

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

POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
NANO-BOYUTLU ELEKTRO-KATALİZÖR SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Evren OĞUR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI

GEBZE
2008



T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
NANO-BOYUTLU ELEKTRO-KATALİZÖR SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Evren OĞUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI

TEZ DANIŞMANI

Yard. Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU

GEBZE

2008

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN NANO-BOYUTLU ELEKTRO-KATALİZÖR SENTEZİ VE KAREKTERİZASYONU

YAZAR ADI : Evren OĞUR

Hidrojen enerji çevriminin en önemli unsuru şüphesiz hidrojeni elektrokimyasal yöntemle elektriğe dönüştüren Yakıt Pilleridir. Yakıt pillerinde pahalı platin ve zar kullanımından kaynaklanan maliyet unsurları yaygın kullanımda en önemli engellerdir. Elektro-katalizörlerde katalitik aktiviteyi artırmak ve pahalı olan platini daha az ve etkin kullanmak için, geniş yüzey alanına sahip iletken destekler üzerine platin küçük parçacıklar halinde homojen bir şekilde dağıtılır. Karbon destekli platinin geniş bir yüzey alanına sahip olması daha yüksek bir katalitik aktivite göstermesini sağlamakta, ayrıca platin parçacıklarının büyüklüğü, oksijen indirgenme kinetiği üzerinde önemli rol oynamaktadır.

Bu tezde, PEM (Polimer Elektrolit Membran) tipi yakıt hücrelerinde kullanılan karbon destekli Pt temelli katalizörlerden farklı oranlarda Pt/C, PtCo/C ve PtRu/C katalizörlerinin mikrodalga destekli ve konveksiyonel ısıtmalı polyol metotlarına göre sentezi ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanları (EYA) 0,5 M H₂SO₄ ve 0,1 M HClO₄ elektrolitler içersinde, oda sıcaklığında ve 20 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında yapılan döngüsel voltametri ölçümleriyle ve yine 20 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında oksijen indirgenme aktiflikleri 0-2500 rpm aralığında farklı döndürme hızlarında tespit edilmiştir. TEM (Tranmisyon Elektron Mikroskopu) analiziyle tanecik boyutu ve dağılımı, EDX (Energy Dispersive X-ray) analiziyle de kalitatif olarak katalizör bileşenleri belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen katalizörler X-ışınları Kırınım (XRD) Cihazıyla 40 kV ve 30mA'de bir CuK α kaynağı kullanılarak analiz edilmiş, XRD grafiği 2 θ açısının 20⁰ ile 70⁰ aralığında dakikada 2⁰ tarama hızıyla elde edilmiştir. Bu sayede metal kristal boyutu ve metal lattice parametreleri (alaşım derecesi) tayin edilmek istenmiş ancak taneciklerin nano boyutlu olması dolayısıyla tam bir kristal yapı görülememiş yani katalizörler için istenen amorf bir yapı gözlenmiştir.

SUMMARY

TITLE: SYNTHESIS OF NANO PARTICLE SIZED ELECTRO-CATALYST FOR POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS AND CHARACTERIZATION.

AUTHOR: Evren OĞUR

The most significant element of the hydrogen cycle is undoubtedly fuel cells converting hydrogen to electrical energy via electrochemical method. The most important handicap is economic consideration stemming from expensive platinum and membrane usage in fuel cells. To increase catalytic activity in electro catalysts and use expensive platinum in a small amount and effective way, platinum is dispersed uniformly onto conductive supports having large contact area in the form of small size. Carbon supported platinum having large area provide high catalytic activity and also the size of the platinum particle has a vital role in the kinetics of the oxygen reduction.

In this thesis, A study related with the synthesis of Pt/C, PtCo/C and PtRu/C catalysts from carbon supported platinum catalysts used in polymer electrolyte fuel cells in different proportions by microwave support and convection heating poliol method was done. The electrochemical surface areas of the catalysts were found under the condition of 0,5 M H₂SO₄, 0,1 M HClO₄ electrolytes, room temperature, by cyclic voltammetric measurements in 20 mV/s and 100 mV/s scanning velocities. In addition to this, oxygen reduction activities in 20 mV/s and 100 mV/s and different rotations between 0-2500 rpm were found. Particle size and distribution via TEM(Transmission Electron microscope) and catalyst components as qualitative via EDX(Energy Dispersive X-ray) were determined. Additionally, synthesized catalysts were analysed by X-ray diffraction (XRD) device by using CuK α source in 40 kV and 30mA, XRD graph was obtained by 20 scanning per minute velocity between 200 and 700 of 2 θ angle. Thus, metal crystal size and metal lattice parameters (alloying degree) were wanted to be determined, however exact crystal structure was not seen due to the fact that particles are in nano size. Therefore, amorphous structure which is must for catalyst was observed.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında önce benden desteğini esirgemeyen ve sabır gösteren aileme, sonra bu çalışmanın bu seviyeye gelmesinde büyük payı olan danışmanım Yard.Doç.Dr. Hasan Sadıkoğlu'na, ve laboratuvar çalışmalarında ve fikir planında büyük katkıları olan Doç.Dr. Ali Ata'ya, Yard.Doç.Dr. Aylin Aytaç'a teşekkürü bir borç bilirim.

GYTE araştırma görevlisi arkadaşlarımdan; Döngüsel Voltametri deneylerini yapan Furkan Dünder'a, TEM resimlerini çeken Uzman Ömer Faruk Deniz'e, mikrodalga sentez sisteminde yapılan deneylerde yardımcı olan Hikmet Okyay'a, araştırmalarım, takıldığım noktalarda yardımcı olan Ünal Şen'e ve diğer GYTE HCER grubu üyesi tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden başta Prof.Dr. İsmail Boz'a, akabinde Yard.Doç.Dr. Ö.Faruk Öksüzömer'e, Yard.Doç.Dr. Naci Koç'a ve Yard.Doç.Dr. Hüseyin Deligöz'e bana verdikleri destekten dolayı da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
RESİMLER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT HÜCRELERİNE GENEL BAKIŞ	3
1.1 Yakıt Hücresi Temelleri	3
2.2 Yakıt Hücrelerinin Termodinamik ve Kinetik Özellikleri	6
Termodinamik Etkenler	6
Kinetik Etkenler, Hücre Kutuplaşması	8
Elektrot Kutuplaşması	10
Hücre Voltajı	11
Yakıt Hücresi Verimi	12
2.2.5.1 Termal Verimlilik	12
2.2.5.2 Voltaj Verimliliği	13
2.2.5.3 Akım Verimliliği	13
2.2.5.4 Elektrokimyasal Verimlilik	14
3. POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRELERİ	14
3.1 Yakıt Hücresi Bileşenleri	14
3.1.1 Polimer Elektrolit	15
3.1.2 Katalizör ve Elektrotlar	16
3.1.3 Diğer Bileşenler	17
3.2 Polimer Elektrolit Yakıt Hücresi Tipleri	18
3.2.1 H ₂ -PEFC	18
3.2.2 Reformat Yakıt Hücresi	20
3.2.2.1 Metanol Buhar Yeniden Şekillendirilmesi (Reforming)	20
3.2.2.2 Buhar Gaz Değişim Reaksiyonu (WGSR)	20

3.2.2.3 CO Kısmi İndirgenme Reaksiyonu	20
3.2.3 Direkt Metanol Yakıt Hücresi	21
3.2.4 H ₂ -PEFC ve DMFC Arasındaki Farklar	22
3.2.5 PEYH Uygulamaları	23
3.3 Polimer Elektrolit Yakıt Hücreleri İçin Elektrotlar	25
3.3.1 Elektro-Katalizör Formları	25
3.3.2 Elektro-Katalizör Uygulamaları	27
3.3.3 Gaz Difüzyon Tabakası	28
4. POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRELERİNDE GERÇEKLEŞEN REAKSİYONLAR VE KULLANILAN ELEKTRO-KATALİZÖRLER	29
4.1 Katalizör Dizaynı, Seçimliliği ve Özellikleri	30
4.2 Anot Elektro-katalizörleri	32
4.2.1 Hidrojen Yükseltgenme Reaksiyonu	32
4.2.1.1 H ₂ İndirgeme Net Reaksiyonu	32
4.2.1.2 Tafel-Volmer Mekanizması	33
4.2.1.3 Heyrovsky-Volmer Mekanizması	33
4.2.2 Karbon Monoksit Etkisi	34
4.2.3 Karbon Dioksit Etkisi	36
4.3 Reformat Toleransına Yaklaşımlar	37
4.3.1 Reformat-Toleranslı Elektro-katalizörler	37
4.3.2 Reformat-Toleranslı Katalizör Geliştirme	42
4.3.3 Hava Deliğinin Kullanımı	44
4.4 Metanol Oksidasyon Elektro-katalizörleri	46
4.5 Katot Elektro-Katalizörleri	51
4.5.1 Katalizör Metal Yükleme Oranı Etkisi – Tanecik Boyutu Etkileri	56
4.5.2 Pt Alaşımları	57
4.5.3 Pt İçermeyen Katalizörler	58
5. POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRESİ KATALİZÖRLERİ İÇİN HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	59
5.1 Emdirme	60
5.2 İyon Değiştirme	62
5.3 Çöktürme	67
5.3.1 Birlikteli (Eş) Çöktürme	67
5.3.2 Birikmeli (Eş) Çöktürme	68

5.4 Platin Başlangıç Malzemeleri ve Çöktürme Ajanları	69
5.5 Koloidal Yöntemler	70
5.6 Buhar-Faz Yöntemleri	72
5.7 Mikro-emülsiyon Yöntemi	72
5.8 Metal Siyahının Hazırlanması	73
5.9 Çok Bileşenli Katalizörlerin Hazırlanması	73
5.10 Büyük Miktarlarda Katalizör Üretimi	74
6. DENEYSEL YÖNTEM	75
6.1 Konveksiyonel Isıtmalı Polyol Prosesi	75
6.2 Mikrodalga Destekli Polyol Prosesi	79
7. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYONU VE PERFORMANS DEĞERLERİ	86
7.1 Katalizörler Özelliklerinin Test Etmek İçin Kullanılan Güncel Spektroskopik Yöntemler	88
7.2 Sentezlenen Katalizörlerin Döngüsel Voltametri ile Aktif Yüzey Alanları ve Sınırlayıcı Akım Değerleri	89
7.3 Sentezlenen Katalizörlerin TEM (Transmisyon Elektron Mikroskopi) ve EDX Analizi	98
7.4 Sentezlenen Katalizörlerin XRD (X-ray Difraksiyon) Analizi	104
8. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	109
KAYNAKLAR	110

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ϵ	İçten yanma prensibine göre çalışan enerji dönüşüm sistemlerinin verimlilik limiti
T_h	Isı kaynağının sıcaklığı
T_l	Düşük sıcaklık
E	Geri dönüşümlü hücre potansiyeli
Q	Yük
n	Elektro-kimyasal reaksiyona katılan elektron sayısı
F	Faraday sabiti
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
ΔS^0	Standart tepkime entropisi
ΔH^0	Standart tepkime entalpisi
η_{ohm}	Ohmik kutuplaşma
η_{kons}	Konsantrasyon kutuplaşma
η_{akt}	Aktivasyon kutuplaşma
I	Hücre Akımı
R	Toplam Hücre Direnci
C	Konsantrasyon
i_L	Sınırlayıcı Akım
D	Difüzyon Katsayısı
δ	Difüzyon Tabakası Kalınlığı
α	Transfer Katsayısı
i_0	Değişken Akım Yoğunluğu
ϵ_{Termal}	Termal Verimlilik
ϵ_V	Voltaj Verimliliği
ϵ_F	Faradayik Verimlilik
ϵ_I	Akım Verimliliği
U	Elektrokimyasal olarak tüketilen toplam gaz oranı
PTFE	Poli Tetra Flora Etilen (Teflon)
S	Platin Yüzey Alanı
ρ_{Pt}	Platin Yoğunluğu
d	Tanecik Boyutu

OİR	Oksijen İndirgeme Reaksiyonu
PZC	Yüklemenin Sıfır Noktası (Zero Point of Charge)
IEPS	İzo Elektronik Nokta (Iso Electronic Point)
N	Mol sayısı
CV	Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
TPR	Sıcaklık Programlı İndirgeme (Temperature Programmed Reduction)
TPO	Sıcaklık Programlı Yükseltgeme (Temperature Programmed Oxidation)
TPD	Sıcaklık Programlı Desorbsiyon (Temperature Programmed Desorbition)
XRD	X-Ray Difraksiyon. (X-Ray Diffarction)
XPS	X-Ray Foto-elektron Spektroskopisi. (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu. (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Tranmisyon Elektron Mikrograf. (Transmission Electron Micrograph)
RDE	Döner Disk Elektrot (Rotating Disk Electrode)
ÇE	Çalışma Elektrodu
KE	Karşıtl Elektrot
RE	Referans Elektrot
R	Gaz Sabiti
EXAFS	X-Ray Absorbsiyonlu İnce Yapı (X-Ray Absorption Fine Structure)
EDX	Enerji Dağılımlı X-Ray (Energy Dispersive X-ray)
XANES	X-Ray Absorbsiyonlu Yakın Kenar Yapı (X-Ray Absorption Near Edge Structure)
XAS	X-Ray Absorbsiyon Spektroskopisi (X-Ray Absorption Spectroscopy)
PEYH	Proton Exchange (Geçirgen) Yakıt Hücresi
DMYH	Direk (Direct) Metanol Yakıt Hücresi
FAYH	Fosforik Asit Yakıt Hücresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe dönüştüren bir yakıt hücresinin çalışma prensibi.	03
2.2. Tek hücrelerin seri halde birbirine bağlanarak oluşturdukları bir hücre demeti (stack).	04
2.3. PEM tipi yakıt hücresinin akım voltaj grafiği.	11
3.1. DuPont firmasının geliştirdiği Nafion membranın yapısı.	15
3.2. Solda montaj halindeki Membran-Elektrot (MEA) ve iki akış tabakası içeren tek hücre, sağda gaz difüzyon tabakası ile membran arasındaki reaktif bölgenin büyütülmüş hali.	
3.3. Bir H ₂ -PEYH ve bir DMYH için karakteristik akım-voltaj eğrisinin şematik gösterimi.	22
4.1. Küresel geometriye dayanarak “Platin Yüzey Alanı”nın “Platin Tanecik Boyutu” ile ilişkisi.	31
4.2. CO’nun bir platin anot katalizörünün hücre performansı üzerindeki etkisi.	34
4.3. Pt ve PtRu Anot katalizörlerinin hücre performansları üzerine CO ₂ etkisi	36
4.4. 0,5 mA/cm ² ’de PtRu katalizörlerinin hücre performansında CO ve CO ₂ ’nin etkisi.	40
4.5. 80 ⁰ C, 0,5 V/cm ² , H ₂ içinde %25 CO ₂ şartları altında PtMo, PtRu ve Pt anot katalizörlerinin hücre performansı üzerinde CO ₂ etkisi.	41
4.6. 0,5 A/cm ² , 80C ⁰ ’de 40 ppm CO’lu ve %25 CO ₂ ’li H ₂ içersinde PtRu ve PtMo anot katalizörlerinin hücre performanslarının karşılaştırılması.	43
4.7. Hava Deliklerinin PtRu’nun CO toleransı üzerine etkisi.	44
4.8. SELOX katalizörlerinin 4 hafta sonunda hava deliği duyarlılığı üzerine etkileri.	45
4.9. MeOH oksidasyonu için Pt’ne karşı PtRu katalizörlerinin yarı hücrelerinin Karşılaştırılması.	48
4.10. MeOH/hava tek hücre performansı için desteksiz ve karbon destekli PtRu Anotlarının karşılaştırılması.	50
4.11. Wroblowa’nın önerdiği şemaya göre OİR adımlarının şematik gösterimi.	53
4.12. Katalizör yüzeyinde oksijenin adsorbsiyonu için modeller	53

4.13. Asidik çevrede oksijenin indirgemesi ait reaksiyon adımları.	54
5.1. SiO_2 ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ jellerinin pH'a bağlı olarak Zeta Potansiyel eğrileri.	64
5.2. $\text{Al}^{3+}(\text{OH}^-)\text{PtCl}_6^{2-}$ kompleksinin PtCl_6^{2-} yeniden tutunma reaksiyonu.	65
5.3. Pelet içersindeki metal konsantrasyon profili.	66
6.1. Polyol Metoduyla Modifiye Edilmiş Katalizör Sentez Düzenegi.	76
6.2. Elektro-magnetik Spektrum.	79
6.3. Mikrodalga destekli polyol yöntemine göre sentezlenen Pt/C katalizörü için reaksiyon şartlarını gösteren örnek bir grafik.	84
6.4. Mikrodalga destekli polyol yöntemine göre sentezlenen PtCo/C katalizörü için reaksiyon şartlarını gösteren örnek bir grafik.	84
6.5. Mikrodalga destekli polyol yöntemine göre sentezlenen PtRu/C katalizörü için reaksiyon şartlarını gösteren örnek bir grafik.	84
7.1. Karbon destekli Platin katalizörünün Döngüsel Voltametrisi.	87
7.2. Pt, PtCr ve PtRu'nun CO Stripping Voltametrisi.	88
7.3. Döngüsel Voltametre Cihazı.	92
7.4. Konveksiyonel ısıtmalı polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 20 mV'lik tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.	93
7.5. Konveksiyonel ısıtmalı polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 100 mV'lik tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.	93
7.6. Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 20 mV'lik tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.	95
7.7. Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 100 mV'lik tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.	96
7.8. Ticari katalizörlerin 20 mV'lik tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.	97
7.9. Ticari katalizörlerin 100 mV'lik tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.	98
7.10. Polyol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/C (40:60) katalizörünün EDX sonucu.	100
7.11. Polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu/C (10:10:80) katalizörünün EDX sonucu.	101
7.12. Polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtCo/C (10:30:60) katalizörlerinin EDX'i.	103
7.13. Resim işleme ile taneciklerin çeper ve alanlarının tayini.	103
7.14. PtCo/C'ye ait tane boyutu dağılımı.	104

7.15. Mikrodalga polyol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/C (40:60) katalizörünün XRD sonucu.	105
7.16. Mikrodalga polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtCo/C (30:10:60) katalizörünün XRD sonucu.	106
7.17. Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu(Cl ₃)/C (10:10:80) katalizörünün XRD sonucu.	106
7.18. Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu(Cl ₃)/C (20:20:60) katalizörünün XRD sonucu.	107
7.19. Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu(Cis)/C (10:10:80) katalizörünün XRD sonucu.	107
7.20. Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu(Cis)/C (20:20:60) katalizörünün XRD sonucu.	108
7.21. Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu(Cis)/C (10:10:80) ve PtRu(Cis)/C (20:20:60) katalizörlerinin karşılaştırmalı XRD sonucu.	108

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Farklı yakıt hücresi tipleri, Temel karakteristik özellikleri ve Uygulamaları.	5
6.1 Konveksiyonel ısıtılmalı polyol prosesinde sentezlenen katalizörler.	78
6.2 Mikrodalga Frekans Bandları.	80
6.3 Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörler.	85
7.1 Yakıt Hücresi Katalizörlerinde uygulanan karakterizasyon tekniklerinin özeti.	86
7.2 Konveksiyonel ısıtılmalı polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 20 mV'lik tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.	93
7.3 Konveksiyonel ısıtılmalı polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 100 mV'lik tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.	94
7.4 Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 20 mV'lik tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.	94
7.5 Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 100 mV'lik tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.	95
7.6 Birkaç Ticari katalizörlere ait veri tablosu.	96
7.7 Ticari katalizörlerin 20 mV'lik tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.	96
7.8 Ticari katalizörlerin 100 mV'lik tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.	97
7.9 Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 20 mV ve 100 mV'lik tarama hızında elde edilen sınırlayıcı akım değerleri.	98

RESİMLER DİZİNİ

<u>Resim</u>	<u>Sayfa</u>
7.1 Ticari olan Karbon destekli Platin katalizörünün TEM resmi	99
7.2 Polyol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/C (40:60) katalizörlerin TEM görüntüleri	100
7.3 Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/C (40:60) katalizörünün TEM görüntüleri	100
7.4 Polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu/C (10:10:80) katalizörünün TEM görüntüleri	101
7.5 Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu/C (10:10:80) katalizörünün TEM görüntüleri.	101
7.6 Polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtCo/C (10:30:60)katalizörünün TEM görüntüleri.	102
7.7 Mikrodalga polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtCo/C (10:30:60) katalizörlerin TEM görüntüleri	102
7.8 Resim işleme yönteminin uygulandığı PtCo/C katalizörüne ait TEM resmi	103

1. GİRİŞ

Son on yıldır elektrik üretiminde ticarileştirme kaygısıyla yeni bir metot olarak gösterilen yakıt hücresi için ciddi çaba sarf edilerek büyük araştırmalar yapılmaktadır. Konu Avrupa Birliği Çerçeve Araştırma Programı (FP7) Enerji Bölümünün en büyük bütçesinin ayrıldığı araştırma alanıdır. Ama yakıt hücresi, kimliğini kazandığı 1839 yıllarında şaşırtıcı, hayret verici bir gelişme olarak görülmüştür. C.F. Schönbein ve akabinde Sir W.R. Grove birkaç aylık çalışmayla platin varlığında oksijen (ve diğer gazlar) ile hidrojenin etkileşimini gözlemlemişler ve 3 yıl sonra Grove ilk laboratuvar ölçekli yakıt hücresini üretmiştir. Ardışık 4 küçük su elektroliz ünitesini bileştirerek elde ettiği bu ilk yakıt hücresini “gaz bataryası” olarak adlandırmıştır (Bossel, U., 2000).

Dinamonun icadıyla (W. von Siemens) birlikte ortaya çıkan içten yanmalı motorlar (N.A. Otto and R. Diesel) nispeten ucuz (ama maalesef kirli ve sınırlı) enerji taşıyıcı ve enerji dönüştürücü sistemleri olarak pazara girmiştir. O zamanlar karmaşık dönüşüm sistemine ve pahalı sentetik enerji taşıyıcılarına bugüne kıyasla (karmaşık, sofistike malzeme gereksinimi, soy metallerle karşı büyük ölçüde talep vb.) pek ihtiyaç duyulmamıştır, bu yüzden kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştüğü sistemlere ilgi düşük olmuştur (Bossel, U., 2000).

1960’larda yakıt hücreleri tekrar keşfedilmiş ve uzay yolculuğu ve askeri denizaltı gibi örnekler için güvenilir enerji santrali ihtiyacına yönelik uygun marketlerde yerini almıştır (Ledjeff, K., Ed., 1995). Aslında bu uygulamalara yönelik maliyet faktöründe aşırı miktarda soy metal içeriğinin küçük bir rol oynadığı anlaşılmış ve o günden sonra yakıt hücresi reaksiyonlarının temel prensiplerini anlamak ve incelemek adına ciddi bir eğilim olmuştur.

Gelişmekte olan ülkelerde sanayileşmenin büyümesiyle yüksek ölçüde enerji-tüketen elektronik sanayinin var olması, insanlığı bu artan ivmeli enerji tüketimi karşısında 1950’den bu yana tahrik etmektedir (Wokaun, A., 1999). Buna paralel olarak çevresel kirliliğin giderek farkına varılması, fosil yakıtların (ve nükleer enerjinin) sınırlı

olması ve henüz çözülmemiş olan nükleer enerjiyle alakalı sorunlara bağlı tercihen ömürlü ve yenilebilir alternatif enerji taşıyıcıları için araştırmalar ilerlemektedir. Küresel ısınmaya neden olan gaz problemine karşı (CO₂ yayımı veya emisyonu) alınabilecek önlemler son derece arzulanan bir duruma gelmiştir. Bu noktada hidrojenin geniş çevrelerce üstte ifade edilen tüm gereklilikleri karşılama adına tatmin edici bir enerji taşıyıcısı olduğuna inanılmaktadır (Wendt, H., Ed., 1990). Çoğunlukla akla ilk gelen hidrojenin kirleticisi madde yayımı (emisyonu) olmadan suyun neredeyse sınırlı olmayan kaynağından çok fazla elektrik harcanarak üretilebilir olmasıdır. Hidrojen tüketimi ile kapalı bir çevrim içerisinde elektriğin ve tekrar suyun oluşumu söz konusudur. Fosil ve nükleer gibi yenilebilir olmayan ham malzemelerin elektrik ve/veya benzin üretimi için tüketilmesi istenmemektedir. Bunun yanı sıra alternatif enerji taşıyıcıları için mümkün olan en yüksek verimle yüksek kaliteli güç elde etmek için uygun bir dönüşüm teknolojisi gereklidir. Yakıt hücreleri bu gereksinimleri karşılamak için çok uygun sistemlerdir ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine yüksek bir verimlilikte doğrudan dönüşümüne aşağıda tanımlandığı gibi izin verirler. Yakıt uygulamalarına bağlı olarak CO, CO₂ ve NO_x yayımları çok düşük veya tamamen sıfırdır.

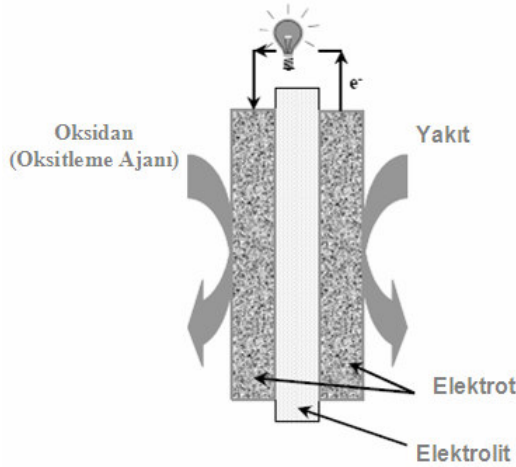
Neredeyse bilinen tüm yakıt hücreleri yakıt olarak hidrojen kullanırlar (Ledjeff, K., Ed., 1995). Hidrojen genel olarak doğal gaz, hidrokarbonlar ve aynı zamanda metanol gibi yenilebilir olmayan enerji taşıyıcılarından reforming prosesiyle elde edilmektedir. Suyun elektrolizi toplam hidrojen üretimi içerisinde küçük bir rol oynamaktadır. Bir (benzin) reformer ile yakıt hücresi sisteminin birleşme olanağı, bütünleştirici yakıt hücresi teknolojisine girişe ve buna paralel olarak yakıt dağıtım altyapısında kullanılan şuanda var olan diğer enerji sağlayıcılarının (içten yanmalı motor ve elektrik santralleri gibi) geliştirilmesine ve optimize edilmesi olarak tanımlanmıştır.

Yakıt hücresi teknolojisinin getirisinin yanı sıra pazar için büyük bir engel teşkil eden üretim maliyetleridir. Özellikle düşük sıcaklık yakıt hücresi sistemleri söz konusu olduğunda gerekli olan soy metal elektro-katalizörleri tamamen olmasa da kısmen bu engelden sorumludur.

2. YAKIT HÜCRELERİNE GENEL BAKIŞ

2.1 Yakıt Hücresi Temelleri

Yakıt hücreleri yüksek verimliliğe sahip elektrokimyasal güç santralleridir, kapalı devre ısı üretim çevrimi olmasızın yakıt içinde depolanmış kimyasal enerjisini doğrudan elektriğe dönüştürler. Çalışma prensibi Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Bu klasik bir pile benzetilebilir.



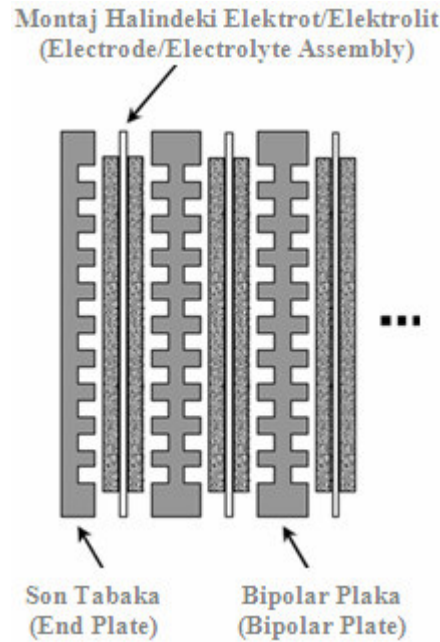
Şekil 2.1 Kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe dönüştüren bir yakıt hücresinin çalışma prensibi

Yakıt (genellikle hidrojen) elektrokimyasal olarak (Oksidan veya oksitleme ajanı: Genellikle saf oksijen veya hava) oksitlenerek suya dönüşür. Toplam redoks reaksiyonu anot ve katot olarak elektrotlarda oluşan iki ayrı yarı hücre reaksiyonudur. Bir iyon-iletken elektrolit ile (çoğunlukla katı elektrolit) iki elektrot birbirinden ayrılır. Bir yakıt hücresi sadece mümkün bir dış devre yoluyla elektron transfer sağlanarak doğrudan bir potansiyel oluşturur (Ledjeff, K., Ed., 1995). Oluşturulabilir bir hücre potansiyelinden ise aşağıda bahsedilmiştir.

Yakıt hücrelerinde pillerdeki gibi içlerinde mevcut bir yakıt depolama durumu söz konusu değildir aksine yakıt hücreleri sadece enerji dönüştürücüsü olarak çalışırlar.

Dolayısıyla az bir süre şarj edilen devrelere gereksinim vardır. Yakıt hücresi uygulamalarında yakıt hücreleri çok düşük ya da sıfır kirlilik yayını (emisyonu) göstermişlerdir. Sonuç itibarıyla karmaşık olmayan birkaç hücrenin seri olarak bağlanmasına oranla mümkün olan güç santrallerinin oluşmasında asıl önemli olan nedir?

Anot, katot ve elektrolit bir tek hücrenin temel bileşenleri olarak gösterilir. Böyle tek hücrelerin çıkış potansiyelleri iki yarım hücre reaksiyonlarının potansiyelleri tarafından kısıtlanır. Daha yüksek bir potansiyel kazanç için birkaç hücre elektriksel olarak birbirlerine bağlayarak hücre demeti (stack), (şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmiştir) oluşturulur. Hücreler arasındaki karşılıklı bağlanma elektrotlara bağlı akım toplayıcı plakalarla sağlanır. Çoğunlukla bu akım toplayıcı plakalar içlerinde gaz dağıtıcı kanallar oluşturularak imal edilir. Hücre demeti potansiyeli (stack voltage) her bir tek hücrenin potansiyellerinin toplamı kadardır oysa hücre demeti akımı (stack current) seri halde birbirine bağlı her bir tek hücredeki akım değerine eşittir. Akım, ona etki eden birkaç parametreden başka (basınç, sıcaklık, iç direnç gibi) genel olarak hücre alanıyla hesaplanır.



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

Bir veya daha fazla hücre demeti (stacks) örneğin bir yakıt depolama tankı, bir oksijen/hava kompresörü, bir ısı yönetim sistemi gibi çevresel aygıtlara ve elektriksel güç kaynaklarına bağlandığında gücün birkaç watt ile birkaç yüz kilowatt arasında değiştiği görülür.

Temel farklılığı elektrolit malzemesi olan çeşitli yakıt hücresi tipleri bilinmektedir. Elektrolit malzeme özellikleri sıcaklık, kararlılık ve/veya iletkenliktir ki bunlardan yakıt hücresi çalışma sıcaklığı mevcut elektrolit malzemeye çok fazla bağlıdır. Uygulama alanı ve kullanılan yakıt tipi, çalışma sıcaklığının dolayısıyla yakıt hücresi tipinin neticesinde değişir. Aşağıdaki tablo 2.1’de farklı yakıt hücrelerinin derlenmiş temel karakteristik özelliklerini içermektedir (Wendt, H. and Götz, M., 1997). Farklı yakıt hücrelerine dair diğer bilgiler için okuyucu çeşitli ders kitapları ve örneğin referans (Gajewski, W., 1995) gibi genel bilgi veren makalelere başvurabilirler.

Tablo 2.1 Farklı yakıt hücresi tipleri, Temel karakteristik özellikleri ve Uygulamaları

Yakıt Hücresi Tipi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Yakıt/Oksidan	Uygulama Alanları
Alkaline Yakıt Hücresi (AYH)	%30 Potasyum Alkali	60-90 ⁰ C	Saf H ₂ / Saf O ₂	Ulaşım
Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)	Proton İleten Membran	50-80 ⁰ C	H ₂ / O ₂ , Hava	Ulaşım, Taşınabilir Uygulamalar
Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	Proton İleten Membran	80-130 ⁰ C	Metanol / O ₂ , Hava	Ulaşım, Taşınabilir Uygulamalar
Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	Konsantre Fosforik Asit	160-220 ⁰ C	Doğal gaz, Biyogaz, H ₂ / O ₂ , Hava	Sabit Güç Santralleri
Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	Eriyik Alkali Karbonatlar	620-660 ⁰ C	Doğal gaz, Biyogaz, Karbon gaz (H ₂) / Saf O ₂	Sabit Güç Santralleri
Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	İtriyum’la stabilize edilmiş Zirkonyum Oksit	80-1000 ⁰ C	Doğal gaz, Biyogaz, Karbon gaz (H ₂) / Saf O ₂	Sabit Güç Santralleri, Ulaşım (Yedek Güç Kaynağı)

2.2 Yakıt Hücrelerinin Termodinamik ve Kinetik Özellikleri

İçten yanma prensibine göre çalışan enerji dönüşüm sistemlerinin verimlilik limiti Carnot döngüsü ile belirlenir.

$$\varepsilon = (T_h - T_l) / T_h \dots\dots\dots (1.1)$$

T_h ısı kaynağının sıcaklığı yüksek sıcaklık ve T_l düşük sıcaklık olmak üzere, (örnek olarak gaz çıkışı) İçten Yanmalı motorlar genel olarak % 40'dan daha düşük bir verimlilik gösterirler. Yakıt hücreleri hem giren ürünlerin içerisinde depo edilmiş olan kimyasal enerjinin çoğunun elektrik enerjisine dönüştürülebilmesinde hem de verimliliklerinin carnot döngüsüyle ifade edilmemesi nedeniyle, dikkat çekici bir alternatif olarak sunulmaktadır (Kinoshita, K., 1988).

2.2.1 Termodinamik Etkenler

Bir yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum elektrik enerjisi miktarı, geri dönüşümlü hücre potansiyeli “E” ve yük “Q” olmak üzere “ $Q = n \cdot F$ ” şeklinde belirlenir. Bu da Gibbs Serbest Enerji değişimle ifade edilir.

$$W_{el} = \Delta G = -n \cdot F \cdot E \dots\dots\dots (1.2)$$

“n” elektro-kimyasal reaksiyona katılan elektron sayısı, “F” ise Faraday sabitidir (Kinoshita, K., 1988).

Eğer tüm girenler ve ürünler standart durum denklemi olan denklem 1.2 ‘de yerine yeniden yazılırsa;

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \dots\dots\dots (1.3)$$

Geri dönüşümlü şartlar altında Gibbs-Helmholtz bağıntısı (Denklem 1.4), reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi ΔG , reaksiyonun entalpisi ΔH (Örnek: Bir ısı motorundaki reaksiyonda geçerli olan ısı miktarı) ve entropideki değişim olan $T\Delta S$ (geri dönüşümlü bir reaksiyon sırasında ortaya çıkan veya tüketilen ısı miktarını açıklar) arasındaki ilişkiyi açıklar (Hamann, C.H. et al., 1998).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (1.4)$$

Genellikle 298 K sıcaklığındaki ΔS^0 ve ΔH^0 (Standart tepkime entropisi ve standart tepkime entalpisi) birçok standart referans tablosundan elde edilebilirler (örneğin, Lide, D.R., 1995). Diğer sıcaklıklara karşılık gelen değerleri hesaplamak için kullanılması gereken dönüşüm faktörleri de tablolandırılmıştır.

Yakıt hücresi genel toplam reaksiyonu için :



Gibbs serbest enerjisi şu şekilde ifade edilir;

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}) \dots\dots\dots (1.5)$$

R molar gaz sabiti, T mutlak sıcaklık (Kelvin cinsinden) ve p_x ürünlerin ve girenlerin kısmi basınçlarını göstermektedir. Denklem 1.2 ve 1.3'ü denklem 1.5'den çıkardığımızda "Nernst" eşitliğinin genel formunu elde etmiş oluruz.

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln (p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} / p_{\text{H}_2\text{O}}) \dots\dots\dots (1.6)$$

Sabit basınçta gerçekleşen bir reaksiyona göre geri dönüşümlü potansiyel olan E, sıcaklığa bağlıdır. Denklem 1.2 ve 1.4 yardımıyla sıcaklığa bağımlılık şu şekilde ifade edilir;

$$(\partial E / \partial T)_p = \Delta S / (n \cdot F) \dots\dots\dots (1.7)$$

Genel reaksiyon entropisi ΔS 'in negatif olan geri dönüşümlü reaksiyonlarda, potansiyelin artan sıcaklık ile düştüğü gözlemlenmiştir. Reaktiflerin tamamının gaz formunda olduğu önermede, hidrojen ve oksijenden sıvı formda suyun oluşması için gerekli olan entropi $\Delta S = -163 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'dir ve potansiyel E değerinde her 1 kelvinlik sıcaklık artışıyla 0,85 mV'lik bir değer kaybı gözlemlenmektedir (Hamann, C.H. et al., 1998).

Bu durum, yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinde düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerine nazaran daha düşük geri dönüşümlü hücre potansiyeli gözlemlenmesi sonucunu doğurur. Halbuki, yakıt hücreleri pratik olarak denge potansiyelinden uzak değerlerde çalıştırılırlar. Yani yakıt hücresinin gerçek hücre voltaj değeri, geri dönüşümlü hücre potansiyelinden başka parametreler tarafından da etkilenmektedir.

2.2.2 Kinetik Etkenler, Hücre Kutuplaşması

Yakıt hücrelerinden ancak yüksek miktarlarda akım çekildiğinde hatırı sayılabilir bir elektrik enerjisi dağıtılabilir. Buna karşın, yakıt hücresinden akım çekildiğinde, hücre voltajı V geri dönüşümsüz kayıplar yüzünden azalır; bu da hücre kutuplaşması ya da potansiyel kaybı (overpotential) olarak adlandırılır. Genel olarak kutuplaşma kayıpları 3 ana grupta toplanırlar:

- ✓ Ohmik kutuplaşma, η_{ohm}
- ✓ Konsantrasyon kutuplaşma, η_{kons}
- ✓ Aktivasyon kutuplaşma, η_{akt}

Ohmik kutuplaşma elektron akışına karşı gösterilen direnç ve iyon ileten elektrolitin içerisinde iyon göçüne karşı gösterilen dirençten dolayı ortaya çıkar.

η_{ohm} şu şekilde ifade edilir;

$$\eta_{ohm} = I \cdot R \dots\dots\dots (1.8)$$

“I” hücredeki akım ve “R” toplam hücre direncini (elektronik, iyonik ve kontak direnci) belirtmek üzere (Kinoshita, K., 1988),

$$i = [n \cdot F \cdot D(C_B - C_S)] / \delta \dots\dots\dots (1.9)$$

Konsantrasyon kutuplaşması reaksiyona giren reaktiflerin çok hızlı bir şekilde tüketildiği ve elektrot yüzeyi (C_S) ile hücre içi (C_B) arasında reaktiflerin konsantrasyon profilinin oluştuğu, yüksek reaksiyon hızlarında ortaya çıkar. Yakıt hücresi işlemlerinde konsantrasyon kutuplaşması kaynaklı kaybın etkileri yüksek akım yoğunluğunda gözlemlenmektedir. Bu durumda reaksiyona giren reaktiflerin elektrot yüzeyine taşınması, boşluklardan gerçekleşen difüzyon tarafından sınırlanır ve reaktanların hızlı bir şekilde tükenmesi gerçekleşir. Genellikle kütle transferi Fick’in 1. difüzyon kanunu uygulanarak açıklanır (Hamann, C.H. et al., 1998).

D difüzyon katsayısı , δ difüzyon tabakasının kalınlığı olmak üzere, bir sınırlayıcı akım (i_L) tüm reaktanların tüketildiği, reaktanların elektrot yüzeyine taşınma hızının maksimum olduğu noktaya erişildiğinde ölçülür. Örneğin $C_S = 0$.

$$i_L = [n \cdot F \cdot D \cdot C_B] / \delta \dots\dots\dots (1.10)$$

Konsantrasyon kutuplaşması η_{kons} , $C_S = C_B$ (E_{CB}) durumundaki denge potansiyeli ile $C_S < C_B$ (E_{CS}) durumundaki denge potansiyeli arasındaki fark olarak tanımlanır. Nerst eşitliği ile eşitlik 1.9 ve 1.10 birleştirildiğinde şu ifade elde edilir;

$$\eta_{kons} = [(RT/n \cdot F) \ln (C_B / C_S)] = [(RT/n \cdot F) \ln (1 - i/i_L)] \dots\dots\dots (1.11)$$

Aktivasyon Kutuplaşması reaksiyon hızının elektrot yüzeyinde yavaş gerçekleşen reaksiyonlar tarafından engellendiği durumlarda önemli bir rol oynar. Kimyasal bir reaksiyona benzer olarak elektro-kimyasal reaksiyonların da bir aktivasyon bariyerini aşmaları gerekmektedir. Bu bariyerin büyüklüğü genel olarak elektrot malzemesine (elektro-katalizör) bağlıdır. Aktivasyon bariyeri ürünlerin veya reaksiyona girenlerin adsorbsiyonu/desorbsiyonu, elektronların çiftli tabakadan transferi ve elektrot yüzeyinin doğası (düzgün veya kaba yüzey) gibi etkenler tarafından etkilenir. α transfer katsayısı ve i_0 değişken akım yoğunluğu olmak üzere η_{akt} genellikle “Tafel” eşitliği kullanılarak ifade edilir.

$$\eta_{akt} = [(RT / \alpha \cdot n \cdot F) \ln (i/i_0)] \dots\dots\dots (1.12)$$

1.12 eşitliği $a = (2,3 RT / \alpha \cdot n \cdot F) \cdot \log i_0$ ve $b = 2,3 RT / \alpha \cdot n \cdot F$ olmak üzere şu şekilde tekrar yazılabilir;

$$\eta_{akt} = a + b \log i \dots\dots\dots (1.13)$$

η_{akt} ‘in $\log i$ ’ye karşı grafiği çizildiğinde düz bir çizgi elde edilir ki buna Tafel çizgisi, b eğimine de Tafel eğimi denilir. Örneğin 10 noktalı bir grafikten elde edilen $b=50$ mV’de potansiyel kayıp artışı sadece 50 mV olurken akım yoğunluğu 10 kat artırıldığında 100 mV’lik bir potansiyel kayıp artışı 100 mV’lik Tafel eğimi olarak tanımlanır. Buradan anlaşılacağı üzere çok açıktır ki mümkün merteye düşük bir Tafel eğimi için elektro-katalizörlerin bulunması ve geliştirilmesi arzulanmaktadır.

2.2.3 Elektrot Kutuplaşması

Anot veya katot kutuplaşması genel olarak aktivasyon ve konsantrasyon kutuplaşmasının birleşimidir. Yakıt hücrelerindeki yük akımı, anot potansiyelini artırırken katot potansiyelini azaltır. Anot veya katot voltajı, elektrot kutuplaşmasıyla azalan veya artan ters yöndeki elektrot potansiyelidir. Örneğin;

$$\eta_{\text{anot/katot}} = \eta_{\text{akt, a/k}} + \eta_{\text{kons, a/k}} \dots\dots\dots (1.14)$$

$$V_{\text{anot/katot}} = E_{\text{anot/katot}} +/\text{- } |\eta_{\text{anot/katot}}| \dots\dots\dots (1.15)$$

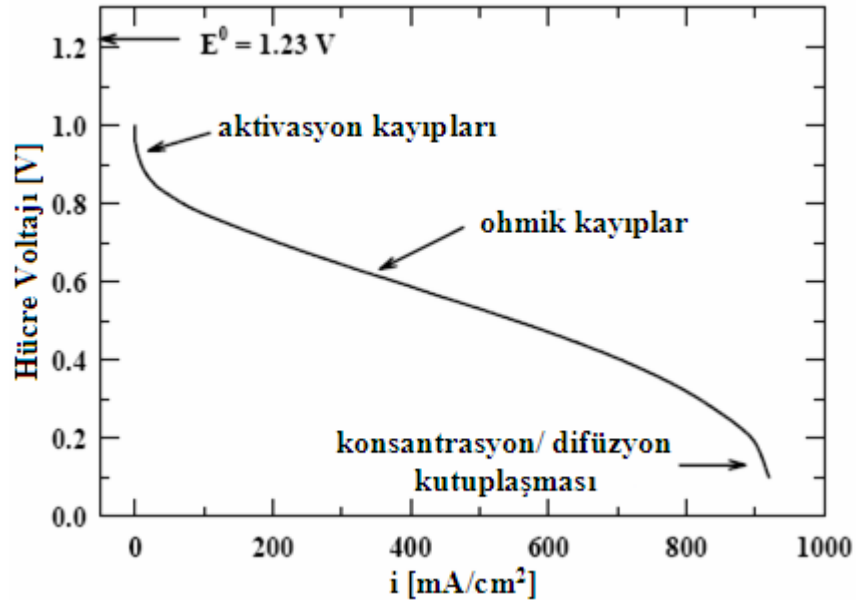
2.2.4 Hücre Voltajı

Yakıt hücresinin toplam voltajı, katot ve anot arasındaki potansiyel farktan hücrenin toplam ohmik kutuplaşmasının çıkarılmasıyla elde edilir (Kinoshita, K. et al., 1988);

$$V_{\text{hücre}} = V_{\text{katot}} - V_{\text{anot}} - R \cdot I \dots\dots\dots (1.16a)$$

$$V_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - |\eta_{\text{katot}}| - (E_{\text{anot}} + |\eta_{\text{anot}}|) - R \cdot I \dots\dots\dots (1.16b)$$

Değişik kutuplaşma kayıpları genellikle yakıt hücresinin akım voltaj eğrisinin farklı karakteristik özelliklerinden kaynaklanır. Bu, şekil 2.3’de farklı kutuplaşma prosesleriyle kontrol edilen bölgeler ve karşılaştırma için standart potansiyel $E_0 = 1.23 \text{ V}$ belirtilerek, H_2/O_2 -PEYH’den elde edilen örnek bir akım-voltaj grafiğiyle gösterilmektedir. (Şekil 2.3 ek olarak elektrot potansiyel kayıplarının şeklini de içermektedir.)



Şekil 2.3 PEM tipi yakıt hücresinin akım voltaj grafiği.

Bütün hedef örneğin farklı elektrot yapıları, iletkenliği artırılmış elektrolitler, veya daha iyi katalizörler gibi daha uygun malzemelerin geliştirilmesiyle kutuplaşma kayıplarını azaltmaktır. Diğer bir yaklaşım ise örneğin yüksek basınç uygulamaları, yüksek çalışma sıcaklıkları veya gaz kompozisyonundaki değişiklikler yaparak hücrenin çalışma şartlarını değiştirmektir. İkinci yaklaşımda yakıt hücresinin daha uygun çalışma koşulları, kararlılığı, dayanıklılığı gibi faktörlerin optimum olarak ayarlanması elzemdir. Buradaki ikilem en iyi çalışma sıcaklığındaki değişikliklerle açıklanır. Artan sıcaklıkla reaksiyon hızı ve kütle transferi artarken yüksek iyon iletkenliğinden dolayı elektrolit direnci ve safsızlığa karşı tolerans azalır fakat artan sıcaklıkla korozyon olasılığı, katalizörün sinterlenmesi, elektrolitin bozulması ve sıvı elektrolit kullanıldığında buharlaşmadan dolayı elektrolit kaybı hızlanabilir.

2.2.5 Yakıt Hücresi Verimi

Tartışma seviyesine bağlı olarak farklı yakıt hücresi verimlilik tanımları kullanılabilir. Bunlar tam bir yakıt hücresi sistemi için ayrıntılı voltaj ve akım hesaplamasıyla termodinamiğe göre sadece maksimum elde edilebilen elektriksel iş göz önünde bulunarak değişir. Ayrıntılı verimlilik kavramı için genel bir bakış referans (Kinoshita, K. et al., 1988)'de verilmiştir. Bu tezde bu konuya dair üzerinde durulacak tartışma bir yakıt hücresinin performansını tanımlayan verimlilikle sınırlandırılmıştır.

2.2.5.1 Termal Verimlilik

Termal verimlilik, yakıt hücresinden çekilebilen maksimum elektriksel işin (ΔG) ve mümkün mertebe ısı olarak transfer edilebilen enerji miktarına (ΔH) oranıyla tarif edilir;

$$\epsilon_{\text{Termal}} = (\Delta G / \Delta H) = [(\Delta H - T\Delta S) / \Delta H] \dots\dots\dots (1.17)$$

Entropideki değişikliğe bağlı olarak, termal verimlilik %100 den fazla veya az olabilir. Ama yakıt hücrelerindeki reaksiyonlara bağlı olarak bu verimlilik genel olarak %100 den azdır.

2.2.5.2 Voltaj Verimliliği

Voltaj verimliliği (ϵ_V), gerçek hücre voltajının (V) tersinir potansiyele (E) (termodinamik hücre voltajı) bölünmesiyle tanımlanır.

$$\epsilon_V = (V / E) \dots\dots\dots (1.18)$$

2.2.5.3 Akım Verimliliği

Faradayik verimlilik ϵ_F aşağıdaki gösterildiği gibi şu ilişkiyle tanımlanmaktadır;

$$\epsilon_F = I / (n_i \cdot F \cdot v) \dots\dots\dots (1.19)$$

n_i düşünülen elektrokimyasal reaksiyon için valans elektron değişikliğidir ve v (mol/s) girenlerin tükenme hızıdır. İstenilen reaksiyon adımı boyunca eğer reaksiyona giren maddelerin hepsi istenilen ürüne çevrilirse ürün ($n_i \cdot F \cdot v$) şekilde tanımlanır. Reaksiyona giren maddeler yalnızca istenilen elektrokimyasal reaksiyonla tüketiliyorsa faradayik verimliliğin % 100 olacağı açıktır.

Akım verimliliği ϵ_I , faradayik verimlilik ve yakıt gaz kullanımı U 'nun birleşimidir. U ister yakıt olsun ister oksidan yakıt hücresine giren elektrokimyasal olarak tüketilen toplam gaz oranıdır.

$$\epsilon_I = \epsilon_F \cdot U \dots\dots\dots (1.20)$$

Bu elektrokimyasal yakıt hücresi reaksiyonundan elde edilen akımın, reaksiyona giren reaktiflerin %100 tüketilerek dönüşümün gerçekleştiği düşünüldüğünde edinilen toplam teorik akıma oranını tarif eder. Pratik bir yakıt hücresinin reaksiyonlarında faradayik verimlilik %100'e çok yakınken akım verimliliği ise esasen kullanılan yakıtta göre belirlenmektedir.

2.2.5.4 Elektrokimyasal Verimlilik

Elektrokimyasal verimlilik termal voltaj ve akım verimliliklerinin bileşimidir. Yalnızca soy gaz ve elektrokimyasal olarak reaksiyona girmesi istenilen reaktifleri içeren gaz karışımıyla çalışan bir yakıt hücresi düşünüldüğünde, bu terim elektrokimyasal güce çevrilen yakıtın verimliliğini ifade etmektedir.

$$\epsilon_E = \epsilon_{\text{Termal}} \cdot \epsilon_V \cdot \epsilon_I = \epsilon_{\text{Termal}} \cdot \epsilon_V \cdot \epsilon_F \cdot U \dots\dots\dots (1.21)$$

3. POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRELERİ

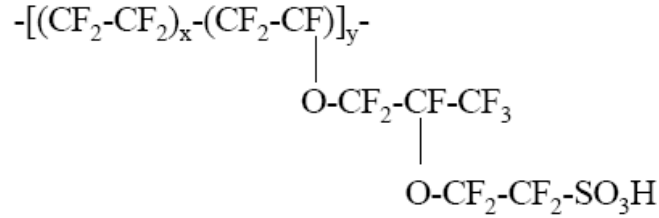
Polimer elektrolit yakıt hücresi terimi, katı polimerin elektrolit olarak kullanıldığı yakıt hücrelerini tanımlamaktadır. Maksimum 100°C sıcaklığına kadar çalışabilmektedirler. Hidrojen (veya reformat) veya metanol anot yakıtı olarak kullanılmaktadır.

3.1 Yakıt Hücresi Bileşenleri

Her yakıt hücresinin kalbi olan kısım elektrolit-elektrot içermektedir (membran elektrot assembly, *MEA*). Akım toplayıcıları ve akış kanalı tabakaları (bipolar tabakalar veya sonlayıcı tabakalar) tek bir hücreyi veya dizini tamamlar. Güç elde etmek için ekstra yardımcı bileşenlere ihtiyaç duyulmaktadır.

3.1.1. Polimer Elektrolit

Polimer elektrolit yakıt hücrelerinin karakteristik ortak özelliği katı polimer elektrolitin kullanılmasıdır. Proton iletken membranlar, hidrojen iyonlarının anottan katoda taşınmasını sağlarlar. Aynı zamanda ince polimer folyo (kalınlığı: 25 ile 250 µm arası) anodu ile katotta oluşan reaksiyonları birbirinden ayırır. Böylece hidrojenle oksijenin direk temas ederek reaksiyona girmemesi (kimyasal kısa devre) sağlanır ve buna bağlı olan verim kaybı engellenir (Wendt, H. and Götz, M., 1997). Membranın ana zinciri teflon (PTFE) yapısındadır ve yan zincirlerine sülfonik asit grupları bağlanmış haldedir (Hamnett, A., 1996). Bu yapıya sahip en yaygın ticari ürün *DuPont* (Wilmington DE, USA) tarafından geliştirilen Nafion'dur (Şekil 3.1) (U.S. Department of Energy, Ed., 2000).



Şekil 3.1 DuPont firmasının geliştirdiği Nafion membranın yapısı

Alternatif polimer elektrolit membranlar geliştirilmeye devam edilmektedir. Örnek olarak Ballard (BAM family of materials, Ballard Advanced Materilas Corporation) (Beattie, P.D. et.al., 1999) veya radyasyonla yapıştırılan membranların geliştirildiği Paul Scherrer Entitüsü sayılabilir.

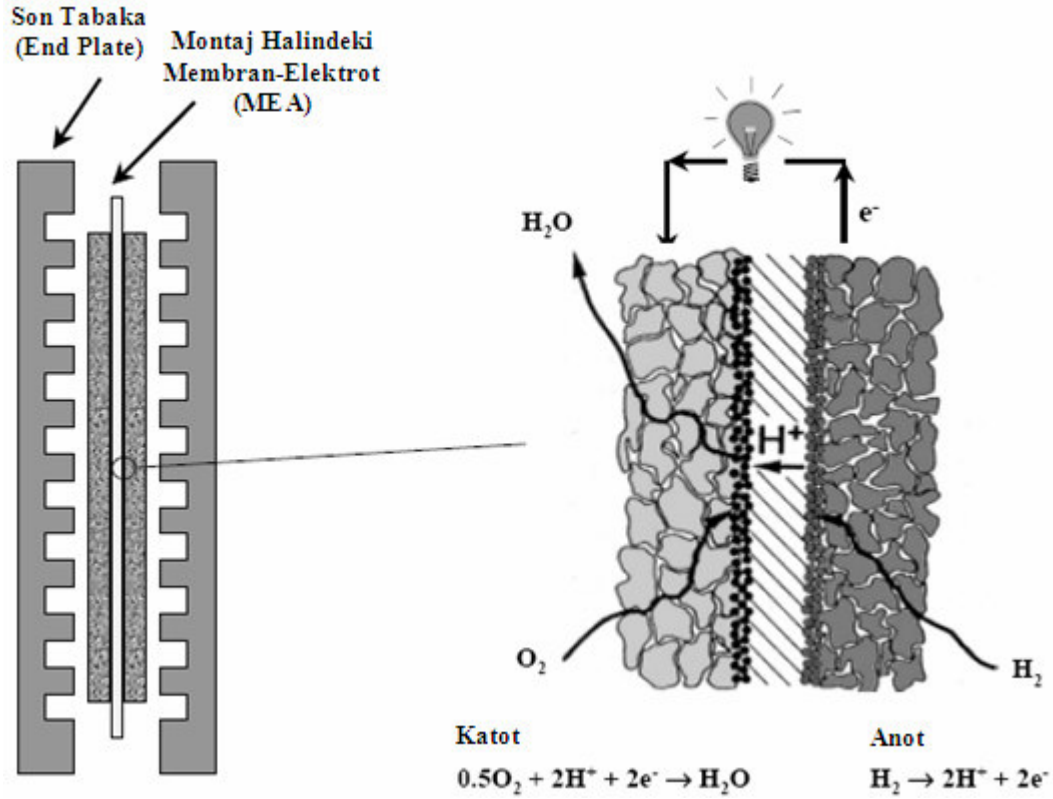
Membranlar suyla şişirilerek SO₃H grupları hareketsiz SO₃⁻ ve hareketli hidrat H⁺ iyonlarına ayırır. H⁺ iyonlarının ve dolayısıyla membranın proton iletkenliği su miktarına doğrudan bağlıdır. Sonuç olarak en uygun nemlendirme oranı yakıt hücresi çalışmasında önemli bir iştir. Nemlendirme özellikleri ve seçilen polimer malzemesinin yüksek sıcaklıklardaki kararsızlıkları nedeniyle, yakıt hücresi çalışma sıcaklığını maksimum 100-120°C'ye kadar sınırlamaktadır.

3.1.2 Katalizör ve Elektrotlar

İki gaz difüzyon elektrot membranının her iki yüzeyine bağlıdır. Gaz difüzyon elektrot elektro-katalizörlü katalitik aktif tabaka ve gaz difüzyon tabakasından oluşmaktadır (Şekil 3.2). Polimer Elektrolit Yakıt Hücrelerinde (PEMYH) elektro-katalizör olarak platin gibi soy metaller veya soy metal alaşımları kullanılmaktadır (Gottesfeld, S. and Zawodzinski, T.A., 1997) (elektro-katalizör uygulamalarıyla ilgili daha ayrıntılı bilgi bölüm 3.3.1’de verilmektedir). En yüksek katalizör dağılımını ve sonuç olarak olabilecek en yüksek elektro-aktif katalizör yüzey alanını elde etmek için, elektrotlar genel olarak küçük metal parçacıklarının (parçacık yarıçapı yaklaşık 4 nm civarı) karbon parçacıkları yüzeyinde (parçacık yarıçapı yaklaşık 50 nm) desteklenmesiyle oluşturulur. Karbon destek tüm elektro-aktif tabaka boyunca elektron iletkenliğinin olmasını sağlar. Ayrıca gözenekli yapıya sahip olması gazların elektro-katalizöre girişini kolaylaştırır ve oluşan suyun ortamdan uzaklaşmasını sağlar.

Bir gaz difüzyon tabakası (elektrot desteği) elektro-aktif tabakayla kontak halinde yerleştirilir. Bu, bölüm 3.3.2’de de daha ayrıntılı açıklanan destek genellikle karbon yapısındadır (karbon fiber kağıdı veya karbon kumaş). Bu tabakanın görevi elektro-katalizör ile akım toplayıcı arasındaki elektronik iletkenliği sağlamaktır. Ayrıca gaz dağılımını sağlamak, gazların elektro-katalizörlere girişini kolaylaştırmak ve oluşan ürünlerin (gaz ve sıvı) ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamakla görevlidir. Elektrotun suyla dolup taşmasını engellemek için karbon destek kısmının PTFE eklenerek suyu sevmeme (hidrofobik) özelliği kazanması sağlanmıştır.

Elektro-katalitik reaksiyon üç faz sınırında ilerler. Üç boyutlu reaksiyon bölgesinin karakteristik özelliği elektro-katalizör, elektrolit ve reaksiyon gazının bir arada bulunuyor olmasıdır. Hem iyonik hem de elektronik yolun redoks reaksiyon sırasında sağlanması gerekmektedir. Üç faz sınırının elde edilmesi ve yüksek dağılımlı elektro-katalizörden maksimum faydanın sağlanması için genellikle ek iyonomer (Nafion çözeltisi) aktif tabaka içerisine eklenir. Böylece H^+ iyonlarının katalizör tabakası içerisine kadar girmesi sağlanır.



Şekil 3.2 Solda montaj halindeki Membran-Elektrot (MEA) ve iki akış tabakası içeren tek hücre, sağda gaz difüzyon tabakası ile membran arasındaki reaktif bölgenin büyütülmüş hali.

3.1.3. Diğer Bileşenler

Dıştaki elektron akışının mümkün olabilmesi için her iki elektroda da akım toplayıcılar bağlanır. Genellikle akış alan tabakaları akım toplayıcılarının misyonunu üstlenirler ve reaksiyona giren reaktiflerin elektrot alanı içerisinde dağılımını sağlarlar. Tüm akış alanı tabakalarının malzemeleri (paslanmaz çelik, çeşitli tipteki karbon malzemeleri) ve akış alanı tabakalarının tasarımı (akışa paralel veya farklı şekilde), hacim, ağırlık, basınç kaybı hatta dağılım vb. gibi parametreleri içeren birçok projenin geliştirilmesine bağlıdır. (örneğin Ruge, M. and Büchi, F.N., 2001) MEA iki son tabakaya bağlandığında tek hücre oluşumu gerçekleştirilir ve bu tek hücrelerin bi-polar tabakalar aracılığı ile birleştirilmesi sonucunda da hücre demeti (stack) elde edilir.

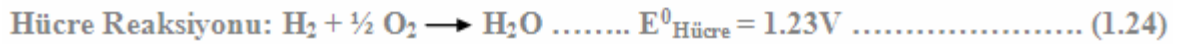
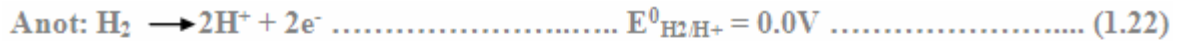
Yakıt hücresinin çalışması adına yakıt sağlayıcı (tank veya reformer sistemi), oksidan sağlayıcı (kompresör) ve su yönetimi, ısı yönetimi ve güç elektroniği gibi hücreden çıkan gücü düzenleyici çeşitli ilave bileşenlere ihtiyaç vardır (örneğin Tsukada, A. and Scherer, G.G., 1999).

3.2 Polimer Elektrolit Yakıt Hücresi Tipleri

Polimer elektrolit yakıt hücreleri (PEYH), direkt H₂-PEYH, endirekt reformat PEYH, ve direkt metanol yakıt hücreleri (DMYH) olmak üzere üçe ayrılır. Bunların arasındaki temel fark elektro-kimyasal reaksiyonda kullanılan yakıt tipi (hidrojen, hidrokarbonlar ve metanol) ve yakıt pili sistemine yakıt destek çeşididir (taşınabilir H₂ depolama, hidrokarbon tabanlı yakıtların yeniden şekillendirilmesi). Bu bölüm bu üç yakıt pili tipinin temel özellikleri üzerine kısa bir genel bakış içermektedir. (Kordesch, K. and Simader, G., 1996)

3.2.1 H₂-PEYH

H₂-PEYH de hidrojen elektrokimyasal olarak anotta oksitlenir ve oksijen (saf olarak veya hava ile) katotta indirgenir. Oksit iyonları H⁺ iyonları (anottan membranın diğer tarafına geçen) ile ve elektronlar (elektrik devresi ile dağılan) su ile birleşir. Bu H₂ ve O₂'nin H₂O ya dönüşüm reaksiyonunu verir (1.22 ten 1.24). Yarı-Hücre reaksiyonları sırasıyla hidrojen yükseltgenmesi için 0V gerilimi ve oksijen indirgenmesi için 1.23 V gerilimi göstermektedir. Bu bize standart 1.23 V pil gerilimini verir (standart gerilim Standart Hidrojen Elektrotunu temel alır, SHE, örnek pH=0, T=298 K, P_{girenler}=1 bar).



Elektrolitlerin uygun nemli ortamda muhafaza ihtiyacı nedeniyle girenler gazlar genelde pile beslenmeden önce nemlendirilir. Operasyon parametrelerine göre ya anot gazı ya katot gazı veya her ikisi birden nemlendirilir. Belirli miktarda su miktarı ihtiyacı H_2/O_2 veya H_2 /hava PEYH çalışma sıcaklığını $100^\circ C$ ye sınırlar. (genellikle $70-90^\circ C$).

Katot reaksiyonu için gerekli olan oksijen havadan temin edilirken, taşınabilir veya sabit kullanım için gerekli olan hidrojen temini sorun teşkil etmektedir. Hidrojen, basınçlı şişelerde sıkıştırılmış olarak depolanabilmektedir. Bu seçenek düşük depolama yoğunluğu ve yüksek hacim sıkıntısını meydana getirmektedir. Buna ek olarak depolama malzemesine bağlı olarak depolama sisteminin ağırlığı artmaktadır. Kryojenik (sıvı) depolama, depolama yoğunluğu probleminin üstesinden gelmektedir. Fakat sıvılaştırma iç enerjinin yaklaşık olarak %30 nu harcamaktadır. Ayrıca sıvı depolama sistemlerinin günümüz yakıt tanklarından daha ağır olacakları sanılmaktadır. Metal hidrürlerde depolama diğerlerine göre daha kolay gerçekleştirilmekte fakat sistem ağırlığının yüksekliği sıkıntı oluşturmaktadır (ağırlığın yalnızca %2 si hidrojendir). Karbon nanotüp gibi diğer depolama yöntemleri denen birkaç araştırma konusu arasındadır fakat bugüne kadar kullanışsızdır ve depolama kapasiteleri şüphelidir. (Züttel, A. Et.al., 2002)

Dahası, hidrojen patlamasını önlemek için yüksek güvenlik önlemleri almak gerekmektedir. Hidrojenin geniş çapta enerji kaynağı olarak kullanılmasına diğer bir engel, uygun altyapı sistemi eksikliğidir.

3.2.2 Reformat Yakıt Hücresi

Eğer hidrojen yakıt piline yakın üretilirse (örnek, araç üzerindeki yakıt pilleri), hidrojeni depolama ve taşımayla bağlantılı problemler önlenebilir. Birçok çeşit karbonlu yakıt için en uygun kimyasal işlemler buhar yeniden şekillendirme ve kısmi indirgeme reaksiyonudur. Genellikle metanolün buhar yeniden şekillendirilmesi (reforming) göz önünde tutulmaktadır. Metanolün sentezlenmesi hayli kolay ve 5 kWh/kg (4.2 kWh/L) 'lık yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. (Borroni-Bird, C.E., 1996)

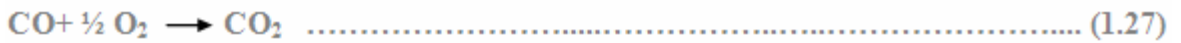
3.2.2.1 Metanol Buhar Yeniden Şekillendirilmesi (Reforming)



3.2.2.2 Buhar Gaz Değişim Reaksiyonu (WGSR)



3.2.2.3 CO Kısmi İndirgenme Reaksiyonu

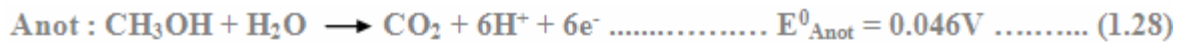


Kullanılabilir reformat yakıtında ana problem içeriğindeki CO tir (buhar gaz değişim reaksiyonundan ötürü yaklaşık %1 CO, 1.26). CO ciddi katalizör zehirleyici olarak davranır ve platinin elektro katalitik aktifliğini yüksek oranda düşürmektedir. Bazı platin alaşımları (Pt-Ru) platine göre yüksek CO toleransı gösterse de (100 ppm'e karşı 10 ppm) yine de reformat yakıtı geri dönüştürülemeyen katalizör degradasyonu (örnek, CO seçici oksidasyon 1.27) gerçekleşmeden kullanmak için gaz temizleme sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Sıvı metanol için alt yapı oluşturulması hidrojen dağıtım alt yapısı kurmaktan daha kolay olarak düşünülmektedir. Ne yazık ki, mevcut yakıt alt yapısının büyük oranda değiştirilmesi gerekecektir.

3.2.3 Direkt Metanol Yakıt Hücresi

Direkt metanol yakıt hücreleri prensipte sıvı yakıt (reformat yakıt hücresi) kullanımı ile direkt elektrokimyasal dönüşüm ve yakıt işleme ünitesinin olmaması avantajını bir araya getirmektedir. Temel olarak tüm organik moleküller direkt elektrokimyasal dönüşüm için potansiyel aday haline gelmektedir. Fakat istenmeyen yan reaksiyonlar ve yüksek aktivasyon potansiyel farkları nedeniyle elektro-kimyasal dönüşüm hızı çok düşüktür. Metanol makul dönüşüm hızı sağlar fakat yine de hidrojene göre dönüşüm hızı düşük seviyelerdedir.

DMYH'nin yapım ve çalışma prensipleri H₂-PEYH'nin ki ile aynıdır, esas fark su ve metanol sıvı karışımının anoda beslenmesidir. Metanol CO₂ üretimine ve 6H⁺ iyonun açığa çıkmasına sebep olarak anotta elektro-kimyasal olarak oksitlenir. Reaksiyon 0.046 V'lık standart gerilimle meydana gelir. Katotta oksijen indirgenmesi ve su oluşumu meydana gelir (1.28 den 1.30 a karşılaştır). Teorik genel pil gerilimi 1.18 V'dir ve H₂-PEYH'nin kine çok yakın olarak daha düşüktür.

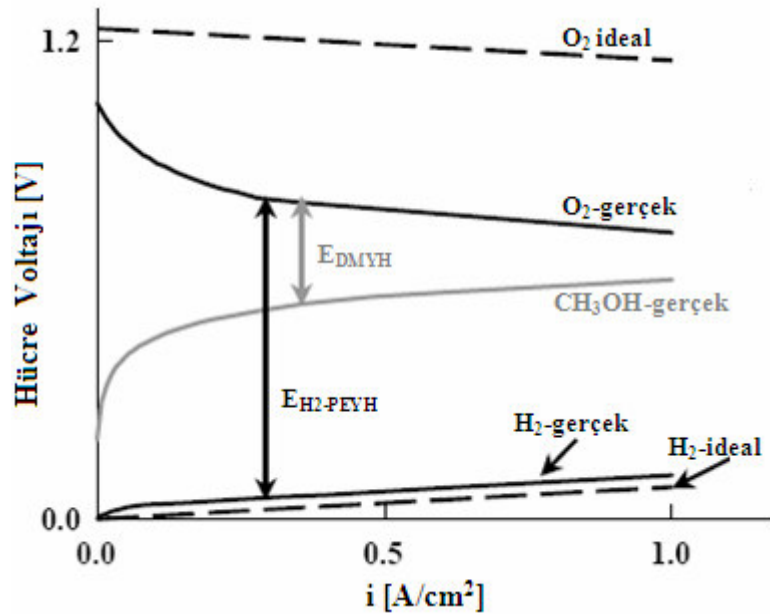


H₂-PEYH ile karşılaştırıldığında, membranı uygun nemli ortamda tutmak için anotta yüksek su içeriğinden dolayı (anoda sıvı su ve metanol karışımı beslemesi) operasyon sıcaklığı biraz yüksek olarak 100-120°C olabilir. Pil istifini soğutmak için su/metanol sıvı karışımını kullanmak ayrı bir soğutma sistemi ihtiyacını ortadan kaldıracaktır. Benzer standart pil gerilimine (1.18 V'a karşı 1.23 V) ve biraz yüksek operasyon sıcaklığına rağmen önemli polarizasyon kayıpları ($\eta \sim 0.3$ V vs. $\eta \sim 0.05$ V H₂ oksidasyonu için) DMYH'nin 0.2 V'tan 0.4 V'a kadar operasyon geriliminde düşüşe sebep olmaktadır. Buna ek olarak metanol son teknoloji polimer membranlarda yüksek difüzyon hızı göstermektedir (metanol geçişi), (Hamnett, A., 1996). Anottaki metanol kaybı (%50 ye kadar metanol geçişi (Narayanan, S.R. et. al., 1995)) ve karışık gerilimin (oksijen indirgenmesi ve metanol yükseltgenmesinin aynı anda gerçekleşmesi) meydana gelmesinden ötürü katot geriliminin düşmesi yüksek verim kaybından sorumludur. Daha kalın membran kullanımı metanol geçişini düşürse de direnci arttırmaktadır. Düşük dirençli ince fakat metanol bariyerli membranlar araştırma konuları arasındadır.

3.2.4 H₂-PEYH ve DMYH Arasındaki Farklar

Şekil 3.3, yarı hücre reaksiyonları H₂ yükseltgenmesi, metanol yükseltgenmesi ve O₂ indirgenmesi için akım voltaj eğrilerini şematik olarak göstermektedir. Kesikli çizgiler, yalnızca ohmik polarizasyon (hücre direnci) hesaba katılıp diğer polarizasyon kayıpları tamamen ihmal edildiğinde ideal akım-voltaj davranışını tanımlamaktadır.

Düşük akım yoğunluğu bölgesinde, O₂ indirgenmesinin ve metanol yükseltgenmesi gerçek akım-voltaj davranışı ideal olandan fark edilir şekilde sapmaktadır. H₂ yükseltgenmesi için çok az bir sapma gözlenmektedir. Bu sapmalar yukarıda tanımlanan aktivasyon kayıplarından dolayıdır. Potansiyel farkının artırımı ile ideal akım-voltaj davranışının yakalandığı görülmektedir. Bu bölgede akım-voltaj davranışı yalnızca ohmik kayıplarla belirlenir. (Andreaus, B., 2002) Şurası açıktır ki saf hidrojenle yapılan bir çalışmada, anottaki kayıplar ihmal edilirken katottaki kayıplar temel olarak hücre voltaj kayıplarından sorumludur (not: araç üzerinde reforming ile elde edilen hidrojen kullanıldığında, CO zehirlenmesinden dolayı bu doğru kabul edilmez). 0.1 ve 1.0 A/m² akım yoğunlukları aralığında pil gerilimi 0.7 V'tan 0.8V'a kadar görülmektedir. Bu yaklaşık olarak 0.4 W/m² ve %60 lık verim sağlar.



Şekil 3.3 Bir H₂-PEYH ve bir DMYH için karakteristik akım-voltaj eğrisinin şematik gösterimi.

DMYH, 0.1 A/cm^2 akım yoğunluğunda çalıştırıldığında yaklaşık 0.5 V (0.05 W/cm^2) gerilim elde edilir. Metanol geçişinden ve karışık gerilim oluşumundan kaynaklanan kayıplar figürde göz önüne alınmamıştır. Kullanılabilir güç çıkışı elde etmek için (düşük potansiyel farkında yüksek akım yoğunlukları) yüksek miktarda katalizör yüklemesi gerekmektedir.

Verimlilik ve ekonomik açılardan baktığımızda DMYH ikinci sırayı almaktadır.

3.2.5 PEYH Uygulamaları

Günümüzde PEYH'nin uygulama alanlarından mümkün olan üç tanesini tartışılmaktadır:

- ✓ Mobil uygulamalar
- ✓ Portatif güç üniteleri
- ✓ Sabit sistemler

Bu alanlar arasında, kamuoyunun en çok dikkatini çeken mobil uygulamalar sektörüdür. Yakıt pilleri ile donatılan otomobil ve otobüslerin genelde CO , CO_2 ve NO_x gibi zararlı gaz çıkışlarını azaltması tartışma konusudur. Buna ek olarak, yakıt pillerinin yüksek verimliliği içten yanmalı motorlara bir alternatif olarak dikkatleri çekmektedir. Düşük sıcaklıklı yakıt pilleri oldukça hızlı sistem başlatmayı garanti edecektir. ve dinamik yükleme değişimlerine hızlı cevap verecektir. Diğer yandan, hacim ve ağırlık bakımından sistem tasarrufu ihtiyacı ve pahalı malzemeden (elektro katalizör, elektrotlar, membranlar) ötürü henüz karşılanamayan düşük maliyet hedefi tek eksiktir. Toyota, Daimler Chrysler, Ford, General Motors/Opel, Renault, ya da Volkswagen (Kawatsu, S., 1998) gibi bazı otomobil firmaları geçmişte yakıt pilli araç geliştirme üzerine ciddi efor sarf etmişlerdir.

Portatif uygulamalar günümüzde pillerin kullanıldıkları alanları kapsamaktadır. Bunlar, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve 5 kW'ın altında güç çıkışı sağlayan büyük enerji tesisleridir (güç paketleri (Tsukada, A. and Scherer, G.G., 1999)). Bir yakıt pilinin temel avantajı tekrar şarj etmeye ihtiyaç duymadan uzun kullanım süresine sahip olmasıdır. Böylelikle örneğin cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi küçük sistemlere eklenmeli ve geliştirilmelidir ve kaldı ki bu sistemlerin ortam sıcaklığında ve basıncında yüksek güç yoğunluğu gereklidir. 100 W üstü güç çıkışına sahip enerji paketlerinin inşasında, su yönetimi ve yakıt işleme ünitesi gibi yan ekipmanları ile tüm sistemi kurmak daha kolaydır. (Tsukada, A. and Scherer, G.G., 1999) Bu sistemler acil güç üniteleri olarak, çim biçme makinelerinde ya da çamaşır makineleri gibi uzun çalışma süreleri isteyen aletlere uygulanabilir ve emniyet önemlidir.

PEYH aynı zamanda güç çıkışı 1-500 kW arasında değişen sabit güç üniteleri içinde düşünülmektedir. Bu alandaki esas avantaj PEYH'lerin çabuk çalışması ve dinamik yükleme değişimlerine hızlı cevap verebilmeleridir ki bu onları destek sistemleri için uygun hale getirmektedir. PEYH ayrıca sanayiye ya da emlak ve apartmanlara dağıtılan enerji için ideal teknolojidir. Entegre edilmiş yakıt işleme ünitesi ile yüksek yakıt esnekliği gösterir ki bu da operatörü yakıt pazarından bağımsız hale getirir. Sabit güç ünitelerinde ağırlık ve yer kısıtlaması olmaması PEYH'ler için yakın gelecekte ticari bir pazar konumuna gelecektir. (Hoogers, G. and Thompsett, D.,1999)

3.3 Polimer Elektrolit Yakıt Hücreleri İçin Elektrotlar

Yukarıda belirtilen yakıt hücresi bileşenlerinin tanımından da anlaşılacağı gibi, montaj halindeki elektrot-membran (MEA) elektrokimyasal hücrenin kalbidir. Elektrokimyasal bir reaksiyon sadece reaksiyona giren her iki reaktif ve proton iletken elektrotun elektro-katalizörle birleştiği üçlü faz sınırı da denen bölgede gerçekleşebilir. Bu sebepten gerekli elektrot reaksiyonu için en uygun elektro-katalizör, gaz difüzyon elektrotu seçimi ve membran-elektrot ara yüzeyinin optimize edilmesi mümkün olan en iyi hücre performansının elde edilmesinde büyük fayda sağlar.

3.3.1 Elektro-Katalizör Formları

Öncelikle en uygun elektro-katalizör için soy metaller ve soy metal alaşımları olarak iki farklı formun seçilmesi gerekmektedir. Bunların her ikisi de aktif tabakaya uygulanabilir.

Yakıt hücresi ile ilgili araştırmaların ilk zamanlarında MEA'lar platin siyahı esaslı üretilmekteydi ($4\text{mgPt}/\text{cm}^2$ Pt siyahı yüküne sahip elektrotlar Gemini uzay programında kullanılmıştı. (Kordesch, K. and Simader, G., 1996)). Pt siyahı oldukça ince parçalara ayrılmış yumuşak siyah platin tozlarından oluşur (katalizör yükü $4\text{mgPt}/\text{cm}^2$ olan bir katalizör için $880\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geometrik}}$ (Paulus, U.A. et. al., 2001)). Bu, çözünmüş $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ 'nın indirgenmesiyle elde edilir. Metal siyahları çeşitli diğer soy metallerden elde edilebilir. (Holleman, A.F. and Wiberg, E., 1985) Aktif tabakada birleşmiş metal siyahları olan gaz difüzyon elektrotların asıl dezavantajı oldukça yüksek soy metal yüküne sahip olmalarıdır. Ancak yüksek soy metal yükleri, yüksek bölgesel akım yoğunluklarını ve %50'nin üzerinde yüksek oranda katalizörden faydalanmayı garantilemektedir. (Staub, M.W., 1996)

Yüksek oranda soy metal ihtiyacının ve yüksek oranda soy metal maliyetinin üstesinden gelmek için son 15-20 yıldır, 10 kat azaltılmış soy metal yüküne sahip "yüksek performanslı MEA'lar" elde edilmesi adına büyük çabalar sarf edilmiştir. (Wilson, M.S. and Gottesfeld, S., 1992) Birçok elektrotun aktif tabakası ufak platin ya da alaşım parçacıklarından oluşmaktadır (5 nm çapında). Bu parçacıklar yüksek oranda gözenekli karbon destek üzerine kaplanır. Bu karbon destekli katalizörler ticari olarak, platin tuzunun (ya da platin tuzu ve seçilen alaşım bileşeni tuzunun karışımı) çözülmesi ve askıda karbon tozları ile karıştırılması şekline gerçekleştirilen aşılama metodu ile üretilmektedir. Çeşitli adsorpsiyon, yükseltgeme ve indirgeme adımları ile metal ya da metal alaşım parçacıkları altlığa yerleştirilir (Petrow, H.G. and Allen, R.J., 1976). Küçük metal parçacıkların geniş alanda dağılması sağlanarak geniş aktif metal yüzeyi elde edilir (3-5 nm çapındaki parçacıkların dağılımından %25 dağılım elde edilmiş olur). Kullanılan ticari elektrotların Pt yükleri $0.6\text{ mg}/\text{cm}^2$ ve toplam Pt yüzey alanı 672

$\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geometrik}}$ 'dir. İletken karbon desteği tüm aktif tabakadaki elektron iletkenliğini sağlar. Bu elektrotların yapıları, fosforik asit yakıt hücresinde kullanılan elektrotlarla aynı olup desteklenmiş katalizör bağlayıcı materyal olarak Teflon (*DuPont*) kullanımıyla birbirine bağlanır. (Solomon, F. and Genodman, Y.,1990) Fosforik asit yakıt hücrelerinde sıvı elektrolitin aktif tabakanın suyu sevmeyen (hidrofobik) gözeneklerine sızması ile (Teflon hidrofobik özellik göstermektedir) katalizöre geçişi sağlanır ve üçlü faz tabakasına ulaşır yüksek oranda katalizör kullanımı sağlanmış olur. Polimer elektrolit yakıt hücresindeki katı polimer elektrolit aktif tabakanın gözeneklerinden geçiş yapamaz. Üçlü faz bölgesinde yüksek oranda katalizör kullanımını sağlamak için çeşitli aşılama yöntemleri kullanılabilir. Aşılama adımı sırasında İyonomer Nafion'un çözünebilir formu aktif tabaka ile birleşir. Bu yöntem ilk olarak Raistrick tarafından tanımlanmıştır. (Raistrick, I.D., 1986) Olası aşılama metotları iyonomer çözeltinin gaz difüzyon elektrodun elektro-aktif tarafına fırça ile sürülmesi ya da spreyle püskürtülmesidir. (Wilson, M.S. and Gottesfeld, S., 1992)

3.3.2 Elektro-Katalizör Uygulamaları

Çeşitli araştırma grupları aktif tabaka için en uygun uygulama yöntemini geliştirmek üzere çok yoğun araştırmalarda bulunmuşlardır. Aktif tabaka membrana uygulanabildiği gibi gaz difüzyon tabakasına da uygulanabilmektedir. Spreyleme, fırçalama, baskı ile kaplama (screen-printing, sıcak pres uygulayıp ayırma ya da yuvarlama (Rolling) gibi çeşitli teknikler uygulanmıştır. (Bever, D., 1998) Yuvarlama yöntemini bunlardan ayrı tutarsak diğer yöntemlerde genellikle desteklenmiş katalizör tozları ve çeşitli ek malzemelerden oluşan mürekkep çözeltiler ya da bulamaç çözeltiler kullanılmaktadır. Aktif tabakada mümkün olan en iyi iyonomer dağılımını sağlamak için genellikle katalizör çözeltisine çözünmüş Nafion eklenir. Gözenekli karbon desteğinin su ile ayrışıp gitmesini önlemek ve gaz geçişi ve suyun uzaklaştırılmasını sağlamak için hidrofobik bağlayıcı olan PTFE kullanılır. Kolay yayılan bir kompozisyon elde etmek için organik uçucu çözücüler ve/veya su eklenir. Bazı araştırma grupları karbonat tuzları gibi gözenek şekillendiriciler ekleme konusunda yayınlar çıkarmışlardır. (Fischer, A., Jindra, J. and Wendt, H., 1998) Eğer zaten Nafion katalizör mürekkebinde varsa

elektroda spreyleme veya fırça ile sürme yoluyla emdirmekten kaçınılmalıdır. Katalizör tozları yuvarlandıysa, PTFE ve Nafyon tozu kuru iken, katı formda karıştırılır. (Bever, D., 1998)

Katalizör mürekkep karışımını ve uygulama prosedürünü göz önünde bulundurmazsak en iyi hücre performansları üçlü faz bölgesi, reaksiyona giren reaktif ve büyük oranda soy metal erişimini sağlayan elektrolitten oluşan ince aktif tabakalarla sağlanır.

Wilson et al., karbon destekli katalizör, çözünmüş nafyon ve diğer uçucular içeren katalizör mürekkepleri için optimize edilmiş MEA performanslarını rapor etmişlerdir. (Wilson, M.S. and Gottesfeld, S., 1992) Bir ince film aktif tabaka membrana çıkartma (decal) yöntemi kullanılarak uygulanır. Soy metal yükleri oksijen/hava tarafında 0.13 mgPt/cm^2 kadar düşük miktarlardadır, hatta anot tarafı için daha düşük yük miktarları da rapor edilmiştir. (Wilson, M.S., Valerio, J.A. and Gottesfeld, S., 1995) Bu şekilde hazırlanmış elektrotlarda, H_2/O_2 (hava) çalışma şarttı altında elektrolit olarak Nafion 112 kullanımıyla, yaklaşık 0.7 V (0.6 V) hücre voltajında, 1 A/cm^2 gibi yüksek akım yoğunluklarına ulaşılmıştır. (Wilson, M.S., Valerio, J.A. and Gottesfeld, S., 1995)

3.3.3 Gaz Difüzyon Tabakası

Gaz difüzyon tabakasının(destek) görevi gaz dağılımını sağlamaktır. Bu görev, reaksiyon bölgesine reaktif geçişinin engellenmemesi ve hatta aktif bölgeye doğru gaz dağılımını sağlamak olarak açıklanabilir. Ayrıca destek, hücredeki su yönlendirmesini sağlamalı, ürün suyun hücreden atılmasına yardımcı olarak hücredeki taşmaları engellemelidir. Buna ek olarak destek, yüksek elektron iletkenliğine sahip olarak toplam hücre direncinin ihmal edilir düzeyde olmasına yardımcı olmalıdır. (Bever, D., Rogers, R. and von Bradke, M., 1996)

Desteklerin genellikle kullanılan iki farklı tipi vardır. Bunlar karbon kumaşı (karbon fiber dokuma) ve karbon kağıdıdır. (bir çeşit yün, karbon kumaştan daha

kırılğan) Farklı desteklerin özellikleri gözenek çapı ve hidrofobiklik derecesine göre değişim gösterir. Sistemde gaz geçişinin engellenmemesi ve aynı zamanda ürün suyun (hidrofilik gözenekler, yoğunlaşma problemleri ya da elektrotta su taşması) atılması sağlanmalıdır. Bu zorluk çeşitli yayınlarda tanımlanmıştır. (Wilson, M.S. and Gottesfeld, S., 1992) Geniş gözenekler ilk olarak engelsiz gaz geçişini sağlar. Daha sonra, hidrofobik destek ve hidrofilik aktif tabaka arasındaki ara yüzeydeki gözenekler muhtemelen suyun zorla geçişine direnç sağlayacak ve bir damlacık oluşacaktır. Gözenek çapı arttıkça damlacığın büyüklüğü ve reaksiyona giren reaktiflerin difüzyon bariyeri de, mikro gözenekli sadece çok küçük damlacıklar oluşursa (Passalacqua, E. Et. al, 2001) su kapiler etkiyle gözeneklerden geçer, istenen boyutta olur. Yüzeylerdeki PTFE içeriğinin dağılımı, engellenemeyen gaz geçişini sağlarken suyun hidrofobik gözeneklerden geçemeyip aktif tabakada taşma olmasına neden olur. Genellikle her bir reaksiyon ve çalışma şartlarına bakılıp (nemlendirilmiş veya kuru gazlar) katalizörün en iyi çalıştığı durum ve uygulama formu bulunana kadar gaz difüzyon elektrotu eklenmeden önce pek çok çalışma yapmak gerekmektedir. Islatma şartları ve membran elektrot ara yüzeyinin oluşturulması, çoğunlukla farklı metal alaşımları ve karbon destekleri oluşturma şartlarına göre farklılık gösterebilir. Aktif tabakanın yapışması membrana veya farklı desteklerle birleştirildiğinde farklılık gösterir. Mürekkep kompozisyonlarının farklı iyonomer ve bağlayıcı içerikleri de buna göre değişim göstermektedir.

4. POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRELERİNDE GERÇEKLEŞEN REAKSİYONLAR VE KULLANILAN ELEKTRO-KATALİZÖRLER

Proton değiştiren membran (zar) yakıt hücrelerindeki membran elektrot derleyicisinin kalbi (MEA: Membran Electrode Assembly) iki katalizör tabakasıdır. Bu tabakalar MEA'nın performansını tanımlamada kritik bir rol oynarlar. Bunların dışında 21. yüzyıl için MEA işlevsel değil ve PEMYH heyecan verici bir enerji üretim teknolojisi olmamıştır (Hoogers and Thompsett, 2000). Burada amaçlanan katalizörleri ve onların modern PEMYH'lerin performansı üzerindeki etkilerini tartışmaktır.

Bir elektro-katalizör zorunlu rol oynar, birkaç gerekliliği tamamlamakla hükümlüdür. O, anotta ister dihidrojen olsun isterse metanol olsun bir yakıtın elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi için ve katotta dioksijenin indirgenmesi için asıl yüksek aktiviteyi sağlamaya ihtiyaç duyar. İyi dayanıklılık aynı zamanda anahtar bir gerekliliktir; çünkü PEMYK'lerin onlarca binlerce saat iş görmesi beklenir. Aynı zamanda elektro-katalizörler katalizör tabakası içindeki dirençsel kayıpları en aza indirmek için iyi bir elektriksel iletkenliğe, ucuz üretebilir ve tekrarlanabilir olarak büyük miktarlarda üretebilir özelliğine sahip olmak zorundadır.

Geçmişte yakıt hücresi teknolojisinde modern PEMYK elektro-katalizörlerinin gelişimi için ağırlıkla kavramlara ve geliştirilmiş formülasyonlara güvenilmektedir. Geçmişteki bu başarılar, “General Electric” in PEMYH programı için 1960’da CO-toleranslı katalizörler malzemelerinin geliştirilmesini, fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH) için 1970-80’lerde karbon-destekli platin katalizörlerinin geliştirilmesini, 1960’larda aynı zamanda “Shell” in doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) programı için MeOH teknolojisini içermektedir. Aynı zamanda birçok katalizör gelişimi, deneysel uygunluğu ve PEYH testinin doğası gereği sıvı elektrolit ortamda gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümün hedefi bu çabaları, her ne zaman bir sıvı elektrolit ortamdan ziyade PEYH’li ortam içinde katalizör aktivitesini göstermek mümkünse tekrar gözden geçirmektir. Zira, yakıt hücresi reaksiyonları için iyi karakterize edilmiş yüzey çalışmalarının var olan katalizör fonksiyonlarının anlaşılmasında çok büyük değerlere sahip olduğu onaylanmasına rağmen önem verilen husus pratik katalizör malzemelerinin tanımlanması üzerinde yerleşmiştir.

4.1 Katalizör Dizaynı, Seçimliliği ve Özellikleri

Pratik yakıt hücresi katalizörleri için ne önemlidir? Herhangi bir heterojen katalizör malzemesi olarak, iyi bir performans için bir grup temel gereksinimler

kaçınılmazdır. Bunlar reaksiyon bölgelerinin kendine özgü yüksek aktivitesini ve maksimum birkaç bölgeyi içerirler. Diğer gereksinimlerin içerikleri ise;

- ✓ Elektriksel İletkenlik
- ✓ İyonomer ile iyi etkileşim
- ✓ Tepkime veren gaz girişi
- ✓ Tepkime verenler, ürünler ve elektrolitler arasındaki bağın kararlılığı

Elektrot reaksiyonlarının her ikisi de onların muhtemel olan en yakın termodinamik potansiyel değerlerinde meydana gelmelidir ki bu noktada bir yakıt hücresi maksimum verimliliği vermeyi garanti eder. Birkaç on yılı aşkın süredir yapılan araştırmalar da platin ve platin içeren katalizörler aktivite ve kararlılık açısından çok etkili katalizörler olarak bulunmuştur. Çok yakın zamandır platinin nasıl daha etkin olarak kullanılabileceğini öğrenmek için çaba harcanmaktadır.

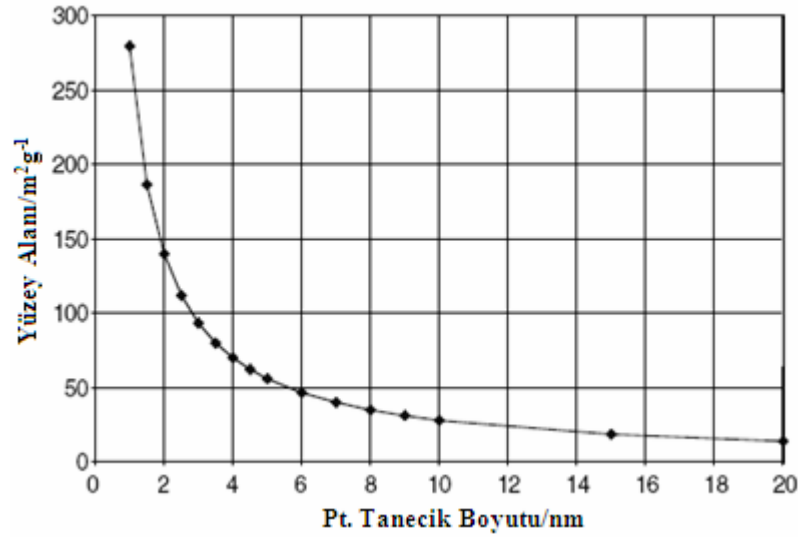
Genellikle, bir hareketsiz destek üzerinde dağılımına gerek duyulan bir aktif fazın verdiği maksimum birkaç aktif bölge elde edilir. Düşük sıcaklıktaki yakıt hücreleri konumunda destek yukarıda tanımlanan özelliklere sahip olmak zorundadır. Bu gereksinimlere genellikle iletken karbon siyahı desteklerinde karşılaşılr. Bu destekler aktif fazın (genellikle platin) destek yüzeyi üzerinde çok iyi bir dağılımına izin verirler. Platin tanecik boyutu ve yüzey alanı arasındaki ilişki basit bir ilişki ile hesaplanabilir (küresel tanecikler varsayılarak);

$$S = 6 / (\rho_{Pt} \times d) \dots\dots\dots 1.31$$

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

Bu ilişki Şekil 4.1’da gösterilmiştir. Şekil 4.1’e göre Platin tanecik boyutunun 2 nm’den 4 nm’e yükselmesi platin yüzey alanının yarı yarıya düşmesine neden olmuştur. Bu nedenle maksimum bir grup bölge elde edilmesi Platin taneciklerinin mümkün mertebe iyi bir şekilde dağılımı gerektirmektedir.

Burada amaç yakıt hücresi operasyonlarında gerekli olan iki elektrottaki reaksiyon gereksinimlerini tanımlamaktır.



Şekil 4.1 Küresel geometriye dayanarak “Platin Yüzey Alanı”nın “Platin Tanecik Boyutu” ile ilişkisi.

4.2 Anot Elektro-katalizörleri

Günümüzde PEYH operasyonlarında sadece iki yakıt dikkate alınır. Şöyle ki “H₂” (genel olarak hidrokarbon veya oksijenli-hidrokarbon proseslerinden elde edilir, reformat olarak adlandırılan H₂’ce zengin bir akım veriler.) ve “MeOH”. Etanol, formaldehit ve formik asit gibi diğer oksijenli yakıtların elektro-oksidasyonu çalışılmış fakat bu yakıtlar günümüz pratik PEMYH kullanımında dikkate alınmadığı için burada bunlardan söz edilmeyecektir.

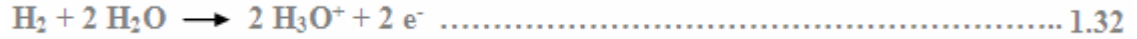
4.2.1 Hidrojen Yükseltgenme Reaksiyonu

Dihidrojenin elektrokimyasal oksidasyonu, platin ve paladyum gibi soy metal yüzeyleri üzerinde kolaydır (Markovic et al., 1997a). Aynı zamanda diğer metaller de H₂ Elektro-Oksidasyonu için yüksek aktivite gösterirler fakat asidik elektrotların içinde korozyona veya pasifliğe karşı en iyi kararlılığı soy metaller gösterirler. Düşük indeksli tek kristal Platin üzerindeki reaksiyonun “akım yoğunluğu değişimi” (exchange current

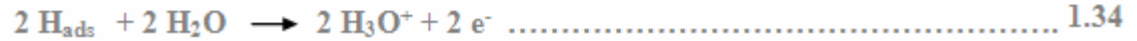
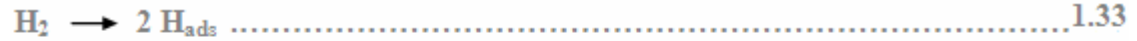
density) “ i_0 ”, yaklaşık 10 Amper/cm²’dir (Markovic et al., 1997a). Yüksek “ i_0 ” yükleme artışı üzerinden temin edilir, anot teorik dönüşüm potansiyeline çok yaklaşık bir potansiyelde kalır.

Hidrojen yükseltgenme net reaksiyonunun (Denklem 1.31), Tafel-Volmer mekanizması (Denklem 1.32 ve 1.33) veya Heyrovsky-Volmer mekanizmasına göre (Denklem 1.34 ve 1.35) iki farklı yoldan ilerlediği düşünülmektedir (Hamann, C.H., 1998).

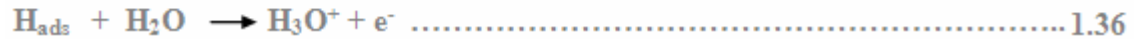
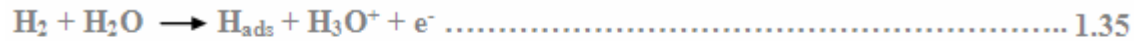
4.2.1.1 H_2 Yükseltgeme Net Reaksiyonu;



4.2.1.2 Tafel-Volmer Mekanizması;



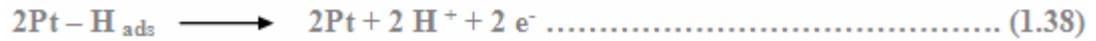
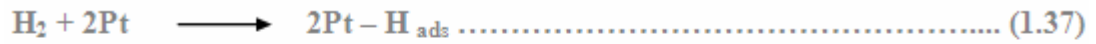
4.2.1.3 Heyrovsky-Volmer Mekanizması;



Tercih edilen reaksiyon mekanizması elektrolit ortamına ve katalizöre bağlıdır. (Hatta kristallerin yönelimine veya küçük taneciklerin yüzeylerine bağlıdır.) Pt (110) üzerinde hidrojenin yükseltgeme reaksiyonu hem asit hem de alkali ortamda Tafel-Volmer Mekanizmasına göre yürüdüğü söylenmiştir. Oysa yine aynı reaksiyonun Pt (100) üzerinde asidik ortamda Heyrovsky-Volmer Mekanizması göre yürürken alkali ortamda Tafel-Volmer Mekanizmasına göre yürüdüğü tespit edilmiştir. (Markovic, N.M. and Ross Jr., P.N., 1999) Asit içersindeki elektrolit ortamında her ne olursa olsun

hidrojenin yükseltgeme reaksiyonu Pt elektrotu kullanıldığında çok hızlı ve neredeyse hiç aktivasyon kaybı olmadan gerçekleşmiştir. Bu yüzden anot tarafında çok düşük bir platin yüklemesi yapılabileceği anlaşılmaktadır. (Wilson, M.S., Valerio, J.A. and Gottesfeld, S., 1995)

Asidik elektrotların içinde platin üzerindeki H_2 elektro-oksidasyon mekanizmasının öncelikle dihidrojenin ayrışma adsorbsiyonuyla ilerlediği düşünülür ki bu adım genel reaksiyonun hız adımını belirler. Bu kolay şarj transferi aşağıdaki gibidir:

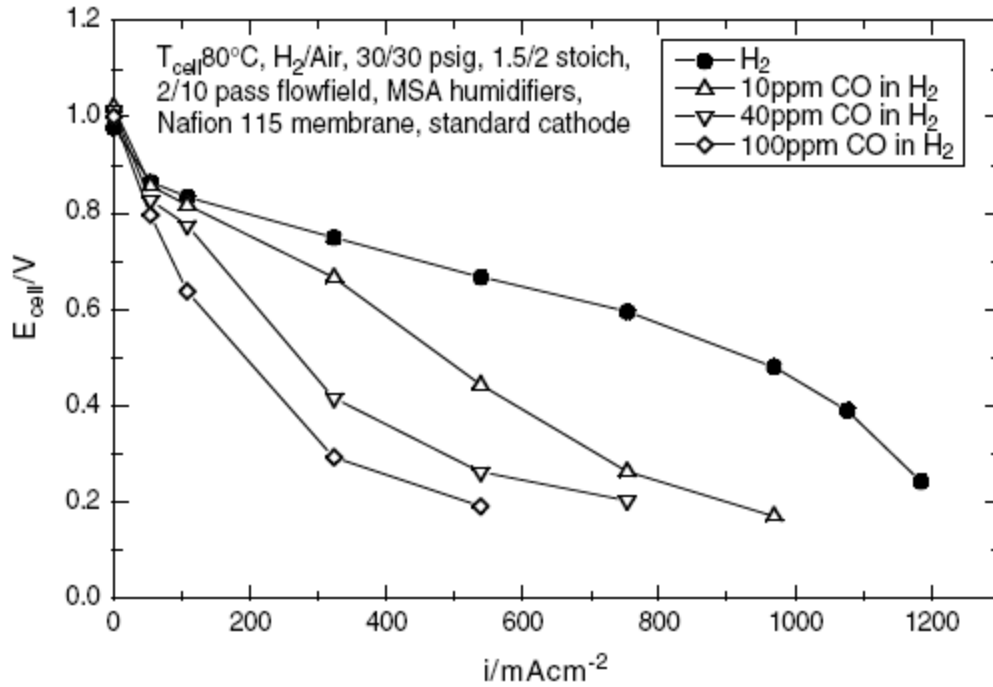
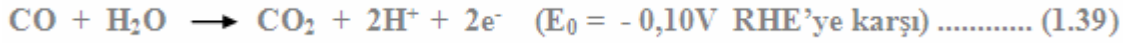


Operasyon saf H_2 üzerinden yürüdüğü zaman platin yüzeylerindeki H_2 oksidasyonu için kendine özgü çok yüksek aktiflik verir ve yalnız platinin çok düşük seviyelerine gerek duyulur. Bu gösterir ki memnun edici bir anot performansı, cm^2 başına 0.05 mg Platin yüklemesiyle elde edilir (Atanassova et al., 2001).

H_2 -PEYH’de reformat yakıt kullanımıyla CO adsorbsiyonununundan dolayı elektro-katalizörün zehirlenmesi anot performansına kötü yönde etki etmektedir. CO zehirlenme etkisi birçok yayında detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Bu konu hakkında geniş bilgi birçok referansın gözden geçirilerek “Reformat yakıtlı Polimer Elektrolit Yakıt Hücrenin İşleyişi” adlı Doktora tezinde verilmiştir. (Gubler, L., 2001) CO’in zararlı etkilerinin üstesinde gelebilmek adına farklı birçok yaklaşım mevcuttur. Hücrenin çalışma parametrelerine bağlı olarak CO toleransını arttırmak için hücre sıcaklığını artırılmış veya hava deliklerinin kullanılmıştır. Katalizörlere özel mümkün yapılabilecek tek şey ise ekonomik düşünmeden uzak olan katalizör yükleme miktarının artırılmasıdır. Bu konuda en iyi alternatif CO-toleranslı katalizörler olmuştur.

4.2.2 Karbon Monoksit Etkisi

Çok iyi bilinir ki CO, platin bölgelerine sıkı sıkıya bağlanır; bu yüzden H₂/CO 'lu karışımda CO, H₂ adsorbisyonunun ve oksidasyonunun elde edileceği bölgelerini azaltır. CO 'nun elektrokimyasal oksidasyonu termodinamiksel olarak elverişli olmakla beraber,



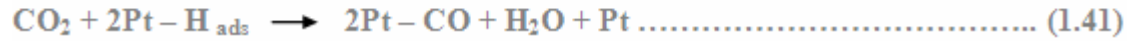
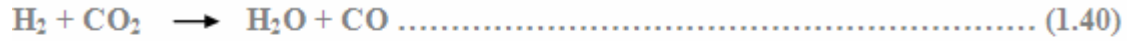
Şekil 4.2 CO'nun bir platin anot katalizörünün hücre performansı üzerindeki etkisi

pratikde indirgeme meydana gelmeden önce saf platin yüzeyleri üzerinde büyük bir aşırı-potansiyele gerek duyulur. Örneğin, dağıtılmış platin katalizörü üzerinde, 80 °C'de 0,50 V'ye kadar CO oksidasyon başlangıcı gözlemlenmez. Bu yüzden anottaki potansiyel bölgeler mesela 0 – 0,1 V'lerde çalışmak zorundadır, bu noktada CO hareketsiz (inert) adsorbe edilendir.

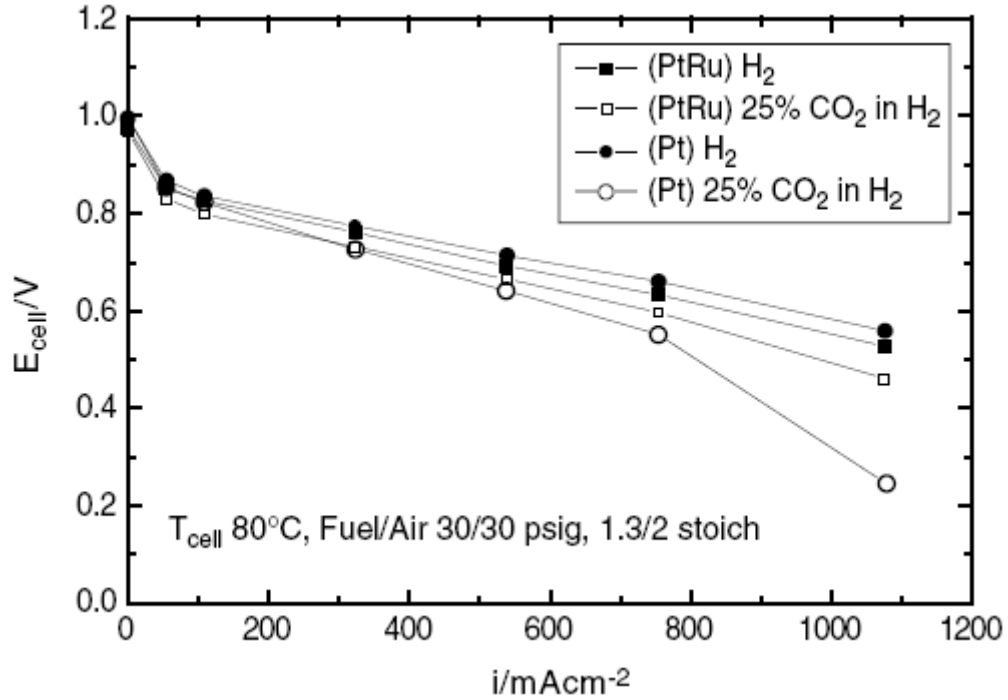
Platinin CO ile zehirlenme derecesi sıcaklığa ve CO konsantrasyonuna çok bağlıdır. PEMYK'nin çalışma sıcaklıklarında ppm konsantrasyonunda platin üzerindeki CO kapsamı çok yüksektir (0,98-1,00). Bununla beraber FAYK'de yükselen sıcaklıklarda ($>160^{\circ}\text{C}$), CO kapsamı yaklaşık olarak 0,5'e düşer, izin verilen hücre çalışması daha yüksek konsantrasyonlarda hatta CO'nun yüzde konsantrasyonlarındadır (Dhar et al., 1986).

4.2.3 Karbon Dioksit Etkisi

Saf platin üzerinde CO_2 zehirlenmesi CO etkisiyle kıyaslandığı zaman, özellikle reformatın konsantrasyon göreceliğindeki büyük farklılıklar dikkate alındığı zaman (tipik olarak % 25 CO_2 'ye karşı 40 ppm CO) en ılımlı olandır. (Şekil 4.3'e bakınız.) Zehirlenme etkisi muhtemel iki mekanizmadan gelir:



Her ikisi de, (1.40) ile bilindik gaz fazı reaksiyonu, (1.41) ile elektrokimyasal denge reaksiyonu olan “tersinir su-gazı shift” reaksiyonunun biçimleridir.



Şekil 4.3 Pt ve PtRu Anot katalizörlerinin hücre performansları üzerine CO_2 etkisi

Her iki durumda, ürün CO 'dir ki yakıt akımındaki CO olarak benzer etkiye sahiptir. CO miktarı hesaplanmıştır ki denge şartları altında tipik bir gaz karışımının % 75'i H_2 , % 25'i CO_2 , 100-200 ppm'i CO olmalıdır, bununla beraber bu durum mevcut H_2O konsantrasyonuna da yüksek derecede bağlıdır.

4.3 Reformat Toleransına Yaklaşımlar

Reformat tolerans kavramı, bir anotun (veya MEA'nın) performansının hidrojen zengin reformat veya benzer yönde inert gaz tarafından seyreltilmiş hidrojen üzerinden çalıştırıldığı zaman farklılık göstermediği anlamına gelir. Yukarıda gösterildiği gibi, yakıt akımındaki mevcut az miktarlardaki CO saf platin anotun performansı çok fazla düşürür ve CO_2 de daha düşük kapsamda bile olsa etkiler. Çalışmaların çok büyük çoğunluğunu, PEM anot'unun reformat toleransı geliştirme üzerinde CO toleransı çalışmalarına ayırdığı rapor edilmiştir. Anotta reformat toleransı elde etmek için iki temel yöntem kullanılmıştır. Bunlar:

- ✓ Daha çok reformat elektro-katalizörleri geliştirmek
- ✓ Bir hava deliği kullanılması ve seçimli oksidasyon tabakası

4.3.1 Reformat-Toleranslı Elektro-katalizörler

Anot zehirlenmelerinin üstesinden gelmenin en mükemmel yolu CO- ve CO₂- toleranslı elektro-katalizörlerinin geliştirilmesinden geçer ki hiç olmazsa 100 ppm CO ve % 25 CO₂ yanında çalışma yapılabilsin (Cooper et al., 1997). CO toleransının geliştirmesi adına diğer metallerle platinin modifikasyonuna çok çaba harcanmıştır.

1960'lu yıllarda "General Electric" te ilk nesil PEYH'ler için yapılan çalışmalarda, Pt'e Ru'nun, Pd'nin, Ir'ın eklenmesiyle desteksiz metal karışımli toz formu (*blacks*) tatmin edici tolerans verdi, sade Pt black'le karşılaştırıldı, 2,5M H₂SO₄ elektroliti ve 85 °C'deki yakıt akımı içersinde mevcut CO miktarı 0,2 ile %30 arasındaki seviyelerde bulundu (Niedrach and Weinstock, 1965; Niedrach et al., 1967; McKee et al., 1967). Pt ve Cu Ni gibi iyi tolerans gösteren base metallerini içeren karışık metal siyahlı bir başka çalışmada, PtNi bileşimiyle yükselen sıcaklıklarda asit elektrolitlerine karşı dikkate değer bir korozyon direnci de gösterdiği görülmüştür (McKee and Pak, 1969). Ancak bu iyi performanslar 30 mg Pt/ cm² den daha yüksek metal yüklemelerinde görülür. Sonrasında, 3 ile 5 mgPt/cm² arasında daha makbul olan yüklemelerde bor karbür gibi inert iletken destekler üzerinde desteklenmiş PtRu katalizörlerinin eşit CO toleransı verdiği görülmüştür (McKee and Scarpellino, 1968).

Karışık metal alaşım siyahlarında olduğu gibi "General Electric" CoMoO₄, MoO₂, WO₂, WO₃ gibi metal oksitli platin siyahlı karışımları buldu, aynı zamanda önceden kullanılan koşullarda ve aynı yükseklikteki metal yüklemelerinde sade platin'den daha fazla CO toleransı geliştirdi (Niedrach and Weinstock, 1965). Özellikle oksit-içeren elektrotlar, bir yakıt gibi saf CO ile, düşük potansiyellerde bile onların saf H₂ ile sundukları aktivite yaklaşımları ile dikkate değer bir performans gösterdiler. Sodyum Tungsten Bronz'lu (Na_xWO₃, x: 0,28-0,89) diğer bir çalışmada Sodyum Tungsten

Bronz, platine alternatif bir katkı olarak iyi CO toleransı da sağladığı ispat edildi (Niedrach and Zeliger, 1969).

Bu önceki çalışmalarda CO-tolerans elektro-katalizörlerine adına olumlu gelişmeler yapılmış olsa da açıkçası 30 mg Pt/cm² veya daha fazla elektrot yüklemeleri ticari uygulamalar için elverişsizdir ki Pazar hacmi için bileşenlerin maliyetleri kritik olur. Çok yakın bir zamandır Ballard tarafından yapılan arıtılmış siyah elektrot teknolojisi çalışmasında anot yüklemesini 5 mg(KM²)/cm² aşağıya getirmiştir, bununla beraber bu hala talep edilen uygulamalar için çok yüksektir, örneğin otomotiv uygulamalarında (Ralph et al., 1997).

Bu PAYH'nin gelişimiyleydi ki karbon destekli katalizör teknolojisi tanıtıldı. PAYH güçlü ticari nesil de hedeflendiğinden bu yana bileşen maliyetleri önemli bir kriterdi. Bundan dolayı, anot ve katot elektro-katalizör teknolojisi 0,1-0,5 mg Pt/cm² arası düşük yüklemelerde karbon destekli platin malzemelerine dayanır. Eninde sonunda FAYH'nin çalışma sıcaklığı (210 °C) spesifik CO- (veya reformat-) toleranslı anot katalizörlerini kullanma gereksinimi önlemek için yeterince yüksek olsa da (sıcaklıkla CO bağlarındaki zayıflamadan dolayı) daha düşük sıcaklıktaki FAYH operasyonları için CO-toleranslı katalizör geliştirilmesi için çok gayret edildi.

Karbon destekli PtRh ve PtRu ile çalışıldı ve PtRh'nin 108 ile 163 °C arasında H₂ yakıtı içersinde % 1,7'lik bir CO ile daha CO-toleranslı olduğu bulundu (Ross et al., 1975a). Aksine *PtRu katalizörleri* sadece 120 °C'den düşük sıcaklıklarda Pt'ye eşit olduğu ve bundan yüksek sıcaklıklarda da ehemmiyetsiz olduğu bulunmuş (Ross et al., 1975b). Diğer pek çok platin içeren formülasyonlar PAYH şartları altında üstün CO-toleransına sahip olduğu iddaa edilir. Bir özet için (Wilkinson and Thompsett, 1997)'e bakınız.

Anot elektro-katalizörlerinin CO (veya CO₂) zehirlenmeleri hali hazırdaki PEYH operasyonlarının bilindik sıcaklarında (yaklaşık 80 C⁰'lerde) çok şiddetli olmasıyla beraber şuana değin az sayıda yeni reformat-toleranslı elektro-katalizör geliştirildiği

rapor edilmiştir. Yaklaşık 30 yıl önceki ilk raporda çalışmaların çoğunda karbon destekli PtRu katalizör teknolojisi uygulamaları üzerine odaklanıldığı görünür. Ama şunu söylemek doğru olur ki PtRu katalizörleri, yaklaşık 0,25 mg Pt/cm²'lik düşük elektrot yüklemelerinde makul reformat-toleransının elde edilebilir olması dolayısıyla reformat katalizörleri için seçilen katalizörlerdir (Ralph et al., 1997).

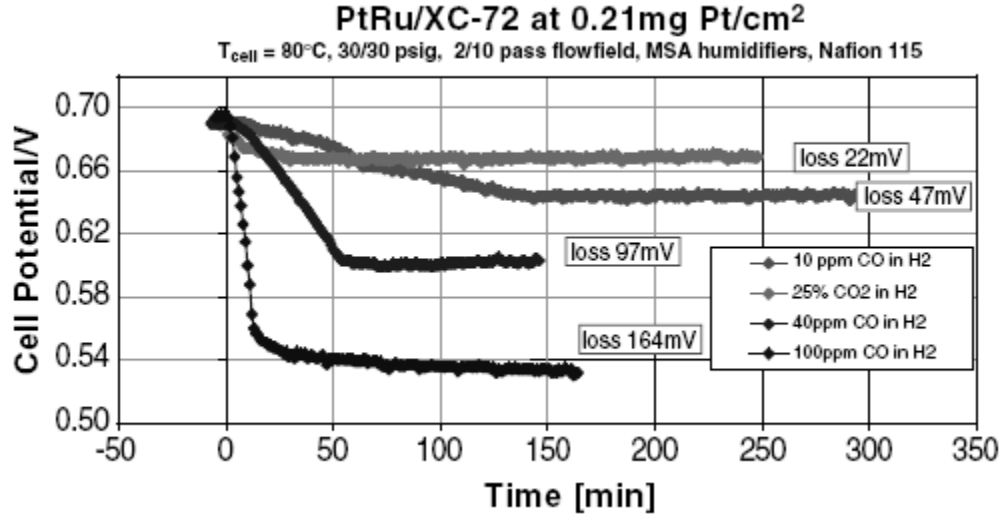
Bir grup çalışan, sade-Pt katalizörlerine kıyaslandığında karbon destekli PtRu katalizörlerinin üstün CO ve CO₂ toleransını raporlamışlardır (Swathirjan, 1994; Adams et al., 1983; Ralph et al., 1994; Oetjen et al., 1996). Her ne kadar pratikte hava deliği kullanımı haricinde nadir olarak elde edilen bir şey olsa da, 100 ppm'e kadar CO konsantrasyonu için toleransın pratik elektrot Pt yüklemesinin 0,5 mg Pt/cm² 'den küçük olduğunu raporlamışlardır (Iwase and Kawatsu, 1995). (Aşağı bakınız.)

Ticari olarak piyasada bulunan bir PtRu katalizörünün tipik CO-toleransı Şekil 4.4'te gösterilmiştir. 500 mA/cm²'lik bir akım yoğunluğunda ve 80 C⁰'lik bir çalışma sıcaklığında H₂ içinde 10, 40 ve 100 ppm'lik CO'lu besleme gazları ile performans düşüşü gösterilmiştir.

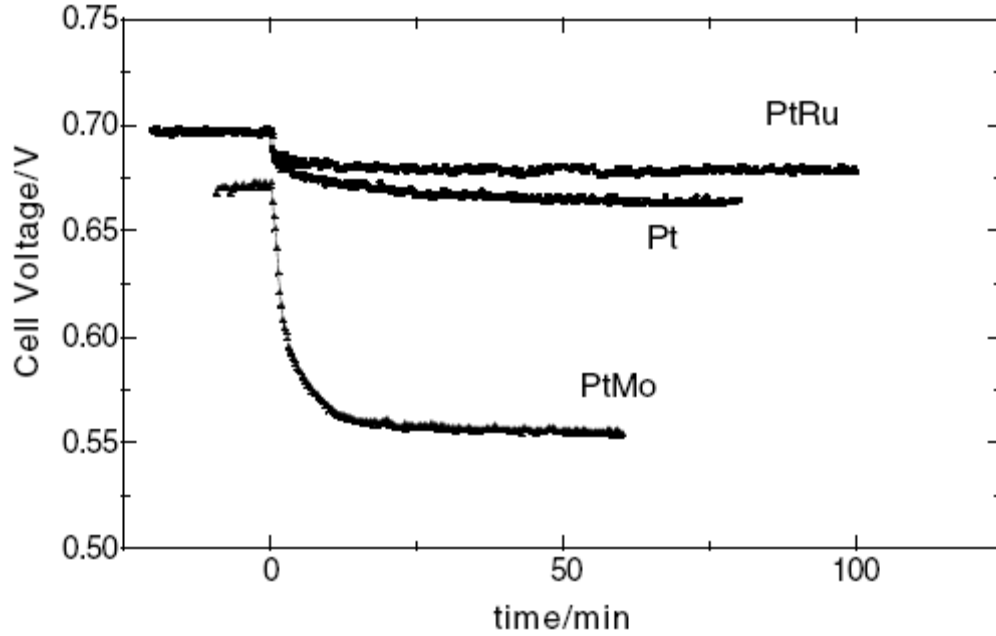
Çalışmaların çoğunda PtRu katalizörleri 50:50 atomik oranda kullanılmıştır. Pt:Ru atomik oranının CO-toleransı üzerine etkisi PtRu alaşım yığını örnekleriyle "Gasteiger et al" tarafından çalışılmıştır (1995). Onlar göstermişlerdir ki H₂ içindeki yüksek CO seviyelerinde (%2=20,000 ppm) ve düşük potansiyelerde, Ru=0,9 olan bir *yüzey kompozisyon*'lu bir PtRu yüzeyi, Ru=0,5'li bir yüzeyden biraz daha aktiftir. H₂ içindeki CO'nun %1 gibi düşük olduğu seviyelerde ise iki yüzeydeki CO-tolerans aktiviteleri benzerdir. Karbon destekli katalizörlerin PtRu katali Pt:Ru oranının geniş bir aralığında çalışan Iwase and Kawatsu (1995) H₂ içinde 100 ppm CO'luk bir yakıtla çalışırken 15:85'den 85:15'e Pt:Ru oranlı ağırlıkça %20 PtRu/XC72R katalizörlerinin performanslarının birbirine eşit olduğunu bulmuşlardır. Onlar aynı zamanda en uygun CO-toleransını vermesi için Pt ve Ru alaşımının gerekliliğini de göstermişlerdir. Keza, Oetjen et al.'da (1996), XC72R destekli Pt_{0,5}Ru_{0,5} ve Pt_{0,3}Ru_{0,7} katalizörlerinin sade Pt'den çok daha fazla CO-toleransı olduğunu ayrıca Pt_{0,5}Ru_{0,5}'li katalizörün de

Pt_{0,3}Ru_{0,7}'ludan daha iyi CO-toleransı olduğunu göstermişlerdir. Çok yakın bir geçmişteki raporlar 40:60'lık 20:80'liğe Pt:Ru atomik oranlı katalizörlerin en azından eşit performansı gösterdiğini iddaa etmektedir (Tada et al., 2000).

Reformat içinde CO₂ varlığı performans üzerinde ılımlı bir etkiye sahiptir. Şekil 4.5, 80°C'de, 500 mA/cm²'lik bir akım yoğunluğunda, karbon destekli bir Pt ve PtRu katalizörünün performansı üzerinde H₂ içindeki %25'lik CO₂ etkisini gösterir. Bununla beraber performans kayıpları azdır, PtRu katalizörü Pt'den daha küçük bir kayıp gösterir. Yüksek akım yoğunluklarında iki katalizör arasındaki farklılıklar büyütülmüştür, (Şekil 4.4'e bakınız.)



Şekil 4.4 0,5 mA/cm²'de PtRu katalizörlerinin hücre performansında CO ve CO₂'nin etkisi.



Şekil 4.5 80°C, 0,5 V/cm², H₂ içinde %25 CO₂ şartları altında PtMo, PtRu ve Pt anot katalizörlerinin hücre performansı üzerinde CO₂ etkisi.

makul CO-toleransı olduğu gibi gösterilmiş ki PtRu katalizörleri üstün CO₂ toleransı sergilemiştir. Artık CO'in etkilerini kaldırmak için sistem bir hava deliği ile birleştirilmiştir, bu PtRu'nun reformat anot katalizörü olarak seçili kalmasının temel nedenidir.

4.3.2 Reformat-Toleranslı Katalizör Geliştirme

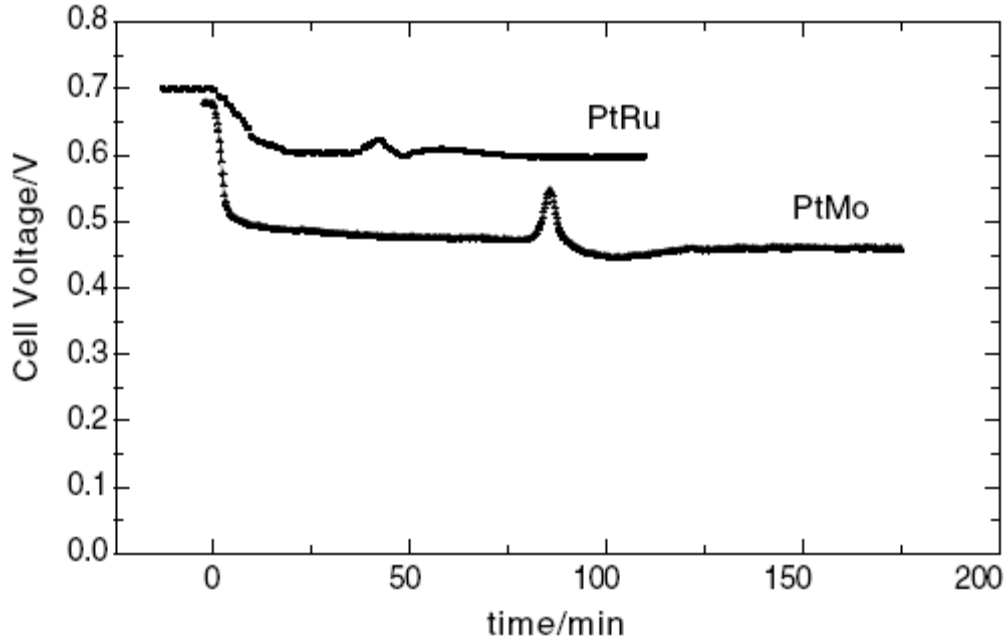
Yakın bir geçmişten bu yana daha fazla CO- (reformat-) toleranslı katalizörlerin araştırılması sürdürülmektedir. Verilen CO formasyonu ve uzaklaştırılması, verimli metanol oksidasyon katalizörlerinin gelişimi için merkez teşkil eder, DMYH'nin ve araştırılan reformat-toleranslı katalizörlerin birbiriyle çok fazla örtüştüğü ortaya çıkmıştır. Her iki yakıt hücresi sistemi için geçerli anot katalizörleri seçiminde PtRu katalizörlerinin kullanılması rastlantı değildir. Geniş bir grup katkılar ve destekleyiciler CO-telorans özelliklerini geliştirmek için incelendi (Wilkinson and Thompson, 1997). İlk Genaral Electric'in çalışmasında birçok ümit veren bir grup katalizör malzemelerinden bahsedilmişti ki yakın geçmişte PtMo, PtW, PtCoMo, PtCoW katalizörlerinin hepsi PtRu formülasyonları ile karşılaştırıldığında daha iyi CO-toleransı

verdikleri görülmüştür (Cooper et al., 1997; Mukerjee et al., 1999; Gunner et al., 1999). Yakın geçmişteki bir rapor, Pt:Mo oranı 4:1 olan karbon destekli bir PtMo katalizörünün, saf H₂ ile karşılaştırıldığında, H₂ içinde 100 ppm'lik CO bulunduğu durumda performansda yaklaşık 50mV'luk bir kayıp verdiğini göstermiştir. Buna karşılık (Pt:Ru=1:1) olan karbon destekli bir PtRu katalizörü ise 160 mV'lık bir kayıp göstermiştir (Grgur et al., 1999).

Bu katkılar iki yönlü çalışma içinde bulundu. Birincisi, modifiye bileşen indirgeme ajanı gibi davranan yardımcı-adsorblayıcı H₂O'nun yanında düşük potansiyelde komşu bölgelerde adsorblanmış CO'nin indirgenmesine destek vermektir. İkincisi, modifiye bileşen, katalizörün H₂ ve CO *adsorbsiyon özellikleri*'ni değiştirir, bunun sonuçları H₂ indirgeme bölgelerine göre CO *kapsamı*'nda indirgeme içindedir.

Gerçekten PtRu'nun CO-toleransını nasıl elde ettiği tamamen açıklığa kavuşmuş değildir. Yığın PtRu alaşımları üzerindeki çalışmalar gösteriyor ki yüksek potansiyellerde (yaklaşık 0,4 ve 62⁰C) katalizör yüzeyinden CO'nun elektro-oksidasyonu ile CO-toleransı elde edilir (Iwase and Kawatsu, 1995). Bununla birlikte mekanizma düşük potansiyellerde (0,2V'den küçük ve yaklaşık 80⁰C) belirsiz değildir. PtRu katalizörlerinin (ve yığın yüzeylerinin), Pt'den daha iyi CO-toleransına sahip olduğu çok açıktır ki PtRu yığnında 0,25 V ve 80⁰C'de CO elektro-oksidasyon meydana gelir. Bu, etkin CO-toleransını vermesi ve yeterli seviyede CO uzaklaştırılması için hesaplanmıştır, sadece CO oksidasyonunun nano amperlerdeki akımlarına gerek duyulur (Springer et al., 1997). Bu tartışılmaya açıktır ki ikinci mekanizma aynı zamanda uygulanır. EXAFS³ ve modelleme çalışmaları platin tanecikleri içine Rutenyumun girişi, platinden uzaklaşan elektron yoğunluğu yanında platinin elektronik özelliklerini değiştirir (Russell et al., 2001; Mitchell et al., 1997). Bu Pt-CO bağlarının zayıflaması sonucu oluyor ve bu yüzden CO ve H₂ kapsamındaki dengeler değişebiliyor, H₂ oksidasyon bölge nüfusunda istenilen bir artış oluyordu.

³EXAFS: Extended x-ray absorption fine structure. (Genişletilmiş x-ışını absorpsiyonlu ince yapılar.)



Şekil 4.6 $0,5 \text{ A/cm}^2$, 80C^0 'de 40 ppm CO'lu ve %25 CO₂'li H₂ içersinde PtRu ve PtMo anot katalizörlerinin hücre performanslarının karşılaştırılması.

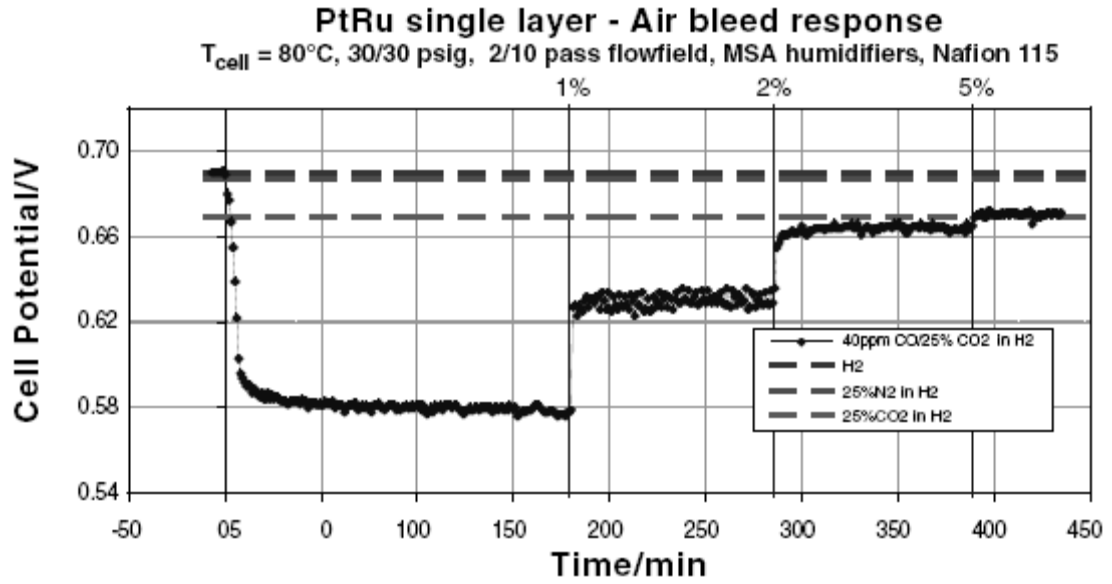
Ancak yakın geçmişteki birçok çalışmada PtMo iyi CO-toleransı gösterdiği halde CO₂ toleransı açısından muzdariptir (Ball et al., 2002) (Bakınız Şekil 4.5). Tüm reformat karışımları üzerinde PtMo katalizörleri PtRu ile karşılaştırıldığında genel olarak PtRu'dan daha düşük anot performansına sahiptir (Şekil 4.6'ya bakınız).

4.3.3 Hava Deliğinin Kullanımı

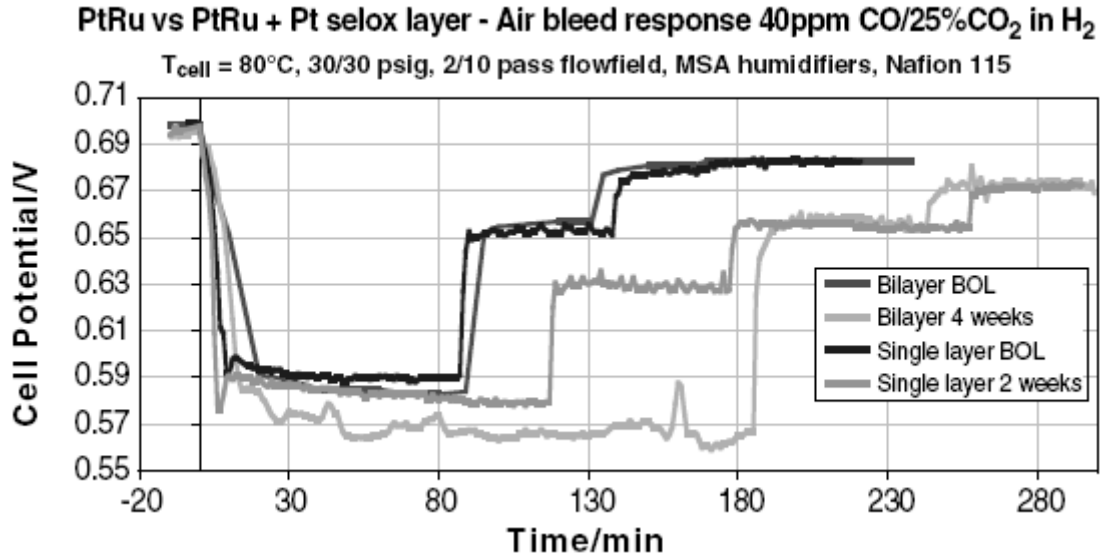
MEA ile temastan önce yakıt akımına bir oksijen veya hava deliği eklenmesi CO toleranslı anot katalizörlerinin kullanımında ve geliştirilmesinde alternatif bir uygulamadır. Kalan CO, anot katalizör tabakasında anot performansını düşürmeyecek bir seviyede oksitlenir. (Gottesfeld, 1990; Gottesfeld and Pafford, 1988) (Şekil 4.7'ye bakınız). Bu uygulama etkili olmakla beraber bazı dezavantajlara da sahiptir. Aktif elektro-katalizör bölgelerindeki CO'in (ve H₂'nin) gaz fazı oksidasyonun, emdirilen iyonların ve membranın ekzotermik sonuçları, katalizör tanecik sinterlenmesi, membran bozulması ve katalizör tabaksındaki kayıp sonucu MEA performansının düşmesi ile sonuçlanabilir.

Bu konuların üstesinden gelmek için seçimli oksidasyon veya SELOX katalizörleri (gaz fazı katalizörleri olarak adlandırılır.) katalizör tabakasından ayrılabilir. Bu tabakanın konumuna istinaden bir grup patent yayınlamıştır, örneğin giriş içinde yama gibi (Wilkinson et al., 1995 and 1996a), substrat dışarısındaki tabaka gibi (Uribe et al., 1999) veya bitabaka gibi (Wilkinson et al., 1996b).

Şekil 4.8’de hava delikli bir reformat ile çalışıldığında, MEA performansı üzerinde SELOX katalizör tabakasının doğrudan doğruya elektro-katalizör tabakası arkasındaki konumunun etkileri gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Hava Deliklerinin PtRu’nun CO toleransı üzerine etkisi.



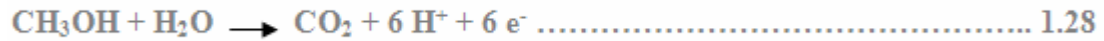
Şekil 4.8 SELOX katalizörlerinin 4 hafta sonunda hava deliği duyarlılığı üzerine etkileri.

4 haftalık devamlı çalışma sonunda hava deliği davranışı değişmemiştir. Tek bir tabakanın iki hafta sonunda bozulmasına karşılık aynı performansı sağlamak için çok fazla bir miktarda hava deliğine gerek duyulur.

Şuan kayda değer miktarda CO konsantrasyonlu bir reformat akım toleransını ve tatmin edici bir performansını sağlamak için hava deliklerinin kullanımı elverişlidir. Bu durumda bir PtRu anot elektro-katalizörünün kullanımı tercih edilir, aynı zamanda PtRu mevcut en iyi CO₂ toleransı gösteren katalizördür.

4.4 Metanol Oksidasyon Elektro-katalizörleri

Metanol net reaksiyonu (Denklem 1.28);

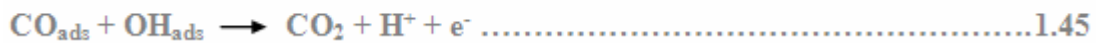
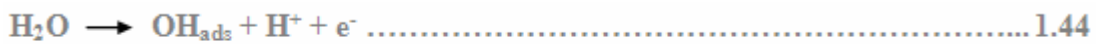


birkaç reaksiyon adımıyla ilerlemektedir. (Hamnett, A., 1997)

Adsorbe edilmiş CO_{ads} , adsorbe edilmiş metanol adımı (Denklem 1.36) ve devamında onun dehidrogenasyon adımı (Denklem 1.37) sonucunda elde edilmektedir. CO'nun adsorblanması yanında ara ürün olarak COH_{ads} oluşumunun da olduğu düşünülmektedir.



Adsorbe edilmiş CO, suyun ayrışmasıyla oluşan (Denklem 1.38) ve adsorblanan OH_{ads} (Denklem 1.39) ile yükseltgenir.



Bu temel reaksiyonlara paralel olarak aynı zamanda formik asit reaksiyonunu da oluşumu mümkündür (Burstein, G.T. et.al, 1997).

Reaksiyon şemasından anlaşıldığı üzere metanol yükseltgenme reaksiyonu için aynı anot beslemesinde kullanılan reformat yakıtındaki CO zehirlenmesi gibi oluşan reaksiyon ara ürünlerin zehirleyici etki yapması büyük bir engeldir. Bu yüzden bu durum, Pt esaslı ikili veya üçlü elektro-katalizörlerin karakterize edilmelerinde ve onların metanol yükseltgenme aktiviteleri karşısında şaşırtıcı bir durum değildir. CO-toleranslı katalizörlerin metanol yükseltgenmesi için benzer bir çalışma da “modern” Pt-Ru alaşımı olarak gösterilen elektro-katalizörleri üzerinde yapılmıştır. (Wasmus, S. and Küver, A., 1999)

Doğrudan metanol elektro-oksidasyonu birçok noktadan caziptir. Hidrojence zengin bir gaz üretimi yapan bir yakıt işlemcili sistem için ihtiyaç oksitlenmiş hidrokarbon yakıtların doğrudan dönüşümü azaltmaktır. Metanol sıvı bir yakıttır ve

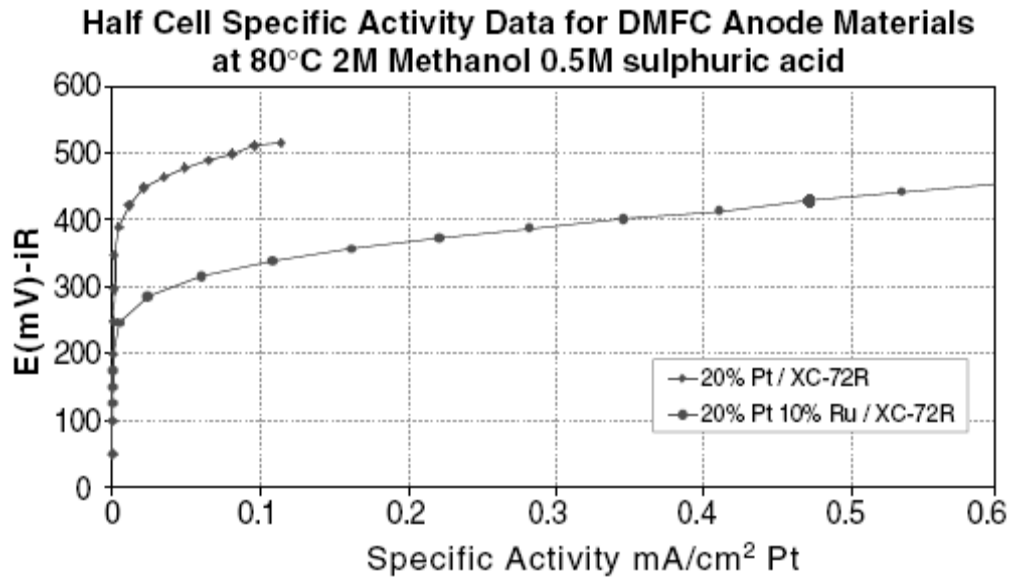
birim hacim başına enerji yoğunluğu yüksektir. Fosil yakıtlardan üretilir. Metanolün asit elektroliti içerisinde tamamen elektro-oksidasyonu için termodinami potansiyeli H_2 'ninkine yakın olmakla beraber toplam reaksiyon CO_2 'ye uygun olan çoklu-elektron transferini daha çok talep eder.

Genel olarak en iyi katalizör yüzeylerindeki aşırı potansiyel PEYH çalışma sıcaklıklarında 200 mV'den yüksektir. Bunun neticesinde dehidrogenasyon ve adsorblanmış metanol parçası içersine oksijen ilavesi, aynı zamanda her bir molekülden 6 elektronun ayrılması da gerekmektedir. Transfer olan bu elektronların eşzamanlı değil birbirini ardı sıra olması yüzeyde adsorblanan parçaların oluşmasına sebebiyet verir ki bu parçalar, metanol oksidasyon ve adsorbsiyonunu takiben zehir gibi davranır.

Temiz Pt yüzeyleri metanol oksidasyonu için başlangıçta yüksek aktivite gösterirler ama bunlar akım içinde, aradaki güçlü bağların oluşumuyla hızlıca bozulurlar. Bu aradaki olaylar onların oksitlendiği aşırı yüksek potansiyellerde ortadan kaldırılır. Bu aradaki olayları belirleme birçok deneye ve tartışmaya konu olmuştur. Çok yakın geçmişte metanol kalanı olarak CO'nun çok fazlaca bulunduğu sonucuna varılmıştır. Buradaki gibi onların düşük potansiyelde ayrılması, PEYH reformatı içindeki CO tolerans alanı ile çok benzerdir.

Genellikle platin katalizörleri üzerinde metanol oksidasyonunun kabul görmüş mekanizması metanolün elektro-tutunması ile ilerler, akabinde elektron ve proton ayrılması söz konusudur. Platinin düşük indeksli bölgelerinde bu başlangıç adımları hızın belirlenmesi için dikkate alınır. Bundan başka ayrılan protonlar CO bağ oluşumuna sebebiyet verirler. CO bağlarına komşu bölgelerde su da adsorblanır ve CO_2 oluşumu için oksijen transferi meydana gelir ki CO_2 katalizör yüzeyinden desorblanır. Yaklaşık 450 mV'un aşağısındaki potansiyellerde platin yüzeyi CO'in tek tabakaya yakın bir örtüsü ile zehirlenir ve ayrıca metanol veya suyun adsorblanması meydana gelmeyebilir. Bu yüzden metanol oksidasyon hızı önemsenmeyecek seviyeye düşer (Jarvi and Stuve, 1998).

Güçlü platin bazlı katalizörlerin geliştirilmesinde ikinci bir bileşenin (örneğin, Ru (Ruthenium), Sn (Stannum), W (tungsten), Re (Rhenium)) eklenmesi üzerine odaklanılmalıdır ki zehirlenmiş platin bölgelerine yakın düşük potansiyelerde OH_{ads} türünde oluşumlara meyilli adsorblanacak bölgeler sağlanabilsin (Wasmus and Küver, 1999).



Şekil 4.9 MeOH oksidasyonu için Pt'ne karşı PtRu katalizörlerinin yarı hücrelerinin karşılaştırılması

Bu adsorbalanan bölge metanolün kendisinin adsorbalanmasında daha az etkindir. OH_{ads} CO bağlarıyla tepkimeye girdiği zaman CO_2 ve yeni bir metanol adsorbsiyonu için serbest bölgeler üretir. Platine, Ru gibi promoterler eklendiğinde 250 mV'dan düşük olan dikkate değer potansiyelerde kararlı metanol oksidasyon akımları meydana gelir, Ru kendisinin CO tarafından zehirlenebilir olması dışında OH_{ads} oluşturma yeteneğine sahiptir. Gerçektende şuan en aktif katalizörler Platin-Rutenyum metal bazlı katalizörlerdir. Şekil 4.9'da, H_2SO_4 elektroliti içinde 80 C⁰'de karbon destekli Pt ve PtRu'nun metanol elektro-oksidasyon aktivitelerinin bir karşılaştırılması gösteriliyor. Görüldüğü gibi PtRu dikkate değer düşük potansiyelerde oksidasyon aktivitesi gösterir.

1960-1970'lerde İngiltere'de Shell Resource Doğrusal Metanol Yakıt Hücrelerine (DMYH) öncülük etmiştir. Shell Resource platin anot katalizörleri eşliğinde yapılan

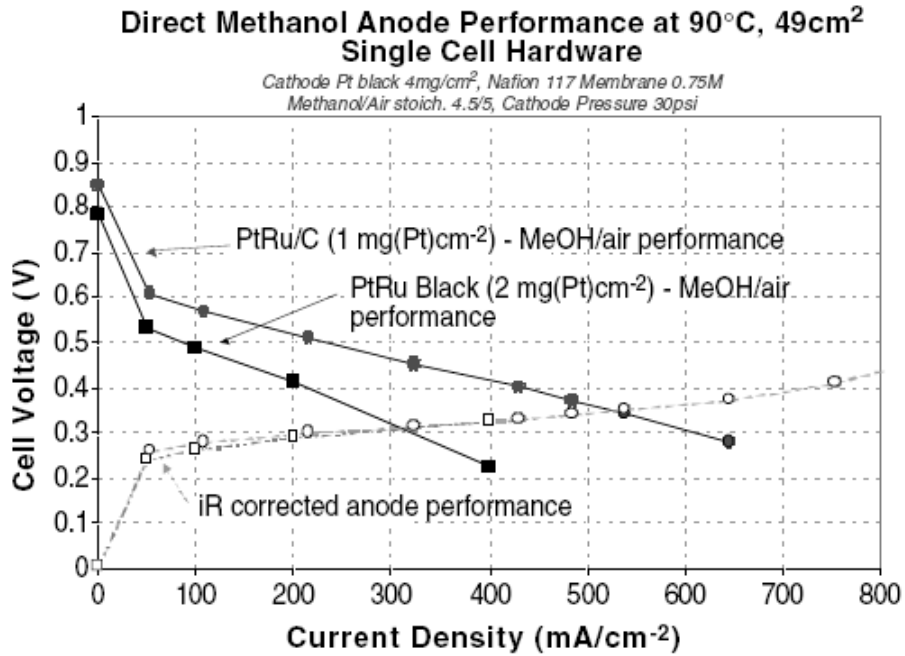
çalışmalarla alakalı sorunların farkına vardıktan sonra daha aktif katalizör geliştirme konusunda girişimde bulunmuşlardır. PtRu ve PtRh katalizörlerinin etkili performans gösterdiklerini bulmuşlardır. Sonrasında 10 mg/cm^2 'lik bir yüklemde PtRu siyah elektrotunu geliştirmişlerdir. Bu alanda Shell'in yaptıklarını içeren incelemeler yakın bir zaman önce yayınlamıştır (McNicol et al., 1999).

Genel olarak, DMYH için şimdiki anot katalizörlerinin seçimi desteklenmemiş PtRu siyahıdır. Kullanılan Pt siyahı, membrana komşu olan aktif bölgelerde yüksek bir konsantrasyon sunar ve yüksek performansa gereksinim olduğunda dikkate alınır. Ancak desteksiz katalizörler karbon siyahı ile karşılaştırıldığında nispeten düşük yüzey alanından dolayı muzdariptir ve nispeten yüksek olan elektrot yüklemelerinde kullanılır (Dinh et al., 2000).

Yakın bir zaman önce çok düşük elektrot yüklemelerinde; düşük stikiyometrilere izin verilen 1 mg/cm^2 Pt anot yüklemeli etkin çalışma için karbon destekli PtRu katalizörleri ile Pt siyahının eşit performansı gösterdiği ispatlanmıştır (Baldauf and Preidel, 1999). Şekil 4.10'da MEA'da DMYH anodu olarak test edildiği zaman, karbon destekli PtRu ile *desteksiz* PtRu siyah anodu karşılaştırması gösterilmiştir. PtRu/C anodunun yarı platin yüklemeli olmakla beraber PtRu/C anodu ile PtRu anodunun rezistans-düzeltilmeli performansların bir karşılaştırması, iki anodun özdeş performanslarını gösterir. Karbon destekli PtRu'lu MEA aslında MeOH *geçiş*'indeki (MeOH crossover) farklılıklardan dolayı toplamda daha iyi performans gösterir.

Çeşitli Pt:Ru oranlı çalışmalar gerçekleştirilmiş ve yine de iyi karakterize edilebilen yığın halindeki PtRu alaşımlı çalışmalar, 60 C^0 ile 80 C^0 arasında MeOH oksidasyonu için $\text{Pt}_{66}\text{Ru}_{33}$ yüzeyinin en iyi olduğunu göstermiştir, yüksek yüzey alanlı *desteksiz katalizörler* ile en iyi aktivite ise genel olarak 50:50 oranında alındığı bulunmuştur (Chu and Gilman, 1996; Takasu et al., 2000). Yüksek yüzey alanına sahip katalizörler tabiatı üzerinde çokça kafa yorulmuş ve yüksek aktivite için optimal yüzey kompozisyonu gereklidir. Okside Ru'nun MeOH aktivitesi için Pt aktivitesini destekleyici olarak anahtar bir rol oynadığının farkına varılmıştır. Bununla beraber

birçok düşüncenin merkezinde PtRu alaşımlarının gerekli olup olmadığı veya platin ve okside Rutenyumun (sulu oksitler gibi) yeterli olup olmadığı vardır. PtRu alaşımları özellikle karışık Pt ve Ru bölgelerini sunabilirler ve MeOH oksidasyon başlangıcı Ru'nun okside olduğu potansiyellerde meydana gelir, bu alaşımlar uygun olan tercih edilen yüzeylerdir.



Şekil 4.10 MeOH/hava tek hücre performansı için desteksiz ve karbon destekli PtRu Anotlarının karşılaştırılması.

Yakın bir geçmişteki bir rapor sulu okside Ru'ların hem destekleyici hem de proton nakleden bir rolü olduğunu yani onlar proton iletkeni gibi davranış gösterdiklerini ileri sürmüştür (Rolison et al., 1999; Long et al., 2000). Diğer bir deyişle Rutenyumun katalizör tabakasından membrana doğru proton taşınmasında yardım ettiğini bu sebeple aktiviteyi artırdıklarını ileri sürmüşlerdir. Ancak gerçekte EXAFS sonuçları düşük potansiyellerde PtRu katalizörlerindeki mevcut Ru'nun genellikle metalik Ru olduğunu ispatlamıştır, bu da sulu okside yığın Ru'ların MeOH oksidasyonunda önemli bir rol oynamadıklarını gösterir (Russell et al., 2001).

30 yılı aşkındır MeOH oksidasyonu için seçilen katalizörler hala PtRu malzemeleridir, şimdilerde birçok çalışma üstün katalizör formülasyonlarını belirlemeyi hedeflemektedir. Elektro-katalizörlerin keşfi için *kombinasyonel yöntemlerin*

geliştirilmesine metanol oksidasyon katalizörleriyle başlanılmıştır. İlk çalışmalar PtRu alaşımlarına bağlı olarak üçlü ve dörtlü formülasyonlar üzerine odaklanmıştır. Pt-Ru-Os-Ir dörtlü bileşimi için keşfedilen $Pt_{47} Ru_{29} Os_{20} Ir_4$ bileşimi $Pt_{50} Ru_{50}$ içeren diğer bir grup formülasyona göre önemli bir şekilde daha iyi MeOH oksidasyon performansı göstermiştir. Yapılan çalışmalar MeOH aktivitesinin bileşime çok duyarlı görüldüğünü göstermiştir. $Pt_{56} Ru_{20} Os_{20} Ir_4$ bileşimi ise $Pt_{50} Ru_{50}$ içeren diğer bir grup formülasyonla karşılaştırıldığında zayıf etki göstermiştir (Gurau et al., 1998). Yakın geçmişte kombinasyonel yöntemlerle yapılan birçok çalışmada belirlenen üçlü ve dörtlü formülasyonlar, yine PtRu bileşimlerine dayanarak, deneylerin gösterdiği PtRu'a göre üstün aktiviteye sahip olduğu görülür. Ancak çoklu hücre performansları hakkında henüz bir bildiri yoktur.

4.5 Katot Elektro-Katalizörleri

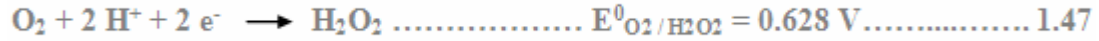
Katot reaksiyonu anottakinden farklılık gösterir, katot katalizörleri olarak çoğu PEYH uygulamalarında seçici katalizör yapmaya gerek yoktur. Hava üzerinden çalışmalarda dahi, diğer bileşenler (N_2 , Ar, CO_2) sadece seyreltici gibi davranır. Yakıt olarak sadece MeOH kullanıldığı zaman seçici katalizörlere gereksinim vardır, Pt bazlı katalizörler olarak hem oksijen indirgemesi hem de karma potansiyellere yola açan metanol indirgemesi katalizleyebilirler. Anottaki gibi maksimum katot performansı saf reaktanlar ile bulunur, mesela saf O_2 . Lakin birçok uygulama için hava sadece pratik bir oksitleme ajanı olarak kullanılabilir. Bu 5 faktör yanında katodun indirgeme kinetik performansının etkisidir, havadaki O_2 konsantrasyonu ile orantılıdır.

Elektrolitin pH'ına bağlı olarak oksijen indirgeme reaksiyonun 2 adımdan oluştuğu düşünülmektedir. Asidik ortamda denklem 1.46'dan Denklem 1.49'e kadar reaksiyon adımları tanımlanmıştır.

Doğrudan indirgeme;



Dolaylı indirgeme;



Takiben diğ er bir reaksiyon;

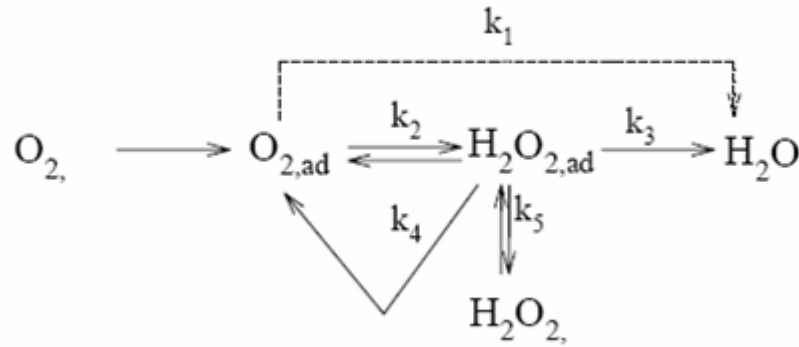


Veya kimyasal bozunma reaksiyonu gerçekleşir;



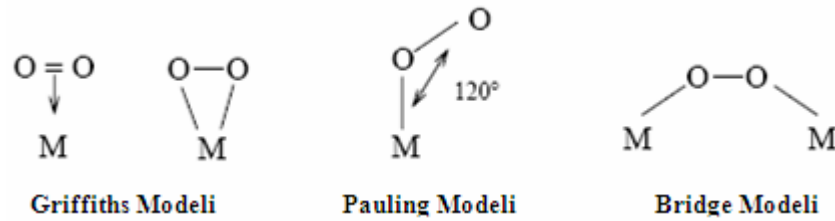
Oksijen indirgenme reaksiyonu ya su oluşumunun olduğu direk indirgemeyle yada dolaylı indirgemeyle gerçekleşir. Öte yandan H_2O_2 ara ürün ya da yan ürün olarak oluşarak elektrolit içinde birikmektedir. Son on yıl içersinde karşılıklı etkileşim halindeki bu iki reaksiyon için farklı birçok model geliştirilmiştir. (Tarasevich, M.R., Sadkowski, A. and Yeager, E., 1983) şekil 4.11’de oksijen indirgeme reaksiyonu için (Wroblowa et al., 1976 ve Bagotskii et al., 1969)’un önerdikleri basit bir şemayı görmekteyiz.

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



Şekil 4.11 Wroblowa'nın önerdiği şemaya göre OİR adımlarının şematik gösterimi (Wroblowa et al., 1976).

Farklı reaksiyon adımları farklı adsorbsiyon bölgelerinin sonuçları olarak yorumlanmıştır. (Hamann, C.H., 1998) Oksijen için tahmin edilen adsorbsiyon olanağı Şekil 4.12'de ve sonuçta olası olan reaksiyon adımları Şekil 4.13'da gösterilmiştir.

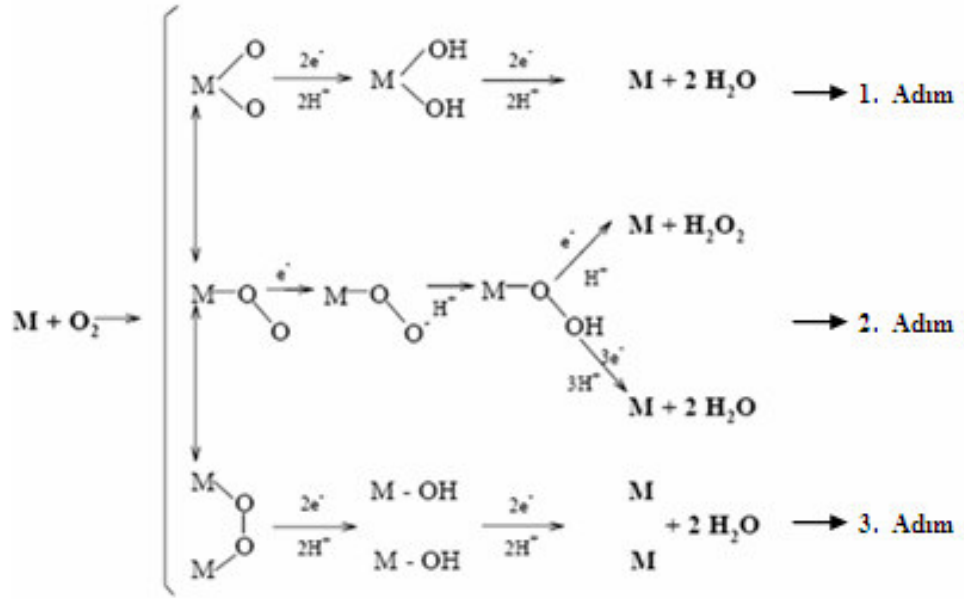


Şekil 4.12 Katalizör yüzeyinde oksijenin adsorbsiyonu için modeller

Öncelikle adsorblanmış olan tek taraflı (Pauling modeli) O-O bağı neredeyse değişmeden kalır. Bu yüzden 2. adım tercih edilir dolayısıyla H_2O_2 oluşumu tercih edilmiş olur. Her iki tarafta adsorplanan (Griffiths ve Pauling Modeli) ama gergin O-O bağı sonucunda O_2 parçalanır. Sonuç olarak tercih edilen I. ve III. adımlara göre dört elektron verilerek su oluşur.

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

bir seri reaksiyon adımı gözlenir. Platin, platin alaşımları, paladyum, platin benzeri metaller ve gümüş üzerinde doğrudan ve birbirine bağlı adımların her ikisinin de paralel olarak gözlemlendiği görülmüştür. XY_2O_4 (spinels), $CaTiO_3$ (perovskites), platin ve gümüş ile peroksitlerin heterojen olarak parçalanması gerçekleşir. Genel olarak alkalın bir elektrolitte birbirine bağlı reaksiyon adımları doğrudan reaksiyona kıyasla daha çok geliştirilmektedir. Bu asidik bir çevre içinde karbon malzemesini çok mükemmel bir katalitik aktivite göstermedikleri için çok kıymetli bir durumdur. (Yeager, E., 1986) Karbon malzemelerinin bu etkisiz davranışı karbonu özellikle destek malzemesi olarak olanaklı kılar ve bu yüzden karbon destekli metal katalizörleri kavramı ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.13 Asidik çevrede oksijenin indirgemesi ait reaksiyon adımları.

Oksijeninin 4 elektron aldığı indirgenme reaksiyonu H_2/O_2 yakıt hücresi için en yüksek gerilimi verdiği gibi katalitik reaksiyon için en cazip olanıdır. (Doğrudan ya da adım adım olarak). İki elektron vererek temel ürün olarak H_2O_2 'nin oluşumu beslenen katot yakıtının verimliliğini düşürür, hatta daha önemlisi polimer elektrolit membranın bozulmasını hızlandırmaktadır. Ancak bu reaksiyonun aşırı düşük potansiyellerde sağlanmasının zor olduğu da bulunmuştur. Asit elektrolitleri içinde tersinir potansiyellerde çok kararlı olan kıymetli metallerin yüzeylerinin her iki yanı da okside

film ile kaplanır. Yalnız Au bir istisnadır, asit içinde oksijenin indirgenmesi Au'lu ortamda aktif değildir.

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

Söz konusu oksijen indirgeme reaksiyonu, zayıf kinetik özelliğinden ve bunun sonucu 0.3V'den 0.4V'e kadar düşen yüksek polarizasyon kayıplarından dolayı muzdariptir. PEYK'lerinin potansiyelinin veyahut verimliliğinin gelişmesi adına oksijen indirgeme reaksiyonu için platinden daha aktif bir katalizörün bulunması gerekmektedir. Diğer önemli olan gereklilikler ise bir katalizör olarak daha çok soy metallerin uygun olduğu, aşındırıcı bir ortamda 120 C⁰'ye kadar kararlılık gösterebilmektir. Saf soy metallerin içinde platin potansiyel kaybı gösterir ve esasen OİR dört elektron adımıyla ilerler. Bu yüzden PEYH'nin oksijen/hava elektrotunda modern elektro-katalizörler olarak platin kullanılmaktadır (Gottesfeld, S. and Zawodzinski, T.A., 1997).

Oksijen indirgeme reaksiyonu için katalizör seçimine dair Pt katalizörü tek bölümde incelendiği halde pratikteki katalizör teknolojisinin gelişimi birden çok farklı bölümü beraberinde getirmiştir. General Electric tarafından Gemini Uzay Programı için geliştirilen ilk PEMYH teknolojisinde çoğunlukla 30 mg/cm² gibi yüksek Pt ve Pd (desteksiz metal tozu) elektrot yüklemeleri yapılarak makul katot performansı yakalanabiliyordu. Bu malzemeler birçok metot kullanılarak hazırlanırdı ve düşük (10-30 m²/g) yüzey alanına sahiplerdi (Liebhafsky and Cairns, 1968). Daha sonrasında sabit güç santralleri için geliştirilen FAYH'lerde grafit karbon destekli Pt katalizörleri kullanılarak 0,5 mg/cm² düşük katot yüklemelerine geçiş olmuştur (Kinoshita, 1992).

Karbon siyahı desteği üzerindeki Platin ile metal yüksek bir metal dağılımı ve beraberinde de yüksek bir yüzey alanı sağlanmıştır. %10 metal yüklemeli tipik bir

karbon destekli Pt katalizörü Pt yüzey alanını $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan daha yüksek değerlere çıkarmıştır. FAYH için istenen şartlar ($200 \text{ }^\circ\text{C}$, $100\% \text{ H}_3\text{PO}_4$) altında destekli Pt katodunda zamanla ciddi bir performans kaybı görülmüş (Kunz, 1977) ve buna platinin sinterlenerek yüzey alanının düşmesinin neden olduğu bulunmuştur. Katot performansındaki gelişmeler Pt esaslı temel metallerle (V, Cr, Ni gibi) alaşım yapılarak sağlanmıştır. Bu nano-boyutta dağıtılmış alaşım taneciklerinin kendilerine özgü saf Pt'nin üzerinde bir aktivite ve kararlılık gösterdikleri bulunmuştur.

1980 yıllarında daha çok Ballard Power Systems'in girişimiyle PEMYH teknolojisinde tekrar yeni gelişimler ortaya çıktığında platin katot (ve anot) katalizörleri kullanıldı (Prater, 1994). Fakat elektrot ve MEA üretimine etki eden maliyet faktöründen dolayı performans kaybı olmayan düşük yüklemeli elektrot yüklemeleri için karbon destekli Pt yol gösterici olmuştur. Zira saf Pt yüklü MEA $8 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 'den karbon destekli katalizörler kullanılarak yüklemenin $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ düştüğü bunun göstergesidir (Ralph et al., 1997). Hatta laboratuvar testlerinde $0,3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ civarında daha düşük yüklemelerin tatmin edici performans verdiğini görülmüştür (Wilson and Gottesfeld, 1992).

4.5.1 Katalizör Metal Yükleme Oranı Etkisi – Tanecik Boyutu Etkileri

Genel olarak karbon desteği üzerindeki yüksek metal yükleme oranı daha geniş Pt taneciklerinin ve daha düşük bir spesifik metal yüzey alanının oluşumuna yol açmaktadır. Bu yüzden de karbon desteği üzerindeki yüksek metal yüklemesinin daha düşük bir aktiviteye sebep olduğu düşünülmektedir. Ancak bu böyle değildir. Birçok çalışma metal yükleme oranının artmasının performansın artmasına sebep olduğunu göstermektedir. Örneğin, Tokumito ve ekibi (1999) ve Ralph ve ekibi (1997) metal yüklemenin %10'dan %40'a olduğunda performansın arttığını ama %50 ve %60'da düştüğünü göstermişlerdir. Bunun için iki nedenin olduğu görülmektedir:

- ✓ Daha yüksek yüklü katalizörlerden sonuç veriyor olan daha ince katalizör tabakaları, oksijen ve veya proton yayılma sınırlamalarını en aza indirir.

- ✓ Tanecik boyutu etkileri söz konusudur; daha geniş tanecikler daha yüksek aktivite gösterirler.

İlk neden katalizör tabakası geliştirilmesine bağlanabilir ve bu konu bu bölümünde konusu dışında kalmaktadır. Ama ikinci neden katalizör etkisidir ve ilerleyen kısımda tartışılacaktır.

Tanecik boyutu etkileri (ya da yapı-duyarlı reaksiyonlar olarak da adlandırılırlar) tüm heterojen kataliz reaksiyonları için ortaktır. Örneğin amonyak sentezi, tepkimeye girenlere sunulan düşük indeks Fe düzlemine yüksek derecede bağlıdır (Somarjai, 1994).

Özellikle Fosforik Asit Yakıt Hücresi için katot katalizörlerinin geliştirilmesi esnasında yapılan birçok çalışmada oksijen indirgeme aktivitesi ile tanecik boyutu arasında bir ilişkinin tanımlanması amaçlanmıştır. Ulaşılan tüm sonuçlarda Pt dağılımının azalmasıyla oksijen indirgeme reaksiyon aktivitesi için dağılmış Pt'nin spesifik aktivitesinin (her birim aktif katalizör alanındaki reaksiyon hızı) düştüğü görülmüştür (Bregoli, 1979; Stonehart, 1990).

4.5.2 Pt Alaşımları

Her hususta platinin bu avantajlı özelliklerini (içersinden akım çekilmeksizin var olan en düşük elektrot potansiyelini sağlamaları ve yüksek kararlılık) muhafaza etme çabaları, eş zamanlı olarak hem platin yükleme oranını düşürmek hem de yeni bir OİR katalizörü araştırmayı gerektirmiştir. Bu yüzden son yirmi yıldır çeşitli ikili ve üçlü platin alaşımları incelenmektedir. Bunlar fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH) veya PEYH'lerinde kullanılmak üzere dikkate alınmıştır. Stonehart tarafından patent literatüründe bu konunun önemini vurgulanarak genel bilgi verilmiştir. (Stonehart, P., 1990) Ama sonuçlar çelişkilidir. FAYH'lerinde yapılan bir çalışmada (Luczak et. al., 1984) saf platin yerine Pt-Co-Cr veya Pt-Cr “alaşım” halindeki katalizörlerin kullanılarak kütleli aktivitelerinin (0.9 V'de mA/mgPt) 1.5'dan 2.5 katına kadar yükseldiğini iddia ederken (Beard, B.C. and Ross, J., P.N., 1990) ve (Glass, J.T. et. al.,

1987) Pt-Co veya Pt-Cr'de saf Pt'ye kıyasla kütleli aktivitenin bulunmadığını iddia etmişlerdir. Daha sonra yapılan iki çalışmanın her ikisinde de FAYH'de bir oksijen elektrotunun testinde alaşımdan geçiş metali kaybının olduğu söylenmiştir. Çok yakın bir geçmişte ise 190 C⁰'de FAYK için yapılan yarı hücre deneyinde OİR için kullanılan Pt-Cr, Pt-Co ve Pt-Ni alaşımlarının saf Pt'ye göre 2'den 5 katına kadar bir artış olduğu söylenmiştir. (Min, M. Et. al., 2000) PEYH için farklı metal alaşımlı katalizörleriyle (Mukerjee, S. and Srinivasan, S., 1993) ve (Tamizhmani, G. and Capuano, G.A., 1994) yaptığı çalışmalarda ise Pt-Cr, Pt-Co ve Pt-Ni alaşımlarının saf Pt'ye göre benzer bir aktivite artışı gözlenmiştir (2-3 kat kadar). Öte yandan (Toda, T. Et. al., 1999) Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Fe alaşımları ve saf Pt ile oda sıcaklığında 0.1M HClO₄ içersinde püskürtme (sputtering) ile yaptığı ince filmlerin karşılaştırmalı bir incelemesinde saf Pt'ye nispeten 10 katı kadar bir aktivite artışı görülmüştür. Yine (Drillet, J.-F. Et. al., 2002)'in 0.1M H₂SO₄ içersinde hazırladığı pürüzsüz bir Pt-Ni elektrotu ile pürüzsüz saf Pt elektrotu arasında yaptığı karşılaştırmalı benzer bir çalışmada da saf pürüzsüz Pt'ye nispeten aynı artış gözlemlenmiştir. Toda ve ekibi ile Drillet ve ekibinin yaptığı incelemeler dışında, tüm çalışmalarda karbon destekli geçiş metal-platin alaşımlı katalizörler kullanıldığında söz konusu aktivite artışlarının olduğu söylenmiştir.

4.5.3 Pt İçermeyen Katalizörler

Pt esaslı alaşımların kullanımının yanı sıra birkaç (kısmen dikkate alınan) platinsiz malzemelerin oksijen indirgeme reaksiyonuna karşı aktivite gösterdiği bilinmektedir. Bu katalizörler çoğunlukla metanolla kesişen çalışmalar bağlamında, katottaki organik kirliliklere veya mevcut metanole karşı eşzamanlı yüksek bir tolerans gösterecek bir OİR katalizörü bulma arzusu üzerine incelenmiştir. Örneğin rodyum metali, rodyum-rodyum oksit veya rodyum sülfid gibi geçiş-metal sülfidinin bir parçası olarak incelenmiştir. (Allen, R.J. et. al., 2000) Bu iki katalizör hidrojen tüketen katot yerine hidrojen-üreten katot olarak kendi HCl elektroliz ünitelerinde OİR katalizörü olarak kullanılıp çalışılmıştır. Diğer örnekler ise chevrel faz-tipi bileşikler (örneğin Mo₄Ru₂Se₈ gibi), geçiş-metal sülfidler (örneğin Mo_xRu_yS_z, Mo_xRh_yS_z gibi) ve ya geçiş-metal kolgojenitler (örneğin (Ru_{1-x}Mo_x)_ySeO_z gibi) gibi metal içeren porfirin ve konjuge mono siklik

hidrokarbon (annulene) sistemleridir. (Reeve, R.W. et. al., 1998 and Schmidt, T.J. et. al., 2000)

Burada sadece OİR'deki aktivasyon kayıpları ile mücadele edilmemektedir. Kaldı ki OİR her türlü kirliliğe (organik, katyonik ve anyonik kirlilikler veya katkıları) karşı az miktarda bile olsa oldukça duyarlıdır. Bu başlı başına bir konu olup konuyla alakalı genişçe bir bilgi “O₂ İndirgeme Reaksiyonu için Zehirleyici Etkenler” başlıklı bölümde ilgili referansta bulunmaktadır. (. Paulus, U.A. et. al., 2001)

5. POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRESİ KATALİZÖRLERİ İÇİN HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Karbon destekli yakıt hücresi katalizörlerinin hazırlanmasında birçok metot uygulanmıştır. Eğer bunu Platin esaslı yakıt hücresi katalizör hazırlaması olarak sınırlarsak 6 genel metot geliştirilmiştir.

- ✓ Emdirme
- ✓ İyon Değiştirme
- ✓ Çöktürme
- ✓ Koloidal Yöntemler
- ✓ Buhar-Faz Yöntemleri
- ✓ Mikroemülsiyon
- ✓ Buhar Fazı

5.1 Emdirme

Emdirme en kolay hazırlama yöntemidir. Bu yöntemde, bir metal tuzu(ları) çözeltisi hazırlanır ve karbon desteği ile karıştırılır. Sonuçta oluşan bulamacın çözücüsü buharlaştırılarak kurutulur ve ardından katalizörün arzulanan biçimi vermesi için genellikle ısıtılma işlemine tabi tutulur ve/veya indirgenir. Bu yöntemin bir varyasyonu “henüz yeni başlamakta olan-ıslaklık” emdirmedir (“incipient-wetness” impregnation). Burada

emdirilen metal çözeltisi hacmi, karbon gözenek hacmini tamamlayacak şekilde seçilir. Bu yöntemin avantajı metalin karbonun gözenekli yapısı içerisinde biriktirilmesidir.

Birçok örnek mevcuttur ki emdirme bir diğer metallerin ön-şekillendirilmiş platin katalizörü üzerinde birikmesinde kullanılır, etkileşime sebep olan uygun ısı işlem bunu takip eder. UTC'nin ilk çalışmasında ön-şekillendirilmiş platin katalizörü ikinci bir metalin sulu çözeltisi ile bulamaç haline getirilir ve pH metalin katalizör üzerinde adsorpsiyonuna izin vererek yeterince ayarlanır (Jalan, 1980; Jalan and Landsman, 1980; Landsman and Luczak, 1982; Luczak and Landsman, 1987).

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, $80\ ^\circ C$ 'de katalizör tuzları çözölmüş, ve ozonla temizlenmiş karbon siyahı su ve izopropil alkol (IPA) karışımında ultrasonik karıştırıcıda 20 dak. karıştırılmıştır. Daha sonra katalizör çözeltisi eklenmiş ve 15 dakika daha karıştırılmıştır. Çözelti pH'ı NaOH ekleyerek 8'e ayarlanmış ve $80\ ^\circ C$ 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 $80\ ^\circ C$ '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 $\text{HCHO}:\text{PtCl}_6^{2-}$ 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 dek 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 ısı işlem altında hacmen %5 H_2/N_2 gazı ortamına bırakılmıştır (J.-S. Choi et al., 2006, Yang et al., 2002).

NaBH_4 ile indirgeme yapıldığında metal tuzları su içinde çözülmüştür, Birkaç saat bekletildikten sonra içine 0.2 M NaBH_4 (J.-H. Choi et al., 2004) veya her 1 ml su için 0.1g NaBH_4 (K.-W. Park et al., 2004) eklenmiştir. En son kalan katı suyla birkaç defa yıkandıktan sonra dondurularak kurutulmuştur.

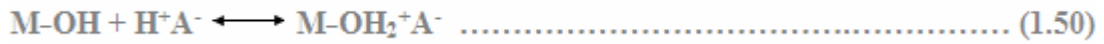
Ancak, genel olarak, emdirme çözeltiler tarafından zayıf ıslanan karbonları ve kuru karbon siyahı karışımları ile ilgili güçlüklerden dolayı geniş bir ölçekte hazırlama yöntemi olarak tercih edilmez.

5.2 İyon Değiştirme

İyon değiştirme yöntemleri iyon değiştirme bölgelerinin geniş bir grubu ile katalizör destekleyicileri için uygundur. Ancak, genel olarak, karbon siyahı yeteri derecede platin yüklemesine izin verecek, başarılı olunabilecek bölgelere sahip değildir.

Karbonlar başka iyon değiştirme bölgelerine sebep olmak ve platin yüklemesini arttırmak için işleme tabi tutulabilirler ama bu karbonun direnci pahasına yapılır (Kinoshita and Stonehart, 1977).

Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO gibi inorganik oksitler genellikle destek metalleri olarak kullanılırlar ve polarize olmaya meyillidirler ve yüzey yüklenmesinde (şarjında) bir sulu çözelti içinde askıda kalırlar. Bu yükleme aşağıdaki reaksiyonlara göre çözeltinin Ph'ı ölçülerek kontrol edilecektir.



Asidik ortamlı 1.50 denkleminde (M-OH) tutunma yüzey alanı pozitif yüklenir ve anyonlar tarafından kaplanacaktır. Bazik ortamlı 1.51 denkleminde (M-OH) asidik yüzey alanı negatif yüklenir ve katyonlar tarafından kaplanacaktır. Her bir oksidin kendine özel bir Ph'ı için yüzeyin yüklenemeyeceği, yüklemenin bu Ph'dan sonra var olacağı söz konusudur. Bu Ph'a PZC (zero point of charge, yüklemenin sıfır noktası) veya IEPS (iso electronic point, izo elektronik nokta) denir.

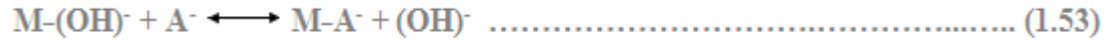
İzo elektronik nokta hakkındaki bilgi katalizör tasarımında; emdirme metodundaki Ph'ın bir fonksiyonuna benzer şekilde farklı oksitlerin tutunma özelliklerini daha önceden görme gibi bir fayda sağlar. Örneğin $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (PZC=8) PZC'sinden büyük Ph değerindeki bir çözeltiye daldırdığımızda çözeltide yüzey negatif polarize olacak ve katyonlar tutunacaktır. Bunun tam tersi işlemde eğer çözelti Ph'ı PZC'den küçük bir değerdeyse çözelti yüzeyi pozitif yüklenecek ve yüzeyde anyonik parçalar tutunacaktır. Bu oksitlerin yüzey yüklerine bağlı olarak, bazı oksitler katyonları (başlıca; silika, silika-alümina, zeolitler olmak üzere), bazıları anyonları (başlıca; magnezyum oksit, lantan oksit olmak üzere), ve bazıları hem anyonları hem de katyonları (başlıca; alüminyum oksit, titanyum oksit, krom oksit, zirkonyum oksit) tutarlar. Şekil 23'de silika ve alümina jelin zeta (Z) potansiyelerinin Ph ile değişimi gösterilmiştir.

Basit bir katyon tutunması için,



Denge, yüzey asidik gruplarının pK_a 'sı tarafından kontrol edilir ve çözeltinin yüksek pH'ında denge sağa kayar. Metal iyonları için fonksiyonel grup eğilimleri tutunma kuvveti ile kontrol edilecek ve katyonların yüküne ve yarıçapına bağlı olacaktır. ($C^{4+} > C^{3+} > C^{2+} > C^+ \sim H^+$).

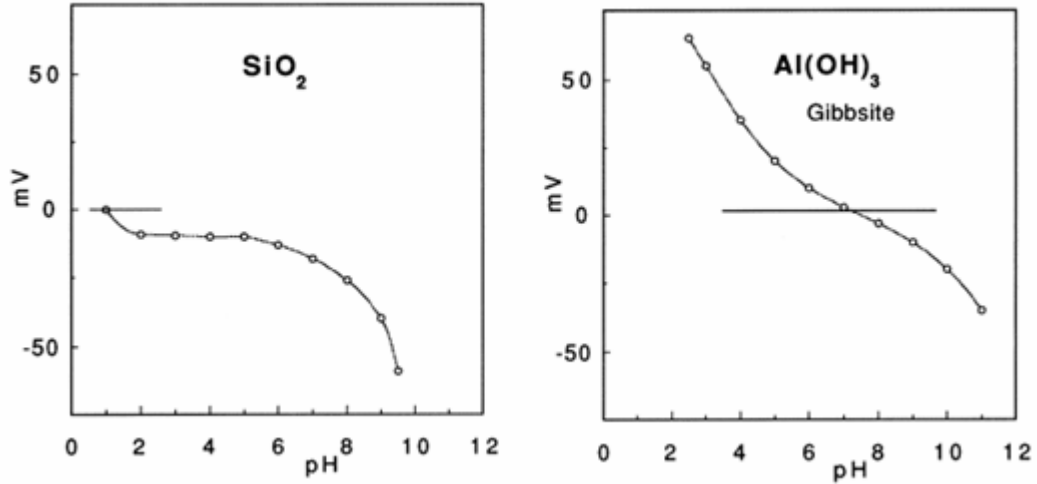
Basit bir anyonik tutunma için,



Denge yine pH'a bağlıdır ancak bu sefer yüksek pH'da denge sola kayar. Tutunma kuvveti anyonik kutuplanabilirlik (polarizability) ve iyonik yük ile artacaktır. (örneğin; $SO_4^{2-} > I^- > Br^- > Cl^- > F^-$). Sonuç olarak Brunelle adsorbsiyon (tutunma) modeline (J.P. Brunelle, 1978) göre sadece elektrostatik etkileşimlere dayanan çok önemli değişkenlerin kontrolü yapılır:

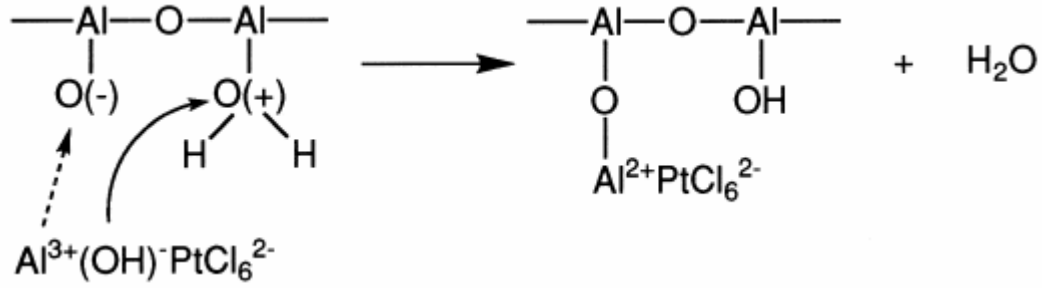
- ✓ Başlangıç metalinin tipi ve derişimi,
- ✓ Sulu çözeltinin pH'ı,
- ✓ Desteğin tipi; onun yüzey kutupsallaşmasının (polarizasyonunun), Ph'ına ve/veya isoelektronik noktasına bağlı gelişimi.

Bu sonuncu maddedeki gelişim elektroforetik hız ölçümü ile (electrophoretic velocity measurements) elde edilebilir. Mesela sabit bir pH'da yapılan ölçümlerle, bir elektrik alanında yüklü bir taneciğin hızının PZC (zero point of charge) ile ilişkisi kurulur.



Şekil 5.1 SiO_2 ve Al(OH)_3 jellerinin pH'a bağlı olarak Zeta Potansiyel eğrileri.

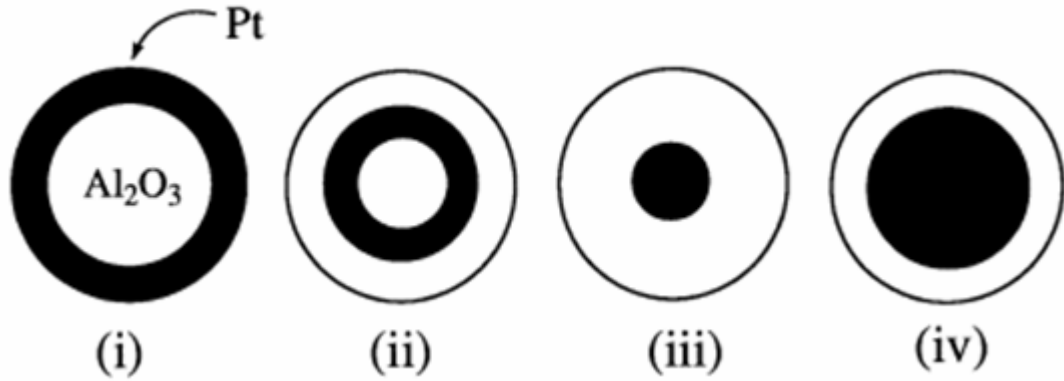
Tabii ki bu yüzey hidroksil gruplarının heterojenliği gibi bazı ek parametrelerin (J.A. Schwarz, 1995) hesaba katılmadığı çok basit bir modeldir. Bu model başlangıç metallerinin spesifik tutunmalarını verebilir ve çoklu metalik katalizörlerin hazırlanması esnasında çok önemli bir rol oynayabilir. Ek olarak metal tutunması sıklıkla başlangıç metalleri ile gerçekleştirilir ki bunlar kendi kendilerine oluşan kompleks iyonlardır veya çözelti içerisinde kompleks iyon verebilirler. Mesela klorometalik iyonlar çözeltide indirgenme veya hidroliz reaksiyonuna veyahut sulu kompleks oluşumuna konu olabilirler. Bu kompleks iyonlar asıl iyon-değişirme dengesinde büyük sapmalara sebep olabilirler. (D.C. Kennedy, 1980)'de, katyonik ve anyonik tutunmaya dayanarak faydalı veriler farklı çevrelerde kullanılır durumdadır. Hatırlanması gereken diğer şeyde çok yüksek ve/veya düşük pH'da (ki bu noktalarda maksimum değişim gerçekleşir.) oksitlerin çözünürlüğü gerçekleşir. Mesela bu, (E. Santacesaria, 1977)'de ispat edilmiştir. H_2PtCl_6 'nın $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ üzerine tutunması desteğe ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e) bir asit ile atakta bulunulması sonucu meydana gelir, Al^{+3} iyonları oluşur, kolayca Alüminyum hidroksite hidroliz olur ve $\text{Al}^{3+}(\text{OH})\text{PtCl}_6^{2-}$ kompleksi oluşuktan sonra PtCl_6^{2-} ile yeniden tutulur. Şema 1'e göre tutunma bir asit baz çiftinin varlığını içerir.



Şekil 5.2 $\text{Al}^{3+}(\text{OH})^{-}\text{PtCl}_6^{2-}$ kompleksinin PtCl_6^{2-} yeniden tutunma reaksiyonu.

Önceki bahsedilen düşünceden, yaş emdirme metodu ile biriktirilebilen metal miktarı sınırlanır, çünkü ara kavurma gerçekleştirilmedikçe çok tabakalı tutunma mümkün değildir. Genelde yaş metot, pahalı kıymetli metal katalizör tanecikleri içinde düşük yüklü katalizörlerin hazırlanmasında kullanılır ve genellikle burada yüksek aktivitenin elde edilmesi için söylenen, aktif metal fazın çok iyi bir şekilde dağıtılması gerekliliğidir. Başlangıç metalinin dağılımı destek üzerinde değişen bölgelerdeki yoğunluğa dayanır. Düşük metal yük ve granüldeki, küçük topaklardaki (pelletlerdeki) veya ekstrudatlardaki (ki burada yüksek difüzyon etkisiyle karşılaşılır.) destek maddesi üzerinde yüksek yoğunluklu tutunan bölgeler ile başlangıç maddesinin dağıtımını homojen olmayacaklardır. Esasen destek maddesi taneciklerinin dış katmanlarında birikme olacaktır. İlave edilen iyonlar başlangıç maddeleri ile benzer tutunma bölgeleri için yarışır yetenektir, daha iyi bir dağılım, daha düzenli bir yapı elde edilebilir. Bazı durumlarda reaksiyon tipine bağlı olarak destek taneciklerinin iç kısımlarında aktif metale sahip olmak yararlı olacaktır. Bu durumda ilave edilen iyonlar başlangıç metalinden farklıdır, destek üzerindeki tutunma daha hızlı ve daha güçlüdür, dış yüzey bölgelerinin tıkanmasından dolayı taneciğin dış kabuğunda başlangıç metali birikimi önlenecektir. Başlangıç metali ve destek metalinin kuvvetli etkileşimi olduğu takdirde dağıtma işlemini takip eden kurutma adımı esnasında herhangi bir yeniden dağıtım önlenmiş olur. Bu yüzden asıl aktif fazın yerinin belirlenmesindeki kontrol adımı emdirme adımıdır. Mesela $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün hazırlanmasında; alümina ve kloroplatinik asidin kuvvetli etkileşimlerinden dolayı, ki genellikle kullanılan başlangıç metali plantindir, Şekil 5.3(i)'de gösterildiği gibi taneciğin dış kabuğunda platin birikir (yumurta kabuğunu andıran birikme). Düzenli olmayan bir dağıtım aslında difüzyon sınırlı

reaksiyonlar için kullanılacağı zaman uygundur. Daha homojen bir dağıtıma ihtiyaç duyulduğunda PtCl_6^{2-} türündeki gibi benzer bölgelere tutunan HCl (veya HNO_3 , CH_3COOH) emdirme çözeltisine eklenir. Bifonksiyonel Pt-Cl/ Al_2O_3 nafta reforming katalizörleri için HCl, H_2PtCl_6 ile birlikte emdirilir: Bu durumda PtCl_6^{2-} türlerinin etkinliği artacak ve desteğe aktif bileşen gibi eklenen klor, katalizörün asidik özelliklerini artıracaktır. Uygulamada reaksiyon, reaksiyona giren madde derişimine bağlı olarak negatif dereceden hıza sahiptir. (Şekil 5.3(iii) ve Şekil 5.3(iv)) veya bu süreçte reaksiyona giren madde akımı üzerinde zehirlenen bölgeler tutundurulur ve dış yüzeyde güçlü bir şekilde alıkonulur, daha gizlenmiş bir metal bileşen dağılımı tercih edilir. (Şekil 5.3(ii))



Şekil 5.3 Pelet içersindeki metal konsantrasyon profili

Örneğin bir Pt kontrol ara (veya alt) yüzeyli Pt/ Al_2O_3 'nin dağıtımı otomobil egzoz gazlarının oluşturduğu hava kirliliğinin yükseltgenmesinde çok etkilidir. Oksalik, tartarik, sitrik asit gibi kloroplatinik asitten daha güçlü tutulacak organik asit başlangıç çözeltilerine eklenerek böyle bir dağıtım başarılabılır. Asit direncinin artmasıyla metal dağıtımı (ii)'den (iv)'e değişir.

Zeolit iyon değıştiricilerinin veya hidroksit iyon değıştiricilerinin hazırlanma yöntemleri, iyonik tutunmanın özel bir durumu olarak dikkate alınabilir; burada iyonik tutunmadan farklı yön, katyonların (genellikle NH_4^+ , Na^+) protonların yerine değışimde kullanılmasıdır.

5.3 Çöktürme

Patent literatüründe platin esaslı katalizörlerin hazırlanması için kullanılan yöntemlerin çoğu çöktürmeye dayanır. Bunlar genel olarak kimyasal bir dönüşümle çözülebilen bir türün çöktürülmesi esasına dayanır. Bu Ph'daki değişim şekliyle, (örneğin; asidikten baziğe şeklinde.) veya bir indirgeme ajanı eklenmesiyle (örneğin; çöken metale formaldehit ilavesi şeklinde.) olabilir.

5.3.1 Birlikteli (Eş) Çöktürme

Bu yöntemde karbonat ve hidroksit şeklinde çöktürme amacı esas alınarak metal tuzu içeren bir çözelti ve desteğe dönüştürülen bir bileşenin bir tuzu temas ettirilerek karıştırılır. Yıkamadan sonra bunlar sıcaklıkla oksitlere dönüştürülür. Bu yöntemle endüstriyel katalizörlerin hazırlanmasındaki tipik örnekler $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ Cu-Zn oksit/alümina'dır ve her iki katalizörde büyük ölçekli üretimde kullanılır: ilki su buharı düzenleme sürecinde (steam reforming process), ikincisi metanol sentezi ve düşük sıcaklık kaymasında. Tuzların veya alkalilerin elde edilebilmelerine bağlı olarak ortalama maliyette, çözücüde (su) çözünebilmesine göre ve en önemlisi nihai katalizördeki negatif etkilere neden olan bileşenlerin olmasından kaçınılarak seçim yapılır. İstisnalar haricinde mesela klor iyonlarının zehirlenmeleri bilinir ve onların ortamda bulunmalarına sülfatta olduğu gibi engel olunur ki sülfat, aktivasyonun son adımı esnasında sülfite indirgenir. Bundan dolayı nitrat tuzları veya format oksalat gibi organik bileşenler de her ne kadar bazı problemler meydana getirseler de tercih edilirler. Aslında nitrat tuzları veya organik bileşenler pahalıdırlar ve kavurma esnasında tamamen dekompoze (bileşenlerine ayrılma) olmazlar. Nitrat ucuzdur ve özellikle suda çözünür ama azot oksidin ekzotermik gelişiminden dolayı kavrulma kontrol edilmelidir. Na^+ , K^+ , NH_4^+ , hidroksitler, karbonatlar ve bikarbonatlar gibi alkaliler çöktürme ajanı olarak kullanılabilir. Bununla beraber katyon artığının olmamasına neden olduğu için sıklıkla amonyum hidroksit kullanılır. Birlikte-çöktürme yönteminde farklı aktif türlerin moleküler ölçekte, en azından prensipte düzenli bir dağılımı sağlanır. Birçok değişken kontrol edilmelidir: verimli karıştırma çok önemlidir, farklı çözelti eklentilerinin

düzenlenmesi ve yöntemi, sıcaklık, çökmenin yaşlandırma süresi (jelatin gibi bir çökeltinin daha çok kristalin bir yapıya transferi sayesinde süzmeye yardımcı olur.), süzme ve yakıma yöntemi (yıkama sırasında çökelti süzülmesi zor kolladiyal jele dönüştürülür). Çok bileşenli sistemlerle uğraşırken pH (değeri ve varyasyonları) farklı düzendeki bileşenin çöktürülmesi amacıyla dikkatlice kontrol edilmelidir ki nihai katının yapısı bundan etkilenir.

Birlikte çöktürme yöntemi endüstriyel seviyeye çıkartıldığında eskiden beri tartışıla gelen problemler artar. Mesela büyük hacimli verimli bir çözelti karışımının veya katalizör yatağı değişkenleri (sıcaklık, su buharı basıncı) boyunca düzenli bir kontrolün termal davranışı esnasında oksidin elde edilmesi zor olabilir. Endüstriyel reaktörlerde kullanmak amacıyla ticari katalizörler biçimlenmiş ya da pelet, ekstrudat, küre tablet v.b. gibi şekillendirilmiş olmalıdır. Bunlardan bazıları uygun katkı maddeleri ilave edilmeden elde edilemez. Nihai malzeme tatminkar bir mukavemete, gözenekliliğe ve düzgün bir boyuta sahip olmalıdır.

Yukarıda özetle belirtilmiş problemlere rağmen birkaç önemli endüstriyel katalizörler hala birlikteli-çöktürme metodu ile hazırlanmaktadır. %10-15'den daha fazla metal yüklü desteklenmiş katalizör hazırlamak için çöktürme metodu tercih edilir.

5.3.2 Birikmeli (Eş) Çöktürme

Bu yöntem önceden tanımlanan birlikte-çöktürme metodu ile benzer prensipte bir metottur. Metal başlangıç malzemesi ile bir bazın reaksiyonu doğrultusunda toz destek taneciklerinin üzerinde metal hidroksit veya karbonatın çöktürülmesine bağlı bir metottur. Metal hidroksitin desteğin gözeneklerinin içinde çökmesine izin verilmesi esas problemdir. Bundan dolayı yüzey üzerindeki büyüme ve çekirdeklenme, destek üzerinde küçük taneciklerin düzgün bir dağılımıyla sonuçlanacaktır. Bunun aksine çözelti içersindeki yığınların hızlı çekirdeklenmesi ve büyümesi, büyük kristal yapılara ve homojen olmayan bir dağılıma sebep olacaktır, büyük tanecikler gözeneklerin içine giremeyecek ama sadece dış yüzey üzerinde birikeceklerdir. En iyi sonuçları elde etmek

için verimli bir karıştırmada alkali bir çözelti kullanılması ve yavaşça eklenmesi gerekir ki bu sayede bölgesel yoğunlaşmalar da engellenmiş olur. Burada en iyi baz olan üre genellikle oda sıcaklığında eklenir: sıcaklığın yükselmesiyle 90 °C’de üre çözelti içinden homojen bir şekilde yavaşça hidroliz olarak amonyumhidroksit elde edilir. Çözelti pH’ı pratikte değişmeden kalırken, çökme hızı hidrolizden daha yüksektir. Homojen dağılım (dispersiyon) açasından en iyi sonuçlar destek ve aktif başlangıç malzemesi arasındaki etkileşim esnasında başlangıç malzemesinin desteğin yerini almasıyla elde edilir. Mesela silika yüzeyinde Cu veya Fe hidrosilikatın hidroksitlerin yerini alması gibi.

Birikmeli-çöktürme adımının ardından malzeme filtre edilir, yıkanır, kurutulur ve birlikte-çöktürme yöntemindeki gibi biçimlendirilir. Önceden oluşturulmuş olan bir desteğe Ni/Al₂O₃ katalizörlerindeki durum gibi ilginç sonuçlarla birikme-çöktürme metodu deneme kabilinde uygulamıştır. şuana değin tek problem yüksek derişimli metal içeren katalizör elde etmekteki olanaksızlıktır.

5.4 Platin Başlangıç Malzemeleri ve Çöktürme Ajanları

Bir grup platin başlangıç malzemesi yakıt hücresi katalizörü hazırlamada kullanılmıştır. Bunlar kloroplatinik asit (H₂PtCl₆), platin nitrat (Auer et al. , 1998) gibi asidik türler içerirler. Bunların tuzları genellikle sodyum hidrojen karbonat ve sodyum hidroksit gibi bazların eklenmesiyle çöktürölmüştür. Keza, amin çözeltisi içersindeki heksahidrosiplatinik asit gibi temel tuzlar asetik asit gibi (Ito et al., 1988; Masaru and Junji, 2000) organik bir asidin eklenmesiyle çöktürölmüştür. Bu yöntemler genellikle platin hidroksit veya hidratlı oksit ‘in çökmesiyle sonuçlanır. Bu çökeltileri azaltmak için, formaldehit formik asit veya hidrazin gibi kimyasal bir indirgeme ajanı kullanılır ya da hidrojen içeren gazlar kullanılarak gaz fazında indirgeme gerçekteştirilir.

Yaygın kullanımı bulunan tek yol sulfito yolu 1970’lerde ilk kez Prototech tarafından geliştirildi (Petrov and Allen, 1976a and b). Bu yöntemde, örneğin sodyum bi sülfitle kloroplatinik asitin reaksiyonu sonucu bir platin (II) sülfid çözeltisi hazırlandı. Platin çözeltisi bir karbon bulamacına eklendi ve platinin çökmesi için hidrojen peroksit

eklenir. Peroksit muamelesi ile platin oksit koloidinin biçimlendirildiği ve sonrasında karbon üzerine adsorblandığı düşünülür. Bu yöntem PtRu ve diğer bimetalik katalizörlerinin hazırlanması için çok yakın bir geçmişte ayarlanıldı.

5.5 Koloidal Yöntemler

Son yıllarda platin esaslı yakıt hücresi katalizörlerinin hazırlanmasında koloidal yöntemlerin geliştirilmesi çok dikkat çekmiştir. Kararlı mono metalik kolloitlerin hazırlanmasında hazırlama işlemlerinin bir aralığı kullanılmasına ve kararlılık ajanlarının bazı zamanlar için bilinmesine rağmen uygulama yakıt hücresi uygulamalarına yakın olmuştur (Bond, 1956; Bönnemann et al., 1994). Özellikle, koloidal yöntemler sınırlı *parçacık boyutu dağılımlı* bimetalik katalizörlerin ve alaşım yapılarının hazırlanmasında kullanılmıştır (Schmidt et al., 1998).

Kolloid metodunda katalizör tuzu olarak kloroplatinik asit (Liu et al., 2004, T. Kim et al., 2004, X. Xue et al., 2005), platin klorür (PtCl₂) (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 170⁰C'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 tolueen fazına geçmesi için iyice karıştırılmıştır ve su fazının rengi berraklaşınca işlem sonlandırılmıştır. Tiyol içine kapsüllenmiş katalizör tanecikleri daha sonra destek üzerine tolueen çözeltisine yerleştirilmiş, 2 saat karıştırılmış ve tolueen uçurulduktan sonra 60⁰C de vakumda kurutulmuştur. Daha sonra stabilizörü temizlemek için argon gazlı 360⁰C'lik fırında bırakılmıştır.

T. Kim ve arkadaşlarının yaptığı yayında hekzakloroplatinik asit ve rutenyum klorür tuzları 1:4 hacimsel oranda 20 ml su-1-propanol çözölmüş, 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°C'de kurutulmuştur. Oluşan pudra 300–400 derece arasında H₂ ve N₂'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 H₂PtCl₆ ve 40 mg RuCl₃ ve 250 mg Vulcan XC 72 karbon siyahı 25 ml aseton içinde karıştırılmıştır ve sonra çözeltiye 20 ml [(BMI)BF₄] eklenmiş ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Çözelti 80°C de 30 dakika tutularak aseton kurutulmuştur. Çözelti hidrojen atmosferinde 80°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°C 4 saat sinterlenmiştir.

L. Dubau ve arkadaşlarının çalışmasında ise ilk olarak sitokiyometrik oranda Noct₄Br ve K[BEt₃H] THF içinde karıştırılmış ve indirgenme ajanı olarak Noct₄[BEt₃H]üretılmıştir. Başlangıç malzemesi kolloidleri Vulcan XC 72 karbon siyahı üzerine dağıtılmış ve ilk olarak 400°C azotlu ortamda temizlik maksadıyla 4 saat tutulmuştur. Karbon desteklenmiş metal pudralı kolloid çözelti + karbon karışımının organik sürfaktantının temizlenmesi için 300°C'de hava ortamında ısıt işleme tabi tutulmuştur. (A. Civaş, 2008)

5.6 Buhar-Faz Yöntemleri

Çok yakın bir geçmişte, buhar-faz sentezleme yöntemleri karbon destekli katalizörlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bu yöntemler esasen ilk nano-faz

seramik malzemelerin hazırlanmasında geliştirilmişti ama şimdilerde yakıt hücresi katalizörleri için uygulanmaktadır. Bir grup yöntem geliştirilmiş; en çok karbon tozunun biçimlenmiş bir aerosolüne ve çözülebilir platin başlangıç malzemesine itimat edildi, bunu takiben hızlı kurutma ve indirgeme adımları, hepsi buhar fazında (Kodas et al., 2000; Hunt, 2000). Biçimlendirilmiş katalizörler toz şeklinde veya doğrudan ionomer ile katalizör tabaka formunda biriktirilebilir.

5.7 Mikro-emülsiyon Yöntemi

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 surfaktant olarak yüksek yayılabilirliği sebebiyle sodyum dodecylbenzene sulfonate ($C_{18}H_{29}NaO_3S$, NaDDBS) ve kosürfaktant olarak n-bütanol, yağ fazı olarak sikloheksan kullanılmıştır. Metal kaynağı olarak kloroplatinik asit ve rutenyum klorür su içinde çözülmüştür. 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 673K’de 3 saat tutulmuştur. (A. Civaş, 2008)

5.8 Metal Siyahının Hazırlanması

Belirli uygulamalarda ki kritik olmayan, elektrotların içersinde metal yüklemenin olduğu (mesela DMYH gibi.) karbon destekli platin esaslı katalizörler de olduğu gibi metal siyahı (Desteksiz metal tozları) da kullanılır. Desteksiz gözenekli metal tozlarının hazırlanmasında iki klasik yöntem “*Raney yöntemi*” (Raney, 1925 and 1927) ve “*Adams yöntemi*” (Adams and Shriner, 1923) ’dir. Ancak yakıt hücrelerin için metal siyahının hazırlanmasında bu yöntemler safsızlıkların uzaklaştırılmasında güçlükten dolayı geniş ölçüde kullanılmaz. Genel olarak metal siyahı yukarıda tanımlanan çöktürme teknikleri kullanılarak destekli metal katalizörlerine benzer bir tarzda hazırlanabilir. Ek olarak, metal siyahı bir indirgeme ajanı vasıtasıyla metal tuzu çözeltisinin doğrudan indirgemesiyle hazırlanabilir.

Çok yakın bir geçmişte desteksiz metal katalizörlerinin hazırlanmasındaki yöntem yüksek enerjili *kürelî değirmen (ball milling)*’in kullanımıdır. Bu yöntemde, Platin ve alüminyum (veya magnezyum) tozları karıştırılır ve kürelî değirmene maruz bırakılırlar. Nihai karışım alüminyum (veya magnezyum)’un ayrılması ve makul yüzey alanına sahip gözenekli bir toz’un elde edilmesi için kimyasal olarak süzülür. Bu yaklaşım PtRu PtMo gibi karışık metal tozlarının hazırlanmasını içermektedir (Schulz et al., 1999; Denis et al., 1999; Gouerec et al., 2000).

5.9 Çok Bileşenli Katalizörlerin Hazırlanması

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi PEYH’de kullanılan birçok gelişmiş yakıt hücresi katalizörleri çok bileşenli sistemlerden oluşur. Spesifik etkileşimler maksimum kazanç sağlamak için bileşenler arasında gerçekleştirilmelidir. Birçok durumda alaşımı oluşturan bileşenler gerekli; diğerleri içinde bir bileşenin diğer bir bileşen üzerindeki

kısmi yüzey içeriği önemlidir. Pratik katalizör teknolojileriyle bunun başarılması esnek hazırlama yollarının kullanılmasını gerektirir.

Bimetalik katalizör hazırlanmasındaki tek doğru yol ikinci bir bileşeni ön hazırlanmış bir katalizör üzerine emdirme işlemidir. Katalizörün bundan sonraki davranışı spesifik etkileşimleri eyleme geçirir. İnert veya indirgeyici gaz akımlarının biri altında ısıtılma işlemi bileşen alaşımı eyleme geçirilir. Bu yöntem parçacık sinterleme dezavantajına sahiptir, bu yüzden katalizör aktif alanı düşüktür.

Diğer yöntemler Ph'daki veya indirgeme ajanı eklentilerindeki değişimde kullanılan çözünebilen metal tuzlarının eş-birikimini içerir. Burada düşük sıcaklıkta ve bu sebepten yüksek dağılımla biçimlenmiş bimetalik yapıların avantajı söz konusudur. Ancak bu yaklaşım metallere indirgemenin kolaylığı ve/veya benzer çöktürme kimyası ile bileşenler için kısıtlanılır. Yukarıda belirtildiği gibi bimetalik katalizörler için aynı zamanda koloidal yöntemler uygulanmaktadır.

Ön biçimlendirilmiş katalizör üzerinde bir diğer metalin birikiminin alternatif bir yöntemi yüzey organometalik modifikasyonunun kullanımıdır. Bu yaklaşıma göre, bir organometalik başlangıç malzemesi adsorblanmış bir tabakaya sahip ön biçimlendirilmiş bir katalizör ile bir çözücü içersinde reaksiyona sokulur. Bu yaklaşımın avantajı başlangıç malzemesinin sadece hidritle reaksiyona girmesi ve bundan dolayı sadece aktif katalizör bölgesinde birikmesidir. Bu yöntemin Sn-, Ge- ve Mo- ile modifiye edilmiş Pt katalizörlerinin hazırlanmasında kullanıldığı söylenmiştir (Crabb and Ravikumar, 2001; Crabb et al., 2000 and 2002).

5.10 Büyük Miktarlarda Katalizör Üretimi

Büyük ölçekli katalizör yapımında bir grup önemli ölçüt söz konusudur. Metal dağılımında ve alaşım formülünde iyi performans için mühendislikteki nano ölçekli özelliklerin var olduğu gibi geniş ölçekli yöntemlerde de yüksek verim, çoğaltılabilirlik, üretim kolaylığı (sağlık ve güvenlik gereksinimlerini içermeli) gibi özellikler dikkate

alınmalıdır. Genel olarak, büyük ölçekte üretim süreçleri, ölçütleri çok kolaylıkla karşılayan sulu ortamdaki çöktürme kimyasına bağlıdır.

6. DENEYSEL YÖNTEM

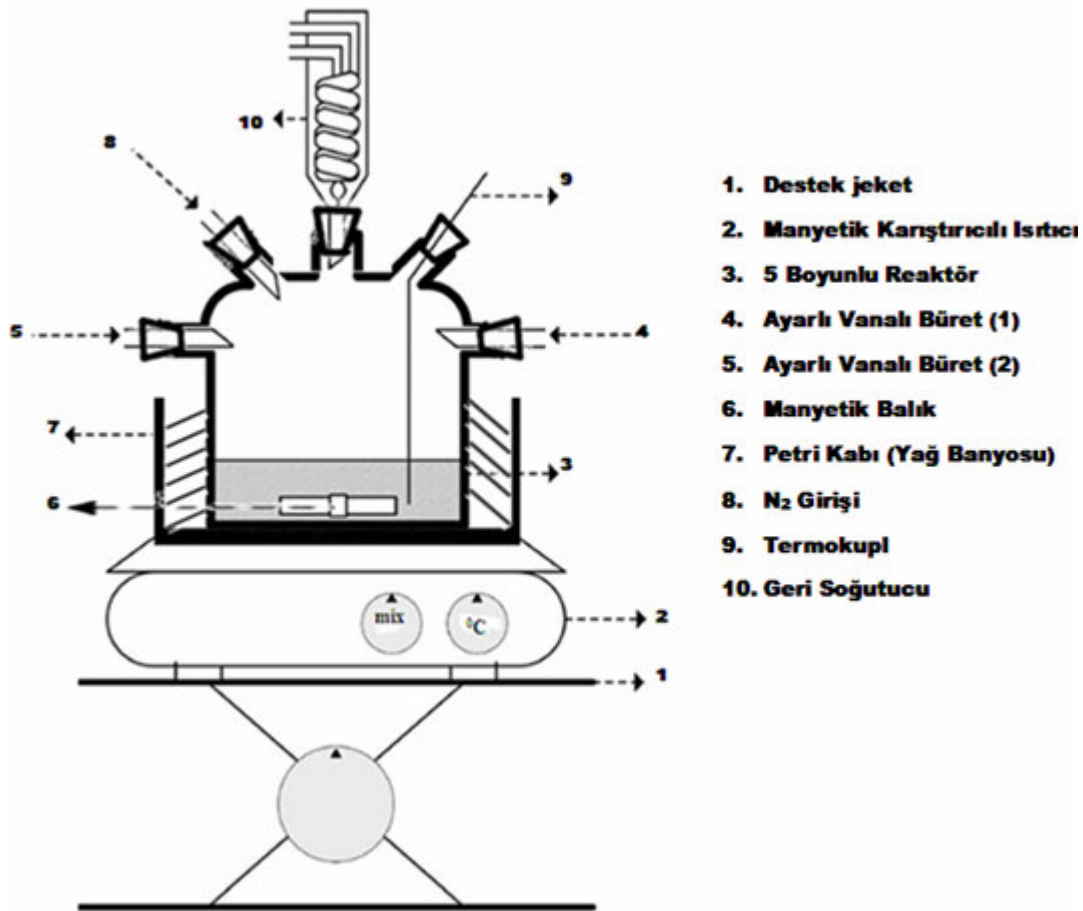
6.1 Konveksiyonel Isıtmalı Polyol Prosesi

Büyük ölçekteki katalizör üretiminin sulu ortamda çöktürme kimyasının kullanımına bağlı olduğu söylenmişti. Bu söz konusu yöntemler içerisinde en çok kullanılan yöntemlerden biri de polyol prosesidir. (Dokyol Lee Et. al., 2006)

Polyol prosesi ile katalizör sentezi için kontrollü bir sistem olan Şekil 6.1'deki düzenek kurulur. 5 boyunlu reaktöre bağlanan 1 ve 2 no.lu ayarlı vanalı büretlere sırasıyla sentezini gerçekleştireceğimiz metallerin başlangıç maddelerinin indirgeme ajanı olarak kullandığımız Etilen Glikol'lü çözeltileri ile doldurulur. Diğer boyunların birinden N_2 girişi sağlarken diğerlerinden de termokupl ve geri soğutucu girişi yapılır. Buradaki geri soğutucuda soğutma, suyun sirkülasyonu ile sağlanır. Reaktörde ısı dağılımının ve karıştırmanın en iyi şekilde sağlanması amacıyla da içinde $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar dayanıklı olan silikon yağı bulunun petri kabı kullanılır ve manyetik balıklı reaktör bu kabın içine koyularak manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile teması sağlanmış olur.

Deneyle için öncelikle yapılan hesaplamalar doğrultusunda indirgeme ajanı olarak kullanılan gerekli etilen glikol çözücüsü (başlangıç maddesi çözeltileri için kullanılan etilen glikol miktarını toplamdan düşülerek) gerekli karbon desteği ile birlikte reaktöre eklenir ve manyetik balık yardımıyla 20 saat boyunca 1250 rpm hızında karıştırma altında tutulur. Bu esnada 25 ml'lik ayarlı vanalı büretlerden reaktöre beslenecek olan H_2PtCl_6 , $C_{20}H_{16}Cl_2N_4Ru$ ve $CoCl_2$ başlangıç maddelerinden gereken miktarlarda alınarak 25 ml'lik çözeltileri hazırlanır ve ultrasonik karıştırıcı ile tam döngü ve %80 hızla 10 dakika süresince karıştırılır. Bu şekilde hazırlanan numuneler ayarlı vanalı büretlere eklenir. Reaksiyonu gerçekleştirme (indirgeme) sıcaklığı olan $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik

sıcaklığa çıkılması için ısıtıcı ayarlanır, beraberinde geri soğutucudan su sirkülasyonu da başlatılır. (Dokyol Lee Et. al., 2006)



Şekil 6.1 Polyol Metoduyla Modifiye Edilmiş Katalizör Sentez Düzeneği

Sonrasında ilk yarım saat reaktördeki karışım içinden olacak şekilde sonra karışım üzerinden N₂ geçişi sağlanarak reaksiyon için gerekli olan inert ortam sağlanır. Ve sistem yaklaşık 2 saat sonra istenilen sıcaklığa erişir. Bu andan itibaren 1 ve 2 nolu büretlerden damla damla çözeltiler reaktöre beslenir. 2 saat sonunda besleme sona erer ve reaksiyonun tamamlanması için sistem 1250 rpm hızında hala sürekli karıştırma halinde 4 saat daha tutulur. 4 saatin sonunda sistemden N₂ geçişi, ısıtma ve geri soğutucuda su akışı durdurularak gece boyunca bir tek karıştırma devam edecek şekilde kapalı haldeki sistem kendi kendine soğumaya terk edilir.

Soğuyan ve dinlenmiş katalizör karışımları 0.45 mikrometre gözenek çapına sahip membrane filtre en az 2 kez ile vakumlu bir süzme işlemine tabi tutulur. Bu sistemde bir nuçe erlenine monte edilmiş guko plastic setli membrane destek malzemesi üzerine öncelik siyah kaba filtre kağıdı ve onun da üstüne 1 adet whatman membrane filtre (0.45 mikrometre gözenek çaplı) konulur ve vakum yardımıyla numune süzülür. Akabinde kalıntı önce en az 2 kez ılık mutlak etanol ve ardından en az 2 kez ılık saf suyla yıkanarak olası safsızlıklar süzüntüye gönderilerek giderilir. Daha sonra filtre alınır ve vakumlu çeker ocakta argon gazı altında 4 saat kurumaya bırakılır. Kuruyan membran üzerindeki katalizör taneciklerini ayrı bir şişe içersine büzerek ve hafifçe kazınarak alınır. (Ermete Antolini Et. Al., 2006)

Öte yandan indirgeme reaksiyon şartlarından biri de reaktördeki karışım Ph'nın 13 olmasıdır. Bunun için karışım asitliğinin etilen glikol ile iyonlaşıp ortama $2H^+$ veren H_2PtCl_6 'den kaynaklandığı bilindiğine göre bu hidrojen katyonun nötralleştirip ardından ortamın OH^- konsantrasyonu arttırarak istenilen Ph'a ulaşmak mümkün olacaktır. Bunun ışığı altında denklem 1.54'e göre denklem 1.55 vasıtasıyla önceden hazırlamış olduğumuz 4,3896 M'lık NaOH çözeltisinden her deney için gerekli miktarda NaOH çözeltisi karışıma ilave edilir.



$$[4.3*(ml_NaOH)-2*N_{H_2PtCl_6}] = 0.1*(ml_NaOH+Toplam Etilen Glikol) \dots\dots (1.55)$$

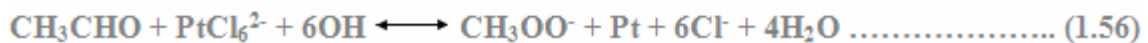
(ml_NaOH:Gerekli NaOH çözelti miktarı, $N_{H_2PtCl_6}$: H_2PtCl_6 'nın molü)

Yukarıdaki bilgiler ve literatür araştırmaları ışığı altında karbon destekli ve farklı oranlarda saf Pt, PtCo ve PtRu katalizörlerinin sentezi gerçekleştirildi. Tablo 2'de sentezlen katalizörlerin içerikleri, ağırlıkça yüzdeleri, başlangıç malzemeleri ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Tablo 6.1 Konveksiyonel ısıtmalı polyol prosesinde sentezlenen katalizörler

Katalizör Adı	Katalizör İçeriği	% Pt	% Co	% Ru	% C	Kullanılan Başlangıç Malzemesi
E-1	PtCo/C	12.5	04.2	-	83.3	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), CoCl ₂ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
E-2	PtCo/C	16.7	16.7	-	66.6	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), CoCl ₂ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
E-3	PtCo/C	18.8	18.8	-	62.4	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), CoCl ₂ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
E-4	Pt/C	30.0	-	-	70.0	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), CoCl ₂ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
E-5	PtCo/C	07.0	63.0	-	30.0	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), CoCl ₂ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
E-6	PtCo/C	07.6	23.9	-	68.5	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), CoCl ₂ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
E-7	Pt/C	40.0	-	-	60.0	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
E-8	PtRu/C	10.0	-	10.0	80.0	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ Ru(ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
E-9	PtCo/C	15.0	30.0	-	35.0	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), CoCl ₂ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
E-10	PtCo/C	15.0	50.0	-	65.0	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), CoCl ₂ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)

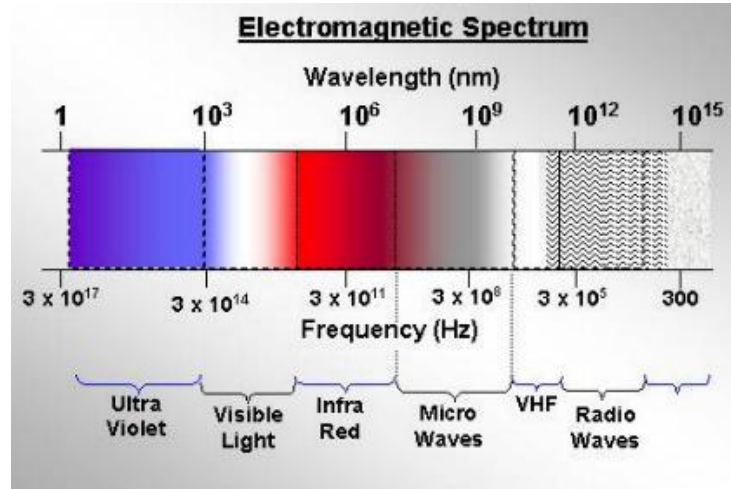
Sentez esnasında etilen glikol ile platinik asit'in NaOH'lü ortamda indirgeme reaksiyonu gerçekleşerek Pt elde edilir. (Denklem 1.56) (Jie Zhao Et. al., 2006)



6.2 Mikrodalga Destekli Polyol Prosesi

Elektromanyetik enerjiyi kısaca elektrik ve manyetik alan tesiriyle enerjinin dalgalar halinde taşınması olarak tanımlanabilir. Işık x-ışınları, TV, AM ve FM radyo dalgaları, mor ötesi ve kızılötesi ışınlar, mikrodalgalar bunlardan bazılarıdır.

Elektrik ve manyetik alan elektro manyetik alan olarak adlandırılır. Elektromanyetik dalgalar basit olarak frekans ve dalga boyu ile karakterize edilir. Elektromanyetik spektrumdan dalgaların çeşitli özelliğini anlamak mümkündür. Spektrumun en küçük aralığını teşkil eden elektromanyetik dalgalar gözle görülür.



Şekil 6.2 Elektro-magnetik Spektrum

Elektromanyetik yelpaze içinde değişik isimlerle incelenen ışınlar temelde dalgalar halinde yayılan ışınlardır ve elde edilmiş yöntemleri, ışının etki özelliği, geleneksel ve fizyolojik özelliklerine göre birbirinden ayrılırlar.

Mikrodalgalar dalga boyları 1mm ile 1m ve frekansları 0.3GHz ile 30GHz arasında değişen elektromanyetik dalgalar. Diğer elektromanyetik dalgalarda olduğu gibi dalga ve parçacık özelliğine sahiptirler. Elektromanyetik radyasyonun bir çeşidi olan mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda radar dalgaları ile radyo dalgaları arasında yer alırlar. (EVALUESERVE, 2005)

Mikrodalga elektromanyetik spektrumu aşağıdaki gösterildiği gibi belirli frekanslarda alt bantlara ayrılır:

Tablo 6.2 Mikrodalga Frekans Bandları (www.wikipedia.com)

BANDS	FREQUENCY
L	1-2 GHz
S	2-4 GHz
C	4-8 GHz
X	8-12 GHz
Ku	12-18 GHz
K	18-26 GHz
Ka	26-40 GHz
Q	30-50 GHz
U	40-60 GHz
V	46-56 GHz
W	56-100 GHz

Düşük mikrodalga frekans bölgeleri (L bandı) haberleşme amaçlı (kominikasyon) kullanılırken yüksek frekans bölgeleri (W bandı) spektroskopi gibi analitik teknikler için kullanılır. Mikrodalga RADAR aleti de haberleşmede kullanılırken düşük dalga boylarında (0.01m-0.25m) çalışır.

Hareketsiz bir elektrik yükü etrafında daima bir elektrik alanı vardır. Bu alan, civardaki başka herhangi bir elektrik yüküne itme veya çekme şeklinde bir kuvvet tatbik eder. Hareketsiz elektrik yükü, eğer hareket ederse etrafında manyetik alan meydana gelir ki; bu alan civardaki bir manyetik metal parçasına veya mıknatısa manyetik itme veya çekme kuvveti tatbik eder. Elektrik ve manyetik alan, netice olarak, elektromanyetik alan olarak adlandırılır. Bir elektromanyetik alan içindeki herhangi bir değişiklik, elektromanyetik dalga olarak yayılır. Elektromagnetik dalgalar, basit olarak, frekans ve dalga boylarıyla karakterize edilir. Elektromagnetik spektrumdan dalgaların çeşitli özelliklerini anlamak mümkündür. Spektrumun çok küçük bir aralığını teşkil eden elektromagnetik dalgalar gözle görülür. Dalgaların hızı, içinden geçtikleri ortama göre değişir. Frekansları ise, ortama göre değişmez.

İndüksiyon teorisine göre, değişken magnetik alanlar elektrik alanlarını ve aynı şekilde değişken elektrik alanlarda magnetik alanlarını oluşturur. Elektrik ve magnetik alanların karşılıklı indüklenmeleri olayı uzayda kendi kendini oluşturan elektromagnetik salınımlara sebep olurlar. Bunlar boşlukta ışık hızı ile ilerleyen dalgalardır. Nokta yükün aniden hareket ettirilmesi ile bu yükün etrafında oluşturduğu elektrik alanlarda da ani değişimler olur. Bu da, indüklenmiş bir magnetik alan oluşturur. Sonuç olarak; bu şekilde oluşan elektromagnetik puls, uzayda küresel bir dalga halinde yayılır. Bu dalgalar, aynı zamanda, elektromagnetik enerji taşıyıcılarıdır. (Kingston H. M., Haswell S. J., 1997)

Elektromagnetik dalgalar, herhangi bir ikinci etki ve radyoaktivite tesiri göstermezler. Yani akım kesildiği zaman, elektromagnetik enerjinin etkisi ortadan kalkar. Elektromagnetik enerjinin ısıya dönüşmesi, yalnız malzemenin kapladığı hacim içinde hasıl olur ve civarı soğuk kalır. Başka bir deyişle, ısıya dönüşen elektrik miktarı ancak malzemeyi ısıtmakta harcanmış olur ve böylece, klasik ısıtma işlemleri ile mukayese edildiğinde, elektromagnetik enerjinin kullanılmasının çoğu hallerde enerji tasarrufu sağladığı ortaya çıkmış olur. Bu olay ısıtılan malzeme ne kadar ısısal yalıtıcı ise, o kadar geçerlidir. Bazı besin maddelerinin ısıtılmasında ve kurutulmasında sıcak hava, infaruj gibi klasik sistemler yerine elektromagnetik enerjinin kullanılmasının diğer bir önemi, enerjinin elektromagnetik dalgalar halinde malzemenin en derinliklerine kolayca nüfuz etmesi, böylece bütün hacimde homojen bir sıcaklığın elde edilmesidir.

Özetle, mikrodalgalar;

- ✓ Proses hızı klasik metotlardan daha hızlıdır.
- ✓ Kimyasal maddeleri direkt olarak ısıtır.
- ✓ Mikrodalga ekipmanları otomatik sistemlerle kolaylıkla adapte edilebilir.
- ✓ Güç seviyesi elektronik olarak görülebilir.
- ✓ Klasik ısıtmanın aksine, sıcaklık gradienti üreten volumetrik bir prosestir.
- ✓ Enerji elektromagnetik dalgalarla taşındığından ortamda enerji kaybı meydana gelmez.

- ✓ Maddede sıcaklık gradienti minimum olur.

Mikrodalgalar ile enerji transferi klasik ısıtmada olduğu gibi kondüksiyon veya konveksiyon yolu ile değil, dielektrik kayıplar iledir. Maddeler mikrodalga enerjisini başlıca iki ana mekanizma ile alırlar. Bunlar Dipol rotasyon (dönme) ve iyonik kondüksiyondur.

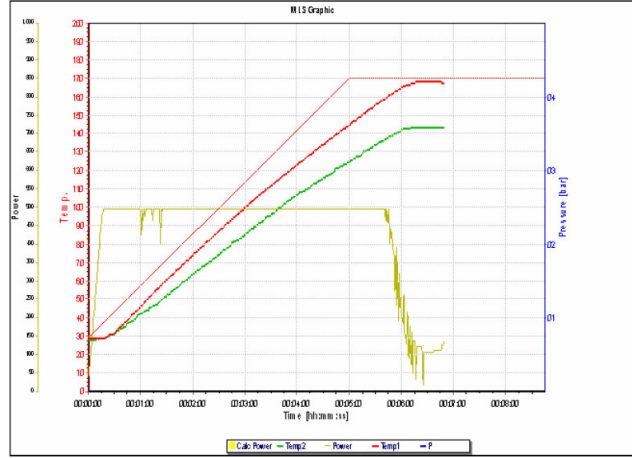
Mikrodalga elektrik alanın yön değiştirmesi, dielektrik polarizasyonun da yön değiştirmesine sebep olur. Atomik ve elektronik polarizasyon ile depolarizasyon; mikrodalganın elektrik alan yön değiştirmesinden daha hızlı bir zamanda gerçekleşir. Bu nedenle dielektrik ısıtma etkisine katkıda bulunmaz (atomik polarizasyon ve elektronik rezonans frekansı sırasıyla ultraviyole ışınlarından, görünür ve kızılötesi frekansları içindedir). Molekül içindeki sürekli dipollerin yönlenme zamanı, mikrodalga alanındaki elektrik alanın yönlenme zamanı ile aynıdır. Mikrodalga alanında; faz içinde dipoller ters elektrik alanı ile birlikte aynı hizaya döner. Dipolar polarizasyonun derecesi, dipol momentin gücü, alanın enerjisi ve dipolun devinimine (mobilité) bağlıdır. İç yüzeydeki polarizasyon; iletken parçacıklar, homojen maddedeki yalıtkan ortam içinde asılı durduğunda, dielektrik ısınmaya yardım eder. Kondüksiyon ve dielektrik polarizasyon maddenin mikrodalga ısınmasına sebep olurlar. (Kingston H. M., Haswell S. J.,1997)

Dipolar bir madde mikrodalga ışımasına maruz bırakıldığı vakit, moleküller daha yüksek rotasyonel ve vibrasyonel enerji seviyelerine doğrudan uyarılmaz. Madde tarafından absorbe edilen enerji maddenin iç enerjisini artırır. Bu iç enerji, ısıtma metodundan bağımsız bir şekilde, titreşim, vibrasyonel ve rotasyonel enerjileri arasında paylaşılır.

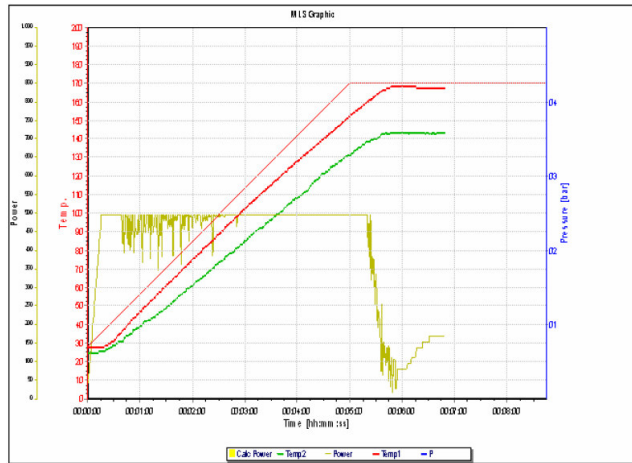
Dipol rotasyon sürekli veya indüklenen dipollere sahip olan moleküllerin ışıınının elektrik alan bileşeni ile sıraya konmasını sağlar. 2450 MHz 'de alan saniyede $4,9 \times 10^9$ kez salınır (titreşir). Ve moleküllerin ahenkli hareketleri ısı üretir. Dipol rotasyon içerisinde ısı üretiminin etkinliği numunenin karakteristik dielektrik dinlenme süresine bağlıdır.

İkinci mekanizma olan iyonik kondüksiyon, salınan (titreşen) elektrik alan ile çözünen iyonların hareketidir. Isı üretimi bu iyonların boyu, şarjı ve kondüktivitesine bağlı olan ve çözücü ile oluşan sürtünme kayıplarından dolayıdır. Yüksek dielektrik sabitine sahip olan bileşikler mikrodalga ışıması altında hızlı bir şekilde ısınma eğilimindedirler. Hal böyle iken, düşük polar yapıdaki maddeler veya net dipol momenti olmayan bileşikler ve yüksek oranda düzenli materyaller mikrodalga ışımayı çok az absorblarlar. (Process Technology & Development Division, 2004)

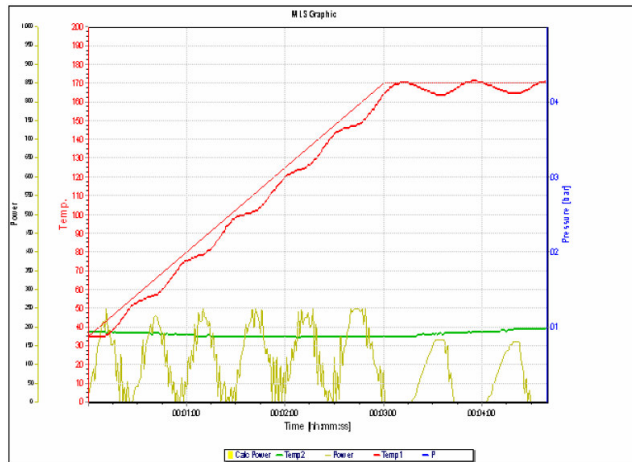
Mikrodalga ile polyol prosesinde sentezde indirgeme ajanı olarak kullanılan etilen glikol (merck), dielektrik kaybının yüksekliği ve dolayısıyla mikrodalgada ısınabilirliği yüksek olması ve sentez süresinin konveksiyonele nazaran oldukça düşmesi daha elverişli bir sentez ortamı sağlamaktadır. Konveksiyonel olarak ısıtmaya dayanan polyol prosesinde reaksiyon süresi 4-5 saatlerde iken mikrodalgada bu süre 60-100 saniyeye düşmektedir. Ayrıca mikrodalga termal yönden metal taneciklerinin destek üzerinde dağılımına olumlu etki eder ve bölgesel topaklaşmaları engeller. Reaksiyon süreleri (Jie Zhao Et. al., 2006) ve (Z. Liu Et. al, 2004) yaptığı çalışmalarda 2450 MHz ve 600 ile 800 W'lık ev tipi mikrodalga 50 saniye ile 90 saniye arasında değişmektedir. Aşağıda Pt/C, PtCo/C ve PtRu/C katalizörleri için örnek olarak herbiri için mikrodalga sentez sistemi reaksiyon şartlarını gösteren grafikler yer almaktadır. Buradaki herbir katalizör numunesinin sentezi için mikrodalgada 250 Watt'lık enerji kullanılmış ve reaksiyon süreleri indirgeme reaksiyon sıcaklığı olan 160-170 °C arasında sırasıyla 50, 75 ve 100 saniye sürelerle ayrı ayrı tabi tutularak optimum reaksiyon süresinin bulunması amaçlanmıştır.



Şekil 6.3 Mikrodalga destekli polyol yöntemine göre sentezlenen Pt/C katalizörü için reaksiyon şartlarını gösteren örnek bir grafik.



Şekil 6.4 Mikrodalga destekli polyol yöntemine göre sentezlenen PtCo/C katalizörü için reaksiyon şartlarını gösteren örnek bir grafik.



Şekil 6.5 Mikrodalga destekli polyol yöntemine göre sentezlenen PtRu/C katalizörü için reaksiyon şartlarını gösteren örnek bir grafik.

Daha iyi kontrol edilebilir sistem olan mikrodalgada farklı reaksiyon sürelerince tablo 4’de görüldüğü üzere millestone start s tipi mikrodalga sentez sistemi ile bir dizi sentez gerçekleştirildi. Bunların içinde ayrıca bölüm 4.3’de yakıt hücresi anot katalizörlerinde en iyi performansı gösteren PtRu/C katalizörleri için farklı başlangıç malzemeleri de kullanılarak sentez gerçekleştirildi ve performansları değerlendirildi.

Tablo 6.3 Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörler

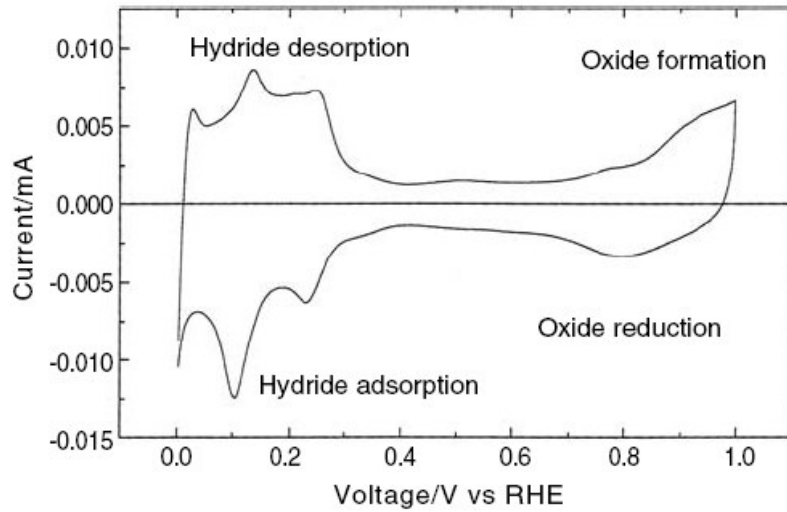
Katalizör Adı	Katalizör İçeriği	% Pt	% Co	% Ru	% C	Rxn. Süresi (sn.)	Kullanılan Başlangıç Malzemesi
MW-1	Pt/C	40	-	-	60	50	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
MW-2	Pt/C	40	-	-	60	75	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
MW-3	Pt/C	40	-	-	60	100	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
MW-4	PtCo/C	10	30	-	60	50	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), CoCl ₂ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
MW-5	PtCo/C	10	30	-	60	75	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), CoCl ₂ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
MW-6	PtCo/C	10	30	-	60	100	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), CoCl ₂ (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
MW-7	PtRu/C	10	-	10	80	50	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ Ru (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
MW-8	PtRu/C	10	-	10	80	75	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ Ru (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
MW-9	PtRu/C	10	-	10	80	100	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ Ru (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)
MW-10	PtRu/C	20	-	20	60	75	H ₂ PtCl ₆ (ALFA Aesar), C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ Ru (ALFA Aesar), Vulcan XC-72 (Cabot)

7. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYONU VE PERFORMANS DEĞERLERİ

Günümüzde daha çok ilgilenilen potansiyel kontrolündeki katalizörler için elverişli ve kullanılabilir bilgileri veren karakterizasyon teknikleridir. Yakıt hücresi katalizörleri için standart elektrokimyasal karakterizasyon aracı döngüsel voltametridir. Bu yöntem birçok fiziksel karakterizasyon tekniklerinden farklı olarak bir potansiyel fonksiyonuna bağlı olarak katalizör yüzeyinin doğası hakkında bir bilgi verir. Pt katalizörleri yüzey reaksiyon prosesine tekabül eden belirgin bir voltametrik özellik gösterirler. Pt-H etkileşimlerinden (hidrit adsorbsiyonu ve desorbsiyonu) dolayı düşük potansiyellerde (RHE'ye karşı 0-0.3 V) akım geçirilir. Yüksek potansiyellerde Pt-O etkileşimlerinin (oksit oluşumu/indirgeme reaksiyonu) olduğu görülür (Şekil 7.1).

Tablo 7.1 Yakıt Hücresi Katalizörlerinde uygulanan karakterizasyon tekniklerinin özeti

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



Şekil 7.1 Karbon destekli Platin katalizörünün Döngüsel Voltametrisi

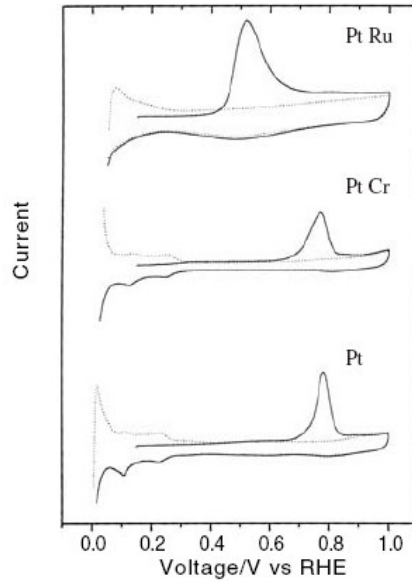
Sadece platin katalizörü olduğu durumda elektrokimyasal ortamda aktif metal yüzey alanı ölçümü için sıklıkla hidrit adsorbsiyon hızı kullanılır ve CO veya H₂ kemisorbsiyon ölçümlerinden bulunan değerlerle karşılaştırılır. Fakat bu metot ikili veya üçlü metal sistemlerine uygulandığında daha az güvenilirdir. Bu durumda CO'nun kullanımı tercih edilir.

Pt katalizörlerinin içindeki durumun elektro-aktif kimyasal absorbsiyon probu olarak *karbon monoksit* kullanımıyla daha anlaşılır olduğu bulunmuştur. Özellikle diğer metalik elementlerin eklenmesiyle modifiye edilmiş platin katalizörleri voltametri sonuçları üzerinde dramatik bir etkiye sahip olabilir. Şekil 7.2 dağılmış Pt, PtCr ve PtRu alaşımlarının *CO stripping voltametrisini* göstermektedir. Cr'nin Pt ile alaşımı hidrit bölgelerinde hemen göze çarpmayan değişiklikler meydana getirmiştir ama öte yandan Pt'e benzer profil vermektedir. Buna karşın Pt'ye Ru eklenmesiyle hem oksit hem de hidrit bölgelerinde ciddi bir değişim olmuştur. Aynı zamanda katalizörden CO oksidasyonunun olduğu yerlerde Pt'ye nazaran potansiyelde kayma vardır.

7.1 Katalizörler Özelliklerinin Test Etmek İçin Kullanılan Güncel Spektroskopik Yöntemler

Geleneksel seramik destekli katalizörlerde olduğu gibi yakıt hücresi katalizörlerinin çalışmalarında da geçmişten bugüne büyük ölçüde fiziksel karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Çok ayrıntılı olmayan bir özet Tablo 4’de gösterilmiştir.

Güncel spektroskopik yöntemlerden yakıt hücrelerinde elektrotların potansiyelin kontrolü altındaki incelemeleri giderek daha çok uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin eski yöntemlere nazaran katalizörü gerçek çalışma koşullarıyla ilgili durumlarda test edebilmesi gibi bazı avantajlara vardır.



Şekil 7.2 Pt, PtCr ve PtRu’nun CO Stripping Voltametrisi

Yakıt hücresi katalizörleri için önemli bir uygulama da EXAFS (x-ray absorption fine structure) ve XANES (x-ray absorption near edge structure) yöntemlerini de kapsayan XAS (X ray absorpsiyon spektroskopisi) tekniğidir. Özellikle güncel olarak kullanılan EXAFS’ın destekli katalizörler doğasının potansiyel fonksiyonuna bağlı olarak nasıl değiştiğinin belirlenmesinde iyi bir yöntem olduğu görülmüştür (Mukerjee and McBreen, 1998). Çok yakın bir geçmişte de EXAFS karbon destekli katalizörlerinde

CO elektro-oksidasyonunu ve adsorbsiyonunu görüntülemeye kullanılmıştır (Maniguet et al., 2000). Aynı zamanda güncel olarak kullanılan XAS özellikle PtRu gibi ikili metalik sistemlerde katalizörün yapısını incelemeye büyük ölçüde kullanılan tekniktir Pt ve Ru'nun atomik seviyede karışıp karışmadığını gösterdiği gibi Ru'nun Pt'nin elektronik özelliklerini artırıcı yöndeki etkisi hakkında da bilgi verir.

Güncel olarak kullanılan XAS karbon destekli katalizörlerin yapısını aydınlatmada iyi olsa da yüzeye özgü değildirler. Diğer yüzeye özgü spektroskopik yöntemler yakıt hücresi çalışmalarına uygulansa da çok gelişmiş değildirler. Güncel olarak kullanılan IR ise bazen yığın elektro-katalitik yüzey çalışmalarına uygulanmış ama karbon destekli katalizörler için çok yakın bir geçmişte kullanılmıştır (Munk et al., 1996). Yine çok yakın bir geçmişte karbon destekli katalizörler için nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi uygulanmaya başlanmıştır. Yakın geçmişteki bir çalışma bir seri karbon destekli platin katalizörlerinin CO adsorbsiyonunun IR ve NMR sonuçları ile ilgili olmuş ve CO adsorbsiyon özelliklerinin Pt tanecik boyutuna bağlı olduğu; daha küçük parçaların CO'ya daha kuvvetli bağlandığı bulunmuştur (Rice et al., 2000). Yine yeni çalışmalardan biri de Pt NMR'nın karbon destekli Pt katalizörleri için uygulandığı ve yığın Pt atomları ile yüzeyinin ayırt edilebilmesini sağladığıdır (Tong et al., 1999).

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

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 yönteme döngüsel voltametre denmiştir. Bu yöntemle redox aktif sistemlerin incelenmesi kolay ve ucuz olduğu için katalizör performanslarının belirlenmesinde bu yöntem tercih edilmiştir.

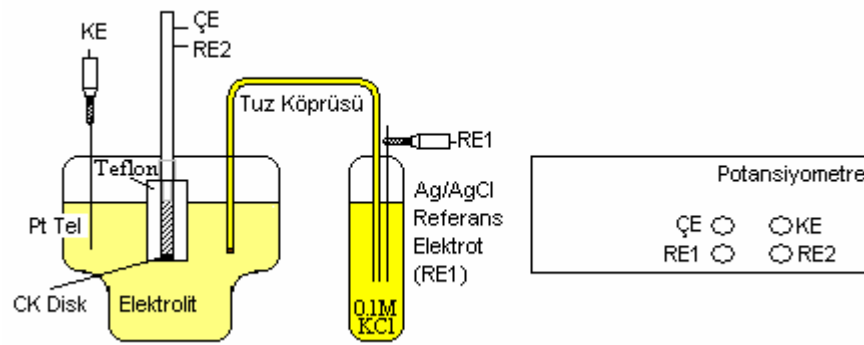
Döngüsel voltametre cihazı çalışma eletrodu, karşıt elektrot ve referans elektrodu olmak üzere üç ana kısımdan oluşur (Şekil 7.3). Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında belli bir gerilim oluşturulurken bu gerilim sonucu çalışma elektrodunda oluşan akımlar bir potansiyosattan geçerek karşıt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

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

Katalizör sıvısı toz halinde bulunan katalizör ile alkol ve suyun karıştırılmasıyla elde edilir. Alkol olarak isopropanol, metanol, etanol veya propandiol kullanılabilir. Seyreltilmiş katalizör sıvısı hazırlanırken iyice homojenleştirilmiş olmasına dikkat edilmelidir. Homojen dağılım için hazırlanan katalizör sıvısının sadece bir karıştırıcı ile karıştırılması yeterli olmamaktadır. Başlangıçta manyetik karıştırıcıyla sıvı bir miktar karıştırıldıktan sonra, sıvıyı içine alıp sonra tekrar yükseklik olarak farklı bir noktadan dışarıya bırakarak çalışan bir homojenleştirici ile katalizör sıvısı iyice homojenleştirilir. Katalizör, yapışan tanecikleri birbirinden ayırmak için çok ufak boyutlarda zirkon topları ile reaktif olmayan nalgene tüplerinin içinde değirmende uzun süre öğütülmelidir veya bir ultrasonik homojenleştirici ile ultrasonik dalgaya maruz bırakılmalıdır (Gasteiger et al, 2005).

Hazırlanan katalizör sıvısı daha önce 0,05 mikron seviyesinde parlatılmış cam karbon elektrot yüzeyine, bir mikro pipet yardımı ile damlatılır. Burada birim alana düşen platin miktarı hesap edilerek, katalizörleri birbiriyle karşılaştırmak için, sabit bir oranı koruyacak miktarda katalizör sıvısı elektrot yüzeyine damlatılır. Bundan sonra sıvının kuruyup yüzeyde katı bir katalizör tabakasının oluşması beklenir. Bu süreci hızlandırmak için elektrot düşük sıcaklıkta bir fırına yerleştirilebilir veya mor ötesi ışığa maruz bırakılabilir. Katalizörün elektrota tutunmasını sağlamak için çok düşük miktarda aşırı seyreltilmiş nafyon çözeltisi katalizörün üzerine damlatılır. Yüzey kuruyunca elektrot test yapmaya hazır hale gelir (Gasteiger et al, 2005, Paulus et al, 2002, Murthi et al, 2004).

Hazırlanan elektrot, sıvı bir elektrolit, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrottan oluşan Şekil 7.3'deki gibi bir elektrokimyasal yarı hücre düzeneğinin içine daldırılır. Sıvı elektrolit olarak sülfürik asit veya perklorik asit kullanılmaktadır (Gasteiger et al, 2005, Paulus et al, 2002). Perklorik asit sülfürik aside oranla daha az emici bir elektrolittir. Bunların dışında Triflorometan sülfonik asit ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ / TFMSA) elektrolitinin daha hassas olduğu literatürde belirtilmektedir (Murthi et al, 2004). Referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmaktadır. Bu elektrot potansiyel değiştirilerek uygulanan döngüsel voltametri deneylerinden sonra referans hidrojen elektrotuna nazaran potansiyelini nispeten koruduğu ve kimyasal direnci iyi olduğu için seçilmiştir. Bir süre sonra yüzeyinin tekrar kaplanması gerekebilir. Bunun için gümüş ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltisinde aynı çözeltiye yerleştirilen platin tel vasıtasıyla üstünden bir miktar akım geçirilerek tekrar kaplanır. Kaplamanın hassasiyeti için geçirilen akım küçük olmalıdır. Karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmaktadır (H.A. Gasteiger et al, 2005, U.A. Paulus et al, 2002, V.S. Murthi et al, 2004).



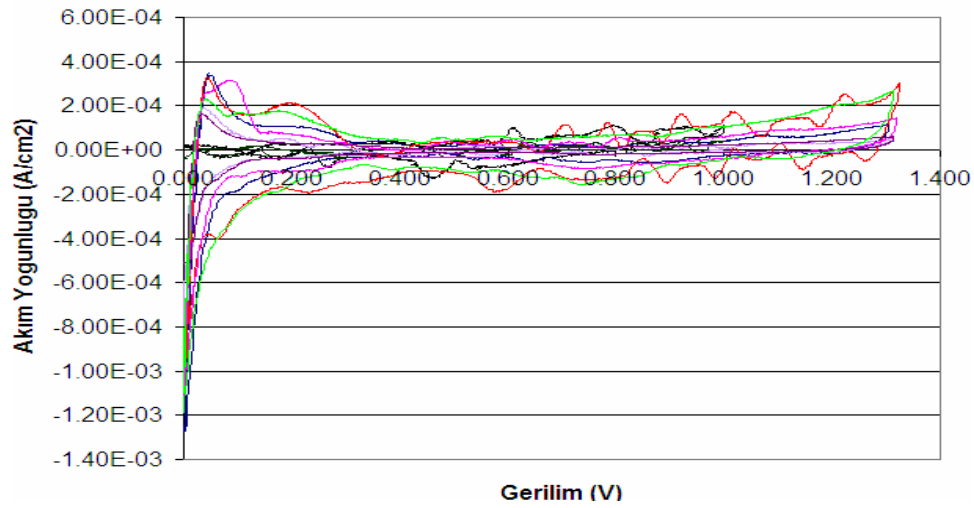
Şekil 7.3 Döngüsel Voltametre Cihazı (F.Dundar, 2006)

Çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrot bir potansiyometre'ye bağlanır. Potansiyometre aracılığıyla elektrokimyasal hücreye döngüsel voltametri deneyleri yaptırılır. Döngü yaklaşık olarak referans elektrota göre 0 – 1,2 V değerleri arasında yapılır. Burada hidrojen emildiği ve serbest bırakıldığı bölgelerde (Platin tepcikleri) çifte kapasite tabakasının üzerinde kalan alanı, tarama hızını ve yüklemeyi göz önüne alarak platin başına düşen aktif yüzey alanı ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) elde edilir (H.A. Gasteiger et al, 2005, U.A. Paulus et al, 2002). Aşağıda hem konveksiyonel ısıtmalı polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin hem de mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin $16 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ yükleme ile 20 ve 100 mV/s tarama hızında yapılan döngüsel voltametri deneyleri sonucu elde edilen akım- potansiyel eğrileri ve aktif yüzey alanları bulunmuştur.

$$\text{Aktif Yüzey Alanı} = \frac{\text{Ortalama Alan}}{0.21 \cdot \text{Yükleme} \cdot \text{Tarama Hızı}} \dots\dots\dots (1.57)$$

Tablo 7.2 Konveksiyonel ısıtmalı polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 20 mV'lik tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.

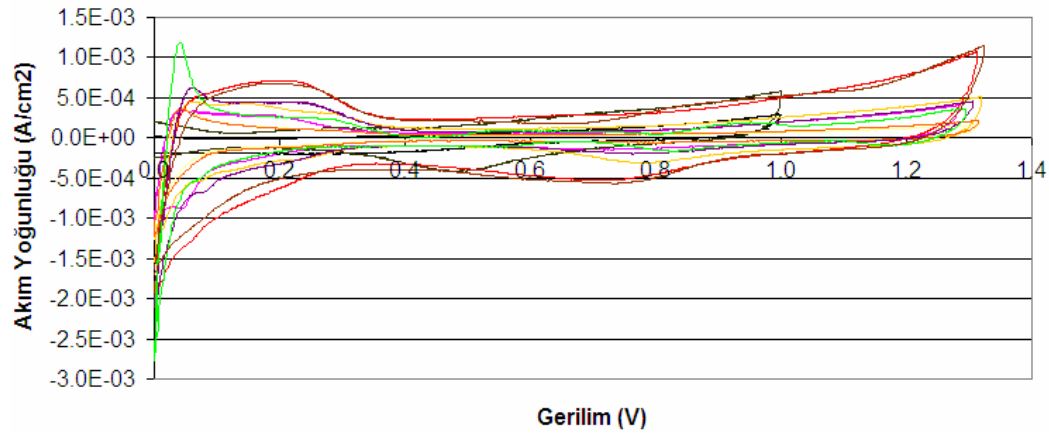
20mV (m ² /g) Platin	E1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10
Üst Yüzey Alanı	25.6	48.84	41.45	20.89	48.27	52.64	22.63	68.43	52.41	7.72
Alt Yüzey Alanı	31.7	42.02	36.40	26.58	75.71	42.68	24.43	46.92	43.01	22.59
Ort. Alan	28.65	45.43	38.92	23.73	61.99	47.66	23.53	57.67	47.71	15.15



Şekil 7.4 Konveksiyonel ısıtmalı polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 20 mV'lik tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.

Tablo 7.3 Konveksiyonel ısıtmalı polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 100 mV'lik tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.

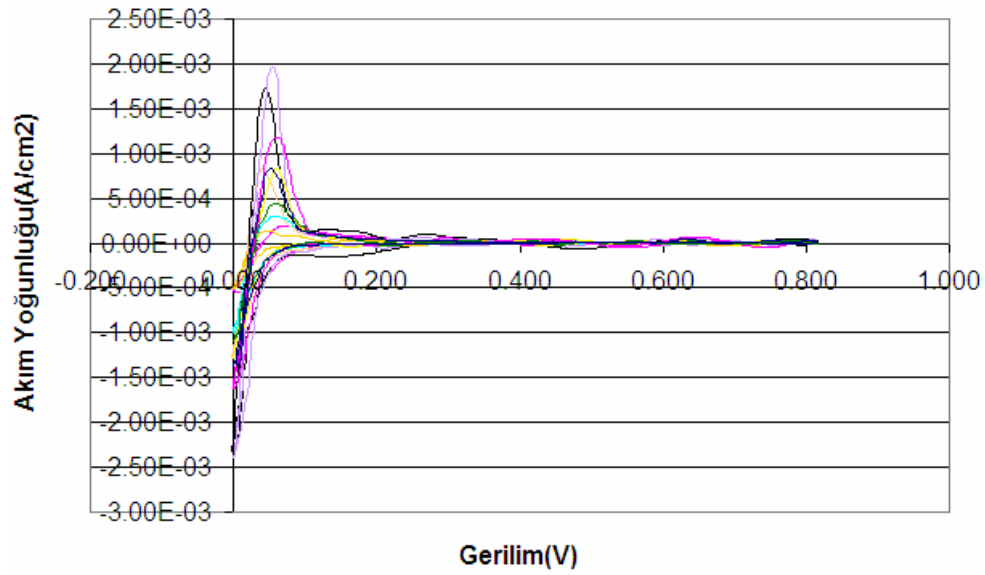
100mV (m ² /g) Platin	E1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10
Üst Yüzey Alanı	16.57	33.02	26.76	11.72	31.51	21.99	12.20	29.43	26.80	6.40
Alt Yüzey Alanı	30.56	27.64	18.53	13.31	40.43	22.30	10.96	24.39	37.08	9.00
Ort. Alan	23.56	30.33	22.64	12.51	35.97	22.14	11.58	26.91	31.94	7.70



Şekil 7.5 Konveksiyonel ısıtmalı polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 100 mV'lik tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.

Tablo 7.4 Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 20 mV'lik tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.

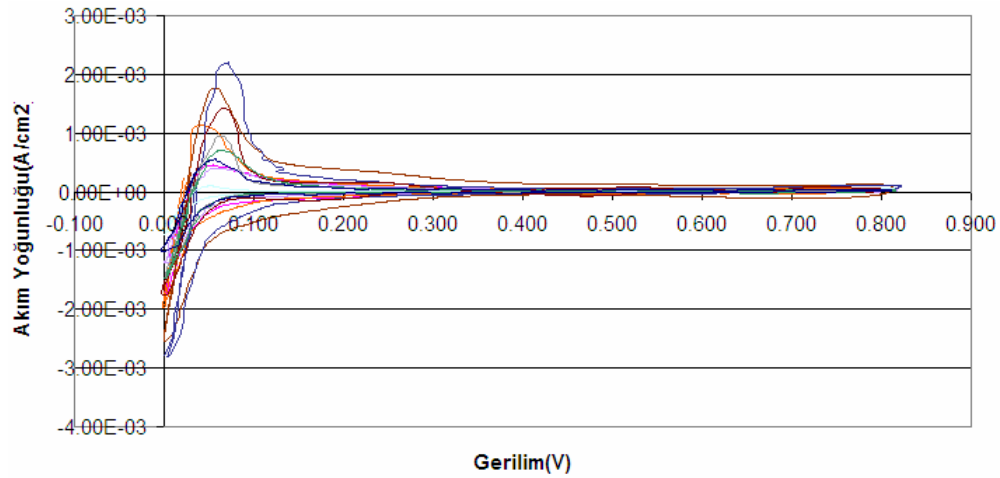
20mV (m ² /g) Platin	MW-1	MW-2	MW-3	MW-4	MW-5	MW-6	MW-7	MW-8	MW-9	MW-10
Üst Yüzey Alanı	27.21	55.93	38.98	89.82	55.54	14.31	101.4	104.1	29.27	57.44
Alt Yüzey Alanı	22.41	17.24	12.80	18.92	13.05	7.12	46.95	60.59	13.77	29.31
Ort. Alan	24.81	36.58	25.89	54.37	34.29	10.72	74.17	82.31	21.52	43.37



Şekil 7.6 Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 20 mV'lik tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.

Tablo 7.5 Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 100 mV'lik tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.

100mV (m ² /g) Platin	MW-1	MW-2	MW-3	MW-4	MW-5	MW-6	MW-7	MW-8	MW-9	MW-10
Üst Yüzey Alanı	11.39	8.97	13.63	20.55	14.48	0.98	38.77	40.45	9.73	22.32
Alt Yüzey Alanı	11.22	4.15	4.95	6.51	3.15	1.95	26.04	30.02	5.90	13.61
Ort. Alan	11.30	6.56	9.29	13.53	8.82	0.99	32.40	35.23	7.82	17.97



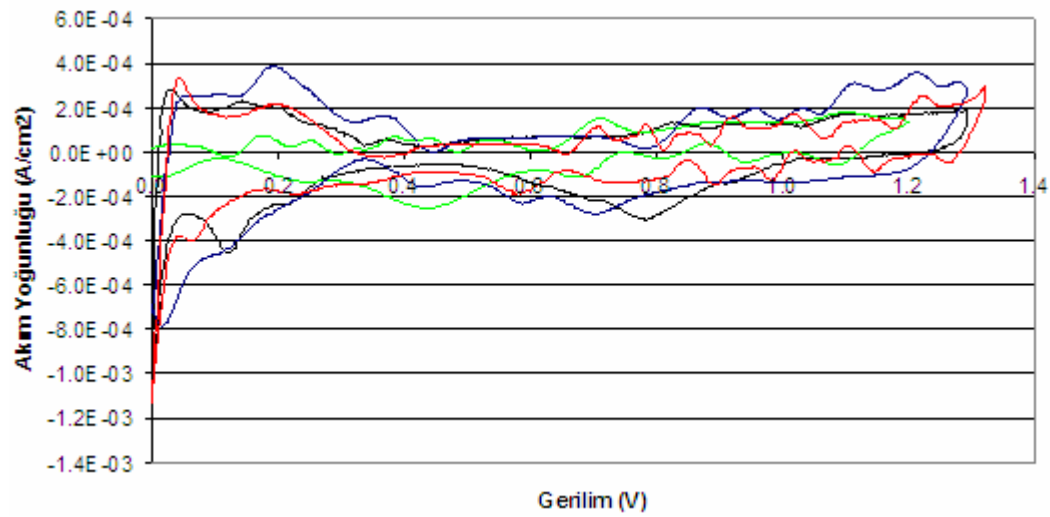
Şekil 7.7 Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 100 mV’lik tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.

Tablo 7.6 Birkaç Ticari katalizörlere ait veri tablosu.

Katalizör Adı	Katalizör İçeriği	% Pt	% Ru	% C	Ticari Adı
T-1	Pt/C	40	-	60	TANAKA
T-2	Pt/C	38	-	62	TANAKA
T-3	Pt/C	36	-	64	TANAKA
T-4	PtRu/C	32	27	31	TANAKA

Tablo 7.7 Ticari katalizörlerin 20 mV’lik tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.

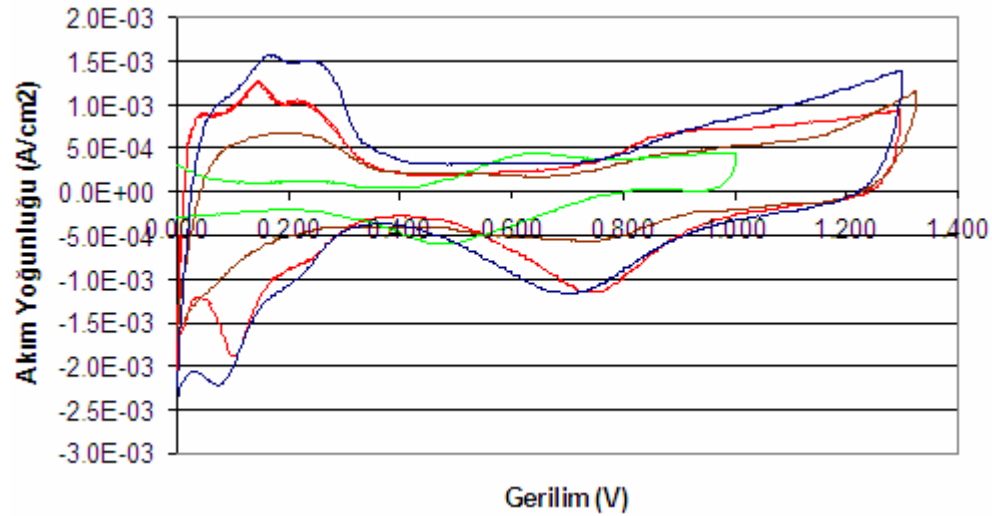
20mV (m ² /g) Platin	T-1	T-2	T-3	T-4
Üst Yüzey Alanı	69.38	36.24	84.66	34.82
Alt Yüzey Alanı	71.91	31.93	84.09	25.68
Ort. Alan	70.64	34.09	84.38	30.25



Şekil 7.8 Ticari katalizörlerin 20 mV'lık tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.

Tablo 7.8 Ticari katalizörlerin 100 mV'lık tarama hızında elde edilen aktif yüzey alanları.

100mV (m ² /g) Platin	T-1	T-2	T-3	T-4
Üst Yüzey Alanı	83.81	60.19	99.42	67.44
Alt Yüzey Alanı	86.44	75.07	88.47	49.94
Ort. Alan	85.13	67.63	93.95	58.69



Şekil 7.9 Ticari katalizörlerin 100 mV’lik tarama hızında elde edilen Potansiyel-Akım yoğunluğu eğrileri.

Tablo 7.9 Mikrodalga destekli polyol prosesinde sentezlenen katalizörlerin 20 mV ve 100 mV’lik tarama hızında elde edilen sınırlayıcı akım değerleri.

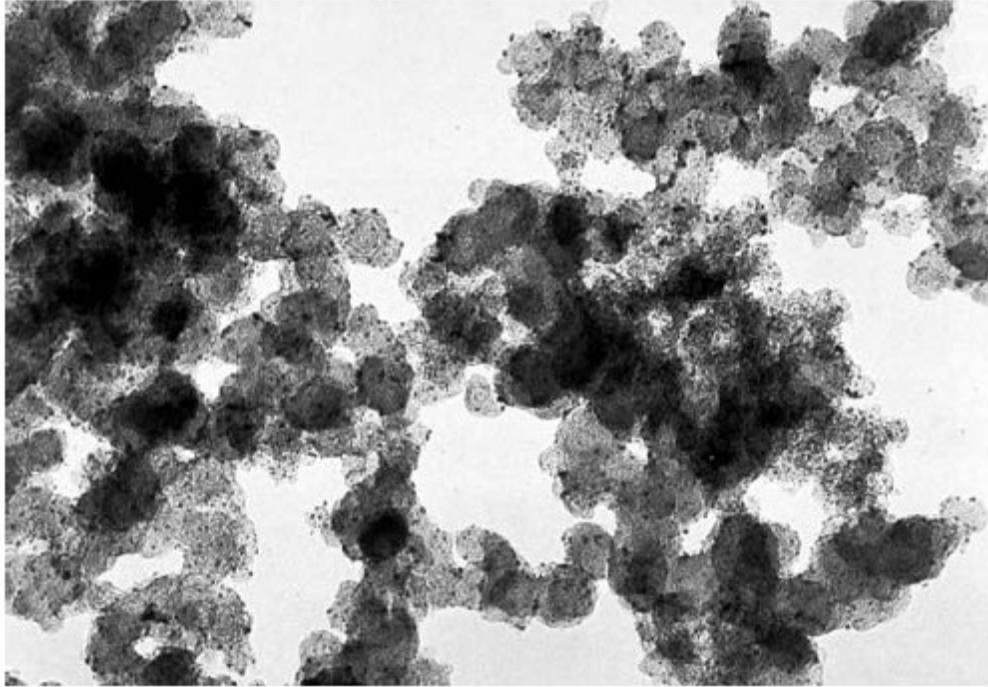
Limit Akım Değerleri (mA/cm²)	MW-1	MW-2	MW-3	MW-4	MW-5	MW-6	MW-7	MW-8	MW-9	MW-10
20mV Tarama Hızı	0.00	1.81	2.22	4.65	2.37	0.00	4.97	5.80	3.72	3.43
100mV Tarama Hızı	0.00	2.43	2.61	5.23	2.77	0.00	5.57	6.00	4.11	3.72

7.3 Sentezlenen Katalizörlerin TEM (Transmisyon Elektron Mikroskopi) ve EDX Analizi

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısımda Bragg şartları sonucu kırınımına uğrayarak numunenin

alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin iç yapısının incelenmesi transmisyon elektron mikroskonunda yapılır.

Resim 7.1’de TEM’de (Transmission Electron Micrograph) karakterize edilmiş ticari karbon destekli Pt katalizörü (TANAKA) görülmektedir. Resimdeki geniş ölçüde gri tonlu bölgeler karbonlar, küçük koyu taneciklerde platinlerdir ve platinlerin parçacık boyutu 2 nm civarındadır.

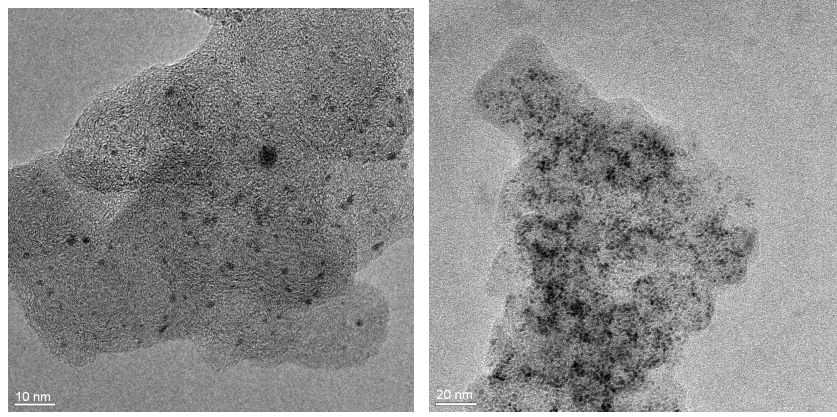


Resim 7.1 Ticari olan Karbon destekli Platin katalizörünün TEM resmi. (TANAKA)

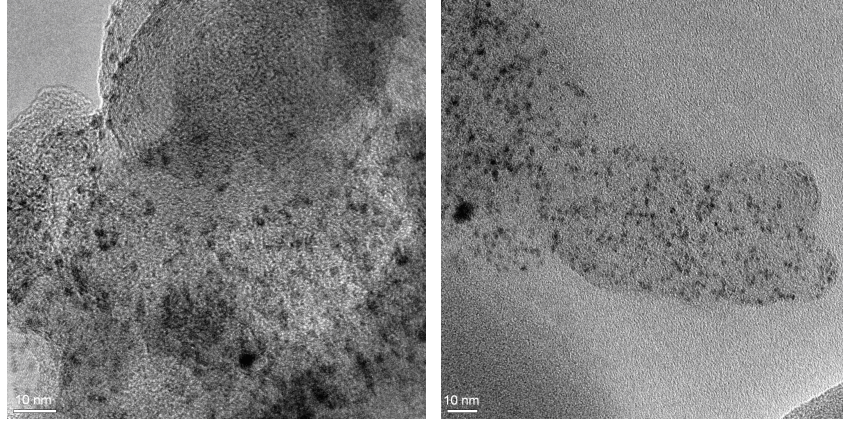
EDX (Energy Dispersive X-ray) ölçümleriyle malzenin nitel (kalitatif) analizi yapmak mümkündür. Bu sayede numunenin hangi elementlerden oluştuğu belirlenir.

Aşağıda bölüm 6’da bahsedilen polyol yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerin TEM görüntüleri ve EDX verileri bulunmaktadır. Hem konveksiyonel ısıtma uygulanan hem de mikrodalga ile ısıtma uygulanan yöntemlerle sentezlenen katalizör numunelerinin ölçümleri Philips 200KV Field Emission Geçirmeli Elektron Mikroskobu (HRTEM) cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerle Pt/C (40:60), PtCo/C (10:30:60) ve PtRu/C (10:10:80) katalizörleri sentezlenip karşılaştırılmıştır.

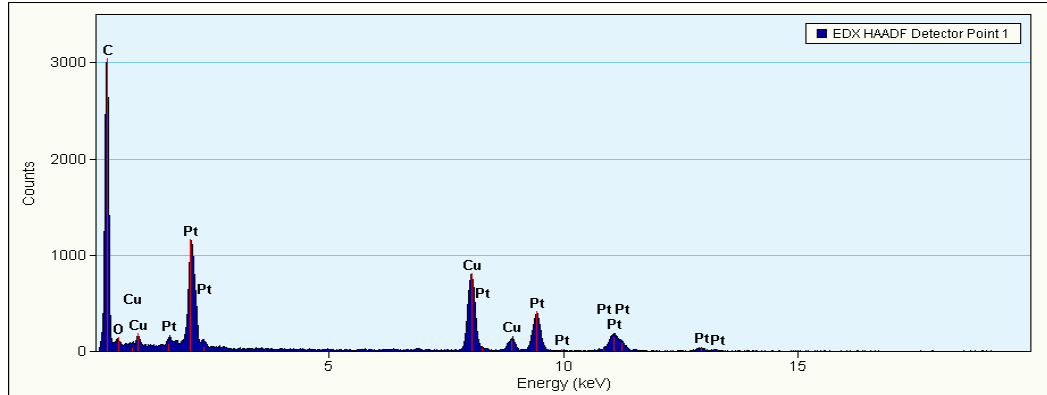
Görüntülerde çok açık renkli bölgeler TEM’de kullanılan bakır gridler, daha açık ve küme halindeki bölgeler karbon desteği, koyu renkli bölgeler ise karbon desteği üzerine kaplanmış katalizör bileşenlerini göstermektedir.



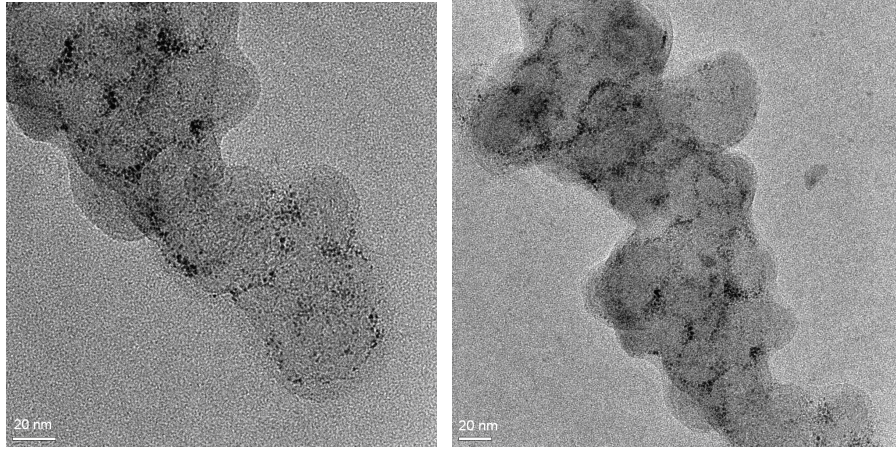
Resim 7.2 Polyol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/C (40:60) katalizörlerin TEM görüntüleri



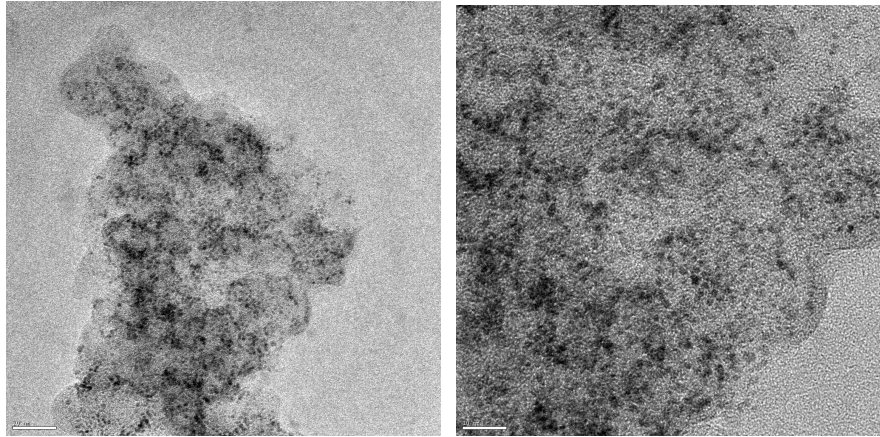
Resim 7.3 Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/C (40:60) katalizörünün TEM görüntüleri



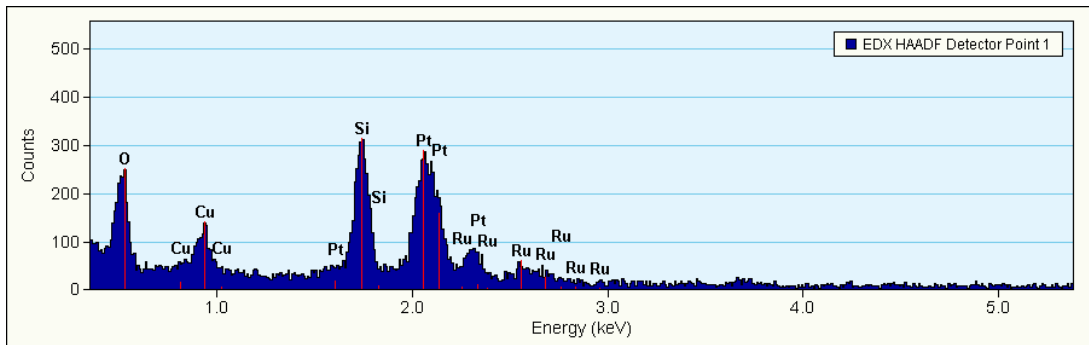
Şekil 7.10 Polyol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/C (40:60) katalizörünün EDX sonucu.



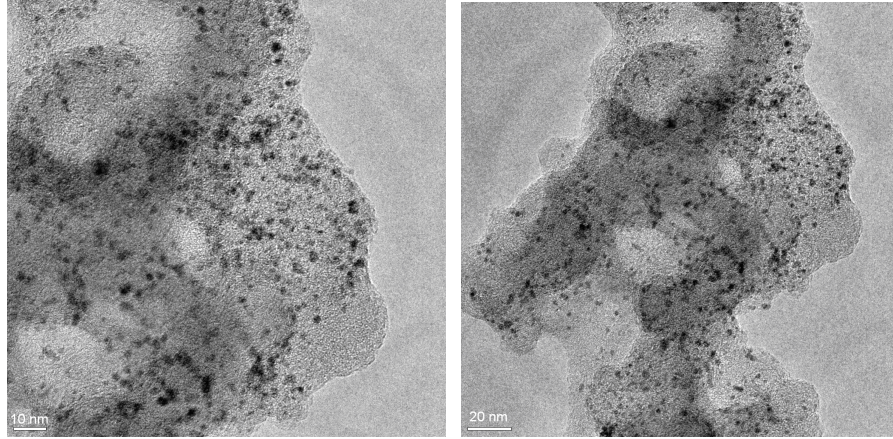
Resim 7.4 Polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu/C (10:10:80) katalizörünün TEM görüntüleri



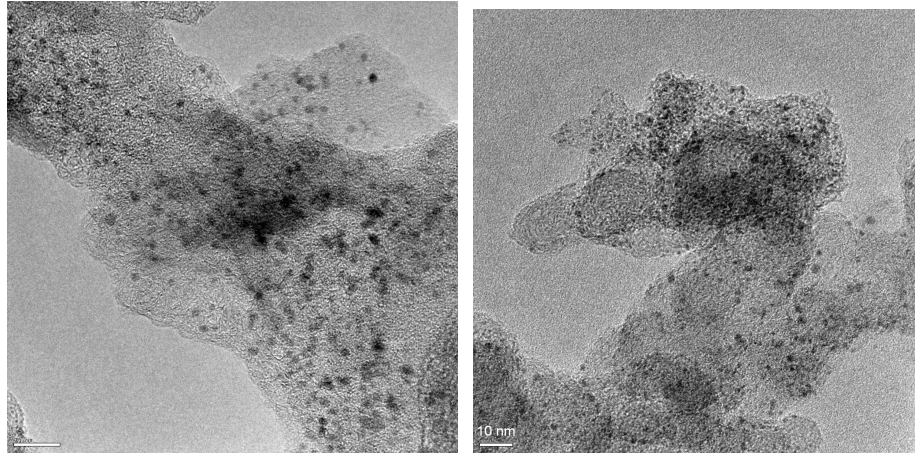
Resim 7.5 Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu/C (10:10:80) katalizörünün TEM görüntüleri



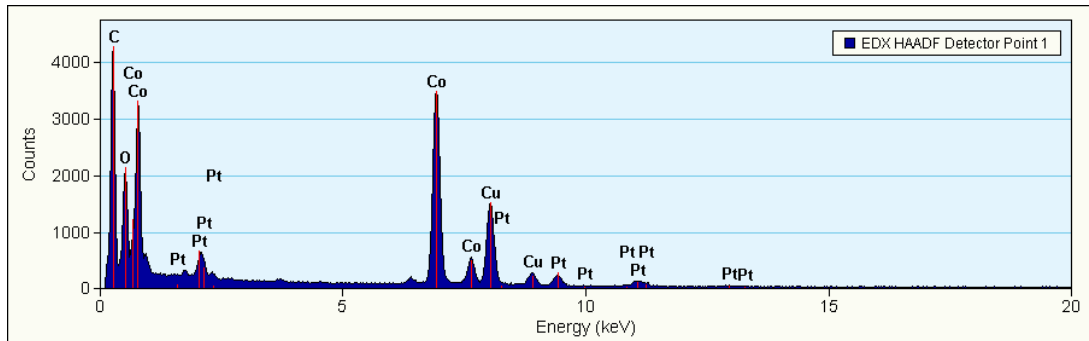
Şekil 7.11 Polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu/C (10:10:80) katalizörünün EDX sonucu.



Resim 7.6 Polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtCo/C (10:30:60)katalizörünün TEM görüntüleri.

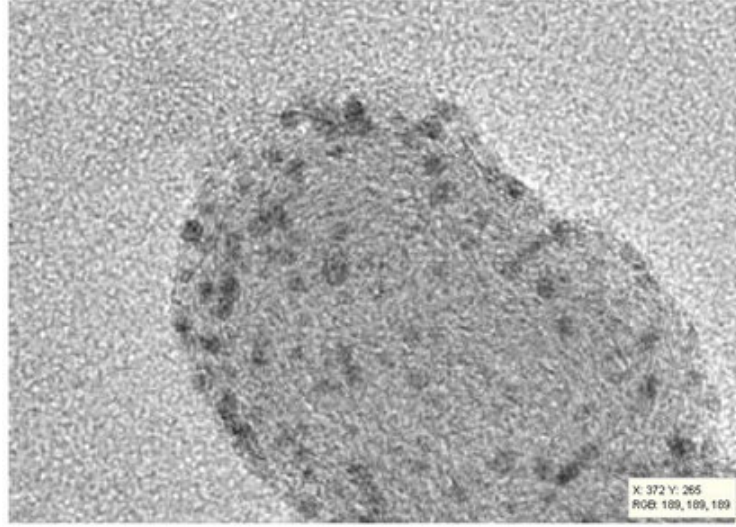


Resim 7.7 Mikrodalga polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtCo/C (10:30:60) katalizörlerin TEM görüntüleri

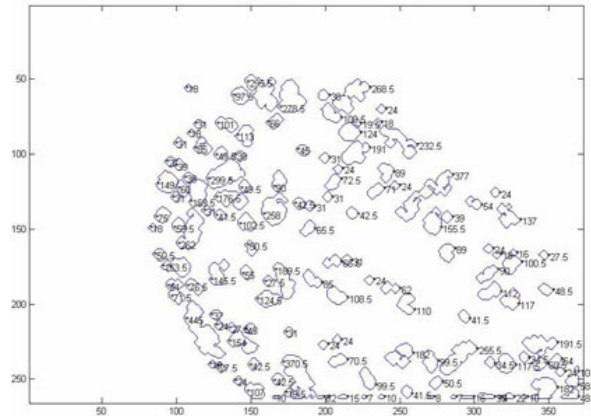


Şekil 7.12 Polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtCo/C (10:30:60) katalizörlerinin EDX'i.

Aynı zamanda katalizörlerin partikül boyutu ortalamasına baktığımızda, imaj işleme ile taneciklerin çeper ve alanlarının tayini sonucunda ortalama çapın 1,2 nm olduğu hesaplanmıştır.

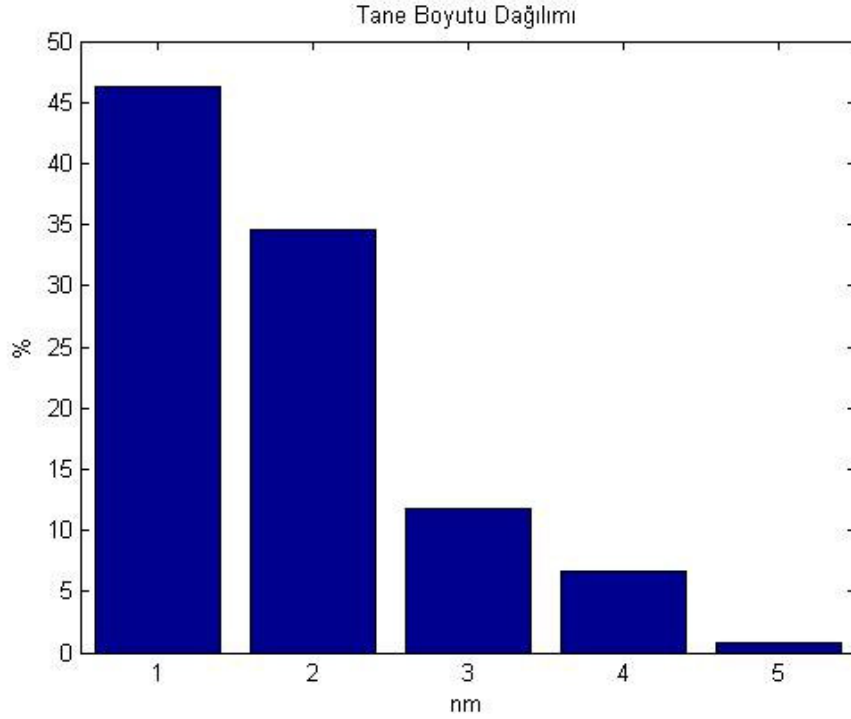


Resim 7.8 Resim işleme yönteminin uygulandığı PtCo/C katalizörüne ait TEM resmi.



Şekil 7.13 Resim işleme ile taneciklerin çeper ve alanlarının tayini

Yukarıdaki PtCo/C'ye ait TEM görüntüsü üzerinde yapılan partikül analizi sonuçları aşağıdaki grafikte verilmiştir. Bu sonuçlara göre partikül çapı ortalaması yaklaşık olarak 1,2 nm olarak hesaplanmıştır.



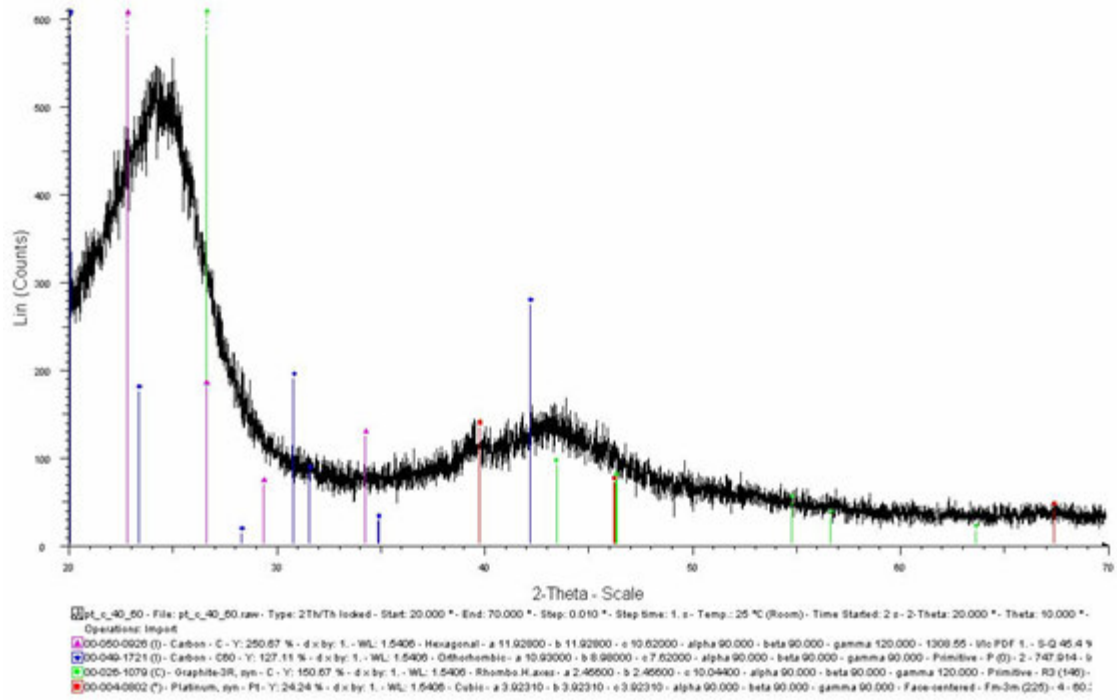
Şekil 7.14 PtCo/C'ye ait tane boyutu dağılımı.

7.4 Sentezlenen Katalizörlerin XRD (X-ray Difraksiyon) Analizi

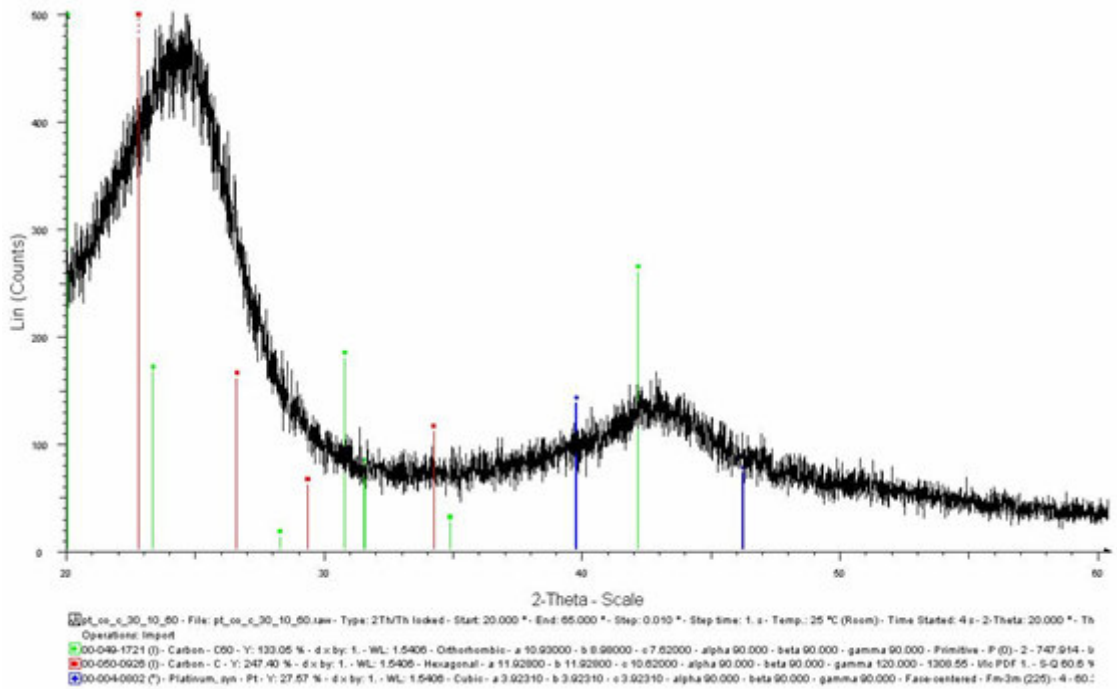
X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen Ultraviyole ışıktan daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır.

X-Ray Diffractometer denilen aletler ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Ayrıca dedektör ve ışın doğası da önemli etkenlerdir.

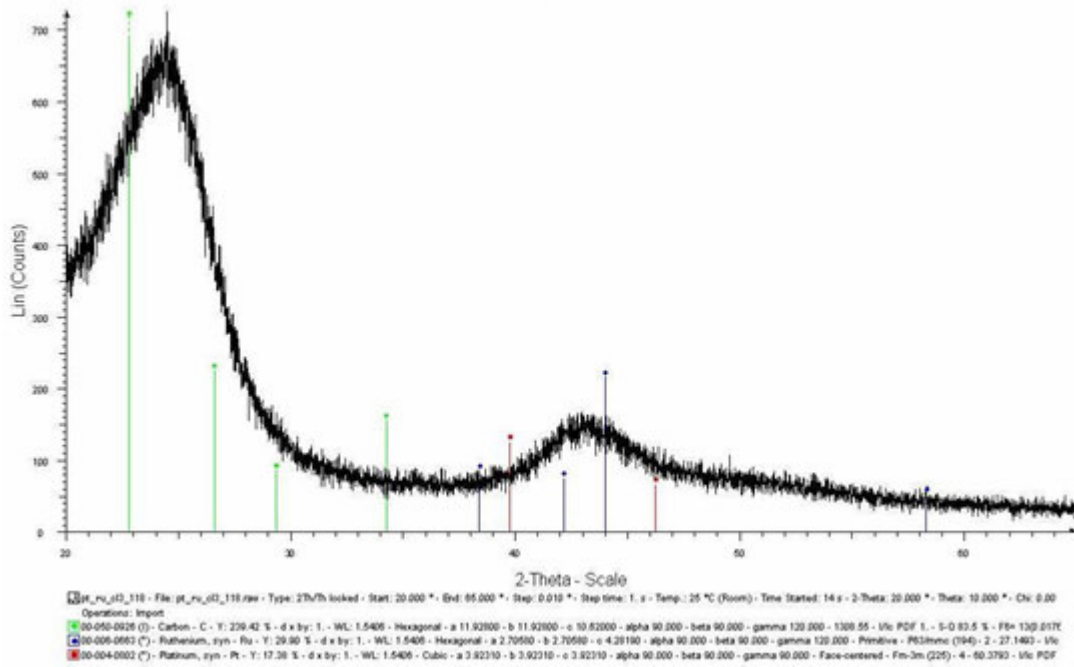
Çalışma prensibi olarak örneğe X-Işını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması söylenebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilmek mümkündür. Bu tezde mikrodalga destekli poliyol yöntemine göre sentezlenen katalizörlerin Rigaku Dmax 2200 X-ışınları Kırınım Cihazıyla 40 kV ve 30mA'de bir CuK α kaynağı kullanılarak analiz edilmiş, XRD grafiği 2θ açısının 20^0 ile 70^0 aralığında dakikada 2^0 tarama hızıyla elde edilmiştir.



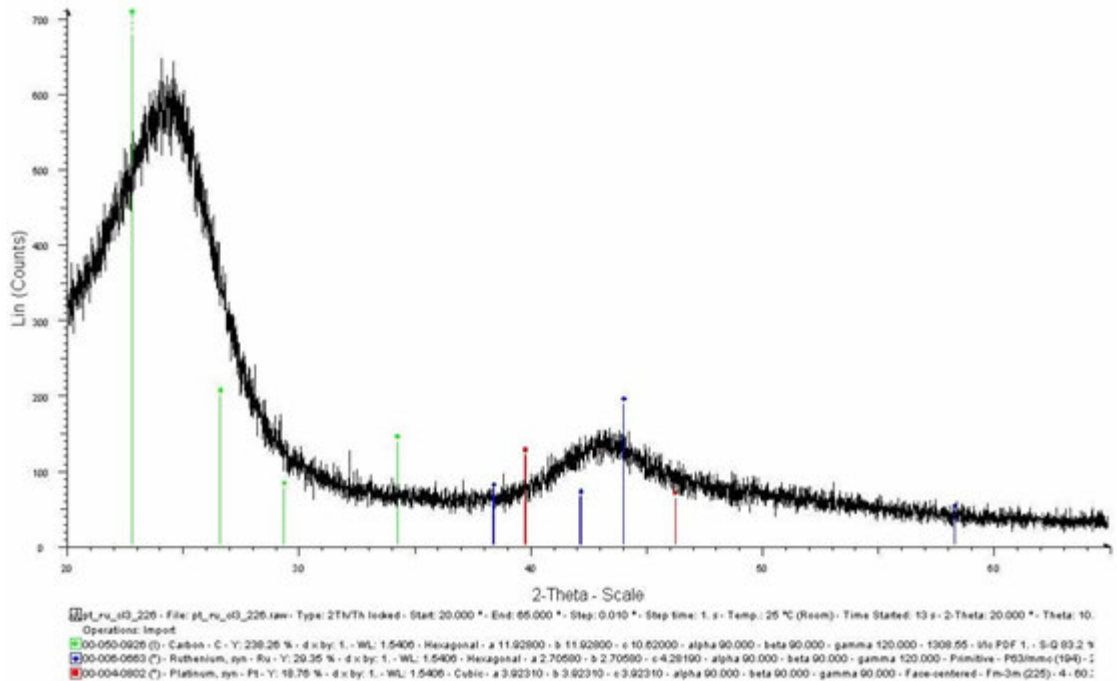
Şekil 7.15 Mikrodalga polyol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/C (40:60) katalizörünün XRD sonucu.



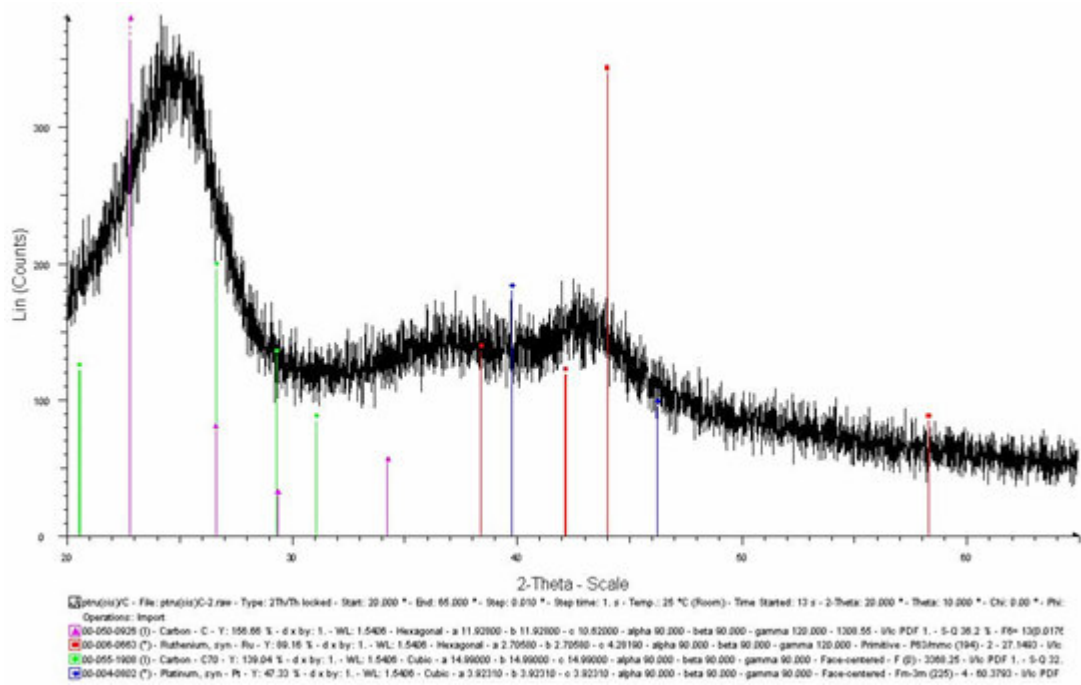
Şekil 7.16 Mikrodalga polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtCo/C (30:10:60) katalizörünün XRD sonucu.



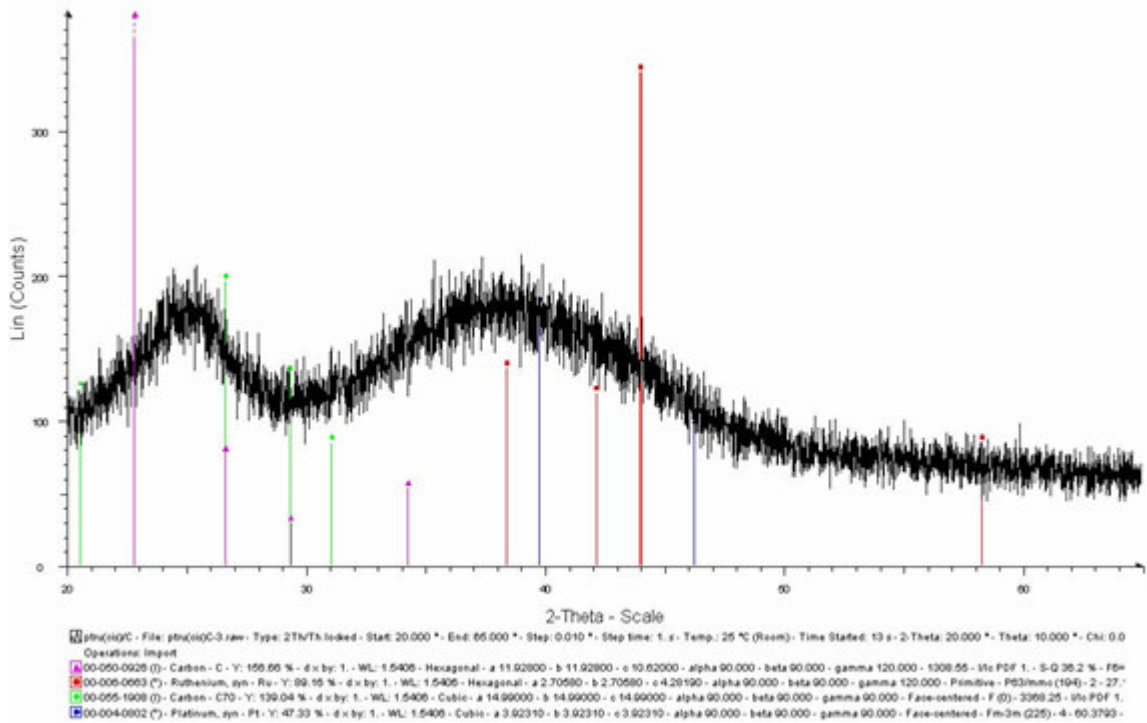
Şekil 7.17 Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu(Cl₃)/C (10:10:80) katalizörünün XRD sonucu.



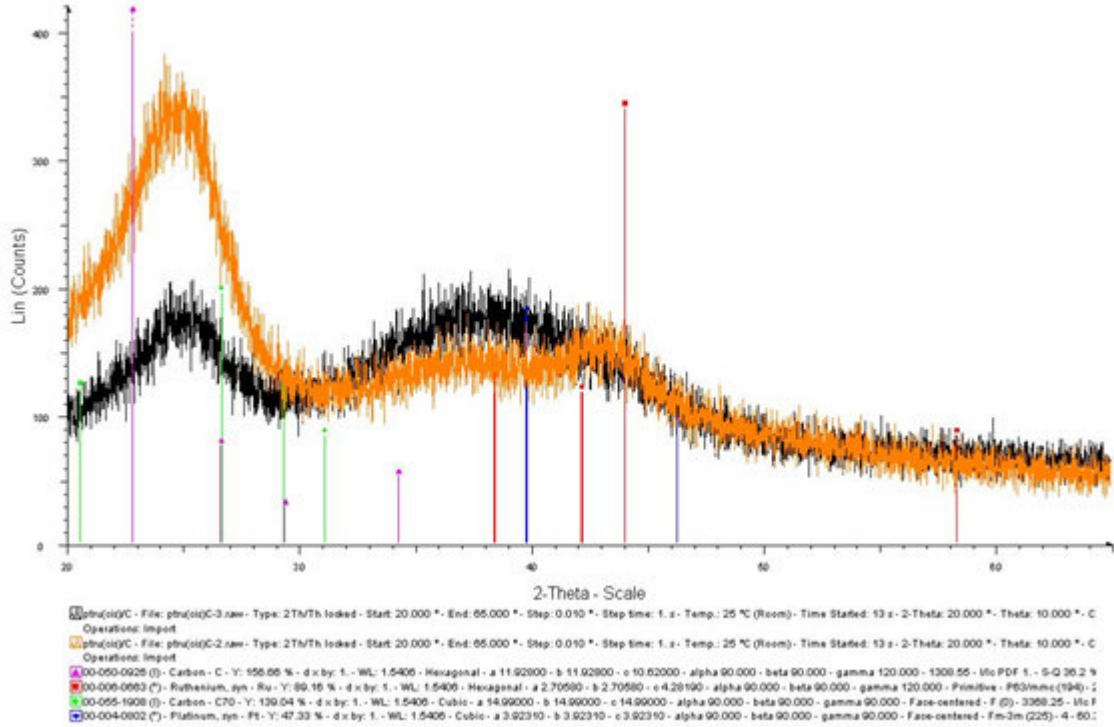
Şekil 7.18 Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu(Cl₃)/C (20:20:60) katalizörünün XRD sonucu.



Şekil 7.19 Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu(Cis)/C (10:10:80) katalizörünün XRD sonucu.



Şekil 7.20 Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu(Cis)/C (20:20:60) katalizörünün XRD sonucu.



Şekil 7.21 Mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiş PtRu(Cis)/C (10:10:80) ve PtRu(Cis)/C (20:20:60) katalizörlerinin karşılaştırmalı XRD sonucu.

8. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

PEM tipi yakıt hücresi reaksiyonlarında kullanılan ve yüksek aktivite gösteren karbon destekli Pt esaslı katalizörler için Polyol metodu kullanılmıştır. Bu metot yüksek konsantrasyonlu metal başlangıç malzemesi kullanılan indirgeme reaksiyonunda hızlı pratik ve enerji verimliliği olan bir metottur.

Özellikle reformat yakıt kullanılan PEM tipi yakıt hücrelerinde karbon monoksit toleransı sağlayan ve literatürce de şuna kadar en iyi performansı gösterdiği ispatlanan PtRu/C katalizörlerinin mikrodalga destekli polyol prosesi ile hazırlananlarının performansı hem ticari katalizörlere hem de konveksiyonel ısıtmalı polyol prosesince hazırlananlara kıyasla yüksektir.

Sentez sisteminin verimliliğini arttırmak için konveksiyonel ve mikrodalga ısıtma kullanılarak polyol metodu modifiye edilmesi sonucunda indirgeme sıcaklıkları birbirine

daha yakın olan Platin ve Rutenyum elementleri için mikrodalga destekli sentez yönteminin, gerek tanecik boyutu ve dağılımı hakkında bilgi veren TEM analizi, gerek aktif yüzey alanı hakkında bilgi veren döngüsel voltametri deneyleri ışığı altında daha uygun olduğu görülmüştür. Öte yandan indirgeme sıcaklıkları farklı olan Pt ve Co gibi elementler için daha uzun reaksiyon reaksiyonu süresi dolayısıyla birlikte (eş) çöktürme zamanının uzun olması topaklaşmayı engellemektedir. Bunun için indirgeme sıcaklıkları farklı ve yapısal olarak birbirine benzemeyen (özellikle elektronik özellikler) elementlerin eş çöktürme esasına dayanan ikili, üçlü veya daha fazla bileşenden oluşan katalizörlerin polyol metoduna göre sentezinde konveksiyonel ısıtmalı polyol prosesi, diğer katalizörlerin sentezi içinse mikrodalga destekli polyol prosesinin kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir.

Mikrodalga uygulamalarında 75 saniye reaksiyon süresi ve metal başlangıç mazemesinin organo-metalik bileşiklerin kullanılmasının daha avantajlı olduğunu görmekteyiz. XRD sonuçlarına göre metal kristal boyutu ve metal lattice parametreleri (alaşım derecesi) tayin edilmek istenmiş ancak taneciklerin nano boyutlu olması dolayısıyla tam bir kristal yapı görülememiş, daha çok yarı amorf bir yapı gözlenmiştir. Öte yandan EDX analiziyle sentezini yapılan katalizörlerin içersinde katalizör bileşenlerinin varlığını ispatlamıştır.

Nihayetinde Pt_M (metal)/C tipinde bir polimer elektrolit yakıt hücresi katalizörü hazırlanmasında Pt ile benzer elektronik özellikler gösteren M bileşenlerinin sentezi mikrodalga destekli polyol prosesinde, farklı elektronik özellik gösteren bileşenlerinse konveksiyonel prosesle sentezlenmesinin daha uygun olacağı düşünülmektedir. Söz konusu proseslerin de optimize edilmesi ve sentez için farklı M'ler (Cr, V, Sn vb.) ve üç bileşenli katalizörlerin sentezlenmesi sonucunda savunulan tezin kesin sonuca bağlanması mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Adams, A.A., Coleman, A.J., and Joyce, L.S., Fuel Cell Seminar, Orlando, FL, November 13–16, 1983, p. 118.
2. Adams, R. and Shriner, R.L., J. Am. Chem. Soc., 45, 2171, 1923.
3. Allen, R.J., Giallombardo, J.R., Czerwiec, D., DeCastros, E.S. and Shaikh, K., 'Rhodium Electrocatalyst and Method of Preparation', US-Patent No. 6 149 782, 2000
4. Alonso-Vante, N. and Tributsch, H., Nature, 323, 431, 1986.
5. Alonso-Vante, N. and Tributsch, H., in Electrochemistry of Novel Materials, Vol. 3, Lipkowsky, J. and Ross, P.N., Eds., VCH, New York, 1994, p. 1.
6. Andreass, B., 'Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle - Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie', Ph. D. Thesis, These No xxx, EPFL-Lausanne, 2002
7. Appleby, A.J., J. Electroanal. Chem., 357, 117, 1993.
8. Atanassova, P. et al., Abstract 333, Proceedings of the 200th ECS Meeting, San Francisco, September 2–7, 2001.
9. Auer, E. et al., Canadian Patent 2,238,123, 1998.
10. Bagotskii, V.S., Tarasevich, M.R. and Filinovskii, V.Y., 'Calculation of the Kinetic Parameters of Conjugated Reactions of Oxygen and Hydrogen Peroxide', Elektrokhimiya, 1969, 5, 1218
11. Bai, L., Harrington, P.A., and Conway, B.E., Electrochim. Acta, 32, 1713, 1987.
12. Baldauf, M. and Preidel, W., J. Power Sources, 84, 161, 1999.
13. Ball, S.C. et al., Electrochem. Solid State Lett., in press, 2002.
14. Beard, B.C. and Ross, J., P.N., 'The Structure and Activity of Pt-Co Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts', Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137, 3368
15. Beattie, P.D., Basura, V.I. and Holdcroft, S., 'Temperature and Pressure Dependence of O₂ Reduction at Pt/Nafion 117 and Pt/BAM 407 Interfaces', Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 468, 180

16. Bellows, R.J., Marruchi-Soos, E.P., and Buckley, D.T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1235, 1996.
17. Benz, U., Reindl, M. and Tillmetz, W., 'Brennstoffzellen mit Polymermembranen für die mobile Anwendung', *Spektrum der Wissenschaft*, 1995, 97
18. Bett, J.A.S., in *Proceedings of the Workshop on Structural Effects in Electrocatalysis and Oxygen Electrochemistry*, 92-11, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1992, p. 573.
19. Bevers, D., Rogers, R. and von Bradke, M., 'Examination of the Influence of PTFE Coating on the Properties of Carbon Paper in Polymer Electrolyte Fuel Cells', *Journal of Power Sources*, 1996, 63, 193
20. Bevers, D., 'Elektroden-Membran Verbundstrukturen für Membran-Brennstoffzellen' 1998, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf
21. Bond, G.C., *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1235, 1956.
22. Bossel, U., 'The Birth of the Fuel Cell 1835 - 1845', 1st ed., 2000, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland
23. Borroni-Bird, C.E., 'Fuel Cell Commercialization Issues for Light-Duty Vehicle Applications', *Journal of Power Sources*, 1996, 61, 33
24. Bönemann, H. et al., *J. Mol. Catal.*, 86, 129, 1994.
25. Bregoli, L., *Electrochim. Acta*, 23, 489, 1979.
26. Buchanan, J.S., *Fuel Cell Seminar*, Tucson, AZ, November 29–December 2, 1992, p. 505.
27. Burstein, G.T., Barnett, C.J., Kucernak, A.R. and Williams, K.R., 'Aspects of the Anodic Oxidation of Methanol', *Catalysis Today*, 1997, 38, 425
28. 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
29. 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

30. 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
31. 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
32. Chu, D. and Gilman, S., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1685, 1996.
33. Civaş A., 'Doğrudan Metil Alkol Yakıt Hücresi İçin Rutenyum Oksit İçeren Anot Katalizör Sentezi Ve Voltametrik İncelemesi', Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
34. Cooper, S.J. et al., in *Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems*, Montreal, July 6–10, 1997, p 286.
35. Crabb, E.M. and Ravikumar, M.K., *Electrochim. Acta*, 46, 1033, 2001.
36. Crabb, E.M., Marshall, R., and Thompsett, D., *J. Electrochem. Soc.*, 147, 4440, 2000.
37. Crabb, E.M. et al., *Electrochem. Solid State Lett.*, in press, 2002.
38. D.C. Kennedy, *Chem. Eng.* 87 (1980) 106.
39. Denis, M.C. et al., *J. Appl. Electrochem.*, 29, 951, 1999.
40. Dhar, H.P. et al., *J. Electrochim. Soc.*, 133, 1574, 1986.
41. Dinh, H.N. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 491, 222, 2000.
42. Dokyol Lee, Siwoo Hwang, Insung Lee, One-step preparation and characterization of PtRu (1:1)/C electrocatalysts by polyol method for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 155–160
43. Drillet, J.-F., Ee, A., Friedemann, J., Kötz, R., Schnyder, B. and Schmidt, V.M., 'Oxygen Reduction at Pt and Pt70Ni30 in H2SO4/CH3OH Solution', *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 1983
44. 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

45. Dündar F., 'PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerde farklı karbon desteği kullanılarak yüzey alanının artırılması ve kinetik özelliklerinin geliştirilmesi', Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
46. Ermete Antolini, Jose R.C. Salgado, Robson M. da Silva, Ernesto R. Gonzalez, 'Preparation of carbon supported binary Pt-M alloy catalysts (M = first row transition metals) by low/medium temperature methods' *Materials Chemistry and Physics* xxx (2006) xxx-xxx.
47. EVALUESERVE Expert Knowledge Services, *Developments in Microwave Chemistry*, 3/30/2005.
48. E. Santacesaria, S. CarraÁ, I. Adami, *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.* 16 (1977) 41.
49. Fischer, A., Jindra, J. and Wendt, H., 'Porosity and Catalyst Utilization of Thin Layer Cathodes in Air Operated PEM-Fuel Cells', *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, 28, 277
50. Gajewski, W., 'Die Brennstoffzelle - Ein wiederentdecktes Prinzip der Stromerzeugung', *Spektrum der Wissenschaft*, 1995, 88
51. Gamburgzev, S., Petrov, K., and Appleby, A.J., Abstract 353, *Proceedings of the 200th ECS Meeting*, San Francisco, September 2-7, 2001.
52. Gamez, A. et al., *Electrochim. Acta*, 41, 307, 1996.
53. Gasteiger, H.A., Markovic, N.M., and Ross, P.N., *J. Phys. Chem.*, 99, 16757, 1995.
54. Glass, J.T., Cahen Jr., G.L., Stoner, G.E. and Taylor, E.J., 'The Effect of Metallurgical Variables on the Electrocatalytic Properties of PtCr Alloys', *Journal of the Electrochemical Society*, 1987, 134, 58
55. Gojkovic, S.L., Gupta, S., and Savinell, R.F., *J. Electroanal. Chem.*, 462, 63, 1999.
56. Gonzalez, M.J., Hable, C.T., and Wrighton, M.S., *J. Phys. Chem. B*, 102, 9881, 1998.
57. Gorer, A., WO 00/54346, 2000a.
58. Gorer, A., WO 00/55928, 2000b.
59. Gorer, A., WO 00/69009, 2000c.
60. Gottesfeld, S., U.S. Patent 4,910,099, Mar 1990.
61. Gottesfeld, S. and Pafford, J., *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2651, 1988.

62. Gottesfeld, S. and Zawodzinski, T.A., 'Polymer Electrolyte Fuel Cells', in 'Advances in Electrochemical Science and Engineering', Alkire, R.C., Gerischer, H., Kolb, D.M. and Tobias, C.W., Eds., 1997, Wiley-VCH: Weinheim. p. 195
63. Gouerec, P. et al., J. Electrochem. Soc., 147, 3989, 2000.
64. Grgur, B.N., Markovic, N.M., and Ross, P.N., J. Electrochem. Soc., 146, 1613, 1999.
65. Gubler, L., 'Operating Polymer Electrolyte Fuel Cells with Reformed Fuel', Ph. D. Thesis, Diss. ETH No. 13954, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 2001
66. Gunner, A.G. et al., U.S. Patent 5,939,220, 1999.
67. Gurau, B. et al., J. Phys. Chem. B, 102, 9997, 1998.
68. H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner, Applied Catalysis B: Environmental, 56 (1-2) (2005) 9-35.
69. Hamann, C.H., Hamnett, A. and Vielstich, W., 'Electrochemistry', 1st ed. 1998, Wiley-VCH, Weinheim
70. Hamnett, A., 'Fuel Cells and Their Development', Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, 1996, 354, 1653
71. Hamnett, A., 'Mechanism and Electrocatalysis in the Direct Methanol Fuel Cell', Catalysis Today, 1997, 38, 445
72. Holleman, A.F. and Wiberg, E., 'Lehrbuch der Anorganischen Chemie', 91th-100th ed. 1985, Walter de Gruyter, Berlin
73. Hoogers, G. and Thompsett, D., 'Releasing the Potential of Clean Power', Chemistry & Industry, 1999, 18, 796
74. Hoogers, G. and Thompsett, D., Catech, 3, 106, 2000.
75. Hunt, A.T., PCT Patent WO 00/72391, 2000.
76. Ito, T., Matsuzawa, S., and Kato, K., U.S. Patent 4,794,054, Dec 1988.
77. Iwase, M. and Kawastu, S., in Proceedings of the First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, Gottesfeld, S., Halpert, G., and Landgrebe, A., Eds., 95-23, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1995, p. 12.
78. J.A. Schwarz, Chem. Rev. 95 (1995) 477.
79. J.P. Brunelle, Pure Appl. Chem. 50 (1978) 1211.

80. Jahnke, H., Schönborn, M., and Zimmermann, G., *Top. Curr. Chem.*, 61, 133, 1979.
81. Jalan, V.M., U.S. Patent 4,202,934, 1980.
82. Jalan, V.M. and Landsman, D.A., U.S. Patent 4,186,110, 1980.
83. Jarvi, T.D. and Stuve, E.M., in *Electrocatalysis*, Lipkowski, J. and Ross, P.N., Eds., Wiley-VCH, 1998, p. 75.
84. Jiang, R. and Chu, D., *J. Electrochem. Soc.*, 147, 4605, 2000.
85. Jie Zhao, Weixiang Chen, Yifan Zheng, Xiang Li, Zhude Xu, 'Microwave polyol synthesis of Pt/C catalysts with size-controlled Pt particles for methanol electrocatalytic oxidation', *J Mater Sci* (2006) 41:5514–5518.
86. Kawatsu, S., 'Advanced PEFC Development for Fuel Cell Powered Vehicles', *Journal of Power Sources*, 1998, 71, 150
87. 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
88. Kingston H. M., Haswell S. J., *Micro-wave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, American Chemical Society, Washington, DC 1997
89. Kinoshita, K., *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
90. Kinoshita, K., *J. Electrochem. Soc.*, 137, 845, 1990.
91. Kinoshita, K., *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
92. Kinoshita, K. and Stonehart, P., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 12, Bockris, J.O'M. and Conway, B.E., Eds., Plenum Press, New York, 1977, p. 183.
93. Kudas, T.T. et al., U.S. Patent 6,103,339, 2000.
94. Kordesch, K. and Simader, G., 'Fuel Cells and their Application', 1st ed. 1996, VCH, Weinheim
95. Kunz, H.R., *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion Storage*, 77-6, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1977, p. 607.
96. Landsman, D.A. and Luczak, F.J., U.S. Patent 4,316,944, 1982.

97. Ledjeff, K., Ed., 'Brennstoffzellen: Entwicklung - Technologie - Anwendung'. 1st ed., 1995, C.F.Müller, Heidelberg
98. Lide, D.R., 'CRC Handbook of Chemistry and Physics', 76 ed. 1995, CRC Press, Boca Raton
99. Liebhafsky, H.A. and Cairns, E.J., *Fuel Cells and Fuel Batteries: A Guide to Their Research and Development*, John Wiley & Sons, New York, 1968, p. 370.
100. 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
101. Long, J.W. et al., *J. Phys. Chem. B*, 104, 9772, 2000.
102. Luczak, F.J. and Landsman, D.A., 'Ternary Fuel Cell Catalysts Containing Platinum, Cobalt and Chromium', US-Patent No. 4 447 506, 1984
103. Luczak, F.J. and Landsman, D.A., U.S. Patent 4,677,092, 1987.
104. Maniguet, S., Mathew, R.J., and Russell, A.E., *J. Phys. Chem. B*, 104, 1998, 2000.
105. Markovic, N.M., Grgur, B.N., and Ross, P.N., *J. Phys. Chem. B*, 101, 5405, 1997a.
106. Markovic, N., Gasteiger, H., and Ross, P.N., *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1591, 1997b.
107. Markovic, N.M. and Ross Jr., P.N., 'Electrocatalysis at Well-Defined Surfaces: Kinetics of Oxygen Reduction and Hydrogen Oxidation/Evolution on Pt(hkl) Electrodes', in 'Interfacial Electrochemistry', Wieckowski, A., Ed. 1999, Marcel Dekker, Inc.: New York. p. 821
108. Masaru, I. and Junji, S., Japanese Patent 2000012043, 2000.
109. McKee, D.W. and Pak, M.S., *J. Electrochem. Soc.*, 116, 152, 1969.
110. McKee, D.W. and Scarpellino, A.J., *Electrochem. Technol.*, 6, 101, 1968.
111. McKee, D.W. et al., *Electrochem. Technol.*, 5, 419, 1967.
112. McNicol, B.D., Rand, D.A.J., and Williams, K.R., *J. Power Sources*, 83, 15, 1999.
113. Min, M., Cho, J., Cho, K. and Kim, H., 'Particle Size and Alloying Effects of Pt-Based Alloy Catalysts for Fuel Cell Applications', *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 4211
114. Mitchell, P.C.H. et al., *J. Mol. Cat. A*, 119, 223, 1997.

115. Mukerjee, S. and McBreen, J., *J. Electroanal. Chem.*, 448, 163, 1998.
116. Mukerjee S. and Srinivasan, S., *J. Electroanal. Chem.*, 357, 201, 1993.
117. Mukerjee, S. et al., *Electrochem. Solid State Lett.*, 2, 12, 1999.
118. Munk, J. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 401, 215, 1996.
119. Narayanan, S.R., Kindler, A., Jeffries-Nakamura, B., Chun, W., Frank, H., Smart, M., Surampudi, S. and Halpert, G. 'Performance of PEM Liquid-Feed Direct Methanol - Air Fuel Cells'. in 'Proceedings of the First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells I', Gottesfeld, S., Halpert, G. and Landgrebe, A., Eds., Vol. 95-23, pp. 261 1995, The Electrochemical Society, Pennington
120. Niedrach, L.W. and Weinstock, I.B., *Electrochem. Technol.*, 3, 270, 1965.
121. Niedrach, L.W. and Zeliger, H.I., *J. Electrochem. Soc.*, 116, 152, 1969.
122. Niedrach, L.W. et al., *Electrochem. Technol.*, 5, 318, 1967.
123. Oetjen, H.F. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3838, 1996.
124. 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
125. Parsons, R. and VanderNoot, T., *J. Electroanal. Chem.*, 257, 9, 1988.
126. Passalacqua, E., Lufrano, F., Squadrito, G., Patti, A. and Giorgi, L., 'Influence of the Structure in Low- Pt Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells', *Electrochimica Acta*, 1998, 43, 3665 108. Scherer, J., ZSW, Ulm, Germany, personal communication, 2001
127. Paulus, U.A., Schmidt, T.J. and Gasteiger, H.A., 'Poisons for the O₂ Reduction Reaction', in 'Handbook of Fuel Cell Technology, Vielstich, W. and Gasteiger, H.A., Eds., John Wiley & Sons: Sussex, accepted for publication Johnson Matthey, England, personal communication, 2001
128. Petrow, H.G. and Allen, R.J., U.S. Patent 3,992,312, 1976a.
129. Petrow, H.G. and Allen, R.J., U.S. Patent 3,992,331, 1976b.
130. Peuckert, M. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 133, 944, 1986.
131. Prater, K.B., *J. Power Sources*, 51, 129, 1994.

132. Process Technology & Development Division, Defense R&D Establishment 21-08-2004
133. Raistrick, I.D. 'Modified Gas Diffusion Electrode for Proton Exchange Membrane Fuel Cells', in 'Proceedings of the Symposium on Diaphragms, Separators, and Ion-Exchange Membranes', VanZee, J.W., Kinoshita, K., White, R.E. and Burney, H.S., Eds., Vol. 86-13, pp. 172, 1986, The Electrochemical Society, Inc., Pennington
134. Ralph, T.R. and Thompsett, D., *Proceedings of the Third International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems*, Montreal, July 4–8, 1999, p. 279.
135. Ralph, T.R. et al., Fuel Cell Seminar, San Diego, November 28–December 1, 1994, p. 199.
136. Ralph, T.R. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3845, 1997.
137. Ralph, T.R. et al., Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA, November 16–19, 1998, p. 536.
138. Raney, M., U.S. Patent 1,563,787, 1925.
139. Raney, M., U.S. Patent 1,628,191, 1927.
140. Reeve, R.W. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3463, 1998.
141. Rice, C. et al., *J. Phys. Chem. B*, 104, 5803, 2000.
142. Rolison, D.R. et al., *Langmuir*, 15, 774, 1999.
143. Ross, P.N. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 59, 177, 1975a.
144. Ross, P.N. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 63, 97, 1975b.
145. Ruge, M. and Büchi, F.N. 'Bipolar Elements for PE Fuel Cell Stacks Based on the Mould to Size Process of Carbon/Polymer Mixtures', in 'Proceedings of the 1st European PEFC Forum', Büchi, F.N., Scherer, G.G. and Wokaun, A., Eds., 2001, European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, p. 299
146. Russell, A.E. et al., *J. Power Sources*, 96, 226, 2001.
147. Schmidt, T.J. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 925, 1998.
148. Schmidt, T.J. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2620, 2000.
149. Schulz, R. et al., U.S. Patent 5,872,074, 1999.

150. Solomon, F. and Genodman, Y., 'Platinum Black Air Cathode, Method of Operating Same, and Layered Gas Diffusion Electrode of Improved Inter-Layer Bonding', US-Patent No. 4 927 512, 1990 44 I. Introduction
151. Somarjai, G.A., *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, New York, 1994, p. 454.
152. Springer, T., Zawodzinski, T., and Gottesfeld, S., in *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage IV*, McBreen, J., Mukerjee, S., and Srinivasan, S., Eds., 97-13, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997, p. 15.
153. Staub, M.W., 'Untersuchungen zur Grenzfläche Elektrode/Polymerelektrolyt in der Polymerelektrolyt- Brennstoffzelle', Ph. D. Thesis, Diss. ETH No. 11285, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 1996
154. Stonehart, P., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94, 913, 1990.
155. Swathirjan, S., Fuel Cell Seminar, San Diego, November 28–December 1, 1994, p. 204.
156. Tada, T., Inque, M., and Yamamoto, Y., European Patent 1,022,795, 2000.
157. Takasu, Y. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 147, 4421, 2000.
158. Tamizhmani, G. and Capuano, G.A., 'Improved Electrocatalytic Oxygen Reduction Performance of Platinum Ternary Alloy-Oxide in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells', *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141, 968
159. Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H. and Watanabe, M., 'Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni and Co', *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146, 3750
160. Tokumitsu, K., Wainwright, J.S., and Savinell, R.F., *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2, 171, 1999.
161. Tong, Y.Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 2996, 1999.
162. Tsukada, A. and Scherer, G.G. 'Stack Development for Power Packs at Paul Scherrer Institut', in 'Portable Fuel Cells', Büchi, F.N., Ed., 1999, European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, p. 139
163. Uchida, M. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2245, 1996.

164. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495 (2001) 134–145
165. U.S. Department of Energy, Ed., 'Fuel Cell Handbook'. 5th ed., 2000, U.S. Department of Energy, Morgantown, West Virginia
166. Uribe, F.A., Zawodzinski, T.A., and Gottesfeld S., WO 00/36679, 1999.
167. Wang, C.-B. and Yeh, C.-T., *J. Catal.*, 178, 450, 1998.
168. V. S. Murthi, R. C. Urian, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11011–11023.
169. 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
170. Wasmus, S. and Küver, A., *J. Power Sources, J. Electroanal. Chem.*, 461, 14, 1999.
171. Wedler, G., 'Lehrbuch der Physikalischen Chemie', 3rd ed. 1987, VCH, Weinheim
172. Wendt, H., Ed., 'Electrochemical Hydrogen Technologies'. 1st ed., 1990, Elsevier, Amsterdam
173. Wendt, H. and Götz, M., 'Brennstoffzellentechnik', *Chemie in unserer Zeit*, 1997, 31, 301
174. Wokaun, A., 'Erneuerbare Energien', 1st ed., 1999, B.G. Teubner, Stuttgart
175. Wilkinson, D.P. and Thompsett, D., *Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems*, Montreal, July 6–10, 1997, p. 266.
176. Wilkinson, D.P. et al., U.S. Patent 5,432,021, 1995.
177. Wilkinson, D.P. et al., U.S. Patent 5,482,680, 1996a.
178. Wilkinson, D.P. et al., European Patent 0.736,921, 1996b.
179. Wilson, M.S. and Gottesfeld, S., *J. Electrochem. Soc.*, 139, L28, 1992.
180. Wilson, M.S., Valerio, J.A. and Gottesfeld, S., 'Low Platinum Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Fabricated Using Thermoplastic Ionomers', *Electrochimica Acta*, 1995, 40, 355

181. Wroblowa, H.S., Pan, Y.-C. and Razumney, G., 'Electroreduction of Oxygen - A New Mechanistic Criterion', *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 1976, 69, 195
182. 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
183. 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
184. Yeager, E., 'Dioxygen Electrocatalysis: Mechanisms in Relation to Catalyst Structure', *Journal of Molecular Catalysis*, 1986, 38, 5
185. Z. Liu, Leong Ming Gana, Liang Hong, Weixiang Chen, Jim Yang Lee / *Journal of Power Sources* 139 (2005) 73–78
186. Zhou Z., Zhou 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
187. Züttel, A., Nützenadel, C., Sudan, P., Maroun, P., Emmenegger, C., Rentsch, S., Schlapbach, L., Weidenkaff, A. and Kiyobayashi, T., 'Hydrogen Sorption by Carbon Nanotubes and other Carbon Nanostructures', *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 330 - 332, 676