik iletkenliğinin iyi olması sebebiyle doğrudan metil alkol yakıt hücrelerinin performansının artmasına yardımcı olacağı düşünülmektedir. Bunun minimum oranı 0 maksimum oranı 0.5 olarak seçilmiştir. Bu oran kabul edilirken rutenyum oksidin oranı içinde barındırdığı rutenyuma göre

belirlenmiştir. Deneyde kullanılan Rutenyum oksit'in % 54'ü rutenyumdur. Yani 0.25 olarak kabul edilen bir rutenyum oksit oranı belirtilmişse bu oran rutenyum oksit içinde bulunan rutenyuma göre çıkarılmıştır. Bu durumda katalizör terkbine katılacak rutenyum oksit miktarı;

$$0.25 \times (\text{katalizör yükleme miktarı})/0.54$$

olacaktır.

Karbon siyahı katalizör terkbinin elektroniksel iletkenliğini artırmak, katalizörü daha geniş bir alana yaymak ve katalizörü desteklemek üzere konulmuştur. Literatürde katalizör miktarının 4 katına kadar kullanılmıştır. Literatürde aynı zamanda karbonsuz katalizörler de kullanıldığı için karbon oranının minimum ve maksimum miktarı 0 ve 0.63 olarak seçilmiştir.

Karışım tasarımına göre her bileşenin kodlarına göre karışım tasarımı kısıtlamasını yazacak olursak,

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 = 1$$

Minimum ve maksimum oranları ekleyecek olursak,

$$0.15 \leq X_1 \leq 0.8$$

$$0 \leq X_2 \leq 0.5$$

$$0 \leq X_3 \leq 0.33$$

$$0 \leq X_4 \leq 0.763$$

Bu deneysel tasarıma göre "Design Expert 7.0.3" deneysel tasarım yazılımında D-optimal karışım tasarımı yapılmıştır. Deneysel tasarım yapılırken Pt'un Rutenyum veya Rutenyum oksit ile bileşen oluşturabilmesi için Pt-Ru ve Pt-RuO₂ arasında aşağıdaki kısıtlamalar eklenmiştir.

Kısıtlamalar:

$$0 \leq 3.X1 - 2.X2$$

$$0 \leq X1 - X3$$

Deneyisel tasarıma göre $X1 + X2 + X3 + X4 = 1$ olmalıdır.

Deneyisel tasarım seçeneklerinde 5 noktalı değişim seçilmiştir. Deneyisel tasarımda, ikinci dereceden model seçilmiş ve 16 model noktasına ilaveten 2 merkez nokta ile toplam 18 deney noktası seçilmiştir. Model tepkisi (response) olarak 3 değişken (limit akım, maksimum güç ve açık devre voltajı) seçilmiştir. Yazılım verilen aday noktalar aralığında tasarım matrisinin $\det(X'X)$ ifadesini minimum yapmak için verilen değişken aralıkları, kısıtlamalar ve deney noktalarını göz önüne alarak Tablo 5.2.'de tasarım tablosunu vermiştir.

Optimal tasarım, tasarımda kısıtlamalar varsa, tasarım modeli klasik modellerden farklıysa ve deney malzemeleri kısıtlıysa kullanılır. Bu tasarımda tasarım parametrelerin değişimini maksimum yaparak en az deney ile en fazla bilgi alınması sağlanmaya çalışılır. Optimal tasarımları kıyaslamak için kullanılan çeşitli optimalite parametreleri vardır. D-optimal sıkça kullanılan ve güvenilir bir optimalite parametresidir.

Bir tasarımın D-optimal değerlerini hesaplamak için öncelikle bir model seçilir ve seçilen modelin matrisi çıkarılır. Çıkan matrisin transpose'ı alınır ve transpose edilmiş matris ile matrisin kendisi ile çarpılır. Çıkan matris'in tersinin determinantı d-optimalite parametresini verir. Yazılım programı D-optimalite parametresini minimum yapacak şekilde tasarım matrisini değiştirir. Bu deneyisel tasarımda d-optimalite değeri 1.422873 olarak hesaplanmıştır.

Deneyisel tasarım yapmadan önce seçilen tasarım matrisinin d-optimal değeri ise 5,554192 olarak bulunmuştur. Buna göre iki deneyin D-verimi kıyaslandığında $(1.422873/5.554192)^{1/4} = 0.71$ daha d-efficienttir. Yani d-optimal tasarımı kullanarak elde ettiğimiz bilgiyi normal tasarım kullanarak $1/0.71$, 1.4 kat yani 25 deney yaparak elde edebildik.

Tablo 5.3: Deney planı

Katalizör	Terkip	Pt	Ru	RuO	C
1	Pt:RuO(3:1)/C[1.16/1]	0.45	0.00	0.06	0.49
2	Pt:RuO(3:2)/C[17/1]	0.70	0.00	0.23	0.07
3	Pt:Ru:RuO(3:1:3)/C[4/5]	0.24	0.02	0.11	0.63
4	Pt:Ru:RuO(4:1:7)/C[2/1]	0.28	0.02	0.28	0.42
5	Pt:Ru(4:1)/C[3/1]	0.66	0.07	0.00	0.28
6	Pt:Ru:RuO[5:12:1)/C[32/1]	0.39	0.50	0.06	0.06
7	Pt:Ru:RuO(5:8:8) desteksiz	0.37	0.31	0.32	0.00
8	Pt:Ru(3:8)/C[2:1]	0.21	0.32	0.00	0.47
9	Pt:Ru(7:10)/C[29/1]	0.54	0.40	0.00	0.06
10	Pt:Ru:RuO(7:7:5) desteksiz	0.54	0.27	0.19	0.00
11	Pt:Ru:RuO(5:1:1)/C[17/1]	0.80	0.07	0.07	0.07
12	Pt:Ru:RuO(1:3:1)/C[16/1]	0.32	0.48	0.15	0.06
13	Pt:Ru:RuO(3:7:4)/C[3/1]	0.20	0.29	0.15	0.37
14	Pt:Ru:RuO(5:5:3)/C[4/1]	0.39	0.20	0.12	0.28
15	Pt:Ru:RuO(7:4:8) desteksiz	0.53	0.14	0.33	0.00
16	Pt:Ru:RuO(2:4:1)/C[1.11/1]	0.15	0.17	0.05	0.63
17	Pt:Ru:RuO(5:5:3)/C[4/1]	0.39	0.20	0.12	0.28
18	Pt:Ru:RuO(5:5:3)/C[4/1]	0.39	0.20	0.12	0.28

Sonuç olarak deney planında 16 farklı durum incelenecektir. Deney 14, 17 ve 18 tekrar edilip deneysel hatayı ve tekrarlanabilirliği bulmak için kullanılacaklardır.

Optimum tasarım sonucunda elde edilecek model denklemi aşağıdaki gibi olacaktır.

$$\text{Performans kriteri} = k_0 + k_1.X_1 + k_2.X_2 + k_3.X_3 + k_4.X_4 + k_5.X_1.X_2 + k_6.X_1.X_3 + k_7.X_1.X_4 + k_8.X_3.X_2 + k_9.X_2.X_4 + k_{10}.X_3.X_4 + \text{hata}$$

k katsayıları regresyon ile hesaplanacaktır.

5.3 KATALİZÖR SENTEZ YÖNTEMİ

Deney planına göre yapılan tasarımda tasarımı 6.25 cm^2 'lik alana cm^2 başına 4 mg toplam katalizör olacak şekilde yükleme yapacak olursak toplam katalizör miktarı 25 mg olmaktadır. Platin ve Rutenyum kaynağı olarak hazırlanmış sulu çözeltiler kullanılırken, karbon ve rutenyum oksit katı halde kullanılmıştır.

Sentezlenecek katalizörlerin bir miktarı kullanılamayacağı için yapılan ön denemelerle bir seferde üretilen katalizörün yaklaşık %50'sinin kullanılabilir durumda olduğu, kalan katalizörün deney tüpüne ve spatüle yapışmak suretiyle kullanımının mümkün olmayacağı fark edilmiştir. Katalizörler sentezlenirken bu kayıp oranı dikkate alınmıştır.

Sentez esnasında katı malzemeler hassas bir şekilde tartılarak kapaklı bir deney tüpüne alınır, üzerlerine gerekli miktarda platin ve/veya rutenyum çözeltileri eklenir. Deney tüpünün kapağı kapatılarak 30 dakika ultrasonik banyoda tutulur. Ultrasonik banyodan alınan tüp, iyice soğuması için buz banyosunda bekletilir. Ardından buz banyosundayken ultrasonik uç çözelti hacminin tam merkezine gelecek şekilde tutulur ve çözeltiye %20 genlikle 30 dakika % 30 döngülü ultrases verilir.

Ardından iyice karışmış olan çözeltiye yeteri kadar NaOH eklenerek ortam pH'ı 10 olacak şekilde ayarlanır ve çözeltiye tekrar ultrases verilir. Daha sonra çözeltiye fazla miktarda formaldehit eklenir ve ultrasonik banyoda ağzı kapalı olarak 30 dakika karıştırılır. Ardından 1 saat sıcak su banyosuna bırakılan deney tüpünde Platin veya Rutenyum indirgenmiştir.

Katalizör ortamında bulunan tuz ve diğer kimyasalları gidermek için önce katalizör iyice kurutulur. Üzerine saf su eklenir, biraz karıştırılır ve santrifüjlenir. Ardından dibe çöken katalizörün üzerindeki su alınır ve katalizör tekrar kurutulur. Bu işlem 4-5 defa tekrarlandıktan sonra dipte kalan katalizör alınır ve kullanılmak üzere saklanır.

Üretilen katalizörden membrana yüklenecek kadarı tartılır. % 20 olarak belirlenmiş kayıp oranı da dikkate alınarak tartılan katalizöre kuru katalizör ağırlığının % 40'ı Nafion olacak kadar % 5 Nafion çözeltisi ve kuru katalizör ağırlığının % 60'ı kadar su eklenir. Oluşan çözelti 1 saat ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 10 dakika %15 genlikle % 20 döngülü ultrasonik enerji verilir. İyice karışan katalizör mürekkebi teflonlanmış karbon beze tabakalar halinde fırça ile sürülür. Her tabakadan önce karbon bez 60 derecelik etüvde iyice kuruyuncaya kadar bekletilir. Mürekkep sürülürken her tabakadan sonraki tabaka önceki tabakaya göre 90 derecelik açılarla sürülür. Böylece daha homojen bir kaplama yapılmaya çalışılır. Katalizör çözeltisi bittikten sonra karbon bez 80 derecelik etüvde 1 saat bekletilir ve daha sonra sıcak baskı işlemi için saklanır.

Membranın katot kısmı için hazır alınmış platinyum siyahı katalizörü aynı adımlarla difüzör tabakasına sürülür, ve bununla da MEK'in katot kısmı oluşturulur.

Önceden 3*3 cm²'lik kare şeklinde kesilmiş nafion membran önce kaynar durumdaki saf suda 1 saat yıkanır. Ardından kaynar durumdaki %3 H₂O₂'lik çözeltide 1 saat yıkanır ve tekrar kaynamış suda 1 saat tutularak temizlenir. Ardından membranı aktifleştirmek için 1 saat 0.5 M sülfürik asitte kaynatılır ve kullanılmak üzere saf suda bekletilir. Kullanımdan önce suyunun kontrollü bir şekilde salınımı sağlanır ve sıcak baskı işlemi için bekletilir.

Kurutulmuş membran hazırlanmış anot ve katot difüzör tabakaları ile katalizör tabakası kısmı membrana bakacak şekilde yerleştirilir ve 135 derecede 60 bar basınçta 3 dakika tutulup basılır. Bu işlem sonucunda anot ve katot difüzör tabakaları membran ile birleşmiş ve MEK üretilmiş olur.

Bu şekilde üretilmiş membran elektrot katmanlarının polarizasyon eğrileri Fideris marka bir test cihazı ile çıkarılmıştır. Polarizasyon eğrileri çıkarılırken anot kısmına 1 M metil alkol 5 ml/dak debiyle, katot kısmına ise 200 ml/dak debiyle kuru hava 60 °C sıcaklıktaki hücreye beslenmiştir.

Bölüm 6.1.'de açıklandığı üzere katalizörlerin performansları ve rutenyum oksidin etkisi test sistemi ile incelenemediğinden modifiye edilmiş bir sentez yöntemi ile benzer katalizörler sentezlenmiştir.

5.4. Modifiye Edilmiş Sentez Yöntemi

Katalizörler sentezinin proses şartlarını kontrol etmeyi ve hedeflenen miktarda katalizör sentezlemeyi sağlamak için Bölüm 5.3.'te anlatılmış şartlar modifiye edilmiştir. $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ etkisini incelemek için Pt Ru ve C içeren 5 farklı katalizör bileşeni seçilmiştir. Modifiye edilmiş sentez yönteminde 4 bileşenli bir katalizör hazırlanacağından katalizör teribinin hesaplanmasında üç serbestlik derecesi bulunmaktadır. Bu çalışmada bu serbestlik derecelerinin kullanılmasında şu hususlar göz önüne alınmıştır:

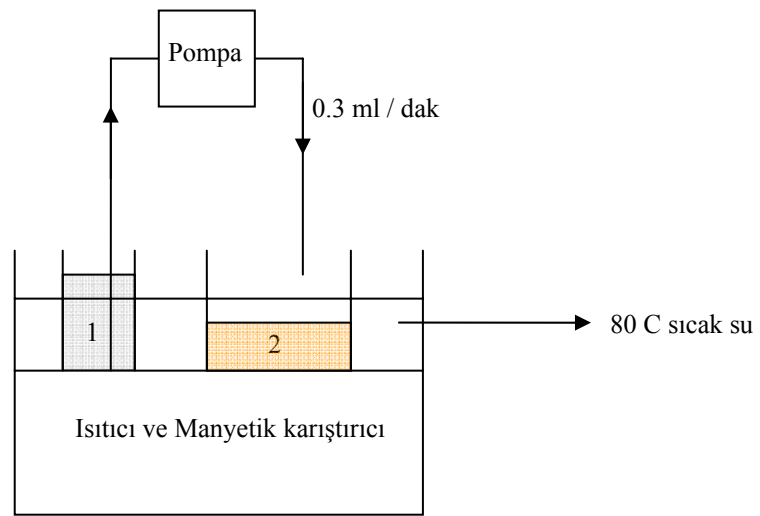
- Literatürde kütlece metal karbon oranının eşit seçildiği birçok çalışma vardır. Bu çalışmada da katalizör içinde karbon ağırlık yüzdesi % 50 olarak sabit tutulmuştur.

- Günümüzde DMYH anot katalizörü olarak iyi performans verdiği iddia edilen atomik Pt:Ru oranı 1 olan Pt Ru ko-katalizörüdür. Bu çalışmada da Pt:Ru_T atomik oranı 1 olacak seçilmiştir.

Ru-RuO₂ etkisini incelemek için bu iki bileşenin 5 farklı kompozisyonun sentezlenmesi kararlaştırılmıştır. Ru'un yerine RuO₂ katılmasının elektrokimyasal aktiviteye nasıl etki yapacağı incelenmiştir. Buna göre Tablo 5.1'de belirtilen katalizör terkiplerinin sentezlenmesi uygun görülmüştür.

Tablo 5.4. Deney sırası ve katalizörlerin terkipleri

Katalizör No.	Katalizör Terkibi
Katalizör 1 (K1)	Pt:Ru:RuO ₂ (2:1:1)/C[1/1]
Katalizör 2 (K2)	Pt:Ru:RuO ₂ (3:2:1)/C[1/1]
Katalizör 3 (K3)	Pt:Ru:RuO ₂ (3:1:2)/C[1/1]
Katalizör 4 (K4)	Pt:Ru (1:1)/C[1/1]
Katalizör 5 (K5)	Pt:RuO ₂ (1:1)/C[1/1]



Şekil 5.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi. 1 numaralı çözelti NaOH, HCHO, sodyum sitrat ve su çözeltisini gösterirken 2 numaralı çözelti katalizör tuzlarını göstermektedir.

Deney düzeneği Şekil 5.1.'de gösterilmiştir. Ayrı kaplarda hazırlanan bazik formaldehit-sodyum sitrat çözeltisi ve katalizör karışımı 80 °C'lik bir sıcak su banyosuna konulmuştur. Katalizör çözeltisi içine bırakılan manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmıştır. Bazik formaldehit ve sitrik asit çözeltisi 0.3 ml/dak. debiyle katalizör karışımı içine peristaltik pompa yardımıyla boşaltılmıştır.

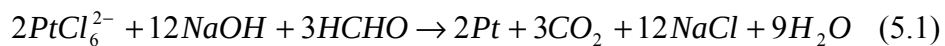
Katalizörleri hazırlarken kullanılan proses değişkenleri reaksiyon sıcaklığı ve süresi, pH, formaldehit miktarı, çözelti hacimleri, sodyum sitrat miktarı ve pompa debisi gibi proses parametrelerine bağlıdır. Yapılan ön çalışmalarda proses

parametreleri tekrar seçilmiş ve modifiye edilmiş sentez yönteminin başarılı olduğu AAS sonuçlarından anlaşılmıştır.

Reaksiyon sıcaklığı bağımsız bir proses parametresidir. Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığı için 80 °C seçilmiştir ve bu sıcaklıkta 2 saat sonunda reaksiyonun tamamlandığı nişastalı KI çözeltisi ile tayin edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığını yükseltmek tepkimenin daha hızlı gerçekleşmesi demektir ve katalizör boyutu üzerine ciddi etkileri olabilir.

pH bağımlı bir proses parametresidir. Katalizör tuzlarının indirgenme reaksiyonlarına katıldığı gibi aynı zamanda katalizör tuzlarının karbon yüzeyine taşınımına da yardımcı olmalıdır. pH'ın çok yüksek olduğu şartlarda katalizör tuzlarının ligand oluşturması özellikle Ru'un tepkimeye girmesini oldukça zorlaştırır. Bunu önlemek için hafif bazik bir reaksiyon ortamı seçilmiştir.

Formaldehit miktarı indirgenecek metal miktarına bağlı bir proses parametresidir. Bazik ortamda formaldehitin katalizör tuzlarını indirgeme reaksiyonları 5.1 ve 5.2 de verilmiştir. Bu çalışmada formaldehit katalizör tuzlarını indirgeyecek toplam sitokiyometrik miktarının 20 katı kadar kullanılmıştır. Bunun sebebi formaldehitin Cannizzaro reaksiyonuna girmesi ve Le Chetalier ilkesine dayanarak reaksiyonu ürün yönüne doğru itmektir.



$$\Delta G = - 1548.24 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = - 1991.0 \text{ kJ/mol}$$

Çözelti hacimleri bağımsız proses parametreleridir. Çalışma kolaylığını sağlamak açısından uygun olan hacimler tercih edilmiştir. Katalizör çözeltisi hacmi için 20 ml., bazik formaldehit-sodyum sitrat çözeltisi için ise 15 ml tercih edilmiştir.

Çözelti hacmi reaktant konsantrasyonlarını değiştirdiğinden reaksiyon hızını etkileyen bir parametredir. 5.1 ve 5.2 reaksiyonları için kinetik ifadeler literatürde bulunamamıştır.

Sodyum sitrat miktarı bağımsız proses parametresidir. Sodyum reaksiyon sonucu oluşacak protonları tamponlaması, PtCl_6^{2-} iyonunu karbon yüzeyine çekmesi ve indirgenen Pt'yi sarıp topaklaşmayı önlemesi sebebiyle ideal bir stabilizatördür (Guo J.W. et al, 2005). Bu çalışmada sodyum sitratın indirgenen metal miktarına atom oranı 2:1 seçilmiştir.

Pompa debisi bağımsız bir proses parametresidir. Formaldehiti damla damla reaksiyon ortamına vermek için 0.3 ml/dak.'lık pompa debisi seçilmiştir. Formaldehit hızlı bir şekilde reaksiyon ortamında indirgeneceğinden reaksiyonu kontrol etmek için formaldehitin doğrudan katılması yerine yavaş yavaş reaksiyon ortamına katılması tercih edilmiştir.

Bu çalışmada tercih edilen bağımlı ve bağımsız proses parametreleri literatür değerleri ile benzeşmektedir. (Wang Z.-B. et al, 2007, Guo J.W. et al., 2005) Proses parametrelerinin incelenmesine bu çalışmada değinilmemiştir.

Katalizör sentez yöntemi olarak karbon üzerine emdirme yöntemi seçilmiştir. Analizler için yeterli olması bakımından 20 mg katalizör sentezlenmesi kararlaştırılmıştır. Buna göre katalizörlerin kütlece yüzdesi Tablo 5.2. de verilmiştir.

Tablo 5.5. Katalizörlerin kütlece yüzdeleri

Katalizör	Terkip	% Pt	% Ru	% RuO ₂	% C
K1	Pt:Ru:RuO ₂ (2:1:1)/C[1/1]	28.2	7.6	14.2	50
K2	Pt:Ru:RuO ₂ (3:2:1)/C[1/1]	29.5	10.5	10	50
K3	Pt:Ru:RuO ₂ (3:1:2)/C[1/1]	27.1	4.9	18	50
K4	Pt:Ru (1:1)/C[1/1]	32.5	17.5	0	50
K5	Pt:RuO ₂ (1:1)/C[1/1]	25	0	25	50

$H_2PtCl_6.6H_2O$ kristali hızlı bir şekilde nem kaptığından çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti atomik adsorbsiyon spektrometresinde (AAS) analiz edilmiştir. Analiz sonucunda platin konsantrasyonu 2.58 mg Pt/ml olarak bulunmuştur. Aynı şekilde $RuCl_3.xH_2O$ bileşiği de çözelti halinde hazırlanmıştır. AAS analizi sonucu hazırlanan çözeltinin 8.83 mg/ml olduğu belirlenmiştir. Rutenyum oksit ve karbon ise toz halinde kullanılmıştır.

Katalizör hazırlanırken ilk olarak toz halindeki rutenyum oksit ve karbon uygun miktarlarda tartıldı ve uygun bir behere alındı. Üzerine gerekli hacimde platin ve rutenyum çözeltisi eklendi. Bu çözeltinin toplam hacmi 20 ml olacak şekilde saf su eklendi ve pH 0.1 M ve 0.01 M NaOH çözeltisi kullanılarak 5 civarına getirildi. Daha sonra bu çözeltiye 30 dakika ultrases verilir.

Bu esnada platin ve rutenyum indirgenmesini gerçekleştirecek sitrik asit, sodyum hidroksit ve formaldehit çözeltisi hazırlandı (Tablo 5.3). Platin ve rutenyumun toplam mol miktarlarının 2 katına eşlenik sitrik asit tartılarak uygun bir behere alındı. Ardından üzerine 10 ml su eklenerek sitrik asidin iyice çözünmesi sağlandı. Daha sonra 0.1 M ve 0.01 M sodyum hidroksit çözeltisi ve saf su kullanılarak toplam çözelti hacmi 15 ml. ve pH'ı 9.2 olacak şekilde ayarlandı. Bu şartlarda sitrik asit tamamıyla sodyum sitrata dönüşmüştür. Bu çözeltiye, katalizör çözeltisinde bulunan platin ve rutenyum indirgeyecek formaldehitin 5.12 ve 5.13 reaksiyonlarına göre sitokiyometrik oranının 20 katı olacak şekilde uygun miktarda % 3.7'lik formaldehit çözeltisi eklendi.

Tablo 5.6. Sentezlerde kullanılan sitrik asit ve formaldehitin miktarları

Katalizör	Terkip	PtCl ₆ ²⁻ (mmol)	Ru ³⁺ (mmol)	Sitrik Asit (mmol)	Formaldehit (mmol)
K1	Pt:Ru:RuO ₂ (2:1:1)/C[1/1]	0.0290	0.0151	0.0881	0.0403
K2	Pt:Ru:RuO ₂ (3:2:1)/C[1/1]	0.0302	0.0210	0.1026	0.0460
K3	Pt:Ru:RuO ₂ (3:1:2)/C[1/1]	0.0278	0.0096	0.0748	0.0350
K4	Pt:Ru (1:1)/C[1/1]	0.0333	0.0347	0.1359	0.0593
K5	Pt:RuO ₂ (1:1)/C[1/1]	0.0256	0	0.0513	0.0256

Daha sonra çözeltiler 80 °C'lik sıcak su banyosuna içine yerleştirildi. Deney düzeneğinde çözeltilerin ısı dengeye gelmesi beklendikten sonra 15ml'lik formaldehit, sitrik asit ve sodyum hidroksit çözeltisi(1), peristaltik pompa ile 0.5 ml/dak. debiyle, iyice karışmakta olan katalizör çözeltisinin (2) içine aktarıldı. Yarım saat sonunda bazik formaldehit-sodyum sitrat çözeltisi bittiğinde katalizör karışımı 2 saat 80 °C sıcaklıktaki su banyosunda tutuldu.

2 saat sonunda katalizör çözeltisinden 5 ml kadar örnek bir deney tüpüne alındı. Çözelti santrifüjlendiğinde katalizörler deney tüpünün alt kısmına çöktüğü gözlemlendi. Yüzeyde kalan sıvıdan bir miktar alındı ve nişastalı potasyum iyodür çözeltisi ile sıvı içinde platin analizi yapılır. Sentezlenen tüm katalizör çözeltilerinde platin varlığına rastlanmamıştır. Bütün katalizör çözeltileri reaksiyon sonrasında şeffaf renge bürünmüştür. Bunun üzerine katalizör çözeltisi sıcak su banyosundan alındı ve süzme işlemine geçildi.

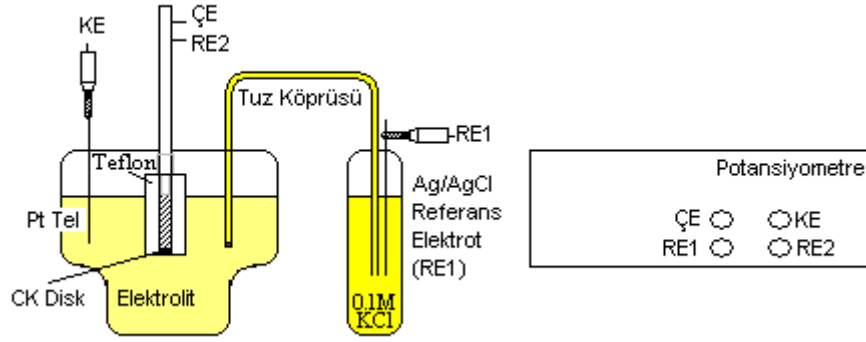
Katalizörler bir vakumlu süzme aparatı kullanılarak süzüldü. Kekin içinde reaksiyon sonucu oluşan sodyum klorür kalmayınca kadar su ile yıkandı. Bunu analiz etmek için süzüntü suyu gümüş içine gümüş sülfat çözeltisi damlatıldı. Katalizörde tuz kalmadığı anlaşıncaya filtre 70 °C'de kurutuldu. Katalizörler analizde kullanılmak üzere deney tüpü içine alındı. Bu yöntemle üretilen katalizörler K1, K2, K3, K4, K5 olarak isimlendirilmiştir.

Daha sonra üretilen katalizörlerden 3 mg kadar alınarak 150 °C’de 2 saat bekletilmiştir. Bu katalizörler ise K6, K7, K8, K9, K10 olarak isimlendirilmiştir.

5.5. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜM

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

Döngüsel voltametre cihazı çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrodu olmak üzere üç ana kısımdan oluşur (Şekil 5.2). Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında belli bir gerilim oluşturulurken bu gerilim sonucu çalışma elektrodunda oluşan akımlar bir potansiyosattan geçerek karşıt elektroda transfer olur. Potansiyosattan geçen akım-gerilim değerleri kaydedilir ve bir kart aracılığı ile bilgisayara gönderilir. Bilgisayarda bu değerler kaydedilir.



Şekil 5.2. Döngüsel voltametre cihazı(F. Dünder, 2006)

Döngüsel voltametrenin çalışma elektrodu camı karbon diskten oluşur. Bu diskin etrafı teflon tarafından çevrilmiştir. Camı karbon gaz geçirmez, yüksek saflıkta üretilebilir ve yüksek kimyasal dirence sahip olması sebebiyle iyi bir elektrot malzemesidir. Katalizör bu elektrot üzerine yerleştirilir. Katalizörün elektrot yüzeyinde homojen bir şekilde dağılımının sağlanması için katalizörün küçük taneciklerden oluşması ve iyice homojenleştirilmiş olması gerekmektedir. Kütle transferi kayıplarını önlemek için elektrotun yüzeyine çok ince bir tabaka oluşturacak miktarda katalizör eklenir. Bu ince film şeklinde kaplamanın yapılabilmesi için çok seyreltik bir katalizör karışımı hazırlanır.

Katalizör karışımı toz halinde bulunan katalizör ile IPA ve suyun karıştırılması ile elde edilir. Sıvının içine katalizörü iyice dağıtmak için ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Hazırlanan katalizör sıvısı daha önce 0,05 mikron seviyesinde alumina ile parlatılmış cam karbon elektrot yüzeyine, bir mikro pipet yardımı ile damlatılır. Burada birim alana düşen platin miktarı hesap edilerek, katalizörleri birbiriyle karşılaştırmak için, sabit bir oranı koruyacak miktarda katalizör sıvısı elektrot yüzeyine damlatılır. Bundan sonra sıvının kuruyup yüzeyde katı bir katalizör tabakasının oluşması beklenir. Bu süreci hızlandırmak için elektrot düşük sıcaklıkta bir fırına yerleştirilebilir veya mor ötesi ışıığa maruz bırakılabilir. Katalizörün elektrota tutunmasını sağlamak için çok düşük miktarda aşırı seyreltilmiş nafion çözeltisi katalizörün üzerine damlatılır. Yüzey kuruyunca elektrot test yapmaya hazır hale gelir.

Hazırlanan elektrot, sıvı bir elektrolit, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrottan oluşan Şekil 5.1'deki gibi bir elektrokimyasal yarım hücre düzeneğinin içine daldırılır. Sıvı elektrolit olarak perklorik asit kullanılmaktadır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmaktadır.¹ Karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmaktadır.

Bu çalışmada çalışma elektrodu camısı karbon üzerine cm^2 başına 16 μg Platin yüklenmiştir. Camısı elektrodun yüzey alanı 0.19635 cm^2 olduğu için 3,1416 μg platin 20 μL 'lik sıvı ile iki kademeli olarak camısı karbon yüzeyine yüklenir. İlk aşamada 10 μL katalizör karışımı mikro pipet yardımı ile camısı karbon yüzeye damlatılır ve daha sonra vakum etüvde 30°C 'de kurutulur. Katalizör camısı karbon yüzeyinde kuruduktan sonra tekrar 10 μL katalizör karışımı yüzeye damlatılır ve tekrar kurutulur. Ardından katalizörü camısı karbon yüzeye yapıştırmak için IPA ile seyreltilmiş 3 μL % 0.1'lik Nafion çözeltisi katalizörün üzerine damlatılır. Bu miktar katalizörü camısı karbon yüzeyine yapıştırmak için yeterli olup aynı zamanda kütle transferinde direnç oluşturmaması sebebiyle seçilmiştir (F. Dündar, 2006).

Tablo 5.7. Elektrokimyasal analizler için hazırlanan katalizör karışımlarının içeriği

Katalizör	Miktar (mg)	miktar IPA (uL)	miktar su (uL)
K1	0.51	683	228
K2	0.66	934	311
K3	0.61	788	263
K4	0.6	938	313
K5	0.57	678	226
Ticari	0.5	721	240
K6	0.43	576	192
K7	0.6	849	283
K8	0.56	724	241
K9	0.42	656	219
K10	0.72	857	286

¹ Tezde belirtilen bütün gerilim değerleri literatür ile kıyaslama kolaylığı açısından Standart Hidrojen Elektrodu (SHE)'na çevirilip verilmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Optimal deneysel tasarımıyla hazırlanmış anot katalizörlerin polarizasyon eğrileri çıkarılmıştır. Katalizörlerin performans değerlerinin belirten açık devre voltajı (ADV), maksimum güç ve limit akım değerleri Tablo 6.1.'de belirtilmiştir. En yüksek ADV 505 mV ile 6 numaralı katalizörde, en yüksek güç yoğunluğu 1.58 mW/cm² ve limit akım 19.20 mA/cm² 11 numaralı katalizörde görülmüştür. Ölçülen değerler literatürde kabul edilir değerlerin altındadır. Katalizör performanslarının bu kadar kötü çıkması katalizör üretiminde veya MEK üretiminde bir hata olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.1. Optimal Deneysel Tasarıma göre sentezlenmiş anot katalizörlerinin performans değerleri

Katalizör	OCV (mV)	Wmax (mw/cm ²)	Ilim (mA/cm ²)
1	437	0.60	11.04
2	300	0.09	4.00
3	337	0	0
4	398	0.30	6.24
5	320	0.55	10.72
6	461	0.45	7.52
7	457	0.49	6.88
8	413	0.68	6.56
9	505	1.06	12.32
10	441	0.44	6.24
11	491	1.58	19.20
12	487	1.15	11.68
13	379	0.57	9.12
14	440	0.44	6.56
15	498	0.39	5.92
16	406	0.35	8
17	410	0.36	5.92
18	423	0.51	6.4

Hatanın nedenini bulmak için üretilen katalizörler kral suyunda çözündürülmüş ve AAS ile Pt ve Ru analizi yapılmıştır. Yapılan AAS analizleri sonucunda katalizör tuzlarının hesaplanan oranda indirgenmediği dolayısıyla istenen bileşimde ve miktarda katalizör üretilemediği görülmüştür.

Katalizörü istenen bileşimde ve miktarda indirmek için katalizör sentez yöntemi modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş katalizör sentez yöntemi ile RuO_2 varlığının katalizör performansına etkisini incelemek için Tablo 5.5.'te belirtilmiş katalizörler sentezlenmiştir. Katalizörlerin istenen bileşimde ve terkipte indirgenmediği AAS analizleri sonucunda görülmüştür. Buna göre modifiye edilmiş katalizör sentez yöntemi katalizör sentezlemek için başarılı bir yöntemdir.

Modifiye edilmiş anot katalizör sentez yöntemi ile sentezlenmiş, 70 ve 150 °C de kurutulmuş anot katalizörlerin döngüsel voltametre sonuçları çıkarılmıştır. Zaman ve maliyet unsurları sebebiyle katalizörlerin MEK'leri hazırlanamamış ve anot katalizörlerinin performansları döngüsel voltametre ile ölçülmüştür. Ölçüm 0.1 M perklorik asit ve 1.0 M metil alkol konsantrasyonuna sahip çözeltide yapılmıştır. Tarama öncesi sudaki çözünmüş gazları gidermek için 30 dak. ortama azot gazı üflenmiştir. Döngüsel voltametre taraması 20 mV/s hızıyla yapılmıştır. Sonuçlar ekte belirtilmiştir.

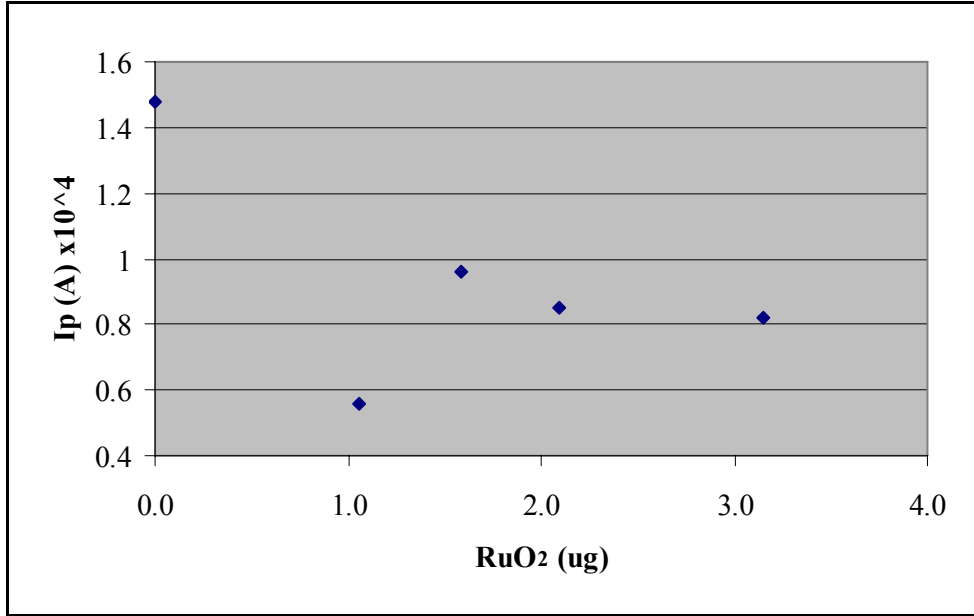
Katalizörlerin performans değerlerini kıyaslamak için sentezlenen katalizörler ticari Tanaka Pt:Ru(2:3)/C[1.13/1] katalizörü ile kıyaslanmıştır. Bu sonuçlara göre üretilen katalizörlerin performansı ticari katalizör performansına yakın değerler göstermektedir. Üretilen katalizörlerin performanslarının ticari katalizöre bu kadar yakın olması katalizör sentez metodunun başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca analizler sonucunda katalizör terkiбинin performans üzerine önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Katalizörlerin metil alkol oksidasyonuna karşı aktivitesi, 0.5 V-1.1 V (SHE'na göre) tarama aralığındaki en yüksek akım değeri (I_p) olarak değerlendirilir. Bu değer ölçülürken katalizörlerin gösterdiği kapasitans değerleri maksimum akım şiddetinden çıkarılmıştır. Ayrıca belirtilen aralıktaki en yüksek akım değerinin görüldüğü gerilim (E_p) katalizörün bu aktiviteye ulaşmak için ihtiyaç duyacağı eşik enerjisinin de bir göstergesidir. E_p ne kadar düşük olursa katalizör de o kadar az enerji ile aktif olacaktır. Bunun yanında katalizörün elektrokimyasal etkinliğini

gösteren bir başka parametre de aktivasyon başlama potansiyelidir ($E_{baş}$). Bu performans parametrelerine göre sonuçlar Tablo 6.1 ve Tablo 6.2’de belirtilmiştir.

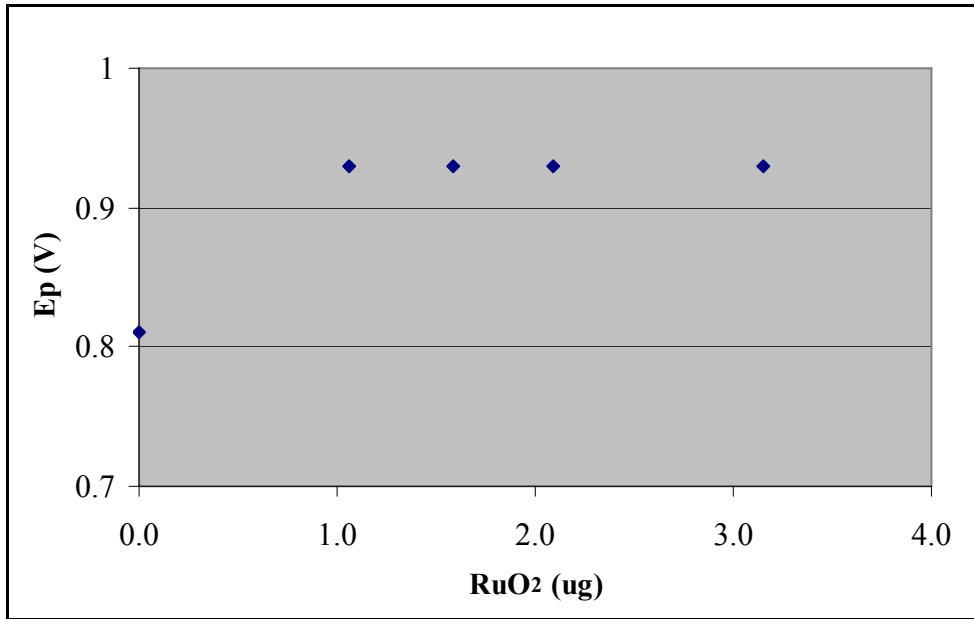
Tablo 6.1’de ve Şekil 6.4.’de açıkça görüldüğü gibi RuO_2 ’nin katalizör performansına olumsuz etkisi vardır. K2 katalizörü dışında RuO_2 içeren katalizörlerin I_p değerleri daha düşüktür, Şekil 6.5’te belirtildiği gibi RuO_2 içeren katalizörlerin E_p değerleri ise daha yüksektir. Bu rutenyum oksidin anot katalizörü olarak metil alkol oksidasyonuna olumsuz etki yaptığını ve aktivasyon enerjisini göstermektedir. Katalizör aktivasyonunun başladığı $E_{baş}$ değerlerine baktığımızda rutenyum oksit içeren numunelerin daha yüksek potansiyelde metil alkol oksidasyonuna başladıklarını görmekteyiz (Bknz. Şekil 6.6).

Tablo 6.2. 70 °C de kurutulmuş anot katalizörlerinin elektrokimyasal özellikleri

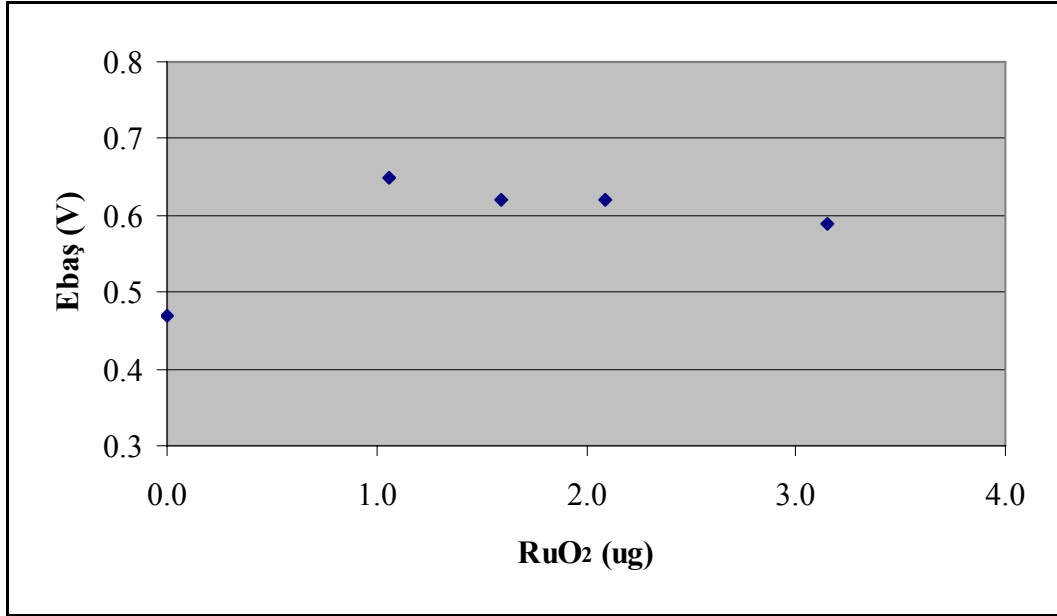
Katalizörler	Terkip	$I_p(A \times 10^4)$	$E_p (V)$	$E_{baş} (V)$
K1	Pt:Ru:RuO ₂ (2:1:1)/C[1/1]	0.96	0.93	0.62
K2	Pt:Ru:RuO ₂ (3:2:1)/C[1/1]	0.56	0.93	0.65
K3	Pt:Ru:RuO ₂ (3:1:2)/C[1/1]	0.85	0.93	0.62
K4	Pt:Ru (1:1)/C[1/1]	1.48	0.81	0.47
K5	Pt:RuO ₂ (1:1)/C[1/1]	0.82	0.93	0.59
Ticari	Pt:Ru(2:3)/C[1.13/1]	1.47	0.84	0.55



Şekil 6.1. RuO₂'nin katalizörlerdeki miktarları ile I_p etkileşimi



Şekil 6.2. RuO₂'nin katalizörlerdeki miktarları ile E_p etkileşimi



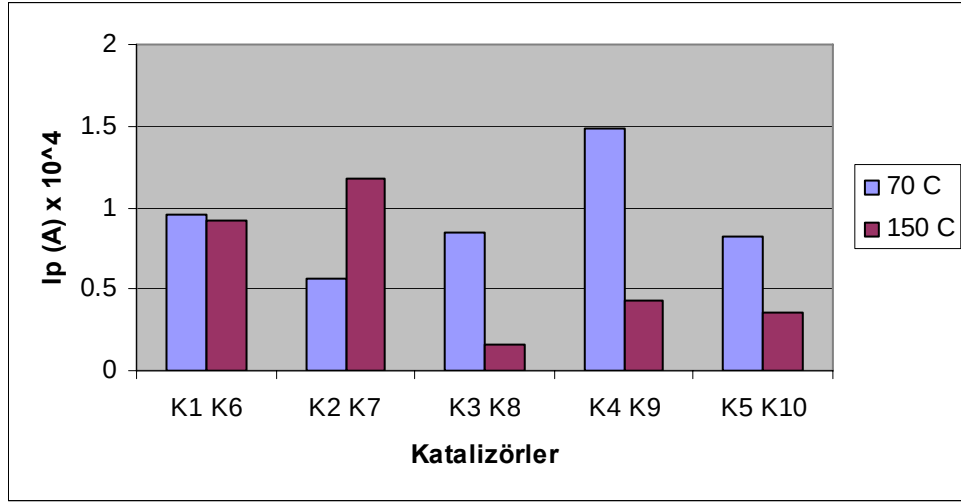
Şekil 6.3. RuO₂'nin katalizörlerdeki miktarları ile E_{baş} etkileşimi

Tablo 6.3. 150 °C de kurutulmuş anot katalizörlerinin elektrokimyasal özellikleri

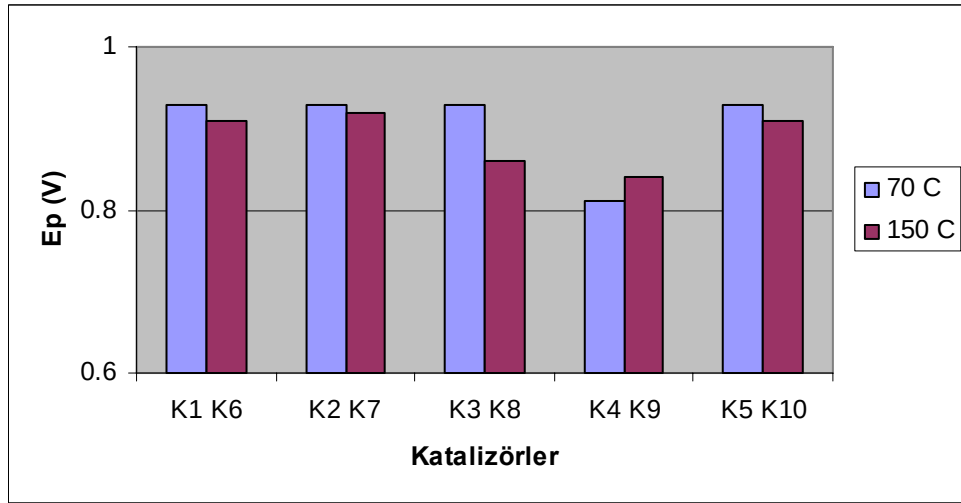
Katalizörler	Terkip	I _p (A)	E _p (V)	E _{onset} (V)
K6	Pt:Ru:RuO ₂ (2:1:1)/C[1/1]	0.92	0.91	0.64
K7	Pt:Ru:RuO ₂ (3:2:1)/C[1/1]	1.18	0.92	0.61
K8	Pt:Ru:RuO ₂ (3:1:2)/C[1/1]	0.16	0.86	0.68
K9	Pt:Ru (1:1)/C[1/1]	0.43	0.84	0.62
K10	Pt:RuO ₂ (1:1)/C[1/1]	0.36	0.91	0.73

Tablo 6.2.'ye ve Şekil 6.7'ye göre K1 ve K6 katalizörlerinin I_p değerleri birbirlerine hayli yakındır. K3-K8, K4-K9, K5-K10 değerlerinde ise 150 °C sıcaklıkta kurutmanın katalizör aktivitesine olumsuz etki yaptığı gözlemlenmektedir. K2-K7 katalizörlerinde ise 150 °C sıcaklıkta kurutmanın olumlu bir etkisi olduğu

görülmektedir. Bu durumda K2, K8, K9, K10 katalizörlerinin döngüsel voltametre analizlerinde deneysel hata olabilir.

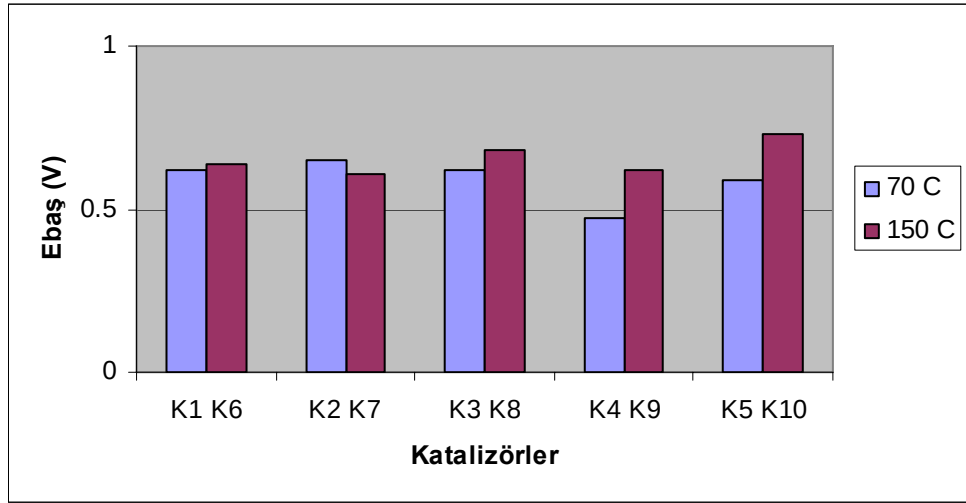


Şekil 6.4. 70 °C ve 150 °C sıcaklıkta kurutulan katalizörlerin I_p değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 6.5. 70 °C ve 150 °C sıcaklıkta kurutulan katalizörlerin E_p değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 6.8'e göre katalizörleri 150 °C'de kurutmanın rutenyum oksit içeren katalizörlerin aktivasyon potansiyelini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Rutenyum oksit içermeyen K4 katalizöründe ise bu durumun tersi söz konusudur.



Şekil 6.6. 70 °C ve 150 °C sıcaklıkta kurutulan katalizörlerin $E_{baş}$ değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 6.9.'a göre katalizörleri 150 °C'de kurutmak oksidasyon başlangıç potansiyeline olumsuz etki yapmaktadır.

7. ÖNERİLER

Bu çalışmada sentezlenen katalizörlerin fiziksel karakterizasyonu için XRD ve TEM görüntülerini alınıp rutenyum oksit-platin-rutenyum-karbon dörtlü katalizörünün yerleşimi ve dağılımı incelenmelidir.

Döngüsel voltametre ile elektrokimyasal aktiviteleri çıkartılmış katalizörlerin uygun bir yöntemle Membran Elektrot Katmanları hazırlanıp gerçek bir DMYH polarizasyon eğrileri çıkartılmalıdır.

Katalizörler sentezlenirken kullanılan proses şartları bir uygun bir deneysel tasarımla incelenmelidir.

KAYNAKLAR

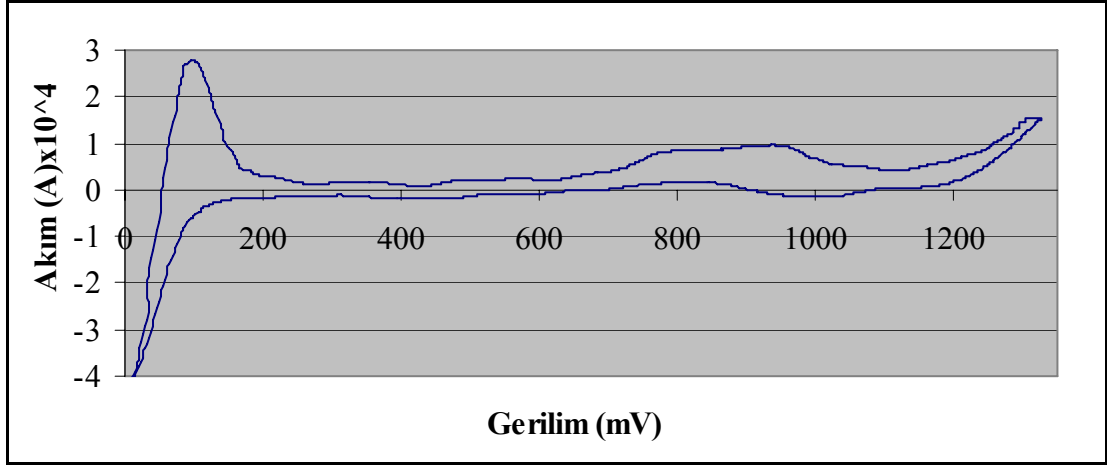
1. Hoogers G., CRC Pres, 2005.
2. Williams M. C., Fuel Cell Handbook, 6. Edition, 2002.
3. Qian W., Wilkinson D. P., Shen J., Wang H., Zhang J., 2006, "Architecture for Portable Direct Liquid Fuel Cells" Journal of Power Sources, 154, 202-213.
4. Liu H., Song C., Zhang L., Zhang J., Wang H., Wilkinson D.P., 2006, "A Review of Anode Catalysis in the Direct Methanol Fuel Cell", Journal of Power Sources, 155, 95-110.
5. Scheiba F., Scholz M., Cao L., Schafrank R., Roth C., Cremers C., Qiu X., Stimming U., FuessH., 2006, "On the Suitability of Hydrous Ruthenium Oxide Supports to Enhance Intrinsic Proton Conductivity in DMFC Anodes", Fuel Cells 06, No. 6, 439-446.
6. Profeti L.P.R., Simoes F.C., Olivi P., Kokoh K.B., Coutanceau C., Leger J.-M., Lamy C., 2006, "Application of Pt+RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC", Journal of Power Sources, 158, 1195-1201
7. Guo J.W., Zhao T.S., Prabhuram J., Chen R., Wong C.W., 2005, "Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cell", Electrochimica Acta 51 754-763
8. Wang Z.-B., Yin G.-P., Shi P.-F., Yang B.-Q., Feng P.-X., 2007, "Influence of different buffer solutions on the performance of anodic Pt-Ru/C nanoparticle electrocatalysts for a direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources, 166, 317-323
9. Barbir F., 2005, PEM Fuel Cells: Theory and Practice

10. Leger J.-M., 2001, "Mechanistic Aspects of Methanol Oxidation on Platinum-Based Electrocatalysts", *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 767-771.
11. Korzeniewski C., Childers C.L., 1997, "Formaldehyde yields from MEthanol Electrochemical Oxidation on Platinum", *Journal Physical Chemistry B*, Vol 102, No. 3
12. Krewer U., Pfafferoth M., Kamat A., Fernandez Menendes D., Sundmacher k., 2007, "Hydrodynamic Characterisation and Modeling of Anode Flow Fields of Direct Methanol Fuel Cells", *Chemical Engineering Journal*, 126, 87-102.
13. Xu C. Et al., Zhao T.S., Ye. Q, 2006, "Effect of Anode Backing Layer on the Cell Performance of a Direct Methanol Fuel Cell", *Electrochimica Acta*, 51, 5524-5531
14. Smitha B., Sridhar S., Khan A.A., 2005, "Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications-A Review" *Journal of Membrane Science*, 259, 10-26.
15. Yang H., Zhao T.S., 2005, "Effect of Anode Flow Field on the Performance of Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells", *Electrochimica Acta* 50, 3243-3252
16. Dohle H. And Wippermann K., 2004, "Experimental evaluation and semi-empirical modeling of U/I characteristics and methanol permeation of a direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 135, 152-164
17. Li Q., He R., Jensen J. O., Bjerrum N.J., 2003, "Approaches and recent Developments of Polymer Electrolyte Membranes for fuel cell operating above 100 °C", *Chemistry of Materials*, 15 (26):4896-4915

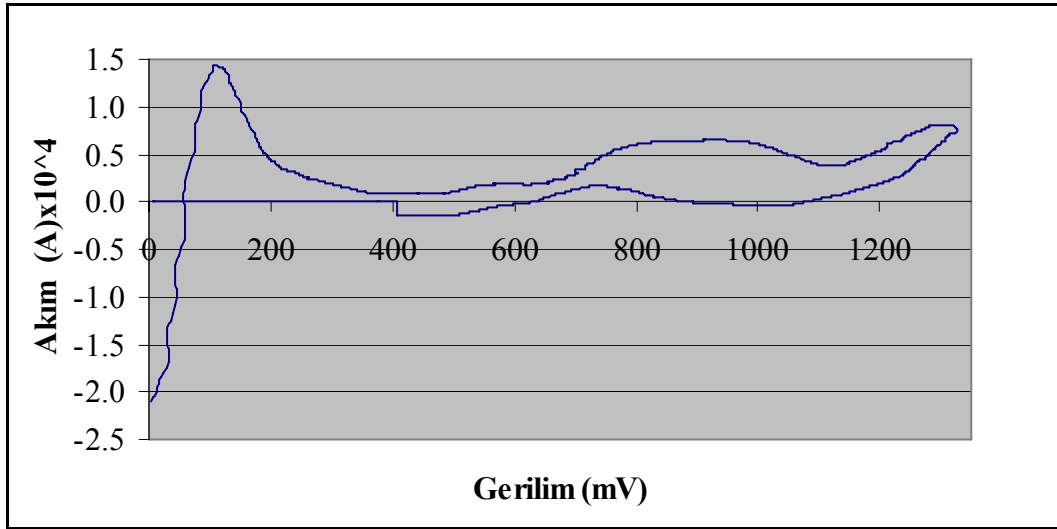
18. Carmo M., Paganin V.A., Rosolen J.M., Gonzales E.R., 2005, "Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes", *Journal of Power Sources* 142, 169-176
19. Wang Z.-B., Ping G.-P., Shi P.-F., 2006, "Effects of ozone treatment of carbon support on Pt-Ru/C catalysts performance for direct methanol fuel cell", *Carbon* 44, 133-140
20. Park K.-W., Choi J.-H., Lee S.-A., Pak C., Chang H., Sung Y.-E., 2004, "PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell", *Journal of Catalysis*, 224, 236-242
21. Choi J.-S., Chung W.S., Ha H.Y., Lim T.-H., Oh I.-H., Hong S.-A., Lee H.-I., 2006, "Nano-structured Pt-Cr anode catalyst over carbon support, for direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 156, 466-471
22. Camara G.A., Giz M.J., Paganin V.A., Ticianelli E.A., 2002, "Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537, 21-29
23. Yang B., Lu Q., Wang Y., Zhuang L., Lu J., Liu P., 2003, "Simple and Low-Cost Preparation Method for Highly Dispersed PtRu/C Catalysts", *Chemistry of Materials*, 15, 3552-3557
24. Zhou Z., Zhour W., Wang S., Wang G., Jiang L., Li H., Sun G., Xin Q., 2004, "Preparation of highly active 40 wt. % Pt/C cathode electrocatalysts for DMFC via different routes", *Catalysis Today*, 93-95, 523-528
25. Choi J.-H., Park K.-W., Park I.-S., Nam W.-H., Sung Y.-E., 2004, "Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts", *Electrochimica Acta* 50, 787-790
26. Liu Z., Ling X. Y., Su X., Lee J. Y., 2004, "Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel cell", *J. Phys. Chem. B.*, 108, 8234-8240
27. Kim T., Takahashi M., Nagai M., Kobayashi K., 2004, "Preparation and characterization of carbon supported Pt and PtRu alloy catalysts reduced by alcohol for polymer electrolyte fuel cell", *Electrochimica Acta*, 50, 817-821
28. Xue X., Lu T., Liu C., Xu W., Su Y., Lv Y., Xing W., 2005, "Novel preparation method of Pt-Ru/C catalyst using imidazolium ionic liquid as solvent", *Electrochimica Acta* 50, 3470-3478

29. Dubau L., Hahn F., Coutanceau C., Leger J.-M., Lamy C., 2003, “On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554-555, 407-415
30. Dündar F., 2006, “PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerde farklı karbon desteği kullanılarak yüzey alanının artırılması ve kinetik özelliklerinin geliştirilmesi”, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

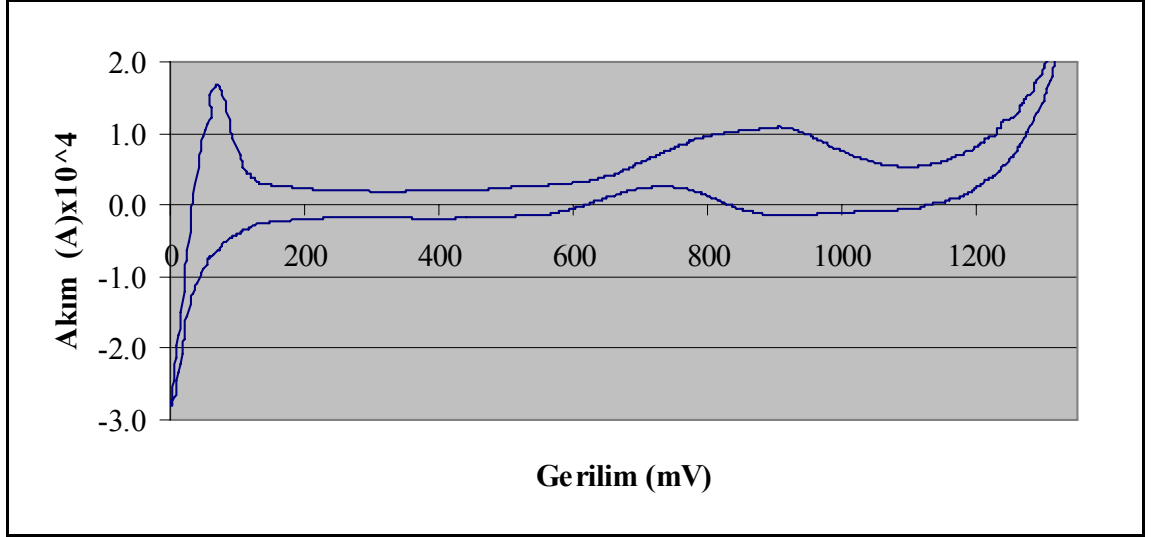
EK



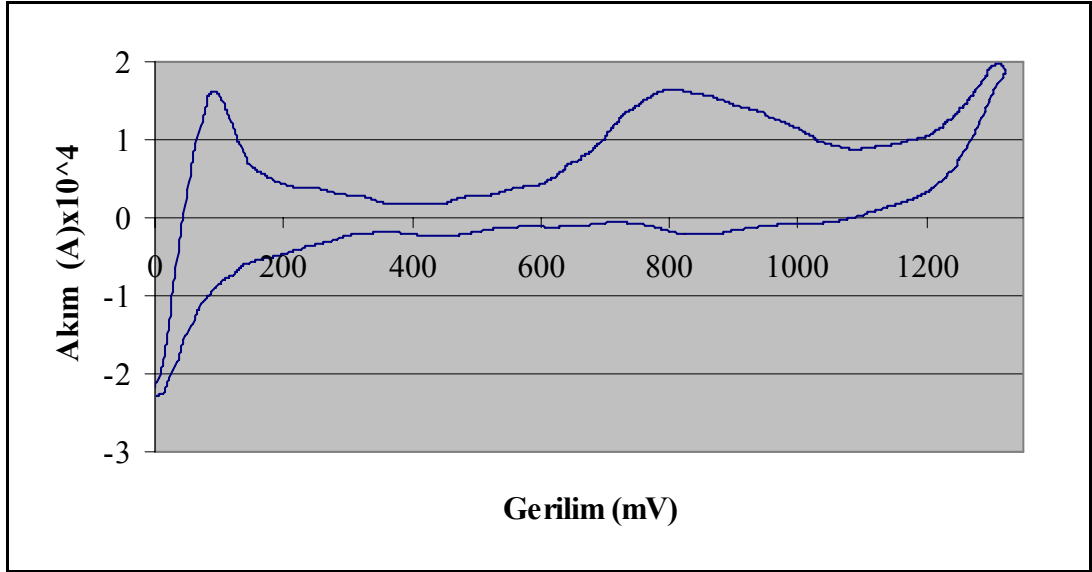
Şekil 1. K1 katalizörünün 20 mV/s tarama hızıyla çıkarılmış polarizasyon eğrisi.



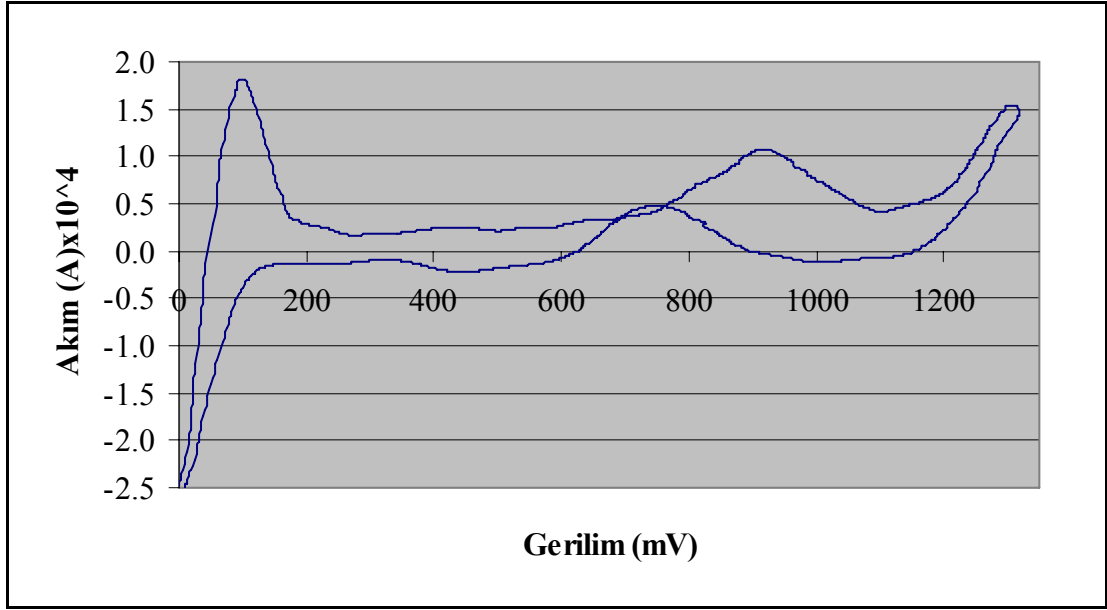
Şekil 2. K2 katalizörünün 20 mV/s tarama hızıyla çıkarılmış polarizasyon eğrisi.



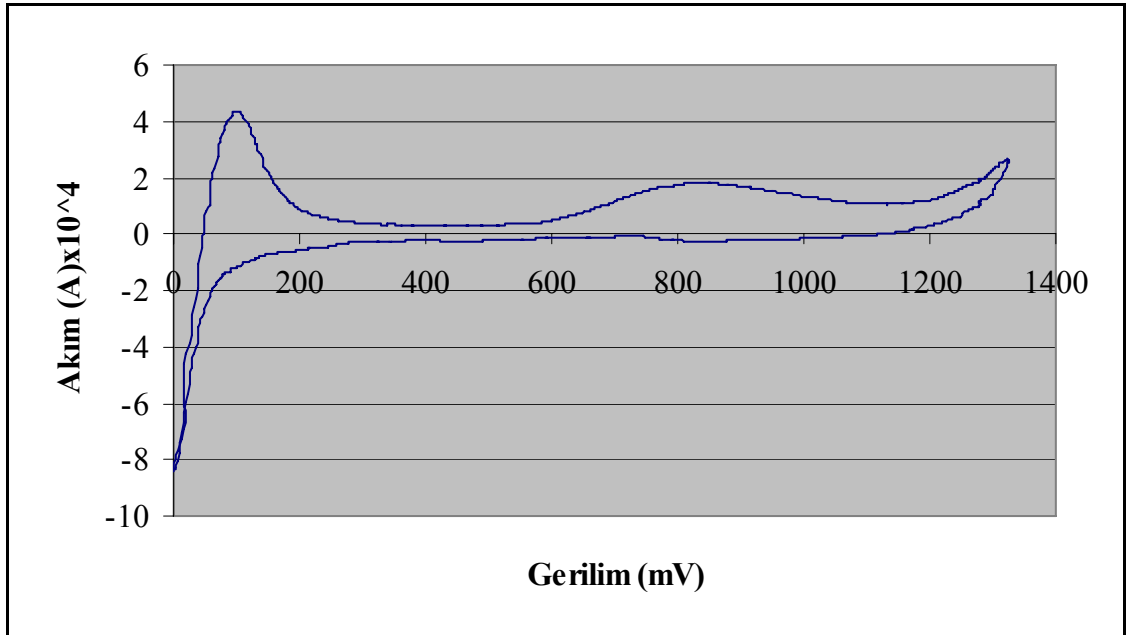
Şekil 3. K3 katalizörünün 20 mV/s tarama hızıyla çıkarılmış polarizasyon eğrisi.



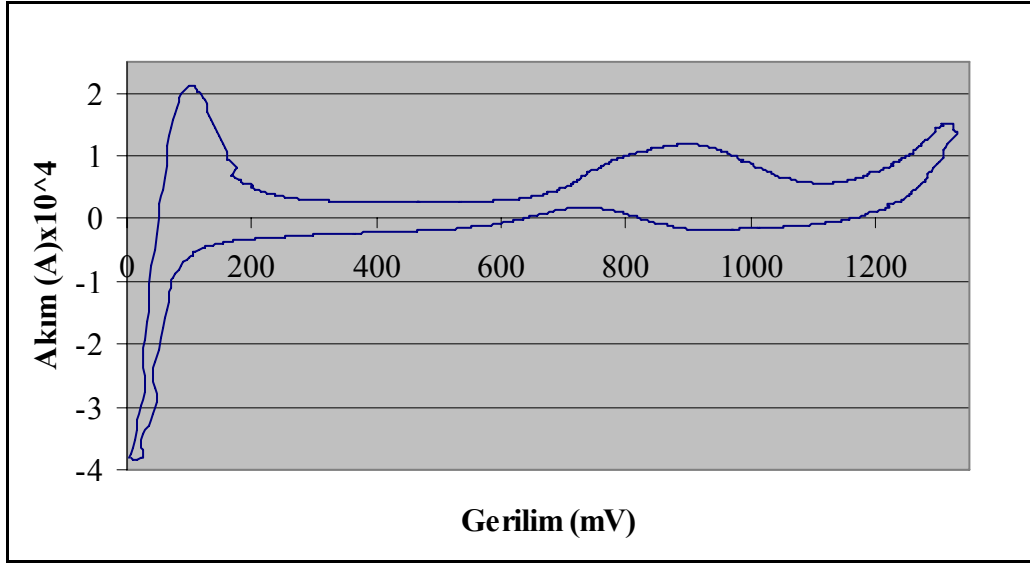
Şekil 4. K4 katalizörünün 20 mV/s tarama hızıyla çıkarılmış polarizasyon eğrisi.



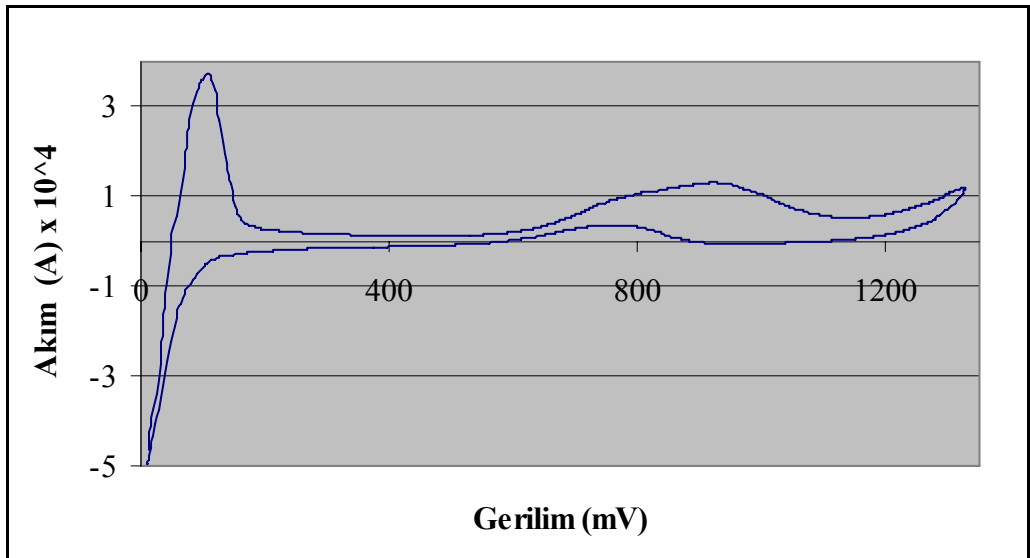
Şekil 5. K5 katalizörünün 20 mV/s tarama hızıyla çıkarılmış polarizasyon eğrisi.



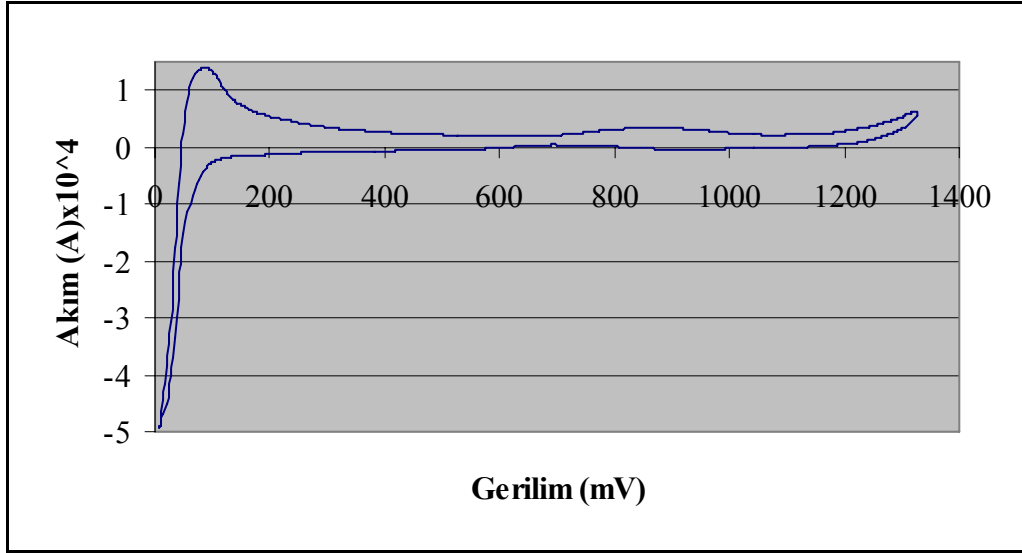
Şekil 6. Ticari katalizörün 20 mV/s tarama hızıyla çıkarılmış polarizasyon eğrisi.



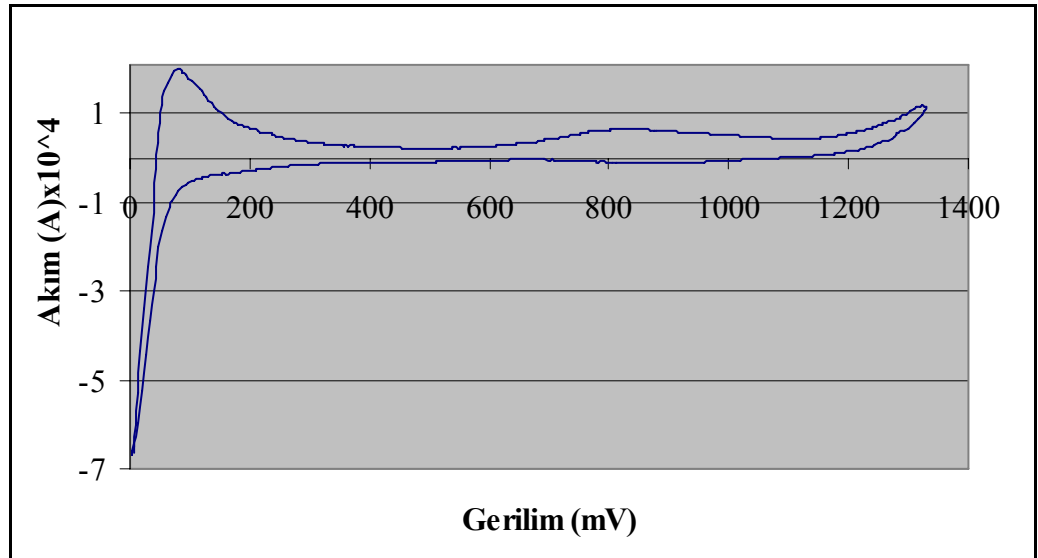
Şekil 7. K6 katalizörünün 20 mV/s tarama hızıyla çıkarılmış polarizasyon eğrisi.



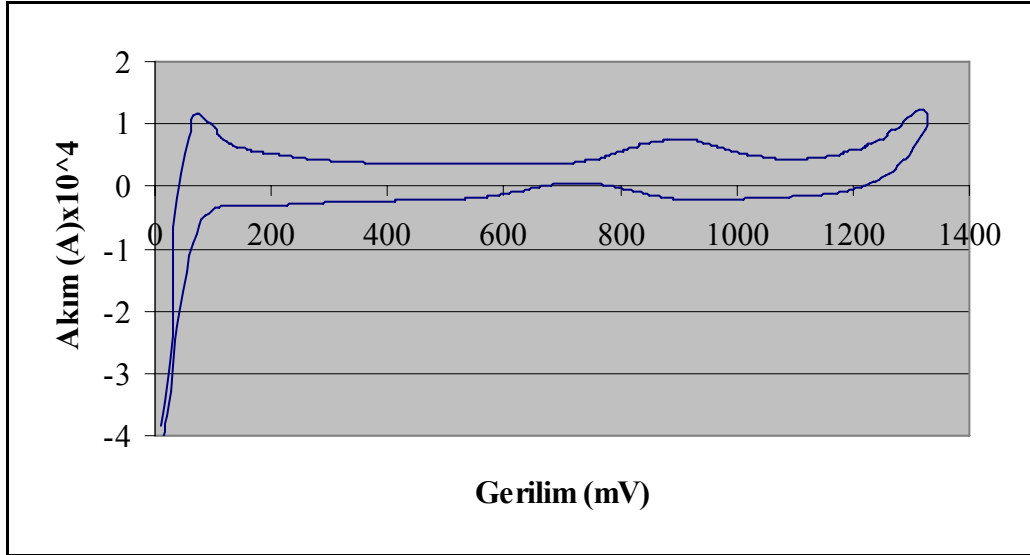
Şekil 8. K7 katalizörünün 20 mV/s tarama hızıyla çıkarılmış polarizasyon eğrisi.



Şekil 9. K8 katalizörünün 20 mV/s tarama hızıyla çıkarılmış polarizasyon eğrisi.



Şekil 10. K9 katalizörünün 20 mV/s tarama hızıyla çıkarılmış polarizasyon eğrisi.



Şekil 11. K10 katalizörünün 20 mV/s tarama hızıyla çıkarılmış polarizasyon eğrisi.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Mersin’de doğan Abdulkadir Civaş ilk öğrenimini Mersin Barbaros Hayrettin İlkokulu’nda, orta ve lise öğrenimini ise Mersin Yusuf Kalkavan Anadolu Lisesi’nde yapmıştır. 2000 yılında Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde kimya mühendisliği eğitime başlamış ve 2004 yılında mezun olmuştur. 2005 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde yüksek lisans eğitime başlamış ve aynı yıl araştırma görevlisi olarak atanmıştır ve halen bu görevini sürdürmektedir.