

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

PEM Tipi Yakıt Hücreleri İçin Karbon-Silika
Kompozit Destek Malzemesi Kullanılarak Pt ve Pt-M
Katalizörlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Aytekın UZUNOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI

GEBZE

2011

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

PEM Tipi Yakıt Hücreleri İçin Karbon-Silika
Kompozit Destek Malzemesi Kullanılarak Pt ve Pt-M
Katalizörlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Aytekin UZUNOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Ali ATA

GEBZE
2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI



G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17.06.2011 tarih ve 2011/20... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11.07.2011... tarihinde tez savunma sınavı yapılan Aytekin... Hızmoğlu...nın tez çalışması Merve... Bilir... ve Nih... Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof Dr. Ali ATA

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Mehmet TARAKÇI

ÜYE

: Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KARBON-SİLİKA KOMPOZİT DESTEK MALZEMESİ KULLANILARAK PT VE PT-M KATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YAZAR ADI: AYTEKİN UZUNOĞLU

Yakıt hücresi elektrik üretmek için hidrojen ve oksijeni kombine eden ve işlem sonucunda da su ve ısı açığa çıkaran elektrokimyasal bir elemandır. Bir yakıt hücresi, anot (negatif, hidrojen elektrot), katot (pozitif, oksijen elektrot) ve elektrolit çözeltisinden oluşur. Anotta hidrojen gazı iyonlarına ayrılır. Katotta ise oksijen, hidrojen iyonları ve elektronların reaksiyona girmesiyle su, ısı ve elektrik elde edilir. Yakıt hücreye beslendiği sürece, yakıt hücresi güç üretmeye devam eder. Yakıttan enerji üretimi elektrokimyasal bir yöntemle olduğundan yanma yoktur, temiz ve sesizdir. Yakıt hücreleri, elektrokimyasal yöntemlerle kimyasal enerjiyi direk olarak tek bir basamakta elektrik enerjisine çevirmesinden dolayı verimi yüksek olan sistemlerdir.

Yapılan bu yüksek lisans tez çalışmasında, PEM Tipi Yakıt Hücreleri için sol-gel yöntemi kullanılarak değişik oranlarda silika içeren yakıt hücresi çalışma şartlarına daha dayanıklı olan altlık malzemeleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu destek malzemeleri yakıt hücresi katalizör tabakası için altlık malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu altlık malzemeleri üzerine düşük sıcaklık indirgenme yöntemi kullanılarak Pt ve Pt-Co metalleri nano-parçacıklar şeklinde indirgenmiş ve yakıt hücreleri için katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise hazırlanan katalizörlerin in-situ ve ex-situ teknikleri kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır.

SUMMARY

TOPIC OF THE PROJECT: SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF CARBON SUPPORTED PT, PT-M CATALYSTS FOR PEM FUEL CELLS

AUTHOR: AYTEKIN UZUNOGLU

A fuel cell is an electrochemical device that combines hydrogen and oxygen to produce electricity, with water and heat as its by product. It produces electricity from fuel (on the anode side) and an oxidant (on the cathode side), which react in the presence of an electrolyte. As long as fuel is supplied, the fuel will continue to generate power. Since the conversion of the fuel to energy takes place via an electrochemical process, not combustion, the process is clean. In fuel cells, the chemical energy of the fuel is converted to electrical energy directly in one step by the help of catalyst layer; these systems are more efficient than other conventional energy systems.

In this study, first of all, modified C-SiO₂ support materials with various SiO₂ loadings were prepared. Secondly, Pt/C-SiO₂ and Pt-Co/C-SiO₂ catalysts were synthesized with 20 wt% Pt loading. The sol-gel technique was used in order to obtain modified C-SiO₂ support materials. Low temperature chemical precipitation with NaBH₄ method was selected for catalyst synthesis. At the second stage of the work, some characterization techniques (TGA, FTIR, XRD, XPS, TEM, DLS, BET... etc) were used to characterize the supporting materials and the catalysts. After physical characterization, performance tests were carried out using in-situ and ex -situ techniques.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı yapma fırsatını veren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ali ATA' ya, çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK'e, teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim süresince BİDEB-2210 Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı çerçevesinde maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı-BİDEB'e katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma arkadaşlarım Ali Şems Ahsen, Melek Türksoy, Ömer Faruk Deniz, Furkan DüNDAR, Ali Murat Soydan, Pınar Yılmaz, Sezgin Cengiz, Kerem Özgür Gündüz, Yunus Azaklı ve Eli Emre Güleç'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisans eğitimim süresince hiçbir şekilde maddi ve özellikle manevi desteğini esirgemeyen, bana bu eğitimi alma fırsatı sunan, bunun için hiçbir çabadan ve fedakârlıktan çekinmeyen değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLO DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 ENERJİ KAYNAKLARI	1
1.2 GÜNÜMÜZDE KULLANILAN ENERJİ KAYNAKLARI	2
1.3 HİDROJEN ENERJİSİNİN ÖNEMİ	2
2. YAKIT HÜCRELERİ	3
2.1 YAKIT HÜCRESİ ÇEŞİTLERİ	5
2.2 YAKIT HÜCRELERİNİN TİCARİLEŞEMEMESİNİN SEBEPLERİ	7
2.3 PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ	10
2.3.1 PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİPLERİ	11
2.3.1.1 PEM Tipi Yakıt Hücrelerini Oluşturan Elemanlar	12
2.3.1.1.1 Membran	12
2.3.1.1.2 Elektrotlar	13
2.3.1.1.3 Gaz Difüzyon Tabakası	16
2.3.1.1.4 Çift Kutuplu Plakalar	17
2.3.2 PEMFC KİMYASI VE TERMODİNAMİĞİ	18
2.3.2.1 Ana Reaksiyonlar	18
2.3.2.2 Isı Reaksiyonu	19
2.3.2.3 Hidrojenin Yüksek ve Alçak Isı Değerleri	19

2.3.2.4 Teorik Elektriksel İş	20
2.3.2.5 Teorik Yakıt Hücresi Potansiyeli	20
2.3.2.6 Sıcaklığın Etkisi	21
2.3.2.7 Teorik Yakıt Hücresi Verimliliği	21
2.3.2.8 Carnot Verimliliği	22
2.3.2.9 Basıncın Etkisi	22
2.3.3 PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNİN ELEKTROKİMYASI	23
2.3.3.1 Voltaj Kayıpları	24
2.3.3.1.1 Aktivasyon Kayıpları	24
2.3.3.1.2 Direnç Kayıpları	25
2.3.3.1.3 Kütle Transferi Kayıpları	25
2.3.3.1.4 Yakıt Sızıntısı Kayıpları	26
2.3.3.1.5 Kayıplardan Sonra Hücre Potansiyeli	26
2.3.4 YAKIT HÜCRESİ ÇALIŞMA ŞARTLARI	27
2.3.4.1 Çalışma Basıncı	27
2.3.4.2 Çalışma Sıcaklığı	28
2.3.4.3 Reaksiyona Giren Gazların Akış Hızı	28
2.3.4.4 Reaksiyona Giren Gazların Nem Oranı	29
3. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNDE KATALİZÖR	30
3.1 KATALİZÖR SENTEZ YÖNTEMLERİ	30
3.1.1 DÜŞÜK SICAKLIK İNDİRGEME YÖNTEMİ	31
3.1.2 KOLLOİD YÖNTEMİ İLE KATALİZÖR SENTEZİ	31
3.1.3 SOL-GEL YÖNTEMİ	32
3.1.4 EMDİRME YÖNTEMİ İLE KATALİZÖR SENTEZİ	32
3.1.5 MİKRO EMÜLSİYON YÖNTEMİ	33
3.1.6 ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE KATALİZÖR SENTEZİ ..	34
3.1.7 SPRAY PROLİZ	35

3.1.8 BUHAR ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ	35
3.1.9 YÜKSEK ENERJİLİ BALL MİLL YÖNTEMİ	36
4. YAKIT HÜCRELERİNİN DAYANIKLILIK SORUNLARI	37
4.1 KATALİZÖR TABAKASINDA GÖRÜLEN DAYANIKLILIK SORUNLARI.	37
4.1.1 PLATİN İYONLARININ ÇÖZÜNMESİ VEYA OKSİTLENMESİ	38
4.1.2 PLATİN TANECİKLERİNİN TOPAKLANMASI	40
4.1.3. KARBON DESTEK MALZEMESİNİN KOROZYONA UĞRAMASI	41
4.1.4 YABANCI MADDELER İLE KATALİZÖR TABAKASININ ZEHİRLENMESİ	42
4.1.4.1 Anot Katalizör Tabakasının Kirlenmesi	42
4.1.4.2 Katot Katalizör Tabakasının Kirlenmesi	44
5 DENEYSEL	47
5.1 KATALİZÖR TABAKASININ HAZIRLANMASI	47
5.1.1 ALTLIK MALZEMESİNİN HAZIRLANMASI	47
5.1.2 KATALİZÖR SENTEZİ	49
5.1.3 YAKIT HÜCRESİ PERFORMANS TESTLERİ İÇİN MEA HAZIRLANMASI	52
5.2 KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYONU	54
5.2.1 FİZİKSEL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	54
5.2.1.1 TGA Analizi	54
5.2.1.2 Partikül Boyutunun Belirlenmesi	55
5.2.1.3 FTIR Spektrometresi	55
5.2.2 KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYONU	56
5.2.2.1 Geleneksel 3-Elektrotlu Hücre	57
5.2.2.2 Aktif Yüzey Alanının Belirlenmesi	58
5.2.2.3 Katalizörlerin Kinetik Özelliklerinin Belirlenmesi	61
5.3 YAKIT HÜCRESİ PERFORMANS TESTLERİ	63

5.3.1 YAKIT HÜCRESİ POLARİZASYON EĞRİSİ	63
5.3.2 EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ	64
5.4 KATALİZÖRLERE UYGULANAN DAYANIKLILIK TESTLERİ	65
5.4.1 YAKIT HÜCRESİ DAYANIKLILIK TESTLERİ	65
5.4.2 SIVI ELEKTROLİT ORTAMINDA YAPILAN DAYANIKLILIK TESTLERİ	67
6. DENEYSEL SONUÇLAR	68
6.1 DESTEK MALZEMELERİNE YAPILAN ANALİTİK ÖLÇÜMLER	68
6.1.1 DESTEK MALZEMELERİNİN VE KATALİZÖRLERİN İÇERİĞİNİN BELİRLENMESİ	68
6.1.1.1 TGA Sonuçları	68
6.1.1.2 X-Işını Kırınımı	70
6.1.1.3 FTIR Spektroskopisi	71
6.1.2 DESTEK MALZEMESİNİN TANE BOYUTUNUN VE FİZİKSEL YÜZEY ALANININ TESPİT EDİLMESİ	72
6.1.2.1 Dinamik Işık Kırınımı	72
6.1.2.2 BET Yüzey Alanı Ölçümü	75
6.2 KATALİZÖRLERİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU	76
6.2.1 HAZIRLANAN KATALİZÖRLERİN AKTİF YÜZEY ALANI DEĞERLERİ	76
6.2.2 HAZIRLANAN KATALİZÖRLERİN PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ	80
6.3 YAKIT HÜCRESİ DENEYLERİ	84
6.4 KATALİZÖRLERE UYGULANAN DAYANIKLILIK TESTLERİ	90
6.4.1 SIVI ELEKTROLİT ORTAMINDA YAPILAN DAYANIKLILIK TESTLERİ	90
6.4.1.1 Dayanıklılık Testlerinin Katalizörlerin Aktif Yüzey Alanına Etkisi	90
6.4.1.2 Dayanıklılık Testlerinin Katalizörlerin Özellikleri Üzerine Etkisi	97

6.4.2 YAKIT HÜCRESİ ORTAMINDA YAPILAN DAYANIKLILIK TESTLERİ	106
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	114
8. GENEL SONUÇLAR	122
REFERANSLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	138

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Dünyada Kullanılan Enerji Kaynakları	2
2.1 PEM Tipi Yakıt Hücresi Sistemlerinin Maliyetinin Zamanla Azalması	9
2.2 PEM Tipi Yakıt Hücresini Oluşturan Elemanların Şematik Gösterimi	10
2.3 Nafyon' un Yapısı	12
2.4 Parçacık Boyutu İle Yüzey Enerjisi Arasındaki Bağını	14
2.5 Katalizör Tabakasının ve Bileşenlerinin Şematik Gösterimi	15
2.6 Üçlü Faz Bölgesi Şematik Gösterimi	16
2.7 Yakıt Hücresindeki Kayıplar	24
5.1 TMOS'un Yapısı	48
5.2 Geleneksel 3-Elektrotlu Elektrokimyasal Hücre	57
5.3 Döngüsel Voltametri Cihazı	59
5.4 Döngüsel Voltametri Deneyinden Elde Edilen Tipik Polarizasyon Eğrisi	59
5.5 Döngüsel Voltametri Deneyi Sırasında Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar	60
5.6 Tipik Döner Disk Elektrot Polarizasyon Eğrisi	63
6.1 %3 SiO ₂ İçeren Destek Malzemesine Ait TGA Analiz Sonucu	69
6.2 %5 SiO ₂ İçeren Destek Malzemesine Ait TGA Analiz Sonucu	69
6.3 %7 SiO ₂ İçeren Destek Malzemesine Ait TGA Analiz Sonucu	69
6.4 %20 SiO ₂ İçeren Destek Malzemesine Ait TGA Analiz Sonucu	70
6.5 Hazırlanan Bazı Katalizörlere Ait XRD Sonuçları	71
6.6 Destek Malzemelerine Uygulanan FTIR Spektroskopisi Sonuçları	72
6.7 CS1 Kodlu Destek Malzemesine Ait Tane Boyutu Dağılım Grafiği	73
6.8 CS2 Kodlu Destek Malzemesine Ait Tane Boyutu Dağılım Grafiği	73
6.9 CS3 Kodlu Destek Malzemesine Ait Tane Boyutu Dağılım Grafiği	74
6.10 CS4 Kodlu Destek Malzemesine Ait Tane Boyutu Dağılım Grafiği	74

6.11 CS5 Kodlu Destek Malzemesine Ait Tane Boyutu Dağılım Grafiği	75
6.12 45 wt% Pt İçeren Katalizörlere Ait Döngüsel Voltametri Sonuçları	77
6.13 Kobalt İçeren Katalizörlere Ait Döngüsel Voltametri Sonuçları	78
6.14 A11, C11, T3 (Tanaka 36 wt% Pt) Katalizörlerine Ait Döngüsel Voltametri Sonuçları	79
6.15 A Serisi Katalizörlere Ait Döner Disk Elektrot Sonuçları	80
6.16 C Serisi Katalizörlere Ait Döner Disk Elektrot Sonuçları	81
6.17 A11, C11, T3 Katalizörlerine Döner Disk Elektrot Sonuçları	81
6.18 A Serisi Katalizörlere Ait Polarizasyon Eğrileri	84
6.19 C Serisi Katalizörlere Ait Polarizasyon Eğrileri	85
6.20 A11, T1 ve T3 Katalizörlerine Ait Polarizasyon Eğrileri	85
6.21 A Serisi Katalizörlere Ait Elektro- Empedans Spektroskopisi Eğrileri	86
6.22 C Serisi Katalizörlere Ait Elektro- Empedans Spektroskopisi Eğrileri	88
6.23 A11, T1 ve T3 Kodlu Katalizörlere Ait Elektro- Empedans Spektroskopisi Eğrileri	89
6.24 A11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri	91
6.25 A21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri	91
6.26 A31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri	92
6.27 A41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri	92
6.28 A51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri	93
6.29 C11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri	93
6.30 C21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri	94

6.31 C31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri	94
6.32 C41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri	95
6.33 C51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri	95
6.34 T3 Kodlu Ticari Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri	96
6.35 A11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	97
6.36 A21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	98
6.47 A31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	98
6.48 A41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	99
6.49 A51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	99
6.40 C11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	100
6.41 C21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	100
6.42 C31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	101
6.43 C41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	101
6.44 C51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	102
6.45 T3 Kodlu Ticari Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları	102

6.46 A11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri	107
6.47 A21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri	107
6.48 A31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri	108
6.49 A41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri	108
6.50 A51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri	109
6.51 C11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri	109
6.52 C21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri	110
6.53 C31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri	110
6.54 C41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri	111
6.55 C51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri	111
6.56 T3 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri	112

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yakıt Hücresi Çeşitleri	6
2.2 Değişik Yakıt Hücrelerinde Oluşan Reaksiyonlar	7
2.3 PEM Tipi Yakıt Hücresi Bileşenlerinin Bozulma Nedenleri	8
2.4 Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Malzemeler ve Seçilme Nedenleri	11
2.5 Örnek Bir Yakıt Hücresinde Kayıplar	27
5.1 Destek Malzemesine Eklenen TMOS Miktarları	49
5.2 Sentezlenen Katalizörler ve Kullanılan Başlangıç Malzemesi Miktarları	51
5.3 Katalizör Mürekkeplerine Katılan Bileşenler ve Miktarları	53
5.4 Yakıt Hücresi Katalizör Tabakası İçin Hızlandırılmış Dayanıklılık Testleri	66
6.1 Karbon-Silika Destek Malzemelerine Ait TGA Sonuçları	70
6.2 Destek Malzemelerine Ait Tane Boyutları	75
6.3 Destek Malzemelerine Ait BET Yüzey Alanı Değerleri	76
6.4 A Serisi Katalizörlere Ait Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı Değerleri	77
6.5 C Serisi Katalizörlere Ait Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı Değerleri	78
6.6 A Serisi, C Serisi ve Ticari (Tanaka 36 wt% Pt) Katalizörlere Ait Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı Değerleri	79
6.7 Sentezlenen Katalizörlerin Kinetik Akım Yoğunluğu Değerleri	82
6.8 Sentezlenen Katalizörlerin Tafel Eğimi Değerleri	82
6.9 Sentezlenen Katalizörlere Ait Kütlesel Akım Yoğunluğu Değerleri	83
6.10 Katalizörlere Ait Empedans Değerleri	87
6.11 Hazırlanan Elektrotların'ların Aktif Yüzey Alanı Değerleri	96
6.12 Sentezlenen Katalizörlerin Dayanıklılık Testi Sonrası Kinetik Akım Yoğunluğu Değerleri	103
6.13 Sentezlenen Katalizörlerin Dayanıklılık Testi Sonrası Tafel Eğimi Değerleri	103

6.14 Sentezlenen Katalizörlere Ait Kütlesel Dayanıklılık Testi Sonrası Akım Yoğunluğu ve Özgül Akım Yoğunluğu Değerleri	104
6.15 Sentezlenen Katalizörlerin Dayanıklılık Testi Sonrası Limit Akım Yoğunluğu Değerleri, 0,9V'daki Akım Yoğunluğu ve Kinetik Akım Yoğunluğu Değerlerindeki % Değişim	105
6.16 Sentezlenen Katalizörlerin Dayanıklılık Testi Sonrası Kinetik Parametrelerinde Meydana Gelen % Değişim	106
6.17 Dayanıklılık Testi Sonrası 0,6V'daki Akım Yoğunluğunda Meydana Gelen % Azalma	112

1.GİRİŞ

1.1. ENERJİ KAYNAKLARI

Günümüzün enerji ihtiyaçlarının %80'lik bir kısmını sağlayan fosil enerji kaynaklarının iki temel problemi vardır. Bu problemlerden ilki gelecekte tükenecek olması yani sınırlı miktarda olmasıdır. Petrol şirketleri tarafından yapılan araştırmalara göre 2015 ve 2010 yılları arasında yaygın olarak kullanılan petrol ürünleri olan doğal gaz ve petrol üretimi pik seviyeye ulaşacak ve bu aşamadan sonra azalmaya başlayacaktır. Yapılan çalışmalar sonucunda edilen diğer önemli bir bilgi ise 2015 yılı civarında üretilen sıvı fosil enerji kaynakları, dünya ihtiyacını karşılamakta yetersiz kalmaya başlayacaktır. [Atilla Bıyıkoglu, 2003]

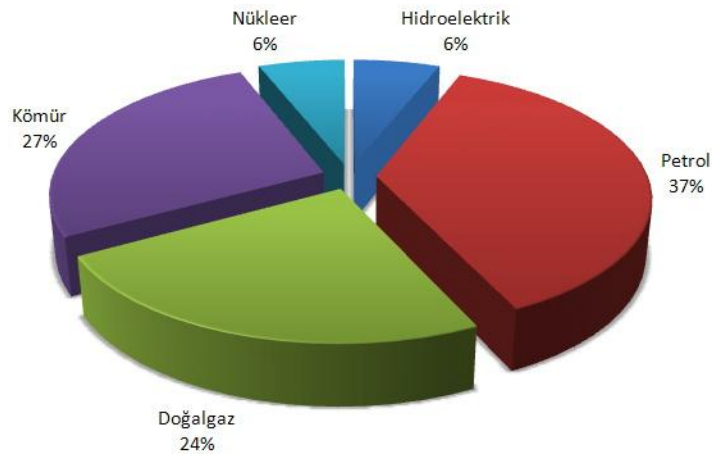
Fosil enerji kaynaklarının kullanılmasındaki diğer önemli problem ise, fosil enerji kaynaklarının küresel ısınma, iklim değişimi, buzulların ergimesi, asit yağmurları, deniz seviyesinin yükselmesi, ozon tabakasının delinmesi, tarımsal alanlara ve ormanlara zarar vermesi gibi çeşitli çevre problemlerine yol açmasıdır. Yapılan hesaplamalar sonucunda fosil yakıtların çevreye verdiği zarardan kaynaklanan maliyet her yıl 5 trilyon dolar kadardır. [European Commusion, 2003]

Birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin kısıtlı olması, yakıt fiyat artışları, nüfus artışı, endüstrileşme, ulusal kaynaklarının değerlendirilmesi zorunluluğu, 21. yüzyılın sosyo-ekonomik yapılanması, mevcut yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri, yeni enerji teknolojileri kapsamında, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı gerekliliğinin temellerini oluşturmaktadır. [Frano Barbir, 2005]

Hidrojen atom numarası 1 olan doğadaki en küçük elementtir. Bu elementin diğer elementlerle yapmış olduğu kimyasal bağların kırılması sonucu açığa çok yüksek miktarda enerji açığa çıkabilmektedir. Bu bağların kırılması genellikle aktivasyon enerjisi düşük, ekzotermik bir reaksiyondur. [B. Johnston ve ark., 2005]

1.2. GÜNÜMÜZDE KULLANILAN ENERJİ KAYNAKLARI

Günümüzde dünya enerji üretiminde öncelikli kaynaklar petrol, doğalgaz ve kömür gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır. Özellikle doğalgazın çevreyi daha az kirletmesinden dolayı enerji üretimindeki payı gün geçtikçe artmaktadır. Şekil 1.1’de görüldüğü üzere, dünyanın en çok kullanılan enerji kaynağı petroldür. İkinci sırada kullanımı gittikçe azalan maden kömürü ve üçüncü sırada üretim ve tüketimi hızla artan doğalgaz bulunmaktadır. Her dönem belirli bir enerji kaynağı önem kazanmıştır. Kömürün yerini zamanla petrol almış ve sonraki yıllarda doğalgaz önem kazanmıştır. Önümüzdeki yıllarda ise alternatif enerji kaynakları değer kazanacaktır. [European Commusion, 2003]



Şekil 1.1 Dünyada Kullanılan Birincil Enerji Kaynakları.[M. Asif ve T. Muneer, 2007]

1.3. HİDROJENİN ENERJİSİNİN ÖNEMİ

Hidrojen enerjisi; verimli, sınırsız ve yeryüzünde bolca bulunmaktadır. Otomotiv sektöründen hava taşımacılığına kadar tüm sanayi kollarında enerji olarak kullanılabilme özelliğine sahiptir. Yakılmasıyla direkt kullanılabilirdiği gibi, yakıt pili kullanan araçlarda enerji kaynağı olarak da kullanılabilir. Alternatif yakıtlar içinde en verimlisi ve kullanışlısı hidrojenidir. [European Commusion, 2003] Hidrojen enerji teknolojisi, hidrojenin üretim teknolojisi, hidrojenin taşınması, hidrojenin

depolanması ve hidrojenin kullanım teknolojisi bölümlerine ayrılır. Bu bölümler için gelişmeler sağlanmış olup yakın bir gelecekte kullanılabilecek teknoloji birikimi bulunmaktadır. Hidrojen üretimi için kullanılan konvansiyonel yöntemler; doğal gazın katalitik buhar reformasyonu, ağır petrolün kısmi oksidasyonu, kömürün gazifikasyonu, buhar-demir işlemi, suyun ısı ayrıştırılması, biyolojik ve biyokimyasal hidrojen üretimi, suyun elektrolizi/güneş olarak sınıflandırılabilir. [C-J. Winter, 2005] Bazı işlemlerle yan ürün olarak hidrojen elde edilmektedir. Klor-Alkaliden karşıt klor üretiminde, kok fırınlarında kömürden kok üretimi, kimyasal dehidrojenerasyon işleminde hidrojen yan ürün olarak elde edilmektedir. Hidrojen en yaygın olarak sudan elde edilmekte ve yan ürün su ve su buharı olmaktadır. [European Commusion, 2003]

2. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücresi, sisteme dışarıdan sağlanan yakıt ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksitleyicinin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabılır enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır. Yakıt hücreleri piller gibi elektrokimyasal bir hücredir; ancak pillerden bazı farkları vardır. Yakıt hücrelerinin pillerden en önemli farkı sürekli olarak dışarıdan yakıt beslenilmesinin gerekliliğidir. [Frano Barbir, 2005; Jiujun Zhang] Diğer bir deyişle dışarıdan yakıt beslenildiği takdirde sürekli olarak çalışabilen elektrokimyasal hücreye yakıt hücresi denir.

Bir yakıt hücresi, anot (negatif, hidrojen elektrot), katot (pozitif, oksijen elektrot) ve elektrolit çözeltisinden oluşur. Hava katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen veya hidrojen zengin gaz da anot yüzeyinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken, hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla oksijen elektroda göç ederler. Katotta oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyona girmesiyle su elde edilir. Elektronların dış devre yoluyla akışı elektrik üretir.

İleri teknoloji görünümüne rağmen, yakıt hücreleri, aslında bilim çevreleri tarafından 150 yılı aşkın zamandır bilinmektedir. 1800'lerde gelip geçici bir heves olarak düşünülmesine rağmen, yakıt hücreleri, özellikle ikinci dünya savaşından sonra yoğun bir araştırma ve çalışma konusu olmuştur.

William Robert Grove, [R. William Grove, 1839; R. William Grove, 1842] 1838’ de iyileştirilmiş ıslak hücre bataryasını geliştirmiştir. “Grove Hücresi” olarak adlandırılan hücre, çinko sülfat içerisine çinko elektrot ve nitrik asit içerisine platin elektrot daldırılarak oluşturulmuş ve yaklaşık 1,8 volt civarında, 18 amperlik akım üretmiştir. [gazi dergisi 2] Grove, elektrotlardan biri sülfürik asit kabına, diğeri oksijen ve hidrojen kabına daldırılan iki platin elektrotu düzenleyerek, elektrotlar arasında sabit akım akacağını keşfetmiştir. Sızdırmazlığı sağlanan kaplar hem suyu hem de gazları tutmuştur. Grove, akım arttığı sürece su seviyesinin her iki kapta da arttığını gözlemlemiştir.

1800’de İngiliz bilim adamları William Nicholson ve Anthony Carlisle, elektrik yardımıyla suyun hidrojen ve oksijene ayrılabilceğini ispatlaşmıştır. Grove, birkaç elektrotu seri devre ile bağlayarak bileşimini ayırmak suretiyle suyun ayrışmasını etkileyebileceğini keşfetmiştir. Bunu “gaz bataryası” adını verdiği ve ilk yakıt hücresi olarak tanımlayabileceğimiz aygıtla başarmıştır.

Kimyager Ludwig Mond ve asistanı, [C. Stone ve A. E. Morrison, 2002] 0,73 volt da elektrot metrekaresinde 6 ampere ulaşan hidrojen-oksijen yakıt hücresini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, hücrede delikli platin ve ince elektrotlar kullanmışlardır. Sıvı elektrolit kullanımında zorluklarla karşılaşmışlardır. Yalıtkan gözenekli bir malzemeye emdirilmiş yarı katı elektrolit kullanarak başarıya ulaşmışlardır.

Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt hücrelerinin çalışma prensibinin anlaşılmasında pek çok teorik çalışma yapmıştır. 1893 yılında, yakıt hücresinin çeşitli bileşenlerinin (elektrot, elektrolit, okside edici ve indirgeyici malzemeler, anyon ve katyonlar) bağlantılı işlevlerini deneysel olarak belirlemiştir.

İsviçreli Emil Baur, [E. J. Cairns H. A. Liebhafsky, 1968] yirminci yüzyılın ilk yarısı boyunca farklı tiplerdeki yakıt hücreleri üzerine geniş çaplı araştırmalar yapmıştır.

Francis Thomas Bacon, [Atilla Bıykoğlu, 2003] 1930’lu yılların sonlarında alkali yakıt hücrelerini araştırmaya başlamıştır. 1939’da nikel delikli kumaş elektrotlar kullanan ve 3000 psi basınç altında çalışan bir hücre yapmıştır. Bacon, 2. Dünya Savaşı süresince, kraliyet donanmasının denizaltılarında kullanılabilecek bir yakıt hücresinin geliştirilmesi üzerine çalışmıştır ve 1958 yılında, İngiliz “National

Research Development Corporation” şirketi için 10 inç çapında elektrotları olan bir küme kullanarak alkali hücreyi çalıştırmayı başarmıştır.

1950’lerin sonunda, NASA, uzay görevinde kullanılmak amacıyla kompakt elektrik üretici kurmaya başlamıştır. NASA, yakıt hücresi ile ilgili yüzlerce araştırmayı desteklemiştir. Son yüzyılda, birçok üretici, içlerinde yakıt hücreleri üreticileri, çeşitli yakıt hücreli araçlar ve içinde diğer uygulamaların da olduğu yakıt hücre teknolojisini geliştirmeye yönelik araştırmaları desteklemeye devam etmektedir.

1970’li yıllarda Nafyon’un keşfi ile yakıt hücreleri çalışmaları hızlanmıştır. [Jiujun Zhang] Birçok ülke sanayileştikçe dünyada çevre kirliliği ve yakıt pahalılığı sorunları baş göstermeye başladı. Yüksek verime sahip olması ve bazı türlerinin sıfır emisyonlu olması yakıt hücrelerine olan ilgiyi arttırmıştır. [Jiujun Zhang] Yakıt hücre teknolojisi, yakın gelecekte geleneksel güç kaynaklarının, hücre telefonlarında kullanılacak mikro yakıt hücrelerinden, otomobil yarışlarında kullanılacak yüksek güçlü yakıt hücrelerine kadar değişen sahalarda yerini alması beklenmektedir.

2.1. YAKIT HÜCRELERİNİN ÇEŞİTLERİ

Bir takım yakıt hücreleri halen gelişmektedir. Yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolit tipine göre sınıflandırılmaktadır. Şu anda üzerinde çalışılan başlıca yakıt hücresi tipleri şunlardır. [Rostrup Nielsen, 2002]

- Proton Geçirgen Membranlı Yakıt Hücreleri (PEM)
- Alkali (Bazik) Yakıt Hücreleri (AFC)
- Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (PAFC)
- Eriyik Karbonat Yakıt Hücreleri (MCFC)
- Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC)
- Doğrudan Alkol (Metanol, Etanol, Formik Asit) Yakıt Hücreleri (DMFC, DEFC, DFAFC)
- Doğrudan Bor Hidrür Yakıt Hücresi (DBFC)
- Doğrudan Kömür Yakıt Hücreleri (DCFC)
- Doğrudan Glikoz Yakıt Hücreleri (DGFC)

Tablo 2.1 Yakıt Hücresi Çeşitleri. [Ulf Bossel, 2000]

Yakıt Hücresi Türleri	Elektrolit	Mobil İyon	Çalışma Sıcaklığı	Güç Aralığı	Yakıt	Verim
Proton Geçirgen Membran (PEM)	Nafyon	H ⁺	20-100 °C	1W-200kW	H ₂	35-50%
Alkali (AFC)	Bazik Solüsyon (NaOH, KOH)	OH ⁻	50-100 °C	1W-250kW	H ₂	35-50%
Fosforik Asit (PAFC)	Fosforik Asit (H ₃ PO ₄)	H ⁺	190-220 °C	10kW-1MW	H ₂	35-50%
Eriyik Karbonat (MCFC)	Eriyik Alkali Karbonat (Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃)	CO ₃ ⁻²	600-650 °C	200kW-10MW	H ₂ , CO	45-60%
Katı Oksit (SOFC)	Seramik (YSZ, CeO ₂)	O ⁻²	500-1000 °C	1W-250kW	H ₂ , CO, CH ₄	45-60%
Doğrudan Alkol (Metanol, Etanol, Formik Asit) (DMFC, DEFC, DAFC)	Nafyon	H ⁺	50-100 °C	<1W-250W	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, HCOOH	25-40%
Doğrudan Bor Hidrür (DBFC)	Bazik Solüsyon, Anyon Veya Katyon Geçirgen Zar	OH ⁻	20-100 °C	1W-200W	BH ₄ ⁻	35-50%
Anyon Geçirgen Membran (AEMFC)	PFSA	OH ⁻	20-100 °C	1W-1kW	H ₂	25-40%
Doğrudan Kömür (DCFC)						
Doğrudan Glikoz (DGFC)	Hidrojel	H ⁺	10-50°C	1-20μW	C ₆ H ₁₂ O ₆	Çok Düşük

Tablo 2.2 Değişik Yakıt Hücrelerinde Oluşan Reaksiyonlar.[Frano Barbir, 2005; Ulf Bossel, 2000]

Yakıt Hücresi	Anot reaksiyonu	Net iyon aktarımı	Katot reaksiyonu
AFC	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\leftarrow OH^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H^+ \rightarrow$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H^+ \rightarrow$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
MCFC	$H_2 + C O_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\leftarrow C O_3^{2-}$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow C O_3^{2-}$
SOFC	$CO + C O_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\leftarrow O^{2-}$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$		
	$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$		
	$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$		

2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN TİCARİLEŞEMEMESİNİN BAŞLICA NEDENLERİ

Yakıt hücrelerinin ticarileşmesi, hidrojenin üretiminde ve depolanmasında yaşanan sıkıntılar, sistemlerden kaynaklanan problemlerden ve dayanıklılık problemlerinden kaynaklanan teknik sorunlar nedeniyle ertelenmektedir. Günümüzde yakıt hücresinin ticarileşememesinin en büyük nedenlerinin başında dayanıklılık sorunu gelmektedir. Dayanıklılık, yakıt hücresinin servis sırasında performansta %10 ‘dan daha az düşüşün meydana geldiği zamanı dilimi olarak düşünülmektedir. [XZ Yuan J Wu, H Wang, M Blanco, J Martin , DP Wilkinson 2007] Değişik ürünler için yakıt hücresi dayanıklılık gereksinimleri değişkenlik göstermektedir. Yakıt hücresi endüstrisi, dayanıklılık için bazı değerler belirlemiştir. Örneğin otobüsler için bu kullanım zamanı 20000, otomobiller için 6000 çalışma saati olarak belirlenmiştir. [J. Healy ve ark., 2005; S. D. Knights ve ark., 2004]

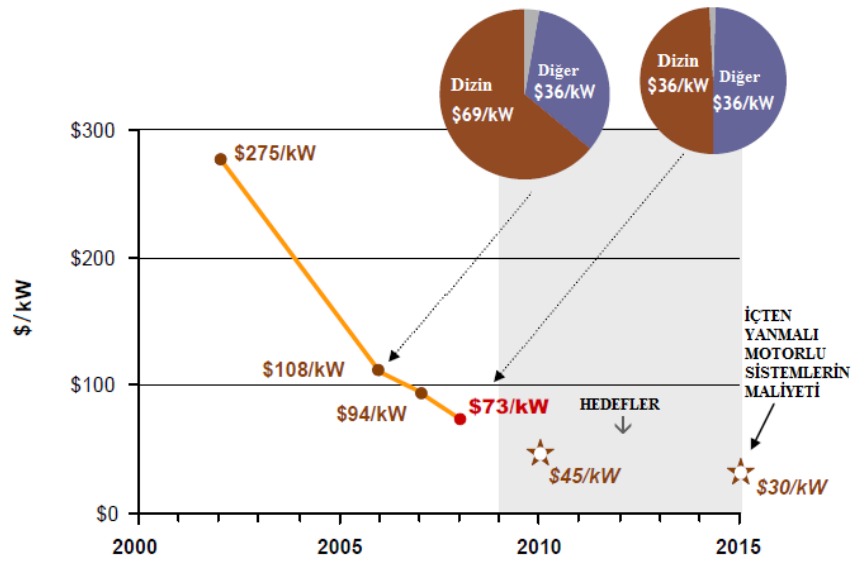
Durağan haldeyken yâda servis şartları altında yakıt hücresi sistemlerinin ve ya yakıt hücrelerini oluşturan bileşenlerin bozulması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Tablo 2.3’ de yakıt hücresi bileşenlerinin değişik bozulma şekilleri verilmiştir.

Tablo 2.2 PEM Tipi Yakıt Hücresi Bileşenlerinin Bozulma Nedenleri.[Jiujun Zhang]

Bileşen	Bozulma Şekli	Bozulma Nedeni
Membran (Elektrolit)	Mekanik Bozulma	Homojen olmayan pres basıncı, yetersiz nem miktarı ve florid kaybından kaynaklanan mekanik gerilmeler
	Termal Bozulma	Termal gerilmeler: membranın kuruması
	Kiyasal/ Elektrokimyasal Bozulma	Metal kirlenmesi veya radikallerin saldırması
Katalizör-Katalizör Tabakası	Aktivasyon kaybı	Kataliözrün sinterlenmesi yada alaşımların bozunması
	İletkenlik kaybı	Destek malzemesinin korozyonu
	Reaksiyona girenlerin kütle transfer hızlarının azalması	Mekanik Stress
	Reformasyon toleransının azalması	Katalizörün kirlenmesi
	Su yönetim kabiliyetinin azalması	Nafyonun çözünmesinden dolayı, su sevmelik özelliğinin değişmesi
GDL	Kütle transferinin azalması	Takviye malzemesinin bozulması
	İletkenlik kaybı	Mekanik stress
	Su yönetimi kabiliyetinin	Korozyon

	azalması	
Bipolar Tabakalar	İletkenlik kaybı, Kırılma, deformasyon	Korozyon, oksidasyon, mekanik stress
Sızdırmaz Conta	Mekanik bozulma	Mekanik stress, korozyon

PEM tipi yakıt hücrelerinin daha yaygın olarak ticarileşebilmesi için üç konuda gelişmesi gerekmektedir. Bu konular performans, dayanıklılık ve maliyettir. PEM tipi yakıt hücrelerinin ticarileşebilmeleri için maliyetlerinin en azından içten yanmalı motorlu sistemlerle aynı seviyeye gelmesi gereklidir. ABD Enerji başkanlığının 2015 yılına kadar yakalanması gerekli olarak gösterdiği hedef içten yanmalı motorlu sistemlerin günümüzdeki maliyeti olan 30\$/kW'dır. [R. Borup ve ark., 2007] PEM tipi yakıt hücresi sistemlerinde 2005 yılından itibaren yaşanan maliyet düşüşü ve hedefler Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Bu analiz 80kW'lık 500,000 sistemin hazırlanması durumu göz önünde bulundurularak hazırlanmış bir modeldir. [Jiujun Zhang]

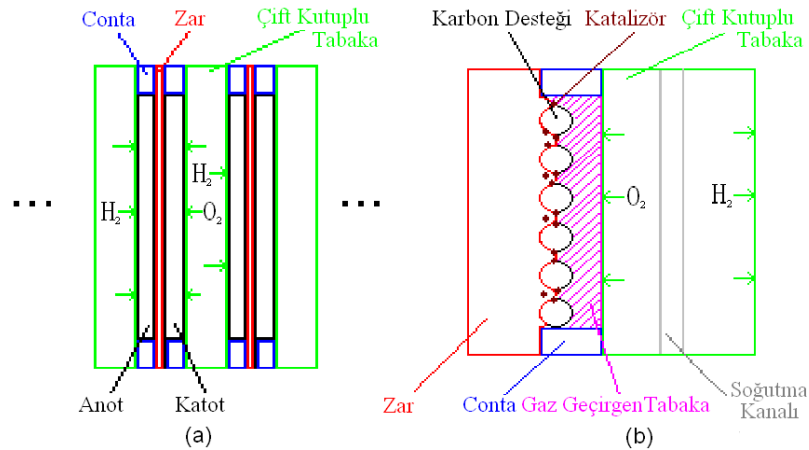


Şekil 2.1 PEM Tipi Yakıt Hücresi Sistemlerinin Maliyetinin Zamanla Azalması.[Jiujun Zhang]

2.3. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ

PEM (Proton Exchange Membrane) (polimer elektrolitli) tipi yakıt hücreleri, yapımı kolay, hafif, katı elektrolite sahip, ilk çalışmaları hızlı ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip, düşük sıcaklıklarda çalışan sistemlerdir. Bu sebeplerden dolayı yapılan araştırmaların çoğu PEM tipi yakıt hücresi türünün üzerine yoğunlaşmaktadır. [J. Larminie, 1996]

PEM tipi yakıt hücreleri; anot, katot ve bunlarının arasında bulunan ince nafyon zardan oluşmaktadır. Hücrenin anot kısmına yakıt (hidrojen) beslenirken, katot tarafına ise hava (oksijen) beslenir. Elektrotlara gazların ulaşmasını sağlamak ve anotta açığa çıkan elektronun iletimini sağlamak amacıyla akım toplayıcı plakalar kullanılır. Eğer bu sistem birden fazla yakıt hücresinden oluşuyor ise bu plakalar çift kutuplu plaka adını alır. Bu plakalar anot ve katodun yanına yerleştirilir ve plakalarda bulunan kanallar sayesinde gazların anot ve katoda geçmesi sağlanır. Ayrıca hücreyi soğutmak için bu plakalara gaz veya soğutucu sıvı geçecek kanallar açılabilir. Anot ve katot kısımları katalizörler ve bu katalizörlerin desteklerinden oluşmaktadır. Destek malzemelerinin kullanılmasıyla katalizörlerin yüzey alanı artırılarak katalitik aktivitesi gelişmiş katalizörler elde edilir ve daha az platin kullanılarak maliyet azaltılır. Şekil 2.2’ de yakıt hücresini meydana getiren elemanlar gösterilmektedir. [Frano Barbir Furkan Dünder, Haluk Görgün, Ali Ata, 2005]



Şekil 2.2 (a) Yan Yana Yerleştirilmiş Birden Fazla Yakıt Hücresinin Şematik Gösterimi (b) Yakıt Hücresini Oluşturan Elemanların Yakından Şematik Görüntüsü.

[Frano Barbir Furkan Dünder, Haluk Görgün, Ali Ata, 2005]

Tablo 2.3 Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Malzemeler ve Seçilme Nedenleri. [Frano Barbir Furkan Dündar, Haluk Görgün, Ali Ata, 2005]

İsim	Malzeme	Seçilme Nedeni
Zar	Nafyon 112	Yüksek H ⁺ iyonik iletkenliği
Katalizör	Platin	Anot ve katot reaksiyonlarını en iyi aktive eden malzeme
Katalizör Desteği	Karbon	Yüksek yüzey alanı için
Gaz Geçirgen Tabaka (GGT)	Karbon Kâğıdı	Hem gaz geçirgen, hem elektronik iletkenliği yüksek
Çift Kutuplu Tabaka (Akım Toplayıcı Tabaka)	Grafit / Polimer Kompozit Malzeme	Elektronik iletkenliği yüksek, işlenebilir
Çift Kutuplu Tabaka Akış Kanalı Tipi	Çoklu Serpantin (Kıvrıla kıvrıla dönen birkaç kanal)	Homojen gaz dağılımı, tıkanmaya karşı önlem
Conta	Silikon Lastik	Esneklik, sızdırmazlık

2.3.1. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİPLERİ

Yakıt hücresinin çalışma prensibi, suyun elektrolizinin tam tersidir. Yakıt hücreleri; yakıtı ve okside eden maddeyi kimyasal olarak yanma olmaksızın bir araya getirerek geleneksel yanmadaki enerji kayıplarını önler ve kirliliğine neden olmaz. Yakıt hücresi için reaksiyon formülü aşağıdaki gibidir. [Frano Barbir, 2005]

- Hidrojen elektrotta,



- Oksijen elektrotta,



- Toplam reaksiyon,



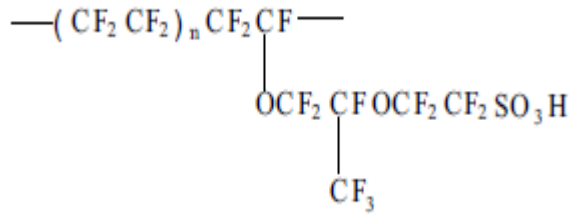
2.3.1.1. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNİ OLUŞTURAN ELEMANLAR

2.3.1.1.1. Membran (Katı Elektrolit)

PEM Tipi yakıt hücresinde membranın en büyük görevi, anot tarafında oluşan protonların (H^+ ların) katot tarafına geçmesini sağlamaktır. Membranlar, proton iletimini sağlayan sülfonik gruplar içermektedir. İkinci önemli görevi ise yakıt ile oksijeni birbirinden ayırmasıdır. Yakıt hücresinde membran, çok iyi proton iletkenliğine, kimyasal ve termal kararlılığa, mukavemete, esnekliğe, düşük gaz geçirgenliğine, düşük maliyete ve ticari olarak bulunabilirliğe sahip olması gerekmektedir. [A. Panchenko, 2004]

PEMYH' sinde kullanılmak üzere çok çeşitli membran malzemeleri test edilmiştir. Test edilen bu malzemeler genellikle sülfonik grupları gibi iyon içeren modifiye edilmiş polimerlerdir. [M. K. Kadirov ve ark., 2005]

Günümüzde PEMYH' de en çok kullanılan elektrolit Dupont firması tarafından üretilen polimer, Nafyon' dur. Nafyon' un yapısı Şekil 2.3' de gösterilmektedir. Hidrofob florlu bir polimer olan Teflon'a (PTFE) hidrofil sülfonik yan bağların eklenmesi ile elde edilmektedir ve yarı kristal yapıya sahiptir. [M. K. Kadirov ve ark., 2005; H. M. LaConti.A.B., 2003; D. L. Feldheim ve ark., 1993; Y. P. Patil ve ark., 2005; C. D. Huang ve ark., 2003]



Şekil 2.3 Nafyon' un Yapısı. [M. K. Kadirov ve ark., 2005; H. M. LaConti.A.B., 2003]

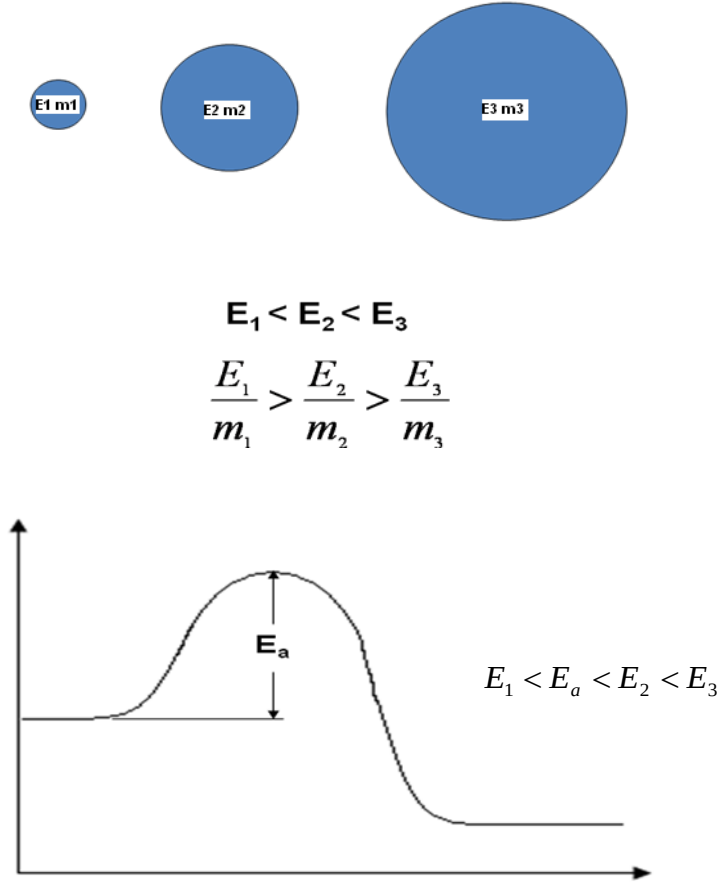
Yapıda bulunan Teflon, Nafyon' a uzun indirgeyici ve yükseltgeyici ortamlarda uzun süre kararlı şekilde kalmasını sağlamaktadır. [A. Panchenko, 2004] Nafyon, kuru olduğu durumlarda, sürekli teflon fazı içinde iyonların kümeler halinde bulunduğu micelle mikro yapısına sahiptir. Nafyon su emmeye başladığında, kritik su miktarından sonra iyonik kümecikler çekmeye başlar ve proton iletkenliği sağlayan kanallar oluşturur. Su miktarı daha da arttıkça proton iletkenliğinde azalma meydana gelmektedir. Nafyon 120' nin 60000 saat çalışma ömrüne ulaştığı yapılan diğer çalışmalarda belirtilmektedir. [H. M. LaConti.A.B., 2003]

Dow Kimya Şirketi, Nafyona benzeyen ancak yan bağları daha kısa olan membran üretmiştir. Üretilen bu membran kullanılarak, Nafyon' a göre iki kat daha güç yoğunluğu elde edilmiştir. [M. K. Kadirov ve ark., 2005] Buna rağmen maliyet ve üretim kolaylığı açısından diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılan membrandır. [G.Hinds, 2004]

2.3.1.1.2. Elektrotlar

ORR ve HOR reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri arasında büyük farklar olması rağmen, platin PEMYH' nin anot ve katot reaksiyonları için en aktif katalizördür. Yapılan çalışmalardan, platinin özellikle ORR reaksiyonu için diğer katalizör malzemesi olarak kullanılması planlanan aday malzemelerden çok daha fazla aktifliğe sahip olduğu görülmüştür. Günümüzde PEMYH' lerinde anot ve katot katalizörü olarak platin kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılan Pt' nin destek malzemesi üzerine dağıtılarak yüksek yüzey alanı değerlerine sahip olması sağlanmaktadır. [Jiujun Zhang; W. B. C. Weberra ve ark., 2007; C. L. Chang ve ark., 2006; M. Min ve ark., 2000; F. H. B. Lima ve ark., 2009] Ayrıca destek malzemesi üzerine dağıtılan Pt parçacıklarının 3-5 nm çapa sahip olması istenmektedir. Çünkü parçacık boyutu küçüldükçe birim hacimde elde edilecek yüzey alanı ve buna bağlı olarak yüzey enerjisi daha fazla olacaktır. [Jiujun Zhang; W. B. C. Weberra ve ark., 2007; C. L. Chang ve ark., 2006; M. Min ve ark., 2000; F. H. B. Lima ve ark., 2009] Yapılan çalışmalarda Pt-parçacık boyutu 3-5 nm arasında olan katalizörlerin en iyi performansa sahip olduğu gözlenmektedir. Bunun yanında ORR reaksiyonunun aktivasyonu zor olduğundan parçacık boyutunun bu değerlerden küçük olması durumunda ise katalizörün performansının azaldığı gözlemlenmektedir. [Frano Barbir, 2005; E.A. Ticianelli ve ark., 1991; P.

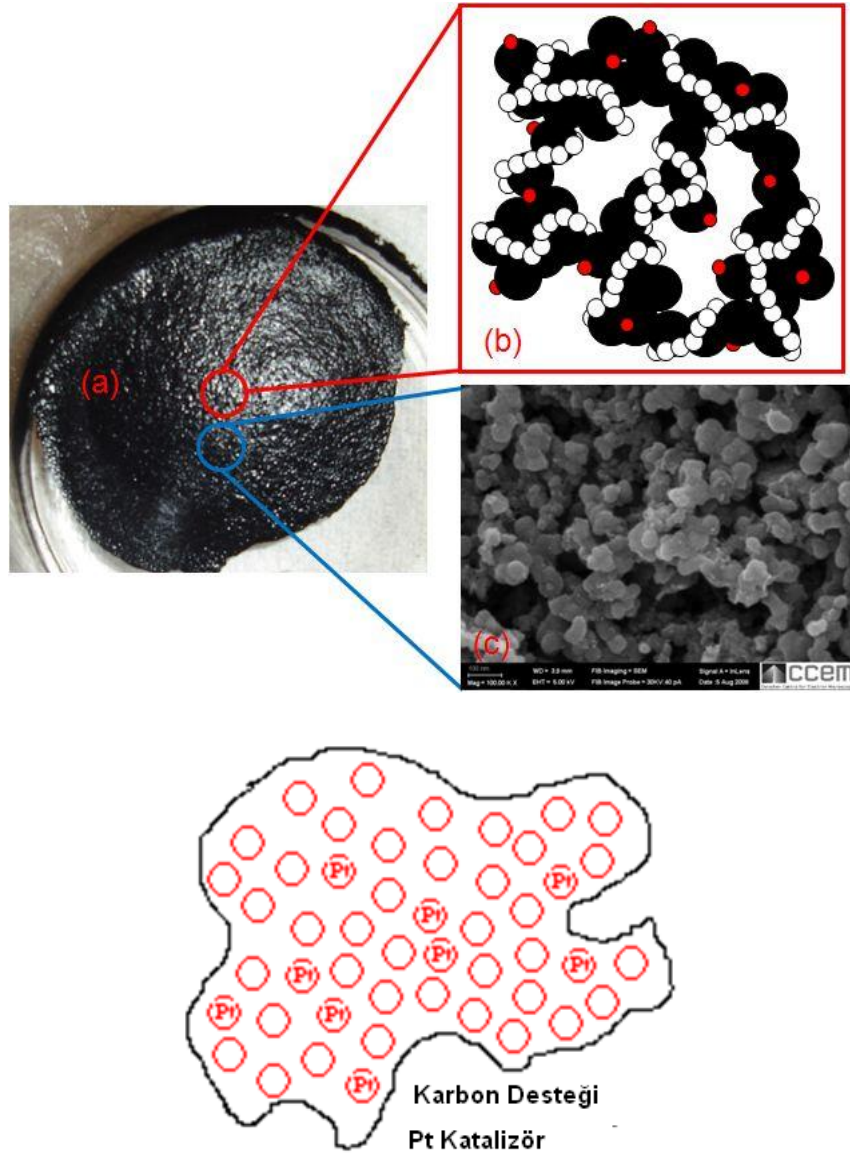
Costamagna ve S. Srinivasan, 2001] Çünkü partiküller çok küçük olduğunda parçacığın yüzey enerjisi, ORR reaksiyonu için gereken aktivasyon enerjisini karşılayamayacak ve ORR reaksiyonu performansı azalacaktır. Şekil 2.4' te partikül boyutu ve yüzey enerjisi arasındaki bağıntı gösterilmektedir. [M. Min ve ark., 2000; E.A. Ticianelli ve ark., 1991; H. A. Gasteiger ve ark., 2005; K. Kinoshita, 1990; M. L. Sattler ve P. N. Ross, 1986; M. Peuckert ve ark., 1986]



Şekil 2.4 Parçacık Boyutu ile Yüzey Enerjisi Arasındaki İlişki.

Günümüzde yakıt hücrelerinin yüksek maliyetini oluşturan önemli faktörlerden birisi de katalizör tabakalarıdır. Katalizör tabakalarında kullanılan Pt, doğada az miktarda bulunan bir metaldir ve bu sebepten maliyeti de fazladır. [C. Songa ve ark., 2007] Katalizör tabakasında kullanılan Pt miktarı azaltmak için bir çok çalışma yapılmış ve yapılan çalışmalarda katalizör tabakasında kullanılan Pt miktarı 0,3-0,5 mg Pt/cm² seviyelerine kadar indirilmiştir. [Frano Barbir, 2005] Ayrıca yüzey alanı daha yüksek olan malzemeler (Vulcan XC72[®], modifiye edilmiş karbon..) kullanılarak daha az miktarda katalizör kullanılarak daha iyi performans eldesi sağlanmıştır. Şekil 2.5' te

katalizör tabakası ve katalizör tabakasını oluşturan bileşenlerin şematik gösterimi verilmektedir.



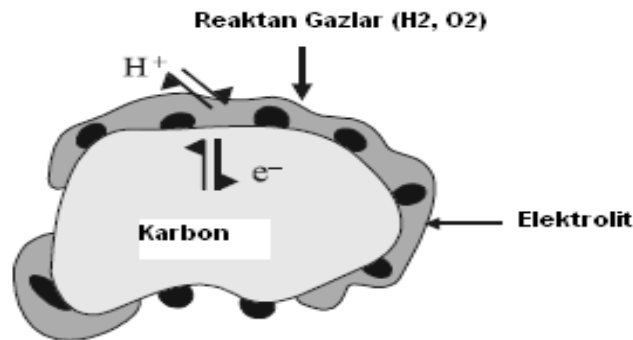
Şekil 2.5 Katalizör Tabakasının ve Bileşenlerinin Şematik Gösterimi. [Jiujun Zhang]

Katalizör tabakasının performansını ve dayanıklılığını artırmak, kullanılan Pt miktarını azaltmak ve böylece maliyeti oluşturan etmenleri azaltmak amacıyla Pt-M alaşım katalizörler denenmiştir. Platin, daha az değerli olan kobalt, demir, nikel gibi ucuz ve soy olmayan metaller ile alaşım yaptırılmış ve katalizör tabakasının performansına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalardan elde sonuçlarda bazı Pt-M alaşım katalizörlerin saf Pt' ye göre daha iyi ORR aktivasyonu sağladığı yani daha iyi performansa sahip olduğu literatürde kanıtlanmıştır. Pt-M katalizörlerin saf Pt

katalizöre daha aktif olmasının birçok nedeni vardır; Pt' nin elektronik özelliklerinin değişmesi, Pt atomlarının birbirine daha yakın olmasının sağlanıp aktifliğinin artması, katalizör yüzeyinde oluşan oksit tabakasının azalması. [M. Min ve ark., 2000; F. H. B. Lima ve ark., 2009; E. Antolini ve ark., 2005; E. I. Santiago ve ark., 2007; Q. Huang ve ark., 2006]

Katalizör tabakasında kullanılan altlık malzemesi ve alaşım elementlerinin katalizörlerin dayanıklılığını da artırdığı görülmektedir. Altlık malzemesi olarak kullanılan malzeme yakıt hücresinin çalışması sırasında ve aşırı derecede korozif ortamlarda bulunduğu zaman, Pt' nin korozyonunu azalttığı, nispeten yüksek sıcaklıklarda katalizör partiküllerinin sinterlenmesini engellediği ve topaklanmaya karşı koruma sağladığı, alaşım elementlerinin seçici absorpsiyon yaparak platin yüzeyinin istenmeyen elementler tarafından kirlenmesini önlediği gözlemlenmektedir. [V. M. Vishnyakov, 2006]

Katalizör tabakasında reaksiyon olabilmesi için üçlü faz bölgesi olarak ifade edilen üç bileşenin aynı anda olması gerekmektedir: aktif bölge, proton iletkenliğini sağlayacak Nafyon ve reaksiyona girecek gazların aktif bölgelere gelmesini sağlayacak gözenekler. Bu üç bölgenin hepsine birlikte üçlü faz bölgesi denilmektedir. [O. Antoine ve ark., 2007]



Şekil 2.6 Üçlü Faz Bölgesi Şematik Gösterimi. [O. Antoine ve ark., 2007]

2.3.1.1.3. Gaz Difüzyon Tabakası

PEMFC' de gaz difüzyon tabakası, reaksiyona girecek olan gazların homojen şekilde aktif bölgelere ulaşmasını, su yönetimini, elektriksel iletkenliği sağlamaktadır ve ayrıca MEA için takviye görevi yapmaktadır. Yakıt hücresindeki GDL (gaz difüzyon

tabakası) iki şekilde kullanılabilir. Birinci seçenekte MEA (membran elektrot bileşimi) oluşturulurken MEA' a dâhil edilebilir. İkinci seçenekte ise MEA' ya dâhil edilmez ve MEA yüzeylerine sonradan eklenir. [US Department of Energy, 2008]

Gaz difüzyon tabakası 0,2 ila 0,5 mm değerleri arasında değişen bir kalınlığa sahip karbon kâğıdı veya karbon kumaşı gibi karbon esaslı, gözenekli yapıya sahip bir malzemeden oluşmaktadır. [E Begg MV Williams , L Bonville, HR Kunz, JM Fenton 2004]

2.3.1.1.4. Çift Kutuplu Plakalar

Yakıt hücresi sistemlerinde en problemlili ve en maliyetli bileşenlerden bir tanesi de çift kutuplu plakalardır. Uygun maliyetin yanı sıra plakaların diğer gereken özelliklere sahip olması gerekmektedir. Yakıt hücresi dizini geliştirilmesinde uygun özelliklere ve maliyete sahip çift kutuplu plakaların araştırılması en önemli amaçtır. [G. Y. Jeon ve ark., 2007]

PEMYH' de çift kutuplu plakalar çok çeşitli fonksiyonlara sahiptir. Bu fonksiyonların başında reaksiyona girecek olan yakıt ve oksidasyonu sağlayacak gazın içinde bulunan akış kanalları ile birlikte GDL' ye ulaştırmadır. Reaktantların verimli şekilde taşınımı plakalar üzerinde bulunan akış kanallarının dizaynına bağlıdır. [U. S. Jeon ve ark., 2004; D. P. Davies ve ark., 1999] Çift kutuplu plakalara ayrıca akış kanallı plakalar da denilmektedir. PEMYH dizininde, çift kutuplu plakalar ayrıca ayrı hücreler arasında elektriksel iletkenliği sağlamaktadırlar. Yakıt hücresi reaksiyonları sonucunda oluşan suyun uzaklaşmasında görev almaktadır. [D. P. Davies ve ark., 2000] Bunun yanında gaz geçirgenliği az, seri üretime uygun ve yakıt hücresi dizininde mekanik mukavemeti sağlayacak kadar da mukavim olmalıdır. Çift kutuplu plakaların, ağırlığı az, boyutları da küçük olmalıdır. [D. Busick ve M. Wilson, 2000] Asidik ortama direk olarak maruz kaldıklarından dolayı (pH~5) korozyon direnci ve kimyasal kararlılığı yüksek olmalıdır. Ayrıca, bu plakaların yapıldığı malzemelerin neme, elektriksel potansiyele ve 80 °C veya daha fazla sıcaklık değerlerine karşı dayanıklı olması gerekmektedir. [A. Heinzl ve ark., 2004] Özetlemek gerekirse bipolar plaka (çift kutuplu plaka) dizaynında aşağıdaki kriterler dikkate alınmalıdır. [Jiujun Zhang]

- Düşük maliyet (< \$2/ tabaka)

- Gaz akış kolaylığı
- Yüksek elektriksel iletkenlik ($>100 \text{ Scm}^{-1}$)
- Düşük gaz geçirgenliği
- Mekanik mukavemet
- Düşük ağırlık
- Düşük hacim
- Yüksek kimyasal kararlılık ve korozyon direnci ($< 16 \mu\text{Acm}^{-2}$)
- Düşük ısı direnci

Bipolar plaka malzemesi olarak kullanılacak malzemelerin yukarıda bahsedilen özelliklere sahip olması ve gerektiğinde seri üretim için bulunabilir olması gerekmektedir. [R. L. Borup ve N. E. Vanderborgh, 1995]

Genel olarak grafit, bipolar plaka üretimi için iyi bir malzemedir ancak seri üretim için malzeme ve işleme maliyeti yüksektir. [D. N. Busick ve M. S. Wilson, 1999] Grafit, plakaların üretilmesi için en iyi malzeme olmamasına karşın en çok kullanılan malzemedir çünkü yüzeyde herhangi bir işlem yapmaksızın metal plakalara göre daha yüksek korozyon direncine sahiptir. [D. P. Davies ve ark., 2000; H. Wang ve J. A. Turner, 2010] Son zamanlarda yapılan çalışmalar kompozit malzeme veya metal malzeme kullanılarak bipolar plaka üretimi üzerine yoğunlaşmaktadır. [H. Wang ve J. A. Turner, 2010] Yüzeyi kaplanmış metal malzemeler ve grafit-polimer kompozit malzemeler çift kutuplu plaka üretimi için en çok gelecek vaat eden malzemelerdir.

2.3.2. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNİN KİMYASI VE TERMODİNAMİĞİ

2.3.2.1. ANA REAKSİYONLAR

Yakıt hücresinde oluşan reaksiyonlar membranın her iki tarafında, elektrotlarda, aynı zamanda meydana gelmektedir. Bu ana reaksiyonlar: [Frano Barbir, 2005; Jiujuun Zhang]

- Hidrojen elektrotta,



- Oksijen elektrotta,



- Toplam reaksiyon,



Bu reaksiyonlar bazı aşamalardan oluşabilir yâda reaksiyonlar sırasında istenmeyen yan reaksiyonlar görülebilir. Bu temel reaksiyonlar yakıt hücresi ana reaksiyonları olarak kabul edilecektir.

2.3.2.2. ISI REAKSİYONU

Yakıt hücresi net reaksiyonu (reaksiyon 2.7) hidrojenin yanma reaksiyonu ile aynıdır. Yanma reaksiyonu ekzotermik reaksiyondur ve dışarıya bir enerji verilmesi söz konusudur.

- Hidrojenin yanma reaksiyonu,



Bir kimyasal reaksiyonun ısısı yâda entalpisi, reaksiyona girenlerin oluşma ısısı ile reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin oluşma ısısı arasındaki farka eşittir. Buna göre eşitlik (2.7)' yi kullanırsak; [Eric Chen, 2003]

$$\bullet \Delta H = (hf)_{\text{H}_2\text{O}} - (hf)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(hf)_{\text{O}_2} \quad (2.8)$$

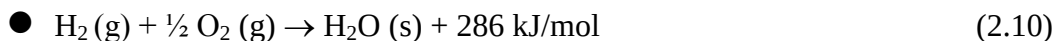
25 °C' de sıvı suyun oluşma ısısı -286 kJ/mol ve elementlerin oluşma ısısı sıfırdır. Bu bilgilere göre yukarıdaki eşitliği tekrar düzenleyecek olursak;

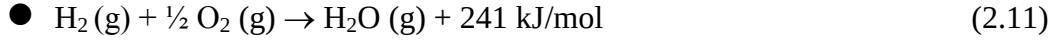
$$\bullet \Delta H = (hf)_{\text{H}_2\text{O}} - (hf)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(hf)_{\text{O}_2} = -286 \text{ kJ/mol} \quad (2.9)$$

Reaksiyon sonucunda elde edilen entalpi değerinin eksi olması, reaksiyonun ekzotermik reaksiyon olduğunu göstermektedir.

2.3.2.3. HİDROJENİN YÜKSEK VE ALÇAK ISI DEĞERLERİ

Hidrojenin yanma reaksiyonu sonucu elde edilen entalpi değerine hidrojenin ısı değeri denilmektedir. Bu ısı değeri 1 mol hidrojenin tamamıyla yanmasıyla elde edilen ısı değeridir. Eğer hidrojenin yanma reaksiyonu sonucunda sıvı su yerine gaz formunda su buharı elde edilirse, reaksiyonun entalpisi azalacaktır. Elde edilecek bu değere hidrojenin alçak ısı değeri denilmektedir ve bu değer 241 kJ/mol' dür. Eğer reaksiyon sonucunda sıvı su elde ediliyor ise, bu reaksiyondan elde edilebilecek ısı değeri 286 kJ/mol' dür ve bu değere de hidrojenin yüksek ısı değeri denilmektedir. Aşağıdaki eşitliklerde hidrojenin alçak ısı ve yüksek ısı reaksiyonları verilmektedir. [Frano Barbir, 2005; JiuJun Zhang]





2.3.2.4. TEORİK ELEKTRİKSEL İŞ

Yukarıda bahsedildiği gibi yakıt hücresi toplam reaksiyonu, hidrojenin yanma reaksiyonunun aynısıdır. Ancak yakıt hücresinde hidrojenin yanması söz konusu değildir. Hidrojenin ısı değeri, yakıt hücrelerine giren enerjinin bir ölçüsü olarak kullanılır. Bu enerji değeri hidrojenden elde edilebilecek maksimum enerji değeridir. Bu enerjinin hepsi yakıt hücrelerinde elektrik enerjisine dönüştürülemez. Hidrojenin yüksek ısı değerinin bir kısmı elektrik elektrik enerjisine dönüşebilir. Bunun ölçüsü ise Gibbs serbest enerjisidir. [Frano Barbir, 2005; JiuJun Zhang; A. Panchenko, 2004]

$$\bullet \Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (2.12)$$

Başka bir deyişle, entropi oluşumundan dolayı, enerji kayıpları söz konusu haline gelmektedir. 25 °C’ de, 286 kJ/mol olan hidrojen yüksek ısı değerinin 237,34 kJ/mol’ lük kısmı elektrik enerjisine dönüşürken, 48,68 kJ/mol’ lük kısmı ise ısı enerjisine dönüşmektedir. Bu değerler, sıcaklık ile birlikte değişim göstermektedir. [Frano Barbir, 2005; A. Panchenko, 2004]

2.3.2.5. TEORİK YAKIT HÜCRESİ POTANSİYELİ

Genel olarak elektriksel iş yük ile potansiyelin bir fonksiyonudur. [Frano Barbir, 2005; Eric Chen, 2003]

$$\bullet W_{el} = q * E \quad (2.13)$$

Burada; W_{el} : elektriksel iş (Joule/mol)

Q : yük (coloumbs/mol)

E : potansiyel (Volt)

Bir mol hidrojen harcandığında, yakıt hücresi tarafından transfer edilen yük:

$$\bullet Q = n * N_{Avg} * q_{el} \quad (2.14)$$

Burada: n : bir mol H_2 molekülü için transfer olan elektron sayısı =2

N_{Avg} : bir moldeki molekül sayısı, avagadro sayısı, $6,02 \cdot 10^{23}$ molekül/mol

Qel: bir elektronun yükü, $1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb/elektron

Avagadro sayısı ile elektron yükünü çarpımına Faraday Sabiti denir ve 96,485 Coulombs/elektron*mol' dür. Faraday sabiti kullanırsak elektriksel iş:

$$\bullet W_{el} = n \cdot F \cdot E \quad (2.15)$$

Daha önceden bahsedildiği gibi yakıt hücresinde elde edilebilecek maksimum elektriksel iş, Gibbs serbest enerjisine eşittir.

$$\bullet W_{el} = - \Delta G \quad (2.16)$$

Buradan teorik hücre potansiyeli hesaplar isek:

$$\bullet E = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} = 1,23 \text{ Volt} \quad (2.17)$$

Oda sıcaklığında (25 °C) hidrojen/oksijen yakıt hücresinin teorik potansiyeli 1,23 Volttur. [Frano Barbir, 2005]

2.3.2.6. SICAKLIĞIN ETKİSİ

Yakıt hücresi teorik potansiyeli sıcaklığa bağlı olarak değişir. Eşitlik (2.18)' de Gibbs serbest enerjisi formülünü yerine yerleştirirsek; [Frano Barbir, 2005; Eric Chen, 2003]

$$\bullet E = - \left(\frac{\Delta H}{n \cdot F} - \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot F} \right) \quad (2.18)$$

Eşitlikten de açıkça görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça, hücre potansiyeli azalma eğilimi göstermektedir. ΔH ve ΔS değerleri negatiftir ve sıcaklığın fonksiyonu olarak değişmektedir. Fakat 100 °C' nin altındaki sıcaklıklar için bu değişim ihmal edilebilecek kadar azdır. Ancak, katı oksit yakıt hücreleri gibi yüksek sıcaklıklarda çalışan hücreler için bu değişim ihmal edilmemelidir. Çünkü bu sıcaklık değerlerinde entalpi ve entropide meydana gelen değişim ihmal edilemez boyutlardadır.

2.3.2.7. TEORİK YAKIT HÜCRESİ VERİMLİLİĞİ

Enerji dönüşüm cihazlarının verimliliği, cihaza giren enerji miktarı ile cihazın ürettiği, kullanılabilecek enerji miktarının oranı ile ifade edilir.

Yakıt hücreleri için; üretilen enerji elektrik enerjisi, enerji girdisi ise hidrojenin entalpisi, yüksek ısı değeridir. Eğer Gibbs serbest enerjisinin hepsinin elektrik enerjisine dönüştüğü düşünülürse yakıt hücresinin verimliliği; [Frano Barbir, 2005]

$$\bullet \quad \eta = \Delta G / \Delta H = 237,34 / 286,02 = \% 83 \quad (2.19)$$

2.3.2.8. KARNOT VERİMLİLİĞİ

Karnot verimliliği, ısı makinelerinden iki sıcaklık değeri arasında elde edilebilecek maksimum verimdir. Karnot verimliliğinin çok az pratik değeri vardır. Karnot verimliliği değerine sahip bir makine yapılsa bile, ısı transferine izin vermek için reaksiyonun sonsuz küçük hızlarda gerçekleşmesi gerekmektedir. Böyle bir makine çok verimli olabilir ancak, güç üretmez ve pratik olarak kullanışsızdır. Aynı şey yakıt hücreleri için de geçerlidir. Böyle bir durumda yakıt hücresi akım üretmez ve pratik bir uygulaması olmayacağı anlamına gelir. Eşitlik 2.20’de maksimum güç değerindeki karnot verimliliği değerini vermektedir. [Frano Barbir, 2005; Eric Chen, 2003; F. L. Curzon ve B. Ahlborn, 1975]

$$\bullet \quad \eta = 1 - \sqrt{\frac{T_c}{T_H}} \quad (2.20)$$

Karnot verimliliği yakıt hücrelerine uygulanmaz çünkü yakıt hücreleri bir ısı makinesi değil, elektrokimyasal dönüştürücülerdir.

2.3.2.9. BASINCIN ETKİSİ

Yukarıda bahsedilen bütün denklemler, oda basıncında geçerlidir. Bununla birlikte, yakıt hücreleri verilen herhangi bir basınçta çalışabilmektedir. İzotermal bir proses için termodinamiği de kullanırsak, basınç ile birlikte Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişimi aşağıdaki eşitlik ile gösterebiliriz. [Frano Barbir, 2005; Eric Chen, 2003]

$$\bullet \quad dG = V_m * dP \quad (2.21)$$

Burada, V_m : Molar hacim ve P : paskal cinsinden basınçtır.

İdeal bir gaz için:

$$\bullet \quad P * V_m = R * T \quad (2.22)$$

Yukarıdaki denklemleri yerine koyup integralini alırsak:

$$\bullet \quad G = G_0 + R * T * \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.23)$$

Yukarıda denklemi hidrojen/oksijen yakıt hücresi için yazacak olursak;

$$\bullet \quad \Delta G = \Delta G_0 + R * T * \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} * \sqrt{P_{O_2}}} \quad (2.24)$$

Yukarıdaki eşitlikten de anlaşılabileceği gibi basınç ile birlikte Gibbs serbest enerjisi değişmekte, basınçla meydana gelen bu değişim ise açık hücre gerilimi etkilemektedir. Buna göre yüksek çalışma basınçlarında, hücre potansiyeli daha fazla olacaktır. [Frano Barbir, 2005]

2.3.3. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNİN ELEKTROKİMYASI

Yakıt hücresinde reaksiyon, iyonik iletken elektrolit ve elektriksel iletken elektrot ara yüzeyinde meydana gelmektedir. Reaksiyona giren gazların reaksiyonun oluşacağı bölgelere ulaşması ve ürün olarak oluşan suyun uzaklaşmasını sağlamak amacıyla elektrotlar gözenekli olmak zorundadır. Unutulmamalıdır ki yakıt hücresi reaksiyonları gösterilirken belirtilen reaksiyon denklemleri toplam denklemlerdir ve bu reaksiyonlar birkaç ara basamakta gerçekleşmektedir. [Frano Barbir, 2005; Jiujun Zhang; Eric Chen, 2003]

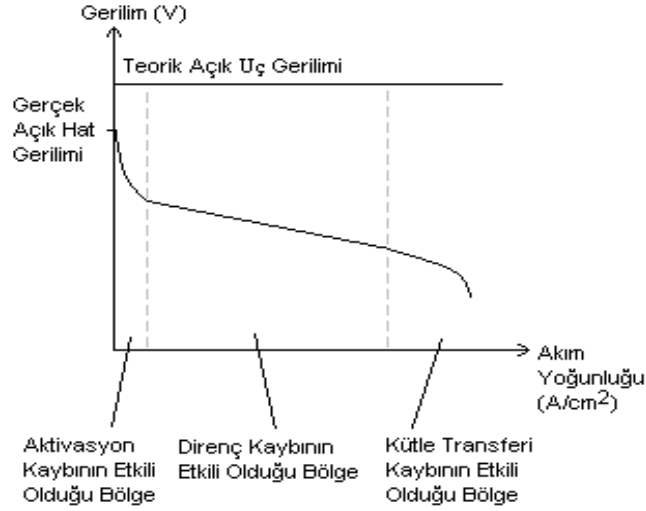
2.3.3.1. VOLTAJ KAYIPLARI

Eğer yakıt hücresine reaksiyona girecek gazlar beslenir ve devre tamamlanmaz ise yakıt hücresi elektrik akımı üretmez. Bu durumda elde edilecek açık devre potansiyeli, belirlenen şartlardaki teorik açık devre potansiyeli değerine eşit yâda çok yakın bir değer olmalıdır. Buna rağmen, teorikte, elde edilecek açık devre potansiyeli, teorik hücre potansiyelinin altında ve genellikle 1V' un altında bir değerdir. Bu sonuç, hiç akım üretilmediği durumlarda bile bazı kayıpların olduğunu göstermektedir. Eğer hücreden akım çekersek, kaçınılmaz kayıplardan dolayı çekilen akımın fonksiyonu olarak daha da düşmesi beklenmektedir. Yakıt hücrelerinde aşağı faktörlerden kaynaklanan değişik voltaj kayıpları görülmektedir. [Frano Barbir, 2005; Jiujun Zhang]

- Elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği
- Elektriksel ve iyonik direnç
- Reaksiyon olan bölgelere reaktanların taşınma zorluğu

- İç akım
- Reaksiyona giren gazların elektrolitten geçerek karşı tarafa sızması

Yakıt hücresinden çekilen akım ile anotla katot arasındaki gerilim farkı arasındaki ilişki Şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7 Yakıt Hücresindeki Kayıplar. [S. Srinivasan, 2006]

2.3.3.1.1. Aktivasyon Kayıpları

Yakıt hücrelerinin anot ve katodunda gerçekleşen reaksiyonların gerçekleşebilmesi için bir aktivasyon bariyerinin aşılması gereklidir. Bu aktivasyon bariyerini aşabilmek için bu elektrotlarda nano boyutta iyice dağıtılmış katalizörler kullanılmaktadır. Reaksiyonlar bu katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu katalizörlerden bazıları üzerlerinde reaksiyonun gerçekleşmesine imkân verirken bazıları reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisini sağlayamamaktadırlar. Eşitlik (2.25) de yakıt hücresinde meydana gelen aktivasyon kaybı eşitliği verilmektedir. [Frano Barbir, 2005; Jiujun Zhang; A. Dicks J. Larminie, 2005]

$$\bullet V_{ak} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.25)$$

Burada i_0 – denge akım yoğunluğu, R – ideal gaz sabiti, T – sıcaklık, α – yük transfer katsayısı, F – Faraday sabiti ve i – elde edilen akım yoğunluğu’dur. Denge akım yoğunluğu yakıt hücresinden hiç akım çekilmediği zaman yani reaksiyonlar dengedeysen oluşan ileri ve geri yöndeki akım yoğunluğudur. Bu değeri ne kadar yüksekse yakıt hücresindeki aktivasyon kaybı o kadar düşük olur. Yük transfer katsayısı ise reaksiyonun ileri yöndeki hızıyla geri yöndeki hızının oranıdır.

Günümüzde kullanılan katalizör malzemelerinde bu oran 0.5 civarındadır. Denge akım yoğunluğu ve yük transfer katsayısı anot ve katot yarı reaksiyonları için değişebilmektedir.

Aktivasyon kaybı; sıcaklık, basınç, konsantrasyon ve elektrot özelliklerinin fonksiyonudur. Sistemden çekilen akım değeri düşük ise aktivasyon kaybı çok önemlidir. Anot ve katotta ayrı ayrı aktivasyon kayıpları vardır ve katottaki aktivasyon kaybı, anottakine nazaran daha yüksektir.

2.3.3.1.2. Direnç Kayıpları

Elektrolitteki iyonik akımın ve elektrotlardaki elektronik akımın sınırlanmasından dolayı oluşan performans kayıplarıdır. Ohmik direnç aşağıdaki eşitlik kullanılarak tanımlanmaktadır. [Frano Barbir, 2005; Jiujun Zhang; A. Dicks J. Larminie, 2005]

$$\bullet \quad \eta_{ohm} = i \cdot R_{ohm} \quad (2.26)$$

Eşitlikteki R_{ohm} hücrenin ohmik direncidir (ohm/cm^2).

Elektronik direnç; hücre elektrotu, gaz difüzyon tabakası, akım toplayıcılar ve bu bileşenler arasındaki bağlantı noktalarındaki temas dirençlerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, elektronik dirençten kaynaklanan direnç kayıpları genellikle iyon hareketi sırasında oluşan direnç kayıplarında çok daha düşüktür. Çünkü PEM tipi yakıt hücresinde H^+ iyonu polimer hücreden ve katalizör tabakasından taşınmaktadır.

2.3.3.1.3. Kütle Transferi Kayıpları

Konsantrasyon polarizasyonu (η_{conc}) yüzeyde bulunan reaktantların tüketilmesi sonucunda ortaya çıkar. Yüzeyde bulunan reaktantların tüketilmesiyle esas kısım (bulk) ve elektrot yüzeyinde bir konsantrasyon gradyanı oluşur. Reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonunun elektrot yüzeyinde ve bulkda farklı olmasından dolayı tersinmez, değiştirilemez bir voltaj kaybı oluşur. Bu konsantrasyon gradyanı, reaksiyon hızının reaktantların elektrot yüzeyine gelme hızını aştığında oluşur. Bu şartlarda reaksiyon artık reaksiyona giren gazların reaksiyonun gerçekleştiği bölgeye iletim hızına bağlı olarak değişir. Elektrotta ve gaz difüzyon tabakasındaki iletim mekanizması konveksiyon, difüzyon ve/yada reaksiyona girecek gazların ve oluşan ürünlerin (H_2 , O_2 , H^+ iyonları ve su) göçü ile olur. H^+ iyonunun nafyon zardan geçerken ohmik dirence sebep olduğu unutulmamalıdır. Eşitlik 2.27'de

konsantrasyon polarizasyonunu vermektedir. [Frano Barbir, 2005; JiuJun Zhang; Inc. EG&G Services Parsons, 2000]

$$\bullet V_{kt} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i_l}{i_l - i} \right) \quad (2.27)$$

Eşitlikteki i_{lim} limit akım yoğunluğu (A/cm^2) dur. Konsantrasyon polarizasyonu; konsantrasyon, gazların elektrotlara beslenme hızı, hücre sıcaklığı, gaz difüzyon tabakası ve katalizör tabakalarının yapılarıyla doğrudan etkilenmektedir.

Kütle transferi yüksek akım yoğunluklarında önem kazanmaktadır. Çünkü çekilen akım miktarı arttıkça çok fazla su molekülü oluşacak ve Eşitlik (2.27)'den de görülebileceği gibi kütle transferi kaybı logaritmik olarak artacaktır.

2.3.3.1.4. Yakıt Sızıntısı Kayıpları

Yakıt hücrelerinde görülen bir diğer kayıp ise yakıt sızıntısı kaybıdır. Yakıt sızıntısı anoda gelen hidrojenin reaksiyona girmeyip polimer zardan katot tarafına geçmesine denmektedir. Anot tarafında e^- oluşmadığı için anot ve katot arasında gerilim oluşturulmasına bu sızan yakıtın bir faydası yoktur. Dolayısıyla bu yakıt harcanamadan atılmıştır. Elde edilen gerçek açık uç geriliminin teorik açık uç geriliminden çok düşük olmasının nedeni yakıt sızıntısı kaybıdır. Bu kayıp 2.28 numaralı eşitlikte aktivasyon kaybı ile beraber belirtilmiştir. Burada i_n zardan geçen gazdan elde edilebilecek akımdır. [Frano Barbir, 2005; JiuJun Zhang; Inc. EG&G Services Parsons, 2000]

$$\bullet V_{ak} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i + i_{ic}}{i_0} \right) \quad (2.28)$$

2.3.3.1.5. Kayıplardan Sonra Hücre Potansiyeli

Bütün kayıplar bir araya getirilirse anot ve katot arasındaki gerilim farkı 2.29 numaralı eşitlik ile hesaplanır. [Frano Barbir, 2005]

$$\bullet V = V_{teo} - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i + i_{ic}}{i_0} \right) - i \cdot R - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i_l}{i_l - i} \right) \quad (2.29)$$

Burada E açık uç gerilimi, i çekilen akım, r direnç, i_n yakıt sızıntısından elde edilebilecek akım, A ve i_0 katalizöre bağlı sabitler, R gaz sabiti, T sıcaklık, F Faraday sayısı, i_{lim} sınırlayıcı akımdır.

Tablo 2.5 Örnek Bir Yakıt Hücresinde Kayıplar. [Frano Barbir Furkan Dündar, Haluk Görgün, Ali Ata, 2005]

Gerilim Türü	Gerilim Değeri (V)
Termonötr Gerilim	1.482
Teorik Açık Hat Gerilimi	1.208
Pratik Açık Hat Gerilimi	0.998
Aktivasyon Kaybı	-0.391
Direnç Kaybı	-0.128
Kütle Transferi Kaybı	-0.022
Yakıt Sızıntısı ve İç Akım Kaybı	-0.000
Hücre Gerilimi	0.667

Burada pratik açık hat geriliminin teorik gerilimden çok düşük olmasının nedeni yakıt sızıntısı ve iç akım miktarının sistemden hiç akım çekilmediği durumda gerilimi çok fazla düşürmesidir. Sistemden akım çekilmeye başlayınca yakıtlar kullanıldığından bu kaybın etkisi çok azalmaktadır.

2.3.4. YAKIT HÜCRESİ ÇALIŞMA ŞARTLARI

2.3.4.1. ÇALIŞMA BASINCI

PEM Tipi yakıt hücreleri normal ortam basıncında ya da daha yüksek basınçlarda çalıştırılabilir. Daha önceden de bahsedildiği gibi yakıt hücresinin çalışma basıncı artırıldığında hücre potansiyelinde artış görülmektedir. Ancak çalışma basıncı arttırılırken su yönetimi konuları da dikkate alınmalıdır. [Frano Barbir, 2005]

Yakıt hücresine beslenen gaz basınçlı bir tüpten besleniyor ise yakıt hücresinin basıncı çıkışa yerleştirilen basınç geri besleme sistemi kullanılarak kontrol edilebilir. Bu sistem kullanılarak önceden belirlenmiş basınç şartları sağlanabilir. Genellikle laboratuvar şartlarında giriş basıncı kaydedilmez ve genellikle istenilen basınç

değerinden daha fazladır. Çünkü yakıt hücresinin kanallarında istenmeyen basınç düşüşleri meydana gelmektedir. [Frano Barbir, 2005]

2.3.4.2. ÇALIŞMA SICAKLIĞI

Yakıt hücresinin çalışması sırasında önceden belirlenen ve bu değerde çalışması istenen diğer bir parametre ise sıcaklıktır. Genel olarak, yüksek sıcaklıklarda daha yüksek hücre performansı elde edilirken, her bir yakıt hücresi dizaynı için belirli bir uygun değer vardır. Pratik uygulamalarda çalışma sıcaklığı belirlenirken tıpkı basınç değeri belirlemede de dikkate alındığı gibi sistem gereksinimleri, sistem şartları ve ısı yönetimi konuları dikkate alınmalıdır.

Yakıt hücresinden elektrik akımı çekildiğinde suyun yanı sıra ürün olarak ısı da oluşmaktadır. Çalışma sıcaklığının belirlenen bir değerde sabit şekilde kalmasını sağlamak amacıyla oluşan ısıнын hücreden uzaklaştırılması gerekmektedir.

Yakıt hücresinde ısı değeri her yerde homojen olmayabilir. Bu değer anottan katoda, içerden dışarıya, ortadan kenarlara doğru değişiklik gösterebilir. Bu sebepten yakıt hücresinin sıcaklığı olarak aşağıda belirtilen sıcaklık değerleri kabul edilebilir. [Frano Barbir, 2005]

- Yüzey sıcaklığı
- Hücreden dışarı atılan gaz sıcaklığı
- Hücreden dışarı çıkan soğutucunun sıcaklığı

Yakıt hücresi içinde ısı transferi için bir ısı gradyanı olması gerektiğinde yukarıda belirtilen sıcaklık değerleri yakıt hücresi sıcaklığını tam olarak göstermemektedir.

2.3.4.3. REAKSİYONA GİREN GAZLARIN AKIŞ HIZI

Yakıt hücresine beslenen gazların akış hızları, yakıt hücresinde oluşan reaksiyonlarda tüketilen gazların miktarına ya eşit olmalı ya da daha fazla olmalıdır. Tüketilen hidrojen ve oksijen gazlarının, oluşan suyun, mol/saniye cinsinden değeri Faraday kanununa göre hesaplanmaktadır. [Frano Barbir, 2005]

$$\bullet \quad \tilde{N}_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad (2.30)$$

$$\bullet \quad \tilde{N}_{O_2} = \frac{I}{4F} \quad (2.31)$$

$$\bullet \quad \tilde{N}_{H_2O} = \frac{I}{2F} \quad (2.32)$$

Burada $\tilde{N}$: tüketim hızı (mol/s), I: akım (A), F: Fraday sabiti (C/mol)' dür.

Çoğunlukla gazların akış hızları dakikadaki standart litre ile ifade edilmektedir. Standart litre; normal şartlarda (atmosfer basıncı ve 15 °C) 1 litre hacme sahip gaz miktarıdır.

Genel olarak, yüksek akış hızları yüksek performans elde edilmesini sağlamaktadır. Bunun iki ana nedeni vardır. Birinci neden; yüksek akış hızlarında, ürün olarak oluşan suyun hücreden uzaklaştırılması kolaylaşırken, ikinci neden ise yüksek akış hızlarında oksijen konsantrasyonunun daha fazlası olmasıdır.

2.3.4.4. REAKSİYONA GİREN GAZLARIN NEM ORANI

Yakıt hücresinde kullanılan elektrolitin proton iletkenliği sağlaması için reaksiyona girecek gazların, hücreye girmeden önce nemlendirilmesi gerekmektedir. Bazı durumlarda iki tarafa gönderilen gazın neme doymuş olması gerekirken, bazı durumlarda ise anot tarafına gönderilen yakıtın nem oranının yüksek olması, katot tarafının ise neme tam doymamış gaz ile beslenmesi gerekir. [Jiujun Zhang]

3. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNDE KATALİZÖR

Yakıt hücrelerinde anot ve katot taraflarında gerçekleşen kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini azaltmak için katalizörler kullanılmaktadır. [Jiujun Zhang] Geçmişten bugüne kadar pek çok farklı katalizör bu reaksiyonlar için denenmiştir. Platin elementinin hem anotta hem de katotta bu reaksiyonları aktive ettiği gözlemlenmiştir. Ancak tek başına platin elementi ile bu reaksiyonlar hem yeterince aktive olmamakta hem de bu aktivasyon için çok miktarda platin harcanmaktaydı. Çok pahalı bir metal olan platinin kullanım miktarını azaltmak ve reaksiyonların aktifliğini arttırmak için birçok çalışma yürütülmektedir. [M. Min ve ark., 2000; F. H. B. Lima ve ark., 2009; E. I. Santiago ve ark., 2007; Q. Huang ve ark., 2006; V. Jalan ve E. J. Taylor, 1983; M. T. Paffett ve ark., 1988; B. C. Beard ve P. N. Ross, 1986; S. Mukerjee ve S. Srinivasan, 1993; M. Watanabe ve ark., 1994]

Katalizör yüzey alanını arttırmak her iki temel amacı sağlamaya yönelik ilk adımdır. Bunun için birkaç farklı yönde çalışmalar yürütülmüştür. İlkinde platin tanecikleri karbon destekler üzerine yerleştirilmiştir. Değişik Pt/C oranlarında saf platine nazaran çok daha yüksek yüzey alanı değerleri, dolayısıyla aktiflik gözlemlenmiştir. Bir başka çalışmada platin taneciklerinin boyutlarını küçültmeye yönelik bir çalışmadır. Ne kadar küçük boyutlu tanecikler elde edilip kullanıldıysa yüzey alanı ve aktiflik değerleri o oranda artmıştır. Yüzey alanını ve aktifliği arttırmak için daha yüksek yüzey alanına sahip karbon destekleri kullanılmıştır. [M. Min ve ark., 2000; F. H. B. Lima ve ark., 2009; E. Antolini ve ark., 2005; E. I. Santiago ve ark., 2007; Q. Huang ve ark., 2006; S. Koh ve ark., 2007; H. T. Duong ve ark., 2007]

PEM tipi yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılan platin önemli bir maliyet oluşturmaktadır. Kullanılan platin miktarını azaltmak için platin ile başka metallerin alaşımları oluşturularak platin başına düşen yüzey alanında, kütle ve hacimsel aktifliklerde artış sağlanmıştır. [E. I. Santiago ve ark., 2007]

3.1. KATALİZÖR SENTEZ YÖNTEMLERİ

Katalizör sentezleme yöntemlerinin seçilmesinde katalizörden istenilen özellikler ve kullanılan yöntemin avantaj-dezavantajları dikkate alınmalıdır. Bu bölümde yaygın

olarak kullanılan Pt ve Pt bazlı katalizörlerin sentez yöntemlerinden bahsedilecektir. [Jiujun Zhang]

3.1.1. DÜŞÜK SICAKLIK İNDİRGEME YÖNTEMİ

Platin ve platin bazlı katalizörler düşük sıcaklıklarda kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenebilmektedir. Bu sentez yönteminin kullanımı onlarca yıl öncesine dayanmaktadır. [Jiujun Zhang] Bu yöntemin avantajlarından bir tanesi orta şartlarda sentez yapılabilmesidir. Bu yöntem kullanılarak destekli yâda desteksiz katalizörler üretilmektedir ve oldukça basit bir sentez tekniğidir; indirgeyici ajan platin tuzuna eklenir. Bimetalik katalizörler iki metal precursorün beraber çöktürülmesi ile elde edilebilmektedir ör; Pt-Ru precursörler. [C. Bock ve ark., 2004] Başlangıç tuzlarından metaller indirgenir ve çöktürülerek solüsyondan ayrılır. Oluşan desteksiz katalizör daha sonra filtrelenerak ayrılır ve yıkanır. İndirgeyici ajan olarak sodyum borhidrür tercih edilmektedir. Düşük sıcaklıkta karbonil precursor kullanmak ilgi çeken diğer bir yoldur. Çünkü karbonil precursor düşük sıcakta bileşenlerine ayrışır ve klorit kontaminasyonunu engeller. [K. Machida ve ark., 1991; A. J. Dickinson ve ark., 2002] Metal karbonil CO' nun solüsyona baloncuk şeklinde üflenmesi ile oluşturulabilir. Örneğin; platinik asit kullanılarak $Pt(CO)_2$ çökeltisi oluşturulur, filtrelenir, yıkanır ve kurutulur. [A. J. Dickinson ve ark., 2002] Destek malzemesi içeren katalizör oluşturmak için, metal karbonil indirgenmeden önce karbon siyahı eklenir. Desteksiz katalizör partikülleri, destekli katalizör partiküllerine göre daha hızlı büyürler ve tipik olarak destekli katalizör partiküllerine göre en az iki kat daha büyüktürler. [N. Alonso-Vante, 2006]

3.1.2. KOLLOİD YÖNTEMİ İLE KATALİZÖR SENTEZİ

Kolloid yöntemi ile nanokatalizör üretilmesi, kimyasal katalizör çöktürme yöntemine benzerdir. Fakat bu yöntemde capping ajan kullanılması katalizör boyut kontrolü yapılmasını ve katalizör partüküllerinin topaklaşmasının engellenmesini sağlar. Katalizör üzerine adsorbe olan herhangi bir malzeme capping ajan olarak kullanılabilir. Sentez sırasında metal kaynağı, indirgeyici ajan ve capping ajan birlikte karıştırılır. Bimetalik yâda diğer koloidal katalizörler beraber çöktürme ile hazırlanabilmektedir. Eğer indirgeyici ajan olarak dihidrojen gazı kullanılıyorsa, gaz; solüsyona baloncuk şeklinde üflenir. Eğer destekli katalizör sentezlenmek isteniyorsa, karbon destek malzemesi karışıma katalizör partikülleri oluşmadan önce

yâda sonra eklenebilir. Hızlı bir indirgeyici ajan kullanılmışsa reaksiyon 30 dakikadan daha kısa zamanda tamamlanabilir. Eğer dihidrojen gibi yavaş indirgeyici ajan kullanılmışsa oda sıcaklığında reaksiyonun oluşması için bir gece yâda en az 12 saat gibi daha fazla zaman gerekmektedir. [Jiujun Zhang; T. Teranishi ve ark., 1999]

3.1.3. SOL-GEL YÖNTEMİ

Sol-gel tekniği ile katalizör sentezleme yönteminde ilk önce sıvı solüsyonda askıya alınmış parçacıklar (Sol) oluşturulur. [Jiujun Zhang] Daha sonra yaşlanma ve kurutma ile parçacıkların yarı katı süspansiyonu (Gel) elde edilir. Son olarak elde edilen gel katılaştırılarak mezopor yapıda katı yâda parçacıklar elde edilir. Sol-gel tekniğinde 4 ayrı basamak vardır. [T. Teranishi ve ark., 1999] 1) gel oluşturulması; 2) gel özelliklerini ayarlayabilmek için yaşlandırma yapılması; 3) gel içindeki solventin uzaklaştırılması için kurutma yapılması; 4) kalsinasyon yapılması. Metalik nanokatalizörler değişik yöntemler kullanılarak mezopor yapı içerebilirler. Örnek olarak $W(OC_2H_5)_6$ ve H_2PtCl_6 sol-gel solüsyonu kullanılarak WO_x ve WO_x/Pt film sentezleri verilebilir. Daha sonra yaşlandırma ve kalsinasyon işlemleri yapılır. Bu yöntemin dezavantajlarından biri; katalizör parçacıkları gözenek kenarlarına olacağı yerde yapı içinde gömülebilir. Eğer nanokatalizörler gözenek kenarlarında yer almaz ise reaktantlar bu nanokatalizörlere ulaşamazlar. [L. M. Bronstein, 2003]

3.1.4. EMDİRME YÖNTEMİ İLE KATALİZÖR SENTEZİ

Hazırlanmasının kolay olmasından dolayı, emdirme yöntemi katalizör sentezinde kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. Yüksek yüzey alanına sahip karbon siyahı ile katalizör precursorü sulu bir solüsyon içinde karıştırılarak, karbon siyahının metal precursorü emdirilmesi sağlanır. [O. V. Cherstiouk ve ark., 2003] Emdirme basamağı için kullanılan diğer yöntemlerde; katalizör precursor içeren solüsyonu altlık üzerinde çöktürülür ve havada kurutulur. [F. Maillard ve ark., 2004] Emdirme yöntemiden sonra, metalik precursorü metale dönüştürmek için bir indirgenme basamağı gerekmektedir. Emdirme işleminden sonra indirgenme sırasında, destek malzemesinin özellikleri parçacık boyutunun kontrol edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. [H. S. Liu ve ark., 2006] $Na_2S_2O_3$, $NaBH_4$, $Na_4S_2O_5$, N_2H_4 ve formik asit yaygın olarak kullanılan sıvı faz indirgeyicileridir. H_2 ise gaz fazı için kullanılan indirgeyici ajandır.

Klorit tuzları, platin precursör olarak kullanılan en yaygın malzemedir. Fakat klorit precursorün katalizör aktivasyonu olumsuz yönde etkileyen klorit kirlenmesine neden olduğu tartışma konusudur. [P. Gelin ve M. Primet, 2002] Klorit zehirlenmesini engellemek için, metal sülfid tuzları, metal karbonil kompleksleri ve metal nitrat tuzları kullanılmaktadır. [H. S. Liu ve ark., 2006] Bunların içinde metal karboksil kompleksleri diğerlerine oranla daha fazla ilgi çekmektedir çünkü bunlar metal kloridin CO ile direk oksidasyonu ile kolayca elde edilebilmektedir. Ayrıca, harici bir indirgeyici ajan gerekmemektedir. [A. J. Dickinson ve ark., 2002; F. J. Rodriguez ve ark., 1998]

3.1.5. MİKRO EMÜLSİYON YÖNTEMİ

Nanoboyutta parçacık üretmek için mikro emülsiyon yâda reversed micelle yönteminin kullanılması hemen hemen yirmi yıldır yapılmaktadır. [M. P. Pileni, 1993; C. Petit ve M. P. Pileni, 1988] Mikro emülsiyon yöntemi, yarıiletken, metal ve alaşım nanokristal üretimi için kullanılmaktadır. [M. P. Pileni, 1993; A. Courty ve ark., 2002; C. Salzemann ve ark., 2004] Son zamanlarda yapılan çalışmalarda yakıt hücresi için Pt ve Pt-Ru nanokatalizör üretilmesi ve elektrokimyasal karakterizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. [L. Xiong ve A. Manthiram, 2005; D. R. M. Godoi ve ark., 2007] Yüksek su konsantrasyonlarında emülsiyon, sürekli su fazı içinde yüzey aktif madde tarafından çevrelenen küçük yağ damlacıklarından, tam tersi durumda, yüksek yağ konsantrasyonlarında ise sürekli yağ fazı içinde yüzey aktif madde tarafından çevrelenen küçük su damlacıklarından oluşmaktadır. Metal precursorler organik tuzlardır ve su içinde çözünür ancak yağ içinde çözünmezler. Bundan dolayı, yüksek yağ ve düşük su konsantrasyonları kullanılmaktadır. **Reverse micelle** surfactant ile stabilize edilmiş yağ içindeki su damlacıklarıdır. Sodyum 2 bis (2-ethylhexyl)sulfosuccinate (Na(AOT)) yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddedir (surfactant). Damlacıklar solüsyon içinde rastgele dağıtılırlar ve Brownian hareketine maruz kalırlar.

Katalizör nanoparçacıkları elde etmek için mikro emülsiyon sistemine indirgeyici ajan eklenerek metal tuzları indirgenir. Diğer bir yaklaşım ise, indirgeyici ajan içeren mikro emülsiyon sistemi ile metal tuz içeren mikro emülsiyon sisteminin karıştırılmasıdır. Nanokatalizör oluştuktan sonra destek malzemesi üzerine çöktürülebilir. [S. Eriksson ve ark., 2004]

Mikro emülsiyon tekniği ile sentezlenen Pt ve Pt-Ru katalizörler direk olarak Vulcan XC72 gibi karbon siyahı üzerine basitçe çöktürülebilir. Bunun için destek malzemesi ile karıştırma işlemi yapılır. Çöktürme işleminden sonra, kalıntı surfactantlar ısıtılarak işlem yapılarak sistemden uzaklaştırılır. [H. S. Liu ve ark., 2006] Emülsiyon sistemleri sıcaklığa karşı oldukça duyarlıdır. Sistemde kullanılan yağ ve surfactantlar dikkatlice seçilmek zorundadır. [S. Eriksson ve ark., 2004]

Bu yöntem kullanılarak katalizör üretilmesi, sentez sırasında pahalı surfactantlar ve yağ kullanılması gerektiğinden dolayı pahalı bir tekniktir. Ayrıca kullanılan yağ ve surfactantlar çevre açısından olumsuz etkilere sahiptir.

Bu yöntemde parçacıkların boyut kontrolü oldukça karmaşıktır. Surfactant ile stabilize edilmiş çözünmüş metal tuzu içeren su damlacıkları mikro-reaktör olarak tanımlanır. İndirgenme işlemi mikro emülsiyon içinde gerçekleştiğinden katalizörün boyutu su damlacık boyutu ile kontrol edildiği düşünülmektedir. [H. S. Liu ve ark., 2006] Bununla birlikte, katalizör parçacık boyutu kontrolünün daha karmaşık olduğu, boyutun hem indirgeyici ajan hem de su damlacıklarının boyutundan etkilendiği görülmüştür. [S. Eriksson ve ark., 2004]

3.1.6. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE KATALİZÖR SENTEZİ

Elektrokimyasal yöntem, Pt ve Pt bazlı nanoparçacıkların değişik altlık malzemeleri üzerine çöktürme yapılmasında kullanılmaktadır. [K. Shimazu ve ark., 1987; J. V. Zoval ve ark., 1998; G. Lu ve G. Zangari, 2005; O. Antoine ve R. Durand, 2001; Z. He ve ark., 2004; N. Georgolios ve ark., 1989; E. Budevski ve ark., 1996] Elektrokimyasal çöktürme yöntemi, elektronik iletken malzeme yüzeyinde ve çöktürme yapılacak metal tuzu içeren elektrolit çözeltisi içinde olmaktadır. Metallerin elektrokimyasal çöktürülmesi işleminde beş basamak bulunmaktadır: [E. Budevski ve ark., 1996; R. Greef ve ark., 1985] 1) solüsyon içinde elektrot yüzeyine metal iyonun taşınması, 2) elektron transferi, 3) adsorbsiyon ile metal ad- atomların oluşumu, 4) çekirdeklenme ve büyüme, 5) üç boyutlu metal fazın oluşumu. Eğer büyüme oluşum işlemi dördüncü basamaktan sonra durur ise nano boyutta parçacıklar üretilir. Eğer kristallerin büyümesine izin verilirse, metal film oluşur. Çökme işlemi, çalışma elektrotu olarak adlandırılan altlık malzemesine metal tuzundan metalin çökmesi için gerekli potansiyelin uygulanması ile olur:



Çalışma elektrotu metal tuz solüsyonu içine daldırılır. Oksidasyon reaksiyonunun olduğu katot, potansiyel kontrolü için kullanılan referans elektrotu da çözelti içine daldırılır. [Jiujun Zhang]

3.1.7. SPRAY PROLİZ

Spray pyrolysis basit bir yöntemdir. İlk olarak, metal procursör içeren sulu solüsyon atomize edilir. İkinci olarak, atomize edilmiş procursör solüsyonu son ürünün olduğu bir altlık üzerine çöktürülür. [X. Xue ve ark., 2006] Bu yöntem diğer metal katalizör üretim tekniklerine nazaran birçok avantaja sahiptir: [P. S. Patil, 1999] 1) bu yöntem ile istenilen oranda alaşım oluşturmak kolaydır, 2) ne yüksek saflıkta targetlar ne de vakum düzeneği gerekmektedir, 3) çökelme hızı ve buna bağlı olarak film kalınlığını kontrol etmek kolaydır, 4) orta sıcaklıklarda gerçekleşmesi (100–500 °C) sıcaklığa duyarlı altlıkların üzerine çökelme yaptırılmasına izin verir, 5) sulu precursör çözeltisi kullanılmasından dolayı çevreye olumsuz etkisi sınırlıdır.

3.1.8. BUHAR ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ

3.1.8.1. KİMYASAL BUHAR ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ (CVD)

CVD tekniği, ince metal film oluşturmak için ideal bir yöntemdir. Ayrıca, film büyümesi, atomik tabaka çöktürme kullanarak (CVD' nin özel bir yöntemi) tek tabaka mertebesinde kontrol edilebilir. Tipik bir CVD işlemi precursorün buharlaştırılması ile başlar. [R. Jairath ve ark.] Altlık, buharlaştırılmış precursorün, taşıyıcı bir fazın ve diğer gaz reaktantların karıştığı reaksiyon çemberi içinde yer alır. Precursör difüz olarak yâda taşınarak altlık yüzeyine adsorb olur. Precursör yüzeyde termal olarak çökelir ve metalik film oluşturur. Heterometalik precursör kullanılarak CVD tekniği ile metal alaşımları üretilebilir.

CVD tekniği genel olarak ince film oluşturmak için kullanılsa da nanoparçacıklar üretmek için de kullanılabilir. 2 nm çapına sahip Pt-Ru parçacıkları ticari olarak bulunan tek metal precursor (platinum(II)-acetylacetonate and ruthenium(III)-acetylacetonate) kullanılarak CVD tekniği ile üretilmiştir. [P. Sivakumar ve ark., 2005]

3.1.8.2. FİZİKSEL BUHAR ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ (PVD)

Katodik sputter yöntemi gibi mekanik metotlar ve buharlaştırma gibi termal yöntemler bu grup içinde yer almaktadır. [E. Antolini ve ark., 2007] Bütün PVD

işlemlerinde dört gereksinim vardır: [Jiujun Zhang] 1) vakum ortamı, 2) malzeme beslenmesi için bir kaynak, target, 3) filmin çöktürüleceği bir altlık malzemesi, 4) malzemeyi kaynaktan altlığa taşımak için bir enerji kaynağı. Buharlaşma ile PVD yapılırken çöktürülecek metal ısıtılır. Vakum ortamında katalizör malzemesinin moleküler ışın demeti termal olarak oluşur. Moleküler ışın demeti içinde atom ve moleküller belirlenmiş yönde hareket eder ve çarpışma olmaz. PVD ile alaşımların çöktürülmesi zordur çünkü değişik elementlerin buhar basınçları farklı olabilir ve bunun sonucunda elde edilen film daha az uçucu olan elementçe daha zengin olur. [Jiujun Zhang]

Katodik sputter yöntemi, target ve altlık malzemesi arasında plazma üretilerek olur. Target, çökelme yapılacak olan malzemeden yapılmaktadır. Target, katot olarak davranır ve anot olarak davranan altlık malzemesine doğru atomları yayar. Bu yöntemin en önemli dezavantajı düşük kaplama hızlarına sahip olmasıdır. [D. Zhong ve ark., 2004]

3.1.9. YÜKSEK ENERJİLİ BALL MİLL YÖNTEMİ

Yüksek enerjili ball-mill yöntemi, mekanik alaşımlandırma ve sıvı varlığında yâda yokluğunda öğütme ve karıştırma işlemidir. Öğütme işlemi dönen silindir yâda konik değirmen içinde bilye veya küçük taşlar kullanılarak yapılır. Bu yöntemle toz katalizör parçacıklar üretilir. Ball mill yöntemi ile alaşım oluşturmaları zor olan elementlerin alaşımları oluşturulabilir ve nanometre seviyelerinde katalizör elde edilebilir. Katalizör precursorleri öğütme ile beraber hazırlanabilir, ör; Pt ve Ru metal tozları, dağıtıcı ajan ve genellikle kullanılan işlem kontrol ajanı eklenir. [M. C. Denis ve ark., 1999; G. Lalande ve ark., 1999]

PEM tipi yakıt hücreleri için ball mill yöntemi ile desteksiz Pt ve Pt-Ru katalizör tozları üretilir. Ball mill ile BET yüzey alanı 10 ila 40 m²/gr-katalizör yüzey alanına sahip katalizörler üretilebilmektedir. [M. C. Denis ve ark., 2003] Ball mill işleminden sonra katalizör tozları impüriteler içermektedir. Yakıt hücresi katalizörü üretmek için tungsten karbit (WC) bilyeler kullanılmaktadır. Dağıtıcı ajan olarak tipik olarak alüminyum kullanılmaktadır, işlem kontrol ajanı olarak da organik bileşenler kullanılmaktadır. [Jiujun Zhang]

4. YAKIT HÜCRELERİNİN DAYANIKLILIK SORUNLARI

Otomotiv sektöründe veya sabit sistemlerde kullanılan yakıt hücrelerinin ticarileşebilmesi için yakıt hücresinin dayanıklılığı konusu en önemli konulardan birisini teşkil eder. Günümüzde yakıt hücresi dayanıklılığı 1000 saat ila 10000 saat arasında değişirken, yakın gelecekte, yakıt hücrelerinin ticarileşmesinden önce bu değerler artırılmalıdır. 2010/1015 US DOE hedeflerine göre otomotiv sistemler için yakıt hücresi dayanıklılığı 5000 saat (150000 mil), sabit sistemler için Japon NEDO ‘ya göre ise bu değer 2010 yılı için 40000 ve 2015 yılı için ise 90000 saattir. [J. F. Wu ve ark., 2008]

Yakıt hücreleri, membran, katalizör tabakası, bipolar plakalar, GDL, conta gibi değişik bileşelerden oluşmaktadır ve yakıt hücresi dayanıklılığını geliştirmek için tüm bu bileşenlerin dayanıklılığını geliştirmek gerekmektedir. Yakıt hücrelerinin bugünkü dayanıklılık değerleri ile öngörülen dayanıklılık değerleri arasındaki farkı kapatmak amacıyla, yakıt hücresi bileşenlerinin maruz kaldığı ve bu bileşenlerin bozulmasına neden olan şartları iyi anlamak ve bu şartlara göre dayanıklılık sağlayacak malzemeler geliştirmek yada bugün kullanılan malzemelerin özelliklerini geliştirmek gerekmektedir. Ancak bu bileşenlerin bozulma mekanizmasını anlamak ve analiz etmek o kadar kolay değildir. Her bir bileşenin bozulma mekanizması, çalışma şartlarına, sıcaklık, basınç, nem miktarı, hücre potansiyeli, bağlı olarak önemli derecede değişim göstermektedir. [M. Fowler ve ark., 2008; S. J. C. Cleghorn ve ark., 2006; S. Srinivasan ve ark., 1988]

4.1. KATALİZÖR TABAKASINDA GÖRÜLEN DAYANIKLILIK SORUNLARI

Düşük sıcaklık yakıt hücrelerinin ticarileşmesinin önündeki en önemli etkenlerden birisi elektro kimsayal aktif yüzey alanının (ECSA) azalmasından kaynaklanan performansın zamanla azalmasıdır. Katot performansının zamanla azalmasındaki en önemli etken özellikle potansiyel döngüsü sırasında platin katalizör çözünmesi ve karbon korozyonudur. Yakıt hücresi katot katalizörünün bozulmasına neden olan bu potansiyel döngüler çalışma-durma şartlarında, hareketli sistemlerde yakıt yetersizliği durumlarında oluşan yüksek voltaj yüklemelerinden oluşmaktadır. Platin

partiküllerinin birleşmesi ile topaklaşması sonucunda aktif yüzey alanında azalma meydana gelmektedir. Bu sebepten dolayı, katalizörün bozulmasına, performansının azalmasına neden olan mekanizmaların anlaşılması, katalizör tabakası için daha dayanıklı malzemelerin dizaynı açısından büyük önem taşımaktadır.

PEM Tipi Yakıt Hücreleri katalizör tabakasında görülen dayanıklılık sorunları 4 ana başlık altına toplanabilmektedir.

- Platin iyonlarının çözünmesi veya oksitlenmesi
- Platin taneciklerinin topaklanması
- Karbon destek malzemesinin korozyona uğraması
- Yabancı maddeler ile katalizör tabakasının zehirlenmesi

4.1.1. PLATİN İYONLARININ ÇÖZÜNMESİ VEYA OKSİTLENMESİ

PEM tipi yakıt hücrelerinin katalizör tabakasında yaygın olarak kullanılan platin metali çalışma koşullarına bağlı olarak zamanla oksitlenebilmekte veya iyonik olarak çözünüp katalizör tabakasından ayrılabilir. Asidik ortamlarda platinin çözünmesi konusunda pek çok çalışma yapılmıştır. [M. Aoki ve ark., 2005; V. O. Mittal ve ark., 2006; V. O. Mittal ve ark., 2006; A. Ohma ve ark., 2007] Bu konudaki ilk çalışma Pourbaix tarafından yapılmış olup potansiyel ve pH'a bağlı olarak Platin atomlarının çözünme miktarı incelenmiştir. Pourbaix diyagramına göre 25 °C'de platin atomlarının çözünmesi için pH'ın 0'ın altında olması ve gerilimin 1.0-1.2 V arasında olması gerekmektedir. Platin atomlarının çözünme mekanizmasını açıklayan iki temel ihtimal bulunmaktadır. İlk ihtimal platin metalinin direkt olarak iyonlaşmasıdır. [H. A. Gasteiger ve ark., 2008] Bu reaksiyon sonrası oluşan gerilim değeri platin iyon konsantrasyonuna göre değişmektedir ve Denklem 4.2'ye göre hesaplanmaktadır.



$$\bullet E_0 = 1.19 + 0.029 \cdot \log [Pt^{+2}] \quad (4.2)$$

Platin atomlarının ikinci çözünme mekanizması iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada Platin atomlarının yüzeyi oksitlenmektedir. Bu reaksiyon sonrası oluşan gerilim değeri pH'a bağlı olarak Denklem 4.4'de gösterilmektedir. Daha sonra H^+

iyonları oksitlenmiş yüzeyle reaksiyona girip Platin atomlarının iyonlaşıp yüzeyden kopmasına sebep olmaktadır. Bu reaksiyon sonrasında oluşan Platin iyonu miktarı pH'a bağlı olarak değişmektedir.



$$\bullet \quad E_0 = 0.98 - 0.59 \cdot pH \quad (4.4)$$



$$\bullet \quad \log [Pt^{+2}] = -7.06 - 2 \cdot pH \quad (4.6)$$

PEM tipi yakıt hücrelerinin normal çalışma koşullarında platin katalizörler genellikle termodinamiksel olarak kararlı bir davranış göstermekle beraber başlama ve kapama sırasında yüksek gerilimlerin oluşması gibi beklenmedik durumlar gerçekleştiğinde platin tanecikleri zaman zaman iyonlaşabilmektedir. [H. A. Gasteiger ve ark., 2008]

Platinli katalizörlerde iyonik çözünmeye de yol açan oksitlenme kolaylıkla gerçekleşebilmektedir. İlk yapılan çalışmalarda 3 boyutlu PtO yapısının oluşmasının Platin yüzeyine OH⁻ gruplarının adsorbe olması ile başladığı belirtilmiştir. [V. O. Mittal ve ark., 2006] Bu çalışmalar ışığında 3 boyutlu PtO yapısının 4 aşamada gerçekleştiği anlaşılmıştır. İlk olarak 0.27-0.85 V gerilim değerlerinde su molekülleri eksi yüklü oksijen atomları sayesinde platin taneciklerinin yüzeyine adsorbe olmaktadır. Gerilim değeri arttıkça (0.85-1.15V) platin yüzeyindeki su molekülleri yüzeyden koparken oksijen yüzeye adsorbe olmaktadır, oksijen atomlarının üzerinde ikinci tabaka olarak su molekülleri bulunmaya devam etmektedir. Gerilim değeri daha yüksek değerlere çıktığında ikinci tabakadaki su molekülleri de yüzeyden kopar ve bu tabakaya da oksijen atomları adsorbe olur. Bu dizilim oluşuktan sonrasında çok kuvvetli dipol-dipol kuvvetlerinin etkisiyle ilk monotabakadaki oksijen atomları platin atomları ile yer değiştirip 3 boyutlu PtO kafesinin oluşmasını sağlarlar. Oluşan bu platin oksit tabakası hareket edebilmekte ve yüksek enerjili noktalara doğru hareket ederler. [A. Ohma ve ark., 2007] Gerilim değeri daha da arttıkça yine hareket edebilen PtO₂ bileşiği oluşmaktadır.

Sıvı elektrolit içersinde Platin metalinin çözünmesi inceleyen birçok çalışma yapılmıştır. Sıcaklık, pH, gerilim ve kafes yapısı platin metalinin çözünmesini etkileyen parametrelerdir. [E. Guilminot ve ark., 2007; M. Cappadonia ve ark., 1995]

Platin çözünmesi sıcaklık arttıkça Arrhenius eşitliğine göre artarken, pH azaldıkça lineer olarak artmaktadır. Gerilime göre ise platin çözünmesi değişiklik bir davranış göstermektedir. Düşük gerilimlerde pek çözünme gözünmezken, gerilim arttıkça çözünme miktarı artmaktadır. Belli bir gerilim değerinden sonra yüzey oksitlendiğinden çözünme miktarı tekrar azalmaktadır. [M. Cappadonia ve ark., 1995] Farklı kafes yapısına sahip platin taneciklerinde farklı platin çözünmesi davranışları gözükmemektedir. (111) şeklinde yönelmeye sahip platin taneciklerinde çözünme (100) ve (110) şeklinde yönelmiş taneciklere göre daha fazladır. [Y. S. Kim ve ark., 2003]

PEM tipi yakıt hücrelerinde katalizör tabakasında iyonlaşarak çözünen platin tanecikleri 2 farklı yol izleyebilirler. İlk olarak çözülmüş halde bulunan platin iyonları tekrar karbon destek üzerinde başka bir platin atomu üzerinde indirgenebilirler. Böylece platin tanecikleri birbiriyle birleşir ve topaklaşma gerçekleşir. İkinci yolda ise platin iyonları hidrojen gazının da yardımıyla iyonomerlerineksi (-) yüklü uçlarına bağlanırlar ve yakıt hücresinin iyonik iletkenliğini düşürürler.

4.1.2. PLATİN TANECİKLERİNİN TOPAKLANMASI

PEM tipi yakıt hücrelerindeki performans düşüşünde etkili olabilecek en önemli unsurlardan biri katalizör tabakasının aktif yüzey alanının azalması olarak düşünülmektedir. Katalizörlerin aktif yüzey alanlarındaki düşüşte baş aktör katalizörlerin topaklaşmasıdır. PEM tipi yakıt hücrelerinin katalizör tabakasında topaklaşma olayı iki farklı şekilde gerçekleşmektedir. Bunlar; platin taneciklerinin karbon destek malzemesi yüzeyinde yürümesi ve katalizör taneciğinin iyonlaşıp destek malzemesinden kopup daha sonra başka bir platin taneciği üzerinde tekrar indirgenmesi prensipleridir. [H. A. Gasteiger ve ark., 2008]

Platin taneciklerinin karbon destek malzemesi üzerinde hareket edip başka bir platin taneciğine yapışmasını sağlayan kuvvet taneciklerin yüzey enerjilerini azaltmak istemeleridir. Bu tip topaklaşma mekanizması özellikle düşük gerilim değerlerinde platin atomunun iyonlaşmasının çok zor olduğu durumlarda baskındır. [H. A. Gasteiger ve ark., 2008]

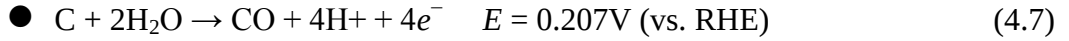
PEM tipi yakıt hücrelerinde gerilim değeri genellikle 0.4-1.0 V aralığında kalsa bile bazı durumlarda 1V'un da üstüne çıkabilmektedir. Gerilim değerinin 0.85V'un üstünde olduğu durumlarda platin tanecikleri iyonlaşabilmektedirler. İyonlaşan platin tanecikleri yüksek enerjili başka platin taneciklerinin üzerinde indirgenip oradaki tanecik ile birleşirler. Platin iyonları elektrolit üzerinden taşınırken iyonlaşma sonrası ortaya çıkan elektronlar karbon destek malzemesi üzerinden topaklaşma yaşanan yere hareket ederler. Bu topaklaşma mekanizmasına elektrokimyasal Ostwald Ripening tipi topaklaşma denilmektedir. [H. A. Gasteiger ve ark., 2008] Alümina, silika gibi yalıtkan destek malzemeleri kullanıldığında topaklaşma görülmemektedir, çünkü topaklaşmanın gerçekleşebilmesi için elektronların da indirgenmenin olabileceği noktaya hareket etmesi gerekmektedir.

4.1.3. KARBON DESTEK MALZEMESİNİN KOROZYONA UĞRAMASI

Karbonun değişik formları, fosforik yakıt hücreleri ve PEM tipi yakıt hücrelerinde GDL, çift kutuplu plakalar ve katalizör desteği gibi birçok yerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbonun bir çeşidi olan karbon siyahı, katalizör tabakasında destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Destek malzemesi olarak kullanılan karbon siyahı; yüksek elektrik iletkenliğe (1-10 S/cm), yüksek BET yüzey alanına (100-1000 m²/gr), gözenekli yapı oluşturması gibi özelliklere sahiptir.

Özellikle otomotiv uygulamaları için, destek malzemesi olarak kullanılan karbon, değişik çalışma şartlarında test edilmekte ve dayanıklılık değerleri belirlenmektedir. Yakıt hücresinin çalışma-durma döngüsü ve anot kısmında meydana gelen bölgesel yakıt yetersizlikleri, karbon korozyonunun en önemli nedenlerindendir. Daha önceden yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, destek malzemesi olarak kullanılan karbon, özellikle otomotiv uygulamalarındaki dayanıklılık gereksinimlerini karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Karbon yerine destek malzemesi olarak kullanılan modifiye edilmiş, grafitleştirilmiş karbon, karbon destek malzemeleri, grafitleştirilmemiş karbon destek malzemesine göre daha fazla korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür.

Tipik karbon korozyonu mekanizması eşitlik (4.7) 'de verilmektedir. Karbonun fosforik asit yakıt hücresindeki korozyon mekanizması ve kinetiği, potansiyostat ile yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki gibi belirlenmiştir.



Oluşan CO₂' nin oksitlenmesi ile oluştuğu ileri sürülmektedir. Yüksek yüzey alanına sahip karbon siyahı yüzeyinde oksit oluşumu ve CO₂' nin oluşumunun aynı anda gerçekleştiği ileri sürülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda karbon siyahı olarak kullanılan Vulcan XC-72 nin yüzeyinde oda sıcaklığında 1V' un üzerinde, 65 °C' de 0,85 V' un üzerinde yüzey oksitlerinin gözlemlendiğini göstermektedir.

Daha önceden yapılan çalışmalar sonucunda otomotiv uygulamalarında, yakıt hücresi dinamik çalışma şartlarında anot ve katot kısımlarının bulunduğu potansiyel aralığının, bazı durumlarda, destek malzemesi olarak kullanılan karbon siyahının durağan olduğu potansiyel aralığı dışında olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.4. YABANCI MADDELER İLE KATALİZÖR TABAKASININ KİRLLENMESİ

Katalizör kirlenmesi olarak bilinen, impüritelerin yakıt hücrelerine olan etkileri yakıt hücrelerinin çalışması ve uygulamalarında en önemli konulardan biridir. Katalizör kirlenmesi yakıt hücresinin performansını ve dayanıklılığı direk olarak etkileyen faktörlerin başında gelmektedir. Oluşan kirlenmeler en çok, yakıt hücresini oluşturan bileşenlerden olan MEA tabakasını etkilemektedir. Havadaki ve hidrojen gazındaki kirlilikler hem anot hem de katot tarafının performansını etkilemektedir. Genel olarak katalizör tabakasının kirlenmesi üç ana kategoriye ayrılabilir: [Vielstich W. ve ark., 2003]

- Hem anot hem de katot tabakalarının kirlenmesi ile katalizör tabakalarında meydana gelen kinetik kayıplar yada performans kayıpları.
- Membran ve iyonomerde meydana gelen direnç artışları sebebiyle ohmik kayıpların artması.
- Gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakasının su severlik ve su sevmezlik özelliklerinin kirlenme ile değişmesi ile meydana gelen transport kayıpları.

Yukarıda bahsedilen üç temel etki arasından katalizör tabakasının kirlenmesi nedeniyle kinetik ve performans kayıplarının ortaya çıkması en önemli etkindir.

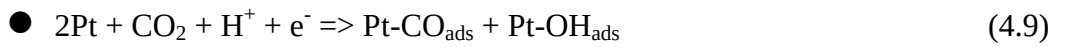
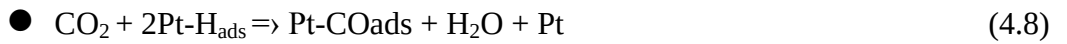
4.1.4.1. ANOT KATALİZÖR TABAKASININ KİRLLENMESİ

Hidrojen üretimi sırasında doğalgaz, metanol, petrol ve dizel kullanıldığından ürün olarak %40-75 hidrojen, %25 CO₂, %1-2 CO elde edilmektedir. Bir seri işlem

sonrasında CO' nun büyük bir kısmı uzaklaştırılsa da kalan çok az CO, katalizör tabakasını etkilemektedir. Ayrıca hidrojen üretimi sırasında yan ürün olarak asitli sülfür organikler ve H₂S oluşmaktadır. 50 ppm seviyelerindeki CO, 20 ppm seviyelerindeki H₂S anot katalizöründe büyük hasarlara neden olmaktadır. Bu sebepten dolayı anot katalizör tabakasının kirlenmesi, katot katalizör tabakasının kirlenmesine nazaran daha çok üzerinde araştırma yapılan bir konudur.

Karbon monoksit platin katalizör yüzeyine kuvvetli bir şekilde tutunur. Özellikle 100 °C den daha düşük sıcaklıklarda yapılan deneylerde 10 ppm den daha fazla miktardaki CO, yakıt hücresi performansını önemli derecede düşürmektedir. [Vielstich W. ve ark., 2003]

Hidrojen üretimi sırasında ürün olarak ortaya çıkan % 25 seviyelerindeki CO₂, özellikle yüksek akım yoğunluğu seviyelerinde performansa büyük miktarda etki etmektedir. 8 Örneğin 0,35 mgPt/cm² katalizör miktarı sahip bir PEM Tipi yakıt hücresinde %20 oranında CO₂ ' ya sahip yakıt kullanıldığında 0,6 A/ cm² değerinde performansta %47' lik performans düşüşü gözlemlenmiştir. Bu düşüşün nedeni ise yakıt hücresinin çalışması sırasında yakıttan gelen CO₂'nin CO ya dönüşmesidir. CO₂ seviyesi %1 civarlarında olsa bile yakıt hücresi çalışma koşullarında oluşan CO gazı, katalizör tabakasındaki Platin aktif yüzey alanının %50 sini bloke edecek kadardır. Aşağıdaki eşitliklerde CO₂ nin CO ya dönüşme ve oluşan CO' nun Pt yüzeyini bloke etmesini gösteren kimyasal reaksiyonlar görülmektedir. [A. Lasia, 2002]



H₂S yakıt hücresi performansını CO' dan daha fazla düşürmektedir. CO gibi H₂S' de aktif Pt yüzeyine tutunur ve aktif katalizör yüzeyini bloke eder. Aşağıdaki eşitliklerde Pt ile H₂S arasında meydana gelen reaksiyonlar görülmektedir.



H₂S' yi Pt yüzeyinden koparmak için yakıt hücresi şartlarının 0,4V, 90 °C; 0,5V 60 °C yada 0,6V, 30 °C olması gerekmektedir. H₂S' nin Pt yüzeyine tutunması, Pt yüzeyinde stabil olması ve Pt yüzeyinden kopması sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Platin yüzeyine absorbe olmuş H₂S ve SH kararlı yapıda değildir ancak yüzeye absorbe olmuş S ve H kararlı haldedir. [K. Mund ve F. V. Sturm, 1975; R. De Levie, 1963; B. Sapoval ve ark., 1988; J. C. Wang, 1988; B. Sapoval, 1987]

Yakıt hücresine beslenen yakıtın amonyum ihtiva etmesi ayrıca katalizör tabakasının zehirlenmesine yol açmaktadır. Kullanılan yakıtın NH₃ ihtiva etmesi, ppm seviyelerinde de olsa yakıt hücresi performansında önemli düşüslere neden olmaktadır. NH₃ ayrıca yakıt hücresinde kullanılan membran ve iyonomerler ile birlikte reaksiyona girerek elektronik iletkenliğin artmasını sağlamaktadır. Normal şartlarda amonyum gazının Pt yüzeyine tutunma eğilimi yoktur.

Yakıt hücresi anot katalizör tabakası yüzeyine tutunan CO' nun uzaklaştırılması için kullanılan 3 değişik yöntem vardır; CO toleransı olan katalizör kullanmak, yüksek çalışma sıcaklıklarına çıkmak, yakıtı kullanılmadan önce CO giderici işlemlere tabi tutmak.

4.1.4.2. KATOT KATALİZÖR TABAKASININ KİRLLENMESİ

NO_x, SO_x, NH₃, O₃ ve bazı organik uçucular katot katalizör tabakası için zehirleyici etki göstermektedir. Katalizör tabakası üzerine yapılan çalışmaların çoğunun ORR (oksijen indirgenme reaksiyonu) üzerine yapılması bu konu üzerinde çok fazla araştırma yapılamamasına neden olmuştur.

SO_x, asidik bir impüritedir ve yakıt hücresinde SO_x bulunması yakıt hücresinin ph' ının azalmasına neden olur ve MEA içinde serbest asitlerin oluşmasına neden olur. Meydana gelen bu olay ise potansiyel kaymalara neden olur. Ayrıca SO_x, Pt yüzeyine absorbe olur ve oksijenin reaksiyon vereceği aktif bölgeleri bloke eder ve yakıt hücresi performansını düşürür. Yapılan çalışmalarda yakıt hücresine beslenen gazın 5 ppm seviyelerinde SO₂ ihtiva etmesi durumunda performansın %78 azaldığını göstermiştir. [W. Sun ve ark., 2005] SO₂ zehirlenmesi ayrıca hücre potansiyeli bağlı olarak değişmektedir. Düşük voltajlarda daha fazla SO₂ zehirlenmesi gözlemlenmektedir. Yakıt hücresinin nem oranı ve çalışma basıncı da bu etkileşimi değiştirmektedir. [F. Jaouen ve ark., 2002]

SO₂, katalizörün aktif bölgelerine tutunur, MEA' nın su severlik-su sevmezlik özelliğini değiştirir ve su yönetimini zorlaştırır. Ancak en büyük performans düşürücü etkisi katalizörün aktif yüzey alanını bloke etmesinden kaynaklanmaktadır. SO₂ zehirlenmesi ORR reaksiyonu önemli derecede etkilemektedir hatta SO₂ seviyesi belirli bir seviyeye ulaştığında ORR mekanizmasını değiştirmektedir. [D. M. Bernardi ve M. W. Verbrugge, 1992; L. X. You ve H. T. Liu, 2006]

Eğer hücre potansiyeli OCV' ye (açık hat hücre gerilimi) getirilip bekletilirse, SO₂ zehirlenmesi olmuş katalizör kısmen eski haline dönebilir. Zehirleyici gaz içeren kaynağın kesilmesi ve zehirlenmiş katalizöre CV yapılması, zehirlenmiş katalizör tabakasının daha iyi haline getirilmesi için uygulanan diğer iki yöntemdir. Ancak bu yöntemler kullanılsa bile %100 geri dönüşüm meydana gelmez. [F. Jaouen ve ark., 2002]

NO_x, yakıt hücresi katot katalizör tabakasında görülen zehirlenmeye neden olan diğer impüritedir. Bu impüritenin yakıt hücresindeki oranı arttıkça, hücre potansiyelinde düşüşler meydana gelmektedir. 21 Eğer hücre kısa süreli NO_x kontaminasyonuna maruz kalmış ise saf oksijen beslenerek hücre tamamen eski haline dönebilir ancak uzun süreli kirlenmeye maruz kalan katot tabakası tamamıyla eski haline döndürülemez. Geri dönüşüm için iki yöntem kullanılmaktadır; NO_x oksidasyonu ve NO_x redüklenmesi. [M. Eikerling, 2006]

NH₃ ve H₂S, genelde yakıtta bulunması rağmen havada da bir miktar bulunabilmektedir. Katot reaksiyon voltajı NH₃' ün kararlı olduğu potansiyel aralığında bulunduğundan, NH₃' ün katot katalizör tabakasını nasıl zehirlediği tam olarak anlaşılamamıştır. Ancak daha önce de belirtildiği gibi NH₃, iyonomer ve membran ile reaksiyona girerek elektronik iletkenliği artırmaktadır ve aynı zamanda proton iletkenliğini azaltır. NH₄⁺ oluşumu elektriksel çifte tabaka bölgesinin gradyanını etkiler ve performansa etkide bulunabilir. [Y. A. Chizmadzhev ve Y. G. Chirkov, 1988] Anotta olduğu gibi katotta da H₂S, katalizör tabakasının zehirlenmesine neden olmaktadır. [W. Sun ve ark., 2005]

Uçucu organik bileşenler (ör: benzen), yakıt hücresi katot katalizör tabakasına zehirleyici etki etmektedir. Benzenin hücreyi kirletmesi akım yoğunluğuna bağlı

olarak değişim göstermektedir. Benzenden kaynaklanan performans düşüşü, kirletici kaynak kapatıldıktan sonra eski haline dönmez. [K. Karan, 2007]

Tolundan kaynaklanan kirlenmeler, kinetik bölgede daha etkindir. Katot katalizör tabakasının su sevmezliğini azaltır ve hücrenin kolayca su basmasına neden olmaktadır. [Z. Xia ve ark., In Press; E. B. Easton ve P. G. Pickup, 2005]

Ozon, havada çok az miktarda bulunur ve çok kuvvetli bir oksitleyicidir. Ozon zehirlenmesi, diğer kirletici etkenlerin tersine performansta artışlara neden olmaktadır. Yüksek akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmez ancak düşük akım yoğunluğu değerlerinde belirgin artışlar görülmektedir. [E. B. Easton ve P. G. Pickup, 2005]

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan deneysel çalışmada katalizör destek malzemesi olarak kullanılan Vulcan XC-72, silika ile modifiye edilmiş ve katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Yapılan yakıt hücresi testleri ile de destek malzemesine eklenen silika miktarının yakıt hücresi performansına ve dayanıklılığına olan etkileri araştırılmıştır.

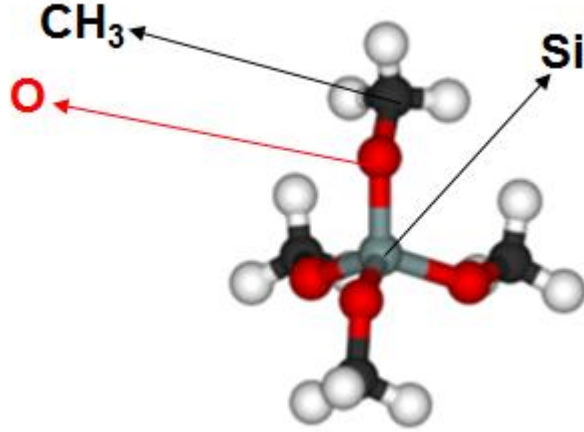
5.1. KATALİZÖR TABAKASININ HAZIRLANMASI

Yapılan çalışmada günümüzde yaygın olarak kullanılan Vulcan® XC-72 destek malzemesi modifiye edilmiş ve yapılan bu işlemin yakıt hücresi performansı ve dayanıklılığı üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, hazırlanan bu altlık malzemesinin yanı sıra, katalizör sentezi sırasında Pt ile aynı zamanda kobalt tuzu kullanılarak çöktürme işlemi yapılmış ve Pt-Co/C, Pt-Co/C-SiO₂ katalizörleri hazırlanmış ve yakıt hücresi performans deneyleri yapılarak yapılan modifiye işlemlerinin performansa ve katalizör tabakasının dayanıklılığı üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

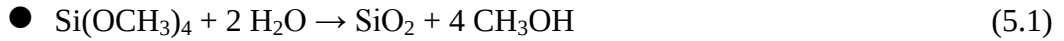
5.1.1. ALTLIK MALZEMESİNİN HAZIRLANMASI

Bu tez çalışmasında destek malzemesinin dayanıklılığını arttırmak için karbon-silika kompozit destek malzemesi kullanılmıştır. Tez çalışması sırasında sol-jel metoduyla elde edilen silika karbon ile karıştırılarak yüksek yüzey alanlı kompozit bir destek malzemesi elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda aerogel yapıda karbon ile çok yüksek performans elde edilmiş olmasına rağmen bir süre sonra performansta düşüş gözlemlenmiştir. Silika elektriksel iletkenliği olmayan bir malzeme olduğundan PEM tipi yakıt hücrelerinde tek başına kullanılamaz. Daha önce karbon nanotüpler üzerine SiO₂ kaplamak suretiyle karbon-silika kompozit malzemeleri denenmiştir. Bu malzemelerde performans ve dayanıklılık artışı görülmüştür. [S. Takenaka ve ark., 2010]

Silika başlangıç malzemesi olarak Tetra methyl ortho silicate (TMOS) seçilmiştir. TMOS'un yapısı Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Bu malzemenin seçilmesinin nedeni kolaylıkla çok küçük tane boyutlarında silika elde edilebilmesidir. TMOS'a su eklendiğinde metil grupları oksijen atomlarından koparlar ve silika elde edilir. Bu reaksiyon Denklem 5.1'de gösterilmektedir. Ayrıca katalizörü zehirleyebilecek safsızlıklar da bulundurmaması bu malzemenin ikinci bir avantajlı yanıdır.



Şekil 5.1 TMOS'un Yapısı



Günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan Vulcan XC-72 katalizör destek malzemesi dayanıklılık açısından yeterli dirence sahip değildir. Bu tez çalışması kapsamında karbon yüzeyinin modifikasyonu için yüzeyi çok ince bir silika (SiO_2) tabakası ile kaplamak düşünülmüştür. Literatürde karbon yüzeyini silika ile kaplamanın dayanıklılığı arttırdığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Silika yalıtkan bir malzemedir, yani katalizörün aktif yüzey alanını düşürücü bir etkisi vardır. Bu sebeple yüzeye kaplanan silika miktarı çok düşük seviyelerde tutulmuştur. Silikanın bu kötü özelliğinin yanında kullanılmasına sebep olan dayanıklılığı artırma etkisi de bulunmaktadır. İletkenlik gerektirmeyen yerlerde kendi başına destek malzemesi olarak kullanılan silika aynı zamanda yüzey alanını da bir miktar artırmaktadır. Yüzey alanı artışı iletkenlikteki kaybı giderilebilmektedir.

C- SiO_2 kompozit destek malzemesi hazırlanmasında Vulcan® XC-72 karbonu ve silika başlangıç malzemesi olarak Tetra Methyl Ortho Silikat (TMOS) kullanılmıştır. Vulcan XC-72 karbon'un iyice ıslatılması için etanol solüsyonu kullanılmıştır. 1g Vulcan XC-72'ye 60 ml etanol-su solüsyonu (3:2) eklenmiştir. Bu karışıma manyetik balık eklenip çok hızlı bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım 1 saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. İstenilen SiO_2 oranına göre TMOS, karışıma (360µl, 720µl, 1080µl, 1560µl,) eklenmiştir. Karışıma son olarak 40ml su eklenmiş ve karışım ağzı kapalı olarak 96 saat boyunca karışması için manyetik karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Bu işlem sonrasında istenilen orana yakın SiO_2 karbon

yüzeyine kaplanmıştır. Daha sonraki işlemde ise hazırlanan solüsyonlar vakum ile Whatman 50 filtre kâğıdı kullanılarak süzölmüştür. Süzöntü 3 kez etanol su karışımı ile yıkanmıştır. Daha sonra filtre kâğıdının üzerinde kalan süzöntü vakumlu etüvde 2 saat kadar 80 °C’de kurutulmuştur. Kurutulan malzeme havanda dövölmüş ve elekten geçirilerek toz halinde destek malzemesi elde edilmiştir.

Elde edilen destek malzemesinde karbon taneciklerinin yüzeyinin silika ile kaplandığı öngörölmektedir. Literatürdeki nanotüp ile yapılan çalışmalarda yüzeyin birkaç nanometre kalınlığında silika ile kaplandığı belirtilmiştir. Bu destek malzemesi ile sentezlenen katalizör malzemelerinde az da olsa bir performans artışı gözlemlenmiştir. [S. Takenaka ve ark., 2010] Tablo 5.1’de istenen silika oranlarına bağılı olarak destek malzemesi solüsyonuna eklenen TMOS miktarları verilmektedir.

Tablo 5.1 Destek Malzemesine Eklenen TMOS Miktarları

Örnek Kodu	Eklenen TMOS miktarı (µl)
CS1	0
CS2	360
CS3	720
CS4	1080
CS5	1560

5.1.2. KATALİZÖR SENTEZİ

Yapılan tez çalışmasında katalizör sentezlenmesi için düşük sıcaklık indirgeme metodu kullanılmıştır. İndirgeyici ajan olarak sodyum bor hidrür kullanılması tercih edilmiştir. Bu seçim yapılırken sodyum bor hidrür’ün çok kuvvetli bir indirgeyici ajan olması göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca indirgeme işlemi sonrasında ortamda safsızlık bırakmaması da bu yöntemin tercih edilmesinin sebeplerindendir.

Hazırlanan destek malzemelerinden üzerinde platin taneciklerinin 3-5 nm boyutunda çöktürülmesine çalışılmıştır. Platin tanelerinin karbon desteğinin yüzeyinde homojen olarak dağılmış olması yüksek aktif yüzey alanı elde edilmesine yol açmaktadır. Platin başlangıç malzemesi olarak hegzakloro platinik asit ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Toz halinde temin edilen platin başlangıç malzemesinin sulu çözeltisi hazırlanmıştır. 1 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 'nin üzerine su eklenerek 0.5L'lik sulu çözeltisi hazırlanmıştır. İndirgeyici ajan olarak sodyum bor hidrür (NaBH_4) kullanılmıştır.

50 ml $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine 100 ml su ve manyetik balık eklenip manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Buna seyreltilmiş amonyum hidroksit (NH_3OH) eklenir. Çözeltinin pH'ı 5.0 oluncaya kadar amonyum hidroksit eklenmeye devam edilir. Bu karışım manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken destek malzemesi ve indirgeyici ajanın çözeltileri hazırlanır. 50mg destek malzemesine 10 ml etanol-su (2:3) karışımı eklenmiştir. Bu karışıma manyetik balık eklenip karışım 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda, 10 dakika ultrasonik banyoda ve 1 dakika ultrasonik homojenleştiricide karıştırılır. 5 mg NaBH_4 'e 13ml su eklenip hazırlanan sulu çözelti buzdolabına yerleştirilir. Çözelti yeterince soğuduktan sonra destek malzemesinin içinde bulunduğu çözelti ile karıştırılır. Bu karışım ultrasonik banyoda buzlu suyun içerisinde 5 dakika karıştırılır. Ultrasonik karıştırıcıda çözeltiler karıştırılırken çözeltinin ısınmamasına dikkat edilir. Karışım son olarak 1 dakikalığına yine buzlu su içerisinde ultrasonik homojenleştiricide karıştırılır. Hazırlanan destek malzemesi ve indirgeyici ajan içeren çözelti, manyetik karıştırıcıda çok hızlı bir şekilde karıştırılan pH'ı 5.0 olan platinik asit çözeltisine bir anda eklenir. Çözelti 5 dakika hızlı karıştırılır. Bundan sonra çözelti bir kenara ayrılarak kararlılaşması beklenir. Bekleme sonrası çözelti vakumla Whatman 50 süzgeç kâğıdından geçirilir. Süzgeç kâğıdında kalan kalıntı 3 kez etanol-su (2:3) karışımı ile yıkanır. Süzgeç kâğıdının üzerinde kalan süzüntü vakumlu etüvde 80 °C'de 2 saat kurutulur. Kurutulan malzeme havanda dövülerek elekten geçirilerek ince toz halinde katalizör elde edilir. İşlem sonucunda % 45 Pt içeren Pt/C ve Pt/C-SiO₂ katalizörler elde edilir. Bu işlemler modifiye edilmiş değişik destek malzemeleri kullanılarak yapılmış ve değişik oranlarda SiO₂ ihtiva eden katalizörler hazırlanmıştır.

İkinci aşama olarak Pt nin yanında Kobalt tuzu kullanılarak Co metali destek malzemesi üzerine çöktürülmüş ve Pt-Co/C, Pt-Co/C-SiO₂ katalizörleri

sentezlenmiştir. Kobalt metali kaynağı olarak $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. 25 gr kobalt tuzu 1000 ml deiyonize su içerisinde katılmış ve depolama çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu depolama çözeltisinden 50 ml alınmış ve üzerine 450 ml su eklenerek ara çözelti hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada Pt ve Pt:C katalizörleri hazırlanmıştır. 18,6 mg NaBH_4 + 46,5 ml su ve 75 mg destek malzemesi + 14,4 ml su-metanol (3:2) karışımları hazırlanmıştır. Katalizör sentezi sırasında kullanılacak karışımlar hazırlandıktan ve karıştırıldıktan sonra katalizör sentezi işlemine geçilmiştir. Karışımların hazırlanması ve katalizörlerin sentezlenmesi sırasında kullanılan işlemler sadece Pt içeren katalizörlerin sentezlenmesi sırasında izlenen aşamalarla aynıdır.

Katalizör sentezleri tamamlandıktan sonra son işlemlerinden işlemler yapılarak Pt/C, Pt-Co/C, Pt/C- SiO_2 , Pt/C- SiO_2 içeren katalizörler elde edilmiştir. Tablo 5.2' de hazırlanan katalizörler ve sentez sırasında kullanılan başlangıç malzemeleri gösterilmektedir.

Tablo 5.2 Sentezlenen Katalizörler ve Kullanılan Başlangıç Malzemesi Miktarları

Katalizör Adı	Eklenen Pt Ana Çözeltisi ve Su Miktarı	Eklenen Co Ara Çözeltisi ve Su Miktarı	Kullanılan Destek Malzemesi	Kullanılan Destek Malzemesi	Kullanılan NaBH_4 ve Su miktarı	Öngörülen %Pt Miktarı	Öngörülen %Co Miktarı
A11	50 ml Pt-asit+100 ml su	0	CS1	0,50 gr	5,6 mg NaBH_4 + 14ml su	45	0
A21	50 ml Pt-asit+100 ml su	0	CS2	0,50 gr	5,6 mg NaBH_4 + 14ml su	45	0
A31	50 ml Pt-asit+100 ml su	0	CS3	0,50 gr	5,6 mg NaBH_4 + 14ml su	45	0
A41	50 ml Pt-asit+100 ml su	0	CS4	0,50 gr	5,6 mg NaBH_4 + 14ml su	45	0
A51	50 ml Pt-asit+100	0	CS5	0,50 gr	5,6 mg NaBH_4 +	45	0

	ml su				14ml su		
C11	50 ml Pt-asit+100 ml su	46,4 ml ara çöz.+20,2 ml su	CS1	75	18 mg NaBH ₄ + 46,5 ml su	45	20
C21	50 ml Pt-asit+100 ml su	46,4 ml ara çöz.+20,2 ml su	CS2	75	18 mg NaBH ₄ + 46,5 ml su	45	20
C31	50 ml Pt-asit+100 ml su	46,4 ml ara çöz.+20,2 ml su	CS3	75	18 mg NaBH ₄ + 46,5 ml su	45	20
C41	50 ml Pt-asit+100 ml su	46,4 ml ara çöz.+20,2 ml su	CS4	75	18 mg NaBH ₄ + 46,5 ml su	45	20
C51	50 ml Pt-asit+100 ml su	46,4 ml ara çöz.+20,2 ml su	CS5	75	18 mg NaBH ₄ + 46,5 ml su	45	20

5.1.3. YAKIT HÜCRESİ PERFORMANS TESTLERİ İÇİN MEA HAZIRLANMASI

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi yakıt hücresi performans testleri için değişik MEA hazırlama teknikleri bulunmaktadır. MEA hazırlanması için iki ana yaklaşım kullanılmaktadır. Gaz difüzyon tipi elektrotların membran üzerine sıcak baskı kullanılarak birleştirilmesi

● Decal transfer yöntemi

Decal Transfer Yöntemi: Bu yöntem Los Alamos National Lab (LANL)' da geliştirilmiştir. Genel işlem beş aşamada gerçekleşmektedir. [M. S. Wilson, 1993; M. S. Wilson ve S. Gottesfeld, 1992]

- I. İstenilen katalizörün, yeterli miktarda Nafyon kullanılarak mürekkep hazırlanır (1:3 ağırlık oranının kullanılması tavsiye edilmektedir).
- II. Nafyon çözeltisi ve katalizör karıştırıldıktan sonra gliserol ve su belirli oranlarda hazırlanan karışıma eklenir ve karıştırılır.

- III. Hazırlanan mürekkebin PTFE film üzerine istenilen katalizör miktarı elde edilinceye kadar tekrar tekrar kaplanması. Yapılan kaplamalar 130 °C de kurutulur.
- IV. Kullanılacak Nafyon membran kaplanmış iki PTFE film arasına yerleştirilir ve sandviç oluşturulur ve sıcak preste 145 °C de 90 saniye 200-400 psi de preslenir.
- V. Preslenmiş MEA soğuduktan sonra PTFE filmler preslenmiş sandviç yapıdan ayrılır.

Kullanılan MEA hazırlama yönteminde, mürekkep karışım PTFE film üzerine ekran yazma (screen printing) yöntemi ile kaplanmıştır. Bu yöntem ticari olarak kullanılan ekran yazma işlemi ile aynıdır. Kullanılan mürekkep viskoz özellik göstermelidir. Standart bir mürekkep karışımı hazırlamak amacıyla çeşitli katkıları bulunmaktadır ancak kullanılan katkı malzemelerini seçerken, yakıt hücresine zararlı etkisi olup olmayacağı dikkate alınmalıdır.

Hazırlanan toz halindeki katalizörlerden MEA oluşturmak amacıyla ilk önce katalizörlerin mürekkepleri hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm katalizör mürekkeplerinde kullanılan bileşenlerde belirli bir oran kullanılmıştır ve kullanılan bu oranlar literatürce de kullanılmaktadır. Tablo 5.3’ te kullanılan malzemeler ve oranları belirtilmektedir.

Tablo 5.3 Katalizör Mürekkeplerine Katılan Bileşenler ve Miktarları

Kullanılan Malzeme	Kullanım Oranı (gr)
Katalizör	X
Saf Su	10X
Nafyon Çözeltisi (%5 wt)	5X
İsopropanol	10X
Propandiol	10X

Katalizörlerin mürekkep karışımları hazırlandıktan sonra 30 dakika süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmış. Karıştırma işlemi tamamlanan mürekkep karışımları daha sonra buz banyosu içerisinde ultrasonik karıştırıcıda bir saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında karışım sıcaklığının artmamasına dikkat edilmiştir. Ultrasonik karıştırma işlemi biten mürekkepler daha sonra manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiş ve uçurma kaplama için gerekli kıvamı alması amacıyla içindeki bileşenler uçurulmaya başlamıştır. Uçurma işleminin daha kısa sürmesi amacıyla en yüksek sıcaklık 75 °C olmak şartıyla mürekkepler ısıtılmıştır. Çamur kıvamını alan mürekkepler artık ipek baskı (screen printing) yöntemi kullanılarak kaplamaya hazır hale gelmiştir. İpek baskı işlemi sırasında laboratuvar bünyesinde bulunan ATMA marka ipek baskı makinesi kullanılmıştır. Katalizörlerden MEA oluşturulması işleminde decal transfer yöntemi kullanılmıştır.

5.2. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYONU

5.2.1. FİZİKSEL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

5.2.1.1. TGA (THERMOGRAVİMETRİK ANALİZİS) ANALİZİ

Bu deney metodunda, belirli bir atmosfer ortamında (genellikle nitrojen veya oksijen) sıcaklığın fonksiyonu olarak örnek ağırlığında meydana gelen değişim gözlemlenmektedir. TGA, örneklerin kimyasal kompozisyon oranlarını belirlenmede kullanılan etkin ve kolay yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntemde malzemeyi oluşturan bileşenlerin termal bozunması dikkate alınarak yapıyı oluşturan bileşen oranları hesaplanabilmektedir. [R. J. Stalford, 1995]

Yapılan çalışmada TGA analiz yöntemi kullanılarak hazırlanan altlık malzemesini oluşturan bileşenlerin ağırlıkça yüzde miktarları belirlenmiştir. Karbon ve silikadan oluşan destek malzemesi, TGA analizi sırasında yeterli sıcaklıklara çıktığında, oksijen ortamında karbon yanma reaksiyonu vererek yanar ve kütle kaybına neden olur. Ancak silika bu sıcaklıkta kararlı halde bulunmaktadır. Sıcaklıkla meydana gelen bu kütle kaybı hesaplanarak yapıyı oluşturan bileşenlerin kütle oranları hesaplanmıştır.

5.2.1.2. PARTİKÜL BOYUTUNUN BELİRLENMESİ

Yapılan çalışmada parçacık boyutunun belirlenmesi amacıyla dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, seyreltik çözelti içerisindeki küçük parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi temeline dayanır. Saçılan ışığın şiddetindeki değişim, parçacığın hareketine buna bağlı olarak da parçacığın büyüklüğüne, ortamın viskozitesine ve sıcaklığa bağlıdır. Koloidal süspansiyonlar iki temel ışık saçılımı yöntemiyle karakterize edilir. Statik ışık saçılımı yöntemi polimerlerin molekül ağırlığı, dönme yarıçapı ve ikinci viral katsayı belirlenmesinde kullanılır. Dinamik ışık saçılımı yöntemi hidrodinamik büyüklük, difüzyon katsayısı, dağılım indeksi ve parçacık büyüklüğü dağılımının elde edilmesinde kullanılır. İki tekniğin birleştirilmesi, çözelti içerisindeki parçacığın yapısının belirlenmesi için bilgi verir. [J. B. Berne ve R. Pecora, 1976; B. Englitz, 2002]

5.2.1.3. FTIR SPEKTROMETRİSİ

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu $0,75\mu\text{m}$ ile $1000\mu\text{m}$ arasında kalan bölgeye infrared bölgesi denir. İnfrared ışınları, moleküllerin titreşim hareketleri ile absorplanır çünkü infrared ışıması, UV ve görünür bölge ışıması gibi elektronik geçişleri sağlayacak enerjide değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayacak kadar enerjiye sahiptir. Bir molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışınlarının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman bir absorpsiyon söz konusu olabilir.

Spektroskopik yöntemlerde ışıma şiddeti dalga boyunun yâda frekansın bir fonksiyonu olarak alınırken FTIR yönteminde zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Kaynaktan çıkan IR ışınları dalgaboyu ayırıcısından geçmeden örnek ile etkileşir. Böylece cihazın spektrum tarama hızında çok büyük bir düşüş olur. IR spektrometresinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Bu yöntemdeki amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişimleri incelemektir. IR spektrometresi ile bileşiğin bağ durumu, bağlanma yerleri gibi bilgiler elde edilebilir. [A. Faghri ve Y. Zhang, 2006; J. Gocłowski ve W. Urbaniak-Domagala, 2008]

5.2.2. KATALİZÖRLERİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Yakıt hücresi, elektrokimyasal bir cihaz olmasından dolayı elektrokimyasal metotlar yakıt hücresinin elektrot, membran ve katalizör bileşenlerini test etmek için kullanılması gereken bir yöntemdir. Potansiyel basamak (potential step), potansiyel tarama (potential sweep), döngüsel potansiyel (potential cycling), döner disk elektrot (rotating disc electrode), döner yüzük disk elektrot (rotating disc-ring electrode) ve empedans spektroskopisi (empedans spectroscopy) en çok kullanılan elektrokimyasal karakterizasyon yöntemlerinin başında gelmektedir. Adı geçen bu yöntemlerin geliştirilmesi ve modifiye edilmesi ile elde edilmiş başka yöntemler de elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılabilmektedir. [J. Zhang, 2008]

Bir elektrokimyasal reaksiyon en az üç aşamayı içermelidir; reaksiyona girecek reaktanların elektrot yüzeyine taşınması, reaktanların elektrot yüzeyine tutunması, elektrot yüzeyinde ya yükseltgenme ya da indirgenme ile yük transferi olması ve oluşan ürünlerin elektrot yüzeyinden uzaklaştırılması. Yapılan elektrokimyasal deneylerin amacı bu aşamaların detaylı bir şekilde anlaşılmasını sağlamaktır.

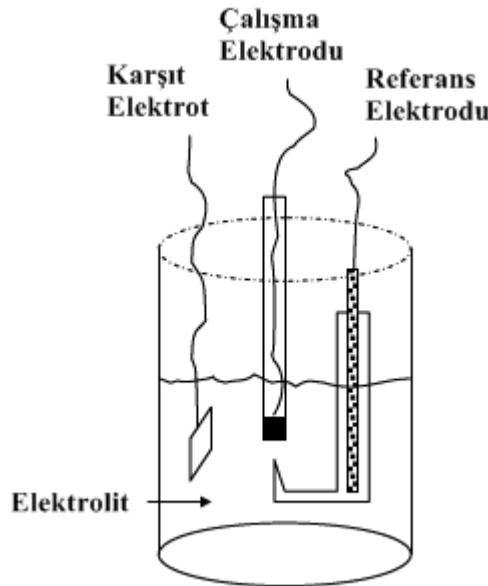
Karakterizasyonlar, değişik tip elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilebilir. Tipik olarak 3 çeşit elektrokimyasal hücre çeşidi bulunmaktadır; geleneksel 3-elektrotlu hücreler, yarı hücreler ve tek hücreler. Bu hücrelerde, karakterize edilecek elektrot çalışma elektrotu olarak çalışır ve hücreden elde edilen akım ya da hücre potansiyeli kontrol edilerek elektrokimyasal deneyler yapılmaktadır. Çalışma elektrotunda meydana gelen olaylar yapılan araştırmanın konusunu oluşturmaktadır. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrot olarak kullanılan elektrot bir devre oluşturur ve bu devreden geçen akım bu iki elektrot yüzeyinde bazı reaksiyonların oluşmasına neden olur. Yapılan deneylerde çalışma elektrotu yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar önemlidir, karşıt elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlarla ilgilenilmez.

Hücrede kullanılan elektrolitin çalışma elektrotunun potansiyeli üzerine olan etkisini minimuma indirmek amacıyla çalışma elektrotu ile birlikte bir de referans elektrot kullanılarak başka bir devre oluşturulur. İdeal olarak kullanılan referans elektrotu polarize olmaz ve bir potansiyel değerinde sabit olarak kalır. Voltaj ölçüm cihazlarında direnç vardır ve bu direnç devreden akan akım değerinin çok küçük

olmasına neden olur. Böylece elektrolitin potansiyele olan etkisi minimuma indirilmiştir olur.

5.2.2.1. GELENEKSEL 3-ELEKTROTLU HÜCRE

Şekil 5.2’ de geleneksel 3-elektrotlu hücrenin basit bir şeması görülmektedir. Karşıt elektrot olarak Pt tel ya da levha kullanılır ve kullanılan bu karşıt elektrotun yüzey alanı çalışma elektrotunun yüzey alanından çok daha fazladır. Çok daha fazla yüzey alanına sahip karşıt elektrot kullanılması bu elektrotun yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların çok hızlı olmasını sağlar ve burada oluşan reaksiyonlar çalışma elektrotu yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları etkilemez. Referans elektrot Luggin tüpün içinde bulunur. Referans elektrotun çalışma elektrotuna yakın olması elektrolitten kaynaklanan direncin azalmasını sağlamaktadır. En çok kullanılan referans elektrotlar $Pt/H_2/H^+$ (dinamik hidrojen elektrotu ya da standart hidrojen elektrotu), $Ag/AgCl/Cl^-$ (gümüş klorit elektrot), $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$ (kalomel elektrot).



Şekil 5.2 Geleneksel 3-Elektrotlu Elektrokimyasal Hücre

Seyreltik asit solüsyonları (ör: 0,1-1M) elektrokimyasal hücrelerde elektrolit olarak kullanılmaktadır. Yakıt hücresi reaksiyonlarının proton içermesi, elektrolit olarak asit çözeltileri kullanılmasını gerektirmektedir. Sülfürik asit (H_2SO_4) birçok çalışmada elektrolit solüsyonlarında kullanılmaktadır. Fakat sülfat iyonları (SO_4^{2-}) platin katalizör yüzeyine adsorbe olabilmekte ve reaksiyon kinetiğini etkileyebilmektedir. Sülfürik asit yerine perklorik asit ($HClO_4$) kullanılabilir. ClO_4^- iyonlarının

katalizör yüzeyine tutunma eğilimi göstermemesinden dolayı elektrolit solüsyonu olarak kullanılması sülfürik aside göre daha avantajlıdır.

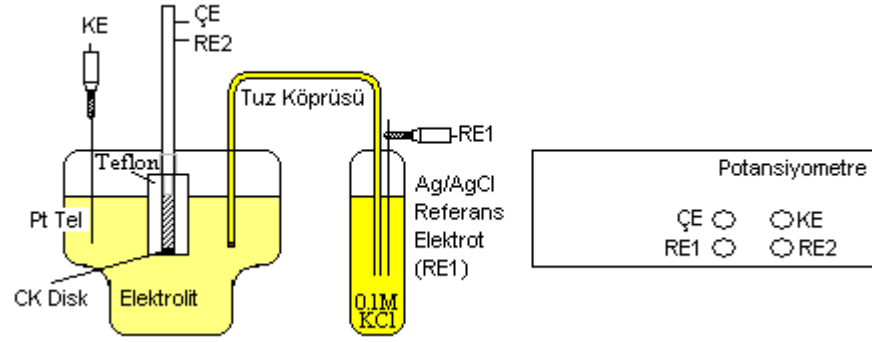
5.2.2.2. AKTİF YÜZEY ALANININ BELİRLENMESİ

Katalizörlerin performansları döngüsel voltametri cihazı ile ölçülmüştür. Döngüsel voltametrinde 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 voltametri denmiştir. Bu yöntemle redox aktif sistemlerin incelenmesi kolay ve ucuz olduğu için katalizör performanslarının belirlenmesinde bu yöntem tercih edilmiştir.

Döngüsel voltametri cihazı çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrodu olmak üzere üç ana kısımdan oluşur. 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.

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 üretilmesidir.

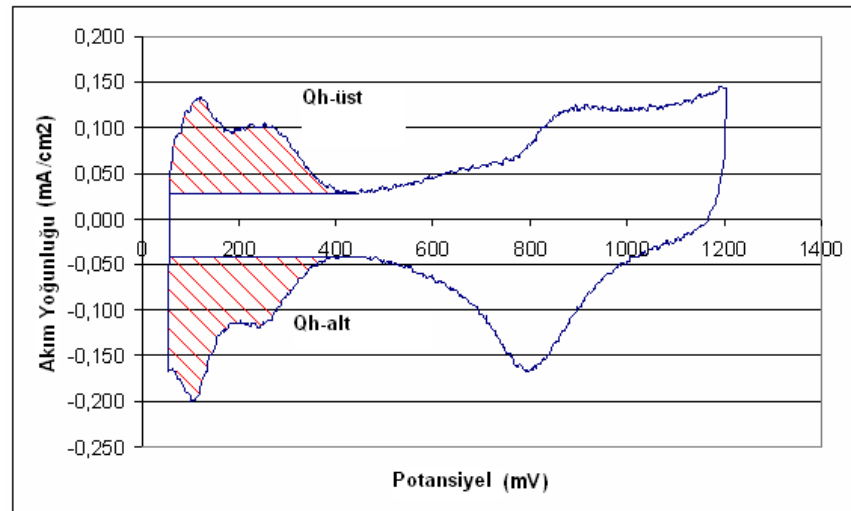
Hazırlanan elektrot, sıvı bir elektrolit, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrottan oluşan Şekil 5.3' deki gibi bir elektrokimyasal yarım hücre düzeneğinin içine daldırılır. Sıvı elektrolit olarak sülfürik asit veya perklorik asit kullanılmaktadır. [Hubert A. Gasteiger ve ark., 2005; U. A. Paulus ve ark., 2002] 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.



Şekil 5.3 Döngüsel Voltametri Cihazı [18].

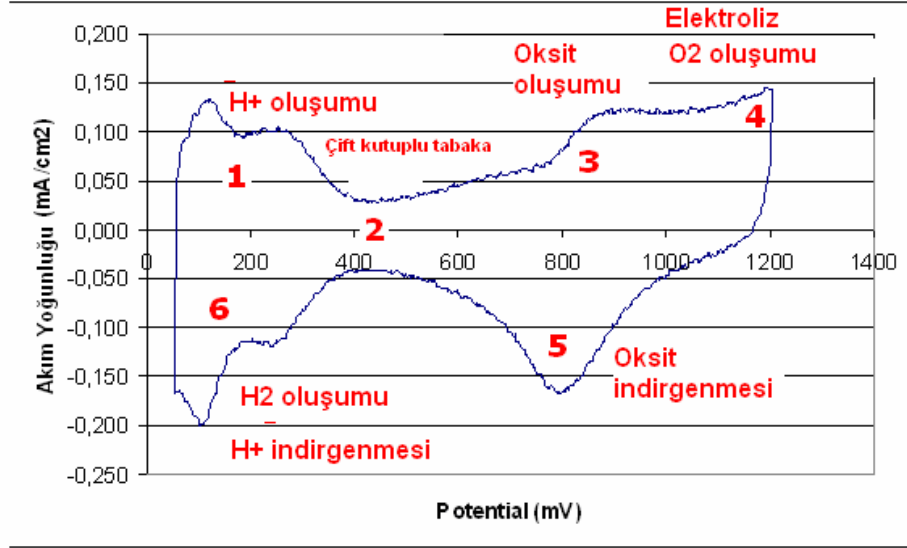
Çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrot bir potansiyometreye bağlanır. Potansiyometre aracılığıyla elektrokimyasal hücreye döngüsel voltametri deneyleri yaptırılır. Döngü yaklaşık olarak referans elektrota göre 0 – 1,4 V değerleri arasında yapılır. Burada hidrojen emildiği ve serbest bırakıldığı bölgelerde (Platin tepcikleri) çiftte 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. [Hubert A. Gasteiger ve ark., 2005; U. A. Paulus ve ark., 2002]

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



Şekil 5.4 Döngüsel Voltametri Deneyinden Elde Edilen Tipik Polarizasyon Eğrisi.

[F. Dundar, 2006]



Şekil 5.5 Döngüsel Voltametri Deneyi Sırasında Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar. [F. Dunder, 2006]



Yukarıda reaksiyonlardan 1 ve 5 nolu reaksiyonlar yakıt hücresi reaksiyonlarını, 4 nolu reaksiyon ise elektroliz reaksiyonlarını temsil etmektedir. Yaptığımız döngüsel voltametri deneylerinde -400, 500 mV değerleri arasında kalınmıştır. -400 mV Ag/AgCl referans elektrotunun potansiyelidir ve bu sebepten dolayı deneye -400 mV değerinde başlatılır ki bu değer normalde 0 mV değerine denk gelmektedir. Döngünün 500 mV da yani gerçekte 900 mV değerlerinde bitirilmesinin nedeni ise bu potansiyel değerinden yukarıda oksitlenme reaksiyonları olur ve oluşan metal oksidin indirgenme reaksiyonu zor olduğundan bu potansiyel değerinden yukarıya çıkılmaz.

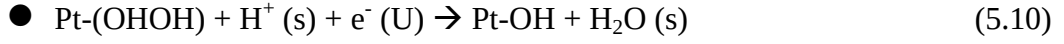
Toz halinde hazırlanan katalizörlerden ilk olarak hacimce 1:3 oranında olacak şekilde su ve alkolden oluşan bir solüsyon şeklinde hazırlanmış ve ultrasonik karıştırıcıda buz banyosu içinde 30 dk karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi biten solüsyonlar daha sonra cm^2 ' de $16\mu\text{g}$ Pt olacak şekilde çalışma elektrotu yüzeyine damlatma yapılarak kaplanmış, su ve alkolün uçurulmuştur. Su ve alkolün yüzeyden uzaklaşması için hiçbir ısıtma işlemi yapılmamış oda sıcaklığında bekletilme işlemi yapılmıştır. Kaplama işlemi yapılmadan önce çalışma elektrotunun yüzeyi alümina pasta kullanılarak parlatılmış ve daha sonra yüzey hassas bir şekilde alkol ve su kullanılarak temizlenmiştir.

Kaplama işlemi biten çalışma elektrotu daha sonra elektrokimyasal hücreye yerleştirilmiş ve 30 dk boyunca elektrolit içerisindeki oksijenin giderilmesi amacıyla elektrolit içerisine inert gaz olan azot gazı üflenmiştir. 30 dakika sonunda azot gazı elektrolit içerisinden çıkarılmış ve üfleme işlemi yüzeyde olmak kaydıyla deney süresince devam ettirilmiştir. Gaz geçirme işlemi tamamlandıktan sonra -400, 1000 mV potansiyel aralığında 500mV/s tarama hızında 1000 döngü yapılarak çalışma elektrotu yüzeyi temizlenmiştir. Daha sonra ise döngüsel voltametri deneylerine başlanmıştır. Döngüsel voltametri deneylerinde 20 ve 100 mV/s tarama hızlarında yapılmıştır.

5.2.2.3. KATALİZÖRÜN KİNETİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Katalizörlerin kinetik özelliklerinin tespiti için döner disk elektrot yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde çalışma elektrotu döndürülerek akım ve potansiyeli etkileyen etmenler ortadan kaldırılmıştır. Çalışma elektrotunun döndürülmesiyle kütle transferi ortadan kaldırılmıştır. Bu deneyde bir sınırlayıcı akım değeri elde edilir. Bu sınırlayıcı akım değerini negatif yönde yükseltmek için elektrot daha hızlı çevrilir. Döndürme hızıyla sınırlayıcı akımın değişimi incelenir. Bu değişimden yola çıkarak Levich katsayısı tespit edilir. Bu değer elektrolite bağlı olarak hesaplanan teorik Levich katsayısıyla karşılaştırılır. İki katsayı arasındaki orandan katalizör yüzeyinde 2 elektron transferi mi, 4 elektron transferi mi veya her ikisinin de beraber mi gerçekleştiği anlaşılabilir. Dolayısıyla H_2O_2 oluşumu hakkında fikir sahibi olunabilir. Elde edilen sonuç, bir sonraki yöntemle (H_2O_2 oluşumunun incelenmesi) H_2O_2 miktarını kesin olarak tayin edildiğinde sonuçların doğruluğu konusunda yardımcı olacaktır. Levich katsayısı ve döndürme hızının etkisini göz önüne alarak

kinetik akım tayin edilir. Aşağıda oksijen indirgenme reaksiyonları verilmiştir. [Frano Barbir, 2005]



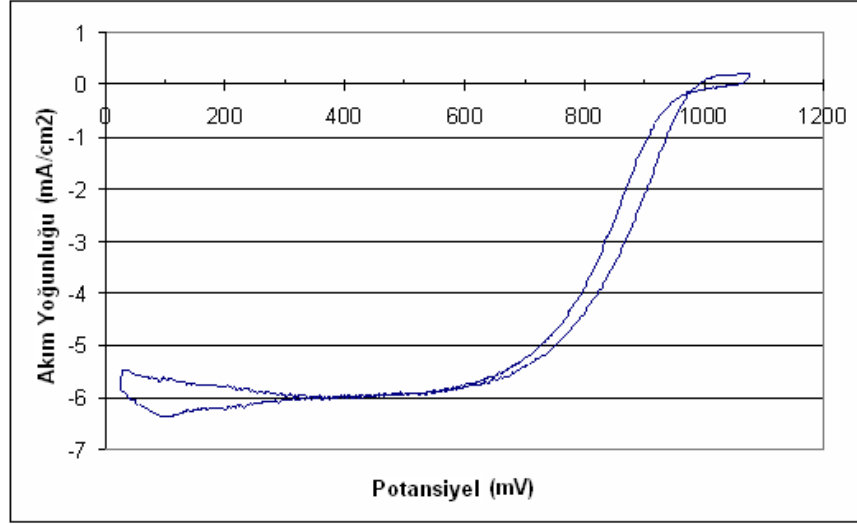
Kinetik akım değeri eşitlik 5.12 kullanılarak hesaplanabilir. [U. A. Paulus ve ark., 2002]

$$\bullet \frac{1}{i_k} = \frac{1}{i} - \left(\frac{1}{i_f} + \frac{1}{i_d} \right) = \frac{1}{i} - \left(\frac{L}{n_e F C_f D_f} + \frac{1}{B w^{1/2}} \right) \quad (5.12)$$

Burada i_f Nafyon tabakasından O_2 gazının difüzyonu sebebiyle gerçekleşen sınırlayıcı akım, i_d elektrotun yüzeyinde dönmeden bağımsız olarak sabit kalan elektrolit sebebiyle gerçekleşen sınırlayıcı akımdır. n_e transfer olan elektron sayısı, F Faraday sayısı, C_f Nafyon filmdeki O_2 konsantrasyonu $1,18 \text{ mol/m}^3$, D_f O_2 gazının nafyon filminden yayınma katsayısı $1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, B Levich katsayısı, L nafyon filmin kalınlığı $0,1 \mu\text{m}$ ve w elektrotun dönme hızıdır. Teorik Levich katsayısı 5.13 numaralı eşitlik ile hesaplanabilir. [U. A. Paulus ve ark., 2002; V. S. Murthi ve ark., 2004]

$$\bullet B_t = 0.62 n_e F D^{2/3} \nu^{-1/6} C_0 \quad (5.13)$$

Burada n_e transfer olan elektron sayısı, D elektrolitin difüzyon katsayısı, ν elektrolitin viskozitesi ve C_0 elektrolitin O_2 konsantrasyonudur.



Şekil 5.6 Tipik Döner Disk Elektrot Polarizasyon Eğrisi. [Y. J. Leng ve ark., 2002; U. A. Paulus ve ark., 2001]

Yapılan tez çalışmasında döngüsel voltametri deneyleri tamamlanan çalışma elektrotu, hücreden çıkarılmadan elektrolit içerinden oksijen gazı geçirilerek elektrolitin oksijenle zengin olması sağlanmış ve 1600 rpm de 20 ve 100 mV/s tarama hızları kullanılarak ORR deneyleri yapılarak kinetik parametreler hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

5.3. YAKIT HÜCRESİ PERFORMANS TESTLERİ

Yakıt hücresi testi için reaksiyona girecek gazların yakıt hücresine beslenmesi, akımın kontrol edilmesi, elde edilen sonuçların ekran yardımıyla gözlenmesi ve kaydedilmesi gerekmektedir. Farklı yakıt hücreleri test edilirken aynı yakıt hücresi test istasyonunun kullanılması gerekmektedir.

5.3.1. YAKIT HÜCRESİ POLARİZASYON EĞRİSİ

Yakıt hücresi performansı yakıt hücresi polarizasyon (akım yoğunluğu-hücre potansiyeli) grafiği ile karakterize edilmektedir. Yakıt hücresi performans deneyi sonucu elde edilen polarizasyon eğrisinde üç önemli bölge bulunmaktadır.

1. Hücreden, düşük değerlerde akım çekilirken, aktivasyon kaybı sebebiyle ani voltaj düşüşleri meydana gelir.
2. Normal değerlerdeki akımlar çekilirken, ohmik kayıplar nedeniyle hücre potansiyeli, çekilen akım ile birlikte lineer olarak azalır.

3.Yüksek akım yoğunluğu değerlerinde, kütle transferi kayıpları önemli hale gelir.

Polarizasyon eğrisi, açık hücre potansiyelinden başlayarak, önceden belirlenmiş bir voltaj değerine inene kadar çekilen akım ile birlikte hücre potansiyelinde meydana gelen değişimin kaydedilmesi ile oluşturulur. Polarizasyon eğrileri, düşük veya yüksek döngü hızlarında yapılabilir. Reaksiyona girecek gazların akış hızları en yüksek akım yoğunluğunda hücreye beslenmesi gereken stokimetricde sabitlenebileceği gibi değişen akım yoğunluğuna bağlı olarak değişen stokimetric değerleri de kullanılabilir.

Eğer polarizasyon eğrisi hem azalan hem de akım değerleri kullanılarak, akımın hem artan hem de azalan yöndeki eğrilerin birleşiminden elde edilirse, iki eğri birbiri ile tam çakışmaz ve bir histerisiz elde edilebilir. Bunun sebebi olarak ya hücrenin kuruması yada hücreyi su basması olarak gösterilebilir.

Hazırlanan MEA'lerin performans testleri RT, 30°C, 60°C, 80°C sıcaklıklarında yapılmıştır ancak tez çalışmasında sadece 60°C' de elde edilen performans değerlerine yer verilmiştir. Çünkü bu değer üzerindeki sıcaklıklara çıkıldığında hücrede kütle transferi kayıpları etkin rol oynamaya başlamıştır. Anot tarafına hidrojen 0,2lt/dk akış hızında beslenirken, katot tarafına oksijen gazı 0,5 lt/dk akış hızında beslenmiştir.

5.3.2. EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ

PEM tipi yakıt hücrelerine açık hat durumunda veya akım çekilmesi durumlarında anlık olarak farklı frekanslarda alternatif akım uygulanması durumunda frekans cevap analizörü ile empedans analizi yapılmaktadır. Bu analiz sayesinde yüke, çekilen akıma bağlı olan ve olmayan direnç değerleri elde edilebilmektedir. Yani direnç kayıpları; membranın iyonik direnci ve yüke bağlı olarak değişen elektronik direnç olarak ayrılabilir. PEM tipi yakıt hücrelerinde iyonik ve elektronik direnç değerleri Nyquist ve Bode diyagramlarından elde edilebilmektedir. [J. Zhang, 2008]. Performans testleri sırasında MEA'lerin empedans deneyleri de yapılmıştır. Empedans deneyleri 1 A' de 0,1 ila 10000 Hz arasında yapılmıştır.

5.4. KATALİZÖRLERE UYGULANAN DAYANIKLILIK TESTLERİ

5.4.1. YAKIT HÜCRESİ DAYANIKLILIK TESTLERİ

PEM tipi yakıt hücreleri sistemleri için üç farklı şekilde dayanıklılık testi yapılabilir. Bunlar uzun süreli yakıt hücresinin çalıştırılması, gerçek hayatta bu sistemin kullanılması veya hızlandırılmış testler uygulanması şeklinde olabilir. Geçmişte sabit koşullar altında yapılan uzun süreli testlerde PEM tipi yakıt hücresi sistemleri yeterli dayanıklılığı göstermiştir. Ancak bu yakıt hücresi sistemleri gerçek hayatta kullanıldığında bu dayanıklılığı gösterememişlerdir. [J. F. Wu ve ark., 2008; Rod Borup ve ark., 2004] Gerçek hayat testleri sonrasında yeni sorunlar ortaya çıkmıştır. Bu çıkabilecek sorunlar ise günümüzdeki uzun süreli testlerde artık göz önünde bulundurulmaktadır. Uzun süreli testlerin yapılması hem uzun zaman almakta hem de deney maliyeti çok fazladır. Bu sebepten dolayı uzun süre gerekmeden yakıt hücresinin dayanıklılığının test edilmesi için bazı hızlandırılmış testler geliştirilmiştir. Hızlandırılmış testler geliştirilirken hücrelerin gösterdiği performansın sona ermesine sebep olan sorunun daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesi hedef alınmaktadır. Örneğin 2000 saat sonrası gerçekleşen karbon korozyonunun 1 gün içerisinde gerçekleşmesi sağlanarak karbon korozyonu için hızlandırılmış bir test yapılmaktadır. PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan bileşenlerin her biri için dayanıklılık testi yapılabilir. Bu testler bazen yakıt hücresi hazırlanıp yapılırken bazen de hiç yakıt hücresi hazırlanmadan sadece test edilmek istenen malzeme başka bir ortamda test edilebilmektedir. Bu tez çalışmasında katalizörler için gerekli dayanıklılık testleri üzerinde durulacaktır. Katalizörler genellikle sıvı elektrolit içerisinde veya yakıt hücresi ortamında hızlandırılmış dayanıklılık testlerine tabi tutulabilirler.

Tablo 5.4 Yakıt Hücresi Katalizör Tabakası İçin Hızlandırılmış Dayanıklılık Testleri. [J. F. Wu ve ark., 2008]

Katalizör Tabakası	Bakılan Özellik	Yöntem
Gerilim döngüsü yapmak, asitle yıkamak, yüksek sıcaklık uygulamak ve yakıt ile oksidant içine safsızlık katmak suretiyle performansın değişimi	Platin ve platin alaşımlarının kimyasal ve elektrokimyasal dayanıklılığı	80 °C’de 100% nemli H ₂ ve hava geçirilirken yakıt hücresi 30 saniyede bir değiştirmek suretiyle 0.6V’da ve 0.96V’da tutulur. [S. Knights, 2007]
		80 °C’de 100% nemli H ₂ ve azot geçirilirken 20 mV/s tarama hızıyla 0.6 – 1.2 V aralığında sürekli döngü yapılır. [S. Knights, 2007]
		60 veya 80 °C’de 50% veya 100% nemli H ₂ ve azot geçirilirken 10 mV/s tarama hızıyla 0.1 – 1.0 V veya 0.1 – 1.2V aralığında sürekli döngü yapılır. [Karren More, 2005]
		80 °C’de 100% nemli H ₂ ve azot geçirilirken yakıt hücresi 1.2 V’da sabit tutulur. [J. Frisk ve ark., 2004]
		80 °C’de 226% nemli H ₂ ve 100% nemli hava geçirilirken 10 mV/s tarama hızıyla 0.1 – 1.2 V aralığında sürekli döngü yapılır. [R. L. Borup, 2005]
		80 °C’de 100% nemli H ₂ ve azot geçirilirken yakıt hücresinin gerilimi 30 saniyede bir değiştirmek suretiyle 0.6V’da ve 0.96V’da tutulur. [Karren More, 2005]
		20 °C’de 0.5M H ₂ SO ₄ ’ün içinde katalizör 1.2 V’da sabit tutulur. [Y. Y. Shao ve ark., 2006]
		40 veya 80 °C’de 1M HClO ₄ ’ün içindeki katalizörün gerilimi 0.85 – 1.4 V aralığında değiştirilir. [V. A. T. Dam ve F. A. de Bruijn, 2007]
	Karbon desteğinin dayanıklılığı	80 °C’de 100% nemli H ₂ ve azot geçirilirken yakıt hücresi 1.2 V’da sabit tutulur. [Tommy Rockward ve Francisco Uribe, 2005]
		80 °C’de 100% nemli H ₂ ve azot geçirilirken yakıt hücresi 1.5 V’da sabit tutulur. [Tommy Rockward ve Francisco

		Uribe, 2005]
		80 °C’de 66% nemli H ₂ ve hava ile yakıt hücresi çalışırken dur/kalk döngülerini incelemek için yakıt hücresine döngüsel olarak 30 saniye H ₂ /hava (45/100sccm) ve 20 saniye hava/hava (45/0 sccm) beslenir. [L. M. Roen ve ark., 2004]
		50 °C’de 100% nemli 4%H ₂ /N ₂ anoda ve He katoda beslenerek 2 mV/s tarama hızıyla 0.04 – 1.2 V aralığında sürekli döngü yapılır. [L. M. Roen ve ark., 2004]
		95 °C’de 80% nemli H ₂ ve azot geçirilirken yakıt hücresi 1.2 V’da sabit tutulur. [DOE, 2007]

Yakıt hücresinde yapılan dayanıklılık testinde yakıt hücresinin anot kısmına 0,1lt/dk akış hızında hidrojen gazı beslenirken katot tarafına 0,1lt/dk akış hızıyla azot gazı beslenmiştir. Yakıt hücresi harici olarak sisteme dışarıdan bağlanmış potansiyostat yardımıyla 0,6-1,2V potansiyelleri arasında 20mV/s tarama hızında bir gün süren döngü yaptırılmış ve süre dolduktan sonra tekrar performans testleri yapılarak performansta meydana gelen değişimler gözlemlenmiştir. Dayanıklılık testleri 80 °C’ de yapılmıştır. [S. D. Knights ve ark., 2004]

5.4.2. SIVI ELEKTROLİT ORTAMINDA YAPILAN DAYAKLILIK TESTLERİ

Sıvı elektrolit ortamında yakıt hücresi için hazırlanan katalizörler için hızlandırılmış dayanıklılık testleri yapılabilmektedir. Yapılan bu tez çalışmasında camısı karbon üzerine kaplanmış, döngüsel voltametri ve ORR deneyleri yapılmış ve daha sonra sistem gaz akışı kesilerek bir gün süre boyunca dayanıklılık testine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmada kaplanmış elektrotlar 0,6 ile 1,2 V aralığında 20 mV/s tarama hızında bir gün süren döngüsel dayanıklılık testine tabi tutulmuştur. [S. D. Knights ve ark., 2004]

6. DENEYSEL SONUÇLAR

Yapılan tez çalışmasında ilk olarak ticari Vulcan® XC-72 destek malzemesi silika ile belirli oralarda modifiye edilmiştir. İkinci aşamada ticari destek malzemesi ve modifiye edilmiş destek malzemeleri analitik ölçüm teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ölçümler sırasında, hazırlanan destek malzemelerinin tane boyutunu saptamak amacıyla dinamik ışık kırınımı yöntemi, modifiye edilmiş malzemelerin içerdiği silika oranını bulmak amacıyla TGA analiz yöntemi, destek malzemesilerinin içerdiği fazlar hakkında bilgi edinmek amacıyla X-Ray Difraksiyon yöntemi, hazırlanan destek malzemelerinin oluşturdıkları bağ yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla FTIR spektrometresi ve sahip oldukları yüzey alanının belirlenmesi amacıyla da BET yüzey alanı ölçüm tekniği kullanılmıştır.

Modifiye edilmiş destek malzemelerinin karakterizasyonu tamamlandıktan sonra bu destek malzemeleri kullanılarak NABH_4 düşük sıcaklık indirgeneme yöntemi kullanılarak Pt/C, Pt/C-SiO₂, Pt-Co/C, Pt-Co/C-SiO₂ katalizörleri sentezlenmiştir.

Üçüncü aşama olarak, katalizörlerin gerekli karakterizasyonları yapıldıktan sonra katalitik performanslarının belirlenmesi amacıyla döngüsel voltametri, döner disk elektrot yöntemleri kullanılarak yakıt hücresi ortamı dışında katalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Harici yöntemler ile performans analizleri sırasında aynı anda paralel olarak yakıt hücresi performans analizleri için MEA'ler hazırlanmış ve yakıt hücresi performans eğrileri elde edilmiştir. Son olarak ise destek malzemesi üzerine yapılan modifiye işleminin ve kobaltın katalizör tabakasının dayanıklılığı üzerine olan etkisinin araştırılmıştır.

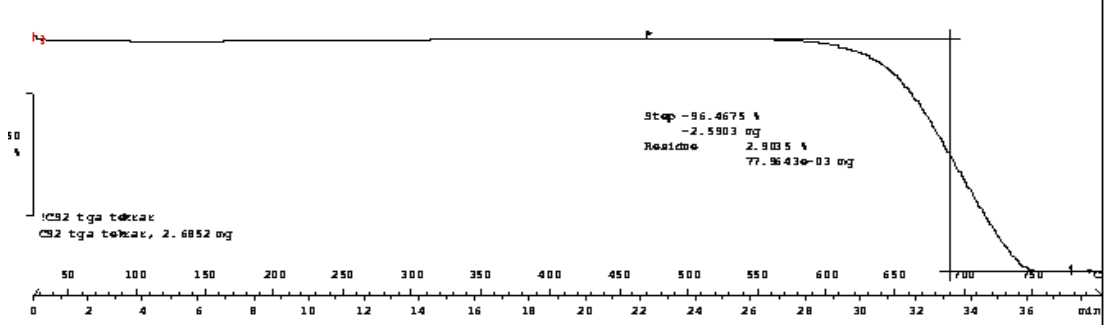
6.1. DESTEK MALZEMESİNE YAPILAN ANALİTİK ÖLÇÜMLER

6.1.1. DESTEK MALZEMELERİNİN VE KATALİZÖRLERİN İÇERİĞİNİN BELİRLENMESİ

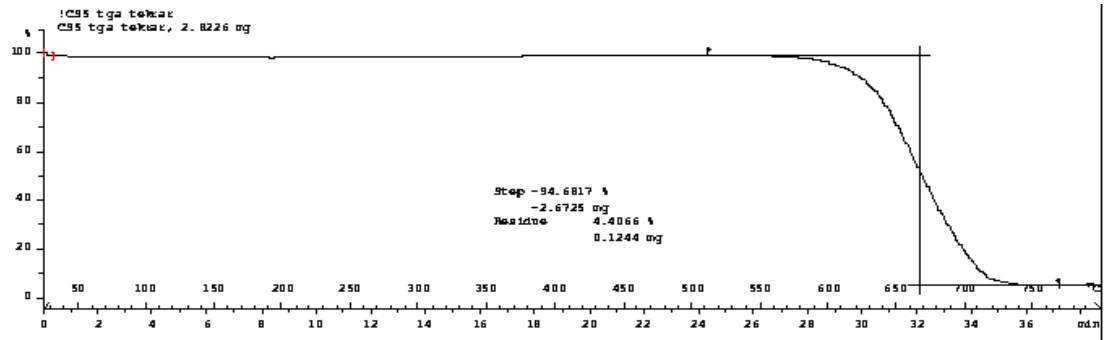
6.1.1.1. ISIYLA AĞIRLIK DEĞİŞİMİ (TGA)

Toz halinde bulunan destek malzemeleri, TGA analizi yapılırken oksijen atmosferi altında oda sıcaklığından 800 °C ye kadar 20 °C/dk ısıtma hızı ile sistem ısıtılmıştır.

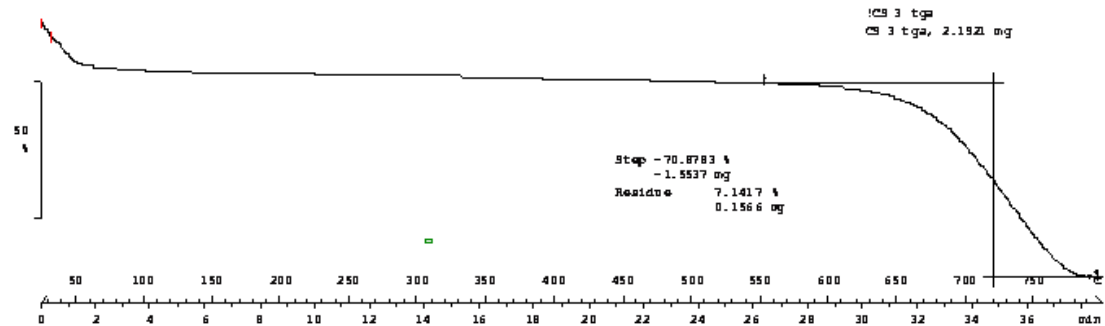
Karbon genel olarak 700-750 °C de yandığından 800 °C de sistemde sadece silika kalmaktadır. Suyun buharlaşması nedeniyle kaybolan kütle kaybı dikkate alınmadığı takdirde numunede bulunan karbon/silika oranı elde edilebilmektedir. Şekil 6.1-6.4 'de hazırlanan destek malzemelerinden elde edilen TGA analiz sonuçları görülmektedir.



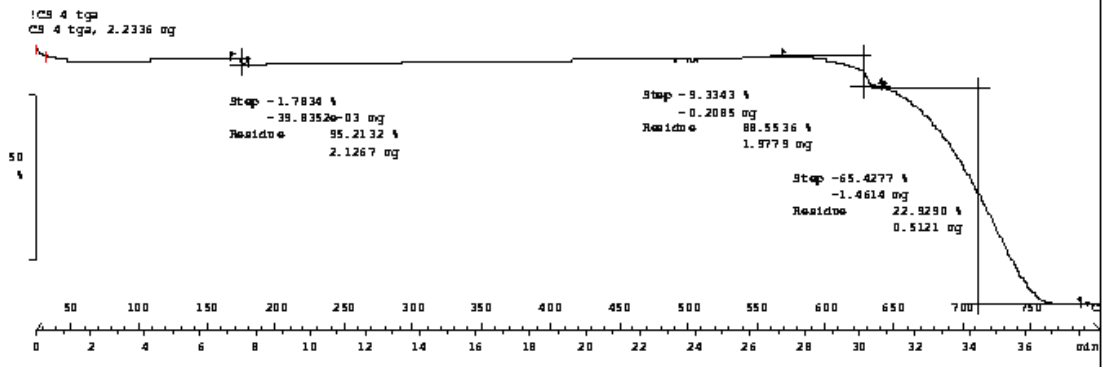
Şekil 6.1 %3 SiO₂ İçeren Destek Malzemesine Ait TGA Analiz Sonucu



Şekil 6.2 %5 SiO₂ İçeren Destek Malzemesine Ait TGA Analiz Sonucu



Şekil 6.3 %7 SiO₂ İçeren Destek Malzemesine Ait TGA Analiz Sonucu



Şekil 6.4 %20 SiO₂ İçeren Destek Malzemesine Ait TGA Analiz Sonucu

Tablo 6.1 Karbon-Silika Destek Malzemelerine Ait TGA Sonuçları

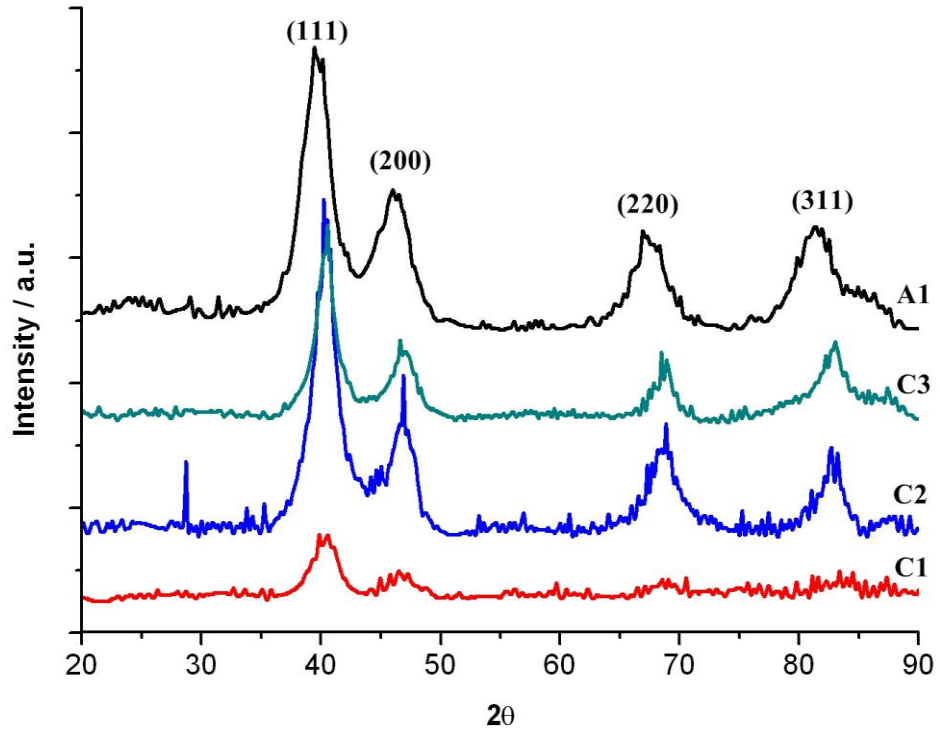
Numune Kodu	Eklenen TMOS miktarı (µl)	Kütlesel SiO ₂ oranı (%wt)	Tez çalışmasında kullanılan yaklaşık kütlesel SiO ₂ oranı (%wt)
CS1	0	0	0
CS2	2,9	360	3
CS3	4,4	720	5
CS4	7,14	1080	7
CS5	19,48	1560	20

Hazırlanan destek malzemelerinin içerdiği ağırlıkça silika oranları tam bir lineer bağıntı sergilememektedir. Bunun açıklaması olarak destek malzemesine TMOS eklenmesi sırasında bir miktar silikanın kabın duvarlarına yapışarak karbonun üzerine kaplanmamasından kaynaklanmaktadır. Ancak TGA sonuçları genel olarak yorumlanacak olursa beklenen oranlarda silika ihtiva eden destek malzemelerinin hazırlandığı görülmektedir.

6.1.1.1. X-IŞINI KIRINIMI

Hazırlanan katalizörler kullanılarak x-ışını difraksiyon yöntemi ile yapıda bulunan fazlar belirlenmiştir. Faz analizi yapılırken Brucker D8 X-Işınları kırınımı (XRD) cihazı kullanılmış ve Cu-K α ışını ile tarama açısı 20°-90° arasında seçilerek analiz

yapılmıştır. Analiz sırasında 1°/dk tarama hızı kullanılmıştır. Şekil 6.5’ de XRD analizi sonucu elde edilen difraksiyon patternleri verilmektedir.

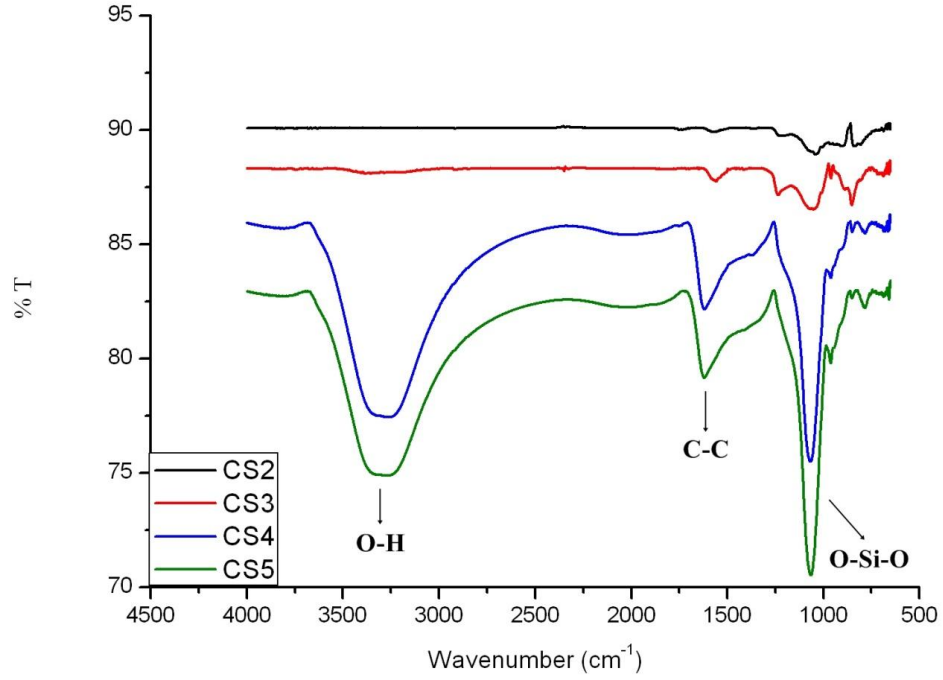


Şekil 6.5 Hazırlanan Bazı Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekilde bazı katalizörlere ait XRD sonuçları gösterilmektedir. 24,8° civarında görülen pik Vulcan XC-72 ye aittir. Ancak karbona ait pik bütün numunelerde görülememektedir. Bunun nedeni ise XRD analizi yapılan numune miktarının yeteri kadar olmamasıdır. Düzleştirme işlemi yapılırken XRD patternlerinde zaten düşük olan karbon pikinin şiddeti daha da azalmış ve bazı numunelerde görülememesine neden olmuştur. XRD patternlerinden elde edilen diğer bir sonuç ise kobalt içeren örneklerde karakteristik Pt piklerinin, kobalt içermeyen A1 katalizöründeki Pt piklerine oranla daha yüksek 2θ değerlerine kaymış olmasıdır. Platinin karakteristik pikleri 39°, 47°, 67° ve 83°, 2θ değerlerinde görülmektedir.

6.1.1.2. FTIR SPEKTROSKOPİSİ

FTIR spektroskopisi tekniği ile örnek üzerine IR kaynağı ile dalga boyu ayrıştırıcı kullanılmadan ışınlar gönderilmiş ve gönderilen ışınların etkisiyle örnek yapısında bulunan bağların titreşimleri incelenerek spektrumları çıkarılmıştır. Böylece yapıda bulunan bağlar hakkında genel bilgiler elde edilmiştir.



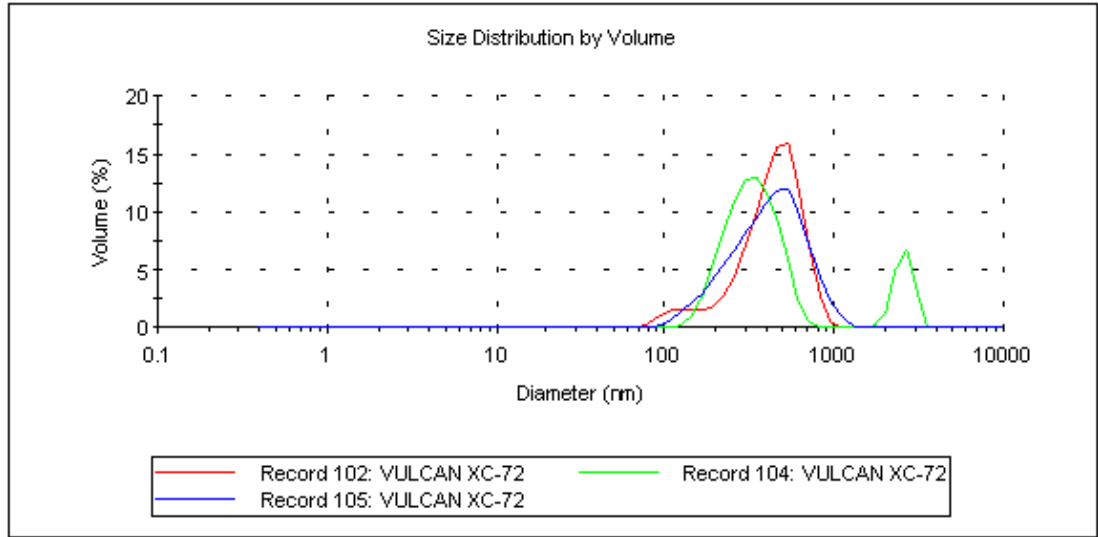
Şekil 6.6 Destek Malzemelerine Uygulanan FTIR Spektroskopisi Sonuçları

Elde edilen FTIR Spektroskopisi sonuçlarına bakıldığında 1080 cm^{-1} değerlerinde O-Si-O bağlarının varlığı göze çarpmaktadır. CS4 ve CS5 kodlu destek malzemelerinde $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında görülen titreşim pikinin O-H bağından kaynaklandığı ve numunenin nemli olduğu, 1645 cm^{-1} de görülen pikin ise C-C yapısının varlığından ortaya çıktığı görülmektedir.

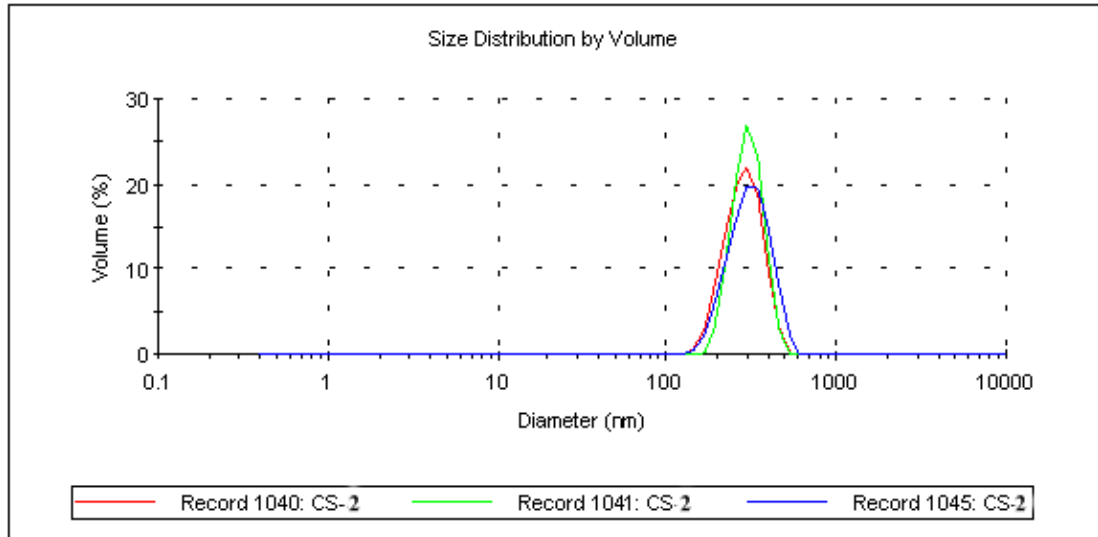
6.1.2. DESTEK MALZEMESİNİN TANE BOYUTUNUN VE FİZİKSEL YÜZEY ALANININ TESPİT EDİLMESİ

6.1.2.1. DİNAMİK IŞIK KIRINIMI

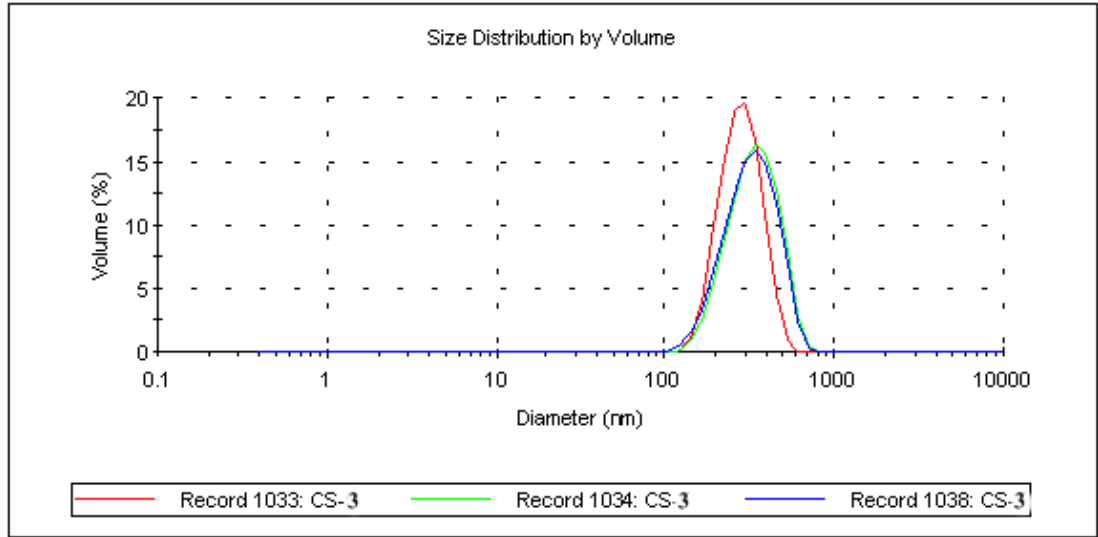
Hazırlanan ve ticari olarak elde edilen destek malzemelerinin tane boyutları dinamik ışık kırınımı yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Örnekler test edilmeden önce bol su kullanılarak çok seyreltik solüsyonlar hazırlanmış ve ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi biten solüsyon hemen teste tabi tutulmuş ve tanelerin çökmesi için gereken zaman verilmemiştir. Dinamik ışık kırınımı deneyleri Malvern Instruments'ın Zetasizer tane boyutu cihazı kullanılmıştır. Şekil 6.7-6.11'de dinamik ışık kırınımı deneylerinden elde edilen destek malzemelerine ait tane boyutu dağılım grafikleri verilmektedir.



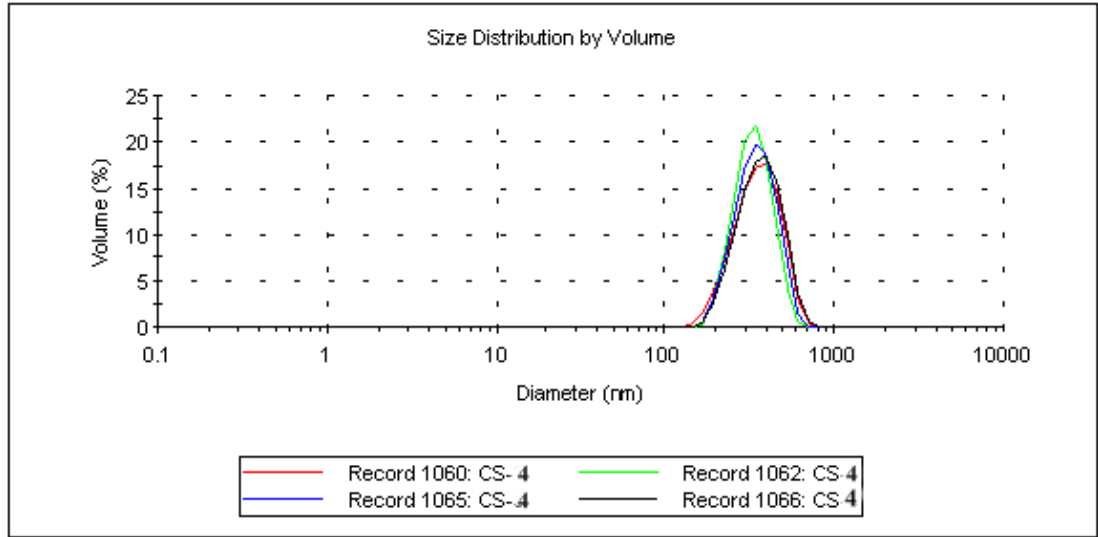
Şekil 6.7 CS1 Kodlu Destek Malzemesine Ait Tane Boyutu Dağılım Grafiği



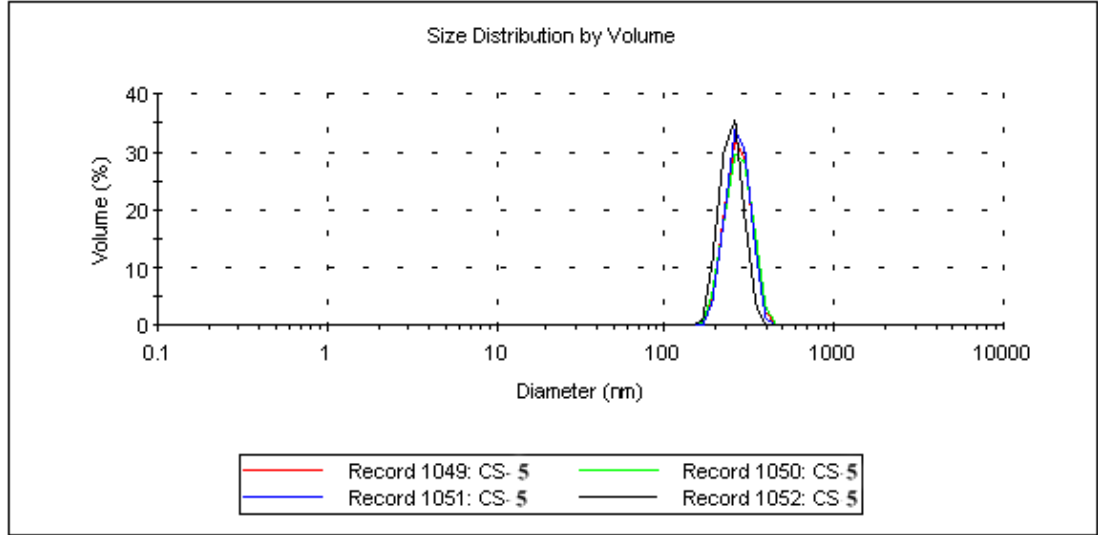
Şekil 6.8 CS2 Kodlu Destek Malzemesine Ait Tane Boyutu Dağılım Grafiği



Şekil 6.9 CS3 Kodlu Destek Malzemesine Ait Tane Boyutu Dağılım Grafiği



Şekil 6.10 CS4 Kodlu Destek Malzemesine Ait Tane Boyutu Dağılım Grafiği



Şekil 6.11 CS5 Kodlu Destek Malzemesine Ait Tane Boyutu Dağılım Grafiği

Tablo 6.2 Destek Malzemelerine Ait Tane Boyutları

Destek Malzemesi	Tane Boyutu (nm)
CS1	318
CS2	301
CS3	353
CS4	347
CS5	256

Kullanılan destek malzemelerine ait dinamik ışık kırınımı deneylerinden elde edilen tane boyutu verileri incelendiğinde yapıda bulunan silika miktarı arttıkça tane boyutu değerlerinde artma eğilimi göstermektedir ve %5 wt SiO₂ içeren destek malzemesi en yüksek tane boyutu değerine sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak %5 wt silika oranı daha da artırıldığında tane boyutunun düşüş eğilimi gösterdiği görülmektedir. CS5 kodlu katalizörde tane boyutu değerinin en düşük olduğu görülmektedir.

6.1.2.2. BET YÜZEY ALANI ÖLÇÜMÜ

Modifiye edilmiş destek malzemelerinin yüzey alanları Quantachrome Autosorb 1C marka Brunauer Emmett Teller (BET) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Destek malzemelerinin fiziksel yüzey alanı ölçümlerine başlamadan önce örneklerin koyulduğu tüp 300°C’ de vakuma alınmıştır. Vakuma alma işlemi tamamlandıktan sonra fiziksel yüzey alanı ölçümüne geçilmiş ve N₂ adsorpsiyonu yapılarak yüzey

alanı belirlenmiştir. BET yöntemi kullanılarak elde edilen BET yüzey alanı değerleri Tablo 6.3'te verilmektedir.

Tablo 6.3 Destek Malzemelerine Ait BET Yüzey Alanı Değerleri

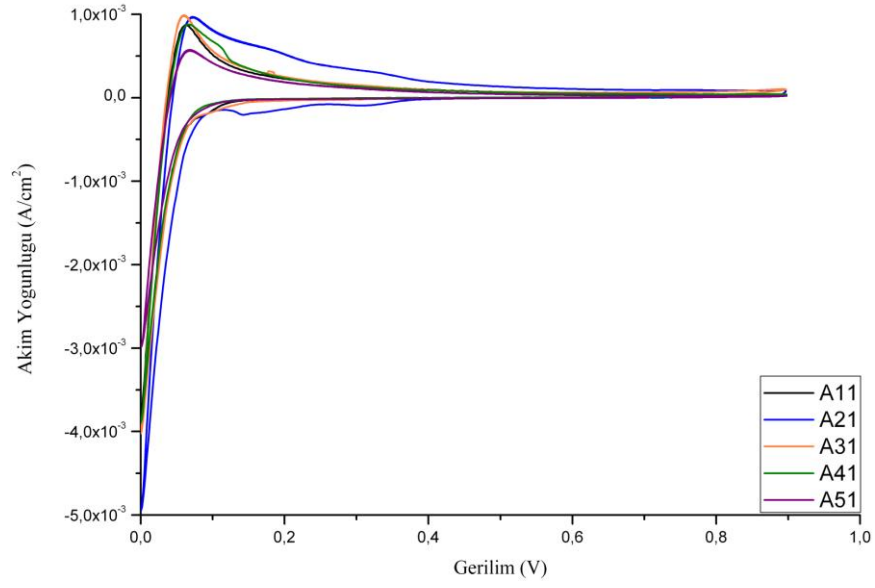
Destek Malzemesi Kodu	Yüzey Alanı (m²/g)
CS1	339,9
CS2	228,9
CS3	336,2
CS4	278,8
CS5	435,2

BET yüzey alanı değerleri incelendiğinde yapıya eklenen silika oranı ile elde edilen fiziksel yüzey alanı değerlerinin genel olarak artış gösterdiği görülmektedir. Ancak bazı numunelerden elde edilen yüzey alanı değerlerinde sağmaların olduğu görülmektedir.

6.2. KATALİZÖRLERİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

6.2.1. HAZIRLANAN KATALİZÖRLERİN AKTİF YÜZEY ALANI DEĞERLERİ

Farklı oranlarda silika içeren destek malzemeleri kullanılarak sentezlenen katalizörlerin döngüsel voltametri yöntemi kullanılarak elektrokimyasal aktif yüzey alanı değerleri hesaplanmıştır. Döngüsel voltametri deneyleri 20mV/s tarama hızında, 0-900mV potansiyelleri aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.12-6.14' de döngüsel voltametri deneyleri sonucunda elde edilen deney sonuçları görülmektedir.

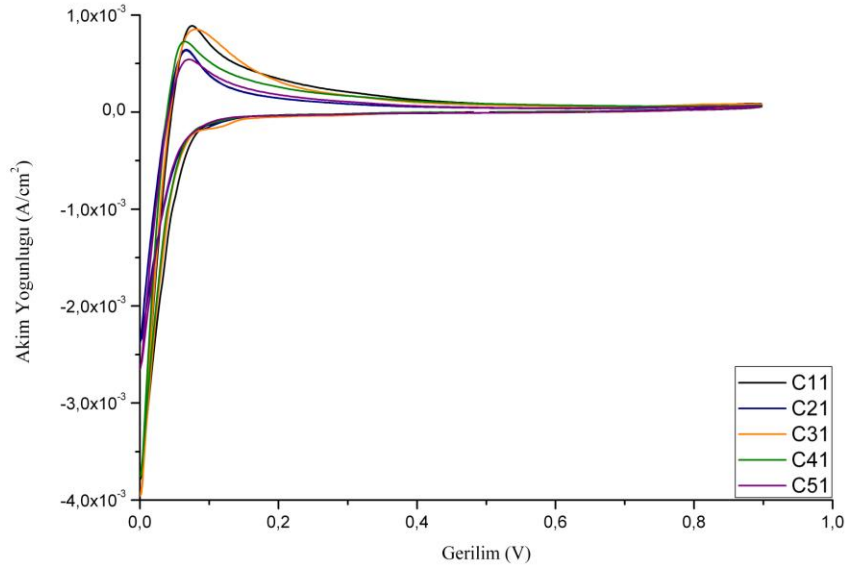


Şekil 6.12 Katalizörlere Ait Döngüsel Voltametri Sonuçları

Tablo 6.4 Katalizörlere Ait Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı Değerleri

Katalizör No	Ortalama Alan (m ² /grPt)
A11	46,6
A21	86,2
A31	53,2
A41	43,1
A51	43,2

Şekilde verilen döngüsel voltametri (CV) deneyi sonuçlarından elde edilen aktif yüzey elektrokimyasal aktif yüzey alanı değerleri artan wt% SiO₂ oranına göre değerlendirildiğinde katalizörlerin aktif yüzey alanı değerleri artan SiO₂ oranı ile azalma eğilimi göstermektedir.

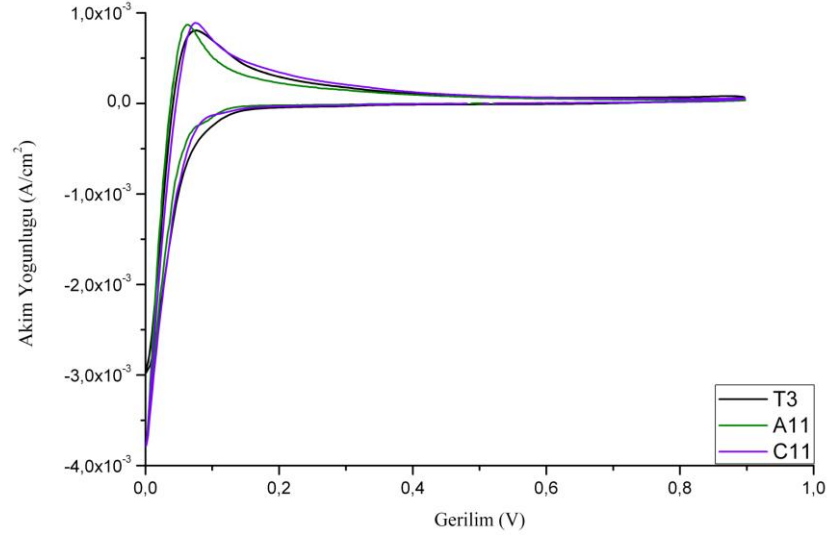


Şekil 6.13 Kobalt İçeren Katalizörlere Ait Döngüsel Voltametri Sonuçları

Tablo 6.5 Kobalt İçeren Katalizörlere Ait Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı Değerleri

Katalizör No	Ortalama Alan (m ² /grPt)
C11	52,9
C21	40,0
C31	48,8
C41	44,6
C51	32,7

C serisi katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanı değerleri incelendiğinde, C Serisi numunelerde ağırlıkça SiO₂ miktarı arttıkça katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanı değerlerinde genel olarak azalma eğilimi görülmektedir.



Şekil 6.14. A11, C11, T3 (Tanaka 36 wt% Pt) Katalizörlerine Ait Döngüsel Voltametri Sonuçları

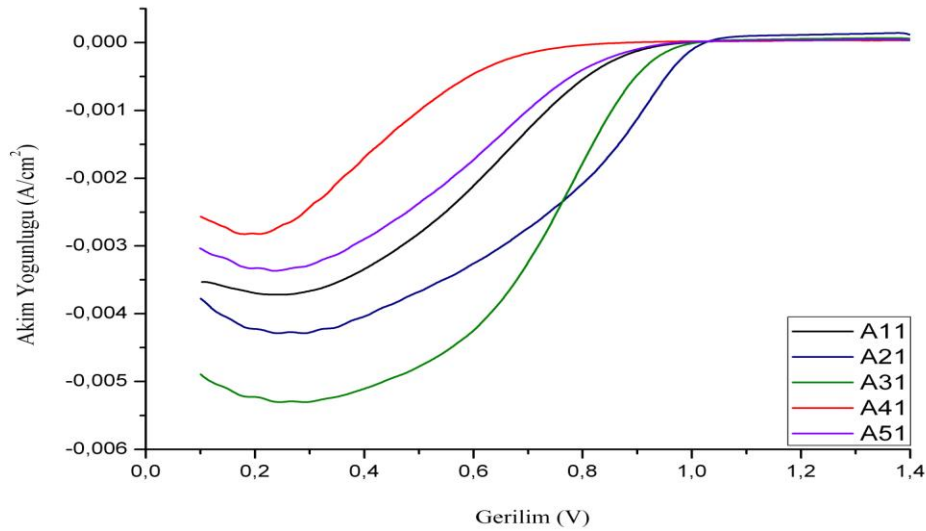
Tablo 6.6 A Serisi, C Serisi ve Ticari (Tanaka 36 wt% Pt) Katalizörlerine Ait Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı Değerleri

Katalizör No	Ortalama Alan (m ² /grPt)
T3	55,9
A11	46,6
A21	86,2
A31	53,2
A41	43,1
A51	43,2
C11	52,9
C21	40,0
C31	48,8
C41	44,6
C51	32,7

Elde edilen döngüsel voltametri deneylerinin sonuçlarına göre tez çalışmasında hazırlanan katalizörlerinin elektrokimyasal aktif yüzey alanı performansı dikkate alınarak performans analizi yapılacak olursa ticari Tanaka marka katalizörünün performansına yakın değerlerin elde edildiği görülmektedir.

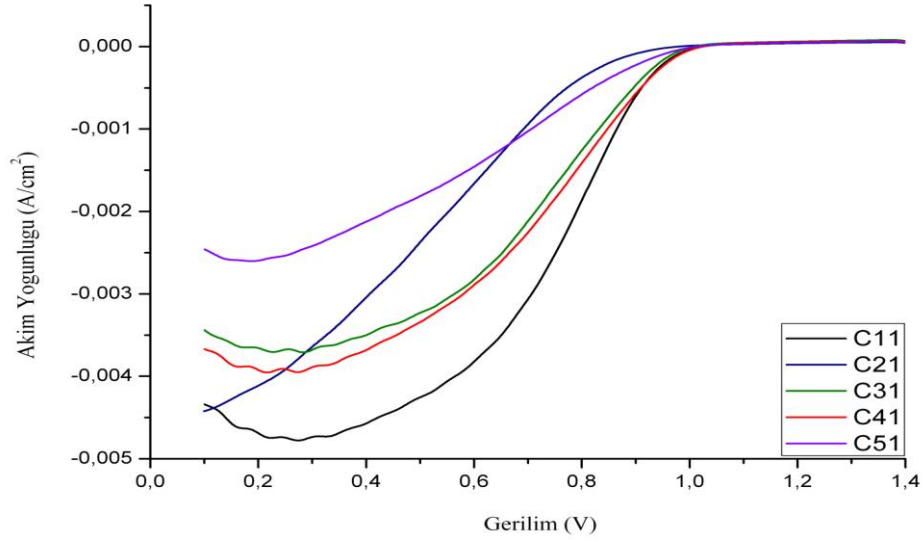
6.2.2. HAZIRLANAN KATALİZÖRLERİN KİNETİK PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

Hazırlanan elektrot kaplamaları döngüsel voltametri deneyleri yapıldıktan sonra çözeltiden 30 dakika O_2 gazı geçirildikten sonra katalizörlerin katot reaksiyon performanslarının belirlenmesi amacıyla döner disk elektrot deneyleri yapılmış ve katalizörlerin oksijen indirgeme performansları karşılaştırılmıştır. Döner disk elektrot deneyleri 0-1400 mV potansiyel aralığında 20 mV/s tarama hızında, çalışma elektrotu 1600 rpm de döndürülerek yapılmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak sadece aktivasyon kayıplarının etkin olduğu kinetik akım değerleri, aktivasyon kayıplarının baskın olduğu bölgedeki tafel eğimi, kütleli akım yoğunluğu ve özgül akım yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Şekil 6.15-6.17' de A ve C serisi katalizörlere ait döner disk elektrot deneyi eğrileri verilmiştir.



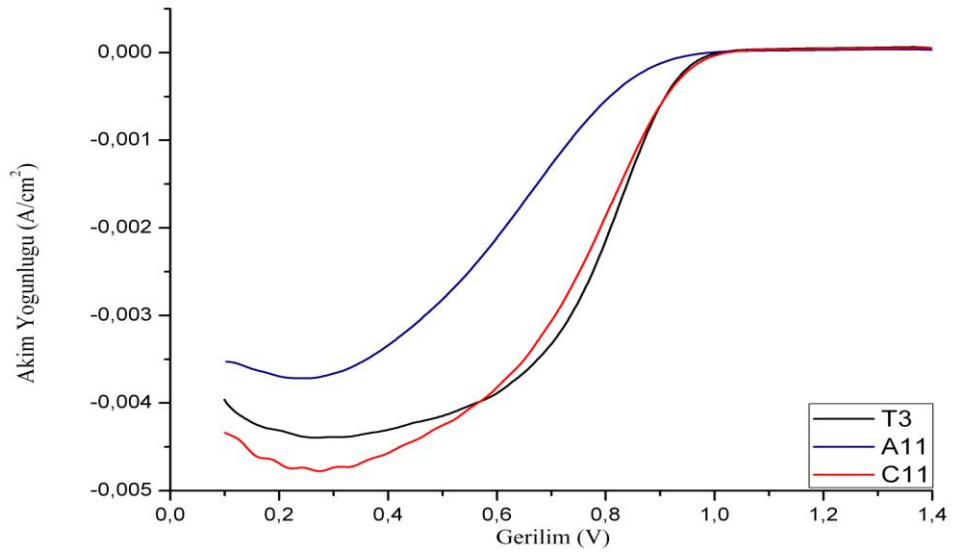
Şekil 6.15 A Serisi Katalizörlere Ait Döner Disk Elektrot Sonuçları

A Serisine ait katalizörlerden elde edilen döner disk elektrot sonuçlarına bakıldığında A31 kodlu katalizörün (5wt% SiO_2) limit akım değerinin diğer katalizörlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca 5 wt% oranına SiO_2 kadar, elde edilen limit akım değerlerinin arttığı daha yüksek silika oranlarında ise azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Ayrıca yüksek silika oranları içeren destek malzemelerinden sentezlenen katalizörlerden elde edilen limit akım değerlerinin silika içermeyen katalizörlerin limit akım değerlerinde daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 6.16 C Serisi Katalizörlere Ait Döner Disk Elektrot Sonuçları

C Serisi kobalt içeren katalizörlere bakıldığında ise kobalt içeren C serisi katalizörlerin döner disk elektrot sonuçlarına göre, destek malzemesinde bulunan silika oranı arttıkça elde edilen limit akımın azaldığı gözlemlenmektedir.



Şekil 6.17 A11, C11, T3 Katalizörlerine Döner Disk Elektrot Sonuçları

A11 ve C11 kodlu katalizörler T3 kodlu ticari katalizör ile karşılaştırıldığında ise en yüksek limit akım değerinin C11 kodlu kobalt içeren katalizörden elde edildiği sonucuna varılmaktadır. Ayrıca A11 ve C11 kodlu katalizörler kendi içerisinde kıyaslandırıldığında ise kobalt içeren C11 katalizörünün daha yüksek limit akım

değerine sahip olduğu görülmektedir. Tablo 6.7’ de deneysel sonuçlar kullanılarak 0,85 ve 0,9V’ da elde edilmiş kinetik akım değerleri görülmektedir.

Tablo 6.7 Sentezlenen Katalizörlerin Kinetik Akım Yoğunluğu Değerleri

Katalizör	$i(\text{mA/cm}^2)$ 0.9V	$i(\text{mA/cm}^2)$ 0.85V	$i_{\text{lim}}(\text{mA/cm}^2)$	$i_k(\text{mA/cm}^2)$ 0,9V	$i_k(\text{mA/cm}^2)$ 0,85V
T3	0,576	1,290	4,394	0,663	1,826
A11	0,124	0,290	3,703	0,128	0,315
A21	1,118	1,648	4,289	1,512	2,676
A31	0,471	1,038	5,302	0,540	1,442
A41	0,004	0,011	2,825	0,004	0,011
A51	0,095	0,221	3,368	0,098	0,237
C11	0,596	1,172	4,777	0,681	1,553
C21	0,084	0,199	4,576	0,086	0,208
C31	0,465	0,849	3,709	0,532	1,101
C41	0,569	0,981	3,953	0,665	0,786
C51	0,223	0,384	2,603	0,244	0,450

Kinetik akım yoğunluğu değerleri kıyaslandığında A21 kodlu katalizörün T3 ticari katalizörüne göre daha yüksek kinetik akım yoğunluğu değerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca kobaltlı numunelerin bazı istisnalar haricinde kobalt içermeyen numunelere göre daha yüksek kinetik akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu sonucuna varılabilmektedir. Elde edilen limit akım yoğunluğu değerleriyle uyumlu bir şekilde de silika miktarı arttıkça elde edilen kinetik akım yoğunluğu değerlerinde azalma eğilimi olduğu gözlemlenmektedir.

Tablo 6.8 Sentezlenen Katalizörlerin Tafel Eğimi Değerleri

Katalizör	$i(\text{mA/cm}^2)$ 0.9V	$i(\text{mA/cm}^2)$ 0.85V	Tafel Eğimi (mV/decade)
T3	0,576	1,290	143
A11	0,124	0,290	136
A21	1,118	1,648	297
A31	0,471	1,038	146
A41	0,004	0,011	114
A51	0,095	0,221	136
C11	0,596	1,172	170
C21	0,084	0,199	133

C31	0,465	0,849	191
C41	0,569	0,981	211
C51	0,223	0,384	212

Oksijen indirgenme reaksiyonlarından elde edilen Tafel eğimlerine bakıldığında ise teorik değere en yakın Tafel eğiminin A41 kodlu katalizöre ait olduğu göze çapmaktadır.

Tablo 6.9 Sentezlenen Katalizörlere Ait Kütlesel Akım Yoğunluğu Değerleri

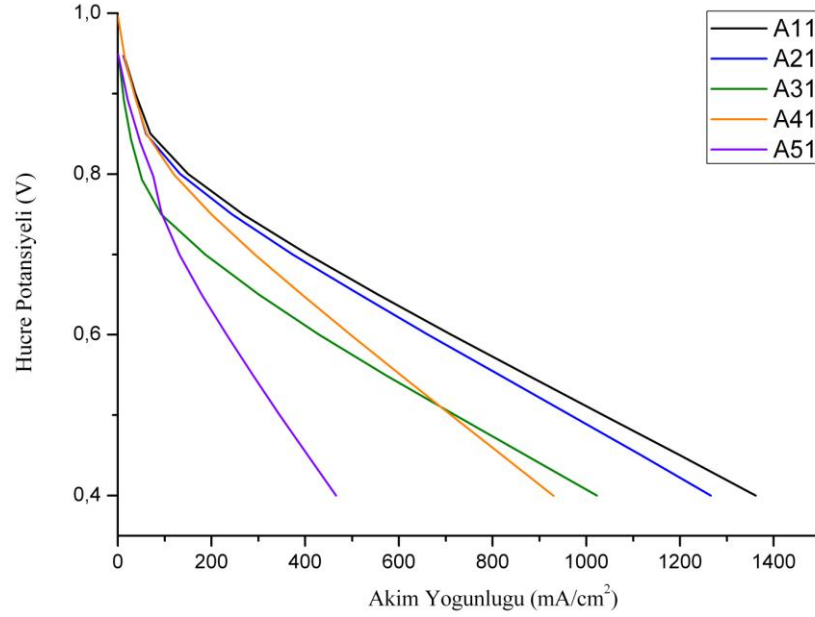
Katalizör	$i_m(\text{A/gPt})$ 0,9V	$i_m(\text{A/gPt})$ 0,85V	$i_s(\mu\text{A/cm}^2)$ 0,9V	$i_s(\mu\text{A/cm}^2)$ 0,85V
T3	41,431	114,132	74,1	204,2
A11	8,019	19,665	17,2	42,2
A21	94,511	167,273	109,6	194,1
A31	33,725	90,124	63,4	169,4
A41	0,250	0,690	6,2	1,6
A51	6,110	14,782	14,1	34,2
C11	42,560	97,064	80,5	183,5
C21	5,348	13,003	13,4	32,5
C31	33,228	68,814	68,1	141,0
C41	41,542	49,122	93,1	110,1
C51	15,243	28,153	46,6	86,1

Kütlesel akım yoğunluğu değerleri dikkate alındı ise çok düzenli bir azalma söz konusu olmasa da silika oranı arttıkça kütlesel akım yoğunluğu değerlerinde azalma eğilimi olduğu görülmektedir. Özgül akım yoğunluğu değerleri için ise aynı yorumun yapılabileceği elde edilen özgül akım yoğunluğu hesaplamalarından çıkarılabilmektedir.

6.3. YAKIT HÜCRESİ DENEYLERİ

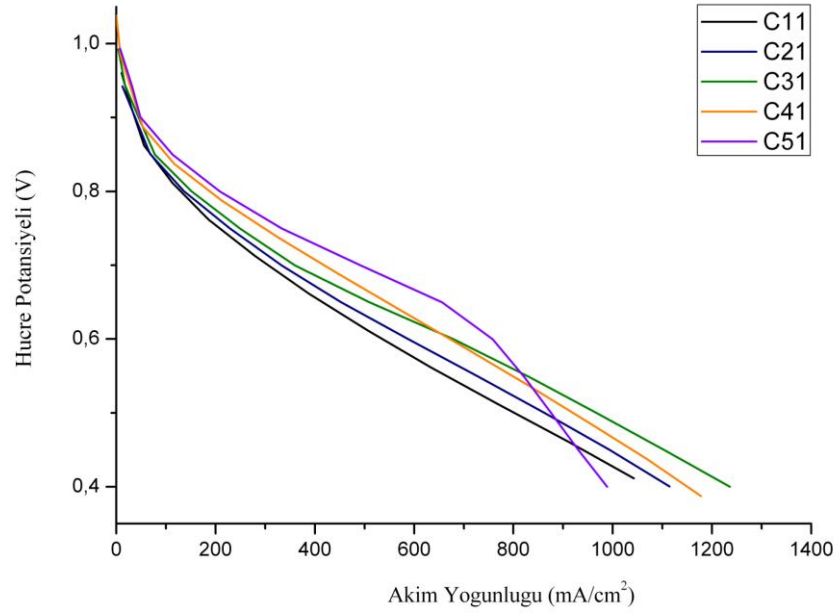
6.3.1. YAKIT HÜCRESİ PERFORMANS TESTLERİ

Yakıt hücresi performans deneyleri için hazırlanan MEA' lerde $0,4 \text{ mgPt/cm}^2$ yükleme oranı kullanılmıştır. Aşağıda yakıt hücresi performans testleri sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri verilmektedir.



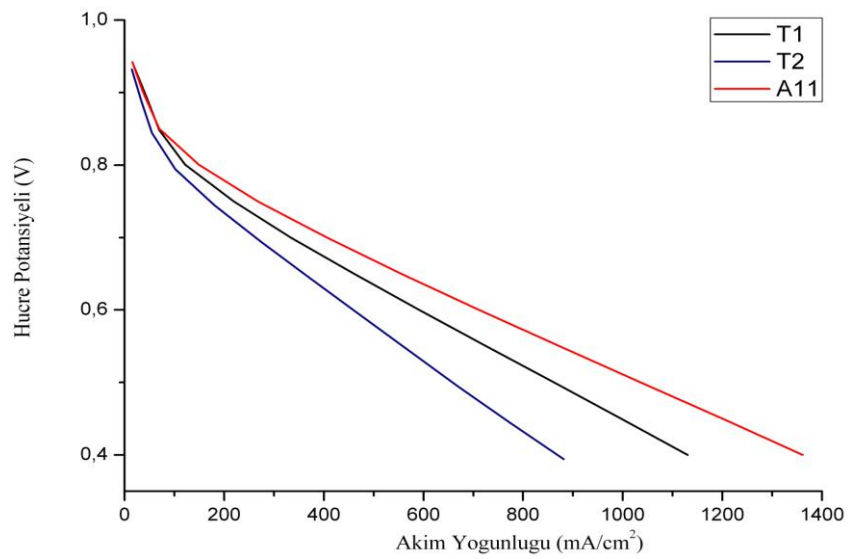
Şekil 6.18 A Serisi Katalizörlere Ait Polarizasyon Eğrileri

Şekil 6.18' de verilen polarizasyon eğrilerinden de anlaşılacağı gibi SiO_2 oranı arttıkça yakıt hücresi performansında azalma meydana gelmektedir. Silika miktarı en yüksek olan A51 kodlu katalizörün performansının çok düşük olması kullanılan destek malzemesinde bulunan yüksek miktardaki silika oranının yakıt hücresi performansına olan etkisini açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 6.19 C Serisi Katalizörlere Ait Döner Disk Elektrot Sonuçları

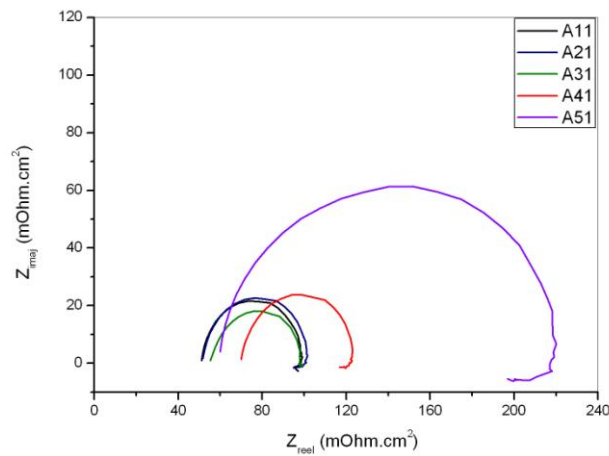
C serisi katalizörleri kullanılarak hazırlanan yakıt hücrelerinin performans eğrilerine bakıldığında ise artan SiO_2 oranına bağlı olarak performansın artış gösterdiği görülmektedir. Ancak silikanın su sever bir yapıda olması yani su tarafından ıslatılma özelliğinin olmasından dolayı katalizör tabasının hidrofobik özelliğini azaltmış ve özellikle yüksek silika oranları içeren C41 ve C51 kodlu MEA'lerde hücrede su basma olaylarının yaşanmasına özellikle 0,6V' un altında kütle transferi kayıplarının baskın hale gelmesine neden olmuştur.



Şekil 6.20 A11, T1 ve T3 Katalizörlerine Ait Polarizasyon Eğrileri

Yapılan yakıt hücresi performans testleri sonunda tez çalışması sırasında hazırlanan katalizörlerden olan A11 kodlu katalizörün, ticari T1 (wt % 38 Pt) ve T3 (wt% 36 Pt) kodlu Tanaka marka katalizörlere göre daha iyi performans verdiği gözlemlenmiştir. Tez çalışması sırasında yapılan yakıt hücresi deneylerinde katalizörlerin performansının genel olarak düşük olduğu göze çarpmaktadır. Ancak ticari katalizörlerle karşılaştırma yapıldığında performans düşüklüğünün sebebinin katalizörlerin sentez yöntemi olmadığı görülmektedir. Yakıt hücresi performanslarının düşük olmasının sebebi olarak deneylerin yapıldığı test istasyonundan ve/veya kullanılan tekli yakıt hücresinden kaynaklandığını göstermektedir. Bu konuda yapılan çalışmalar sonucunda performans düşüklüğünün MEA ve gaz difüzyon tabakası arasındaki uyumsuzluktan kaynaklandığını gösterir yöndedir.

PEM tipi yakıt hücrelerinin elektrokimyasal özellikleri belirlemek amacıyla araştırmacılar tarafından dâhili ve harici sistemler kullanılarak çok çeşitli elektrokimyasal deneyler yapılmaktadır. En çok kullanılan yöntemlerden biri yakıt hücrelerinin polarizasyon eğrilerini çıkarmaktır. Ancak yakıt hücresi polarizasyon eğrilerine birçok bileşen etki etmektedir ve bu bileşenlerin etkilerini bağımsız belirlemek çok zordur. Elektrokimyasal empedans spektrometresi özellikle çok aşamalı reaksiyonların, paralel reaksiyonların yâda ek reaksiyonların olduğu sistemlerde bu bileşenlerin etkilerini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Empedans spektroskopisine bakıldığında sistemin toplam direncine etki eden bileşenlerin bireysel olarak olan etkileri belirlenebilmektedir.



Şekil 6.21 A Serisi Katalizörlere Ait Elektro- Empedans Spektroskopisi Eğrileri

A serisi katalizörlerin empedans spektrometresi deneylerinden, empedans spektrumundan elde edilecek en basit eğri olan tekli empedans arkı elde edilmiştir. Bu tek ve yarım daire şeklinde olan eğri genellikle kinetik çember olarak adlandırılır. Bu şekilde elde edilen empedans spektrometresi sonuçlarında ORR reaksiyonunun ara yüzey kinetiği dominant şekilde etkide bulunur. Yüksek frekans bölgesinde empedans arkının reel eksen nokta, R_{Ω} , hücrenin toplam ohmik direncini göstermektedir. Toplam ohmik direnç ise bileşenler arasındaki kontak direnci, hücreyi oluşturan membran, katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası ve bipolar tabakalardan kaynaklanan ohmik dirençlerin toplamıdır. Kinetik çemberin çapı, R_{ct} , ORR reaksiyonunun yük transfer direncidir. Bu şekilde elde edilen tek arkli kinetik çember, yakıt hücresi katot tabakasının kinetik davranışı hakkında bilgi verir.

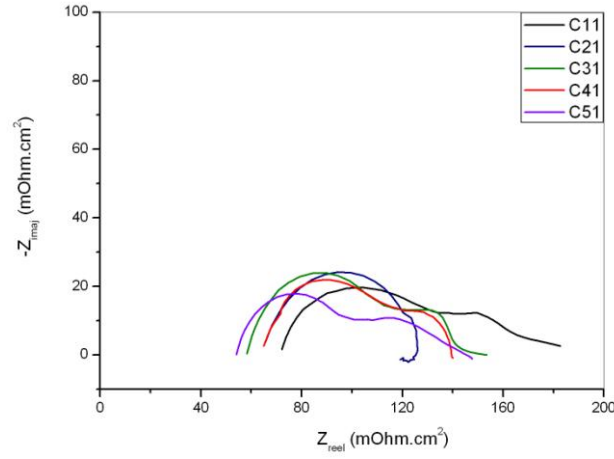
Şekil 6.21' deki empedans spektrometrelerine bakıldığında A51 kodlu katalizörün hem yüke bağlı empedans değerinin hem de yüke bağlı olmayan empedans değerlerinin diğer numunelere nazaran çok daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Aynı şekilde silika oranı en yüksek ikinci numune olan A41 kodlu örneğin de yüke bağlı olmayan empedans değerinin diğerlerinden fazla olduğu göze çarpmaktadır. Empedans değerlerinin yüksek çıkmasının sebebi olarak yapıda bulunan ve elektriksel olarak yalıtkan özellik gösteren silika oranı gösterilebilir.

Tablo 6.10a A Serisi Katalizörlere Ait Empedans Değerleri

Katalizör No	R_{Ω} ($m\Omega \cdot cm^2$)	R_{ct} ($m\Omega \cdot cm^2$)
A11	51,7	37,6
A21	52,5	48,8
A31	55,6	42,5
A41	70,33	52,7
A51	60,4	157,3

Tablo 6.10a' da verilen empedans spektrometresi değerleri incelendiğinde yapıda bulunan silika miktarının artmasıyla birlikte genel olarak empedans değerlerinin de arttığı gözlemlenmektedir. Yakıt hücresini oluşturan bileşenlerin elektriksel direncinden kaynaklanan R değerinde artışla birlikte genel olarak elektriksel dirençte artış görülmektedir. Ancak bu artış A41 kodlu katalizörden sonra düşmekte ve en fazla silika ihtiva eden katalizörde $60 m\Omega \cdot m^2$ seviyelerine gerilemektedir. Silikanın yapısı itibarıyla seramik bir malzeme olması ve elektriksel olarak yalıtkan olması,

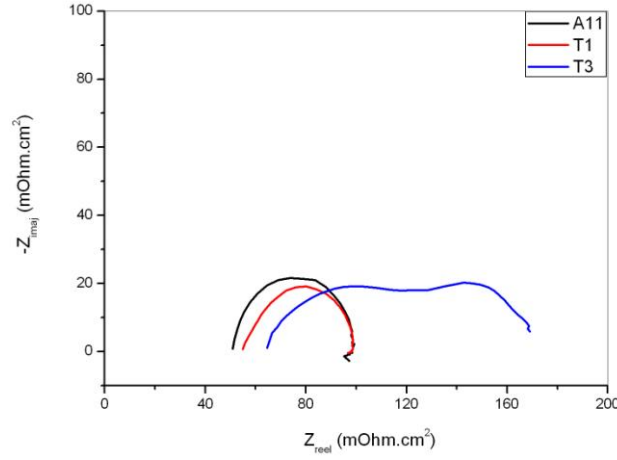
silika miktarının artışıyla direncin neden artış gösterdiği açıklamaktadır ve elde edilen artış eğilimi beklenen bir durumdur. A51 kodlu katalizörde ohmik direncin en yüksek olması beklenmekteydi. Bu beklenmedik düşüşün sebebi olarak toplam ohmik direnci oluşturan tüm unsurları dikkate alırsak katalizör tabakasında direnç artmış olsa bile istenmeyen bir şekilde diğer bileşenlerin herhangi birinden kaynaklanan direncin düşmesi toplam değeri beklenenin altında olmasını sağlamış olabilir. Yük transfer empedansına bakacak olursak yapıda bulunan silika varlığının protonların hareketini olumsuz yönde etkilediğini görürüz. Silika miktarı arttıkça yük transfer direnci artmakta ve en yüksek silika içeren numunede orantılı bir şekilde en yüksek değeri almaktadır. A41 ve A51 kodlu katalizörlerde sırasıyla yaklaşık olarak %7 ve %20 wt silika olduğunu düşündüğümüzde elde edilen bu değerlerin beklenen sonuçlar olduğunu görmekteyiz.



Şekil 6.22 C Serisi Katalizörlere Ait Elektro- Empedans Spektroskopisi Eğrileri

Empedans spektrometre eğrisi A serisi katalizörlerden elde edilen eğriler gibi tek bir yarı dairede şeklinde (kinetik çember) olabileceği gibi yüksek frekanslarda çalışmanın sonucu olarak iki tane yarı daire şeklindeki çember veya C serisi katalizörlerde olduğu gibi tamamlanmamış yarı dairelerin açılı olarak birleştiği eğrilerde olabilir. İki yarı dairenin birleşimi şeklinde olan empedans eğrilerinde üç ayrı bölge vardır: yüksek frekans bölgesi, orta frekans bölgesi (yük transferi) ve alçak frekans bölgesi (kütle transferi). C serisi empedans eğrilerinde ise açılı bölge oluşması iyonik direnç ve katalizör tabakasındaki kapasitanstan kaynaklanmaktadır. Bu bilgiler ışığında C serisi katalizörlerden elde edilen empedans eğrilerine tekrar

bakacak olursak A serisi katalizörlerden farklı olarak kütle transferi direncinin belirgin hale geldiği görürüz.



Şekil 6.23 A11, T1 ve T3 Kodlu Katalizörlere Ait Elektro- Empedans Spektroskopisi Eğrileri

Ticari katalizörlerden hazırlanan MEA' lerin empedans değerleri incelendiğinde ise T1 kodlu katalizördeki yük transfer direnci T3 kodlu katalizörde elde edilen dirençten çok daha küçüktür. Tez aşamasında sentezlenen katalizörden olan A11 kodlu katalizörün ohmik direnci diğer katalizörlerinkinden düşük iken, T1 kodlu katalizörün yük transfer direnci A11 in yük transfer direncinden az da olsa düşük bir değere sahiptir.

Tablo 6.10b C Serisi MEA' lere Ait Empedans Değerleri

Katalizör No	R_{Ω} ($m\Omega \cdot cm^2$)	R_{ct} ($m\Omega \cdot cm^2$)
T1	54,7	44,0
T3	64,8	103,5
C11	72,2	109,8
C21	65,2	60,8
C31	58,5	94,5
C41	65,2	74,5
C51	54,4	91,0

C serisi katalizörde ohmik direnç değerlerine bakacak olursak A serisi katalizörlerden farklı olarak artan silika miktarına bağlı olarak bir azalma eğilimine sahip olduğu görülmektedir. Bu azalmaya etken olarak kobaltın iletkenlik özelliğinin

devreye girmiş olduğu söylenebilir. Yük transfer empedansı değerlerine bakıldığında ise artan silika oranına bağlı olarak yorum yapılamamaktadır. Ancak elde edilen yük transfer empedans değerleri A serisi katalizörlere nazaran daha yüksek değerlere sahiptir yani iyonik iletkenliği nispeten daha kötüdür.

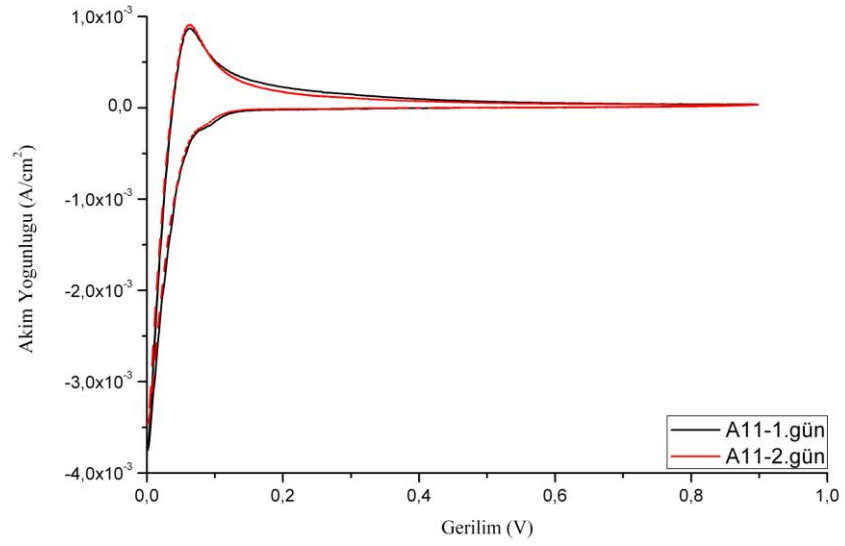
6.4. KATALİZÖRLERE UYGULANAN DAYANIKLILIK TESTLERİ

6.4.1. SIVI ELEKTROLİT ORTAMINDA YAPILAN DAYANIKLILIK TESTLERİ

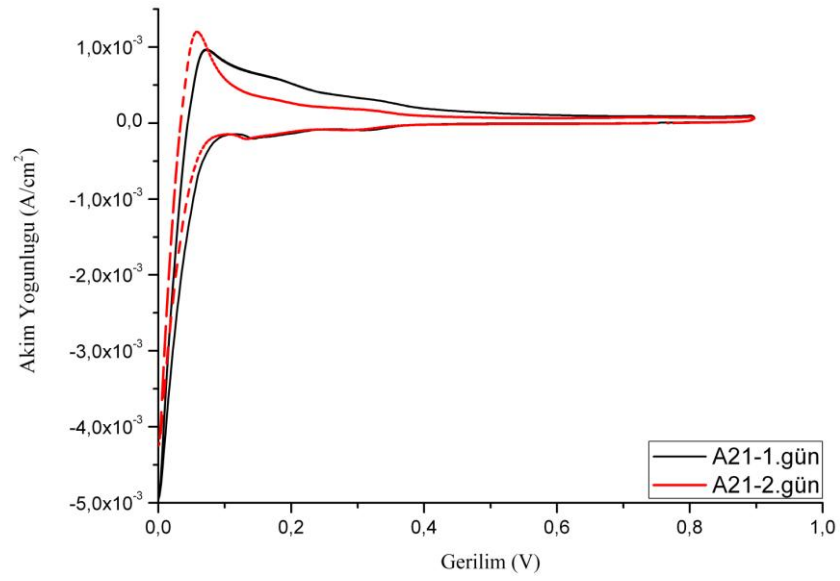
Sıvı elektrolit ortamında yapılan hızlandırılmış dayanıklılık testlerinde döngüsel voltametri yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotların dayanıklılık testi öncesi CV ve ORR deneyleri yapılmış, daha sonra elektrokimyasal hücreye 1 gün boyunca döngüsel olarak potansiyel uygulanmıştır. Dayanıklılık testi tamamlandığında ise tekrar CV ve ORR deneyleri yapılmış, katalizörlerin aktif yüzey alanı ve oksijen indirgeme performansında meydana gelen değişimler değerlendirilmiş ve örnekler arasında kıyaslamalar yapılmıştır.

6.4.1.1. DAYANIKLILIK TESTLERİNİN KATALİZÖRLERİN AKTİF YÜZEY ALANINA ETKİSİ

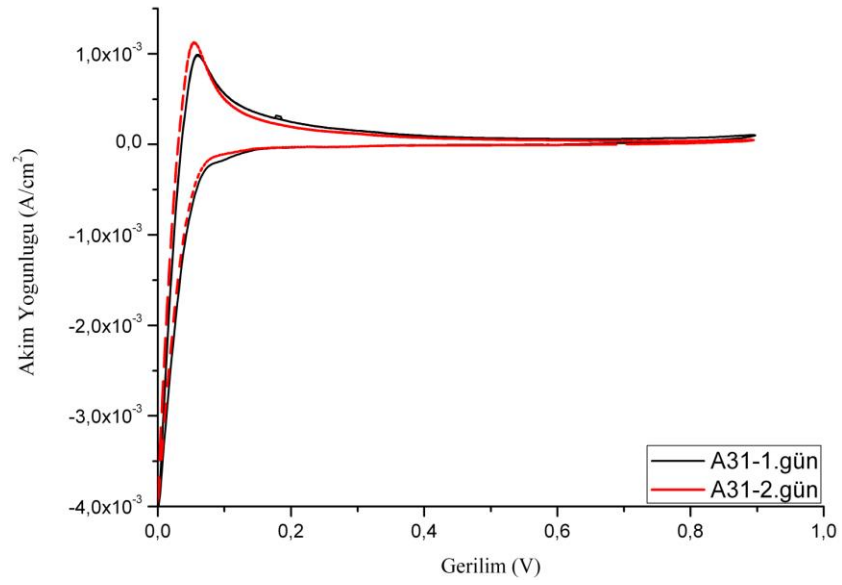
Katalizörlerin dayanıklılık değerleri belirlenirken ilk gün elde edilen (dayanıklılık testi öncesi) aktif yüzey alanı değerleri ile ikinci gün sonunda (dayanıklılık testi sonrası) elde edilen aktif yüzey alanı değerlerinde değişim % olarak belirlenmiş ve bu değişime bağlı olarak katalizörlerin aktif yüzey alanı değişimine karşı dayanıklılıkları hakkında yorum yapılmıştır. Aşağıda, hazırlanan katalizörlere ait döngüsel voltametri eğrileri verilmektedir.



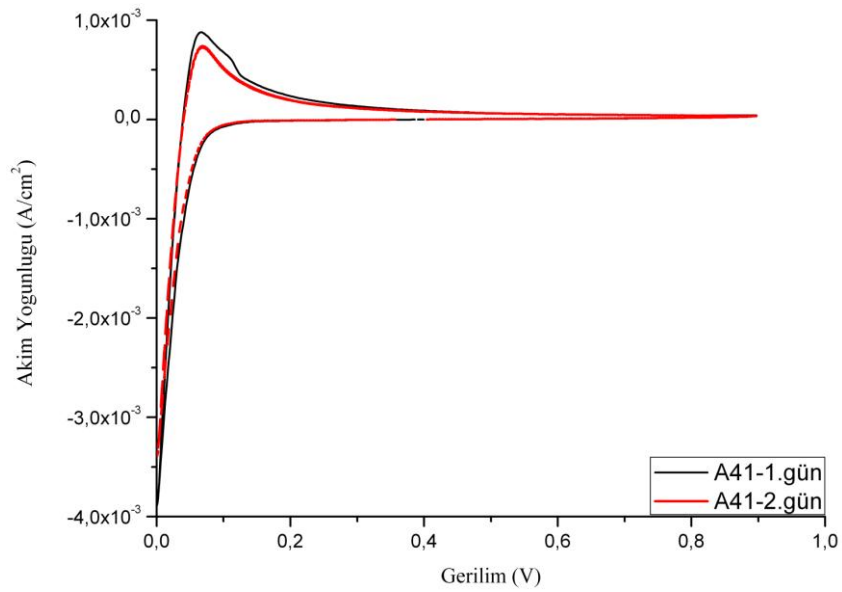
Şekil 6.24 A11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri



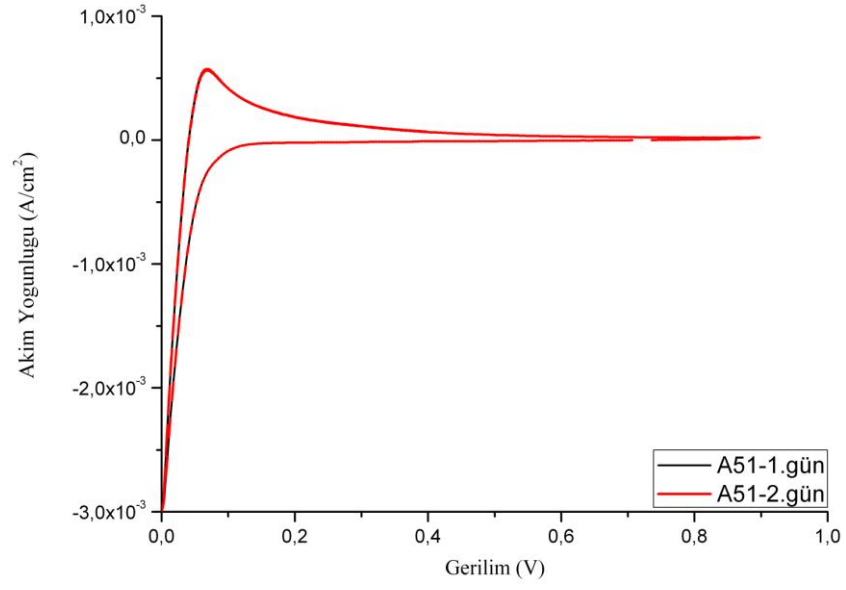
Şekil 6.25 A21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri



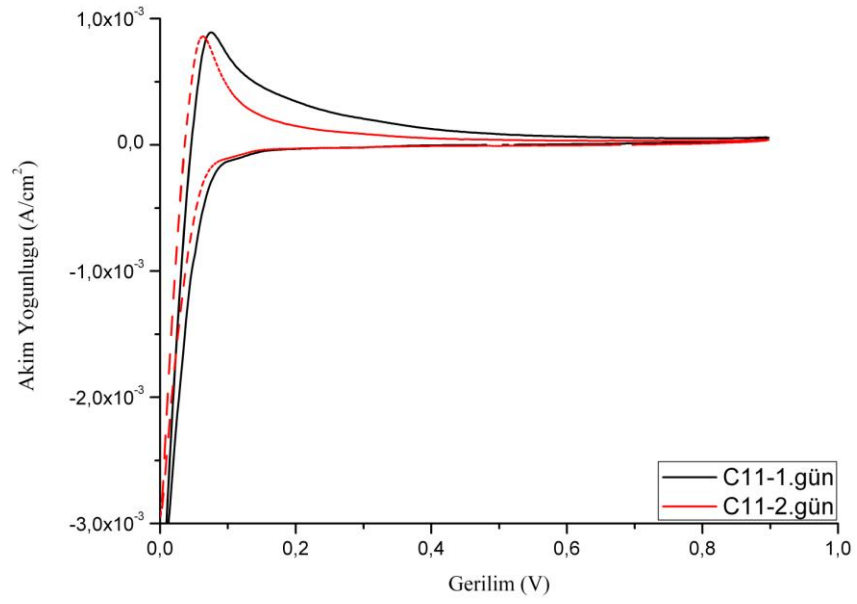
Şekil 6.26 A31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri



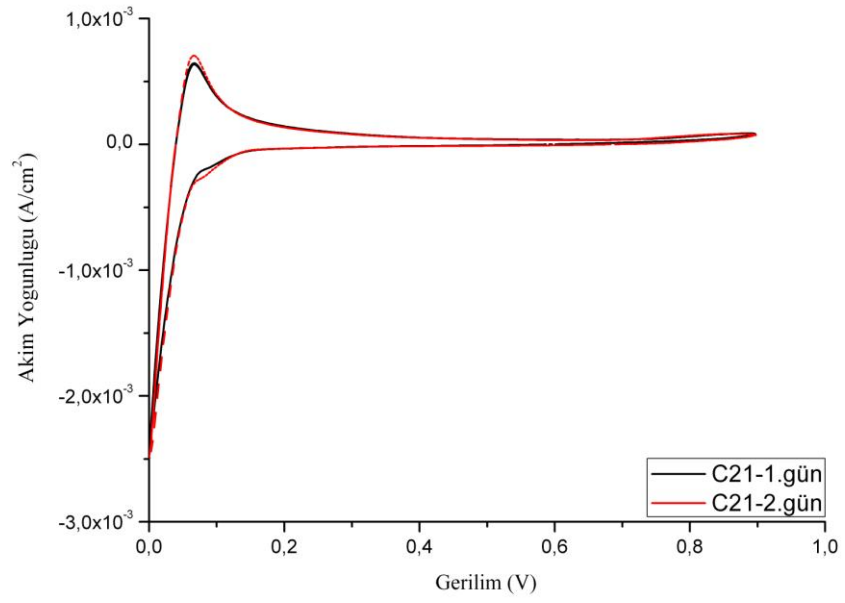
Şekil 6.27 A41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri



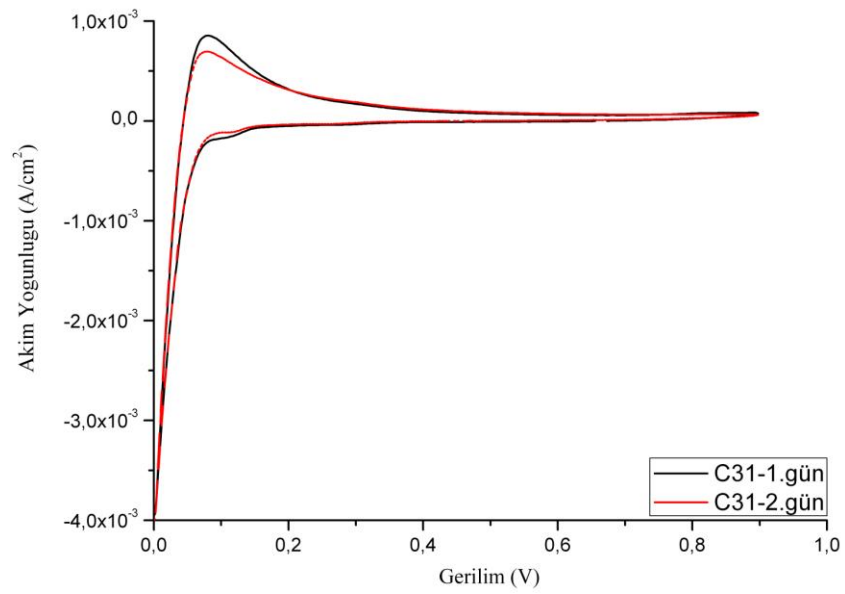
Şekil 6.28 A51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri



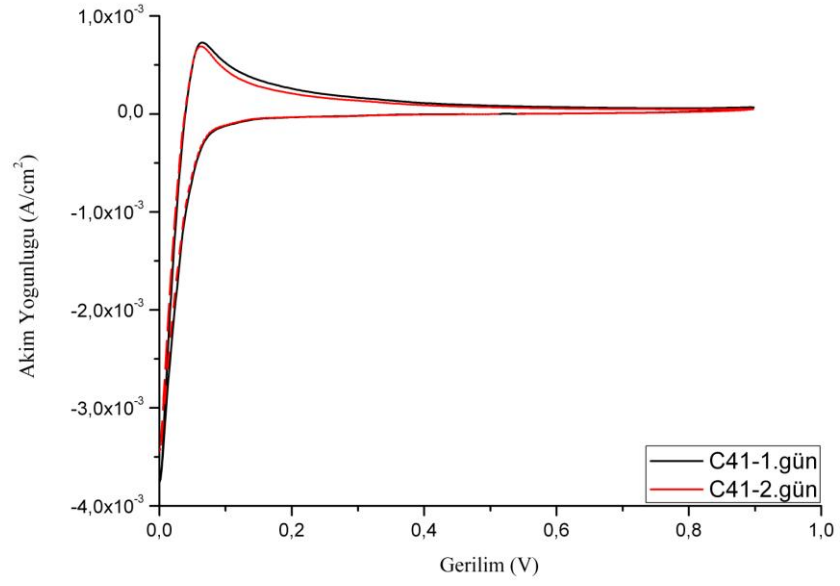
Şekil 6.29 C11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri



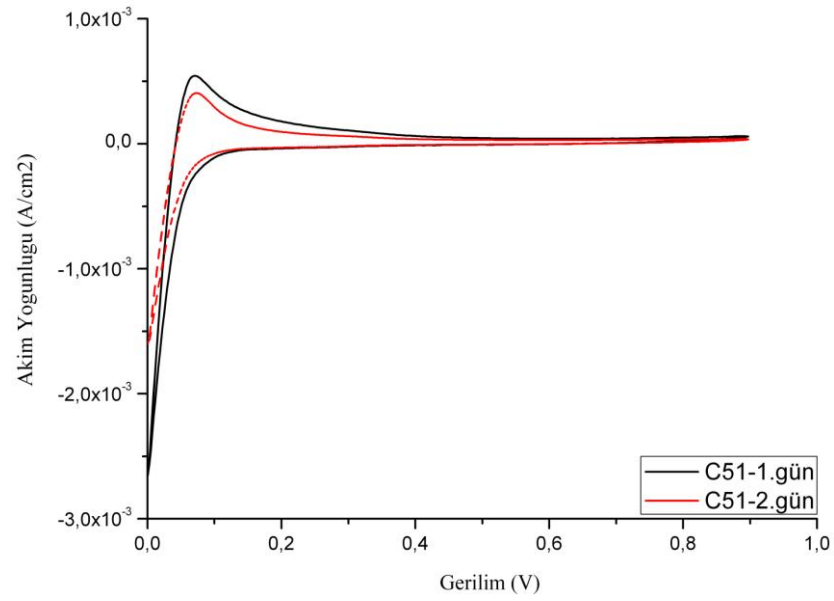
Şekil 6.30 C21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri



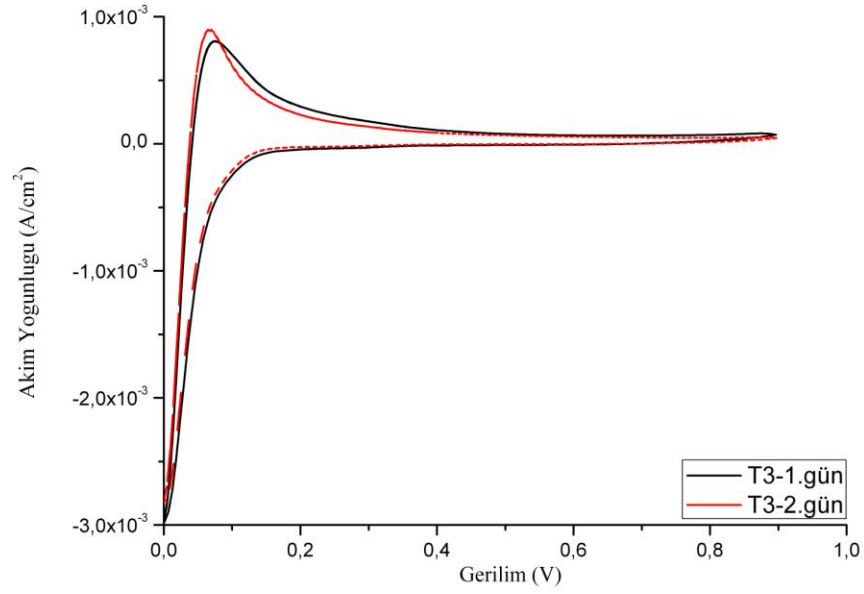
Şekil 6.31 C31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri



Şekil 6.32 C41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri



Şekil 6.33 C51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri



Şekil 6.34 T3 Kodlu Ticari Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Aktif Yüzey Alanı Eğrileri

Tablo 6.11 Hazırlanan Elektrotların'ların Aktif Yüzey Alanı Değerleri

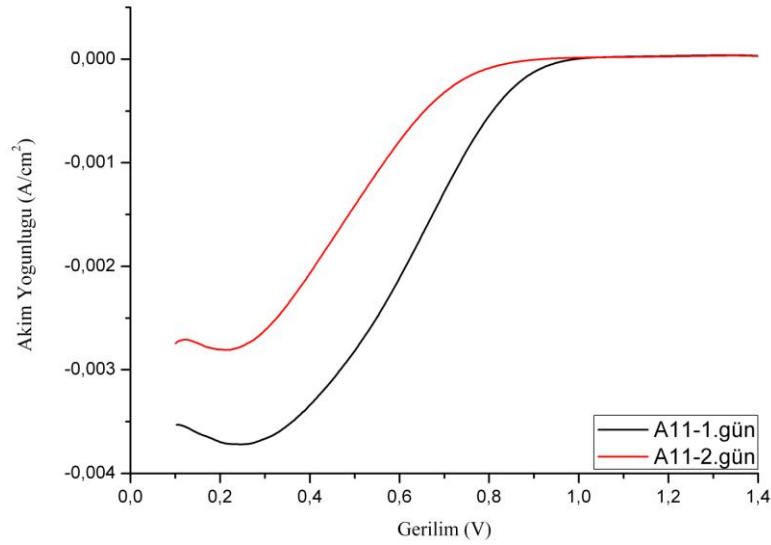
Katalizör No	1. Gün Ortalama Alan (m ² /grPt)	2. Gün Ortalama Alan (m ² /grPt)	% Alan Değişimi
T3	55,9	49,8	12,4
A11	46,6	40,5	14,8
A21	86,2	77,7	11,0
A31	53,2	49,4	7,6
A41	43,0	40,5	6,5
A51	43,2	36,8	17,3
C11	52,9	45,4	16,5
C21	40,0	35,2	13,8
C31	48,8	45,6	7,0
C41	44,6	42,2	5,7
C51	32,7	28,6	14,3

Sıvı elektrolit ortamında yapılan hızlandırılmış dayanıklılık testleri sonucunda elde edilen aktif yüzey alanı sonuçları değerlendirildiğinde silika oranı arttıkça aktif yüzey alanı değerlerinde meydana gelen düşüşün azaldığı görülmektedir. Kobaltlı numunelerde yapıda bulunan silika oranı arttıkça % alan değişiminin azaldığı görülmektedir. Ayrıca orta seviye silika içeren katalizörlerde ise alan değişiminin kobaltsız olan numunelere oranla daha az olduğu görülmektedir. Deneylerden elde

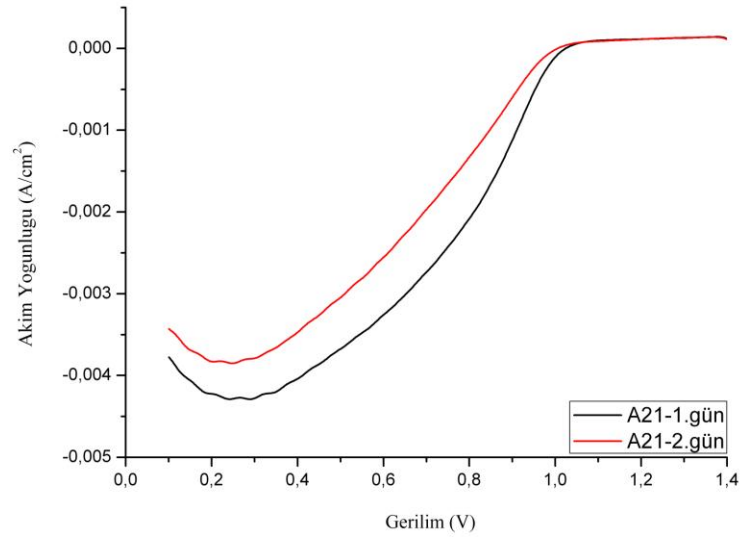
edilen sonular değerlendirildiğinde sonuçlarda bazı sapmaların olduğu görülmektedir. Ayrıca tez çalışması sırasında sentezlenen katalizörler ile ticari T3 katalizörü kıyaslandığında sentezlediğimiz katalizörlerin ticari katalizöre göre daha dayanıklı olduğu görülmektedir. Silika miktarı fazla olan örneklerde dayanıklılık değerlerinin düşük çıkması araştırılması gereken bir durumdur.

6.4.1.2. DAYANIKLILIK TESTLERİNİN KATALİZÖRLERİN KİNETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

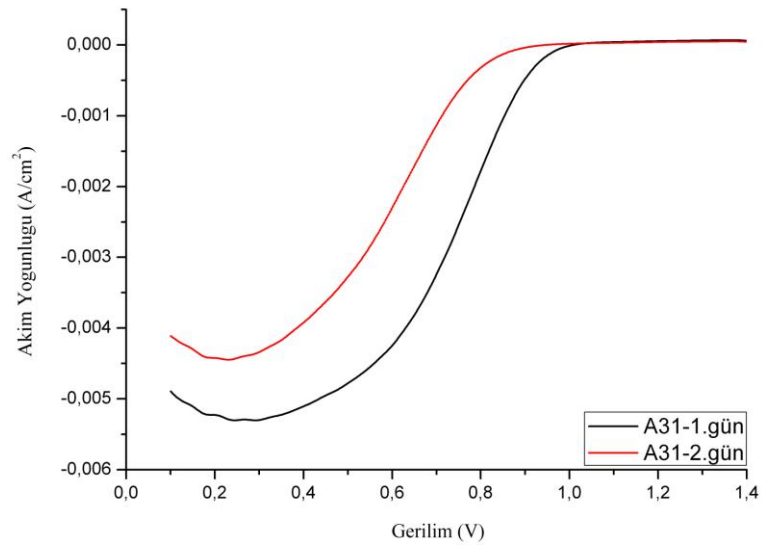
Katalizöre dayanıklılık testi uygulandıktan sonra katalizörlerin oksijen indirgenme performansında meydana gelen değişikliği belirlemek amacıyla kinetik parametreler tekrar hesaplanmış ve % değişimleri belirlenmiştir. Kinetik parametrelerdeki değişimi incelemek amacıyla ilk olarak limit akım değerlerinde meydana gelen değişimler hesaplanmıştır. Aşağıda yapılan dayanıklılık testleri öncesi ve sonrası katalizörlerden elde edilen döner disk elektrot deneyi sonuçları verilmektedir.



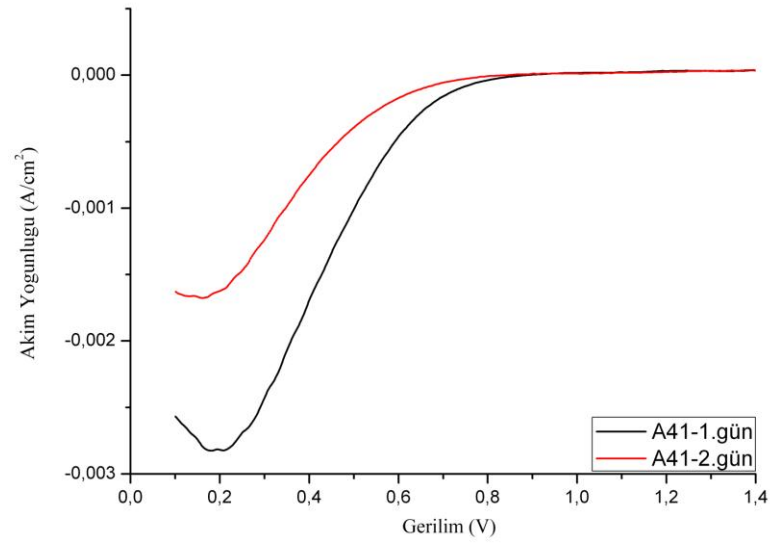
Şekil 6.35 A11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları



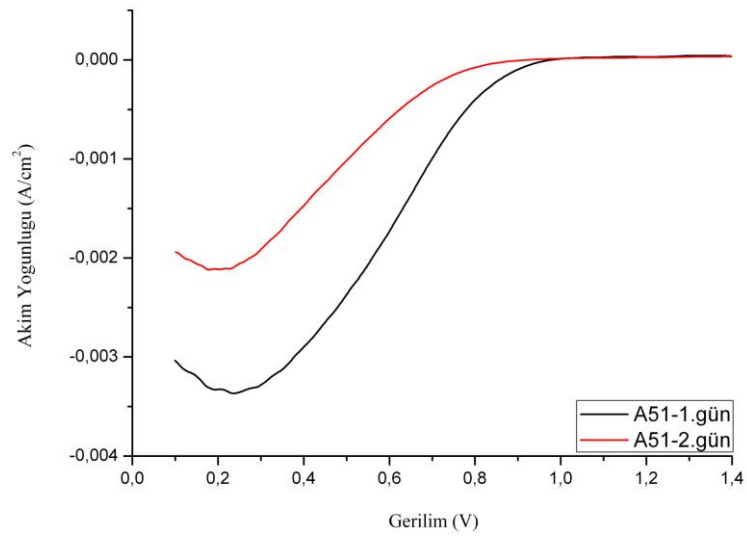
Şekil 6.36 A21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları



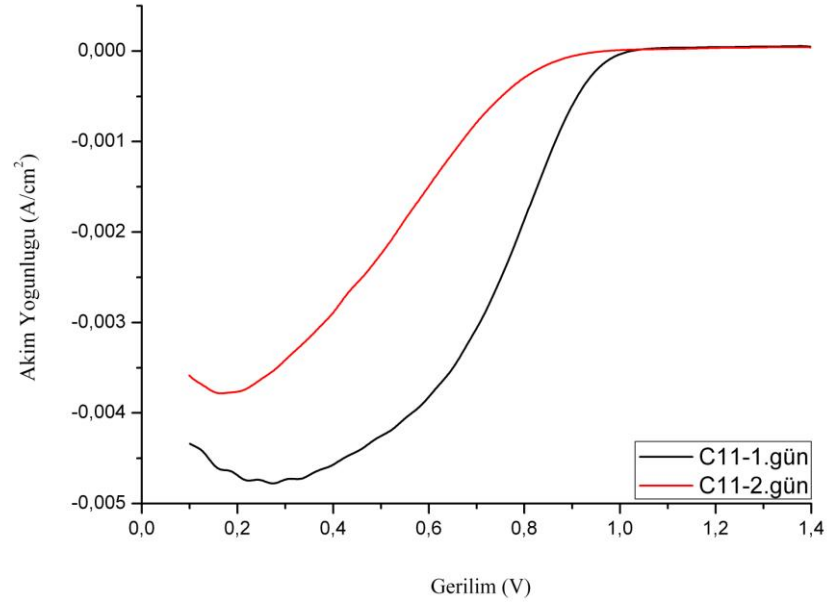
Şekil 6.37 A31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları



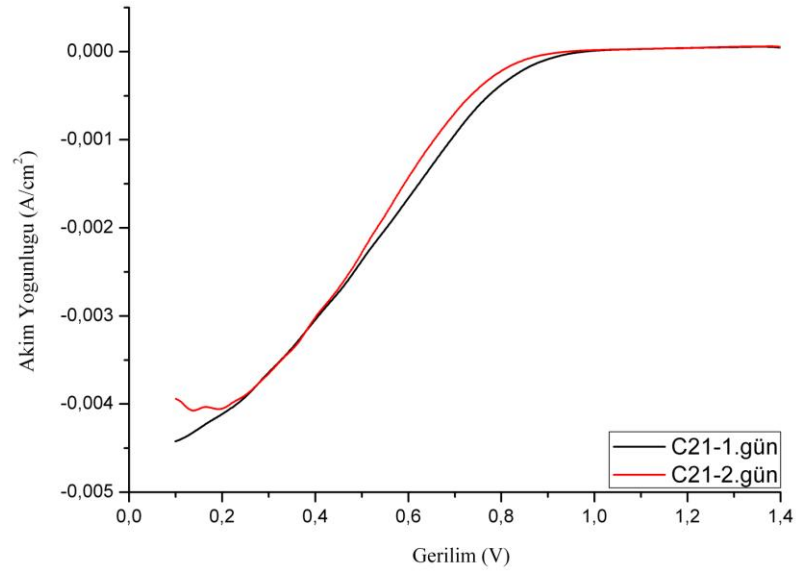
Şekil 6.38 A41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları



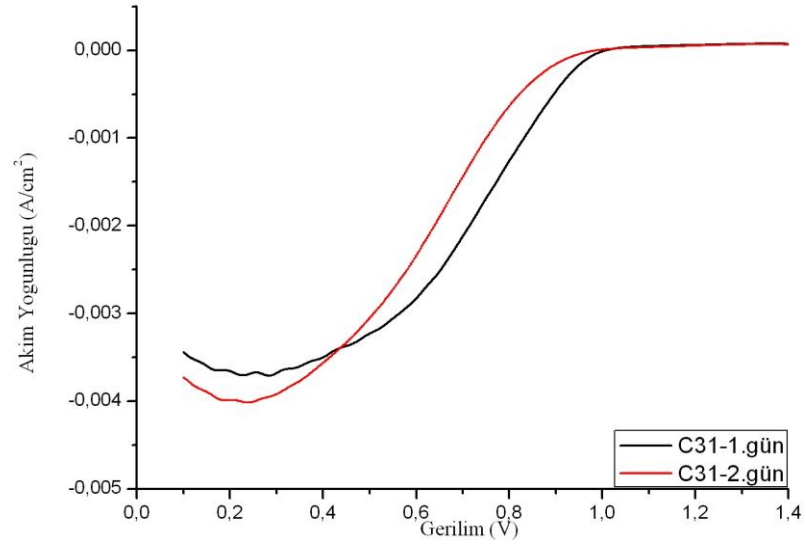
Şekil 6.39 A51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları



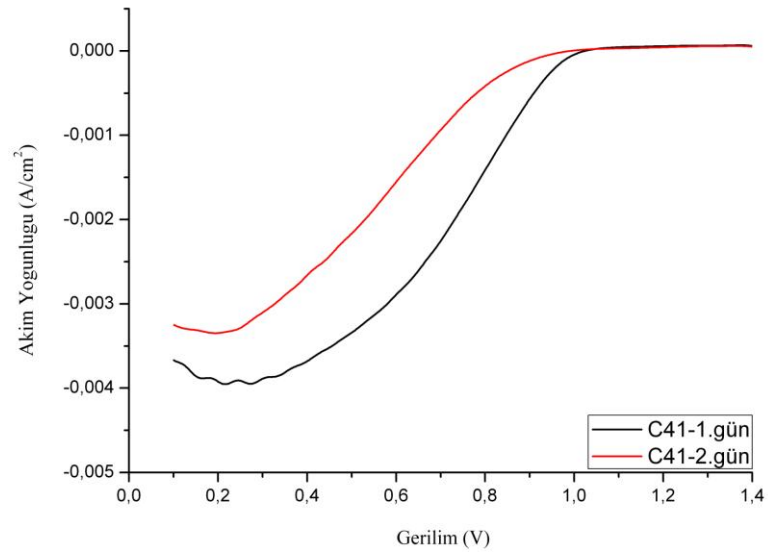
Şekil 6.40 C11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları



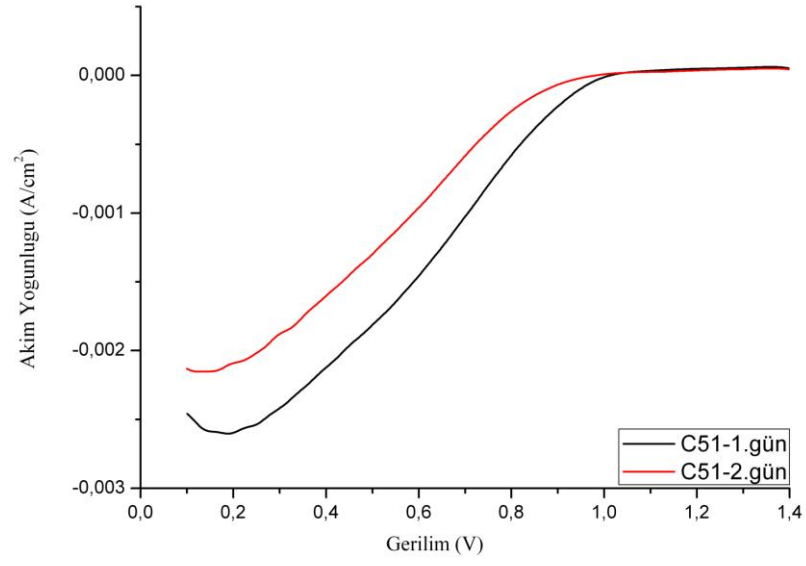
Şekil 6.41 C21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları



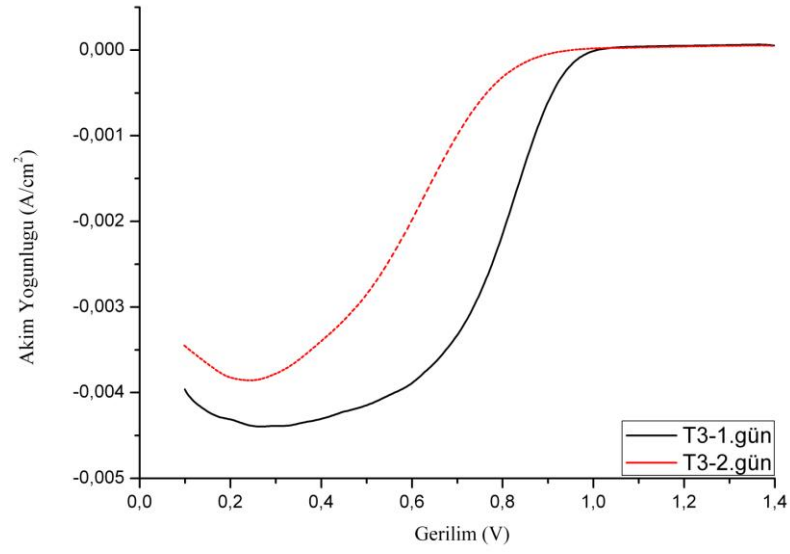
Şekil 6.42 C31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları



Şekil 6.43 C41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları



Şekil 6.44 C51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları



Şekil 6.45 T3 Kodlu Ticari Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Döner Disk Elektrot Deneyi Sonuçları

Tablo 6.12 Sentezlenen Katalizörlerin Dayanıklılık Testi Sonrası Kinetik Akım Yoğunluğu Değerleri

Katalizör	$i(\text{mA/cm}^2)$ 0.9V	$i(\text{mA/cm}^2)$ 0.85V	i_{lim} (mA/cm^2)	$i_k(\text{mA/cm}^2)$ 0.9V	$i_k(\text{mA/cm}^2)$ 0.85V
T3	0,048	0,137	3,856	0,049	0,723
A11	0,006	0,035	2,810	0,006	0,181
A21	0,593	0,975	3,851	0,701	6,649
A31	0,039	0,133	4,447	0,039	0,698
A41	0,011	0,037	1,676	0,011	0,184
A51	0,007	0,032	2,119	0,007	0,165
C11	0,058	0,146	3,779	0,059	0,773
C21	0,027	0,094	4,075	0,027	0,490
C31	0,156	0,347	4,014	0,162	1,934
C41	0,119	0,245	3,349	0,123	1,346
C51	0,066	0,145	2,153	0,068	0,792

Dayanıklılık testine tabi tutulan katalizörlerden elde edilen döner disk elektrot deneyi sonuçları incelenmiş ve kinetik parametreleri belirlemek amacıyla çeşitli hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan hesaplamalara bakıldığında, en yüksek kinetik akım yoğunluğu değerlerinin tez çalışması sırasında sentezlenen A21 kodlu silika ihtiva eden katalizörden elde edilmiştir ve bu değer ticari T3 kodlu katalizörden elde edilen kinetik verilerden daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca en yüksek limit akım yoğunluğu değeri de laboratuvar şartlarında sentezlenmiş olan A31 kodlu katalizörden elde edilmiştir.

Tablo 6.13 Sentezlenen Katalizörlerin Dayanıklılık Testi Sonrası Tafel Eğimi Değerleri

Katalizör	$i(\text{mA})$ 0.9V	$i(\text{mA})$ 0.85V	Tafel Eğimi (mV/decade)
T3	0,048	0,137	110
A11	0,006	0,035	65
A21	0,593	0,975	232
A31	0,039	0,133	94
A41	0,011	0,037	95

A51	0,007	-0,032	76
C11	0,058	0,146	125
C21	0,027	0,094	92
C31	0,156	0,347	144
C41	0,119	0,245	159
C51	0,066	0,145	146

Dayanıklılık testi sonrası katalizörlerin tafel eğimi değerleri irdelendiğinde ise C11 kodlu katalizörün Tafel eğiminin teorik platin Tafel eğimine en yakın değer olduğu göze çarpmaktadır. A21 kodlu katalizörün kinetik akım yoğunluğu değerlerinin yüksek olmasına rağmen, aktivasyon kaybının en fazla olduğu katalizör olması elde edilen diğer bir bilgidir.

Tablo 6.14 Sentezlenen Katalizörlere Ait Kütlesel Dayanıklılık Testi Sonrası Akım Yoğunluğu ve Özgül Akım Yoğunluğu Değerleri

Katalizör	$\dot{I}_m(A/gPt)$ 0,9V	$\dot{I}_m(A/gPt)$ 0,85V	$\dot{I}_s(\mu A/cm^2)$ 0,9V	$\dot{I}_s(\mu A/cm^2)$ 0,85V
T3	3,038	45,215	6,1	90,8
A11	0,376	11,281	0,9	27,9
A21	43,808	415,564	56,4	534,8
A31	2,459	43,640	5,0	88,3
A41	0,683	11,523	1,7	28,5
A51	0,439	10,342	1,2	28,1
C11	3,682	48,341	8,2	107,4
C21	1,699	30,628	4,9	87,5
C31	10,144	120,905	22,5	268,7
C41	7,712	84,141	18,4	200,3
C51	4,255	49,488	15,2	176,7

Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi A21 kodlu katalizörün hem 0,9V hem de 0,85V'daki kütlesel ve özgül akım yoğunluğu değerleri en yüksektir.

Tablo 6.15 Sentezlenen Katalizörlerin Dayanıklılık Testi Sonrası Kinetik Parametrelerde Meydana Gelen % Değişim

Katalizör	0,9V'da Akım Yoğunluğu Değerlerindeki % Değişim	i_{lim} Değerlerindeki % Değişim	i_k Değerlerindeki % Değişim
T3	91,7	12,2	92,7
A11	95,2	24,1	95,3
A21	47,0	10,2	53,6
A31	91,7	20,0	92,7
A41	175,0	40,7	173,6
A51	92,6	37,1	92,8
C11	90,3	20,9	91,4
C21	67,9	10,9	68,2
C31	66,5	-8,2	69,5
C41	79,1	15,3	81,4
C51	70,4	17,3	72,1

Tablo 6.15' deki kinetik veriler üzerinde meydana gelen değişimler irdelendiğinde destek malzemesinde kullanılan silika oranının artmasıyla değişimin azaldığı söylenememektedir. Ancak sentezlenmiş katalizörleri kobaltlı ve kobaltsız olarak silika oranından bağımsız bir şekilde irdelenecek olursak kobalt içeren katalizörlerin kinetik özelliklerindeki % değişimin daha az olduğu göze çarpmaktadır. Pt-Co/C, Pt-Co/C-SiO₂ katalizörlerinin Pt/C ve Pt/C-SiO₂ katalizörlerine göre daha dayanıklı olduğu saptanmaktadır. Elde edilen verilerden Kobaltın dayanıklılık üzerindeki olumlu etkisi açıkça görülmüştür.

Tablo 6.16 Sentezlenen Katalizörlerin Dayanıklılık Testi Sonrası Kinetik Parametrelerde Meydana Gelen % Değişim

Katalizör	Tafel Eğimi Değerlerindeki % Değişim	i_m Değerlerindeki % Değişim	i_s Değerlerindeki % Değişim
T3	23,1	92,6	91,8
A11	51,8	95,3	94,6
A21	21,9	53,6	48,6
A31	35,5	92,7	92,1

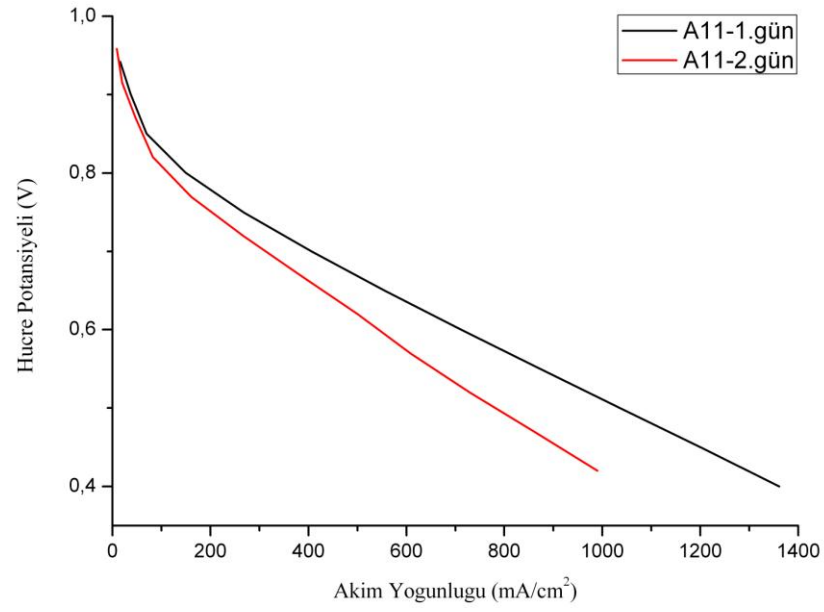
A41	16,6	173,5	191,2
A51	44,4	92,8	91,6
C11	26,7	91,3	89,8
C21	30,8	68,2	63,7
C31	24,6	69,4	66,9
C41	24,5	81,4	80,3
C51	30,9	72,1	67,4

Dayanıklılık testlerinin katalizörlerin Tafel eğimi, kütleli akım yoğunluğu ve özgül akım yoğunluğu değerleri üzerine etkisi bakıldığında da limit akım ve kinetik akım yoğunluklarındaki değişimlere bakıldığında elde edilen değişim oranlarına paralel değerler elde edilmektedir. Aynı şekilde silika oranının katalizörlerin kinetik performans dayanıklılığına olan etkisi hakkında net bir eğilim söylenemezken, kobaltın varlığına bağlı olarak bu değerlerinde kobaltsız numunelere oranla daha az değiştiği yani bu parametreler incelendiğinde de kobaltlı numunelerin daha dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir.

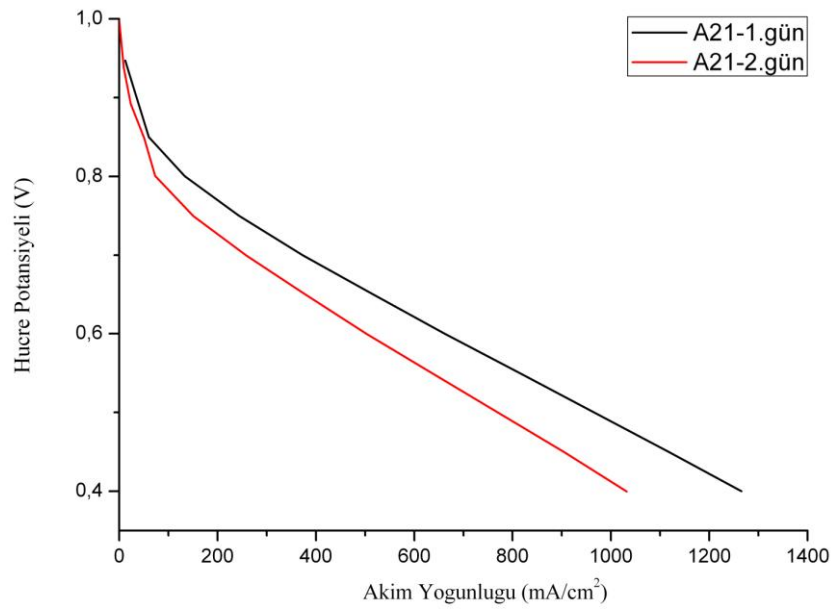
6.4.2. YAKIT HÜCRESİ ORTAMINDA YAPILAN DAYANIKLILIK TESTLERİ

6.4.2.1. DAYANIKLILIK TESTLERİNİN YAKIT HÜCRESİ PERFORMANSINA ETKİSİ

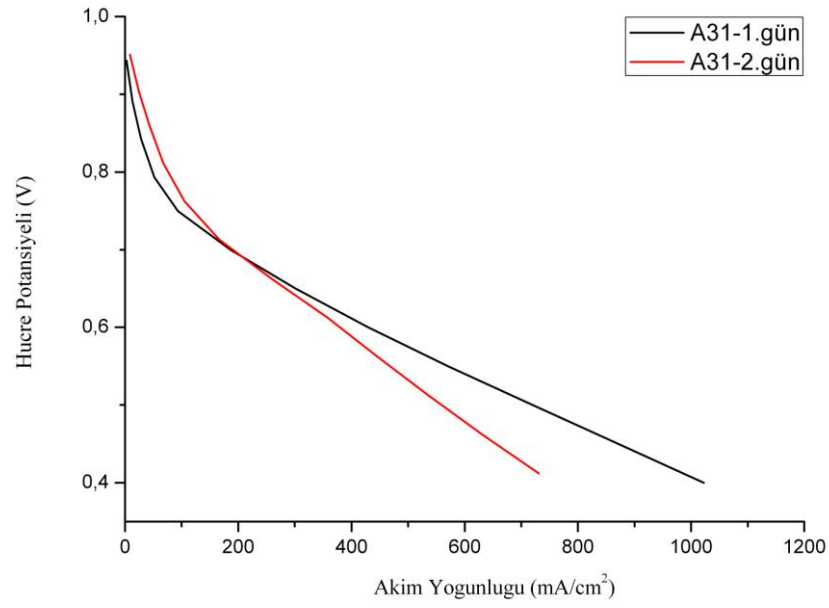
MEA' ler hazırlandıktan sonra performans testleri yapılarak silika miktarının ve kobaltın performans üzerine olan etkileri belirlendikten sonra bu iki bileşenin katalizörün dayanıklılığı üzerine olan etkileri sıvı elektrolit ortamında yapılan dayanıklılık testlerinden sonra yakıt hücresi ortamında yapılan dayanıklılık testleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. Performans testleri biten MEA' ler hücreden çıkarılmadan bir gün boyunca sürecek olan dayanıklılık testlerine tabi tutulmuş ve bir gün sonunda tekrar performans ölçümleri yapılarak performansta meydana gelen düşüşler gözlemlenmiştir. Performans düşüşlerini belirlemek amacıyla bir yakıt hücresinin verimli olarak çalıştığı potansiyel değeri olan 0,6V daki akım yoğunluğu değerleri karşılaştırılmış ve % performans kayıpları hesaplanmıştır. Şekil 6.46-6.56' de yakıt hücrelerinden elde edilen 1. ve 2. gün polarizasyon eğrileri verilmekte ve Tablo 6.17' de ise yakıt hücresi performansında meydana gelen düşüşler verilmektedir.



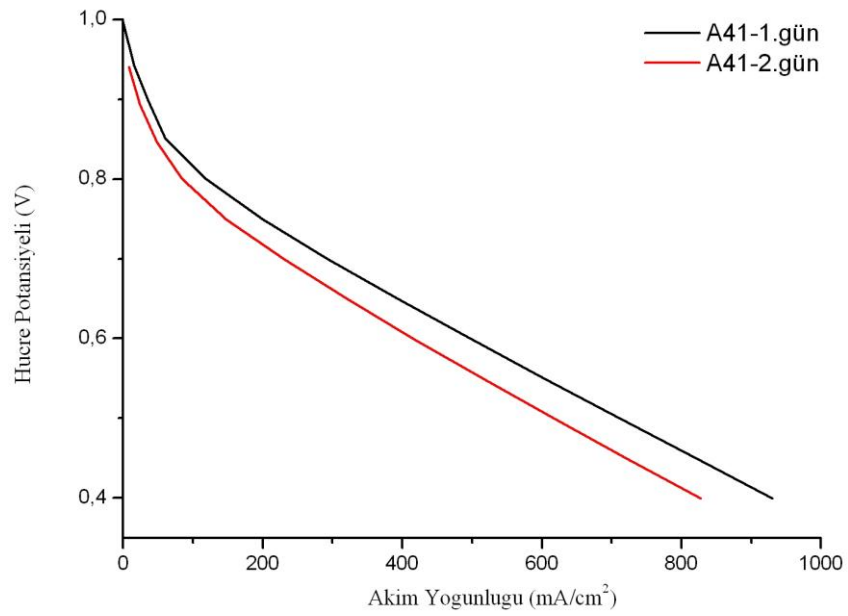
Şekil 6.46 A11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri



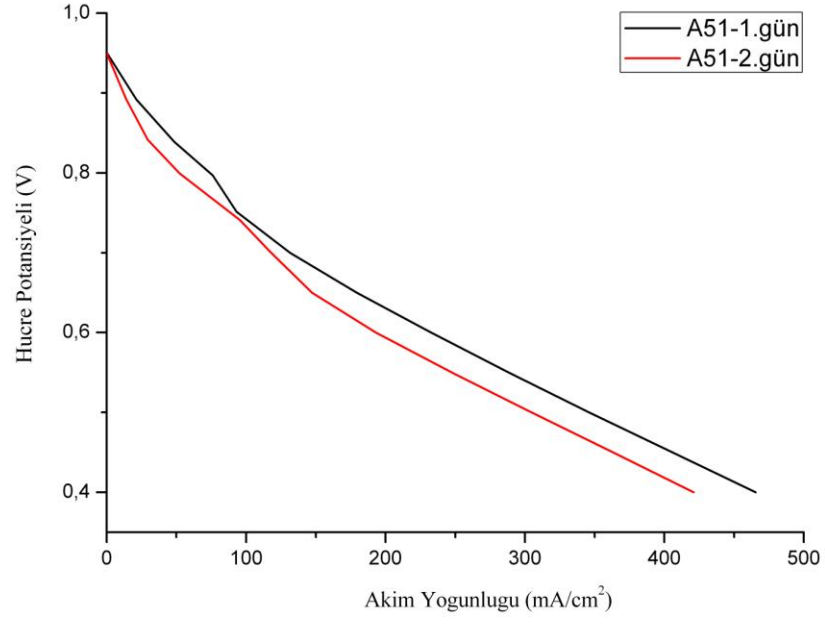
Şekil 6.47 A21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri



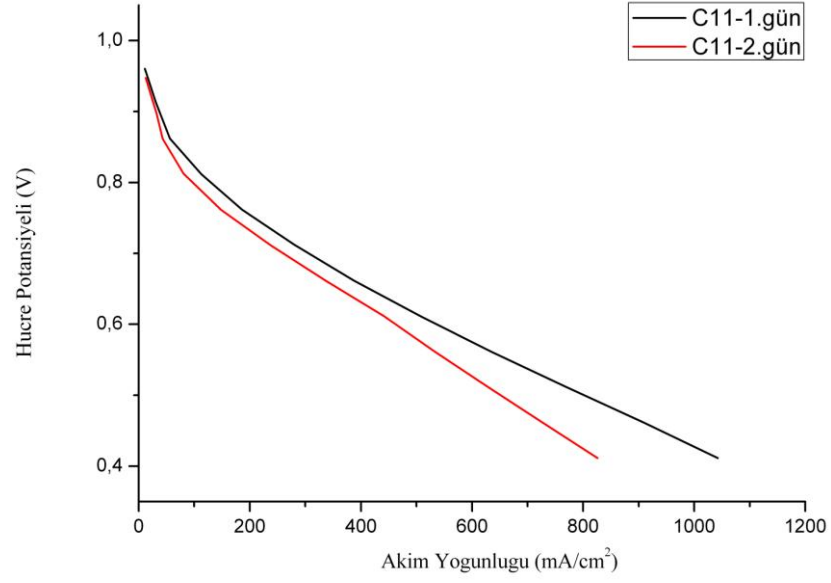
Şekil 6.48 A31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri



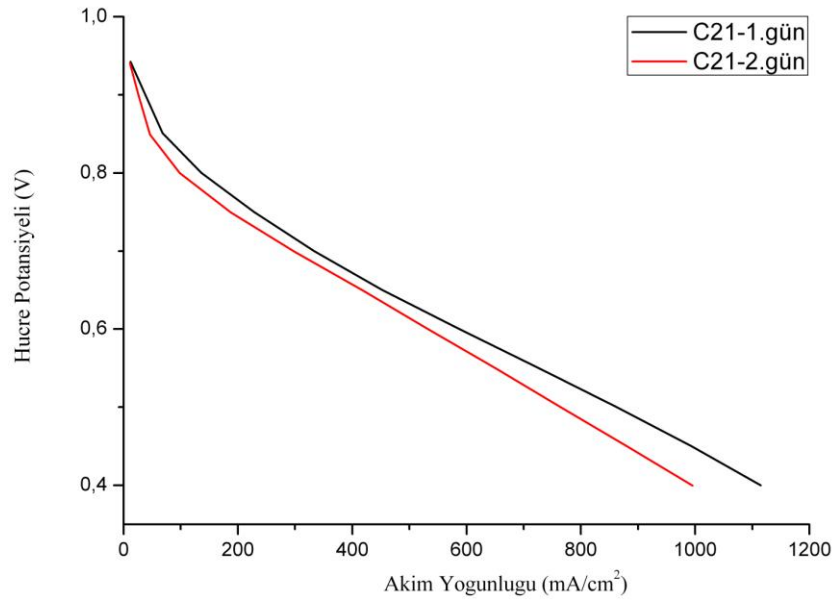
Şekil 6.49 A41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri



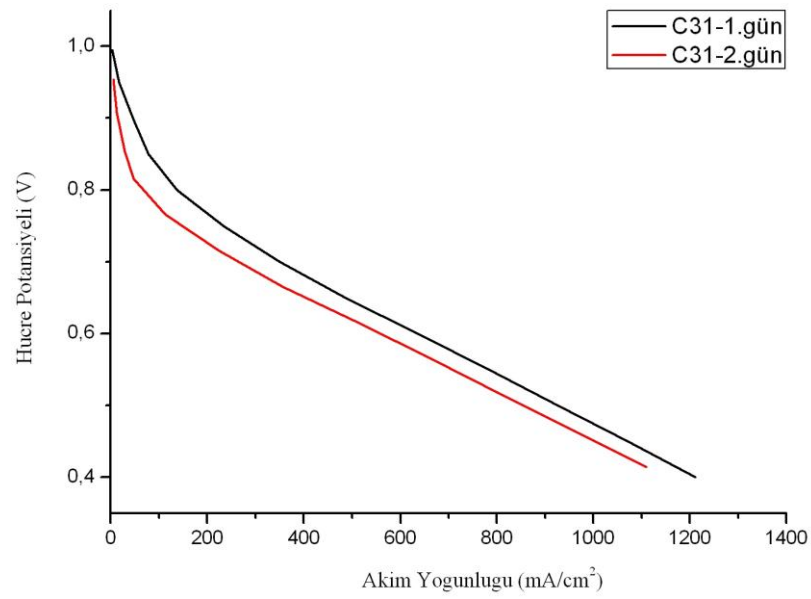
Şekil 6.50 A51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri



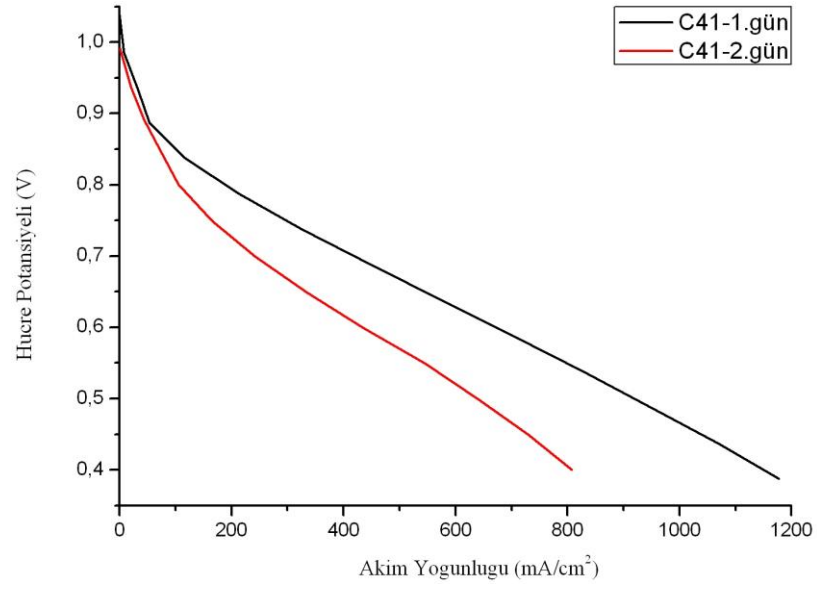
Şekil 6.51 C11 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri



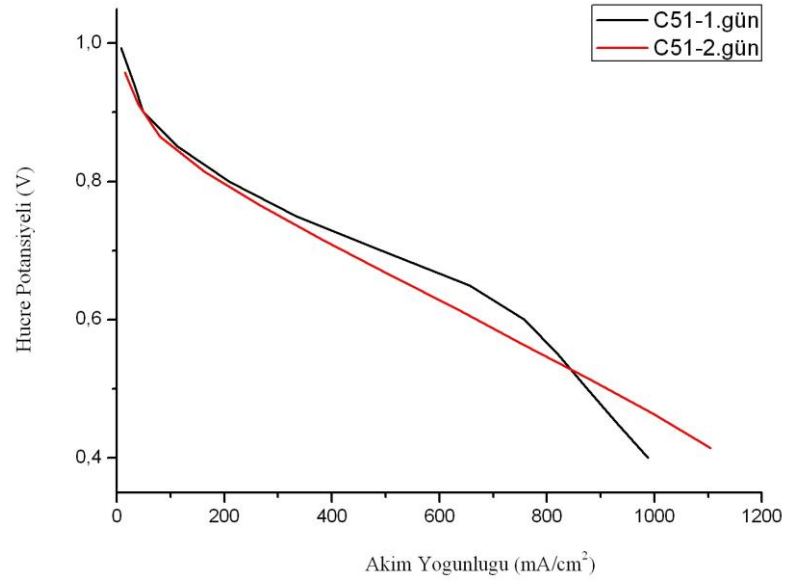
Şekil 6.52 C21 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri



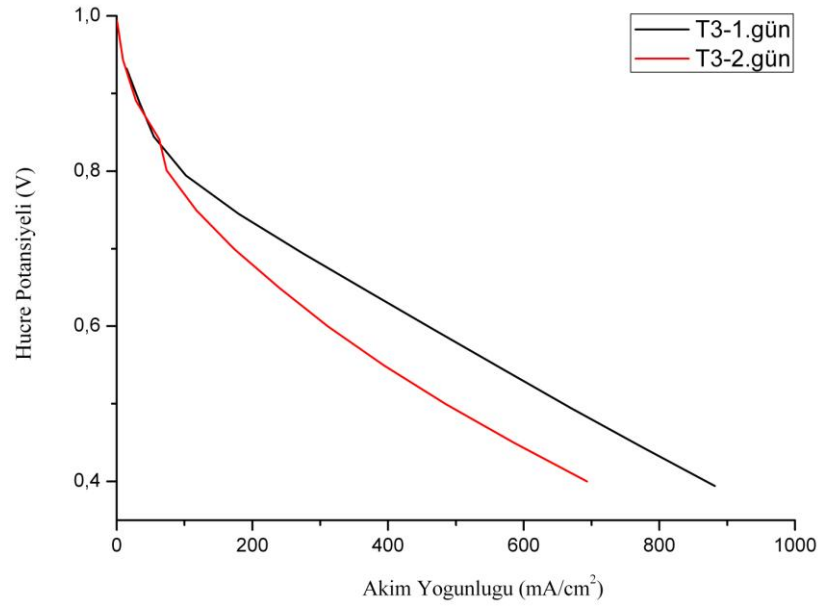
Şekil 6.53 C31 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri



Şekil 6.54 C41 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri



Şekil 6.55 C51 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri



Şekil 6.56 T3 Kodlu Katalizörün Dayanıklılık Testi Öncesi ve Sonrası Polarizasyon Eğrileri

Yakıt hücresi polarizasyon eğrilerine bakıldığında performans düşüşleri hakkında genel bir bakış oluşsa bile performansta meydana gelen değişmeyi tam olarak yorumlayabilmek için Tablo 6.18’ den faydalanmak gerekmektedir. Polarizasyon eğrilerinden görüleceği gibi katalizör tabakasında kobaltın varlığının yakıt hücresinde katalizör tabakasının dayanıklılığını artırdığı gözlemlenmektedir. Ayrıca silika oranı ile de performans kayıpları arasındaki ters orantı göze çarpmaktadır.

Tablo 6.17 Dayanıklılık Testi Sonrası 0,6V’daki Akım Yoğunluğunda Meydana Gelen % Azalma

Katalizör No	i (0,6V)	i (0,6V)	% Performans Kaybı
	1.gün	2.gün	
T3	470,1	311,5	33,7
A11	711,4	533,3	25,0
A21	661,8	503,1	24,0
A31	429,3	357,0	16,8
A41	496,4	416,3	16,1
A51	232,2	193,4	16,7
C11	506,1	441,1	12,8
C21	587,5	533,0	9,3
C31	635,6	556,3	12,5
C41	703,9	545,0	22,6

C51	758,0	670,0	11,6
------------	-------	-------	------

Yakıt hücresi polarizasyon eğrileri kullanılarak hazırlanan Tablo 6.19' a bakıldığında silika ile modifiye edilmiş destek malzemeleri kullanılarak sentezlenen katalizörlerdeki performans düşüşlerinde belirgin şekilde azalma olduğu göze çarpmaktadır. Ancak yapıda bulunan silika oranı arttıkça performans kaybındaki azalma silika oranı ile orantı olarak azalmamaktadır. Yani yüksek silika ihtiva eden katalizörlerdeki performans düşüşleri nispeten birbirine yakındır ve çok fazla bir değişme yoktur.

Katalizör tabakasındaki kobaltın varlığı ise kendini belirgin şekilde hissettirmekte ve bu katalizörlerde görülen performans düşüşleri kobalt içermeyen katalizörlere nazaran daha azdır. Kobaltsız katalizörlerde olduğu gibi silika oranı ile dayanıklılık performansı orantılı olarak değişmemekte ve yüksek silika içeren katalizörlerde bu değerler birbirine yaklaşmaktadır.

Tablo 6.18' e bakıldığında göze çarpan diğer bir sonuç ise tez çalışması sırasında hazırlanan tüm katalizörde görülen performans kaybının ticari olarak elde edilmiş katalizörde görülen performans kaybından daha az olmasıdır.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

PEM Tipi yakıt hücrelerinin ticarileşememesinin önündeki en büyük engellerden bir tanesi yakıt hücresi çalışma şartlarında karbon destekli platin taneciklerinden oluşan katalizör tabakasının zamanla performansının düşmesidir. Yakıt hücresi servis şartlarında katalizör tabakasında meydana gelen karbon korozyonu, platin taneciklerinin çözünüp katalizör tabakasından ayrılması ve katalizör taneciklerinin kabalaşıp elektrokimyasal aktif yüzey alanı azaltması yakıt hücresi anot ve katot performansının zamanla azalmasına neden olmaktadır. Yapılan çalışmada, yakıt hücresi dayanıklılığını ve performansını artırmak amacıyla katalizör tabakasına yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Katalizör destek malzemesi olarak kullanılan Vulcan XC-72 değişik silika oranları kullanılarak yapılan modifiye işlemi tamamlandıktan sonra TGA analizi yapılmış ve yapıya eklenen silika oranları tespit edilmiştir. TGA sonuçlarına göre solüsyona eklenen TMOS miktarının artması ile yapıya eklenen silikanın ağırlık yüzdesinin arttığı görülmektedir ve artış miktarı da lineer davranışa yakın bir eğilim sergilemektedir. Elde edilen silika oranlarına meydana gelen küçük çaplı sapmaların Vulcan'ın modifiyesi sırasında oluşan bir miktar silikanın beherin çeperlerine yapışması olarak gösterilebilir. Sonuç olarak TGA analizi sonrası hedeflenen %wt silika değerlerine ulaşılmıştır.

Hazırlanan destek malzemelerinin sahip olduğu kimyasal bağları belirlemek amacıyla FTIR spektroskopisi kullanılmış ve elde edilen spektrumlar sonucunda 1080, 3250, 1645 cm^{-1} dalga sayılarında pikler elde edilmiştir. Bu pikler literatürde bulunan diğer çalışmalarla karşılaştırılmış ve piklerin hangi bağlara ait oldukları belirlenmiştir. [B. Shokri ve ark., 2000] Literatür ile yapılan karşılaştırmaya göre 1080 cm^{-1} 'de elde edilen pikin O-Si-O bağına ait olduğu görülmektedir. TGA analizi sonucu yapıda bulunan ve yakma işlemi sonrası kalan fazı hakkında yorum yapılamamaktadır. Ancak yapılan FTIR Spektroskopisi analizleri sonucunda yapıda SiO_2 varlığı deneysel olarak gösterilmiştir. 3250 cm^{-1} 'de elde edilen ve sadece CS4, CS5 kodlu numunelerde görülen pikin O-H bağına sahip olması bu numunelerin nemli olduğunu göstermektedir yani yapıda su bulunmaktadır. Ayrıca 1645 cm^{-1} 'deki pik ise C-C bağ yapısını ait olduğu belirlenmiştir.

Modifiye edilmiş destek malzemeleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerde bulunan fazların analizi XRD tekniği kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan katalizör miktarlarının az olması ve buna bağlı olarak numune tutucuya yeterince numune koyulamaması XRD piklerinde ve şiddet değerlerinde bazı kaymalara neden olmuştur. Bu olumsuzluklara rağmen XRD analizleri yapılmış ve yapıda bulunan fazlar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında kobalt içermeyen numunelerde karbon (Vulcan XC-72) ve Pt pikleri gözlemlenmiştir. Kobalt içeren numunelere bakıldığında ise Pt-Co etkileşiminden kaynaklanan pik kaymaları göze çarpmaktadır. Alaşımlanma etkisi ile Pt piklerinde kaymaların meydana geldiği görülmektedir. Çünkü kobalt platin ile etkileşime girdiğinde platinin kafes parametresini düşürücü yönde etki etmekte ve bu da piklerin daha yüksek 2θ değerlerinde oluşmasına neden olmaktadır. XRD patternlerine bakıldığında Pt ile CoPt_3 piklerinin birbirine yakın 2θ değerlerinde olduğu görülmektedir. XRD analizi sonucunda bazı numunelerde karbon pikleri net olarak görülememektedir. Vulcan XC-72, $2\theta=24,8$ değerinde pik vermektedir. [B. N. Popov, 2009] Ancak daha önce bahsedildiği gibi gerek numunelerin azlığı, gerek tane boyutlarının DLS sonuçlarından da görüldüğü gibi küçük olması şiddet değerlerinin az çıkmasına ve az çıkan bu şiddet değerlerinin normalize etme işlemi sırasında daha da azalmasına neden olmuştur. XRD analiz sonuçlarından elde edilen diğer bir sonuç ise silika ihtiva eden numunelerde silika piklerine rastlanmamasıdır. Bu durum silikanın amorf yapıda olduğu sonucunu ortaya koymaktadır. TGA analizi sonucu elde edilen yanmadan kalan silikaya daha sonra XRD analizi yapılmış ve amorf bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç XRD analizinde neden silika patternlerine rastlanmadığını açıklamaktadır.

Hazırlanan destek malzemelerinin fiziksel karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra bu destek malzemesi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonları ve yakıt hücresi performans analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin performansını belirlemek amacıyla harici yöntemlerden olan CV, RDE deney düzenekleri ve dâhili yöntem olan tek hücreli yakıt hücresi test düzeneği kullanılmıştır. CV deney düzeneği kullanılarak katalizörlerin sahip oldukları elektrokimyasal aktif yüzey alanı, RDE deney sistemi ile katalizörlerin ORR performansları belirlenmiştir. Tez çalışması sırasında 4 ana kategoride katalizör sentezlenmiştir: Pt/C, Pt/C-SiO₂, Pt-Co/C, Pt-Co/C-SiO₂. Yapılan performans testleri

ile yapıya eklenen silikanın ve kobaltın yakıt hücresi performansına, dayanıklılığına olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen veriler ticari katalizörler ile karşılaştırılmış.

PEM tipi yakıt hücrelerinde katalizör destek malzemesi olarak iletkenliği, korozyon direnci ve yüzey alanı yüksek olan karbon kullanılır. Ancak karbonun korozyon direnci yüksek olsa bile yakıt hücresi çalışma şartları ve potansiyel döngüsü altında zamanla korozyona uğramakta ve yakıt hücresi performansının düşmesine neden olmaktadır. Yakıt hücresi dayanıklılığını artırmak için kullanılan bu destek malzemeleri korozyon direnci daha yüksek olan malzemeler kullanılarak modifiye edilmektedir. Bu tez çalışmasında karbon yüzeyine silika kaplanmış, karbon korozyonu azaltılmaya çalışılmıştır. Ancak destek malzemesine silika eklemenin bazı dezavantajları vardır. Silika yapısı itibarı ile elektriksel yalıtkan bir malzemedir ve dolayısıyla destek malzemesinin iletkenliğini olumsuz yönde etkilemektedir. İkinci olarak ise su sever bir özellik sergilemekte ve destek malzemesinin su sevmezlik özelliğini azaltmakta yakıt hücresi reaksiyonları sonucu oluşan suyun katalizör tabakasından uzaklaşmasını zorlaştırmaktadır yani su yönetimini zorlaştırmaktadır. Yukarıda belirtilen bu özellikler yakıt hücresi performansının düşmesine neden olmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde silika ile modifiye edilmiş destek malzemesinin yüzey alanının arttığı ve belirli bir silika oranına kadar bu yüzey alanı artışının diğer dezavantajlardan kaynaklanan performans kaybını telafi ettiği görülmektedir. [S. Takenaka ve ark., 2010]

Yukarıda verilen bilgiler ışığında A serisi katalizörlerden elde edilen ECSA değerleri incelendiğinde A21 kodlu %3 wt SiO₂ içeren numunenin aktif yüzey alanının maksimum olduğu görülmektedir. Silika miktarı arttıkça ise elektrokimyasal aktif yüzey alanlarının azaldığı görülmektedir. A21 kodlu katalizörde silika, katalizör tabakasının iletkenliğini ve su sevmezlik özelliğini azaltsa bile fiziksel yüzey alanındaki artış bunları telafi etmiştir. Ancak silika oranı daha da arttıkça fiziksel yüzey alanının artması diğer olumsuz etkileri telafi edemez hale gelmiş ve ECSA azalmaya başlamıştır. C serisi katalizörlerden elde edilen ECSA sonuçlarına bakıldığında ise silika miktarı ile meydana gelen aktif yüzey alandaki azalma C serisi katalizörlerde de görülmektedir. A serisi ile C serisi katalizörlerin aktif yüzey alanı değerleri birbirine yakındır ancak silika miktarı maksimum olan C51 kodlu katalizör

A ve C serileri içerisinde en düşük sonucu vermiştir çünkü yüzeyde bulunan kobalt ve yüksek miktardaki silikanın etkisi belirgin şekilde aktif yüzey alanında düşüşe neden olmuştur. Ayrıca ticari T3 katalizörü ile yapılan karşılaştırmada ise elde edilen değerlerin birbirlerine yakın olduklarını göstermektedir. CV polarizasyon eğrilerine bakıldığında çifte kapasitans davranışlarının birbirlerine benzer olduklarını görürüz. Literatürde yapılan elektrokimyasal karakterizasyonlarda Pt/C, Pt-Co/C ile yapılan CV deneylerinde yapıdaki kobalt miktarına bağlı olarak aktif yüzey alanında azalma meydana gelmektedir. Çünkü kobalt ihtiva eden bir katalizör tabakasının yüzeyi, kobalt içermeyen katalizör tabakasına göre Pt' ce daha fakirdir.

PEM tipi yakıt hücresinin anot kısmının performansı CV deneyleri ile bakılabilirken, katotta gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonları ise RDE deneyleri ile değerlendirilebilmektedir. RDE deneylerinde, yakıt hücresi çalışma şartları çalışma elektrotu üzerinde oluşturulur ve yakıt hücresi ile benzer ortamlarda deney yapılarak dolaylı olarak ORR performansları belirlenebilir. RDE deneylerini kullanarak katalizörlerin ORR performanslarını belirlemek için CV deneylerinde olduğu gibi sadece bir parametrenin değerlendirilmesi yetersiz kalmaktadır. ORR verilerini belirlemek amacıyla ORR polarizasyon eğrilerinin birbirlerine göre durumları, kinetik akım değerleri, Tafel eğimi, kütle akım ve özgül akım yoğunlukları birlikte değerlendirilmelidir.

Katalizörlerin ORR performanslarını belirlemek amacıyla katalizörleri içerdikleri bileşenlere göre gruplara ayırarak yukarıda belirtilen parametreleri dikkate alarak performanslarını değerlendirmek bu aşamada daha açık olacaktır. A serisi katalizörler incelenecek olursa 0,9V ve 0,85V' da elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin A21 kodlu katalizörde en iyi olduğunu görürüz. Silika oranına bağlı olarak artan silika oranı ile birlikte bu voltaj değerlerinde elde edilen akım yoğunluklarının azalma eğilimi gösterdiklerini görürüz ki bu eğilim ECSA sonuçlarıyla orantılıdır. Bu azalmaya etken olarak CV sonuçlarında olduğu gibi silikanın elektronik yalıtkan olması gösterilebilir. Aynı şekilde limit akım değerlerine bakıldığında silika oranı ile birlikte yüzey alanının artmasına bağlı olarak limit akım değerlerinin de arttığı gözlemlenmektedir. Sadece aktivasyon kayıplarının etkin olduğu akım yoğunluğu değerleri, kinetik akım (i_k), i_m ve i_s değerleri incelendiğinde de en iyi sonucun A21 kodlu katalizörden elde edildiği ve limit akım

değerleri ve belirli potansiyellerde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinde olduğu gibi aynı eğilimi sergilediği görülmektedir. Tüm bu sonuçlara bağlı olarak A serisi katalizörlerde en iyi ORR performansı A21 kodlu katalizörden elde edilmiştir ve silika oranı arttıkça ORR performansında azalma meydana gelmiştir. C serisi katalizörlerin ORR performanslarına bakıldığında silika oranının artışına bağlı olarak elde edilen kinetik parametrelerde azalma eğilimi görülmektedir. Yapıda bulunan CoPt_3 fazının ORR performansına olumlu etkide bulunduğu görülmektedir. A serisi katalizörlerden elde edilen kinetik parametreler incelendiğinde bazı örneklerde meydana gelen sapmalar dışında C serisi katalizörlerin ORR performansının A serisine göre daha iyi olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarla uyum sergilemektedir.

Yapılan deneysel XRD analizleri sonucunda katalizör tabakasında CoPt_3 fazına rastlanmıştır yani kobalt ile platin arasında etkileşim mevcuttur. Pt-Co/C katalizörlerin, Pt/C katalizörlere göre daha iyi ORR performansına sahip olmasının birkaç önemli sebebi vardır. Bunlardan ilki geometrik faktördür. Kobalt atomları Pt atomlarından daha küçüktür ve Pt kafes yapısının içerisine nüfus eder, platin atomları arasındaki mesafeyi azaltır ve ORR reaksiyonu için daha fazla aktif bölge bulunmasına neden olur. İkinci olarak, kobaltın platin ile etkileşimi sonrasında Pt'nin 5d seviyesindeki boşluk yoğunluğu artar. Elektronik düzeni değişen Pt atomları ortamda bulunan reaktanlar ile daha zayıf kimyasal bağ oluşturur ve bu da ORR reaksiyonunun daha kolay gerçekleşmesini sağlar. Üçüncü olarak ise Co, Pt'ye göre daha aktiftir ve kolayca oksitlenir. Böylece oksijenin Pt yüzeyine yerleşmesini azaltır. Pt yüzeyinde bulunan oksit film tabakasının azalmasını sağlar. [C. W. B. Bezerra ve ark., 2007]

Hazırlanan katalizörlerin bir yandan harici elektrokimyasal yöntemler kullanılarak performans analizleri yapılırken diğer taraftan ise MEA' leri hazırlanmış ve tek hücreli yakıt hücresi test sistemi kullanılarak yakıt hücresi performansları belirlenmiştir. Yakıt hücresi performansları karşılaştırıldığında A serisi katalizörlerde silika miktarı arttıkça CV deneylerinden elde edilen ECSA' da olduğu gibi silika miktarı arttıkça yakıt hücresi performansı azalma göstermektedir. Silika miktarı % wt 20 olan A51 kodlu katalizörde meydana gelen performans düşüşü çok fazladır. C serisi katalizörlerden elde edilen polarizasyon eğrilerine bakıldığında silika miktarı

arttıkça yakıt hücresi performansında artış görülmektedir. C serisi katalizörlerin A serisi katalizörlerden daha iyi performans göstermesi kobaltın ORR reaksiyonunu yani yakıt hücresi katot reaksiyonunu kolaylaştırması ve ORR performansını artırmasından kaynaklanmaktadır. C41 ve C51 kodlu MEA' lerin polarizasyon eğrileri incelendiğinde yüksek akım yoğunluğu değerlerinde gerilimde keskin düşüşler görülmektedir. Bu katalizörlerin yapısında bulunan silika miktarlarının fazla olması, silikanın su sever özellik göstermesi ve hücredeki su yönetimi zorlaştırması bahsi geçen bu katalizörlerde kütle transferi kayıplarının belirgin şekilde görülmesine neden olmuştur. Hazırlanan katalizörlerin performansını ticari katalizörler ile karşılaştıracak olursak A11 kodlu katalizör ticari T1 ve T3 katalizörlerine göre daha iyi sonuç vermiştir.

Yakıt hücresi performans deneyleri yapıldıktan sonra empedans spektroskopisi yöntemi kullanılarak yakıt hücresindeki direnç değerleri belirlenmiştir. Empedans analizleri artan silika miktarıyla birlikte A serisi katalizörlerde ohmik direnç artış göstermektedir. Yapıya eklenen silika miktarının etkisi yüke bağlı olmayan empedans değerini çok yüksek derecede etkilememiştir. Çünkü silika varlığı asıl olarak katalizör tabakasının direncini buna bağlı olarak da yüke bağlı olan empedans değerleri üzerinde önemli etkiler göstermektedir. Yüke bağlı olan empedans değerleri incelendiğinde artan silika varlığıyla yüke bağlı empedans değerleri artmaktadır. C serisi katalizörlerin empedans analizleri yapıldığında A serisi katalizörlere nazaran daha farklı empedans eğrilerinin elde edildiği görülmektedir. C serisi katalizörlerde kütle transferi direncinin belirgin hale geldiği görülmektedir. Hücre içerisindeki su miktarının fazla olması ve silikanın su sever özelliğe sahip olması kütle transfer kayıplarının artmasına neden olmaktadır. C serisi katalizörlerde yüke bağlı empedans değeri silika miktarı artışı ile azalma göstermektedir ki bu da C serisi katalizörlerde neden artan silika miktarı ile performansın arttığını açıklamaktadır. Yüke bağlı olmayan empedans değerlerine bakıldığında ise artan silika oranı ile ohmik dirençlerde çok az da olsa azalmaya neden olmuştur.

Tez çalışmasının son aşamasında hazırlanan katalizörlerin dayanıklılıkları üzerine çalışmalar yapılmıştır. Dayanıklılık testleri hem sıvı elektrolit ortamında hem de yakıt hücresi ortamında gerçekleştirilmiştir. Sıvı elektrolit ortamında yapılan dayanıklılık testleri sonucunda katalizörlerin hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon,

oksijen indirgeme performanslarında meydana gelen değişimler belirlenmiştir. A serisi katalizörlerin 1. gün ve 2. gün performansları belirlenmiş ve % değişim oranları hesaplanarak katalizörlerin dayanıklılıkları üzerine yorumlar yapılmıştır. A serisi katalizörlerin ECSA değerlerinde meydana gelen azalma değerleri incelendiğinde artan silika miktarına bağlı olarak aktif yüzey alanında meydana gelen kayıpların azaldığı görülmektedir. C serisi katalizörlerde de aynı eğilim söz konusudur. Ancak bazı örneklerin sonuçlarında bazı sapmaların olduğu göze çarpmaktadır. Kobalt içeren katalizörlerde görülen aktif yüzey alanı kayıplarının kobalt içermeyen numunelere göre daha az olduğu göze çarpmaktadır. Böylece kobaltın katalizör tabasına olumlu yönde etki ettiği göze çarpmaktadır. T3 kodlu ticari katalizörde meydana gelen performans düşüşü silika miktarı nispeten fazla olan örneklerde görülen performans düşüşlerinden daha fazladır.

Katalizörlerin kinetik parametrelerinde meydana gelen kayıplar karşılaştırıldığında ise silika oranının artışı ile kinetik parametrelerde meydana gelen değişimler bir uyum sağlamamaktadır. Ancak A serisi katalizörler ile C serisi katalizörleri aralarında kıyasladığımızda kobaltın katalizör tabakasının dayanıklılığına etkisi görmekteyiz. Kobalt içeren katalizörlerde meydana gelen performans düşüşü içermeyen katalizörlere göre daha azdır.

Literatürde Pt-M/C katalizörlerin dayanıklılığı üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Pt yanına eklenen metaller genellikle pahalı olmayan, aktifliği yüksek metallerdir. Ancak bu metaller kullanıldıklarında dayanıklılık olarak bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunda platin ile kobalt alaşım oluşturmamıştır. Dayanıklılık testleri sonucunda kobaltın aktif olmasından dolayı yakıt hücresi çalışma şartları altında kolayca çözünüp çözeltiye geçtiği ve zamanla katalizör performansının önemli derecede azaldığı görülmüştür. Pt-Co metalleri kullanılarak sentezlenen katalizörlerde görülen dayanıklılık sorununu gidermek amacıyla katalizöre ısıtma işlemi uygulama zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda ısıtma işlemi uygulanmamış Pt-Co/C katalizörlerin performans düşüşlerinin, ısıtma işlemi uygulanmış katalizörlere göre çok daha fazla olduğu ortaya çıkmıştır. Isıtma işlemi uygulanmamış katalizörde meydana gelen kobalt çözünmesi %80 seviyelerinde iken 1200°C’ de ısıtma işlemi uygulanmış katalizörde bu değerin %15-20 arasında olduğu belirlenmiştir. Platin yanına eklenen soy olmayan metallerin

çözünmesinde üç etkin parametre rol oynamaktadır: katalizör hazırlarken karbon destek üzerine aşırı miktarda metal eklenmesi, düşük sıcaklıkta yapılan katalizör hazırlama işlemleri sırasında Pt-M alaşım oluşumunun tamamlanamaması ve katalizör tabakasında alaşım oluşturmamış M kalması, iyi alaşımlandırma olsa bile yakıt hücresi çalışma şartları altında soy olmayan metallerin termodinamik olarak kararsız olması ve alaşımdan ayrılarak yüzeyde Pt-skin yapısında platince zengin bölge bırakması. Yakıt hücresi çalışma ortamında soy olmayan metallerin dayanıklılığı kullanılan metal türüne göre değişiklik göstermektedir. Örneğin, Pt-Co, Pt-Cr katalizörlerinin Pt-V, Pt-Ni, Pt-Fe katalizörlerinden yakıt hücresi çalışma şartlarında daha stabil oldukları görülmüştür. Çünkü kobalt ve krom Pt ile daha yüksek oranlarda alaşım oluşturabilmektedir. Ayrıca partikül boyutunun artması ile de katalizör tabakasının dayanıklılığının arttığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda Pt-Co katalizörlerin sinterlemeye karşı Pt' den daha fazla dirençli olduğu görülmektedir. Çünkü kobalt atomları, platin atomlarının mobilitesini azaltarak hareketini zorlaştırmaktadır. Soy olmayan metallerin çözünmesiyle yakıt hücresinde meydana gelen performans düşüşlerinin diğer bir nedeni ise çözünen bu metal iyonlarının membranı kirletmesidir. Çünkü membran metal iyonlarına karşı daha duyarlıdır ve yapıda bulunan sülfonik gruplarla bu metal iyonları yer değiştirerek membranın iletkenliğinde azalmalara yol açmaktadır. Literatürde karşılaşılan diğer bir bilgi ise düzenli yapıya sahip Pt-Co alaşımlarının düzenli olmayan yapıya sahip Pt-Co katalizörlerine göre daha aktif olmasına rağmen yakıt hücresi şartlarına karşı daha dayanıksız olmasıdır. [C. W. B. Bezerra ve ark., 2007; P. J. Ferreira ve ark., 2005; E. Antolini ve ark., 2006]

Dayanıklılık testlerinin yakıt hücresi polarizasyon eğrileri üzerinde neden olduğu değişimler incelendiğinde ise katalizörlerin aktif yüzey alanlarında meydana gelen değişimler aynı eğilime sahip sonuçlar elde edilmiştir. Bazı katalizörlerde sapmalar olmasına rağmen silika miktarı arttıkça performans düşüşü azalmakta, kobalt da C serisi katalizörlerde dayanıklılığı artırıcı yönde etki etmektedir. Polarizasyon eğrilerinden çıkarılan performans kayıplarına bakıldığında ticari katalizörlerin yakıt hücresi çalışma şartlarına karşı direncinin daha düşük olduğu görülmektedir.

8. GENEL SONUÇLAR

1. Katalizör destek malzemesi olarak kullanılan Vulcan XC-72 istenilen oranlarda silika ile modifiye edilmiştir.
2. Modifiye edilmiş destek malzemeleri kullanılarak Pt/C-SiO₂, Pt-Co/C-SiO₂ katalizörleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır.
3. CV ve RDE yöntemleri kullanılarak yapılan deneyler sonucunda yapıda bulunan silika miktarı arttıkça katalizörlerin ECSA değerlerinin ve ORR performanslarının düştüğü gözlemlenmiştir. Kobalt ilavesi ile katalizörlerin aktif yüzey alanı düşmüştür.
4. Kobalt içeren C serisi katalizörlerin ORR performansı kobalt içermeyen A serisi katalizöre göre daha yüksektir.
5. Yapıda bulunan silika miktarı arttıkça A serisi katalizörlerde yakıt hücresi performanslarında belirgin düşüşler gözlemlenmiş, C serisi katalizörlerde ise artan silika miktarı ile birlikte yakıt hücresi performansı artış göstermiştir.
6. Katalizör destek malzemesine eklenen silika miktarı arttıkça yakıt hücresi empedans değerleri artış göstermiştir.
7. Yapılan dayanıklılık testleri sonrasında silika içeren katalizörlerin silika içermeyen katalizörlere göre yakıt hücresi çalışma şartlarında daha kararlı oldukları görülmüştür. Silika oranı arttıkça katalizör tabakasının dayanıklılığı artış göstermiştir.
8. Kobaltın yakıt hücresi dayanıklılığını artırdığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. H. S. Liu, C. J. Song, L. Zhang, J. J. Zhang, H. J. Wang ve D. P. Wilkinson, "A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell", *J Power Sources* 155, 2, 95-110, DOI 10.1016/j.jpowsour.2006.01.030, (2006).
2. L. W. Niedrach, "Fuel Cell" U. S. Patent 3, (U.S.), (1964).
3. G. S. Kumar, M. Raja ve S. Parthasarathy, "High-Performance Electrodes with Very-Low Platinum Loading for Polymer Electrolyte Fuel-Cells", *Electrochim Acta* 40, 3, 285-90, (1995).
4. M. S. Wilson ve S. Gottesfeld, "High-Performance Catalyzed Membranes of Ultra-Low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel-Cells", *J Electrochem Soc* 139, 2, L28-L30, (1992).
5. M. Wilson ve S. Gottesfeld, "Thin film catalyst layer for polymer electrolyte fuel cell electrodes.", *J. Appl Electrochem* 171, 101-6, (1992).
6. N. Rajalakshmi ve K. S. Dhathathreyan, "Catalyst layer in PEMFC electrodes - Fabrication, characterisation and analysis", *Chem Eng J* 129, 1-3, 31-40, DOI 10.1016/j.cej.2006.10.035, (2007).
7. S. Srinivasan, ed. "Fuel Cells; From Fundamentals to Applications" (*United States in America*), (2006).
8. Atilla Bıykoğlu, "Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu", *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, (2003).
9. European Commusion, "Hydrogen Energy and Fuel Cells: A Vision of Our Future", *European Commusion*, (2003).
10. Frano Barbir, "PEM Fuel Cells: Theory and Practice", *Elsevier Academic Press*, (2005).
11. B. Johnston, M Mayo, C. ve A. Khare, "Hydrogen: the energy source for the 21st century", *Technovation* 25, 569-85, (2005).
12. M. Asif ve T. Muneer, "Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1388-413, (2007).

- 13.** C-J. Winter, "Into the hydrogen energy economy—milestones", *Int J Hydrogen Energ* 30, 681-5, (2005).
- 14.** JiuJun Zhang, "PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers ", *Springer*, 10.1007/978-1-84800-936-3.
- 15.** R. William Grove, "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum", *Philosophical Magazine and Journal of Science* 14(86), 127, (1839).
- 16.** R. William Grove, "On a Gaseous Voltaic Battery", *philosophical Magazine and Journal of Science* 21(149), 417, (1842).
- 17.** C. Stone ve A. E. Morrison, "From curiosity to "power to change the world((R))""", *Solid State Ionics* 152, 1-13, Pii S0167-2738(02)00315-6, (2002).
- 18.** E. J. Cairns H. A. Liebhafsky, "Fuel Cell and Fuel Batteries", *Willey* 34-42, (1968).
- 19.** Rostrup Nielsen, "Large Scale Hydrogen Production", *Cattech* 6, 150-9, 10.1023/A:1020163012266, (2002).
- 20.** Ulf Bossel, "The Birth of the Fuel Cell", *European Fuel Cell Forum* 1835-45, 3-905592-06-1, (2000).
- 21.** XZ Yuan J Wu, H Wang, M Blanco, J Martin , DP Wilkinson "Durability of PEM fuel cells", *Hydrogen and Fuel Cells 2007 International Conference and Trade Show*, (2007).
- 22.** J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, A. Brundage, H. Gasteiger ve J. Abbott, "Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells", *Fuel Cells* 5, 2, 302-8, DOI 10.1002/fuce.200400050, (2005).
- 23.** S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre ve D. P. Wilkinson, "Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC", *J Power Sources* 127, 1-2, 127-34, DOI 10.1016/j.jpowsour.2003.09.033, (2004).
- 24.** R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. I. Kimijima ve N. Iwashita, "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation", *Chem Rev* 107, 10, 3904-51, Doi 10.1021/Cr050182l, (2007).

25. J. Larminie, "Fuel cells come down to earth", *lee Review* 42, 3, 106-9, (1996).
26. Frano Barbir Furkan Dünder, Haluk Görgün, Ali Ata, "Desingning PEM Fuel Cells for Portable Applications", *IHEC 2005*, (2005).
27. A. Panchenko, "Polymer electrolyte membrane degradation and oxygen reduction in fuel cells: an EPR and DFT investigation", *Doctoral thesis, Institute für Phzsikalische Chemie der Universität, Stuttgart*, (2004).
28. M. K. Kadirov, A. Bosnjakovic ve S. Schlick, "Membrane-derived fluorinated radicals detected by electron spin resonance in UV-irradiated nafion and dow ionomers: Effect of counterions and H₂O₂", *J Phys Chem B* 109, 16, 7664-70, Doi 10.1021/Jp044987t, (2005).
29. H. M. LaConti.A.B., "Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications", *John Wiely & Sons*, (2003).
30. D. L. Feldheim, D. R. Lawson ve C. R. Martin, "Influence of the Sulfonate Counteraction on the Thermal-Stability of Nafion(R) Perfluorosulfonate Membranes", *J Polym Sci Pol Phys* 31, 8, 953-7, (1993).
31. Y. P. Patil, T. A. P. Seery, M. T. Shaw ve R. S. Parnas, "In situ water sensing in a Nafion membrane by fluorescence spectroscopy", *Ind Eng Chem Res* 44, 16, 6141-7, Doi 10.1021/le0491286, (2005).
32. C. D. Huang, K. S. Tan, H. Y. Lin ve K. L. Tan, "XRD and XPS analysis of the degradation of the polymer electrolyte in H-2-O-2 fuel cell", *Chem Phys Lett* 371, 1-2, 80-5, Doi 10.1016/S0009-2614(03)00259-8, (2003).
33. G.Hinds, "Performance and durability of PEM fuel cells: a review", *National Physical Laboratory*, (2004).
34. W. B. C. Weberra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A. L. B. Marques, P. E. Marques, H. Wang ve J. Zhang, "A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction", *J Power Sources* 173, 891-908, (2007).
35. C. L. Chang, T. C. Chang, W. Y. Ho, J. J. Hwang ve D. Y. Wang, "Electrochemical performance of PEM fuel cell with Pt-Ru electro-catalyst layer deposited by sputtering", *Surf Coat Tech* 201, 4442-6, (2006).
36. M. Min, J. Cho, K. Cho ve H. Kim, "Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications", *Electrochim Acta* 45, 4211-7, (2000).

- 37.** F. H. B. Lima, J. F. R. Castro, L. G. R. A. Santos ve E.A. Ticianelli, "Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Pt-Co nanoparticles with low Pt content", *J Power Sources* 190, 293-300, (2009).
- 38.** E.A. Ticianelli, J. G. Berry ve Srinivasan S., "Dependence of performance of solid polymer electrolyte fuel cells with low platinum loading on morphologic characteristics of the electrodes", *J Appl Electrochem* 21, 597-605, (1991).
- 39.** P. Costamagna ve S. Srinivasan, "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental science aspects", *J Power Sources* 102, 242-52, (2001).
- 40.** H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli ve F. T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. ", *Appl Catal B: Environ* 56, 9-35, (2005).
- 41.** K. Kinoshita, "Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes", *Journal of Electrochem Society* 137, 845-8, (1990).
- 42.** M. L. Sattler ve P. N. Ross, "The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black. ", *Ultramicroscopy* 20, 21-8, (1986).
- 43.** M. Peuckert, T. Yoneda, R. A. Dalla Betta ve M. Boudart, "Oxygen reduction on small supported platinum particles", *journal of Electrochem Society* 133, 944-7, (1986).
- 44.** C. Songa, Y. Tang, J. L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, J. Shen, S. McDermid, J. Li ve P. Kozak, "PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23-120 °C", *Electrochim Acta* 52, 2552-61, (2007).
- 45.** E. Antolini, J. R. C. Salgado, M. J. Giz ve E. R. Gonzales, "Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEMfuel cells", *Int J Hydrogen Energ* 30, 1213 - 20, (2005).
- 46.** E. I. Santiago, L. C. Varanda ve H. M. Villullas, "Carbon-Supported Pt-Co Catalysts Prepared by a Modified Polyol Process as Cathodes for PEM Fuel Cells", *Physics Chem. C* 111, 3146-51, (2007).
- 47.** Q. Huang, H. Yang, Y. Tang, T. Lu ve D. L. Akins, "Carbon-supported Pt-Co alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction", *Electrochem Commun* 8, 1220-4, (2006).

48. V. M. Vishnyakov, "Proton exchange membrane fuel cells", *Vacuum* 80, 1053–65, (2006).
49. O. Antoine, Y. Bultel, P. Ozil ve R. Durand, "Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: material challenges", *JPower Sources* 167, 235–42 (2007).
50. US Department of Energy, "Parts of a Fuel Cell", *US Department of Energy [homepage on the Internet]*, (2008).
51. E Begg MV Williams , L Bonville, HR Kunz, JM Fenton "Characterization of gas diffusion layers for PEMFC", *J Electrochem Soc* 151, A1173–80, (2004).
52. G. Y. Jeon, H. J. Choi, Y. H. Yun, I. S. Cha, D. M. Kim, J. S. Choi, J. H. Jung ve J. P. Yoon, "PEM (proton exchange membrane) fuel cell bipolar plates", *2007 International Conference on Electrical Machines and Systems, Vols 1-4* 899-901 1977, (2007).
53. U. S. Jeon, S. Y. Ahn, Y. M. Choi, K. K. Kim, E. A. Cho, H. Y. Ha, S. A. Hong ve I. H. Oh, "Study on the carbon composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Solid State Ionics: The Science and Technology of Ions in Motion* 307-14 1088, (2004).
54. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin ve S. J. Rowen, "Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells", *J Appl Electrochem* 30, 1, 101-5, (1999).
55. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin ve S. J. Rowen, "Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells", *J Power Sources* 86, 1-2, 237-42, (2000).
56. D. Busick ve M. Wilson, "Development of composite materials for PEFC bipolar plates", *New Materials for Batteries and Fuel Cells* 575, 247-51 439, (2000).
57. A. Heinzl, F. Mahlendorf, O. Niemzig ve C. Kreuz, "Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells", *J Power Sources* 131, 1-2, 35-40, DOI 10.1016/j.jpowsour.2004.01.014, (2004).

58. R. L. Borup ve N. E. Vanderborgh, "Design and testing criteria for bipolar plate materials for PEM fuel cell applications", *Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion - Batteries, Capacitors and Fuel Cells* 393, 151-5

449, (1995).

59. D. N. Busick ve M. S. Wilson, "Low-cost composite bipolar plates for PEFC stacks", *Proceedings of the Second International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cell II* 98, 27, 435-45

506, (1999).

60. H. Wang ve J. A. Turner, "Reviewing Metallic PEMFC Bipolar Plates", *Fuel Cells* 10, 4, 510-9, DOI 10.1002/fuce.200900187, (2010).

61. Eric Chen, "Thermodynamics and Electrochemical Kinetics", *CRC Press Inc*, 978-0-8493-0877-2, (2003).

62. F. L. Curzon ve B. Ahlborn, "Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output", *Am J Phys* 43, 1, 22-4, (1975).

63. A. Dicks J. Larminie, "Fuel Cell Systems Explained", *Wiley*, (2005).

64. Inc. EG&G Services Parsons, "Fuel Cell Handbook", *U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy*, (2000).

65. V. Jalan ve E. J. Taylor, "Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric-Acid", *Journal of The Electrochemical Society* 130, 11, 2299-301, (1983).

66. M. T. Paffett, J. G. Beery ve S. Gottesfeld, "Oxygen Reduction at Pt_{0.65}Cr_{0.35}, Pt_{0.2}Cr_{0.8} and Roughened Platinum", *Journal of The Electrochemical Society* 135, 6, 1431-6, (1988).

67. B. C. Beard ve P. N. Ross, "Characterization of a Titanium-Promoted Supported Platinum Electrocatalyst", *Journal of The Electrochemical Society* 133, 9, 1839-45, (1986).

68. S. Mukerjee ve S. Srinivasan, "Enhanced Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Platinum Alloys in Proton-Exchange Membrane Fuel-Cells", *J Electroanal Chem* 357, 1-2, 201-24, (1993).

69. M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura ve P. Stonehart, "Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric-Acid Fuel-Cells", *Journal of The Electrochemical Society* 141, 10, 2659-68, (1994).
70. S. Koh, C. Yu, P. Mani, R. Srivastava ve P. Strasser, "Activity of ordered and disordered Pt-Co alloy phases for the electroreduction of oxygen in catalysts with multiple coexisting phases", *J Power Sources* 172, 1, 50-6, DOI 10.1016/j.jpowsour.2007.01.002, (2007).
71. H. T. Duong, M. A. Rigsby, W. P. Zhou ve A. Wieckowski, "Oxygen reduction catalysis of the Pt₃Co alloy in alkaline and acidic media studied by x-ray photoelectron Spectroscopy and electrochemical methods", *J Phys Chem C* 111, 36, 13460-5, Doi 10.1021/Jp072586i, (2007).
72. C. Bock, B. MacDougall ve Y. LePage, "Dependence of CH₃OH oxidation activity for a wide range of PtRu alloys - Detailed analysis and new views", *J Electrochem Soc* 151, 8, A1269-A78, Doi 10.1149/1.1768545, (2004).
73. K. Machida, A. Fukuoka, M. Ichikawa ve M. Enyo, "Preparation of Platinum Cluster-Derived Electrodes from Metal-Carbonyl-Complexes and Their Electrocatalytic Properties for Anodic-Oxidation of Methanol", *J Electrochem Soc* 138, 7, 1958-65, (1991).
74. A. J. Dickinson, L. P. L. Carrette, J. A. Collins, K. A. Friedrich ve U. Stimming, "Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications", *Electrochim Acta* 47, 22-23, 3733-9, Pii S0013-486(02)00343-2, (2002).
75. N. Alonso-Vante, "Carbonyl tailored electrocatalysts", *Fuel Cells* 6, 3-4, 182-9, DOI 10.1002/fuce.200500245, (2006).
76. T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka ve M. Miyake, "Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition", *J Phys Chem B* 103, 19, 3818-27, (1999).
77. L. M. Bronstein, "Nanoparticles made in mesoporous solids", *Top Curr Chem* 226, 55-89, Doi 10.1007/B10824, (2003).
78. O. V. Cherstiouk, P. A. Siminov, V. I. Zaikovskii ve E. R. Savinova, "CO monolayer oxidation at Pt nanoparticles supported on glassy carbon electrodes.", *J. Electroanal Chem.* 554, 241, (2003).
79. F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova ve U. Stimming, "Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility", *Faraday Discuss* 125, 357-77, Doi 10.1039/B303911k, (2004).

- 80.** P. Gelin ve M. Primet, "Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review", *Appl Catal B-Environ* 39, 1, 1-37, Pii S0926-3373(02)00076-0, (2002).
- 81.** F. J. Rodriguez, P. J. Sebastian, O. Solorza ve R. Perez, "Mo-Ru-W chalcogenide electrodes prepared by chemical synthesis and screen printing for fuel cell applications", *Int J Hydrogen Energ* 23, 11, 1031-5, (1998).
- 82.** M. P. Pileni, "Reverse Micelles as Microreactors", *J Phys Chem-Us* 97, 27, 6961-73, (1993).
- 83.** C. Petit ve M. P. Pileni, "Synthesis of Cadmium-Sulfide Insitu in Reverse Micelles and in Hydrocarbon Gels", *J Phys Chem-Us* 92, 8, 2282-6, (1988).
- 84.** A. Courty, I. Lisiecki ve M. P. Pileni, "Vibration of self-organized silver nanocrystals", *J Chem Phys* 116, 18, 8074-8, Doi 10.1063/1.1467049, (2002).
- 85.** C. Salzemann, I. Lisiecki, A. Brioude, J. Urban ve M. P. Pileni, "Collections of copper nanocrystals characterized by different sizes and shapes: Optical response of these nanoobjects", *J Phys Chem B* 108, 35, 13242-8, Doi 10.1021/Jp048491n, (2004).
- 86.** L. Xiong ve A. Manthiram, "Catalytic activity of Pt-Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells", *Solid State Ionics* 176, 3-4, 385-92, DOI 10.1016/j.ssi.2004.08.005, (2005).
- 87.** D. R. M. Godoi, J. Perez ve H. M. Villullas, "Influence of particle size on the properties of Pt-Ru/C catalysts prepared by a microemulsion method", *J Electrochem Soc* 154, 5, B474-B9, Doi 10.1149/1.2713689, (2007).
- 88.** S. Eriksson, U. Nylen, S. Rojas ve M. Boutonnet, "Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis", *Appl Catal* 265, A267, (2004).
- 89.** K. Shimazu, D. Weisshaar ve T. Kuwana, "Electrochemical dispersion of Pt microparticles on glassy carbon electrodes.", *J Electroanal Chem* 223, 223-34, (1987).
- 90.** J. V. Zoval, J. Lee, S. Gorer ve R. M. Penner, "Electrochemical preparation of platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces.", *J Phys Chem B* 102, 1166, (1998).

91. G. Lu ve G. Zangari, "Electrodeposition of platinum on highly oriented pyrolytic graphite Part I: electrochemical characterization.", *J Phys Chem B* 109, 7998, (2005).
92. O. Antoine ve R. Durand, "In situ electrochemical deposition of Pt nanoparticles on carbon and inside Nafion.", *Electrochem Solid-State Lett* 4, A55, (2001).
93. Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Tang, W. Deng ve Y. Kuang, "Deposition and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for methanol electrooxidation.", *Mater Chem Phys* 85, 396, (2004).
94. N. Georgolios, D. Jannakoudakis ve P. Karabinas, "Electrodeposition of pan-based carbon fibres.", *J Electroanal Chem* 264, 235, (1989).
95. E. Budevski, G. Staikov ve W. J. Lorenz, eds. "Fundamentals of electrocrystallization of metals. In: Electrochemical phase formation and growth. An introduction to the initial stages of metal deposition." (New York), (1996).
96. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher ve J. Robinson, eds. "Electrocrystallization. In: Kemp TJ, editor. Instrumental methods in electrochemistry." (New York), pp. 283-5, (1985).
97. X. Xue, C. Liu, W. Xing ve T. Lu, "Physical and electrochemical characterizations of PtRu/C catalysts by spray pyrolysis for electrocatalytic oxidation of methanol.", *J Electrochem Soc.* 153, E79, (2006).
98. P. S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique.", *Mater Chem Phys.* 59, 185, (1999).
99. R. Jairath, A. Jain, R. D. Tolles, M. J. Hampden-Smith ve T. T. Kodas, eds. "The chemistry of metal CVD" (New York), pp. 28-30,
P. Sivakumar, R. Ishak ve V. Tricoli, "Novel Pt–Ru nanoparticles formed by vapour deposition as efficient electrocatalyst for methanol oxidation: Part I Preparation and physical characterization.", *Electrochim Acta* 50, 3312, (2005).
100. E. Antolini, J. R. C. Salgado, R. M. da Silva ve E. R. Gonzalez, "Preparation of carbon support binary Pt-M alloy catalysts (M=first row transition metals) by low/medium temperature methods.", *Mater Chem Phys.* 101, 395, (2007).
101. D. Zhong, B. Mishra, J. J. Moore ve A. Madan, "Effect of pulsed plasma processing on controlling nanostructure and properties of thin film/coatings", *Surf Eng* 20, 19, (2004).

- 102.** M. C. Denis, G. Lalande, D. Guay, J. P. Dodelet ve R. Schulz, "High energy ball-milled Pt and Pt–Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO.", *J Appl Electrochem Solid-State Lett* 29(8), 951, (1999).
- 103.** G. Lalande, M. C. Denis, D. Guay, J. P. Dodelet ve R. Schulz, "Structural and surface characterizations of nanocrystalline Pt–Ru alloys prepared by high-energy ball-milling.", *J Alloys Compd* 292(1-2), 301, (1999).
- 104.** M. C. Denis, P. Guerec, D. Guay, J. P. Dodelet, G. Lalande ve R. Schulz, "Improvement of the high energy ball-milling preparation procedure of CO tolerant Pt and Ru containing catalysts for polymer electrolyte fuel cells.", *J Appl Electrochem* 30(11), 1243, (2003).
- 105.** J. F. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. J. Wang, J. J. Zhang, J. Shen, S. H. Wu ve W. Merida, "A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies", *J Power Sources* 184, 1, 104-19, DOI 10.1016/j.jpowsour.2008.06.006, (2008).
- 106.** M. Fowler, R. F. Mann, J. C. Amphlett, B. A. Peppley ve P. R. Roberge, eds. "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications", pp. 663-77, (2008).
- 107.** S. J. C. Cleghorn, D. K. Mayfield, D. A. Moore, J. C. Moore, G. Rusch, T. W. Sherman, N. T. Sisofo ve U. Beuscher, "A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation", *J Power Sources* 158, 1, 446-54, DOI 10.1016/j.jpowsour.2005.09.062, (2006).
- 108.** S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin ve A. Redondo, "Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes", *J Power Sources* 22, 3-4, 359-75, (1988).
- 109.** M. Aoki, H. Uchida ve M. Watanabe, "Novel evaluation method for degradation rate of polymer electrolytes in fuel cells", *Electrochemistry Communications* 7, 12, 1434-8, DOI 10.1016/j.elecom.2005.10.008, (2005).
- 110.** V. O. Mittal, H. R. Kunz ve J. M. Fenton, "Effect of catalyst properties on membrane degradation rate and the underlying degradation mechanism in PEMFCs", *Journal of The Electrochemical Society* 153, 9, A1755-A9, Doi 10.1149/1.2219708, (2006).
- 111.** V. O. Mittal, H. R. Kunz ve J. M. Fenton, "Is H₂O₂ involved in the membrane degradation mechanism in PEMFC?", *Electrochem Solid St* 9, 6, A299-A302, Doi 10.1149/1.2192696, (2006).

- 112.** A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto ve K. Shinohara, "Membrane degradation behavior during open-circuit voltage hold test", *Journal of The Electrochemical Society* 154, 8, B757-B60, Doi 10.1149/1.2741129, (2007).
- 113.** H. A. Gasteiger, Y. Liu, D. Baker ve W. Gu, "Kinetics and kinetically limited performance in PEMFCS and DMFCS with state-of-the-art catalysts", *Nato Sci Peace Secur* 209-24 422, (2008).
- 114.** E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Iojoiu, J. Y. Sanchez, E. Rossinot ve E. Claude, "Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation - I. Platinum dissolution and redistribution within the MEA", *Journal of The Electrochemical Society* 154, 11, B1106-B14, Doi 10.1149/1.2775218, (2007).
- 115.** M. Cappadonia, J. W. Erning, S. M. S. Niaki ve U. Stimming, "Conductance of Nafion-117 Membranes as a Function of Temperature and Water-Content", *Solid State Ionics* 77, 65-9, (1995).
- 116.** Y. S. Kim, L. M. Dong, M. A. Hickner, T. E. Glass, V. Webb ve J. E. McGrath, "State of water in disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and a perfluorosulfonic acid copolymer (nafion) and its effect on physical and electrochemical properties", *Macromolecules* 36, 17, 6281-5, Doi 10.1021/Ma0301451, (2003).
- 117.** Vielstich W., Lamm A. ve Gasteiger H., eds. "Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, applications." (*Weinheim*), (2003).
- 118.** A. Lasia, ed. "Applications of the electrochemical impedance spectroscopy to hydrogen adsorption, evolution and absorption into metals." (*New York*), (2002).
- 119.** K. Mund ve F. V. Sturm, "Degree of Utilization and Specific Effective Surface-Area of Electrocatalysts in Porous-Electrodes", *Electrochimica Acta* 20, 6-7, 463-7, (1975).
- 120.** R. De Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects.", *Electrochim Acta* 8(10), 751-80, (1963).
- 121.** B. Sapoval, J. N. Chazalviel ve J. Peyriere, "Electrical Response of Fractal and Porous Interfaces", *Phys Rev A* 38, 11, 5867-87, (1988).
- 122.** J. C. Wang, "Impedance of a Fractal Electrolyte-Electrode Interface", *Electrochimica Acta* 33, 5, 707-11, (1988).

123. B. Sapoval, "Fractal Electrodes and Constant Phase-Angle Response - Exact Examples and Counter Examples", *Solid State Ionics* 23, 4, 253-9, (1987).

124. W. Sun, B. A. Peppley ve K. Karan, "An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters", *Electrochimica Acta* 50, 16-17, 3359-74, DOI 10.1016/j.electacta.2004.12.009, (2005).

125. F. Jaouen, G. Lindbergh ve G. Sundholm, "Investigation of mass-transport limitations in the solid polymer fuel cell cathode - I. Mathematical model", *Journal of The Electrochemical Society* 149, 4, A437-A47, Doi 10.1149/1.1456916, (2002).

126. D. M. Bernardi ve M. W. Verbrugge, "A Mathematical-Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel-Cell", *Journal of The Electrochemical Society* 139, 9, 2477-91, (1992).

127. L. X. You ve H. T. Liu, "A two-phase flow and transport model for PEM fuel cells", *J Power Sources* 155, 2, 219-30, DOI 10.1016/j.jpowsour.2005.04.025, (2006).

128. M. Eikerling, "Water management in cathode catalyst layers of PEM fuel cells - A structure-based model", *Journal of The Electrochemical Society* 153, 3, E58-E70, (2006).

129. Y. A. Chizmadzhev ve Y. G. Chirkov, eds. "The kinetics of complex electrochemical reactions." (Moscow), pp. 340, (1988).

130. K. Karan, "Assessment of transport-limited catalyst utilization for engineering of ultra-low Pt loading polymer electrolyte fuel cell anode", *Electrochemistry Communications* 9, 4, 747-53, DOI 10.1016/j.elecom.2006.10.057, (2007).

131. Z. Xia, Q. Wang, M. Eikerling ve Z. Liu, "Effectiveness factor of Pt utilization in cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells.", *Can J Chem*, (In Press).

132. E. B. Easton ve P. G. Pickup, "An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes", *Electrochimica Acta* 50, 12, 2469-74, DOI 10.1016/j.electacta.2004.10.074, (2005).

133. S. Takenaka, A. Hirata, E. Tanabe, H. Matsune ve M. Kishida, "Preparation of supported Pt-Co alloy nanoparticle catalysts for the oxygen reduction reaction by coverage with silica", *Journal of Catalysis* 274, 2, 228-38, DOI 10.1016/j.jcat.2010.07.005, (2010).

M. S. Wilson, ((1993).

- 134.** M. S. Wilson ve S. Gottesfeld, "THIN-FILM CATALYST LAYERS FOR POLYMER ELECTROLYTE FUEL-CELL ELECTRODES", *J. Appl. Electrochem.* 22, 1, 1-7 (1992).
- 135.** R. J. Stalford, ed. "Principles of Ceramics Processing", pp. 86-8, (1995).
- 136.** J. B. Berne ve R. Pecora, eds. "Dynamic Light Scattering with Application to Chemistry, Biology and Physics." (New York), (1976).
- 137.** B. Englitz, ed. "Dynamic light scattering", pp. 173, (2002).
- 138.** D. W. Ball, "Photoelectron Spectroscopy", *Spektroskopy* 18, 11, 37, (2003).
- 139.** D. Brion ve J. Escard, "General Review of Application of X-Ray Photoelectron-Spectroscopy to Quantitative Surface Characterizations", *J Microsc Spect Elec* 1, 2, 227-46, (1976).
- 140.** M. V. Gomoyunova ve I. I. Pronin, "Photoelectron spectroscopy of atomic core levels on the silicon surface: A review", *Tech Phys+* 49, 10, 1249-79, (2004).
- 141.** W. D. Callister, ed. "Material Science and Engineering: An Introduction", pp. 66-70, (2007).
- 142.** A. Faghri ve Y. Zhang, eds. "Transport Phenomena in Multiphase Systems", (2006).
- 143.** J. Gocławski ve W. Urbaniak-Domagała, "The Measurement of Wetting Angle by Applying an ADSA Model of Sessile Drop on Selected Textile Surfaces", *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 16, 2, 67, (2008).
- 144.** J. Zhang, "PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers" (Canada), pp. 1137, (2008).
- 145.** Hubert A. Gasteiger, Shyam S. Kocha, Bhaskar Sompalli ve Frederick T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", *Applied Catalysis, B: Environmental* 56, 1-2, 9-35, (2005).
- 146.** U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic ve P. N. Ross, "Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt-Ni and Pt-Co Alloy Catalysts", *Journal of Physical Chemistry B* 106, 16, 4181-91, (2002).

147. F. Dunder, "PEM Tipi Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katalizörlerde Farklı Karbon Desteği Kullanılarak Yüzey Alanının Arttırılması ve Kinetik Özelliklerinin Geliştirilmesi" (*Gebze Yuksek Teknoloji Enstitusu*), p. 35, (2006).

148. Frano Barbir, "PEM Fuel Cells Theory and Practice", pp. 433, (2005).

149. V. S. Murthi, R. C. Urian ve S. Mukerjee, "Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment: Correlation of water activation and surface properties in supported Pt and Pt alloy electrocatalysts", *Journal of Physical Chemistry B* 108, 30, 11011-23, Doi 10.1021/Jp048985k, (2004).

150. Y. J. Leng, X. Wang ve I. M. Hsing, "Assessment of CO-tolerance for different Pt-alloy anode catalysts in a polymer electrolyte fuel cell using ac impedance spectroscopy", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 528, 1-2, 145-52, Pii S0022-0728(02)00916-6, (2002).

151. U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger ve R. J. Behm, "Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495, 2, 134-45, (2001).

152. Rod Borup, Michael Inbody, John Davey, David Wood, Fernando Garzon, Susan Pacheco, Dennis Guidry, Jian Xie, Francisco Uribe, Troy Semelsberger, Jose Tafoya, Kirk Weisbrod ve Eric Brosha, "Stack Durability on Hydrogen and Reformate" ((2004).

153. S. Knights, Annual International Fuel Cell Testing Workshop, (*Vancouver, BC, Canada*), (2007).

154. Karren More, "Microstructural Characterization Of PEM Fuel Cell MEAs" ed. V. Lightner (*Arlington, VA, USA*), (2005).

155. J. Frisk, W. Boand, M. Hicks, M. Kurkowski, R. Atanasoski ve A. Schmoeckel, Fuel Cell Seminar, (*San Antonio, TX, USA*), (2004).

156. R. L. Borup, Fuel Cell Durability, (*Washington, DC, USA*), (2005).

157. Y. Y. Shao, G. P. Yin, J. J. Wang, Y. Z. Gao ve P. F. Shi, "In situ deposition of highly dispersed Pt nanoparticles on carbon black electrode for oxygen reduction", *Journal of The Electrochemical Society* 153, 7, A1261-A5, Doi 10.1149/1.2195878, (2006).

158. V. A. T. Dam ve F. A. de Bruijn, "The stability of PEMFC electrodes - Platinum dissolution vs potential and temperature investigated by quartz crystal microbalance", *Journal of The Electrochemical Society* 154, 5, B494-B9, Doi 10.1149/1.2714327, (2007).

- 159.** Tommy Rockward ve Francisco Uribe, "Component Benchmarking: Establishing a Standardized Single Cell Testing Procedure through Industry Participation, Consensus and Experimentation" ed. V. Lightner (pp. 1052-5, (2005).
- 160.** L. M. Roen, C. H. Paik ve T. D. Jarvi, "Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes", *Electrochemical and Solid-State Letters* 7, 1, A19-A22, (2004).
- 161.** DOE, "DOE Cell Components Accelerated Stress Test Protocols for PEM Fuel Cells",
<http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/components.html>,
(2007).
- 162.** B. Shokri, M. A. Firouzjah ve S. I. Hosseini, "FTIR Analysis of Silicon Dioxide Thin Film Deposited by Metal Organic-based PECVD", (2000).
- 163.** B. N. Popov, "Novel Non-Precious Metal Catalysts for PEMFC: Catalyst Selection through Molecular Modeling and Durability Studies" ed. U. o. S. California (pp. 881-5, (2009).
- 164.** C. W. B. Bezerra, L. Zhang, H. S. Liu, K. C. Lee, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. J. Wang ve J. J. Zhang, "A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction", *J Power Sources* 173, 2, 891-908, DOI 10.1016/j.jpowsour.2007.08.028, (2007).
- 165.** P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha ve H. A. Gasteiger, "Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells - A mechanistic investigation", *Journal of The Electrochemical Society* 152, 11, A2256-A71, Doi 10.1149/1.2050347, (2005).
- 166.** E. Antolini, J. R. C. Salgado ve E. R. Gonzalez, "The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells - A literature review and tests on a Pt-Co catalyst", *J Power Sources* 160, 2, 957-68, DOI 10.1016/j.jpowsour.2006.03.006, (2006).

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında doğan Aytekin Uzunoğlu, eğitimine Piraziz Eren İlköğretim Okulu'nda başlamış ve 1999 yılında Giresun Hamdi Bozbağ Anadolu Lisesi'ni kazanarak lise eğitimine devam etmiştir. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nü kazanmıştır. 2009 yılında lisans eğitimini bölüm ve okul birincisi olarak tamamlamış, aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Yüksek lisans eğitimi sırasında "ERASMUS" kapsamında gittiği Almanya'da RWTH Aachen Üniversitesi'nde metalurji ve malzeme dersleri almıştır.