

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

MAGNETRON SPUTTER YÖNTEMİ İLE PROTON DEĞİŞİM
MEMBRANLI (PEM) YAKIT HÜCRELERİNDE
KULLANILMAK ÜZERE ELEKTROKATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI

AYDIN HAŞİMOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2014

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

MAGNETRON SPUTTER YÖNTEMİ İLE
PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI(PEM)
YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK
ÜZERE ELEKTROKATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI

AYDIN HAŞİMOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ.DR.FARUK YILMAZ

GEBZE

2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06/01/2014 tarih ve 2014/02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/01/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Aydın HAŞİMOĞLU'nun tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE

: Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez kapsamında magnetron sputter tekniği kullanılarak ultra vakum şartlarında gaz difüzyon tabakası üzerine biriktirilerek hidrojenle çalışan proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere elektro katalizörler hazırlandı ve karakterize edildi. İlk olarak 10W ile 100W arasında değişen güçlerde gaz difüzyon tabakası üzerine $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ platin katalizör kaplandı. Hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanı ve oksijen indirgeme parametreleri incelendi ve 25 W'ta $27 \text{ m}^2/\text{gr}$ Pt elektrokimyasal yüzey alanı elde edilerek 25 W'ın optimum değer olduğuna karar verildi. Takip eden çalışmalarda platin kaplama gücü olarak 25 W kullanıldı.

İkinci olarak, farklı atomik oranlardaki PtCo ve $33\text{\AA}$ Ti ara katman destekli PtCo filmleri yine ticari karbon kağıdı üzerine, oda sıcaklığında doğru akım (DA) magnetron saçtırma (MS) yöntemiyle biriktirildi, titanyum ve kobaltın performans ve aktiviteleri üzerine etkisi incelendi. Bu filmlerin oksijen indirgenme reaksiyonuna karşı aktiviteleri döngüsel voltametri, lineer tarama voltametresi ve döner disk elektrot yöntemleri ile incelendi. İncelemeler sonucunda artan Co oranı ile elektrokimyasal aktif yüzey alanının arttığını ve en yüksek aktif alan PtCo(1:3) ve $33 \text{\AA}$ Ti destekli PtCo(1:3) bulundu. Son olarak gerçekleştirilen tek hücre testlerinde Ti destekli PtCo(1:3) katalizörün PtCo(1:3) ve saf platin katalizörlerden çok daha yüksek performans gösterdiği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Yakıt hücreleri, Platin-Kobalt-Titanyum, Magnetron Saçtırma.

SUMMARY

In this thesis, proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) catalysts were grown on gas diffusion layer (GDL) using magnetron sputtering technique under Ultra High Vacuum (UHV) conditions. Firstly, a series of ultra low loaded ($22\mu\text{g}/\text{cm}^2$) platinum catalysts were sputtered on a commercial gas diffusion layer with a sputtering power ranging from 10 W- 100 W. In this optimization step active surface areas and oxygen reduction parameters were investigated. The thin film prepared using 25 W sputtering power having approximately $27\text{ m}^2/\text{gr Pt}$ electroactive surface area was selected as the optimum one. In the following studies, we always used 25 W as platinum sputtering power.

Secondly, a series of thin PtCo, $33\text{\AA Ti}$ sublayer supported PtCo films with different metal ratios were deposited on a commercial GDL substrate to investigate the titanium (Ti) and cobalt (Co) effect on catalytic activity and performance. Their electrocatalytic properties toward the oxygen reduction were investigated by means of cyclic voltametry (CV) and linear sweep voltametry (LSV) on rotating disc electrode (RDE). It was found that the increase of Co content led to a rise in the electrochemically active surface area (EASA) reaching a maximum for PtCo (1:3) and $33\text{\AA Ti}$ supported PtCo (1:3). Finally, single cell experiments were performed and clearly showed that Ti supported PtCo (1:3) catalyst was much better than both PtCo(1:3) and pure platinum catalyst.

Keywords: Fuel cell, Platinum-Cobalt-Titanium, Magnetron Sputtering.

TEŞEKKÜR

Herşeyden önce tez çalışmam boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen akademik tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Faruk YILMAZ'a teşekkür ederim. Akademik hayata başlamama vesile olan ve yüksek lisans sürem boyunca benden yardımlarını esirgemeyen Nanoteknoloji Merkezi imkanlarını sonuna kadar açan Prof. Dr. Ali ATA hocama ayrıca teşekkür etmek isterim. Ve en önemlisi çalışmanın konusunu belirleyen ve yorumları ile çalışmalarına yön vererek sonuçlanmasında emeğini ve tecrübesini yatsıyamıyacağım Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK'e şükranlarımı borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalıştığım konuda uzmanlaşmamı sağlayan, tecrübesi ve bilgileri ile bana her zaman yardımcı olan, en zor anlarda yorumları ile önümü açan Dr. Oğuz Kaan Özdemir'e minnetarım.

Laboratuardaki deneysel çalışmalarım sırasında desteklerini her zaman hissettiğim sevgili çalışma arkadaşlarım, Arş. Gör. Ali Sems AHSEN'e, Uzman Ömer Faruk DENİZ'e, Uzman Melek TÜRKSOY'a, Baha SAKAR'a ve Ayşe Betül TURHAN'a teşekkürleri bir borç bilirim. Tüm çalışmalarım boyunca her türlü laboratuvar imkanını kullanmamı sağlayan GYTE Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Nanoteknoloji Araştırma Merkezi çalışanlarına ve öğrencilerine de ayrıca teşekkür etmek isterim.

Bütün hayatım boyunca benim yanımda olan, beni çalışmaya teşvik eden, maddi manevi her türlü yardımlarını sunan çok saygı değer annem Embiye HAŞİMOĞLU'na, babam Naim HAŞİMOĞLU'na ve ağabeyim Ahmet HAŞİMOĞLU'na en içten dileklerimle minnetlerimi sunar ve her şey için tekrar teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihi	1
1.2. Yakıt Hücresi Türleri	4
2. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ	11
2.1. PEM Yakıt Hücresi Bileşenleri	11
2.1.1. Polimer Elektrolit Membran	12
2.1.2. Gaz Difüzyon Tabakası (GDT)	13
2.1.3. Elektrotlar	14
2.1.4.Çift Kutuplu Plakalar	17
2.2. PEMYH Elektrokimyası ve Termodinamiği	19
2.2.1. Meydana Gelen Reaksiyonlar	19
2.2.2. Hidrojenin Yüksek ve Alçak Isı Değerleri ²⁰	20
2.2.3. Teorik Yakıt Hücresi Potansiyeli	21
2.2.4. Sıcaklığın Etkisi	22
2.2.5. Teorik Yakıt Hücresi Verimliliği	22
2.2.6. Basıncın Etkisi	23
2.3. Kayıplar	23
2.3.1. Aktivasyon Kayıpları	24
2.3.2. Direnç Kayıpları	26
2.3.3. Kütle Transferi Kayıpları	26
2.3.4. Yakıt Sızıntısı ve İç Akım Kaybı	27

2.3.5. Kayıplar Sonrası Gerilim Hesabı	27
3. YAKIT HÜCRELERİNDE KATALİZÖRLER	29
3.1. Katalizör Hazırlama Metodları	30
3.1.1. Düşük Sıcaklık İndirgeme Yöntemi	29
3.1.2. Kolloid Yöntemi ile Katalizör Sentezi	30
3.1.3. Sol-Gel Yöntemi	30
3.1.4. Emdirme Yöntemi ile Katalizör Sentezi	31
3.1.5. Mikro Emülsiyon Yöntemi ³²	32
3.1.6. Elektrokimyasal Yöntemler ile Katalizör Sentezi	33
3.1.7. Sprey Piroliz	33
3.1.8. Buhar Çöktürme Yöntemi	34
3.1.9. Yüksek Enerjili Ball Mill Yöntemi	39
3.2. Katalizör Tabakasında Görülen Dayanım Sorunları	40
3.2.1. Platin İyonlarının Çözünmesi veya Oksitlenmesi	40
3.2.2. Platin Taneciklerinin Topaklanması	42
3.2.3. Karbon Destek Malzemesinin Korozyona Uğraması	44
3.2.4. Yabancı Maddeler ile Katalizör Tabakasının Kirlenmesi	44
4. SAYISAL ve DENEYSEL SONUÇLAR	49
4.1. Magnetron Saçtırma Yöntemi'nde Platin Kaplama Gücünün Optimizasyonu	49
4.2. Farklı Oranlarda Pt-Co İçeren Elektrokatalizörlerin Hazırlanması	54
4.2.1. Farklı Pt-Co Oranlarında Hazırlanan Katalizörlerin Analizi	57
4.2.2. Pt-Co Elektrokatalizörlerin Yüzey Analizleri	
4.3. Pt-Co Elektrokatalizörler Üzerine Titanyumun Etkisi	65
4.3.2. Titanyum Arakatmanlı Pt-Co Elektrokatalizörlerinin Yüzey Analizleri	68
	75
4.4. Saf Platin, PtCo (1:3) ve 33 Å Ti PtCo (1:3) Elektrokatalizörlerinin Karşılaştırılması	77
4.4.1. Saf Platin, PtCo(1:3) ve 33 Å Ti PtCo(1:3) Elektrokatalizörlerinin Dayanım Testleri	77
4.4.2. PEM Test Hücresi Deneylerinin Sonuçları	
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR.	82
	86

KAYNAKLAR

ÖZGEÇMİŞ

90

96

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
PEMYH	: Proton Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
PTFE	: Poli Tetra Floro Etilen
DOE	: Department of Energy
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
EKYH	: Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
DMYH	: Doğrudan Methanol Yakıt Hücresi
GDT	: Gaz Difüzyon Tabakası
MET	: Membran Elektrot Takımı
GYTE	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
PFSA	: Perflorokarbon Sülfonik Asit
ORR	: Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
KBÇ	: Kimyasal Buhar Çöktürme
FBÇ	: Fiziksel Buhar Çöktürme
MS	: Magnetron Saçırma
UHV	: Ultra Yüksek Vakum
PBN	: Pirolitik Boron Nitrür
QCM	: Quartz Crystal Mikrobals
SHE	: Standart Hidrojen Elektrodu
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
DV	: Döngüsel Voltametri
DDE	: Döner Disk Elektrot
Å	: Angstrom
HDT	: Hızlandırılmış Dayanım Testi
XRD	: X-Işınlari Kırınımı
XPS	: X Işınlari Fotoelektron Spektroskopisi
UPS	: Ultraviole Fotoelektron Spektroskopisi
LEED	: Düşük Enerji Elektron Kırınımı
EAYA	: Elektro Aktiv Yüzey Alanı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi.	2
1.2: Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi.	3
1.3: Yakıt hücresi şematik diyagramı.	6
1.4: FAYH kesit katot görünüşü.	8
1.5: AYH çalışma prensibi.	9
2.1: PEM yakıt hücresini oluşturan parçalar.	11
2.2: a) Nafyonun kimyasal yapısı, b) nemli ortamda faz ayrımı, c) iyonik cluster model.	12
2.3: Ticari bir gaz difüzyon tabakasının SEM resmi.	14
2.4: Parçacık boyutu ile yüzey enerjisi ilişkisi.	15
2.5: Katalizör tabakasının ve bileşenlerinin şematik gösterimi.	16
2.6: Üçlü faz bölgesi şematik gösterimi.	17
2.7: Sırasıyla anot ve katod için kullanılan bipolar plakalar.	18
2.8: Yakıt hücresindeki kayıplar.	24
2.9: Şematik olarak reaksiyon gerçekleşen ve gerçekleşmeyen bölgeler	27
3.2: GYTE nanoteknoloji laboratuvarı UHV sisteminin bir bölümünün şematik gösterimi.	39
4.1: Karbon kağıdı üzerine Pt katalizör kaplanan numunenin XPS spektrumu.	50
4.2: Kabaca döngüsel voltametri düzeneği.	51
4.3: Farklı kaplama güçlerinde hazırlanmış numunelere ait, 0.5M H ₂ SO ₄ ortamında 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamagramları.	52
4.4: Farklı güçlerde hazırlanan numunelere ait XRD kırınım desenleri.	53
4.5: 0.5M H ₂ SO ₄ içinde 1600 de alınan dönerdisk elektrot deney sonuçları.	54
4.6: Yapılan kaplamaların kabaca şematik gösterim.	55

4.7:	Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin 0.1M KOH çözeltisindeki DV deneyleri.	57
4.8:	Kobalta ait Pourbaix diyagramı.	58
4.9:	Farklı oranlarda Pt-Co içeren numunelere ait, 0.5 M H ₂ SO ₄ ortamında 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamagramlar.	60
4.10:	Saf Pt ve farklı oranlardaki Pt/Co elektrotlarının XRD eğrileri.	61
4.11:	Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin 1600 rpm’de Döner Disk Elektrot (DDE) deneyleri.	63
4.12:	Farklı PtCo oranları için kütle aktivasyon polaizasyon eğrileri.	63
4.13:	Farklı atomik oranlardaki PtCo katalizör tabakalarının SEM görüntüleri: a) Pt; b) PtCo(1:3); c) PtCo(1:1); d) PtCo(3:1).	65
4.14:	4.14: Farklı PtCo oranları için haritalama (mapping) sonuçları; a) PtCo(1:3); b) PtCo(1:1); c) PtCo(3:1)	66
4.15:	Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin Pt4f XPS eğrileri.	67
4.16:	Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin 0.1M KOH çözeltisindeki DV deneyleri.	70
4.17:	Titanyuma ait pourbaix diyagramı.	70
4.18:	33 Å Titanyum ara katmanlı farklı oranlarda Pt-Co içeren numunelere ait, 0.5 M H ₂ SO ₄ ortamında 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamagramlar.	71
4.19:	Saf Pt ve 33 Å ara katmana sahip farklı oranlardaki Pt/Co elektrotlarının XRD eğrileri.	72
4.20:	Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin 1600 rpm’de döner disk elektrot (DDE) deneyleri.	74
4.21:	Titanium ara katmanlı farklı PtCo oranları için kütle aktivasyon polaizasyon eğrileri.	74
4.22:	Farklı atomik oranlardaki Ti ara katmanlı PtCo katalizör tabakalarının SEM görüntüleri: a) Pt; b) 33 Å Ti PtCo(1:3); c) 33 Å Ti PtCo(1:1); d) 33 Å Ti PtCo(3:1).	76
4.23:	Farklı atomik oranlardaki, Ti arakatmanlı PtCo oranları için haritalama (mapping) sonuçları; a) 33 Å Ti PtCo(3:1); b) 33 Å Ti PtCo(1:1); c) 33 Å Ti PtCo(1:3)	77
4.24:	Saf Pt’nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri.	79

4.25:	PtCo(1:3)'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri.	79
4.26:	33 Å Ti PtCo(1:3)'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri.	79
4.27:	Saf Pt katalizör için hızlı dayanım testinden önce ve sonra döner disk elektrot polarizasyon eğrileri.	80
4.28:	PtCo(1:3) katalizör için hızlı dayanım testinden önce ve sonra döner disk elektrot polarizasyon eğrileri.	81
4.29:	33 Å Ti PtCo(1:3) katalizörü için hızlı dayanım testinden önce ve sonra döner disk elektrot polarizasyon eğrileri.	81
4.30:	PtCo(1:3) elektrokatalizörünün HDT önce ve sonrasında XPS spektrumları.	82
4.31:	33 Å Ti PtCo (1:3) elektrokatalizörü kullanılarak hazırlanan MET'e ait zamana bağlı aktivasyon grafiği.	84
4.32:	Saf Pt, PtCo (1:3), 33 Å Ti PtCo (1:3) katalizörlerine ait 70 °C'de PEMYH polarizasyon grafikleri.	85
4.33:	4.33.Saf Pt, PtCo(1:3), 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizörlerine ait 70 °C'de PEMYH güç eğrileri.	85

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Örnek Bir Yakıt Hücresinde Kayıplar	29
4.1: Farklı numunelere ait elektrokimyasal yüzey alanları, apparent değişim akım yoğunlukları ve değişim akım yoğunlukları	53
4.2: Farklı oranlardaki Pt-Co elektrokatalizörleri için CV eğrilerinden hesaplanan aktif yüzey alanları	60
4.3: Pt (111) pikinden hesaplanan partikül boyutu, kafes parametresi ve düzlemler arası mesafe	62
4.4: XPS deneylerinden hesaplanan Pt ve Co miktarları	68
4.5: 33 Å Titanyum arakatmana sahip farklı oranlardaki Pt-Co elektrokatalizörleri için CV eğrilerinden hesaplanan aktif yüzey alanları	71
4.6: Pt (111) pikinden hesaplanan partikül boyutu, kafes parametresi ve düzlemler arası mesafe.	73

1. GİRİŞ

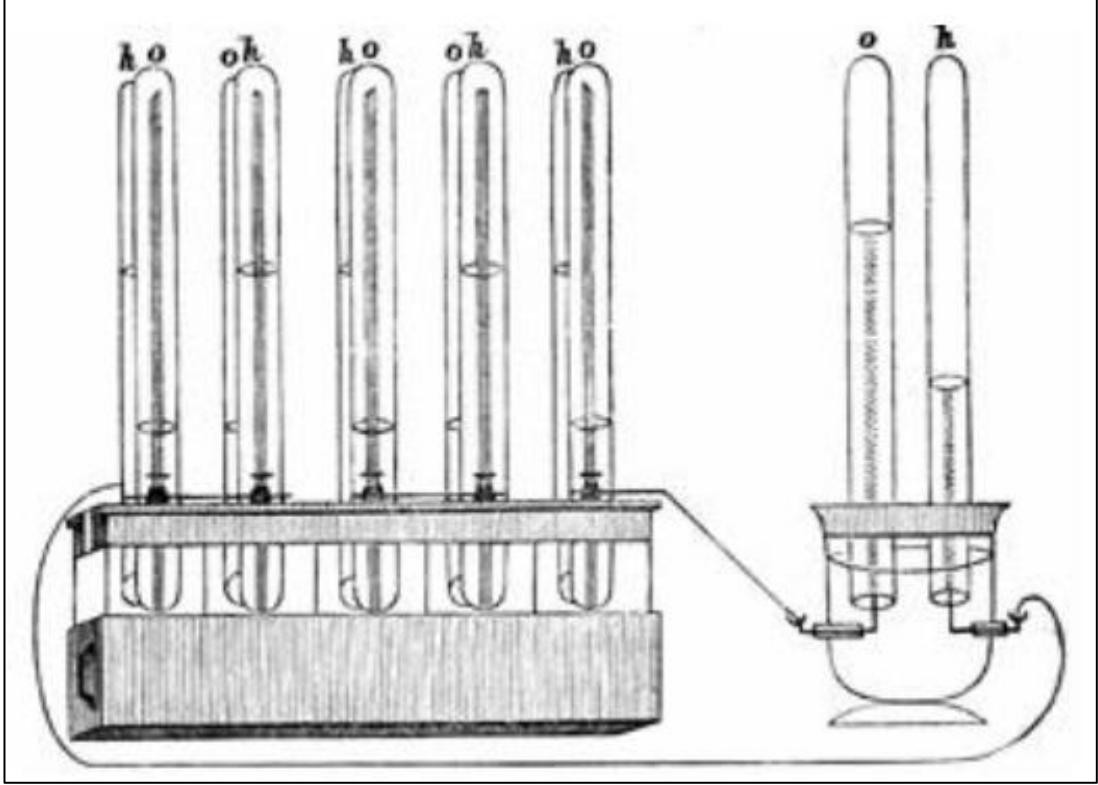
Enerji, dünyadaki canlı her şeyin varlığını devam ettirebilmesi için ihtiyaç duyduğu en önemli gereksinimdir. Enerjinin zaman ilerledikçe insanlar tarafından kullanımı ve ihtiyacı da artmaktadır. Dünyada artan ekonomik faaliyetler, nüfus ve refah seviyesi enerji tüketimini de arttırmıştır. Enerjiye duyulan ihtiyacının gelecekte de sürekli artacağı tartışmasız bir gerçektir.

İnsanlar ihtiyacı olan enerjiyi ya doğada başka bir formda bulunan enerjiyi dönüştürerek ya da doğada fosil yakıt olarak depolanmış enerjileri kullanarak elde etmektedirler. Bu derece kıymetli yer altı zenginliklerinin bu şekilde tüketilerek sonunun geleceği herkes tarafından bilinen bir gerçektir. Elektrik üretimi, tasımacılık, ısıtma gibi büyük miktarlarda tüketimlerim yapıldığı alanlarda ise alternatif kaynakların hayata geçirilmesi ile yeraltı kaynakları yüzünden meydana gelen yan etkiler azaltılacaktır. Geleceğe yönelik kaygıları en aza indirebilmek için biyo-yakıt ve hidrojen gibi yenilenebilen enerji taşıyıcılarına yönelik faaliyetlere yönelim olmuştur. Hidrojen enerjisinin kullanılabilir hale getirildiği en önemli enerji çevirim birimlerinden birisi yakıt hücreleridir. Metanol ve etanol gibi yenilenebilir yakıtların yanı sıra hidrojenle de beslenebilen yakıt hücreleri, elektrokimyasal yöntemle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren yüksek verimli enerji dönüştürücüleridir. Yakıt hücrelerinin çalışma özelliklerine göre birçok çeşitleri olmakla birlikte, en çok kullanılan Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH) türüdür ve bilimsel-teknolojik çevrelerde en önemli araştırma ve geliştirme çalışmaları PEMYH teknolojileri üzerinde yoğunlaşmıştır. Zamanla enerji ihtiyacının artmasıyla birlikte, elektrikli araçlar, cep telefonları ve saha güç jeneratörleri gibi birçok uygulamalarda kullanılabilir özelliğe sahip olan PEMYH'ler gelecek vadeden güç sistemlerinden biri haline gelmiştir [1]-[5].

1.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihi

Yakıt hücresi üzerine yapılan ilk çalışma 1839 yılında Sir William Grove tarafından H_2 - O_2 pili üzerinde gerçekleştirilmiştir. Gösterimi Şekil 1.1'de sunulan bu sistemde Grove, sülfürik asit içerisine daldırılmış iki platin elektrottan suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark

etmiştir. Grove yaptığı çalışmalar sonucunda elde ettiği sisteme “gaz pili” adını vermiş ve daha sonraki yıllarda bu sistemin birkaç tanesini birleştirerek daha fazla elektrik üretmeyi başarmıştır.



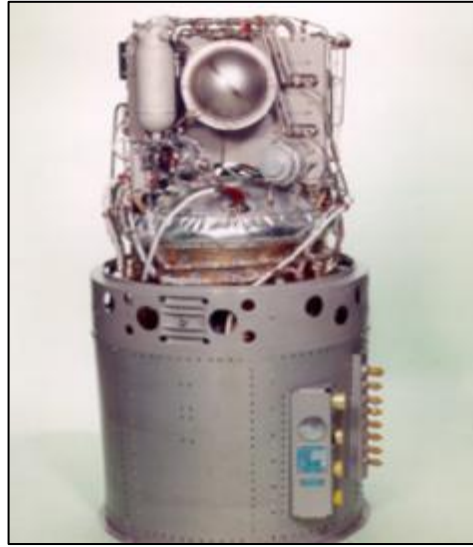
Şekil 1.1: 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi.

Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889 yılında Ludwing Mond ve Charles Langer tarafından, endüstriyel kömür gazı ve havanın kullanılması ile hazırlanmış bir yakıt hücresinin denenmesi sonucu ortaya konmuştur. 1893 yılında Friedrich William Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın (elektrotlar, elektrolit, oksidasyon ve redüksiyon ajanları, anyonlar ve katyonlar) yakıt pili çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırarak yakıt hücresi kimyasının temelini atmıştır. 1896 yılında William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atmış ve kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır [7].

İlk başarılı yakıt hücresi 1932’de Francis Thomas Bacon tarafından geliştirilmiştir. Bacon, yaptığı çalışmada yakıttan hidrojen elde etmek yerine elektrolizle hidrojen elde etmiş ve pahalı bir malzeme olan platin elektrotlar yerine nikel elektrotlar kullanarak Mond ve Langer’ın tasarladığı yakıt hücresinin modifikasyonunu gerçekleştirmiştir. Hazırladığı bu hücreye “Bacon Hücresi” adını

veren Thomas Bacon, böylece ilk alkali yakıt hücresini ortaya çıkarmıştır. 1959'da ise Bacon ve arkadaşları 5 kW'lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring, 20 beygir gücünde ve 15 kW'lık güç üreten bir yakıt hücresi modülü ile çalışan traktör dizayn etmiştir [8]. 1937 yılında Emil Baur, 1900 yılında ünlü bilim adamı Nernst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesinin başarıya ulaşmasını sağlamıştır. 1939 yılında ise Bacon'ın alkalın yakıt hücreleri üzerinde yaptığı çalışmanın önemini anlayan Pratt & Whitney şirketi bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır [7].

1960'lı yıllarda Amerikan Ulusal Uzay Dairesi, NASA, yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Nükleer reaktörlerin riskli olması, pillerin ve akülerin çok ağır ve kısa ömürlü olmaları, güneş enerjisinin ise çok pahalı olması nedeniyle NASA uzay çalışmalarında enerji kaynağı olarak yakıt hücrelerine önem vermiştir. General Elektrik (General Electric-GE) tarafından üretilen ve ilk olarak Gemini uzay aracında kullanılan yakıt hücresine ait gösterim Şekil 1.2.'de verilmiştir [6],[9].



Şekil 1.2: Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi.

1970'li yıllarda petrole uygulanan ambargo nedeniyle araştırmacılar yakıt hücreleri üzerine yaptıkları çalışmalara hız vermişlerdir. Birçok ülke ve şirket yakıt hücrelerinin yaygın olarak ticaretleşmesi için yapılan çalışmalara destek vermiş ve bu destekler sonucunda yakıt hücreleri çalışmaları için Los Alamos Ulusal

Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur [6],[7]. Ayrıca bu yıllarda DuPont firmasının yüksek verimli Nafion membranı üretmesiyle birlikte proton değişim membranlı yakıt hücresi uygulamalarında önemli gelişmeler kaydedilmiştir [9].

1980'li yıllar boyunca, yakıt hücresi teknolojisi kamu kurumları ve otomobil fabrikaları tarafından test edilmeye başlanmış ve yapılan çalışmalar sonucunda önemli teknik gelişmeler kaydedilmiştir. 1992 yılında Ballard firması polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) motor yaparak, bu motorların dizel motorlarla aynı performansı sergilediğini tespit etmiştir. Daha sonra bu firma, 200 kW güç üreten yüksek yoğunluklu ticari PEMYH içeren otobüs üretmiş ve böylece yakıt hücrelerinin başarısını kanıtlayarak, ulaşım, havalandırma, ısklandırma gibi birçok alanda kullanılmaya başlanmasını sağlamıştır [8].

Son yıllarda Elektrik Güç Araştırma Enstitüsü (Electric Power Research Institute), Amerikan Gaz Kurumu (American Gas Association), Gaz Araştırma Enstitüsü (Gas Research Institute) gibi çok sayıda üretici, elektrik ve gaz hizmet dağıtım grupları ve çeşitli federal grupların çok sayıda girişimleri ile uygulama, araştırma ve geliştirme çalışmalarına destek verilmiştir. Buna paralel olarak Avrupa ve Japonya'daki Ar-Ge çalışmaları da aynı şekilde artan destek görmüş olup, şu anda bu konuda birçok önemli proje yürütülmektedir [7].

1.2. Yakıt Hücresi Türleri

Polimer Elektrolit Membran yakıt hücreleri (PEMYH), General Electric tarafından 1959 yılında uzay uygulamaları için geliştirilen iyon-reçine değiştirmeli sistemin kullanımıyla tanınmış bir sistemdir. Daha sonra bu sistem, güneş enerjisi ve diğer alternatif sistemlerden daha fazla kullanılan bir sistem olmuştur. Basit yapısı ve ağırlığının az olması nedeniyle tercih edilmektedir. PEMYH günümüzde geniş uygulama alanına sahiptir [10].

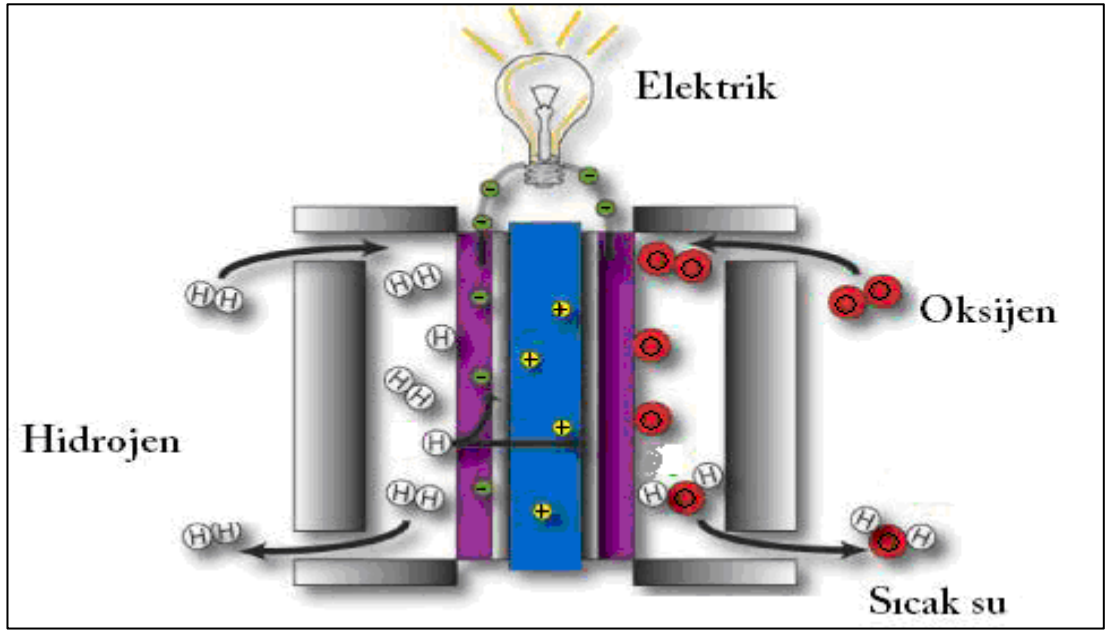
PEMYH'leri H_2/O_2 yakıt hücresi ve doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi olarak ikiye ayrılır. Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi, yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir, fakat $100^\circ C$ 'nin altında, H_2/O_2 YH'sine göre daha yavaş bir oksidasyon kinetiğine sahiptir. Yakıtın anottan katoda nüfuz etmesi sırasında kullanım veriminin %50'ye düştüğü görülür [10]. Membran, PEMYH'nin en önemli

parçasıdır. Membranın yüksek verimi için aşağıdaki maddelere önem verilmesi gerekmektedir:

- En az direnç kaybı ve sıfır elektron iletkenliğiyle yüksek proton iletkenliği,
- Yeterli mekanik dayanıklılık ve kararlılık,
- Çalışma şartlarında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık,
- Nem kontrolü,
- Üretim maliyetiyle uygulama maliyetinin uygun olması,
- Çok düşük yakıt veya oksijen kullanımı ile elektrik yükü verimini en yüksek seviyeye getirme [10].

Membran performansını etkileyen iki önemli faktör bulunmaktadır. Bunlardan birincisi hidrasyon derecesidir. Yüksek hidrasyon derecesi, proton iletkenliğini de olumlu yönde etkilemektedir. Fakat sıvı elektrolitli uygulamalarda oksidasyon reaksiyonunu yavaşlatan katot taşması olasılığı vardır. Membran performansını etkileyen ikinci önemli faktör ise, membran kalınlığıdır. Su sürüklenmesini veya geçişini önlemek için membran kalınlığı azaltılabilir. Bu uygulama yakıt hücresi performansını da etkilemektedir. Membran kalınlığını azaltmanın diğer avantajları ise; membran direncinin azalması (membranın iletkenliğinin artmasını sağlar), düşük maliyet ve hızlı hidrasyon olarak sayılabilir. PEMYH elektrolit olarak ince ($<50\mu\text{m}$) proton iletken membran kullanılır. Kullanılan katalizör ise, genellikle $0,3\text{mg}/\text{cm}^2$ yükünde karbon destekli platindir. Platin-rutenyum, platin-kobalt veya platin-iridyum gibi alaşımlar da kullanılan katalizörler arasındadır. Çalışma sıcaklığı $60-80^\circ\text{C}$ aralığındadır. Bu sistemlerde elde edilen güç yoğunluğu $0,5\text{ W}/\text{cm}^2$ civarındadır. PEMYH otomotiv uygulamalarında, küçük ölçekli güç istasyonlarında ve taşınabilir güç uygulamalarında geleceğin teknolojisi olmaya en büyük adaydır [11]. PEMYH'de membranın her iki tarafında anot ve katot olmak üzere elektrotlar bulunmaktadır. Anot, katot ve membrandan oluşan düzeneğe, membran-elektrot düzeneği denir. Katalizörler, anot ve katotun yüzeyine kaplanmış şekilde bulunur. Katalizörler yüzey alanını arttırmak için genellikle karbon desteği üzerine kaplanır. Yakıt hücresi sisteminde gazlar bipolar plaka aracılığıyla membran-elektrot düzeneklerine iletilirler. Anot tarafı, hidrojen gazı ile beslenmektedir. Katot tarafı ise oksijen gazı veya oksijen içeren hava ile beslenmektedir. Anot tarafında gerçekleşen

reaksiyon; hidrojen gazının H^+ iyonu ve elektrona ayrılmasıdır. Burada oluşan H^+ iyonu nasyon membrandan geçerek katot tarafına ulaşır. Oluşan elektron ise gaz geçirgen tabaka ve bipolar tabaka tarafından iletilip bir dış devre yardımıyla katot tarafına geçirilir. Elektron hareketi, elektrik enerjisi üretilmesi demektir. Şekil 1.3'de yakıt hücresinin çalışma şeması gösterilmiştir [12].



Şekil 1.3: Yakıt hücresi şematik diyagramı.

Membrandan geçerek katot tarafında gelen H^+ iyonu, dış devre yoluyla gelen elektron ve oksijen tepkimeye girip su oluştururlar. Bu sırada bir miktar ısı açığa çıkar. Bu ısı, soğutma sistemleri ile yakıt hücresi yığınınından uzaklaştırılır. Soğutma küçük sistemlerde hava, büyük sistemlerde su veya başka sıvılarla yapılır.

Diğer tip yakıt hücrelerine göre daha eski bir sistem olan FAYH, gelişen teknolojiyle en fazla gelişme kaydeden yakıt hücresi tipidir. Taşıt ve elektrik şebekesi uygulamalarına uygun olduğundan, bu sistem üzerinde geniş çapta incelemeler sürmektedir. Elektrolit olarak fosforik asit kullanılır. Anoda CO_2 içeren hidrojen zengini gaz, katoda da hava uygulanır ve elektrik üretimi gerçekleşir. Güç verimleri %35-45 arasındadır. Kullanılan elektrolit asit olduğundan, uygulanan CO_2 elektrolitte bir bozulmaya neden olmaz. Bu sistemde normal akım yoğunluğu $150-350 \text{ mA/cm}^2$ olup, bir hücrenin çıkış gerilimi $0,5-0,8 \text{ V}$ arasındadır. 220°C 'lik sıcaklıkta ve atmosfer basıncıyla 5 atm basınç aralığında çalışırlar. FAYH sistemlerinde, H_2 ve O_2 elektrotların her ikisinde de katalizör olarak Pt kullanılır.

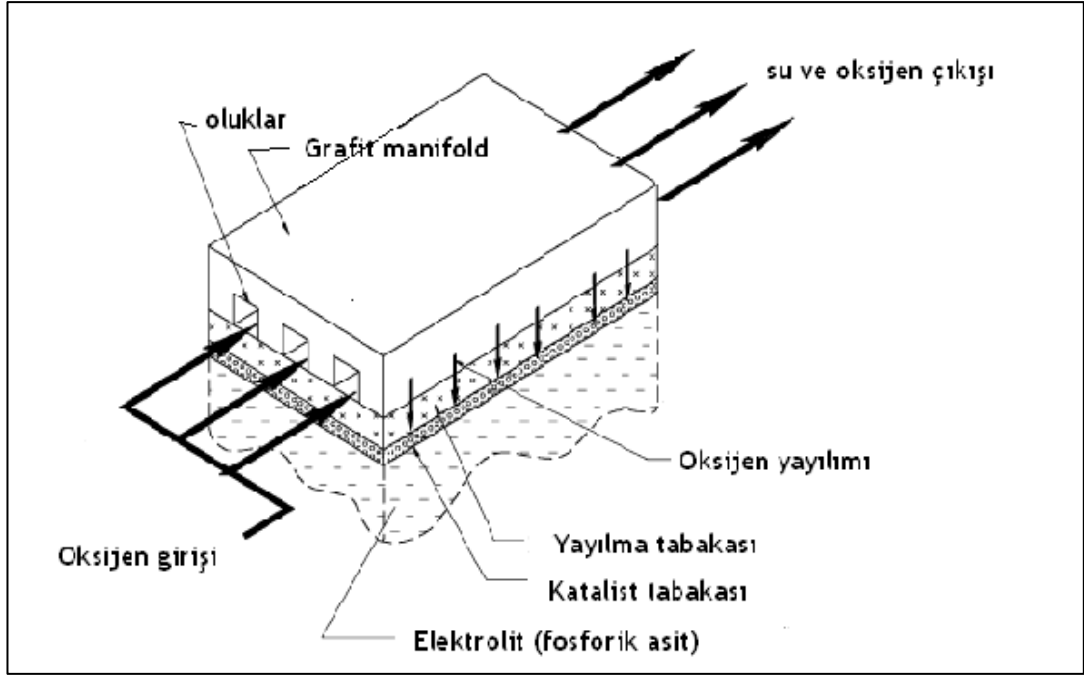
FAYH çalışma sıcaklığı hidrojeni direkt dönüştürücü gazlar gibi hidrojen kaynaklarından kullanmaya olanak tanır. Dönüştürücü gazların içeriğinde olan CO (%1'den az miktarda) yüksek çalışma sıcaklığından dolayı Pt tabaka tarafından tutulmaz. FAYH'de kullanılan diğer bileşenler çoğunlukla grafit ve karbondan yapılmıştır [10]. FAYH sistemi elektrik üretimi 1-10 MW'a kadar çıkabilmektedir. Endüstriyel kullanımda 200 kW'lık enerji üretim sistemleri mevcuttur. İşletim süresi 5 yıl olarak ölçülmüştür. Bu süre, işletme sıcaklığı ve basıncına göre değişim gösterir. İşletme sıcaklığının ve basıncın yüksek olması sistemin ömrünü olumlu yönde etkiler. Ani yük değişimleri ve sık çalıştırıp durdurma da hücre ömrünü olumsuz yönde etkileyen faktörlerdir. Sistemdeki gaz difüzyon elektrotları, gaz beslemenin olduğu geçirgen alt tabakayı içerir. Bu alt tabaka, geçirgen karbon kağıdı ya da karbon malzemeden oluşmuştur. Bu tabakanın diğer yüzünde elektroliti kaplayan (fosforik asit), karbon tozlarının yüzeyine kaplanmış elektrokatalizöre PTFE (poly-tetra-flouro-ethylene) eklenir. PTFE, reaktan gazın alana kolaylıkla geçebilmesi için, hidrofobik etki göstererek gözeneklerdeki su taşmasını engeller. İki elektrot fosforik asitle ayrılmıştır [10].

- Anotta



- Katotta



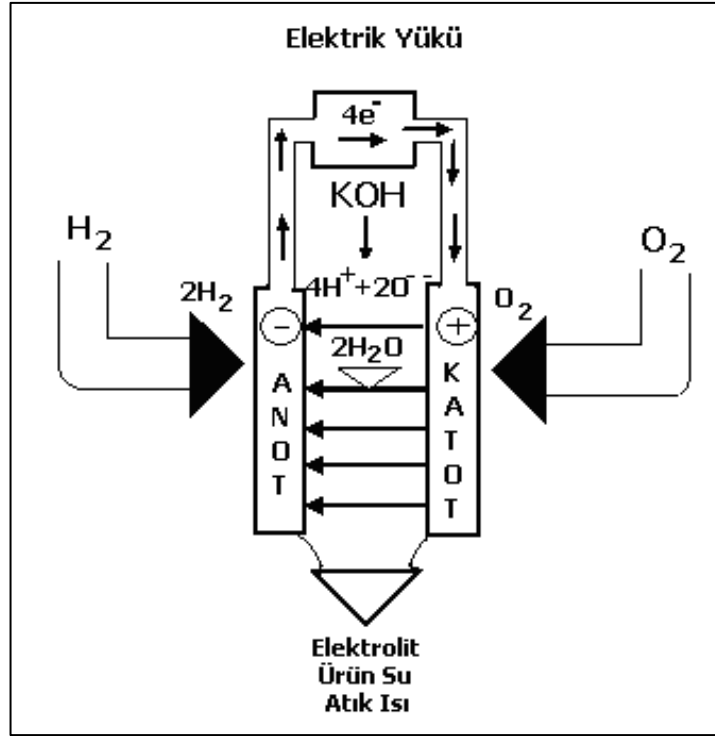


Şekil 1.4: FAYH kesit katot görünüşü.

Şekil 1.4'de FAYH'nin katot bölümünün kesit görüntüsü bulunmaktadır. Buradan da görüldüğü gibi, grafit plakanın oluklu iç yapısı gazın katot üzerinde yayılmasını sağlar. Hücre sayısını artırarak ve hücre alanını genişleterek hücre gruplarının çıkış gerilimlerini artırmak mümkündür. Küçük hücre gruplarında bir hücre yaklaşık 200cm² alana sahiptir ve 100 kW gücündedir. 11 MW'lık bir istasyonda ise 9300cm² alana sahip hücre grubundan 18760 kW güç elde edilebilir. FAYH teknolojisi ulaşım sektöründe uygulanmaya başlanmıştır. Amerika'da enerji departmanının desteğinde metanol yakıtlı sistem bir otobüse uyarlanmıştır [10].

Bu sistemde işletim sistemi sıcaklığı 50-250°C aralığındadır. Elektrolit olarak yüksek sıcaklık uygulamalarında konsantre (ağırlıkça %85) KOH, düşük sıcaklık uygulamalarında ise konsantrasyon değeri daha düşük olan (ağırlıkça %35-50) KOH kullanılır. Katalizör olarak ise nikel, gümüş, metal oksitler ve soy metaller kullanılabilir. Yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığında sistem verimi % 42-73 arasındadır. AYH üzerine yapılan çalışmalar diğer yakıt hücresi teknolojilerine oranla azdır. AYH 1960'lardan beri uzay programlarında kullanılmaktadır. Fakat KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO₂ absorpsiyonu nedeniyle otomobillerde kullanıma uygun değildir [11]. AYH, basit yapısı, düşük maliyeti ve diğer yakıt hücresi türleriyle kıyaslanabilir verimi nedeniyle dikkat çeken bir yöntemdir. Alkali elektrolit kullanımının yakıt hücresinde yüksek verim, elektrot, katalizör ve yakıt

seçiminde çeşitlilik gibi avantajları bulunmaktadır. AYH’de katalizör olarak platin, nikel, demir, alüminyum ve rutenyum gibi malzemeler de kullanılabilir. Yakıt olarak ise hidrojen, metanol, etanol ve sodyum bor hidrür kullanılabilir [10]. Şekil 1.5’de alkali yakıt hücresinin çalışma prensibi görölmektedir. AYH’nde kullanılan elektrotlar teflon karışımı karbon gaz geçirgen tabaka üzerinde kaplanmış karbon destekli platin bulunmaktadır.



Şekil 1.5: AYH çalışma prensibi.

Bu tabakalar elektron toplayıcı ve dayanıklılığı arttırıcı metal ağı üzerindedir. Sistemde elektrolit olarak KOH sulu çözeltisi kullanılmaktadır. Alkali yakıt hücresi çalışma sıcaklığı 250°C’ye, çalışma basıncı ise, atmosferik basınçtan 14 atmosfere kadar çıkabilmektedir [10],[11]. Şekil 1.5’deki çalışma şemasında da görüldüğü gibi anotta hidrojen, katotta ise oksijen girişı vardır. Anotta hidrojen gazı OH⁻ iyonları ile tepkimeye girer:



Ortaya çıkan elektronlar dış devre yardımıyla katota taşınır. Katotta ise, şu tepkime gerçekleşir:



Toplam reaksiyon:



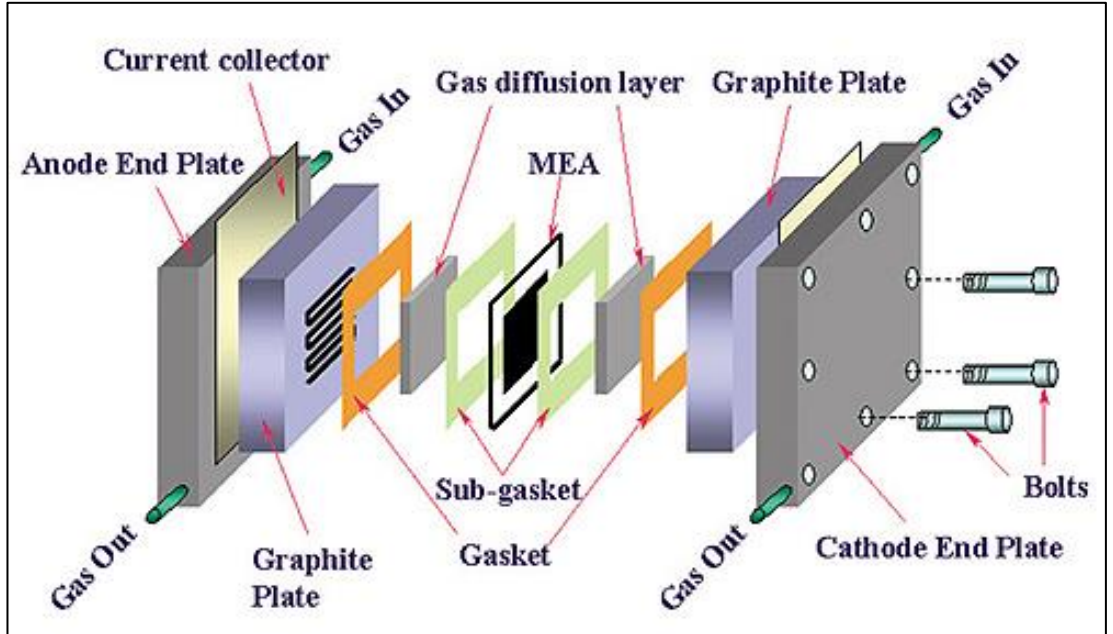
H_2 ve OH^- iyonlarının tepkimesinden meydana gelen suyun bir kısmı kullanılmak üzere katoda gönderilir [10].

Ergimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH) de, geliştirilmeye uygun bir sistem olarak görülmektedir. Güç üretim verimi %45-55 civarındadır. Büyük çaptaki güç santralleri için kullanıma uygun bir sistemdir. Eridiklerinde iyonik iletkenlik gösteren alkali (Li, Na, K) karbonatlar bu sistemde elektrolit olarak kullanılır. Çalışma sıcaklıkları 600-700°C arasındadır. Yakıt olarak doğalgaz kullanıldığı gibi kömür gazı gibi saf olmayan gazlar da bu sistemde kullanılmaktadır [11]. EKYH, proton geçirgen membranlı yakıt hücresi ve fosforik asit yakıt hücresinin sınırlı çalışma sıcaklıklarına alternatif olarak geliştirilmiş bir sistemdir. Fuel Cell Energy Inc. 1,93 MW'lık ve yakıt olarak doğalgaz kullanılan bir sistemi %43,6 elektrik verimle 4100 saat çalıştırmıştır. Harryson Mining Corporation ise, yakıt olarak kömür kullanılan bir çalışma denemiş ve 250 kW'lık bir güç elde etmiştir. Bu sistemde kullanılan termal yalıtkan malzemelerin sıcaklıkla bozunması, karbonlaşması ve kısa devreye yol açması büyük problem oluşturmaktadır.

2. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ

2.1. PEM Yakıt Hücresi Bileşenleri

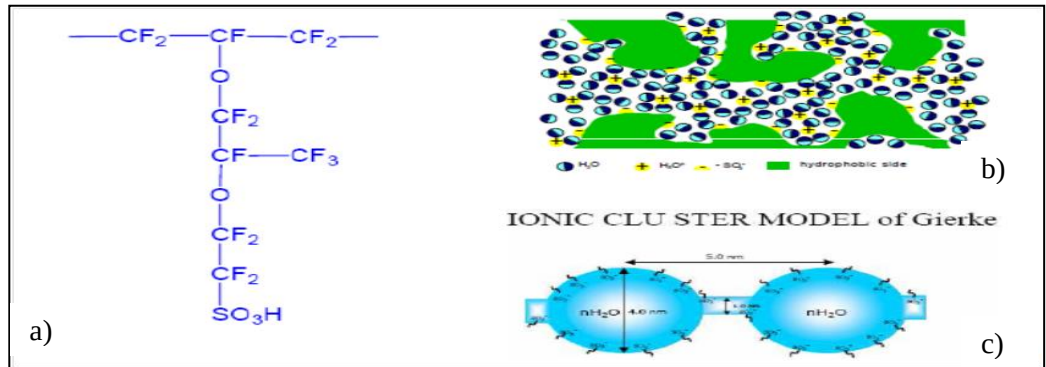
PEM tipi bir yakıt hücresini oluşturan elemanlar Şekil 2.1’de görülebilmektedir. Yakıt hücresinin kalbi genellikle Nafion gibi floropolimer olan proton iletken membranlardır. Membranın her iki tarafında anot ve katot elektrotları bulunur. Elektrotlar, dışarıdan beslenen reaksiyon gazlarının elektrot-membran ara yüzeyine ulaşması ve oluşan suyun hücre dışına çıkmasını sağlayacak şekilde gözenekli olmak zorundadır. Elektrot, gaz difüzyon tabakası (GDT) üzerine kaplı katalizörden oluşur. Katalizörler genellikle karbon destekli platin veya platin alaşımlardır. Kullanılan Pt katalizörler yakıt hücresinin maliyetini önemli ölçüde arttırmaktadır ve bu tez kapsamında platin miktarı azaltılmaya çalışılmıştır. İki elektrot arasına sıkıştırılmış membrandan oluşan çoklu tabaka takımı yaygın olarak membran elektrot takımı (MET) olarak adlandırılır. MET daha sonra akım toplama, reaktant gazların akışını sağlama ve hücreye şekil verme gibi görevleri olan çift kutuplu plakalar arasına sıkıştırılır.



Şekil 2.1: PEM yakıt hücresini oluşturan parçalar.

2.1.1. Polimer Elektrolit Membran

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin karakteristik özelliği seçici geçirgen katı polimer elektrolitin kullanılmasıdır. Proton iletken membranlar, serbest protonların anottan katoda geçmesini sağlarken aynı zamanda elektronların geçmesini engeller. Ayrıca ince polimer folyo (kalınlığı: 25 ile 180 μ m arası) anot ile katotta oluşan reaksiyonları birbirinden ayırır. Böylece hidrojenle oksijenin doğrudan temas ederek reaksiyona girmesi (kimyasal kısa devre) ve buna bağlı olan verim kaybı engellenir. Genellikle perflorokarbon sülfonik asit (PFSA) polimer membranlar PEM yakıt hücrelerinde kullanılır. Membranın ana zinciri teflon (PTFE) yapısında ve yan zincirlerine sülfonik asit grupları bağlanmış haldedir [Hamnett, 1996]. Bu yapıya sahip en yaygın ticari ürün DuPont tarafından geliştirilen Nafyon'dur (Şekil 2.2). Sülfonik asit grupları polimere hidrofilik özellik kazandırır ve bu yapı yüksek miktarda su emilimine olanak sağlar (bazı durumlarda %50'ye kadar). Membranlar suyla şişirilerek $-\text{SO}_3\text{H}$ grupları hareketsiz $-\text{SO}_3^-$ ve hareketli H^+ iyonlarına ayrışır. H^+ iyonları suyla birleşerek H_3O^+ şeklinde membran boyunca hareket eder (vehicular mechanism) [13]. H^+ iyonlarının ve dolayısıyla membranın proton iletkenliği su miktarına doğrudan bağlıdır. Sonuç olarak en uygun nemlendirme oranı yakıt hücresi çalışmasında önemli bir iştir. Nemlendirme gereksinimi ve seçilen polimer malzemesinin yüksek sıcaklıklarda kararsız olması nedeniyle, yakıt hücresi çalışma sıcaklığı sınırlanmaktadır (80°C). PFSA membranların proton iletkenliği su miktarı ve sıcaklıkla artar. Nafion'un 80°C 'de tamamen nemli ortamda (%100) iletkenliği 0,1 S/cm civarındadır [14].



Şekil 2.2: a) Nafyonun kimyasal yapısı, b) nemli ortamda faz ayrımı, c) iyonik cluster model.

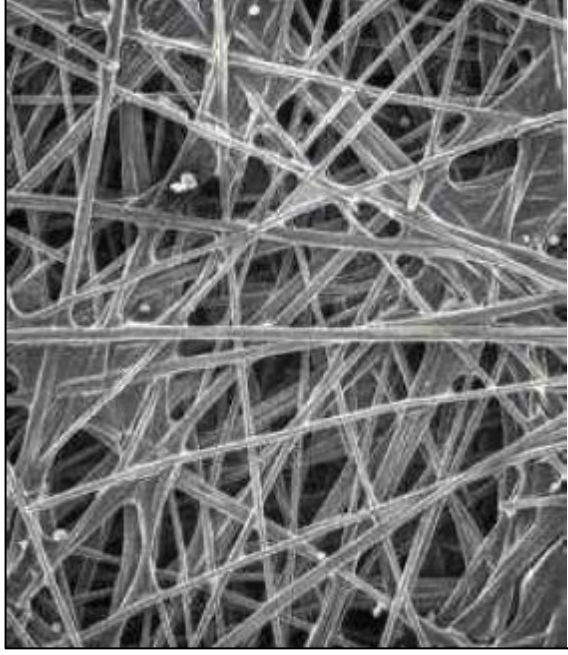
2.1.2. Gaz Difüzyon Tabakası (GDT)

Bu çalışmada gaz difüzyon tabakası MET'in içinde kabul edilmemiştir. PEM tipiyakıt hücrelerinde gaz difüzyon tabakalarından beklenen bazı özellikler bulunmaktadır. Bunlar [11];

- Çift kutuplu plaka ile gelen gazı anot ve katot tabakalarına homojen olarak dağıtmak,
- Anot veya katotta kullanılan veya üretilen elektronların gerekli yerlere ulaşmasını sağlamak,
- Anot veya katotta oluşan ısının bu tabakalardan uzaklaştırılmasını sağlamak,
- Katalizör tabakasıyla çift kutuplu tabaka arasındaki temas direncini azaltmak,
- Sıkıştırma sırasında membranın çift kutuplu tabaka tarafından yırtılmasını veya membranın gaz akış kanallarının içine doğru esnemesini engellemek.

Gaz, elektron, su ve ısı transferine izin verebilen bir yapıda olması gerektiğinden gözenekli, iletken (hem ısı hem de elektronik) ve hidrofob bir yapısı vardır. Bu özelliklere sahip karbon kağıdı ve karbon kumaşı olarak adlandırılan malzemeler mevcuttur. İki malzeme de karbon fiberlerden yapılmış olup birisinde karbon fiberler presle basılmakta olup diğ erinde kumaş gibi dokunmaktadır [11].

Gaz difüzyon tabakasında temas direncini azaltmak ve yüzeyde oluşan suyun kılcallık etkisi sayesinde yüzeyden hızlıca uzaklaştırılmasını sağlamak için genellikle katalizör ile temas edecek yüzey mikrogözenekli olacak şekilde karbon ile kaplanır. Bu tabakanın hidrofobluğunu arttırmak için genellikle teflon ile bu kağıt modifiye edilmektedir [11]. Ticari olarak satılmakta olan Toray karbon kağıdına ait bir SEM resmi Şekil 2.3'de gösterilmektedir.

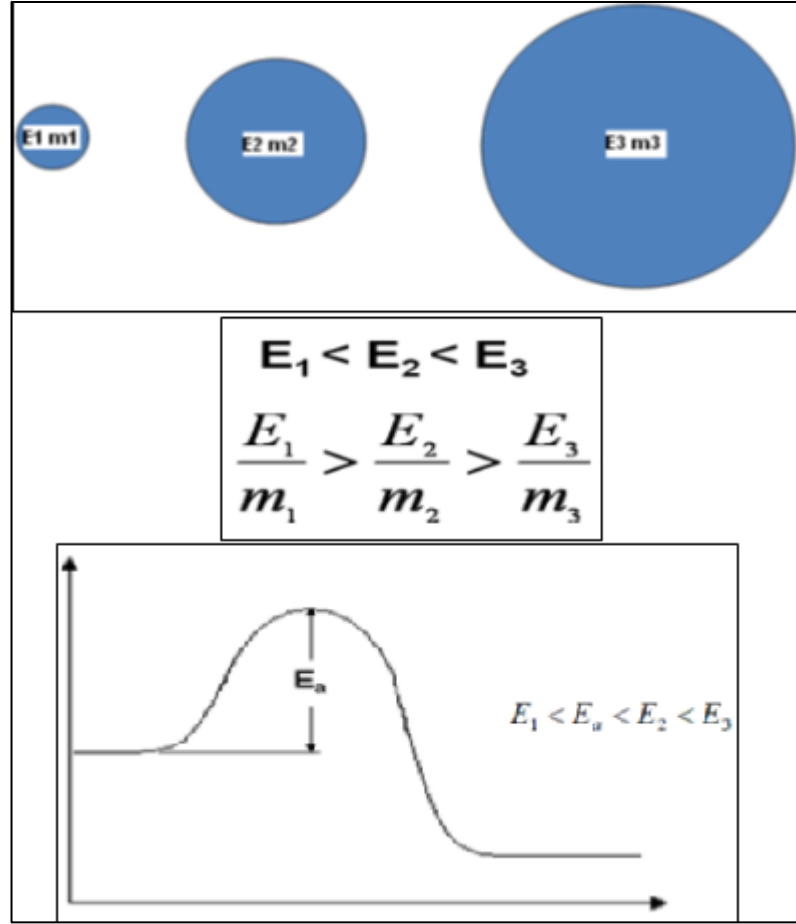


Şekil 2.3: Ticari bir gaz difüzyon tabakasının SEM resmi
(Teflonla modifiye edilmiş karbon kağıdı)

2.1.3. Elektrotlar

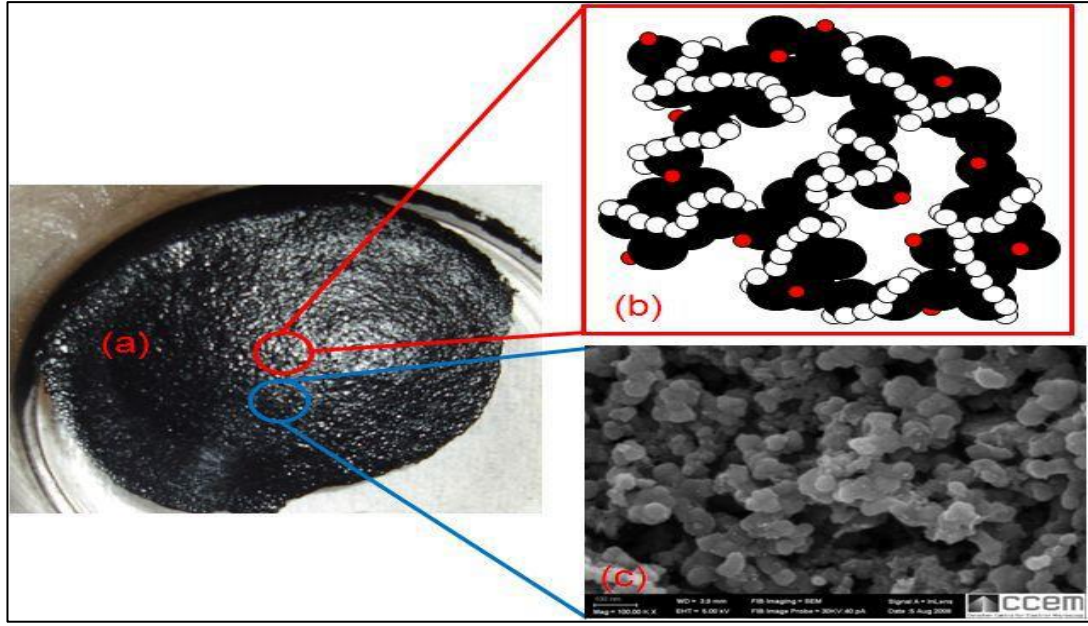
ORR ve HOR reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri arasında büyük farklar olması rağmen, platin PEMYH' nin anot ve katot reaksiyonları için en aktif katalizördür. Yapılan çalışmalardan, platinin özellikle ORR reaksiyonu için diğer katalizör malzemesi olarak kullanılması planlanan aday malzemelerden çok 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 [15]-[19]. 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 [15]-[19]. 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 [11],[20],[21]. 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 [20]-[25].



Şekil 2.4: Parçacık boyutu ile yüzey enerjisi ilişkisi.

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 [26]. Katalizör tabakasında kullanılan Pt miktarı azaltmak için birçok çalışma yapılmış ve yapılan çalışmalarda katalizör tabakasında kullanılan Pt miktarı 0,3-0,5 mg Pt/cm² seviyelerine kadar indirilmiştir [11]. 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.

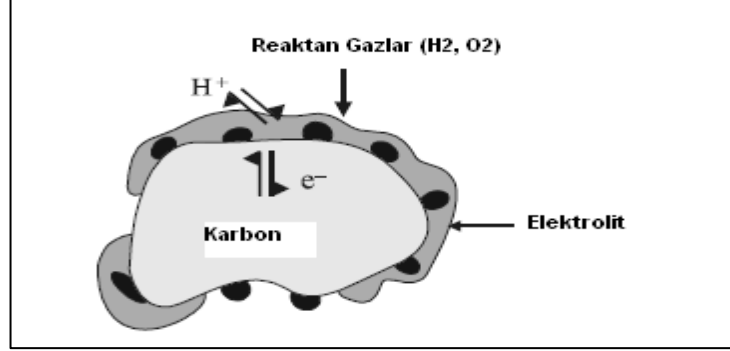


Şekil 2.5: Katalizör tabakasının ve bileşenlerinin şematik gösterimi a) katalizör çamuru, b) katalizörün şematik gösterimi, c) katalizörün SEM görüntüsü.

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 [27]-[29]. 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 [30].

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 [31].



Şekil 2.6: Üçlü faz bölgesi şematik gösterimi.

2.1.4.Çift Kutuplu Plakalar

Yakıt hücresi sistemlerinde en problemli 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 [32].

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 GDT’ye ulaştırmadır. Reaktantların verimli şekilde taşınımı plakalar üzerinde bulunan akış kanallarının dizaynına bağlıdır [33],[34]. 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 [35]. 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 [36]. Asidik ortama direk olarak maruz kaldıklarından dolayı ($\text{pH} \approx 5$) 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 [37]. Özetlemek gerekirse bipolar plaka (çift kutuplu plaka) dizaynında aşağıdaki kriterler dikkate alınmalıdır [15].

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



Şekil 2.7: Sırasıyla anot ve katod için kullanılan bipolar plakalar

Bipolar plaka malzemesi olarak kullanılacak malzemelerin yukarıda bahsedilen özelliklere sahip olması ve gerektiğinde seri üretim için bulunabilir olması gerekmektedir [38].

Genel olarak grafit, bipolar plaka üretimi için iyi bir malzemedir ancak seri üretim için malzeme ve işleme maliyeti yüksektir [39]. 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 [35], [40]. Son zamanlarda yapılan çalışmalar kompozit malzeme veya metal malzeme kullanılarak bipolar plaka üretimi üzerine yoğunlaşmaktadır [40]. Yüzeyi kaplanmış metal malzemeler ve grafit-polimer kompozit malzemeler çift kutuplu plaka üretimi için en çok gelecek vaat eden malzemelerdir.

2.2. PEMYH Elektrokimyası ve Termodinamiği

2.2.1. Meydana Gelen Reaksiyonlar

Yakıt hücresinde oluşan reaksiyonlar membranın her iki tarafında, elektrotlarda, aynı zamanda meydana gelmektedir. Bu ana reaksiyonlar [11],[15]:

Hidrojen elektrotta,



Oksijen elektrotta,



Toplam reaksiyon,



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

Yakıt hücresi net reaksiyonu (reaksiyon 2.4) 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 (2.4)' yi kullanırsak [41];

$$\Delta H = (\text{hf})_{\text{H}_2\text{O}} - (\text{hf})_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(\text{hf})_{\text{O}_2} \quad (2.5)$$

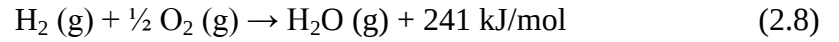
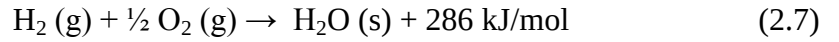
25°C' de sıvı suyun oluşma ısısı -286 kJ/mol ve elementlerin oluşma ısısı sıfırdır. Bu bilgilere göre yukarıdaki eşitliği tekrar düzenleyecek olursak;

$$\Delta H = (hf)_{H_2O} - (hf)_{H_2} - 1/2(hf)_{O_2} = -286 \text{ kJ/mol} \quad (2.6)$$

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

2.2.2. Hidrojenin Yüksek ve Alçak Isı Değerleri

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’ dır. Eğer reaksiyon sonucunda sıvı su elde ediliyor ise, bu reaksiyondan elde edilebilecek ısı değeri 286 kJ/mol’ dır ve bu değere de hidrojenin yüksek ısı değeri denilmektedir. Aşağıdaki eşitliklerde hidrojenin alçak ısı ve yüksek ısı reaksiyonları verilmektedir [11],[15].



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 enerjisine dönüşebilir. Bunun ölçüsü ise Gibbs serbest enerjisidir [11],[15],[42].

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (2.9)$$

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 [11],[42].

2.2.3. Teorik Yakıt Hücresi Potansiyeli

Genel olarak elektriksel iş yük ile potansiyelin bir fonksiyonudur.

$$W_{el} = q \cdot E \quad (2.10)$$

Burada; W_{el} : elektriksel iş (Joule/mol) Q : yük (coulombs/mol) E : potansiyel (Volt) Bir mol hidrojen harcadığında, yakıt hücresi tarafından transfer edilen yük:

$$Q = n \cdot N_{Avg} \cdot q_{el} \quad (2.11)$$

- 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
- Q_{el} : Bir elektronun yükü, $1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb/elektron Avagadro sayısı ile elektron yükünü çarpımına Faraday Sabiti denir.
- 96,485 Coulombs/elektron . mol'dür.

Faraday sabiti kullanırsak elektriksel iş:

$$W_{el} = n \cdot F \cdot E \quad (2.12)$$

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

$$W_{el} = - \Delta G \quad (2.13)$$

Buradan teorik hücre potansiyeli hesaplanırsa:

$$E = \frac{\Delta G}{n \cdot F} = 1,23 \text{ Volt} \quad (2.14)$$

Oda sıcaklığında (25°C) hidrojen/oksijen yakıt hücresinin teorik potansiyeli 1,23 Volttur [11].

2.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Yakıt hücresi teorik potansiyeli sıcaklığa bağlı olarak değişir. Eşitlik (2.15)' de Gibbs serbest enerjisi formülünü yerine yerleştirildiğinde [11],[41];

$$E = -\left(\frac{\Delta H}{n \cdot F} - \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot F}\right) \quad (2.15)$$

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.

2.2.5. Teorik Yakıt Hücresi Verimliliği

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; [11]

$$\eta = \Delta G / \Delta H = 237,34 / 286,02 = \%83 \quad (2.16)$$

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 kullanılsızdır. Aynı şey yakıt hücreleri için de geçerlidir. Böyle bir durumda yakıt hücresi akım üretmez ve pratik bir uygulaması olmayacağı anlamına gelir. Eşitlik 2.17'de maksimum güç değerindeki karnot verimliliği değerini vermektedir [11],[41],[43].

$$\eta = 1 - \sqrt{\frac{T_c}{T_H}} \quad (2.17)$$

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

2.2.6. Basıncın Etkisi

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. [11],[41]

$$dG = V_m \cdot dP \quad (2.18)$$

Burada, V_m : Molar hacim ve P : paskal cinsinden basınçtır. İdeal bir gaz için:

$$P \cdot V_m = R \cdot T \quad (2.19)$$

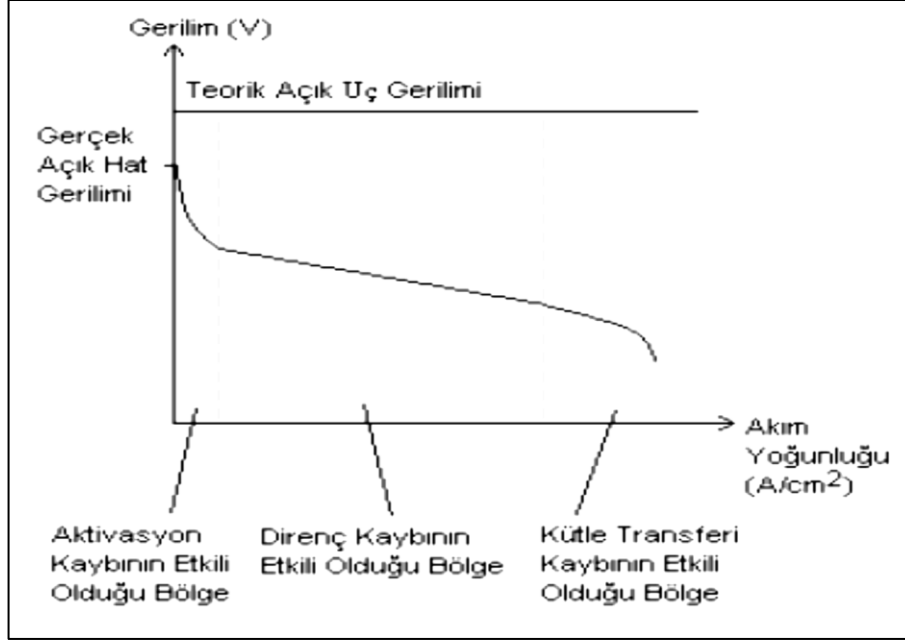
Yukarıdaki eşitlikten de anlaşılabileceği gibi basınç ile birlikte Gibbs serbest enerjisi değişmekte, basınçla meydana gelen bu değişim ise açık hücre gerilimi etkilemektedir. Buna göre yüksek çalışma basınçlarında, hücre potansiyeli daha fazla olacaktır [11].

2.3. Kayıplar

PEM tipi yakıt hücrelerinden teorik olarak 1,23V'luk gerilim elde edilebilecekken gerçekte bu değerin çok altında bir gerilim değeri elde edilmektedir. Gerilim değerinin düşmesinde etkili olan kayıpları sıralamak gerekirse;

- Aktivasyon Kaybı
- Direnç Kaybı
- Kütle Transferi Kaybı
- Yakıt Sızıntısı ve İç Akım Kaybı

PEM tipi yakıt hücrelerinde yakıt hücresinden akım çekildiğinde yakıt hücresindeki kayıplar artmaktadır. Yakıt hücresinden çekilen akım ile anotla katot arasındaki gerilim farkı arasındaki ilişki Şekil 2.8’de gösterilmektedir.



Şekil 2.8: Yakıt hücresindeki kayıplar.

2.3.1. 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. PEM tipiyakıt hücresindeki toplam aktivasyon kaybı Denklem 2.22’e göre hesaplanabilmektedir.

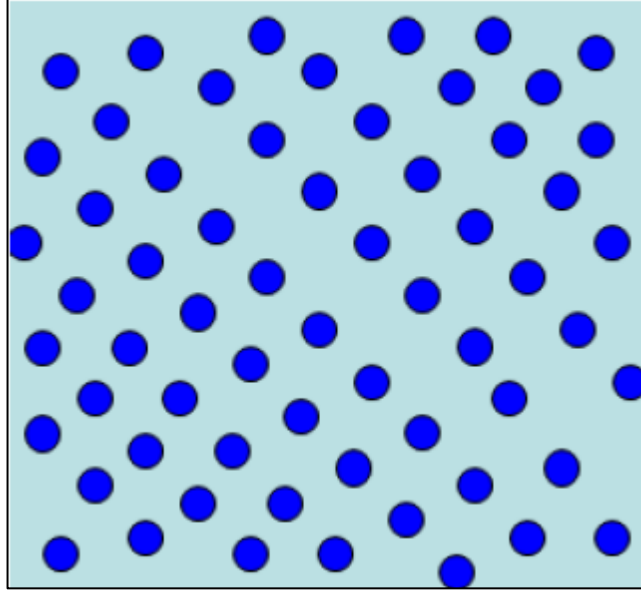
$$V_{ak} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.22)$$

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. Anottaki denge akım yoğunluğu (i_{0a}) ile yük transfer katsayısı (α_a) ve katottaki denge akım yoğunluğu (i_{0k}) ile yük transfer katsayısı (α_k) kullanılarak toplam denge akım yoğunluğu (i_0) ve yük transfer katsayısı (α) hesaplanmaktadır [11]. (Denklem 2.23 ve 2.24).

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_a} + \frac{1}{\alpha_k} \quad (2.23)$$

$$i_0 = i_{0a}^{\alpha/\alpha_a} \cdot i_{0k}^{\alpha/\alpha_k} \quad (2.24)$$

Yakıt hücrelerinde aktivasyon kaybını her bir tanecikte reaksiyon olup olmaması belirlemektedir. Reaksiyon gerçekleşen noktada noktasal olarak teorik gerilim değeri elde edilirken reaksiyon olmayan noktalarda da hiç gerilim elde edilememektedir. Bu durumda reaksiyon olan ve olmayan noktaların ortalaması sonrası hesaplanan gerilim aktivasyon kaybı sonrası gerilim değerini ifade etmektedir. Şematik olarak elektrottaki reaksiyon olan ve olmayan noktaların dağılımı Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Şematik olarak reaksiyon gerçekleşen ve gerçekleşmeyen bölgeler.

2.3.2. Direnç Kayıpları

PEM tipi yakıt hücrelerinde hareketli yüklü parçacıkların yolları esnasında karşılaştıkları dirençler yüzünden oluşan kayıplara direnç kayıpları denilmektedir. İki çeşit yüklü parçacık vardır, hidrojen iyonu ve elektron. Hidrojen iyonunun katalizör tabakaları ve membranda hareketi sırasında karşılaştığı direnç ve elektronların katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası, çift kutuplu tabakada, akım toplayıcı plakada ve bunlar arasındaki temas bölgelerinde karşılaşmış olduğu direnç bir yakıt hücresinin toplam direncini oluşturmaktadır [11]. Dirençler yüzünden yakıt hücresinde gerçekleşen gerilim kaybı akımla beraber doğru orantılı ve lineer olarak artmaktadır (Denklemler 2.26). Toplam direncin en büyük kısmı yakıt hücresinin parçaları arasındaki temas noktalarında gerçekleşmektedir [11].

$$V_d = I \cdot R \quad (2.26)$$

2.3.3. Kütle Transferi Kayıpları

PEM tipi yakıt hücrelerinde elektrotlardaki reaksiyonlar sonrasında açığa çıkan ürünlerin yeni reaksiyona girecek ürünleri engellemesi veya bazı bölgelere yeterli reaksiyona girecek gaz gelmemesi sonucu oluşan kayıplara kütle transferi

(konsantrasyon) kaybı denilmektedir [11]. Bu kayıplar yakıt hücresinden çekilebilecek maksimum akım değerinin belirlenmesini sağlar. Yakıt hücresinden çekilebilecek maksimum akım değerine limit akım denilmektedir. Yakıt hücrelerindeki kütle transferi sorunundan dolayı gerçekleşen gerilim kaybı Denklem 2.27 ile hesaplanabilmektedir [11].

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

2.3.4. Yakıt Sızıntısı ve İç Akım Kaybı

PEM tipi yakıt hücrelerinde iyonik iletkenliğe sahip elektrolitin, yakıt hücresinin anot ve katot taraflarına gelen gazlar ile burada oluşan veya gelen elektronların diğer tarafa geçmesine izin vermemesi gerekmektedir. Şu an kullanılmakta olan polimer elektrolitler genel olarak bunu sağlarlar bile çok az bir miktarda gaz geçişi ve elektronik iletkenlik görülmektedir. Genellikle anot tarafına gelen hidrojen gazının katot tarafına doğru sızdığı görülmektedir. Bu durumda hem yakıt kullanılmamış olmaktadır hem de katot tarafına geçen hidrojen ordaki oksijen ile reaksiyona girip orda bir noktada düşük gerilim oluşmasına sebep olup katot tarafının ortalama gerilimini düşürmektedir [11]. Geçen yakıt miktarı kadar elektron da membrandan geçmektedir. Yakıt hücresinden dışarı çıkamayan bu akım değerine ise iç akım (i_c) denilmektedir. Yakıt sızıntısı ve iç akım yüzünden yakıt hücresinde oluşabilecek gerilim kaybı beraber ifade edilmektedir ve aktivasyon kaybı teriminin içindeki akım ifadesinin yakıt hücresinden dışarı çıkan akım ve iç akım olarak ifade edilmesi sonucunda hesaplanabilir. Aktivasyon, yakıt sızıntısı ve iç akım sonucu oluşacak gerilim kaybı Denklem 2.28 ile gösterilmektedir.

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

2.3.5. Kayıplar Sonrası Gerilim Hesabı

Yakıt hücresindeki tüm gerilim kayıpları göz önünde bulundurulduktan sonra yakıt hücresinde oluşan gerilimi hesaplamak için Denklem 2.29 kullanılabilir [11]. Örnek bir sistemdeki gerilim kayıpları Tablo 2.1’de gösterilmektedir.

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

Tablo 2.1: Örnek bir yakıt hücresinde kayıplar.

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.

3. YAKIT HÜCRELERİNDE KATALİZÖRLER

Yakıt hücrelerinde anot ve katot taraflarında gerçekleşen kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini azaltmak için katalizörler kullanılmaktadır [15]. Geçmişten bugüne kadar organik, inorganik 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 [18],[19],[48],[29],[47],[49],[50],[46],[45].

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 [18],[19],[52],[48],[29],[51].

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 [48].

3.1. Katalizör Hazırlama Metodları

3.1.1. Düşük Sıcaklık İndirgeme Yöntemi

Platin ve platin bazlı katalizörler düşük sıcaklıklarda kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenebilmektedir. Bu sentez yönteminin kullanımı onlarca yıl öncesine dayanmaktadır [15]. 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 precursorler [53]. Başlangıç tuzlarından metaller indirgenir ve çöktürülerek solüsyondan ayrılır. Oluşan desteksiz katalizör daha sonra filtrelenecek ayrılır ve yıkanır. indirgeyici ajan olarak sodyum borhidrür tercih edilmektedir. Düşük sıcaklıkta karbonil precursor kullanmak ilgi çeken diğer bir yoldur. Çünkü karbonil precursor düşük sıcakta bileşenlerine ayrışır ve klorür kontaminasyonunu engeller [54],[55]. Metal karbonil CO in solüsyona baloncuk şeklinde üflenmesi ile oluşturulabilir. Örneğin; platinik asit kullanılarak $Pt(CO)_2$ çökeltisi oluşturulur, filtrelenecek, yıkanır ve kurutulur [55]. 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 [55].

3.1.2. Kolloid Yöntemi ile Katalizör Sentezi

Kolloid yöntemi ile nanokatalizör üretilmesi, kimyasal katalizör çöktürme yöntemine benzerdir. Fakat bu yöntemde capping ajan kullanılması katalizör boyut kontrolü yapılmasını ve katalizör partiküllerinin 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 [56].

3.1.3. Sol-Gel Yöntemi

Sol-gel tekniği ile katalizör sentezleme yönteminde ilk önce sıvı solüsyonda askıya alınmış parçacıklar (Sol) oluşturulur [15]. 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 [56]. 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 [57].

3.1.4. Emdirme Yöntemi ile Katalizör Sentezi

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 [58]. Emdirme basamağı için kullanılan diğer yöntemlerde; katalizör precursor içeren solüsyonu altlık üzerinde çöktürülür ve havada kurutulur [59]. Emdirme yönteminden 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. $Na_2S_2O_3$, $NaBH_4$, $Na_4S_2O_5$, N_2H_4 ve formik asit yaygın olarak kullanılan sıvı faz indirgeyicileridir. H_2 ise gaz fazı için kullanılan indirgeyici ajandır.

Klorür tuzları, platin precursor olarak kullanılan en yaygın malzemedir. Fakat klorür precursorün katalizör aktivasyonu olumsuz yönde etkileyen klorür kirlenmesine neden olduğu tartışma konusudur [60]. Klorür zehirlenmesini engellemek için, metal sülfid tuzları, metal karbonil kompleksleri ve metal nitrat tuzları kullanılmaktadır. 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 [55],[61].

3.1.5. Mikro Emülsiyon Yöntemi

Nanoboyutta parçacık üretmek için mikro emülsiyon yâda ters micelle yönteminin kullanılması hemen hemen yirmi yıldır yapılmaktadır [62],[63]. Mikro emülsiyon yöntemi, yarı iletken, metal ve alaşım nanokristal üretimi için kullanılmaktadır [62],[64],[65]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda yakıt hücresi için Pt ve Pt-Ru nanokatalizör üretilmesi ve elektrokimyasal karakterizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır [66],[67]. 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. Ters 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 [68].

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 sistemden uzaklaştırılır. Emülsiyon sistemleri sıcaklığa karşı oldukça duyarlıdır. Sistemde kullanılan yağ ve surfactantlar dikkatlice seçilmek zorundadır [68]. 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. indirgenme işlemi mikro emülsiyon içinde gerçekleştiğinden katalizörün

boyutu su damlacık boyutu ile kontrol edildiği düşünülmektedir. Bununla birlikte, katalizör parçacık boyutu kontrolünün daha karmaşık olduğu, boyutun hem indirgeyici ajan hem de su damlacıklarının boyutundan etkilendiği görülmüştür.

3.1.6. Elektrokimyasal Yöntemler ile Katalizör Sentezi

Elektrokimyasal yöntem, Pt ve Pt bazlı nanoparçacıkların değişik altlık malzemeleri üzerine çöktürme yapılmasında kullanılmaktadır [69]-[75]. Elektrokimyasal çöktürme yöntemi, elektronik iletken malzeme yüzeyinde ve çöktürme yapılacak metal tuzu içeren elektrolit çözeltisi içinde olmaktadır. Metallerin elektrokimyasal çöktürülmesi işleminde beş basamak bulunmaktadır [75]: 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 [15].

3.1.7. Sprey Piroliz

Sprey piroliz (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 [75]. Bu yöntem diğer metal katalizör üretim tekniklerine nazaran birçok avantaja sahiptir: 1) bu yöntem ile istenilen oranda alaşım oluşturmak kolaydır, 2) ne yüksek saflıkta targetlar ne de vakum düzeneği gerekmektedir, 3) çökme 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 Yöntemi

3.1.8.1. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi (KBÇ)

KBÇ tekniği, ince metal film oluşturmak için ideal bir yöntemdir. Ayrıca, film büyümesi, atomik tabaka çöktürme kullanarak (KBÇ' nin özel bir yöntemi) tek tabaka mertebesinde kontrol edilebilir. Tipik bir KBÇ işlemi precursorün buharlaştırılması ile başlar [75]. Altlık, buharlaştırılmış precursorün, taşıyıcı bir fazın ve diğer gaz reaktantların karıştığı reaksiyon odacığı içerisinde yer alır. Precursör difüz olarak yâda taşınarak altlık yüzeyine adsorb olur. Precursör yüzeyde termal olarak çökeler ve metalik film oluşturur. Heterometalik precursör kullanılarak KBÇ tekniği ile metal alaşımları üretilebilir. KBÇ tekniği genel olarak ince film oluşturmak için kullanılsa da nanoparçacıklar üretmek için de kullanılabilir.

3.1.8.2. Fiziksel Buhar Çöktürme Yöntemi (FBÇ)

Katodik sputter yöntemi gibi mekanik metotlar ve buharlaştırma gibi termal yöntemler bu grup içinde yer almaktadır. [27] Bütün FBÇ işlemlerinde dört gereksinim vardır [15]: 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 FBÇ 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. FBÇ 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 [15].

Katodik sputter yöntemi, target ve altlık malzemesi arasında plazma üretilerek olur. Target, çökelme yapılacak olan malzemedir yapılmaktadır. Target, katot olarak davranır ve anot olarak davranan altlık malzemesine doğru atomları yayar. Bu yöntemin en önemli dezavantajı düşük kaplama hızlarına sahip olmasıdır [75].

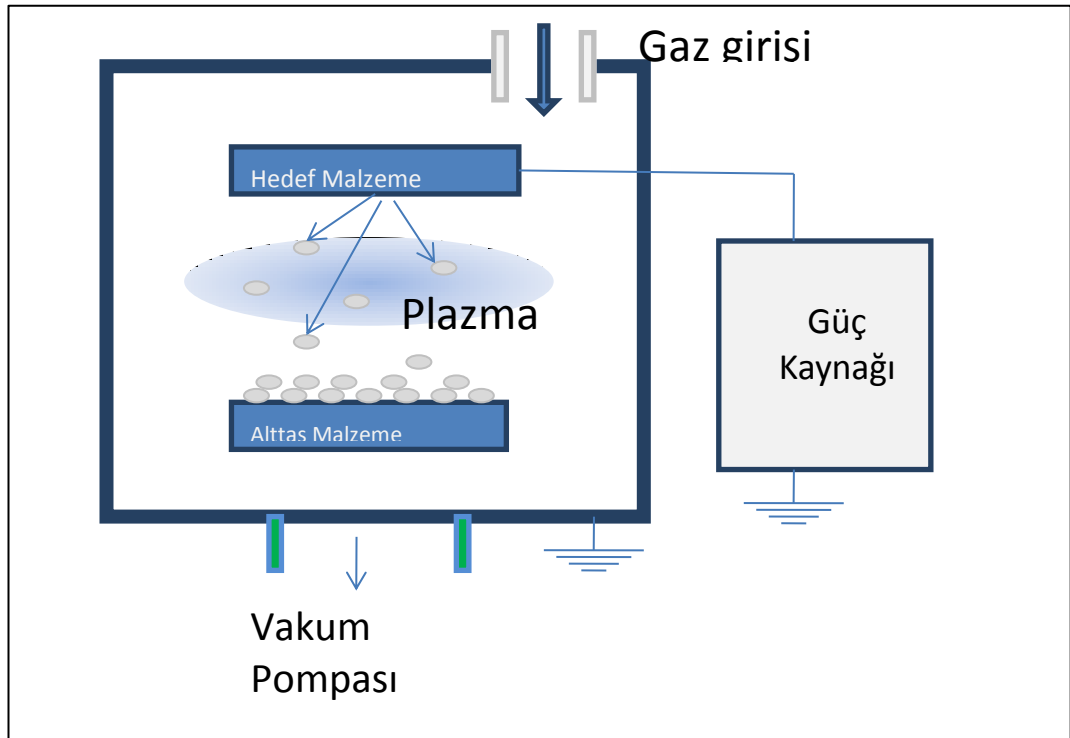
Bu bölümde ultra ince manyetik çok katlı filmlerin hazırlanması, kimyasal karakterizasyonu, kalınlıklarının belirlenmesine ve manyetik karakterizasyonu için kullanılan tüm teknikler hakkında bilgiler verilecektir.

3.1.8.3. Magnetron Saçtırma (MS)

Sputtering kelime anlamı olarak katı bir yüzeyden mekanik yolla atom sökme anlamına gelmektedir. MS tekniği bu tanıımı baz alarak geliştirilmiş bir örnek hazırlama yöntemidir. Diğer örnek hazırlama tekniklerine göre sahip olduğu kontrol avantajları ile hem akademik araştırmalarda hem de endüstride geniş bir kullanım alanı vardır.

Kısaca Magnetron Saçtırma tekniğinin kaplama mekanizmasını özetlemek gerekirse; yüksek vakum şartların sahip bir ortamda (taban basınç değeri $\sim 10^{-6}$ - 10^{-9} mbar), sistem içersine gönderilen yüksek saflıktaki soygaz (genellikle argon kullanılır, hem ortalama molekül büyüklüğünün katı hedef malzemeden atom sökmek için yeterli olması hemde ucuz olmasından dolayı kullanılır) içeride hedef malzeme ile alttaş malzeme arasına uygulanan potansiyel sayesinde oluşturulan elektrik alan yardımıyla iyonize edilir. Argon gazı iyonize etmekte kullanılan bu elektrik alan iyonize olan argon gazını hedef malzemeye doğru yönlendirmek içinde kullanılır ve bu yolla hedef malzeme üzerine çarptırılarak hedef malzemeden momentum transferiyle atomların koparılması sağlanır (Şekil 3.1). Bu çarpma işleminin ürünü % 90 oranında nötr atomlar olurken % 10 oranında da iyonlardır, tam bu noktada kaplama tekniğinin adının barındırdığı Magnetron kelimesi anlam kazanmaktadır. Çünkü sistem içerisinde oluşturulan elektrik alana dik olarak yönelmiş ve hedef malzemenin arkasına yerleştirilmiş mıknatıslar vasıtasıyla oluşturulan bir manyetik alan vardır. Bu manyetik alan iyonize argonun hedef malzemeye çarpışmasının ürünü olan iyonize parçacıklar için tıpkı bir kapan görevi görerek onların tekrar hedef malzeme üzerine çarpmasını sağlamakta ve böyle oluşan plazma ortamının yoğunluğunu artırarak daha fazla atomun hedef malzemeden sökülmesini sağlamaktadır. Manyetik alanın bu şekilde hedef malzemeden sökülen yüklü atomları alttaş üzerine düşmesine izin vermemesi, alttaş malzemenin ısınmasını engellemektedir, buda eğer çalışılan alttaş malzeme sıcaklıktan etkilenmesi fiziksel veya kimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açacaksa bunun önüne geçilmesi sağlanmış olacaktır. MS tekniğinin diğer avantajlarından biride

momentum transferiyle hedef malzemeden atom söküldüğü için sökülen atomlar yüksek enerjiye sahiptirler ve alttaş malzeme üzerine hızla çarpmakta ve yüzeye daha iyi tutunmaktadırlar. Vakum içerisinde oluşturulan plazma ise yüksek enerjili (800°C derecelik bir sıcaklığa karşılık gelen bir enerji) olmasına rağmen düşük ısı sığasına sahiptir ve bu yüzden alttaş malzeme üzerinde bir sıcaklık etkisi oluşturmaktadır. Bir başka önemli üstünlüğü ise soygazları iyonize etmekte kullanılan elektrik alanı üretmek için kaplaması gerçekleştirilecek hedef malzemeye göre değişik güç kaynaklarının kullanılabilmesi olmasıdır, DC, RF ve Pulse-DC gibi. Bunlar hem hedef malzemenin fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterebilmekte hem de aynı hedef malzemenin farklı güç kaynağı ile çalıştırılması ile sökülen hedef malzeme atomlarının boyutlarında değişmeye de yol açabilmektedir.

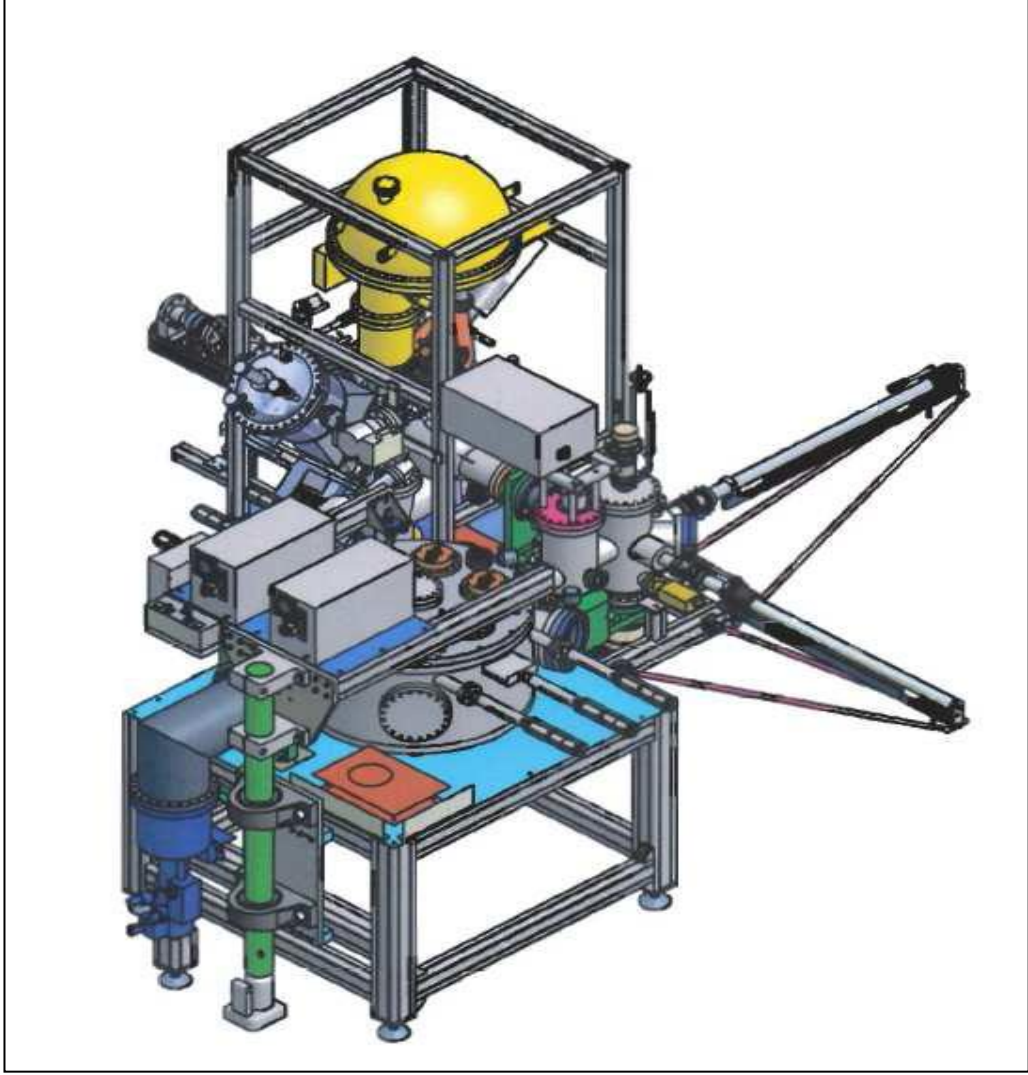


Şekil 3.1: Magnetron saçtırma prosesinin şematik gösterimi.

Bunun yanı sıra içeri verilen argon gazının miktarı, alttaş malzeme ile hedef malzeme arasındaki uzaklığın değiştirilmesi, uygulanan gücün değiştirilebilmesi gibi özellikler Magnetron Sputtering sisteminin diğer kaplama tekniklerine göre esnekliğini göstermektedir.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE) Nanoteknoloji laboratuvarında kurulu bulunan UHV vakum sistemini oluşturan üç ana kısımdan biri olan MS

kaplama sisteminde üç inçlik altı hedef malzeme yüklemesi yapılabilmektedir (Şekil-3.2). Bu altı hedef malzemeden üçü DC güç kaynağıyla, ikisi RF güç kaynağı ve bir tanesi Pulse-DC güç kaynağı ile kontrol edilebilmektedir. Alaşım ince filmler hazırlayabilmek için aynı anda bir RF güç kaynağı ile bir DC güç kaynağı aynı anda çalıştırılma opsiyonuna sahiptir. Magnetron Sputtering sisteminin temel basıncı $<10^{-8}$ mbar seviyelerindedir, hedef malzeme ile alttaş malzeme arasındaki uzaklık 10-100 mm arasında değiştirilebilmektedir. İçeriye gönderilen argon gazı filtrelerden geçirilerek içeriye verildiği için saflığı yaklaşık %99,9999 seviyelerindedir. Ayrıca Magnetron Sputtering sistemi içerisinde alttaş malzemenin konulduğu numune tutucu kısmında alttaş altına kısmına yerleştirilmiş bir PBN (Pyrolytic Boron Nitride) ısıtıcı bulunmaktadır. Bu hem atmosferik ortamdan vakum ortamına transfer edilen alttaş malzemelerin üzerine film büyütme işlemi yapılmadan önce ısıtma (1500°C dereceye kadar) işlemi (Annealing) ile yüzey pürüzlerinin ortadan kaldırılması ve aynı zamanda büyütme sırasında istenirse alttaş malzemenin bir sıcaklık değerinde sabit tutularak örneğin bir alaşımın gerçekleştirilmesi için kullanılabilmektedir.



Şekil 3.2: GYTE nanoteknoloji laboratuvarı UHV sisteminin bir bölümünün şematik gösterimi.

Tablo 3.1: Çoklu sistem üzerindeki teknikler

XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi
UPS	Ultraviolet Fotoelektron Spektroskopisi
AES	Auger Elektron Spektroskopisi
LEED	Düşük Enerji Electron Spektroskopisi
TPD	Sıcaklık-Programlı Desorpsiyon ile Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi
XPD	X-ışınları Fotoelektron Kırınımı
Örnek Hazırlama	
Magnetron Sputter Deposition	2RF, 2DC ve 1DC-Pulse Gun
E-beam Evaporation Deposition	Üç hücreli ve analiz odacığında

Tüm bunlara ek olarak ayrıca örnek ile aynı düzlemde QCM (Quartz Crystal Microbalance) 'de sistem içersinde bulunmaktadır. QCM kısaca atomik bir tartı olarak tanımlamak mümkündür, çalışma mekanizması kısaca, üzerinde bulunan iki piezoelektrik kristalin titreşim frekansları arasındaki farkı kullanarak koparılan hedef malzemeden sökülen malzeme miktarını kalınlığa çevirmektedir.

3.1.9. Yüksek Enerjili Ball Mill Yöntemi

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.

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. Ball mill işleminden sonra katalizör tozları impüriteler içermektedir. Yakıt hücresi katalizörü üretmek için tungsten karbit bilyeler kullanılmaktadır. Dağıtıcı ajan olarak tipik olarak alüminyum kullanılmaktadır, işlem kontrol ajanı olarak da organik bileşenler kullanılmaktadır [15].

3.2. Katalizör Tabakasında Görülen Dayanım Sorunları

Düşük sıcaklık yakıt hücrelerinin ticarileşmesinin önündeki en önemli etkenlerden birisi elektro aktif yüzey alanının (EAYA) 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 bozunmasına 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. Dolayısıyla, 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

3.2.1. Platin İyonlarının Çözünmesi veya Oksitlenmesi

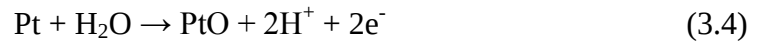
PEM tipi yakıt hücrelerinin katalizör tabakasında yaygın olarak kullanılan platin metali çalışma koşullarına bağlı olarak zamanla oksitlenebilmekte veya iyonik olarak çözünüp katalizör tabakasından ayrılabilir. Asidik ortamlarda platinin çözünmesi konusunda pek çok çalışma yapılmıştır. Bu konudaki ilk 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 asidik olması ve gerilimin 1.0 -1.2V arasında olması gerekmektedir. Platin atomlarının çözünme mekanizmasını açıklayan iki temel ihtimal bulunmaktadır. İlk ihtimal platin metalinin direkt olarak

iyonlaşmasıdır. Bu reaksiyon sonrası oluşan gerilim değeri platin iyon konsantrasyonuna göre değişmektedir ve denklem 3.3' ye göre hesaplanmaktadır.



$$E_0 = 1.19 + 0,029 \cdot \log[\text{Pt}^{+2}] \quad (3.3)$$

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 3.5'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.



$$E_0 \rightarrow 0,98 - 0,59 \cdot \text{pH} \quad (3.5)$$



$$\log [\text{Pt}^{2+}] = 7,06 - 2 \cdot \text{pH} \quad (3.7)$$

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.

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. 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 oluştuktan 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. Gerilim değeri daha da arttıkça yine hareket edebilen PtO₂ bileşiği oluşmaktadır [75].

Sıvı elektrolit içersinde platin metalinin çözünmesi inceleyen birçok çalışma yapılmıştır. Sıcaklık, pH, gerilim ve kafes yapısı platin metalinin çözünmesini etkileyen parametrelerdir.

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. 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. 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 iyonomerlerin eksi (-) yüklü uçlarına bağlanırlar ve yakıt hücresinin iyonik iletkenliğini düşürürler [75].

3.2.2. Platin Taneciklerinin Topaklanması

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.

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.

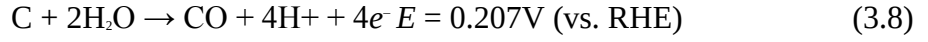
PEM tipi yakıt hücrelerinde gerilim değeri genellikle 0.4-1.0 V aralığında kalsa bile bazı durumlarda 1V'un da üstüne çıkabilmektedir. Gerilim değerinin 0.85V'un üstünde olduğu durumlarda platin tanecikleri iyonlaşabilmektedirler. İyonlaşan platin tanecikleri yüksek enerjili başka platin taneciklerinin 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. Alümina, silika gibi yalıtkan destek malzemeleri kullanıldığında topaklaşma görülmemektedir, çünkü topaklaşmanın gerçekleşebilmesi için elektronların da indirgenmenin olabileceği noktaya hareket etmesi gerekmektedir.

3.2.3. Karbon Destek Malzemesinin Korozyona Uğraması

Karbonun değişik formları, fosforik yakıt hücreleri ve PEM tipi yakıt hücrelerinde GDT, 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 oluşturmaya 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 (3.8)' 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.

3.2.4. Yabancı Maddeler ile Katalizör Tabakasının Kirlenmesi

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 MET tabakasını etkilemektedir. Havadaki ve hidrojen gazındaki kirlilikler hem anot hem de katot tarafının performansını etkilemektedir. Genel olarak katalizör tabakasının kirlenmesi üç ana kategoriye ayrılabilir.

- Hem anot hem de katot tabakalarının kirlenmesi ile katalizör tabakalarında meydana gelen kinetik kayıplar ya da 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.

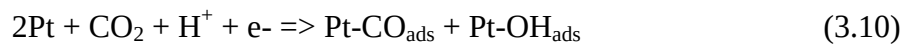
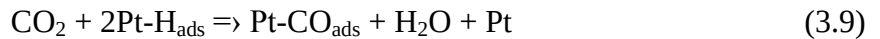
Yukarıda bahsedilen üç temel etki arasından katalizör tabakasının kirlenmesi nedeniyle kinetik ve performans kayıplarının ortaya çıkması en önemli etkindir.

3.2.4.1. Anot Katalizör Tabakasının Kirlenmesi

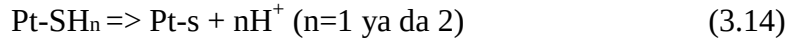
Hidrojen üretimi sırasında doğalgaz, metanol, petrol ve dizel kullanıldığından ürün olarak %40-75 hidrojen, %25 CO₂, %1-2 CO elde edilmektedir. Bir seri işlem sonrasında CO'nun büyük bir kısmı uzaklaştırılsa da kalan çok az CO, katalizör tabakasını etkilemektedir. Ayrıca hidrojen üretimi sırasında yan 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 .

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.



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 ya da 0,6V, 30°C olması gerekmektedir. H₂S'ün 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 [75]. 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 düşüşlere 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.

3.2.4.2. Katod Katalizör Tabakasının Kirlenmesi

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'nın azalmasına neden olur ve MET 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. 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.

SO₂, katalizörün aktif bölgelerine tutunur, MET'nin 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.

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.

NO_x, yakıt hücresi katot katalizör tabakasında görülen zehirlenmeye neden olan diğer impüritedir. Bu impüritenin yakıt hücresindeki oranı arttıkça, hücre potansiyelinde düşüşler meydana gelmektedir. 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.

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 çift tabaka bölgesinin gradyanını etkiler ve performansla etkide bulunabilir. Anotta olduğu gibi katotta da H₂S, katalizör tabakasının zehirlenmesine neden olmaktadır.

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.

Tolundan kaynaklanan kirlenmeler, kinetik bölgede daha etkindir. Katot katalizör tabakasının su sevmezliğini azaltır ve hücrenin kolayca su basmasına neden olmaktadır.

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.

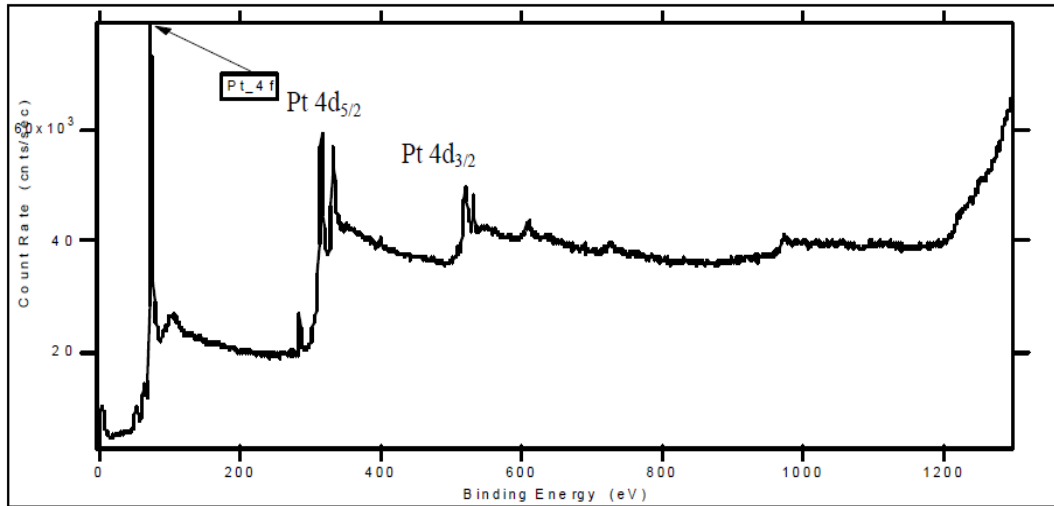
4. SAYISAL VE DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Magnetron Saçırma Yöntemi'nde Platin Kaplama Gücünün Optimizasyonu

GDT üzerine hazırlanan Pt ince filmleri yüzeye BesTec 222 UHV sisteminde dc argon plazma kullanılarak magnetron saçırma tekniği ile kaplanmıştır. Magnetron saçırma sisteminin temel basıncı 5.10^{-9} mbar mertebesinde dir. Bu kısımda yüzeye 10W,15W,25W,50W ve 100W gibi farklı güçlerde $22\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt kaplama yapılarak gerekli optimizasyon çalışmaları ile kaplama hızı belirlenmiş ve belirlenen şartlar şu şekilde verilmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizörlerin döngüsel voltametri ve döner disk elektrot teknikleri ile elektrokimyasal özellikleri belirlenmiş ve optimum kaplama değerlerine karar verilmiştir.

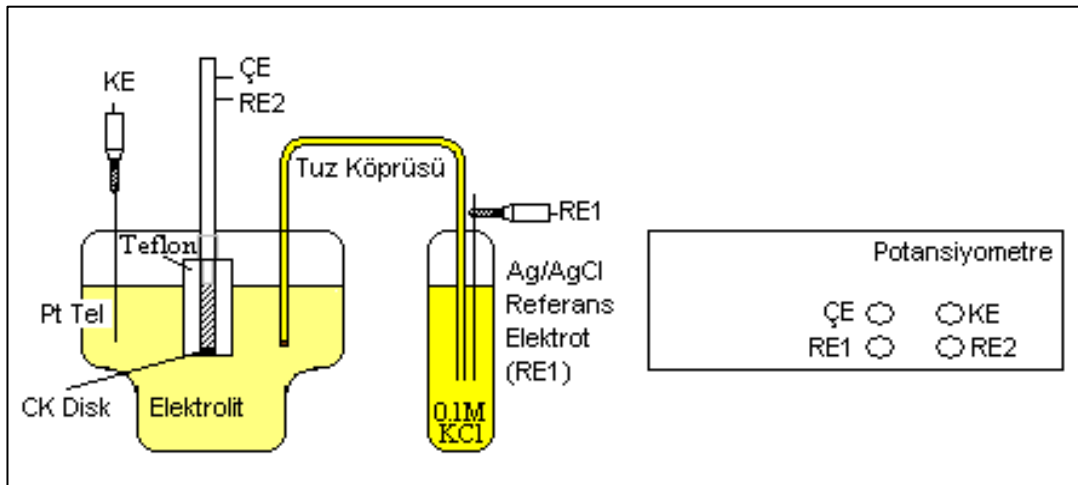
- Pt Kaplama Şartları:
- Kaplama Hızı: Kaplama gücüne göre değişkenlik göstermekle birlikte XPS ile kalibre edilmiş QCM ile “in situ” gözlemlenmektedir.
- Ar Basıncı: 2.10^{-3} mbarr
- Ar Gaz Akış Hızı: 2.5 sscm (%99,9999 saflıkta)
- DC Güç: 10W,15W,25W,50W ve 100W
- Hedef ile Kaynak Arasındaki Mesafe: 50mm

Yukarıda verilen kaplama parametreleri verilen platin katalizörlerin XPS, XRD ve SEM analiz yöntemleri ile katalizörün fiziksel özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmadaki esas amaç belirlenen sputter parametreleri ile karbon kağıdı üzerine katalizör kaplanabilirliğini ve katalizör tabakasının aktifliğini göstermektedir. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak kaplama sonrasında XPS analizleri yapılmıştır. Şekil 4.1.'de karbon gaz difüzyon tabakası üzerine platin ince film kaplanmış bir numuneye ait XPS spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.1: Karbon kağıdı üzerine Pt katalizör kaplanan numunenin XPS spektrumu.

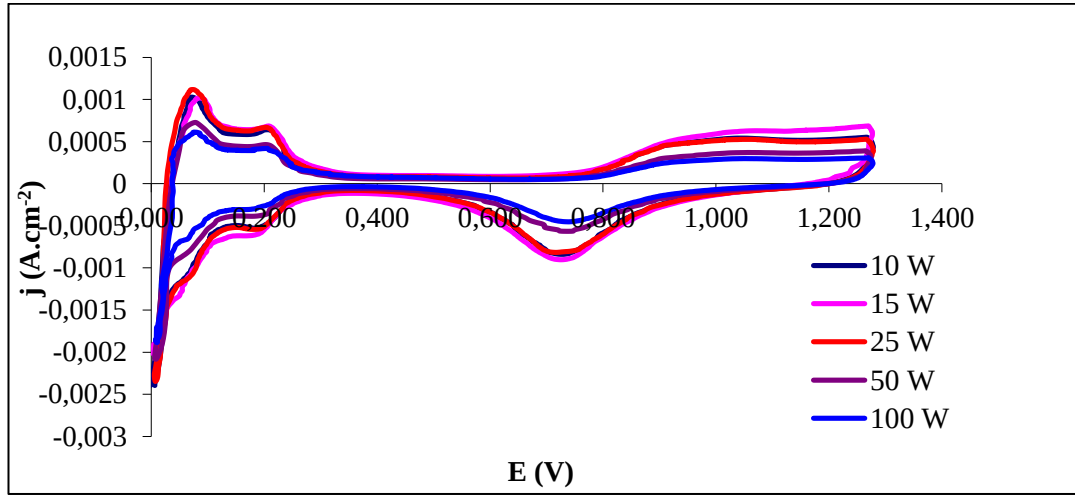
Şekil 4.1’ de Pt’nin karakteristik 4f, 4d ve 4p pikleri. Burada kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığını görmekteyiz. Dikkat çekici diğer bir hususta burada kaplamanın ne kadar temiz yapıldığıdır. XPS in yüzey hassasiyetinin nümerik olarak verilmesiyle bu temizliğin derecesi hakkında bilgi verilmiş olur.



Şekil 4.2: Kabaca döngüsel voltametri düzeneği.

Elektrokimyasal deneylerde Şekil 4.2’ de görülen düzeneğe benzer üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrodu yüzey alanı $0,19635 \text{ cm}^2$, referans elektrot Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Bütün elektrokimyasal deneylerde elektrolitik ortam $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisidir. Döngüsel Voltametri (CV) deneyleri N_2 ortamında -280 ile 1200 mV (vs Ag/AgCl) potansiyel aralığında yapılmıştır. Bütün potansiyel değerleri deneyler sonucunda Standart Hidrojen

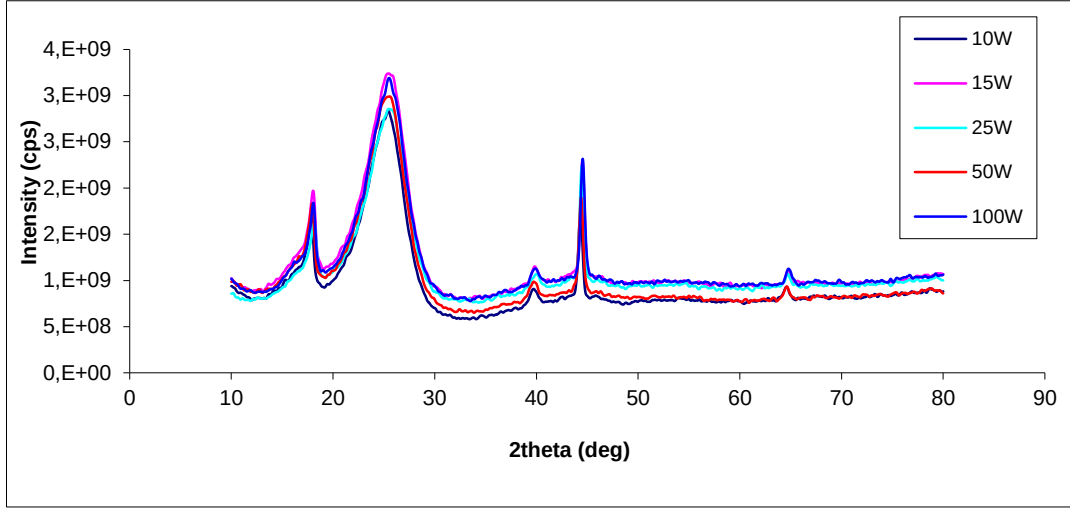
Elektrota (SHE) göre değiştirilmiştir. Elde edilen döngüsel voltametri eğrileri şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.3: Farklı kaplama güçlerinde hazırlanmış numunelere ait, 0.5M H₂SO₄ ortamında 100 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamagramları.

Şekil 4.3 incelendiğinde anodik taramada sırasıyla yaklaşık olarak 0.0V– 0.3V aralığında hidrojen protonlarının (H⁺) oluşumu, 0.8 V sonrasında ise Pt metal parçacıklarının oksitlenmesi görülmektedir. Katodik tarama sırasında tam tersi olarak oksijenin indirgenmesi (0.5 V ile 1.0 V) ve hidrojenin yüzeye adsorbe olduğu (0.0 V- 0.3V) görülmektedir. 0.3 V ile 0.5 V aralığında ise çifte katman bölgesi oluşmaktadır. Hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyon olduğu potansiyel aralığında iki tane pik görülmektedir ve bu pikler hidrojen moleküllerinin katalizör parçacıkları üzerinde farklı yüzeylerine sıkı ve zayıf olarak bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 0.06 V civarında oluşan ve akım yoğunluğu değeri yüksek olan pik hidrojenin zayıf bağlar ile yüzeye tutunmuş, 0,2 V civarında oluşan akım değeri düşük pik ise hidrojenin kuvvetli bir şekilde katalizör yüzeyine tutunmuş pikleri belirtmektedir. Döngüsel voltametri deneylerinde hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgesinin alanını 210 mC.cm⁻² (hidrojen tek tabakasının 1 cm² düzgün platin yüzeyine adsorbe olması için gerekli olan yük) değerini formül 4.1’de kullanarak hesaplamak suretiyle katalizör parçacıklarının aktif yüzey alanı hesaplanmış ve tablo 4.1’de verilmiştir.

$$\text{Aktif Yüzey Alanı} = \frac{\text{Ortalama Alan}}{0,21 \cdot \text{Yüklem. Tarama Hızı}} \quad (4.1)$$



Şekil 4.4: Farklı güçlerde hazırlanan numunelere ait XRD kırınım desenleri.

Hazırlanan elektrokatalizörlerde görülen $2\theta = 18^\circ$, $24,6^\circ$ ve $44,51^\circ$ saçılım eğrileri katalizör destek malzemesi olan gaz difüzyon tabakasından kaynaklanmaktadır. Bunlar ile birlikte platinin yüzey merkezli kübik (fcc-YMK) yapısındaki (111) ve (220) pikleri sırasıyla $2\theta = 40^\circ$ ve 65° 'de görülmektedir. Elektrokatalizörlerin partikül boyutları (111) yüzeyine ait pik üzerinden gidilerek hesaplanmıştır

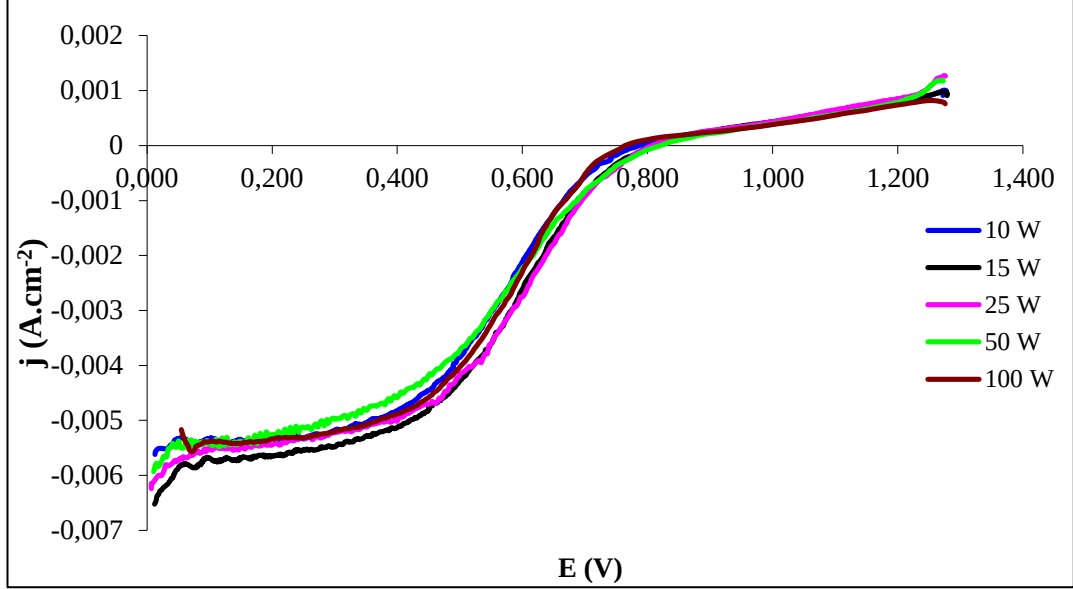
$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

Tablo 4.1: Farklı numunelere ait elektrokimyasal yüzey alanları, apparent değişim akım yoğunlukları ve değişim akım yoğunlukları.

Sputtering Gücü(W)	EAYA(m ² .g _{Pt} ⁻¹)	J _o ^{ap} (A/cm ²)	J _o (A/cm ²)	d(nm)
10	27,65	1,51.10 ⁻³	5,46.10 ⁻⁸	6,3
15	28,83	3,82.10 ⁻³	1,32.10 ⁻⁷	5,2
25	29,69	4,57.10 ⁻³	1,53.10 ⁻⁷	6,8
50	20,69	2,95.10 ⁻³	1,42.10 ⁻⁷	7,9
100	20,09	5,00.10 ⁻⁴	2,48.10 ⁻⁸	13,4

Hesaplamalar göstermiştir ki artan kaplama gücü ile birlikte elektrokimyasal aktif yüzey alanı artmakta ve 25W'ta maksimuma ulaşmaktadır. Fakat 25W üzerindeki kaplama güçlerinde ise dereceli olarak aktif yüzey alanının azaldığı

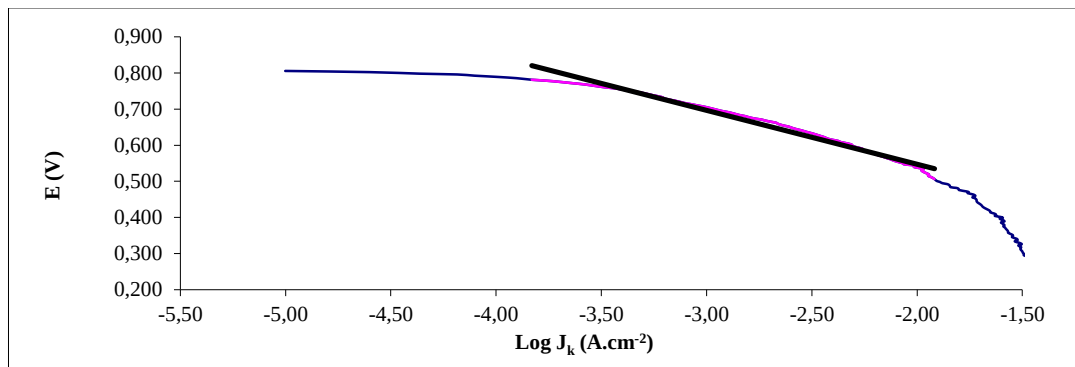
görülmektedir. Gözlenen EAYA azalması şekil 4.3'teki X-ışınları kırınım desenlerinden denklem 4.2'de gösterilen debye-sherrer denklemi ile hesaplanan artan partikül boyutu ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.5: 0.5M H₂SO₄ içinde 1600 de alınan dönerdisk elektrot deney sonuçları.

Döner disk elektrot deney sonuçlarından tablo 4.1.de hesaplanan değişim akım yoğunluğu ve apparent değişim akım yoğunluğu değerlerini hesaplamak için şekil 4.5'de gösterilen kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrileri oluşturulmuştur. Kinetik akım(J_k) değerleri denklem 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$j_{kin} = \frac{j \cdot j_{lim}}{j_{lim} - j} \quad (4.3)$$



Şekil 4.5: 25 W ile kaplanmış numuneye ait kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrisi.

Sonuçta tablo 4.1'deki EAYA ları, değişim akım yoğunlukları(J_o) ve apparent değişim akım yoğunlukları (J_o^{ap}) incelendiğinde 25 W kaplama gücü platin için optimum değer olarak bulunmuştur ve bundan sonra tez boyunca hazırlanan bütün katalizörlerde platin kaplama gücü 25 W olarak kullanılmıştır.

4.2. Farklı Oranlarda Pt-Co İçeren Elektrokatalizörlerin Hazırlanması

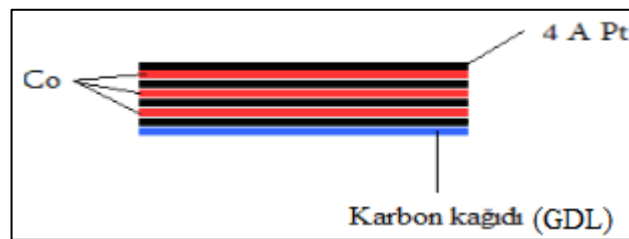
PEM tipi yakıt hücrelerinde performansı arttırmak için esas olarak çalışmalar katalizörlerin oksijen indirgeme performansları üzerine yoğunlaşmıştır. Literatürde platin değişik geçiş elementleriyle alaşımlandırılmış ve oksijen indirgeme reaksiyonu için daha yüksek aktivite değerlerine ulaşılmıştır. Alaşımlandırma sadece aktiviteyi arttırmakla kalmaz platin miktarını azaltarak katalizör maliyetlerinde düşmesine yardımcı olmaktadır. Platin aktivitesindeki iyileşme geçiş metallerinin platini elektronik ve yapısal olarak değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Geçiş elementleri ile alaşımlandırma için mikroemülsiyon, poliol indirgenme yöntemi ve karbonil grupların termal parçalanması gibi birçok yöntem mevcuttur. Fakat alaşımlandırmanın iki sakıncası vardır. Eğer hazırlanan katalizörlere alaşımlandırma için yüksek ısı muamelede bulunulursa topaklanmaya sebebiyet vereceğinden aktif yüzey alanlarında düşüşlere neden olabilir. Karşılaşılan diğer problem ise metal katalizör yüzeyindeki soy olmayan geçiş metallerinin yakıt hücresi ortamında çözünerek membranın iyonik iletkenliğini azaltması ve mekanik olarak olumsuz etkilemesidir.

Performanstan çok fazla kayıp vermeden platin yükleme miktarını azaltmanın diğer bir yoluda core-shell yapısında katalizörler hazırlamaktır. Core-shell yapısı tek veya birkaç atom tabakası halinde geçiş metali yüzeyine kaplanması ile oluşturulmaktadır. Core-shell yapılarında Pt elektronik olarak core metalinden etkilenmekte ve aktivitesi artmaktadır. Bu duruma ek olarak içteki geçiş metali büyük oranda maliyet düşüşü sağlar. Bu tarzda yapılar pek çok şekilde hazırlanabilmektedir. Bir çeşit fiziksel buhar çöktürme(FBC) yöntemi olan ve çok hassas ve düşük miktarlarda yükleme imkanı veren magnetron sputter yöntemi literatürde çok fazla kullanılmamıştır. Bu tez kapsamında dışta Pt içte Co olmak üzere katalizörler hazırlanmaya çalışılmıştır. Pt/Co elektrokatalizörlerin

hazırlanmasında Pt şartları Pt optimizasyon basamağında belirlendiği şekliyle alınmıştır. Bu çalışmada Pt ve Co hedef metalleri sırasıyla DC ve RF gunlarına takılmışlardır. Kullanılacak olan ikinci metal kobalt(Co) için ise parametreler aşağıdaki gibi verilmiştir;

- Co Kaplama Şartları:
- Kaplama Hızı: 0.085 Å/sn
- Ar Basıncı: 2×10^{-3} mbarr
- Ar Gaz Akış Hızı: 2.5 sscm (99,9999)
- RF Güç: 15W
- Hedef ile Kaynak Arasındaki Mesafe: 50mm

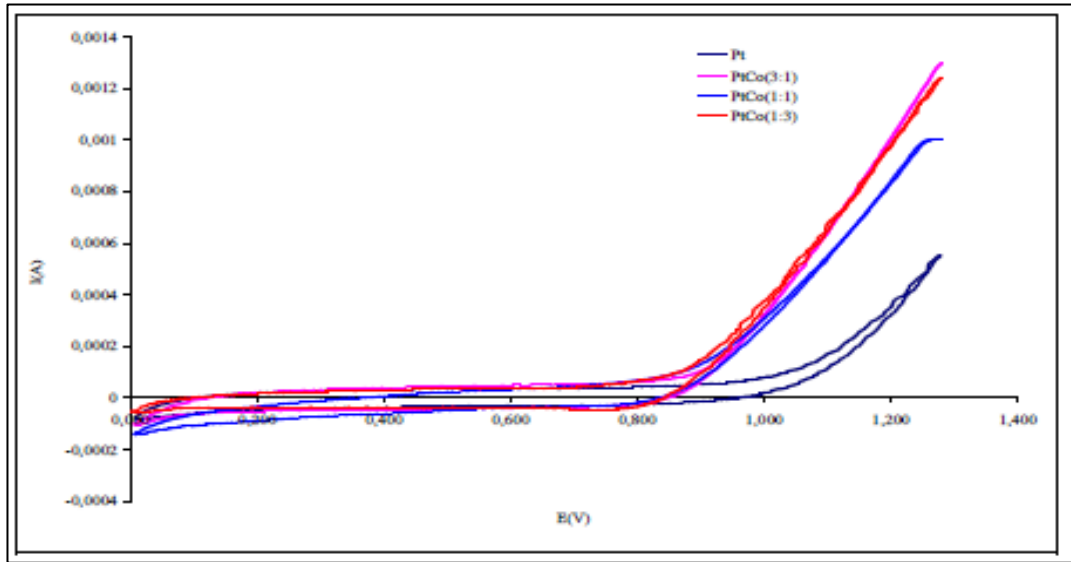
Magnetron saçtırma(MS) sisteminde Pt ve Co hedef metalleri elementel olarak kullanılarak istenen orandaki karışım yüzeyi elde etme olanağı bulunmaktadır. Burada saçtırma odacığı içinde her iki hedef metal için argon plazma aynı anda çalıştırılmaya başlanır ve numune tutucu sırayla iki hedef metalin de altına hareket ettirilerek tabaka tabaka kaplanması sağlanır. İstenilen orana göre kaplama yapılan örnek hedef metalin altında bekletilir. Pt:Co atomik oranına göre kaplama süresi ve döngü sayısı farklılık göstermektedir. Metalik hedef malzemeleri arasında altlık malzeme gidip gelerek çok katlı core-shell benzeri yapıda katalizörler büyütülmüştür. Bu bölüm kapsamında $22 \mu\text{g.cm}^{-2}$ Pt-Co bimetallik katalizör olacak şekilde PtCo(3:1), PtCo(1:1), PtCo(1:3) atomik oranlarında karbon bazlı altlık malzeme olan gaz difüzyon tabakası üzerine kaplamalar yapılmıştır. Burada elde edilen katalitik filmlere sıcaklık uygulanmamıştır. Şekil 4.6'da 4 angstrom(Å) platin kobaltın örtülmesi amacıyla son katman olarak atılmıştır.



Şekil 4.6:Yapılan kaplamaların kabaca şematik gösterim.

4.2.1.Farklı Pt-Co Oranlarında Hazırlanan Katalizörlerin Karaterizasyonu

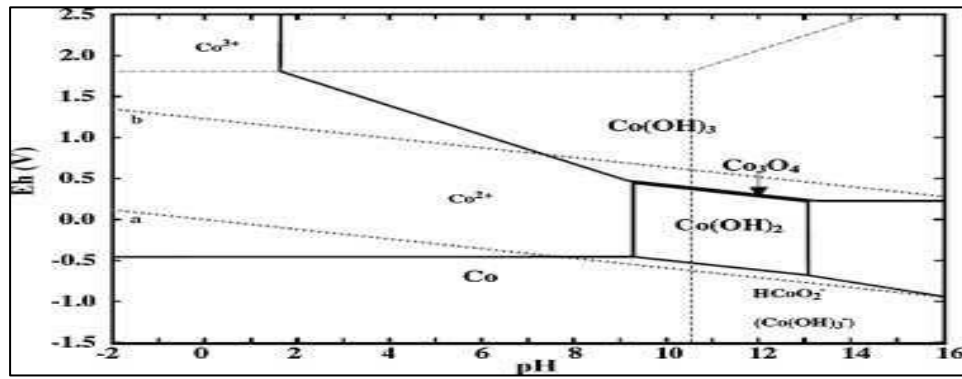
Daha önce de belirtildiği üzere geçiş metallerinin asidik yakıt hücresi ortamında çözünmeleri performans kayıplarına sebep olmaktadır. Core-shell benzeri yapıdaki katalizörlerde ise iç yapısını oluşturan geçiş metalleri asidik ortama dayanıklı platin kabuk ile tamamen sarılarak asidik ortamda çözünmesi engellenir ve çözünme kaynaklı problemler önlenerek dayanım arttırılmaktadır. Bundan dolayı yapı içerisindeki kobaltın ortam ile teması engellenmelidir. Hazırladığımız core-shell benzeri yapıdaki farklı oranlarda Pt-Co içeren katalizörlerin yüzeylerinde kobalt bulunup bulunmadığını belirlemek çok önemlidir ve bu tespit bazik ortamda döngüsel voltametri deneyleri ile yapılabilmektedir. Bu sebepten farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerinin döngüsel voltametri deneyleri 0.1 M KOH içerisinde yapılmıştır. Asidik ortamdaki deneylere benzer olarak deney öncesinde elektrolitten 30 dk süreyle ve deney boyunca yüzeyden olmak üzere N₂ gazı geçirilmiştir. Döngüsel voltametri deneyleri(DV) 0-1280 mV(SHE) potansiyel aralığında, 100 mV.s-1 tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarında elde edilen eğriler Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin 0.1M KOH çözeltisindeki DV deneyleri.

Farklı Pt-Co oranlarındaki elektrokatalizörlerin şekil 4.7’deki bazik ortamdaki döngüsel voltametri eğrileri incelendiğinde saf platin katalizörden farklı olmadığı

görülmektedir. Kobalta ait pourbaix diyagramlarına (Şekil 4.7) pH'ın 12.8 ve 0.05-1.0V (SHE) tarama aralığında kobalt: $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_3$ ve CoO_2 fazlarında bulunabilmektedir. Buna göre 0.1 M KOH çözeltisi içerisinde $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{III}) \rightarrow \text{Co}(\text{IV})$ redox dönüşümleri meydana gelmektedir [82]. Fakat sputter magnetron yöntemiyle hazırlanmış olduğumuz core-shell yapısındaki PtCo elektrokatalizörlerinde bu dönüşümleri görülmemektedir. Bu da Pt partiküllerinin Co partiküllerinin tamamen sardığını ve kobaltın ortam ile temasını engellediğini göstermektedir. Bununla birlikte PtCo elektrokatalizörleri saf Pt'e göre oksijen eldesi reaksiyonunu kolaylaştırmakta ve daha hızlı gerçekleştirmektedir.

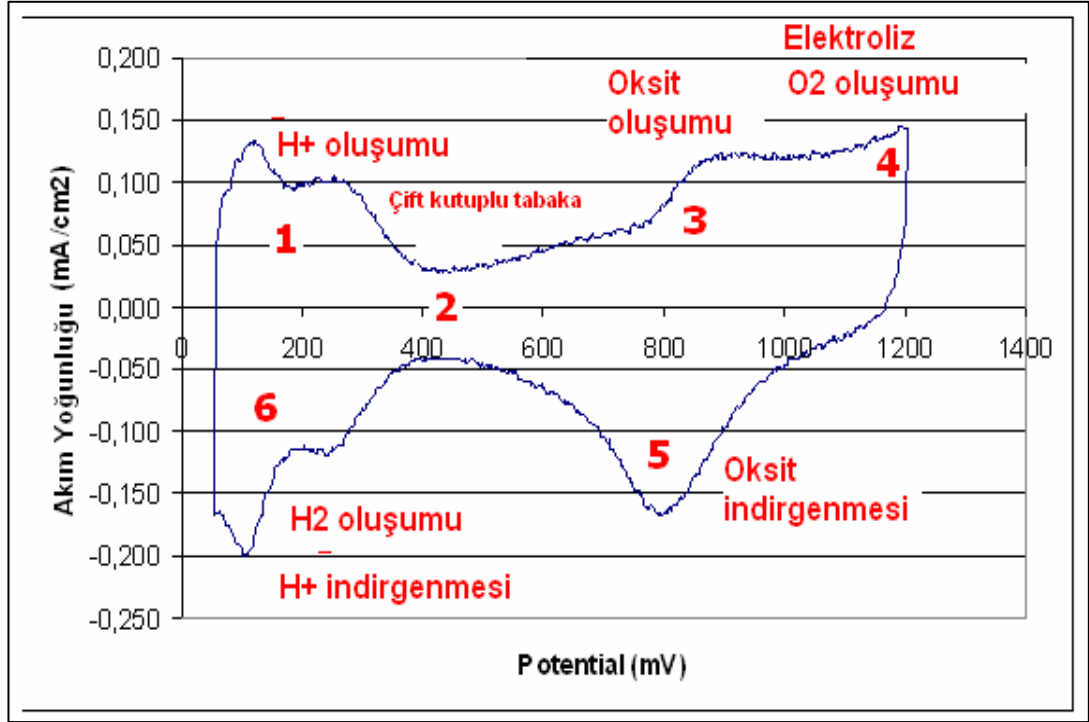


Şekil 4.8: Kobalta ait Pourbaix diyagramı.

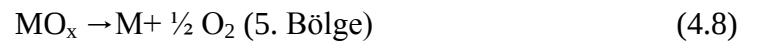
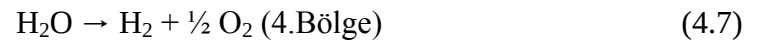
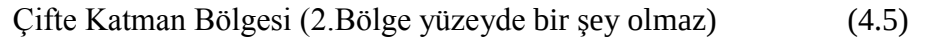
Burada ilginçtir ki Pt core-shell benzeri yapıda yüzeyde bulunmaktadır. Halbuki platin ve kobaltın yüzey enerjileri incelendiğinde platin içte kobalt dışta olmalıydı. Bu durum Pt'in yüzey segregasyon etkisi ile katman-katman kaplama esnasında büyük kobalt partiküllerini sardığı düşünülmektedir.

Bundan sonra serideki en iyi katalizörün belirlenmesi amacıyla döngüsel voltametri ve döner disk elektrot gibi elektrokimyasal deneyler yapılarak devam edilmiştir. Elektro aktif yüzey alanlarının (EAYA) belirlenmesi amacıyla döngüsel voltametri ve diğer elektrokimyasal deneylerde şekil 4.2' de görülen düzeneğe benzer üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrodu yüzey alanı 0,19635 cm^2 , referans elektrot Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Bütün elektrokimyasal deneylerde elektrolitik ortam 0,5 M H_2SO_4 çözeltisidir. Döngüsel Voltametri (CV) deneyleri N_2 ortamında -280 ile 1200 mV (vs Ag/AgCl) potansiyel aralığında yapılmıştır. Bu deneyler sırasında tarama hızı 100 mV/s'dir. Bütün potansiyel değerleri deneyler sonucunda Standart Hidrojen Elektrota (SHE)

göre değiştirilmiştir. Elde edilen döngüsel voltametri eğrileri şekil 4.9’de eğrilerden hesaplanan sayısal veriler ise tablo 4.2’de verilmiştir.



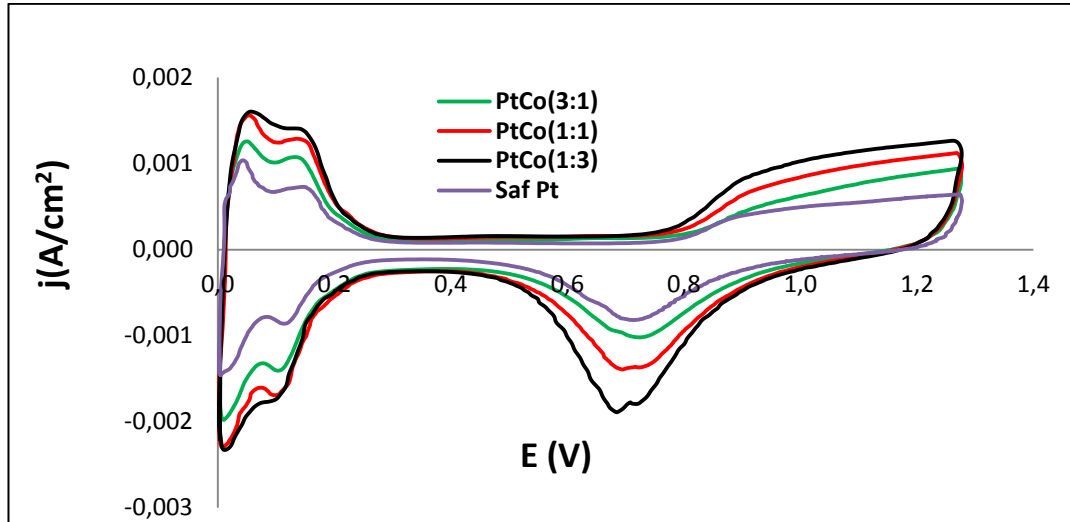
Şekil 4.8: Döngüsel voltametri deneyi sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar.



Tablo 4.2’de verilen EAYA değerleri şekil 4.8’de verilmiş eğrilerin hidrojen yukseltgenme bۆlgesinin altındaki alan kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.2: Farklı oranlardaki Pt-Co elektrokatalizۆrleri için DV eğrilerinden hesaplanan aktif yۆzey alanları.

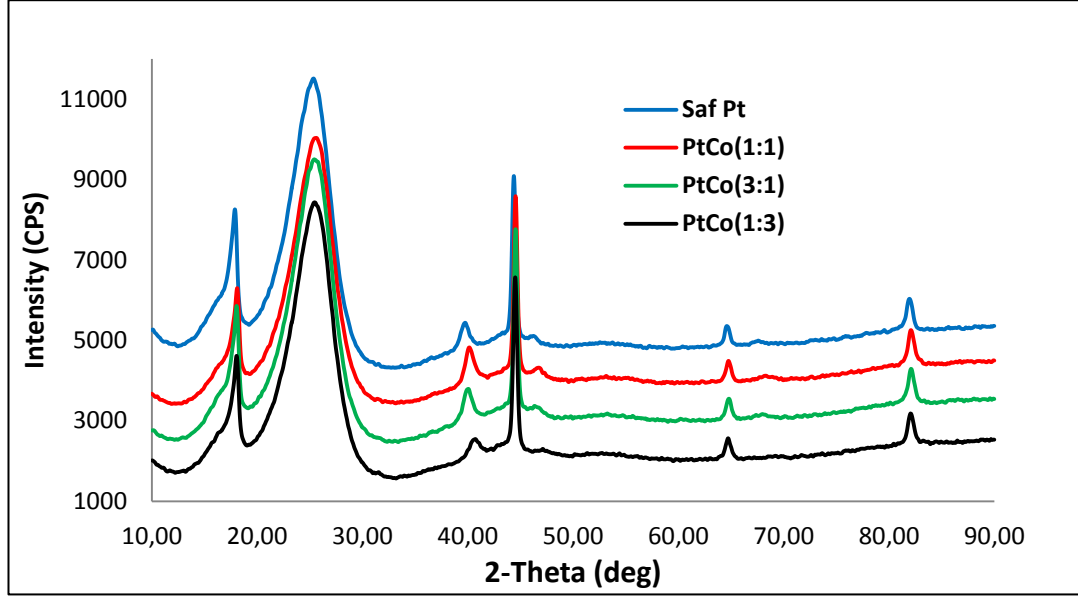
Katalizۆr	Gram PtCo başına EAYA	Gram Pt başına EAYA
Pt3Co1 4A Pt	37,360 m ² /gr	41,117 m ² /gr
Pt1Co1 4A Pt	45,743 m ² /gr	59,557 m ² /gr
Pt1Co3 4A Pt	47,714 m ² /gr	90,961 m ² /gr
Saf Pt	27,336 m ² /gr	27,336 m ² /gr



şekil 4.9: Farklı oranlarda Pt-Co içeren numunelere ait, 0.5 M H₂SO₄ ortamında 100 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamagramlar.

Farklı oranlardaki PtCo’ta ait dۆngysel voltametri eğrileri saf platinin literatürde belirtilen eğrisi ile aynı olduğu gۆrۆlmektedir [83]. Bu durum bize hidrojenin yukseltgenmesinden ve indirgenmesinden asıl olarak platin atomlarının sorumlu olduğunu gۆstermektedir. Bۆtۆn oranlar için hidrojen redoks bۆlgesi 0,11-0,3 V (SHE) arasında g�rۆlmektedir. Platin yۆzerinde oksit oluşumu bۆtۆn oranlar için kabaca 0.8V (SHE) sonrasında gerçekleşmektedir. Oksit indirgenmeside bۆtۆn numuneler için kabaca 0.73 V (SHE)’ta meydana gelmektedir. Tۆm bunlarla birlikte hiçbir elektrot Co’a ait oksitlenme/ۆzۆnme pikini göstermemektedir. Açıkça hesaplamalardan g�rۆnۆyۆrki katalizۆrlerin aktif yۆzey alanları artan Co miktarı ile

artmaktadır ve en yüksek aktif yüzey alanı PtCo(1:3) için $90.961 \text{ m}^2.\text{gPt}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Burada görülen durum için XRD ölçümlerini ortaya koymak faydalı olacaktır.



Şekil 4.10: Saf Pt ve farklı oranlardaki Pt/Co elektrotlarının XRD eğrileri.

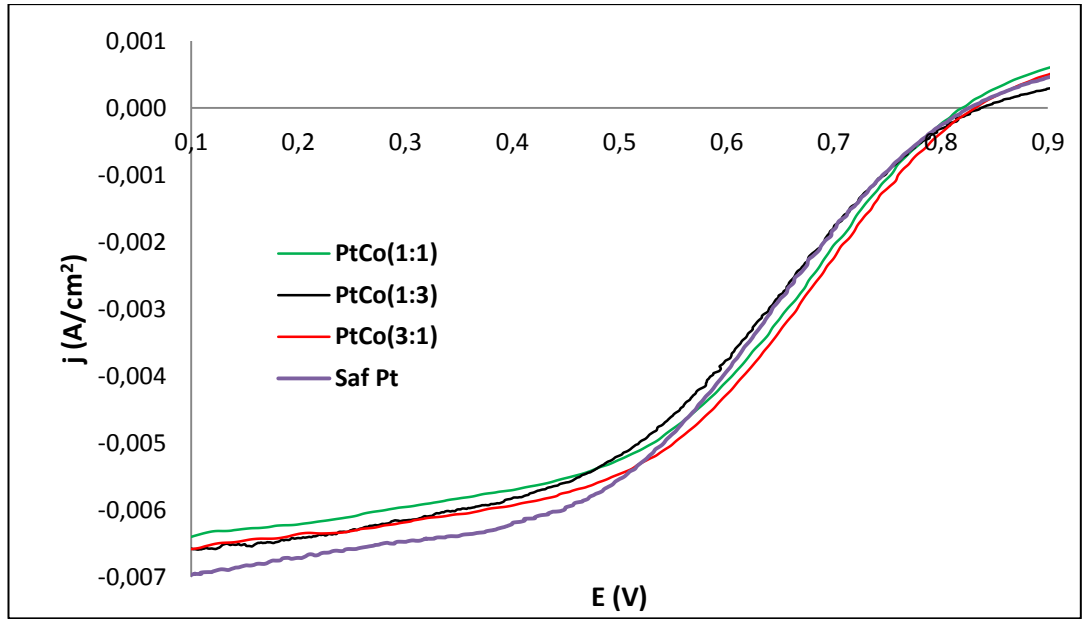
Elektrokatalizörlere ait XRD kırınım desenlerinde görülen $2\theta = 18^\circ$, 24.6° ve 44.51° saçılım eğrileri katalizör destek malzemesinden kaynaklanmaktadır. Bunlar ile birlikte platinin YMK yapısındaki (111), (220) ve (311) yüzeylerine ait pikler sırasıyla $2\theta = 39.5^\circ$, 64.71° ve 81.80° görülmektedir. Metalik kobalta veya kobaltoksit bileşenine ait herhangi bir pik bulunmamaktadır. Bu durum bize kobaltın ve eğer oluşmuş ise kobalt oksitin amorf yapıda bulunduğunu göstermektedir. Pt piklerine bakıldığında (111) yüzeyine ait pik haricindeki piklerde herhangi bir kayma gerçekleşmemiştir. Pt (111) yüzeyine ait piklerde ciddi bir kayma olmamakla beraber kobalt miktarının artışı ile pikte bir miktar yüksek 2θ değerlerine kayma gözlenmektedir. Genel olarak saf platine ait piklerde ciddi kaymanın olmaması Pt ile Co'nun alaşım oluşturmadığı hakkında fikir vermektedir. Her bir elektrokatalizör için partikül boyutu ve Pt kafes parametresi Pt'e ait (111) pikinin genişliğinden Scherrer denklemi vasıtası ile hesaplanmış ve elde edilen değerler tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3: Pt (111) pikinden hesaplanan partikül boyutu, kafes parametresi ve düzlemler arası mesafe

Katalizör Türü	Kafes Parametresi (Å)	Partikül Boyutu (nm)	Düzlemler Arası Mesafe (Å)
Saf Pt	3,922	5,7	2,264
PtCo(3:1)	3,895	7,228	2,249
PtCo(1:1)	3,886	7,292	2,244
PtCo(1:3)	3,833	4,815	2,213

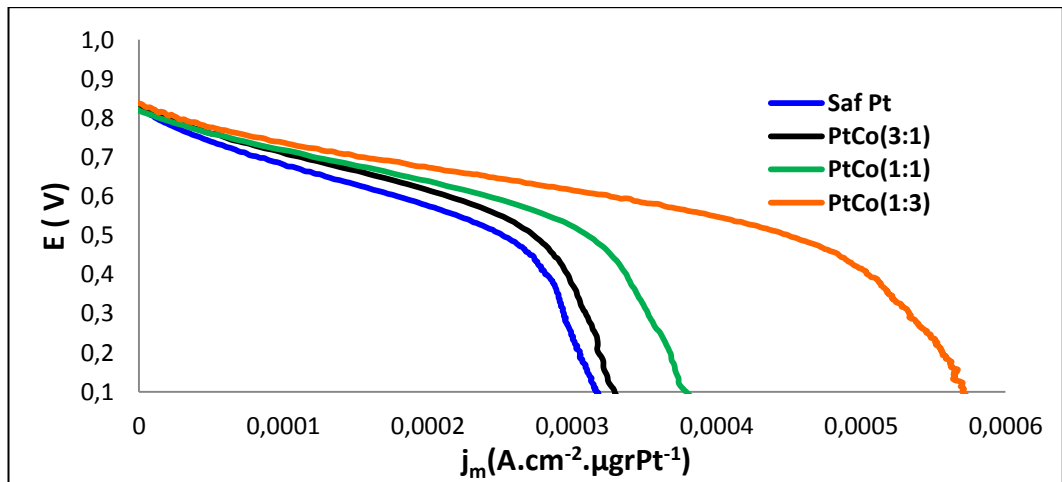
Tablo 4.3’den görüldüğü üzere PtCo (3:1), PtCo (1:1) elektrokatalizörleri için Co ilavesi ile Pt kafes parametresi ve partikül boyutu ciddi etkilemezken, PtCo (1:3) elektrokatalizörü için Co ilavesi ile Pt kafesinde bir büzülme ve partikül boyutunda da önemli ölçüde bir azalma meydana gelmektedir. Aslında partikül boyutundaki azalma PtCo (1:3) elektrokatalizöründe platin miktarı azalmasına karşın elektro aktif yüzey alanında meydana gelen artışı açıklamaktadır. Yine benzer bir şekilde Co ilavesi ile düzlemler arası mesafe kademeli olarak azalmaktadır. Kafes parametresi ve partikül boyutundaki bu değişimin sebebi; PtCo (1:3) elektrokatalizör yapısında ilave edilen kalın Co tabakalarının Pt partikülleri üzerinde oluşturduğu basma gerilimidir. PtCo (3:1) ve PtCo (1:1) elektrokatalizörlerinin içerdiği Co tabakaları bu basma gerilimini oluşturacak yeterli kalınlığa ulaşmadığı için benzer durum görülmemektedir [82].

Hazırlanan katalizör serisinde en iyi katalizörün hangisi olduğuna karar verebilmek için aktif yüzey alanlarına bakmak yeterli değildir ve oksijen indirgeme eğilimlerinin de incelemek gerekmektedir. Farklı oranlardaki PtCo katalizörlerinin oksijen indirgenme eğilimleri daha önceki deneylerde olduğu gibi doğrusal tarama voltametri ile incelenmiştir. Her bir orana ait döner disk elektrot eğrileri Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin 1600 rpm’de Döner Disk Elektrot (DDE) deneyleri.

Döngüsel voltametri deney sonuçları gibi döner disk elektrot eğrileri de saf Pt’nin asidik ortamdaki karakteristik eğrisi ile benzer özellikler göstermektedir. Saf platinde en yüksek limit akım değeri görülsede limit akım değerleri bütün katalizörlerde birbirine çok yakındır. Burada yine dikkat çekici diğer bir hususta kobaltça zengin PtCo (1:3) katalizöründe açık hat geriliminin saf Pt katalizöre nazaran daha yüksek potansiyele kaymış olmasıdır. Bu durum oksijen indirgenme reaksiyonunun PtCo (1:3) katalizöründe daha erken başladığını ve kolay gerçekleştiğini göstermektedir.

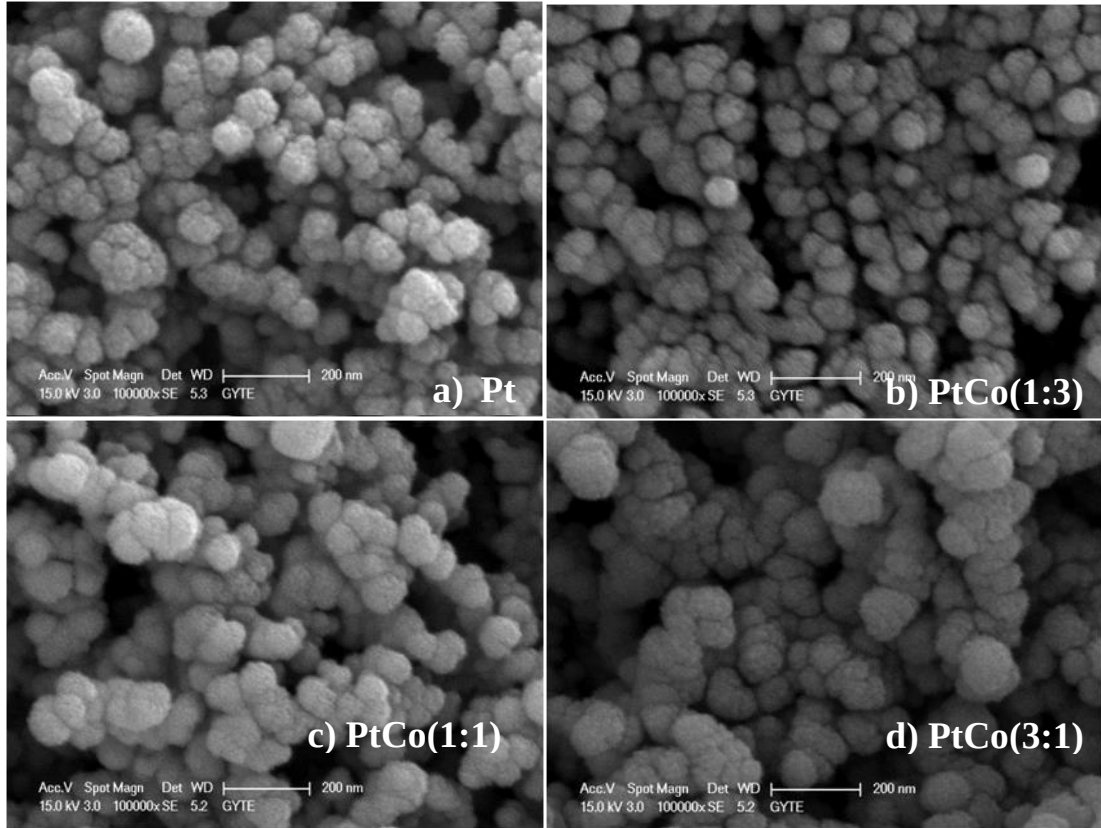


Şekil 4.12: Farklı PtCo oranları için kütle aktivasyon polazasyon eğrileri.

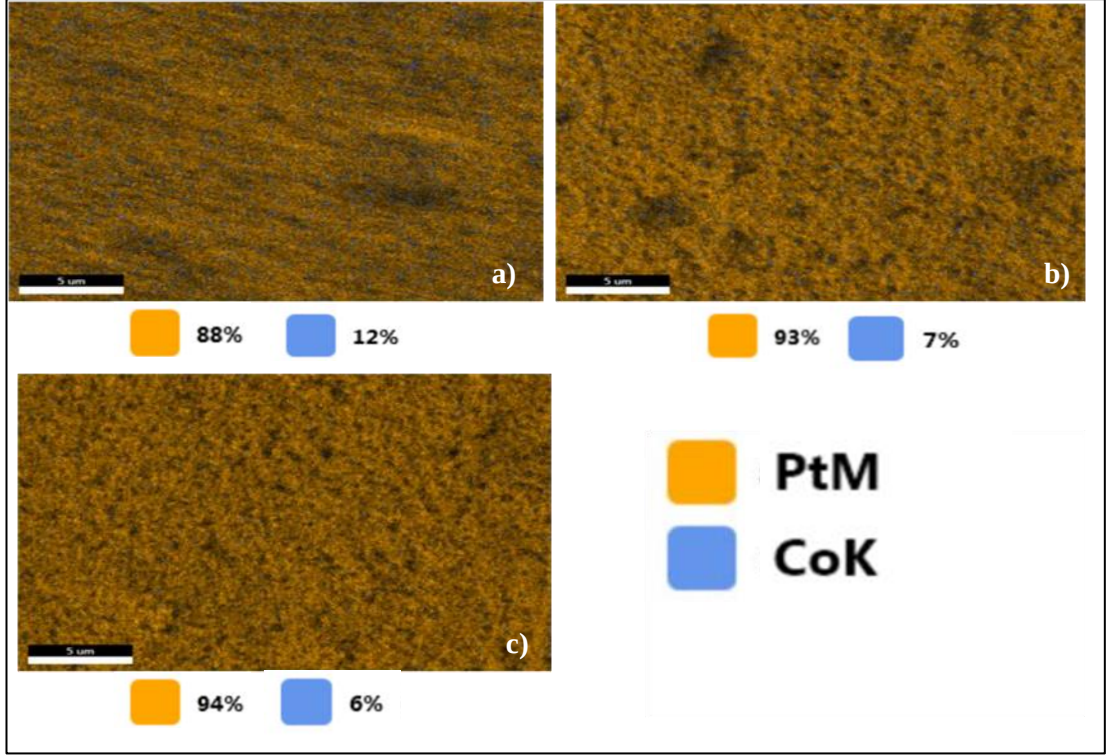
Şekil 4.12’de görüldüğü üzere core-shell benzeri yapıdaki her oran için saf platine göre daha yüksektir, ve kobalt miktarı arttıkça akım yoğunluğu artış göstermektedir. PtCo elektrokatalizörlerinin ORR için performanstaki bu önemli artış Pt ile Co arasında gözlemlenen etkileşim ve artan aktif yüzey alanından kaynaklanmaktadır. Burada açıkça görülmüş ki platinin etkin kullanımı PtCo(1:3)’de en yüksek ve diğer parametrelerde göz önünde bulundurulduğunda PtCo(1:3) elektrokatalizörü karşımıza en iyi katalizör olarak çıkmaktadır.

4.2.2.Pt-Co Elektrokatalizörlerin Yüzey Analizleri

Yüzey yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla taramalı elektron mikroskop(SEM) ile görüntü alınmış ve Şekil 4.13'te karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Görüntü kalitesini arttırmak amacıyla numunelerin yüzeyi çok ince altın tabakasıyla kaplanmıştır.



Şekil 4.13: Farklı atomik oranlardaki PtCo katalizör tabakalarının SEM görüntüleri: a) Pt; b) PtCo(1:3); c) PtCo(1:1); d) PtCo(3:1).



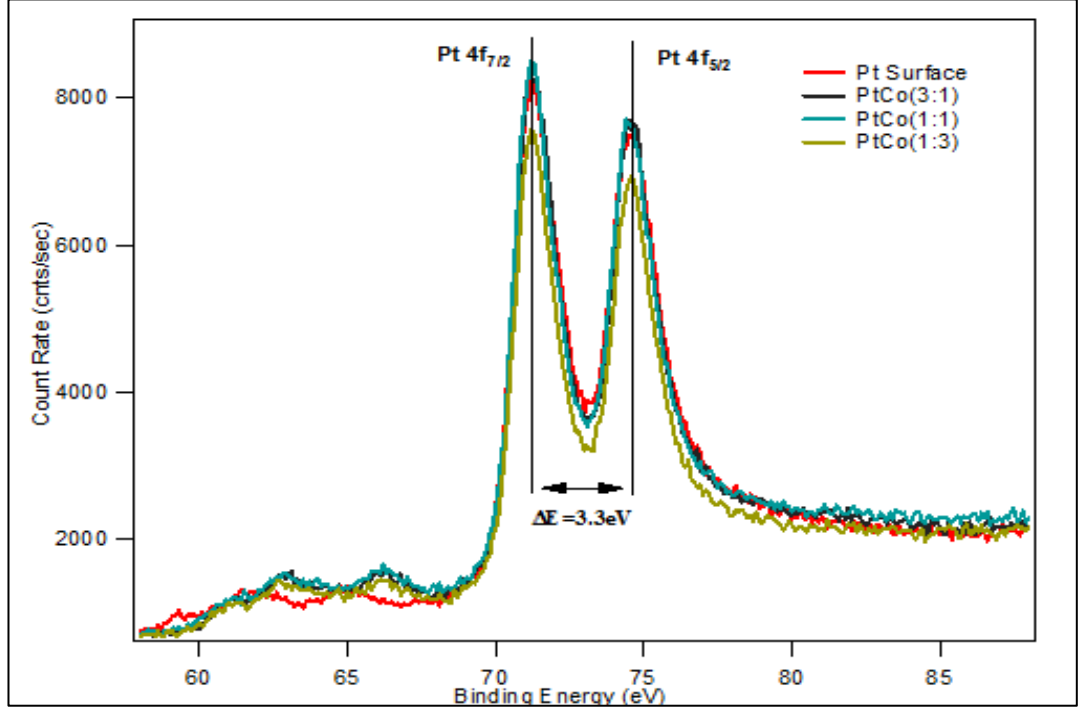
Şekil 4.14: Farklı PtCo oranları için haritalama (mapping) sonuçları; a) PtCo(1:3); b) PtCo(1:1); c) PtCo(3:1)

Şekil 4.13 incelendiğinde XRD sonuçları ile uyumlu olarak SEM görüntülerinden PtCo (3:1) ve PtCo (1:1) elektrokatalizörlerinin partikül boyutunun saf Pt ve PtCo (1:3) katalizörlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi SEM görüntülerinden açıkça görüldüğü üzere fazla miktardaki platinin kobalt partikülleri üzerinde topaklanmasıdır. Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerinin core-shell yapıları SEM görüntülerinde görülebilmektedir. Bu sonuçlar MS yöntemiyle filmlerin büyümesi sırasında platin parçacıklarının kobalt parçacıklarını sarabildiğini göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.14'teki haritalama görüntüleri ve elementel oranları incelendiğinde yüzeyin en düşük platin oranlı PtCo(1:3) numunesinde dahi yüzeyde %88 platin görünmektedir. Bu da bize platinlerin kobalt yüzeyinde birikerek kobaltı sardığını ve core-shell benzeri yapıyı oluşturduğunu bir kez daha göstermektedir. Tüm bunlara ilaveten mapping görüntülerinden MS ile hazırlanan katalizörlerin oldukça homojen hazırlandığı açıkça görülmektedir.

Platin miktarının azalması ile birlikte elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı artış göstermektedir ve hatta oksijen indirgenme reaksiyonunda artış gözlenmektedir. Bu iyileşmenin sebebi olarakda platin ve kobalt etkileşimlerinin olduğu

düşünülmektedir. Bu etkileşimi göstermek üzere numuneler X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği ile incelenmiştir.

Pt-Co serisinde Co artışıyla meydana gelen performans artışını anlayabilmek için yüzey hassas bir teknik olan XPS tekniği ile numuneler incelenmiştir.



Şekil 4.15: Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin Pt4f XPS eğrileri.

Pt4f_{7/2} ve Pt4f_{5/2} pikleri sırasıyla 71.2 eV ve 74.6 eV bağlanma enerjilerine sahiptirler. Orijinal bağlanma enerji değerinden herhangi bir kayma olmaması Pt'nin metalik bulk yapıda davranış gösterdiğini belirtmektedir. Burada dikkat çekici bir diğer hususta PtCo(1:3) katalizörü için platinin pik yarı yüksekliğinde diğer katalizörlere göre meydana gelen 0,2 eV'luk azalmadır. PtCo(1:3) katalizörü için dikkat edildiğinde Pt 4f pikinin kuyruğunda bir miktar azalma vardır. Aslında kuyruğa neden olan elektronların bir şekilde tutulduğunu görüyoruz. Tüm bunlar bize Pt ile Co arasında bir etkileşimin olduğunu göstermektedir fakat buradaki etkileşimin hangi düzeyde olduğunu anlamak ve karar vermek için farklı tekniklerle daha ileri düzey araştırmaların yapılmasına ihtiyaç vardır.

Tablo 4.4: XPS deneylerinden hesaplanan Pt ve Co miktarları.

Örnekler	Pt Miktarı ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Co Miktarı ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Toplam Yükleme ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Kaplama Sıcaklığı (K)	Pt:Co Fit Sonuçları
PtCo(3:1)	20,0	2,0	22,0	300	7,27
PtCo(1:1)	17,0	5,1	22,1	300	5,11
PtCo(1:3)	11,5	10,4	21,9	300	2,40

XPS eğrilerinden çıkarılan diğer önemli sonuçta yapı içerisindeki ve yüzeyindeki Pt:Co oranlarıdır. Tablo 4.6’da görüldüğü üzere, her katalizör için Pt:Co yüzey oranı örneklerin içindekinden büyüktür. Buda bize katalizör yüzeylerinin platince zengin olduğunu ve platin tarafından “core-shell” tarzında sarıldığını düşünmemize neden olmaktadır. XPS sonuçları SEM’ den elde edilen haritalama sonuçları ile uyum içindedir. Co bileşeninin artması ile birlikte Pt:Co oranı sürekli bir düşüş gösterse de, üç farklı Pt:Co oranıda sanılanın aksine platince zengin yüzeylere sahiptir. Yani elektrokatalizör film içerisindeki platin miktarının azalmasına karşılık, yüzeydeki platin oranı artış göstermektedir.

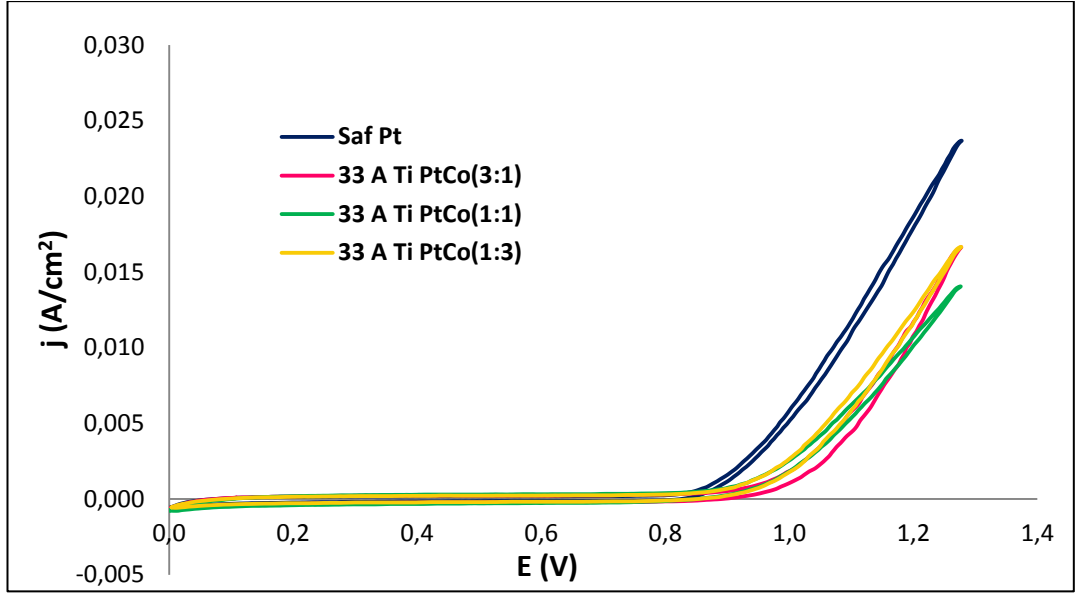
4.3. Pt-Co Elektrokatalizörler Üzerine Titanyumun Etkisi

Titanium(Ti) arakatman üzerine Pt-Co katalizörlerin hazırlanması sırasında platin ve kobalt için daha önce verilen şartlar aynen kullanılmıştır. Ti için kaplama sırasında kullanılan güç, gaz basıncı ve hedef ile altlık arasındaki mesafe gibi çalışma şartları Özdemir ve arkadaşlarının optimize ettiği şekliyle kullanılmıştır ve aşağıda verimiştir.

- Ti Kaplama Şartları:
- Kaplama Hızı: 0.4Å/sn
- Ar Basıncı: 1.5x10⁻³mbarr
- Ar Gaz Akış Hızı: 2.0sscm (%99,9999 saflıkta)
- DC Güç: 49V
- Hedef ile Kaynak Arasındaki Mesafe: 100mm

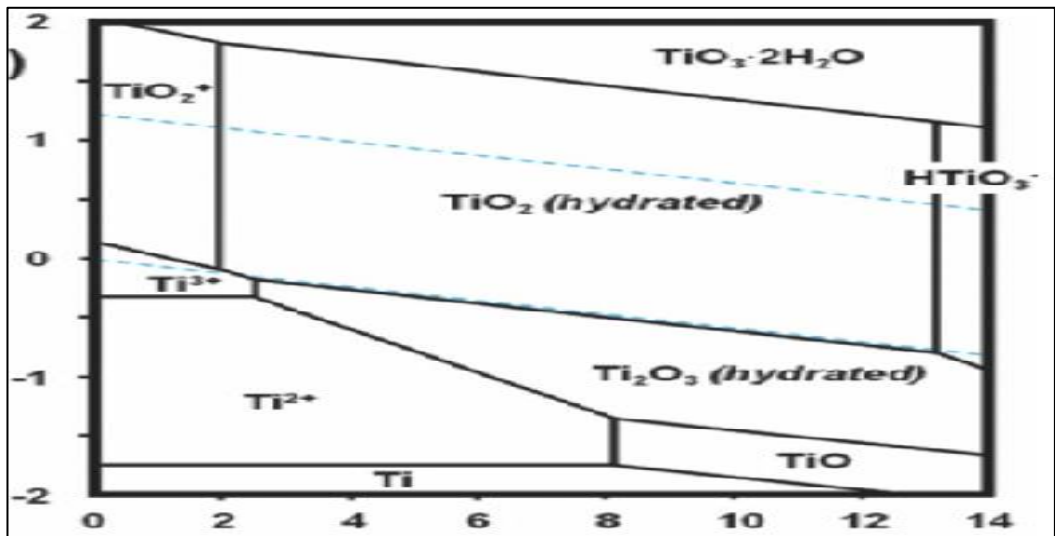
Katalizörler hazırlanırken önce yüzeyinde Vulkan XC-72 bulunan gaz difüzyon tabakası üzerine 33 Angstrom(Å) titanium kaplanmış ve Pt-Co kaplama işlemi yine aynı sistemde vakum ortamı hiç bozulmadan aynı odacık içinde kosputter edilerek gerçekleştirilmiştir. Burada Ti'un esas görevi platini tutucu ara tabaka olmasıdır. Hazırlanan 33 Å Ti arakatmanlı katalizörün elektrokimyasal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. İncelemeler ile hem Ti etkisi ortaya konacak hemde bu serideki en iyi katalizöre karar verilecektir.

Daha önce Pt-Co serisi katalizörlerin bazik ortamdaki döngüsel voltametri grafiklerinden platinin kobaltı sardığını göstermiştik. Burada yine 0.1 M KOH ortamında farklı oranlardaki Ti desteğe sahip Pt-Co elektrokatalizörlerinin döngüsel voltametri deneyleri 0.1 M KOH içerisinde yapılmıştır. Buradaki amaç gaz difüzyon tabakası üzerine kaplanan Ti arakatmanın tamamen Pt-Co tarafından sarılıp sarılmadığını göstermektir. Asidik ortamdaki deneylere benzer olarak deney öncesinde elektrolitten 30 dk süreyle ve deney boyunca yüzeyden olmak üzere N₂ gazı geçirilmiştir. Döngüsel voltametri deneyleri 0-1280 mV(SHE) potansiyel aralığında, 100 mV.s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarında elde edilen eğriler Şekil 4.16'te gösterilmiştir.



Şekil 4.16: Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin 0.1M KOH çözeltisindeki DV deneyleri.

Ti destekli farklı Pt-Co oranlarındaki elektrokatalizörlerin Şekil 4.16'daki bazik ortamdaki döngüsel voltametri eğrileri incelendiğinde saf platin katalizörden farklı olmadığı görülmektedir. Titaniuma ait pourbaix diyagramlarında (Şekil 4.17) pH'nın 13 ve 0.0-1.280 V (SHE) tarama aralığında titaniuma ait redoks dönüşümleri görülmemektedir. Bu durum bize farklı oranlardaki 22 µg Pt-Co tabakasının Ti tabakasını tamamen sardığını ve titanyumun ortam ile temasını engellediğini göstermektedir.

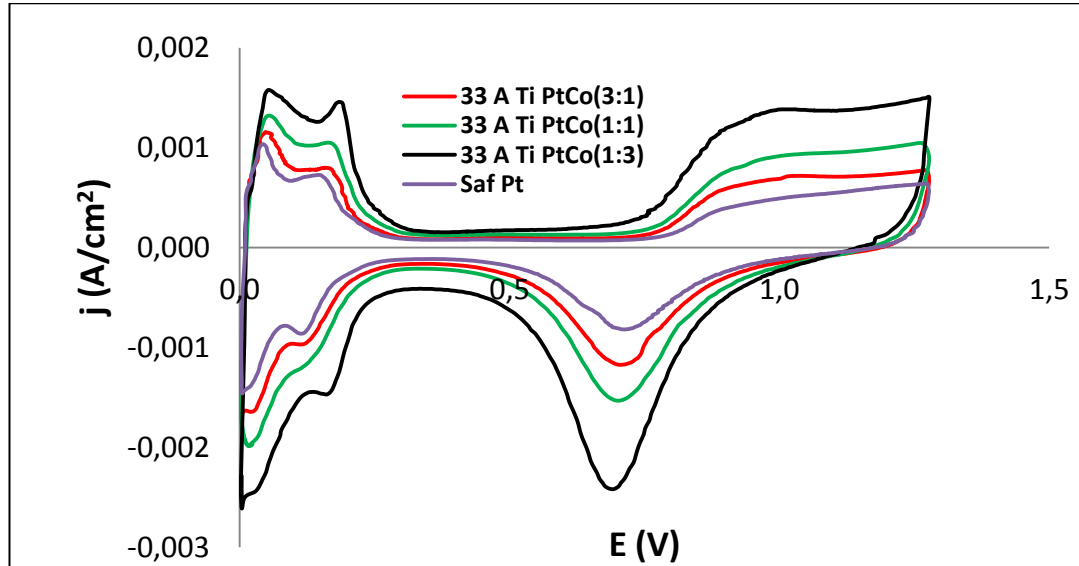


Şekil 4.17: Titanyuma ait pourbaix diyagramı.

Bundan sonra serideki en iyi katalizörün belirlenmesi amacıyla döngüsel voltametri ve döner disk elektrot gibi elektrokimyasal deneyler yapılarak devam edilmiştir. Buradaki elektrokimyasal deneyler daha önce şekil 4.2’de belirtilen düzeneğe benzer üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu yüzey alanı $0,19635 \text{ cm}^2$, referans elektrot Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Bütün elektrokimyasal deneylerde elektrolitik ortam $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisidir. DV deneyleri N_2 ortamında -280 ile 1200 mV (vs Ag/AgCl) potansiyel aralığında yapılmıştır. Bu deneyler sırasında tarama hızı 100 mV/s ’dir. Bütün potansiyel değerleri deneyler sonucunda SHE’ye göre değiştirilmiştir. Tablo 4.5’te EAYA ve şekil 4.18’de döngüsel voltametri eğrileri verilmiştir.

Tablo 4.5: 33 Å Titanyum arakatmana sahip farklı oranlardaki Pt-Co elektrokatalizörleri için DV eğrilerinden hesaplanan aktif yüzey alanları.

Katalizör	Gram PtCo başına alan	Gram Pt başına alan
$33 \text{ Å Pt}3\text{Co}1 \text{ 4 Å Pt}$	$37,052 \text{ m}^2/\text{gr}$	$40,781 \text{ m}^2/\text{gr}$
$33 \text{ Å Pt}1\text{Co}1 \text{ 4 Å Pt}$	$41,134 \text{ m}^2/\text{gr}$	$53,556 \text{ m}^2/\text{gr}$
$33 \text{ Å Pt}1\text{Co}3 \text{ 4 Å Pt}$	$52,909 \text{ m}^2/\text{gr}$	$100,867 \text{ m}^2/\text{gr}$
Saf Pt		$27,336 \text{ m}^2/\text{gr}$

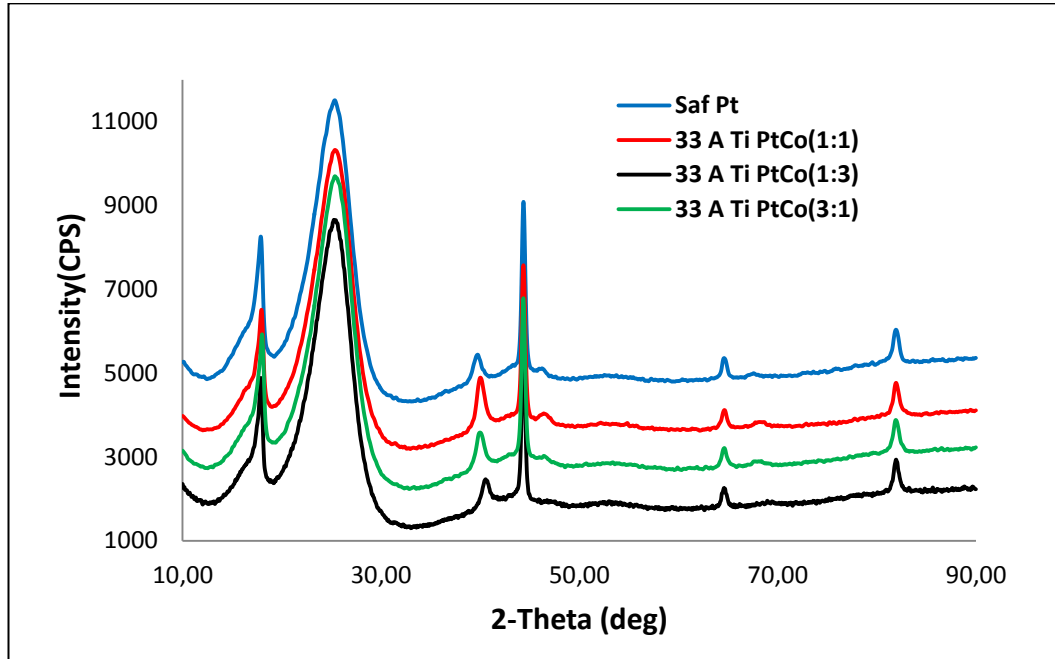


Şekil 4.18: 33 Å Titanyum ara katmanlı farklı oranlarda Pt-Co içeren numunelere ait, $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ortamında 100 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamagramlar.

Açıkça hesaplamalardan görülmektedir ki katalizörlerin aktif yüzey alanları artan Co miktarı ile artmaktadır ve en yüksek aktif yüzey alanı 33 Å Ti PtCo (1:3) için $100.961 \text{ m}^2.\text{gPt}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Burada 33 Å titanyumun etkisi açıkça görülmektedir. Titanyum arakatmana sahip olmayan PtCo (1:3) katalizörü $90,961 \text{ m}^2/\text{gPt}^{-1}$ değeri ile 33 Å Ti PtCo (1:3) katalizörünün gerisinde kalmıştır.

Hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyonu için yaklaşık 0.05V'da oluşan pik hidrojenin zayıf bağlanma, 0.150 V'da oluşan pikin ise hidrojenin kuvvetli bağlanma pikleridir. Bunlar sırasıyla hidrojenin zayıf bağlanması için S_w , kuvvetli bağlanması için ise S_s olarak belirtilecektir. S_s/S_w oranı arttıkça hidrojenin oksitlenme reaksiyonu için Pt katalizörün spesifik aktivitesi artmaktadır. 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizöründe çok açık bir şekilde kuvvetli bağlanma piki(S_s) şiddetli çıkmaktadır. Bu bilgi ışığında 33 Å Ti PtCo (1:3) katalizörü için hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon spesifik aktiviteleri daha yüksek olması beklenmektedir.

Burada görülen durum için XRD ölçümlerini ortaya koymak faydalı olacaktır.



Şekil 4.19: Saf Pt ve 33 Å ara katmana sahip farklı oranlardaki Pt/Co elektrotlarının XRD eğrileri.

Şekil 4.19'de gösterilen 33 Å arakatmana sahip farklı oranlardaki Pt/Co numunelerinin XRD desenleri şekil 4.10'da gösterilen titanyum arakatmansız Pt/Co numunelerinin kırınım desenlerinden farklılık göstermemektedir. Titanyuma ait bir pikin bulunmaması titanyumun amorf olarak bulunduğunu yada 33 Å Ti

tabakasından yeteri kadar sinyal alınamadığını gösterir. Elektrokatalizörlere ait XRD kırınım desenlerinde görülen $2\theta = 18^\circ$, $24,6^\circ$ ve $44,51^\circ$ saçılım eğrileri katalizör destek malzemesinden kaynaklanmaktadır. Bunlar ile birlikte platinin YMK yapısındaki (111), (220) ve (311) yüzeylerine ait pikler sırasıyla $2\theta = 39,5^\circ$, $64,71^\circ$ ve $81,80^\circ$ görülmektedir. Metalik kobalta veya kobaltoksit bileşenine ait herhangi bir pik bulunmamaktadır. Bu durum bize kobaltın amorf yapıda bulunduğunu göstermektedir. Platin piklerine bakıldığında (111) yüzeyine ait pik haricindeki piklerde herhangi bir kayma gerçekleşmemiştir. Platin (111) yüzeyine ait piklerde ciddi bir kayma olmamakla beraber kobalt miktarının artışı ile pikte bir miktar yüksek 2θ değerlerine kayma gözlenmektedir. Genel olarak saf platine ait piklerde ciddi kaymanın olmaması platin ile kobaltın veya titanyumun alaşım oluşturmadığı hakkında fikir vermektedir. Her bir elektrokatalizör için partikül boyutu ve platin kafes parametresi platine ait (111) pikinin genişliğinden scherrer denklemi vasıtası ile hesaplanmış ve elde edilen değerler tablo 4.6’de verilmiştir.

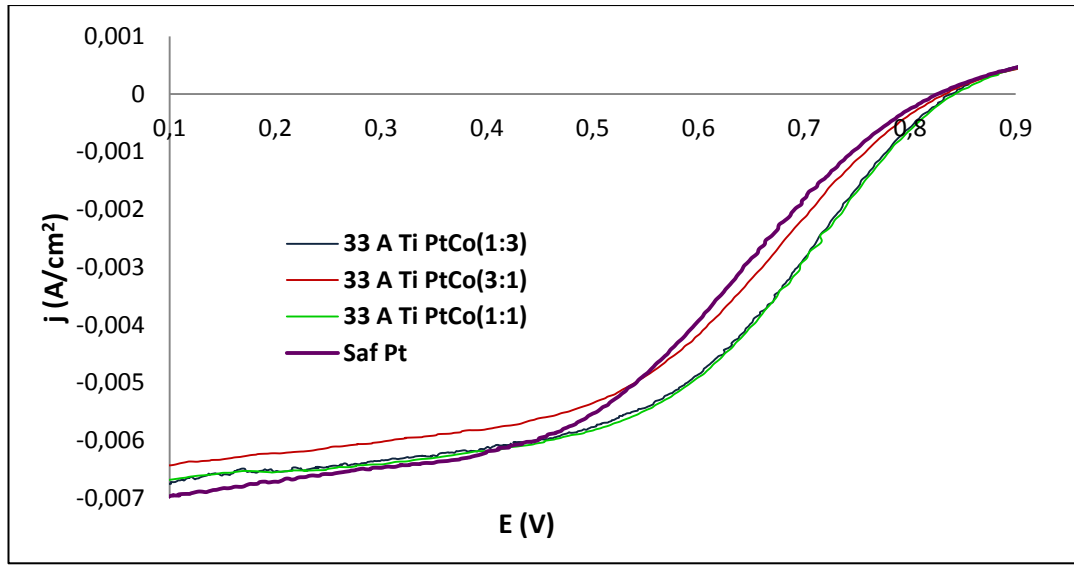
Tablo 4.6: Pt (111) pikinden hesaplanan partikül boyutu, kafes parametresi ve düzlemler arası mesafe.

Katalizör Türü	Kafes Parametresi (Å)	Partikül Boyutu(nm)	Düzlemler Arası Mesafe(Å)
Saf Pt	3,922	5,7	2,264
33 Å Ti PtCo(3:1)	3,899	8,13	2,251
33 Å Ti PtCo(1:1)	3,897	8,372	2,25
33 Å Ti PtCo(1:3)	3,849	7,302	2,222

Daha önce Pt/Co serisi katalizörlerde kobalt ilavesiyle beraber partikül boyutunun PtCo (1:1) ve PtCo (3:1) katalizörlerinde büyüdüğü fakat PtCo (1:3) katalizöründe ise küçüldüğü gözlenmişti. Benzer gidişat Ti destekli Pt/Co serisinde gözlenmektedir fakat Ti ilavesiyle serideki tüm katalizörlerin partikül boyutunda bir artış meydana gelmiştir. Bu durum Ti arakatmanlı seride EAYA’da meydana gelen artış ile çelişmektedir çünkü partikül boyutunun büyümesi ile EAYA’da düşüş beklenmektedir. Buradaki çelişki bize Ti’un Pt-Co üzerine daha farklı bir şekilde etkiğini göstermektedir. EAYA’da meydana gelen artışın sebebinin Ti ile Pt/Co arasında meydana gelebilecek bir elektronik etkileşimin olabileceği düşünülmektedir. Tablo 4.3 ve Tablo 4.6’de rahatlıkla görüldüğü üzere Ti ilavesi Pt-Co serilerindeki

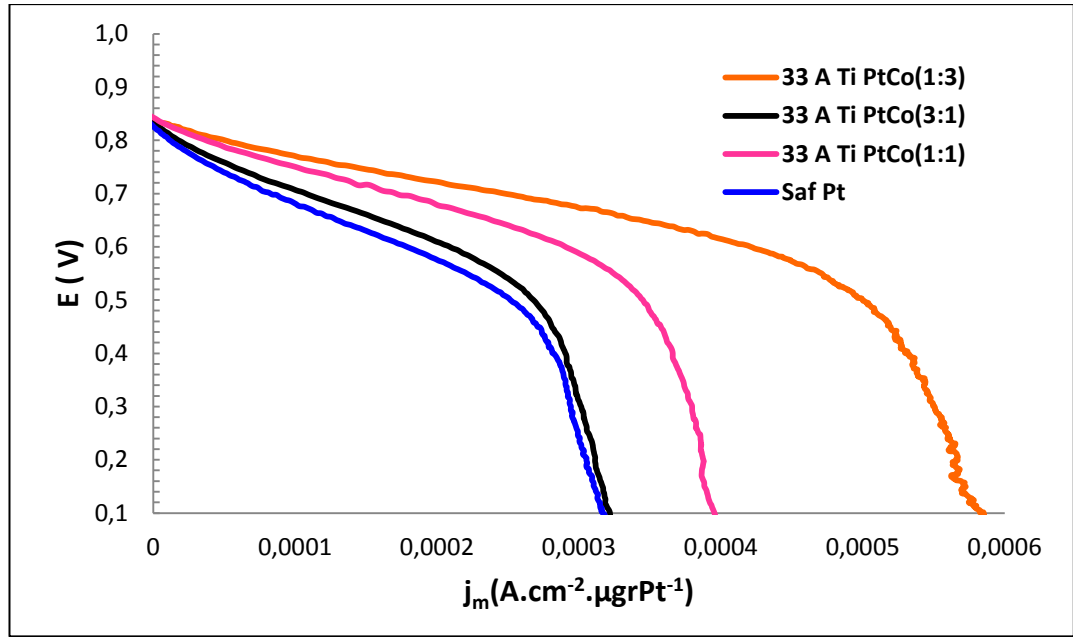
katalizörlerin kafes parametreleri ve düzlemler arası mesafede kaydadeğer bir değişikliğe neden olmamıştır.

Hazırlanan Ti arakatmanlı katalizör serisinde en iyi katalizörün hangisi olduğuna karar verebilmek için aktif yüzey alanlarına bakmak yeterli değildir ve oksijen indirgeme eğilimlerinin de incelemek gerekmektedir. Titanyum arakatmanlı farklı oranlardaki PtCo katalizörlerinin oksijen indirgenme eğilimleri daha önceki deneylerde olduğu gibi doğrusal tarama voltametri ile incelenmiştir. Her bir orana ait döner disk elektrot eğrileri şekil 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4.20: Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin 1600 rpm’de döner disk elektrot (DDE) deneyleri.

Görüldüğü üzere döner disk elektrot eğrileri saf platinin asidik ortamdaki karakteristik eğrisi ile benzer özellikler göstermektedir. Saf platinde en yüksek limit akım değeri görülsede limit akım değerleri titanyum arakatmanlı Pt/Co katalizörlerde daha az platin kullanılmasına rağmen saf platininkine çok yakındır. Burada yine dikkat çekici diğer bir hususta kobaltça zengin 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizöründe açık hat geriliminin saf platin katalizöre nazaran daha yüksek potansiyele kaymış olmasıdır. Bu durum oksijen indirgenme reaksiyonunun 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizöründe daha erken başladığını ve kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Burada titanyum arakatman eklenmesi titanyumsuz Pt/Co serisinde görülen gidişatı bozmamıştır.

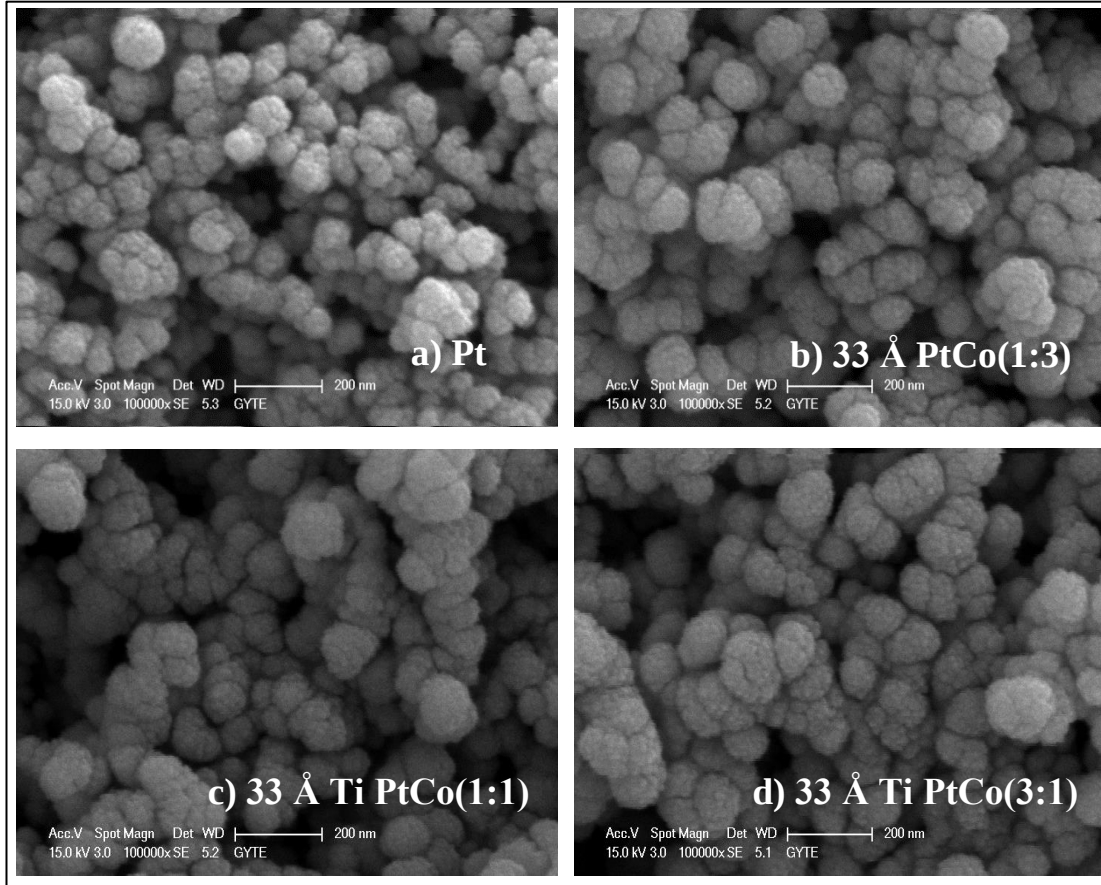


Şekil 4.21: Titanyum ara katmanlı farklı PtCo oranları için kütle aktivasyon polazasyon eğrileri.

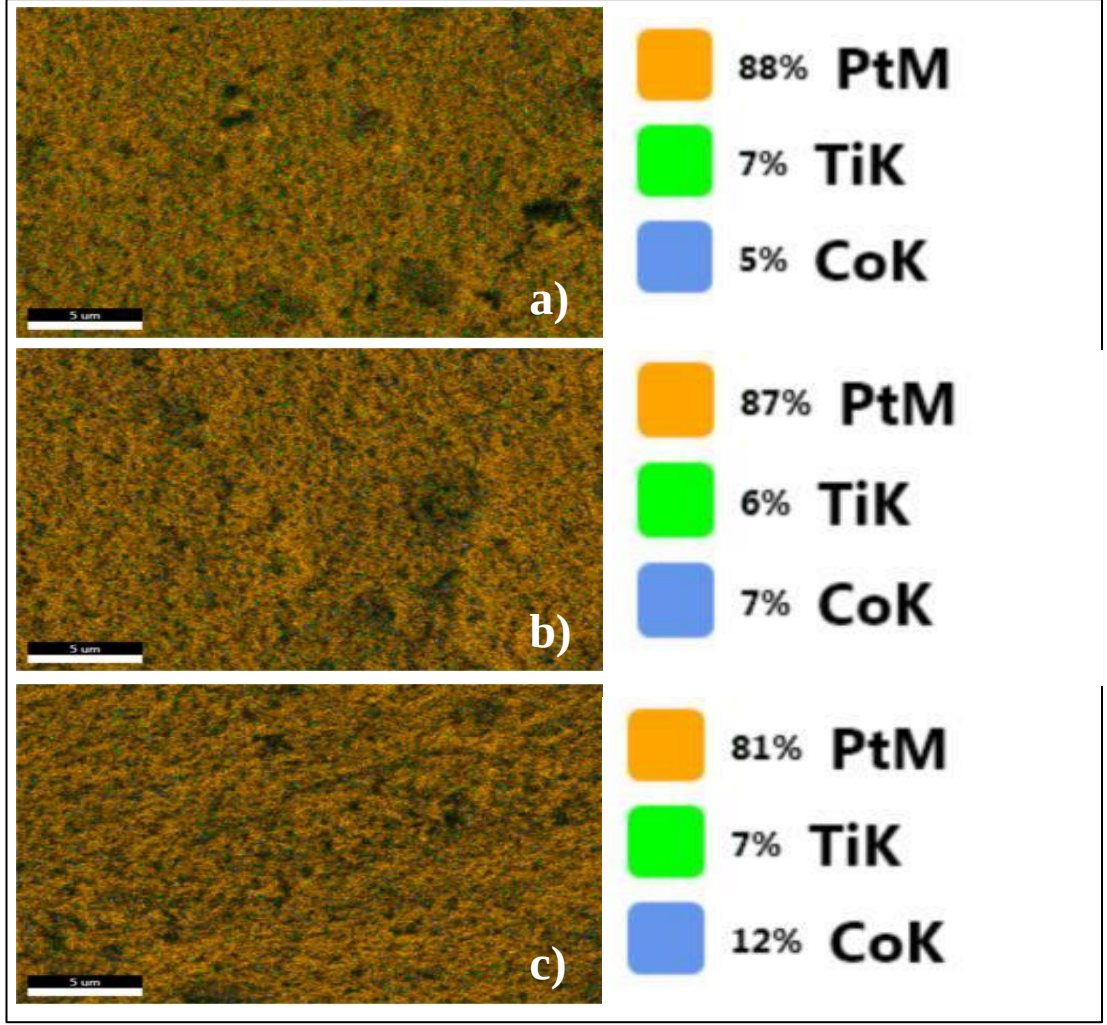
Şekil 4.21’de görüldüğü üzere core-shell benzeri yapıdaki her oran için saf platine göre daha yüksektir ve kobalt miktarı arttıkça akım yoğunluğu artış göstermektedir. Titanyum arakatmanlı Pt/Co elektrokatalizörlerinin ORR için performansındaki bu önemli artış platin azaltılması, kobalt ve platin arasında gözlemlenen etkileşim ve kobalt ilavesiyle artan aktif yüzey alanından kaynaklanmaktadır. Burada açıkça görüldüyorki platinin etkin kullanımı Ti arakatmanlı PtCo (1:3)’de en yüksek ve diğer parametrelerde göz önünde bulundurulduğunda Ti arakatmanlı PtCo (1:3) elektrokatalizörü karşımıza en iyi katalizör olarak çıkmaktadır. Titanyum etkisi ORR reaksiyonu için şekil 4.20 ve 4.21 ile şekil 4.11 ve 4.12 kıyaslandığında çok belirgin bir şekilde ortaya çıkmamaktadır fakat azda olsa bir iyileşme söz konusudur. Titanyum etkisi sonraki çalışmalarda çok belirgin bir şekilde ortaya konmaktadır.

4.3.2. Titanyum Arakatmanlı Pt-Co Elektrokatalizörlerinin Yüzey Analizleri

Yüzey yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla taramalı elektron mikroskopile görüntü alınmış ve şekil 4.22’de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Görüntü kalitesini arttırmak amacıyla numunelerin yüzeyi çok ince altın tabasıyla kaplanmıştır.



Şekil 4.22: Farklı atomik oranlardaki Ti ara katmanlı PtCo katalizör tabakalarının SEM görüntüleri: a) Pt; b) 33 Å Ti PtCo(1:3); c) 33 Å Ti PtCo(1:1); d) 33 Å Ti PtCo(3:1).



Şekil 4.23: Farklı atomik oranlardaki, Ti arakatmanlı PtCo oranları için haritalama (mapping) sonuçları; a) 33 Å Ti PtCo(3:1); b) 33 Å Ti PtCo(1:1); c) 33 Å Ti PtCo(1:3)

Şekil 4.20 incelendiğinde XRD sonuçları ile uyumlu olarak SEM görüntülerinden 33 Å Ti PtCo (3:1) , 33 Å Ti PtCo (1:1) ve 33 Å Ti PtCo (1:3) elektrokatalizörlerinin partikül boyutunun saf Pt elektrokatalizörlerden daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi SEM görüntülerinden açıkça görüldüğü üzere fazla miktardaki Pt'lerin Co partikülleri üzerinde topaklanmasıdır fakat bunlara ek olarak yapıya eklenen titanyum ara katmanında, arakatmansız Pt/Co serisi katalizörlere göre daha fazla topaklanmaya sebep olduğu aşıkardır. Diğer dikkat çekici bir sonuçta XRD desnlerinden hesaplanan partkül boyutlarında Ti arakatman eklenmesiyle meydana gelen büyümedir. Büyüme 33 Å Ti PtCo(3:1), 33 Å Ti PtCo(1:1) elektrokatalizörleri için yaklaşık 1 nm iken 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizörü için yaklaşık 2 nm'dir. Farklı oranlardaki 33 Å Ti Pt/Co elektrokatalizörlerinin core-

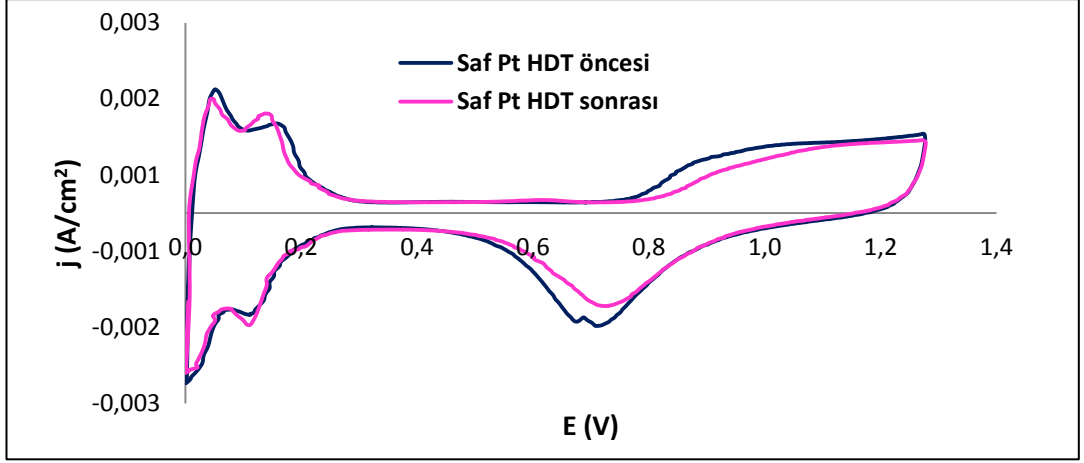
shell benzeri yapıları SEM görüntülerinde görülebilmektedir. Bu sonuçlar sputter yöntemiyle filmlerin büyümesi sırasında Pt-Co katmanlarının Ti parçacıklarını sarabildiğini göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.23'deki haritalama görüntüleri ve elementel oranları incelendiğinde yüzeyin numunelerin hepsinde platince zengin olduğu görünmektedir. Buda bize core-shell benzeri yapıdaki katalizörlerin oluştuğunu bir kez daha göstermektedir. Tüm bunlara ilaveten mapping görüntülerinden magnetron sputter ile hazırlanan Ti arakatmanlı katalizörlerin oldukça homojen hazırlandığı açıkça görülmektedir.

4.4. Saf Platin, PtCo (1:3) ve 33 Å Ti PtCo (1:3) Elektrokatalizörlerinin Karşılaştırılması

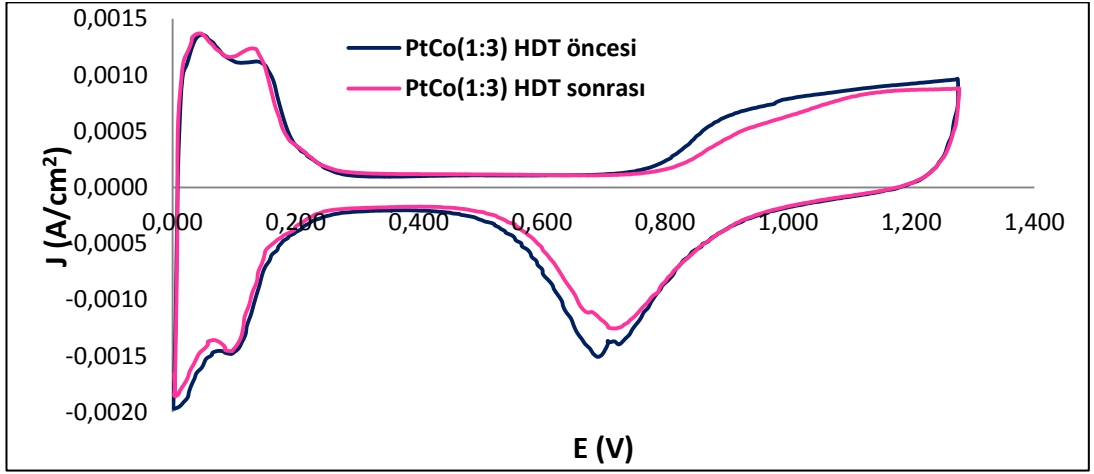
Bu bölümde daha önce Pt-Co ve 33 Å titatiniyum arakatmana sahip Pt-Co serilerinde tespit edilen en iyi katalizörler saf platin katalizör ile karşılaştırılmış ve tez kapsamında meydana gelen iyileşmeler ortaya konmuştur. Belirtilen elektrokatalizörlerin dayanımları ve yakıt hücresi performansları kıyas edilmiştir.

4.4.1. Saf Platin, PtCo(1:3) ve 33 Å Ti PtCo(1:3) Elektrokatalizörlerinin Dayanım Testleri

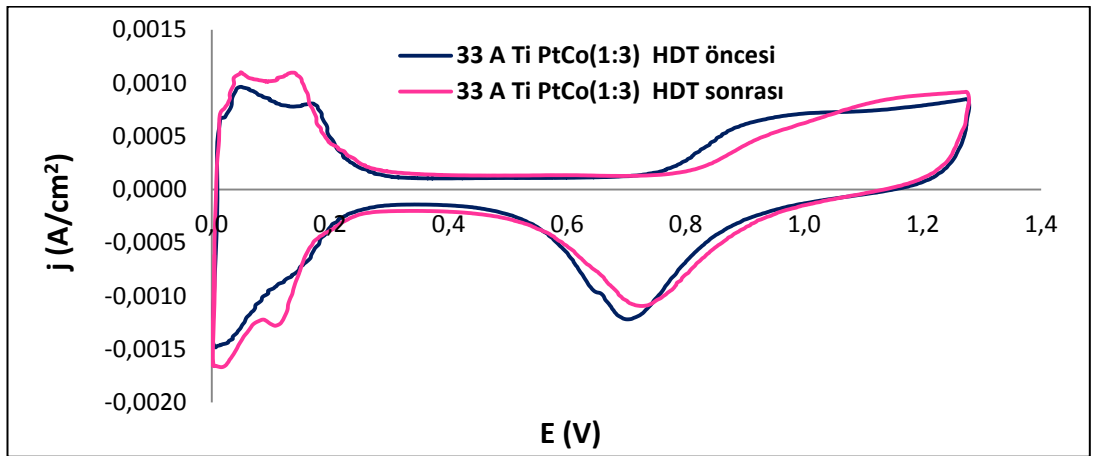
Elektrokatalizörlerin performansı kadar dayanımları da yakıt hücrelerinin yaygınlaşmasında önemli bir faktördür. Hazırladığımız core-shell benzeri yapıdaki katalizörler alaşım katalizörlere nazaran kullanım ömrü açısından üstünlük gösterebilecek yüksek potansiyellerde, yakıt hücrelerinin dur-kalk döngüleri esnasında platinin kendisinde çözünmektedir. Gerilim değerinin belli aralıklarda döngü yaptırıldığı deneylerde sabit tutulduğu deneylere kıyasla çok daha fazla platin çözünmesi gözlemlenmiştir [82]. Bu sebepten dolayı saf Pt ve PtCo(1:3) ve 33 Å Ti PtCo(1:3) elektrokatalizörlerinin dayanıklılıkları hızlandırılmış dayanım testi (HDT) ile incelenmiştir. Hızlandırılmış dayanım testi sürekli olarak 0 ila 1.28 V arasında potansiyel taraması ile 1000 defa katalizör yüzeylerinin yükseltgenmesi/indirgenmesi sağlanmıştır. Hızlandırılmış dayanım testinden önce ve sonra alınan döngüsel voltamogram eğrileri ve polarizasyon eğrileri şekil 4.24-4.26'de verilmiştir.



Sekil 4.24. Saf Pt'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri.



Şekil 4.25. PtCo(1:3)'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri.

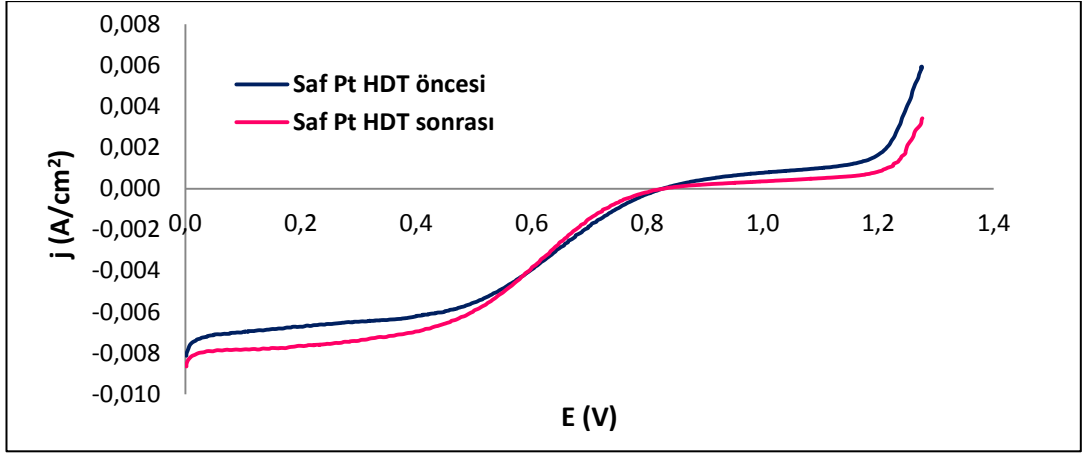


Şekil 4.26: 33 Å Ti PtCo(1:3)'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri.

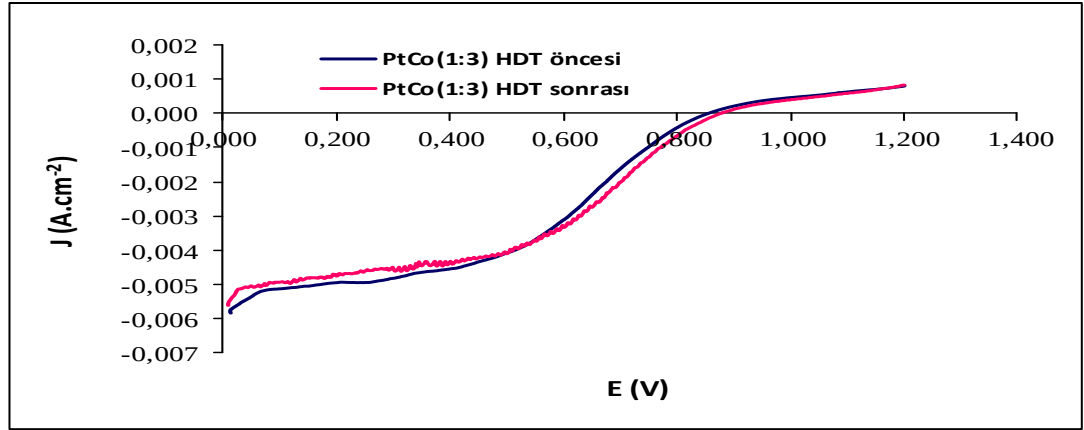
1000 döngü sonunda saf Pt elektrokatalizörü yaklaşık olarak %15.25 oranında aktif yüzey alanından kaybetmektedir. Aktif yüzey alanından kayıp platin partiküllerinin topaklanması gerçekleşmektedir. Burada iki tip mekanizma karşımıza çıkmaktadır. Bunlar; platin partiküllerinin yüzey enerjilerini azaltmak için destek üzerinde yürümesi sonucu birleşerek topaklanma veya platin partiküllerinin çözünerek Ostwald Ripening mekanizması üzerinden topaklanmadır. Ostwald Ripening mekanizmasında çözünmüş halde bulunan platin iyonları tekrar karbon destek üzerindeki başka bir platin atomu üzerinde indirgenebilirler. Platinin iyonlaşabildiği 0.85 V ve üzeri potansiyellerde Ostwald Ripening muhtemel görünmektedir. 0.85 V altındaki düşük potansiyellerde ise partiküllerin hareketi sonucu topaklanma muhtemeldir.

Saf Pt'de HDT sonrasında meydana gelen aktif yüzey alan kaybına karşın PtCo(1:3) ve 33 Å Ti PtCo (1:3) katalizörlerinden sonra sırasıyla % 1.08 ve % 11.48 oranında alan artışları meydana gelmiştir [82]. Buna benzer alan artışları literatür incelendiğinde görülmektedir fakat literatürdeki katalizör partiküllerinin yüzeyinde kolay oksidasyona uğrayan metaller bulunmakta ve zamanla çözünmektedirler. Meydana gelen çözünme ile daha pürüzlü katalizör yüzeyleri oluşmakta ve böylece yüzey alanı artmaktadır. Tez kapsamındaki katalizörlerde ise böyle bir mekanizma ile aktif yüzey alanını açıklamak pek olası durmamaktadır çünkü daha önceki deneylerimizde core-shell benzeri yapıdaki katalizörlerimizdeki kobaltın tamamen platin ile sarıldığını ve elektrolit ile temas etmediğini göstermiştik. Ayrıca eğer katalizörlerimizden kobalt veya titanyum uzaklaşmış olsaydı ORR aktivitelerinde ciddi düşüşler meydana gelmeliydi fakat böyle bir düşüş söz konusu değildir.

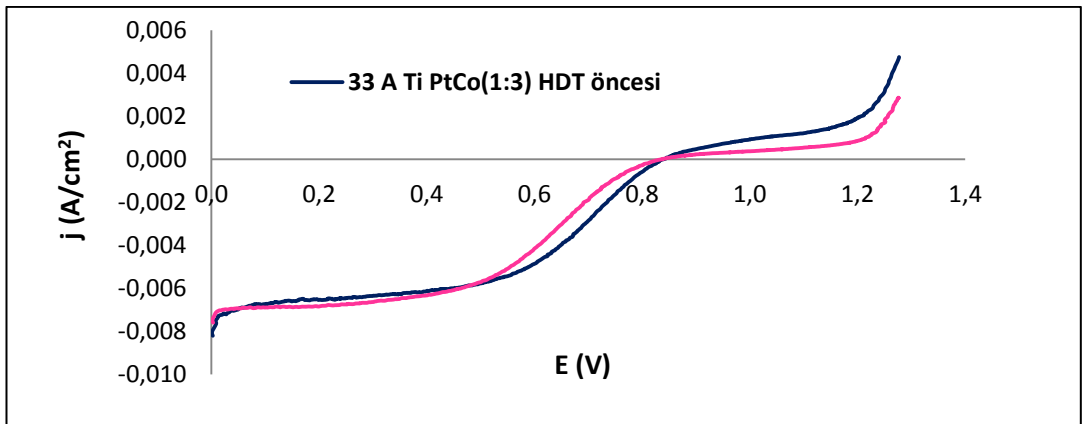
Bu tez kapsamında HDT'den önceki ve sonraki ORR aktivitelerini incelemek amacıyla döner disk elektrot deneyleri yapılmış ve elde edilen eğriler şekil 4.27, 4.28 ve 4.29'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27.Saf Pt katalizör için hızlı dayanım testinden önce ve sonra döner disk elektrot polarizasyon eğrileri.

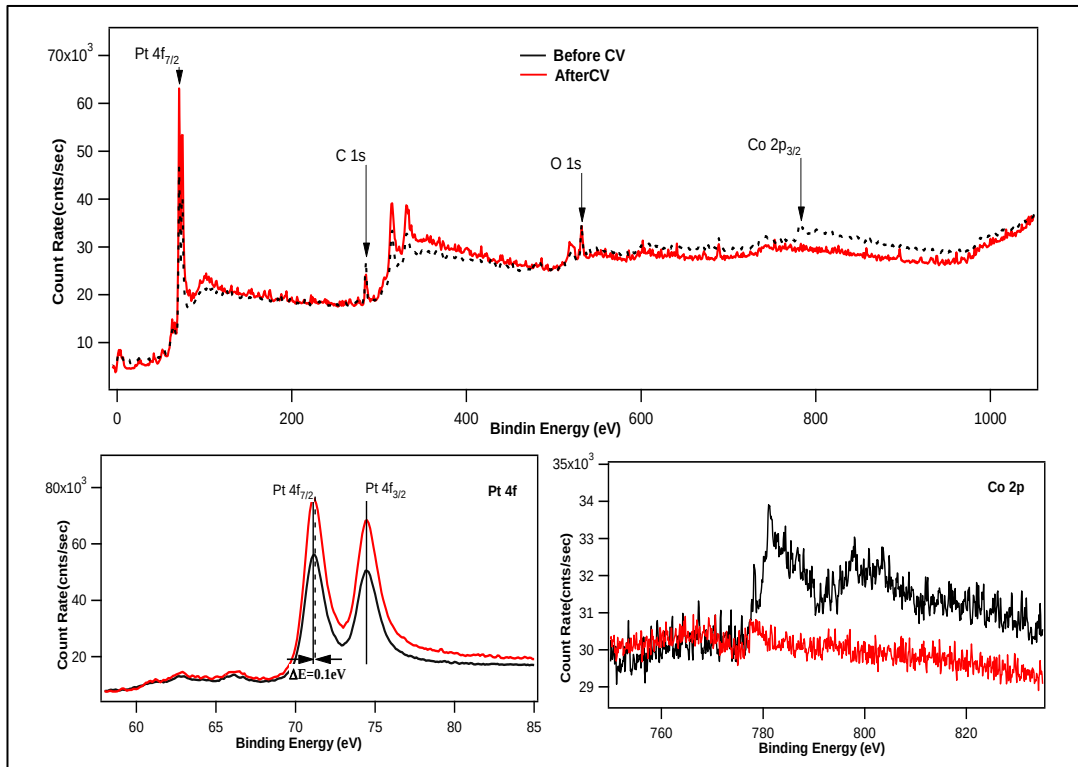


Şekil 4.28.PtCo(1:3) katalizör için hızlı dayanım testinden önce ve sonra döner disk elektrot polarizasyon eğrileri.



Şekil 4.29.33 Å Ti PtCo(1:3) katalizörü için hızlı dayanım testinden önce ve sonra döner disk elektrot polarizasyon eğrileri.

Saf platin elektrokatalizörlerde HDT sonunda EAYA’da ciddi bir azalma görülmesine rağmen 4.27’de görüldüğü üzere HDT’den sonra ORR aktivitesinde bir azalma meydana gelmemiş hatta limit akım değerinde bir miktar iyileşme görülmüştür. Açık hat potansiyelinde de değişim olmaması magnetron saçtırma ile hazırlanan platin katalizörlerin stabilitesi hakkında fikir vermektedir. Şekil 4.28’de PtCo(1:3) elektrokatalizörüne ait grafik incelendiğinde yine ORR aktivitesinde kaydadeğer bir azalma meydana gelmemektedir, hatta platinin oksitlenme potansiyeli bir miktar daha anodik yöne kayma göstermektedir. Bu sonuçlar bize ORR reaksiyonun daha kolay gerçekleştiğini ve yapıdaki kobaltın yapıdan ayrılmadığını göstermektedir. PtCo(1:3) örneğinde hızlı gözlenen bu durumu açıklamak için dayanım testinden önce ve sonra alınan XPS spektrumları şekil 4.30’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.30: PtCo(1:3) elektrokatalizörünün HDT önce ve sonrasında XPS spektrumları.

Şekil 4.30’daki XPS dataları incelendiğinde Pt 4f pikinde bir miktar artış görülmektedir yani HDT’den sonra yüzeydeki platinin miktarı artış göstermektedir. Yine partikül yüzeyindeki platinin miktarının artması ile kobalt daha fazla perdelenmiş ve ciddi bir şekilde kobalt pikinde düşüş gözlenmiştir. Buradaki platin

artışının sebebi Özdemir ve arkadaşlarına göre şudur: Kaplama yapılan gaz difüzyon tabakası gözenekli bir yapıya sahiptir. Kaplama sırasında bu gözeneklerin içerisine bir miktar platin partikülleri birikmektedir. Platin miktarındaki ve buna bağlı olarak aktif yüzey alanındaki artışın sebebi uygulanan potansiyel ile birlikte gözeneklerdeki platin partiküllerinin yeterli aktivasyonu sağlayarak core-shell benzeri yapıdaki PtCo partiküllerine doğru hareket ettikleri sanılmaktadır. Core-shell benzeri yapıdaki PtCo elektrokatalizörlerde platinin çözünme göstermemesinin sebebi olarak, platin ile kobalt arasındaki etkileşim sonucunda platinin oksitlenme potansiyelinin daha yüksek değerlere çıkması ve kobalt partiküllerinin platine olan ilgisinin karbona göre daha fazla olması düşünülmektedir.

33 Å Ti PtCo (1:3) katalizöründe ne limit akım değerinde nede açık hat potansiyelinde kaydadeğer bir değişim görülmemektedir. ORR aktivitesinin ciddi bir şekilde korunduğu görülmektedir. Burada titanyumun yapıya kattığı stabilite rahatlıkla görülmektedir. Genel itibariyle magnetron sputterla hazırlanmış katalizörlerin ORR aktivitelerinin HDT'den sonra dahi korunduğu gözlenmektedir.

4.4.2. PEM Test Hücresi Deneylerinin Sonuçları

Bu bölümde daha önce katalizör serilerinde iyi olduğuna karar verilen PtCo(1:3) ve 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizörleri yakıt hücresi ortamında test edilmiş ve saf platinin yakıt ortamındaki performanslarıyla karşılaştırılmıştır. MET hazırlarken 5 cm² olarak hazırlanan katalizör yüzeyine toplamda 75 µL 5% lik nafion çözeltisi eklenmiş ve kurutulmuştur. Daha sonra katalizör tabakaları arasına nafion HP membran konulmuş ve 80 °C, 50 barda 8 dakika bekletilerek preslenmiştir. Burada membran elektrot takımları hazırlanırken(MET) anot katalizörü olarak 22 µg Pt/cm² saf platin yüklemesine sahip gaz difüzyon tabakaları kullanılmıştır. Katod katalizörü olarak saf platin, PtCo (1:3), 33 Å Ti PtCo (1:3) katalizörleri kullanılmıştır. Her bir MEA 5 cm² olarak hazırlanmış ve test edilmiştir.

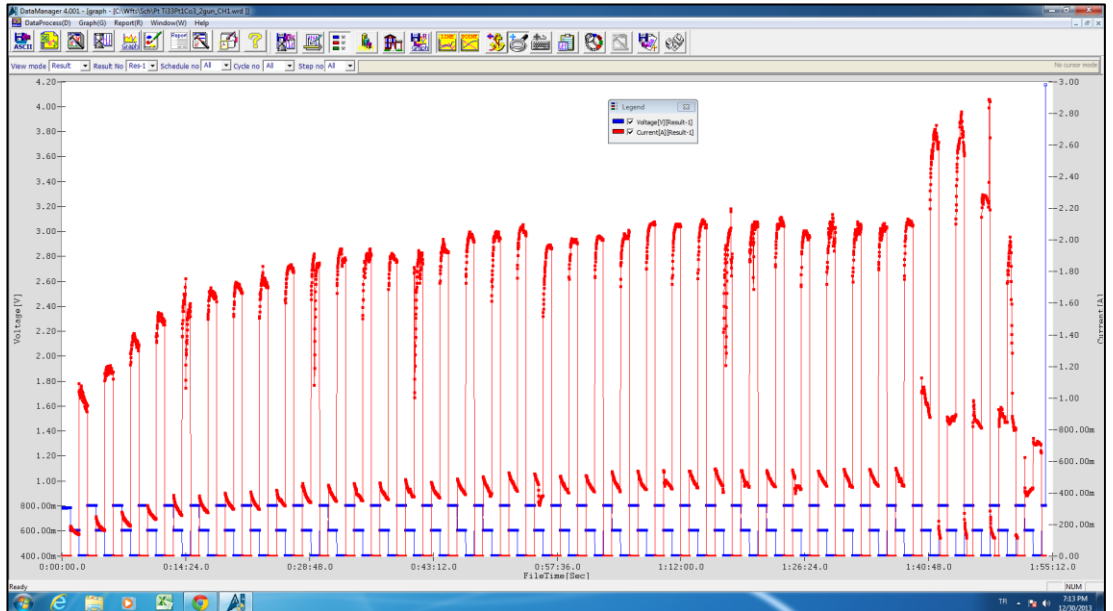
Test şartları ise aşağıdaki gibidir:

- Hidrojen Akış Hızı(Anot): 500 ml/dk
- Oksijen Akış Hızı(Katod): 200 ml/dk
- Oksijen(Saf) ve hidrojen gaz sıcaklıkları: 60 °C'dir

- Test hücresi sıcaklığı: 70 °C'dir(60 C'de yollanan gaz 70 °C'de %90 nemliliğe karşı gelir)
- Test hücresi sıkıştırılırken 3N.m tork uygulanmıştır.
- Kullanılan Membran: Nafion HP(Dupont)
- Basınç: 1 atm

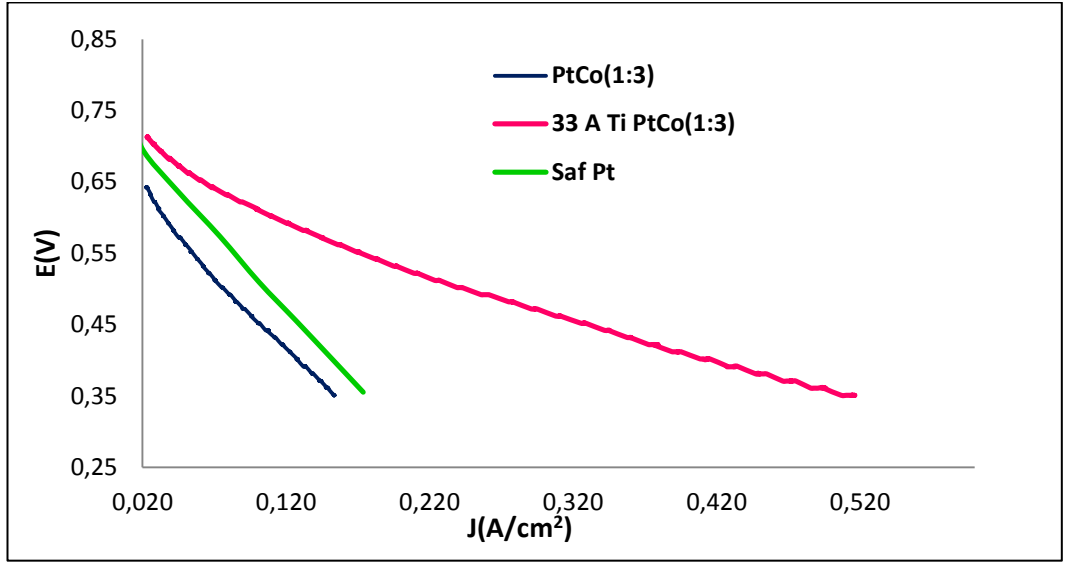
Test işlemine başlamadan evvel yakıt hücresi ortamı azot geçirilerek temizlenmiştir. Hazırlanan MET'lerden hemen polarizasyon grafikleri elde edilmemiş ilk olarak hazırlanan MET'ler Amerikan Fuel Cell Konsülünün uyguladığı protokol ile aktive edilmiştir.

Aktivasyon işlemi nemlendiriciler 60 °C'de, gaz iletim hatları ve hücre ise 70 °C sıcaklıkta iken gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işleminde sırasıyla 0,8V-0,6V ve 0,4V gerilimler de 1'er dakika boyunca hücreden akım çekilmiştir. Bu döngüyü 4,5 saat boyunca tekrarlanmıştır ve buna bağlı olarak gerilim-süre-akım grafiği oluşturulmuştur. Devam eden aktivasyon ile birlikte katalizör yüzeylerinin temizlenmesi, nasyonun nemlendirilmesi vb.. nedenlerden ciddi performans artış görülmüştür. Katodta 33 Å Ti PtCo (1:3) elektrokatalizörü kullanılarak hazırlanan MET'e ait zamana bağlı aktivasyon grafiği şekil 4.31'de verilmiştir.

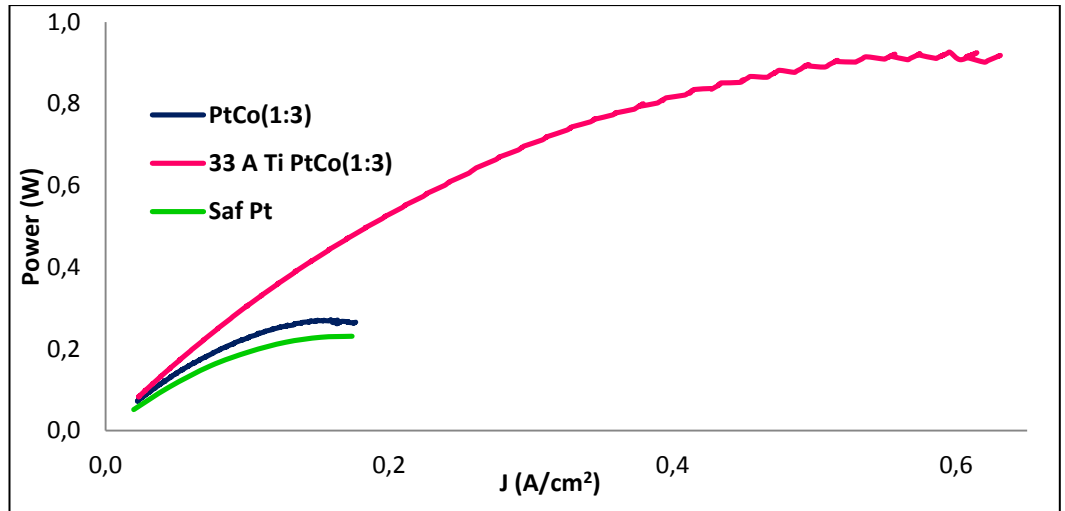


Şekil 4.31: 33 Å Ti PtCo (1:3) elektrokatalizörü kullanılarak hazırlanan MET'e ait zamana bağlı aktivasyon grafiği

Şekil 4.31’de de görüldüğü gibi aktivasyon işlemi devam ettikçe MET lerin performansının iyileştiği görülmüştür. Buradan gerçek performans için MET’in yeteri kadar aktive edilmesinin gerekliliği görülmektedir. Aktivasyonda sonra deneyler yapılmış ve potansiyel 0.35 V’a geldiğinde kesilmiştir. Sonuçlar şekil 4.32-4.33’te verilmiştir.



Şekil 4.32: Saf Pt, PtCo (1:3), 33 Å Ti PtCo (1:3) katalizörlerine ait 70 °C’de PEMYH polarizasyon grafikleri.



Şekil 4.33. Saf Pt, PtCo(1:3), 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizörlerine ait 70 °C’de PEMYH güç eğrileri.

Sonuçlar incelendiğinde Saf platin MET’e göre yaklaşık %50 daha az platin içeren PtCo(1:3) katalizörün katod olarak kullanıldığı MET açık hat gerilimi olarak

en düşük görünmesine karşın güç eğrilerinde 0.35 V'ta 0.2631 W ile 0.23 W olan saf platin MET'den daha yüksek performans göstermiştir. Burada en dikkat çekici durum ise 33 Å titanyum eklenmesiyle görülen performans artışıdır. Titanyum arakatman eklenmiş PtCo(1:3) katalizörü ile hazırlanan MET'de açık hat gerilimi polarizasyon grafiğinde görüldüğü üzere en yüksektir. 0.35V'ta 0.51 A/cm² akım yoğunluğu sağlayan 33 Å Ti PtCo(1:3) ile hazırlanmış MET sırasıyla 0.17 A/cm² ve 0.15 A/cm² akım yoğunluğu gösteren saf platin ve PtCo(1:3) ile hazırlanan MET lerden kabaca 3 kat daha yüksek performans göstermiştir. Ayrıca 0.35 V'ta 0.9167 W güç ile güçleri sırasıyla 0.23W ve 0.263W olan saf platin ve PtCo(1:3) katalizörleri ile hazırlanmış MET'lerden çok daha yüksek performans göstermiştir. 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizörünün saf platine göre yaklaşık %50 daha az platin içermesine rağmen performansında yüksek bir artış görülmesi titanyumun etkisini ortaya koymaktadır. Ti içeren MET'in artan katalitik aktivitesi sülfirik asit içerisinde gerçekleştirilen DV ve RDE deneylerinde görülen artışlar ile uyum içindedir.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

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 çalışma şartlarında katalizör tabakasında meydana gelen karbon korozyonu, platin taneciklerinin çözünüp katalizör tabakasından ayrılması ve katalizör taneciklerinin topaklaşarak elektrokimyasal aktif yüzey alanının azalması yakıt hücresi anot ve katot performansının zamanla azalmasına neden olmaktadır. Tez çalışması kapsamında, yakıt hücresi dayanıklılığını ve performansını artırmak amacıyla katalizör tabakasına yönelik araştırma ve geliştirmeler yapılmıştır. Literatürde pek çok araştırmacı, iletken ve yüksek yüzey alanlı toz destek malzemeleri genellikle karbon yapılar üzerine platini çeşitli yöntemlerle çöktürerek katalizörleri hazırlamaktadırlar. Tez kapsamında magnetron sputter tekniği ile ultra ince, düşük yüklemeli katalizörler toz destek malzemesi üzerine değilde direkt olarak gaz difüzyon tabakası üzerine hazırlanmıştır.

- Sputter saçtırma yöntemiyle ilk olarak optimizasyon amacıyla gaz difüzyon tabakası üzerine $22 \mu\text{gr.cm}^{-2}$ Pt yükleme miktarına sahip olacak şekilde farklı kaplama güçlerinde elektrokatalizörler hazırlanmış ve hazırlanan bu elektrokatalizörler döngüsel voltametri ve döner disk elektrot yöntemleri ile elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Burada 25 W ile yapılan kaplama $29.69 \text{ m}^2/\text{gr Pt}$ ve $4.57 \cdot 10^{-3} J_0^{\text{ap}}(\text{A}/\text{cm}^2)$ değerleriyle en uygun kaplama gücü olarak görülmüştür ve tez çalışmasında bu aşamadan sonra platin kapalamalar için her zaman 25 W değeri kullanılmıştır.
- Pt-Co bimetalik elektrokatalizörleri platin (25W) ve kobalt (15W)'ın sırayla tabakalar halinde cosputter edilerek oluşturulmuştur. Toplam metal miktarı sabit $22 \mu\text{gr.cm}^{-2}$ olacak şekilde üç farklı atomik oranda (Pt/Co oranı 1:3, 1:1 ve 3:1) bimetalik PtCo katalizörleri hazırlanmıştır. Bu serideki en iyi katalizöre karar verebilmek amacıyla döngüsel voltametri ve döner disk elektrot deneyleri yapılmıştır. Sonuçta kobalt artışı ile aktif yüzey alanının platin miktarı azalmasına rağmen arttığı gözlenmiş ve PtCo (1:3) oranı için $90.96 \text{ m}^2/\text{gr}$ platin değeri ile seri içinde maksimum değer olarak bulunmuştur. Kütle aktivasyon polarizasyon eğrilerinde de PtCo (1:3) oranı en iyi katalizör olarak karşımıza çıkmıştır. Her bir

elektrot için yapılan XRD deneyleri sonucunda çok kristalli platine ait karakteristik (111), (220) ve (311) pikleri ve altlık malzemeye ait pikler görülmektedir. Bunların dışında kobalta veya oksitlerine ait bir pik bulunmamaktadır. Platin pikleri ise her bir elektrot için aynı açılar değerlerine sahiptir, bu da platinin ile kobaltın alaşım olarak bulunmadığını göstermektedir.

- Titanyum arakatmana sahip Pt-Co serisinde benzer trend görülmüş ve kobalt artışıyla aktif yüzey alanının arttığı görülmüş ve 33 Å Ti PtCo (1:3) katalizöründe 100.87 m²/grPt ile maksimuma ulaşmıştır. Görüldüğü üzere Ti eklenmesi aktif yüzey alanı üzerinde artışa neden olmuştur. Pt-Co serisine benzer şekilde 33 Å Ti PtCo (1:3) katalizörü kütle polarizasyon eğrilerinde en yüksek değere sahiptir. XRD desenlerinde titanyum görülmemiş sadece platine ait kırınım pikleri görülmüştür ve yine titanyumun yapıda alaşım oluşturmada bulunduğunu platin piklerinden anlaşılmaktadır.

- XRD eğrilerinden Pt (111) pikinin ile partikül boyutu hesaplanmış ve en küçük partikül boyutlarını katalizör serilerinde PtCo(1:3) ve 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizörlerine ait olduğu belirlenmiştir. Partikül boyutlarındaki topaklanmalar/değişimler SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Aslında kobalt artışıyla meydana gelen partikül küçülmesi platin azalmasına rağmen meydana gelen aktif yüzey alan artışını açıklayan bir durumdur fakat tek başına yeterli değildir. Burada XPS spektrumlarındanda görüldüğü üzere kobaltın platini elektronik olarak etkilediği görülmektedir ve meydana gelen aktif yüzey alan artışında meydana gelen elektronik modifikasyonunda etkisinin olduğu ve bu etkinin en belirgin PtCo (1:3) elektrokatalizöründe ortaya çıktığı döner disk deneylerinden ve XPS analizlerinden görülmektedir. Ancak buradaki elektronik etkileşimin nasıl gerçekleştiğinin anlaşılması için daha farklı tekniklerle katalizör yüzeyleri incelenmelidir. Döner disk elektrot deneyleri sonucunda platinin indirgenme potansiyeli her iki katalizör serisinde görüldüğü üzere kobalt ilavesi ile orantılı olarak daha anodik değerlere kayma göstermekte, yani platinin yüzeyinde türler daha zayıf olarak bağlanmaktadır.

- Bazı ortamda yapılan döngüsel voltametri deneyleri sonucunda kobalta ait pik yine görülmemektedir. Bu da platin partiküllerinin kobalt partiküllerini sardığını ve ortamla ilişkisini tamamen kestiğini net bir şekilde belirtmektedir.

- Dayanım testleri sonucunda platin katalizörlerin aktif yüzey alanlarında yaklaşık %15'lük bir azalma varken, PtCo(1:3) katalizöründe ise aktif yüzey alanı krunmaktadır. 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizöründe ise yaklaşık %11.5'lik alan artışı olmaktadır.
- Yakıt hücresi test sonuçlarında 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizörü PtCo(1:3) katalizöründen yaklaşık 4 kat daha yüksek güç sağlayarak titanyumun etkisini tez kapsamında yapılan diğer elektrokimyasal deneylerle paralel olarak ortaya koymuştur.
- Amerikan enerji departmanı hidrojen ve yakıt pili 2011 programında öngörülen 2020 platin grup metal(pgm) hedefi 0.125 g(pgm)/kw'tır. Yaptığımız çalışmada geldiğimiz nokta 0.177 g(pgm)/kw'tır ve 2020 hedefine yakındır. Yaptığımız çalışmada met'ler hazırlanırken anod katalizörü olarak saf pt kullanıldı. Eğer anod tarafındada 33 Å Ti PtCo(1:3) katalizörü kullanılsaydı Pt miktarından % 31.34 oranında kısılabilir ve böylece hedeflenen noktanın dahi ötesine geçilebilir. Yapılacak optimizasyolar ile bu sonuçlar çok daha ileriye götürülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Rikukawa M., Sanui K., (2000),“Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers”, Progres in Polymer Science, 25 (10), 1463-1502.
- [2] Jochen Kerres A., (2001),“Development of ionomer membranes for fuel cells”, Journal of Membrane Science ,185 (1), 3–27.
- [3] Kreuer K. D., (2001),“On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells”, Journal of Membrane Science 185 (1), 29–39.
- [4] Kreuer K. D., (2002),“On Solids with Liquidlike Properties and the Challenge To Develop New Proton-Conducting Separator Materials for Intermediate-Temperature Fuel Cells”, ChemPhysChem, 3, 9, 771–775.
- [5] Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U., (2000),“Fuel Cells: Principles, Types, Fuels and Applications”, ChemPhysChem, 1 (4), 162-193.
- [6] Yılmaztürk S., (2009),“Yakıt Hücreleri için Tabakalı Kaplama Yöntemi ile Polimer Elektrolit Membranların Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [7] Charles S., Morrison A. E., (2002),“From curiosity to power to change the world”, Solid State Ionics, 152-153, 1-13.
- [8] Banerjee S., Curtin D. E., (2004),“Nafion perfluorinated membranes in fuel cells”, Journal of Chemistry, 125 (8), 1211-1216.
- [9] Ulusoy I., (2012),“Yakıt Hücresi Sisteminde Elektrokimyasal ve Mikrobiyolojik Yaklaşım ile Elektron Transfer Mekanizmasının İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [10] Barbir F., (2005), “PEM fuel cells: theory and practice”, 2nd Edition, Academic Pres.
- [11] Larminie J., Dicks A., (2003),“Fuel Cell Systems Explained”, 2nd Edition, Wiley Copyrighted Material.
- [12] Norby T., (2001),“The promise of protonics”, Nature, 410, 877-878.
- [13] Dinh Hn., (2000),“ Electrocatalysis İn Direct Methanol Fuel Cells: İn-Situ Probing of PtRu Anode Catalyst Surfaces”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 491 (1-2), 222-233.
- [14] Zhang J., (2000),“PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers”, 1st Edition, Springer.

- [15] Weberra W. B. C., Zhang L., Liu H., Lee K., Marques A. L. B., H. Wang , J. Zhang, (2007), “A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction”, *Journal of Power Sources*, 173 (2), 891-908.
- [16] Chang T. C., Ho W. Y., Hwang J., Wang D. Y., (2006), “Electrochemical performance of PEM fuel cell with Pt-Ru electro-catalyst layer deposited by sputtering”, *Surface Coating Technology*, 201 (7), 4442-4446
- [17] Min M., Cho J., Cho K., Kim H., (2000), “Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications”, *Electrochimca Acta* 45 (25-26), 4211–4217.
- [18] Lima F. H. B., Castro J. F. R., Santos L. G., Ticianelli E. A., (2009), “Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Pt-Co nanoparticles with low Pt content”, *Journal of Power Sources*, 190 (2), 293-300.
- [19] Ticianelli E. A., Berry J. G., Srinivasan S., (1991), “Dependence of performance of solid polymer electrolyte fuel cells with low platinum loading on morphologic characteristics of the electrodes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (7), 597–605.
- [20] Costamagna P., Srinivasan S., (2001), “Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental science aspects”, *Journal of Power Sources*, 102 (1-2), 242–252.
- [21] Gasteiger H. A., Kocha S. S., Sompalli B., Wagner F. T., (2005), “Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs”, *Applied Catalyst B: Environmental*, 56 (1-2), 9–35.
- [22] Kinoshita K., (1990), “Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes”, *Journal of Electrochemical Society* 137 (3), 845–848.
- [23] Peuckert M., Yoneda T., Dalla Betta R. A., Boudart M., (1986), “Oxygen reduction on small supported platinum particles”, *Journal of Electrochem Society* 133 (5), 944–947.
- [24] Songa C., Tang Y., Zhang J. L., Zhang J., Wang H., Shen J., McDermid S., Li J., Kozak P., (2007), “PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120 °C”, *Electrochimca Acta*, 52 (7), 2552–2561.
- [25] Antolini E., Salgado J. R. C., Giz M. J., Gonzales E. R., (2005), “Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in PEMfuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (11), 1213-1220.
- [26] Santiago E. I., Varanda L. C., Villullas H. M., (2007), “Carbon-Supported Pt-Co Catalysts Prepared by a Modified Polyol Process as Cathodes for PEM Fuel Cells”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (7), 3146-3151.

- [27] Huang Q., Yang H., Tang Y., Lu T., Akins D. L., (2006), "Carbon-supported Pt-Co alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction", *Electrochemistry Communications*, 8 (8), 1220-1224.
- [28] Vishnyakov V. M., (2006), "Proton exchange membrane fuel cells", *Vacuum*, 80 (10), 1053-1065.
- [29] Bultel O., Bultel Y., Ozil P., Durand R., (2007), "Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges", *Journal of Power Sources*, 167 (2), 235-42.
- [30] Jeon G. Y., Choi H. J., Yun Y. H., Cha I. S., Kim D. M., Choi J. S., Jung J. H., Yoon J. P., (2007), "PEM (proton exchange membrane) fuel cell bipolar plates", *Electrical Machines and Systems*, 901 (5), 1977.
- [31] Jeon U. S., Ahn S. Y., Choi Y. M., Kim K. K., Cho E. A., Ha H. Y., Hong S. A., Oh I. H., (2004), "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), 1088-1096.
- [32] Davies D. P., Adcock P. L., Turpin M., Rowen S. J., (1999), "Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells", *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (1), 101-105.
- [33] Davies D. P., Adcock P. L., Turpin M., Rowen S. J., (2000), "Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells", *Journal of Power Sources* 86 (1-2), 237-242.
- [34] Busick D., Wilson M., (2000), "Development of composite materials for PEFC bipolar plates", *New Materials for Batteries and Fuel Cells*, 8 (11), 247-251.
- [35] Heinzl A., Mahlendorf F., Niemzig O., Kreuz C., (2004), "Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* 131, (1-2), 35-40.
- [36] Wang H., Turner J. A., (2010), "Reviewing Metallic PEMFC Bipolar Plates", *Fuel Cells*, 10 (4), 510-519.
- [37] Panchenko A., (2004), "Polymer electrolyte membrane degradation and oxygen reduction in fuel cells: an EPR and DFT investigation", *Doktora Tezi, Institute für Phzsikalische Chemie der Universität*.
- [38] Curzon F. L., Ahlborn B., (1975), "Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output", *American Journal of Physics*, 43 (1), 22-24.
- [39] Watanabe M., Tsurumi K., Mizukami T., Nakamura T., Stonehart P., (1994), "Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for

- Phosphoric-Acid Fuel-Cells”, *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (10), 2659-2668.
- [40] Mukerjee S., Srinivasan S., (1993), “Enhanced Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Platinum Alloys in Proton-Exchange Membrane Fuel-Cells”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 357 (1-2), 201-24.
 - [41] Jalan V., Taylor E. J., (1983), “Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric-Acid”, *Journal of The Electrochemical Society* 130 (11), 2299-2301.
 - [42] Santiago E. I., Varanda L. C., Villullas H. M., (2007), “Carbon-Supported Pt-Co Catalysts Prepared by a Modified Polyol Process as Cathodes for PEM Fuel Cells”, *Journal of the Physical Chemistry C*, 111 (7), 3146-51.
 - [43] Paffett M. T., Beery J. G., Gottesfeld S., (1988), “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), 1431-1436.
 - [44] Beard B. C., Ross P. N., (1986), “Characterization of a Titanium-Promoted Supported Platinum Electrocatalyst”, *Journal of The Electrochemical Society* 133 (9), 1839-1845.
 - [45] Duong H. T., Rigsby M. A., Zhou W. P., Wieckowski A., (2007), “Oxygen reduction catalysis of the Pt₃Co₁ alloy in alkaline and acidic media studied by x-ray photoelectron Spectroscopy and electrochemical methods”, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (36), 13460-13465.
 - [46] Antolini E., Salgado J. R. C., Giz M. J., Gonzales E. R., (2005), “Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in PEM fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (11), 1213-1220.
 - [47] Bock C., MacDougall B., LePage Y., (2004), “Dependence of CH₃OH oxidation activity for a wide range of PtRu alloys - Detailed analysis and new views”, *Journal of Electrochemical Society*, 151 (8), 1269-1278.
 - [48] Machida K., Fukuoka A., Ichikawa M., Enyo M., (1991), “Preparation of Platinum Cluster-Derived Electrodes from Metal-Carbonyl-Complexes and Their Electrocatalytic Properties for Anodic-Oxidation of Methanol”, *Journal of Electrochemical Society*, 138 (7), 1958-1965.
 - [49] Dickinson A. J., Carrette L. P. L., Collins J. A., Friedrich K. A., Stimming U., (2002), “Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications”, *Electrochim Acta*, 47 (22-23), 3733-3739.
 - [50] Alonso-Vante N., (2006), “Carbonyl tailored electrocatalysts”, *Fuel Cells*, 6, (3-4), 182-189.

- [51] Teranishi T., Hosoe M., Tanaka T., Miyake M., (1999), "Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition", *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (19), 3818-3827.
- [52] Bronstein L. M., (2003), "Nanoparticles made in mesoporous solids", *Topics in Current Chemistry*, 226, 55-89.
- [53] Cherstiouk O. V., Siminov P. A., Zaikovskii V. I., Savinova E. R., (2003), "CO monolayer oxidation at Pt nanoparticles supported on glassy carbon electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554-555, 241-251.
- [54] Maillard F., Eikerling M., Cherstiouk O. V., Schreier S., Savinova E., Stimming U., (2004), "Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility", *Faraday Discussions*, 125, 357-377.
- [55] Gelin P., Primet M., (2002), "Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review", *Applied Catalyst B-Environmental*, 39 (1), 1-37.
- [56] Rodriguez F. J., Sebastian P. J., Solorza O., Perez R., (1998), "Mo-Ru-W chalcogenide electrodes prepared by chemical synthesis and screen printing for fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (11), 1031-1035.
- [57] Pileni M. P., (1993), "Reverse Micelles as Microreactors", *Journal of Physical Chemistry*, 97 (27), 6961-6973.
- [58] Petit C., Pileni M. P., (1988), "Synthesis of Cadmium-Sulfide Insitu in Reverse Micelles and in Hydrocarbon Gels", *Journal of Physical Chemistry*, 92 (8), 2282-2286.
- [59] Courty A., Lisiecki I., Pileni M. P., (2002), "Vibration of self-organized silver nanocrystals", *Journal of Chemical Physics*, 116 (18), 8074-8078.
- [60] Salzemann C., Lisiecki I., Brioude A., Urban J., Pileni M. P., (2004), "Collections of copper nanocrystals characterized by different sizes and shapes: Optical response of these nanoobjects", *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (35), 13242-13248.
- [61] Xiong L., Manthiram A., (2005), "Catalytic activity of Pt-Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells", *Solid State Ionics*, 176 (3-4), 385-392.
- [62] Godoi D. R. M., Perez J., Villullas H. M., (2007), "Influence of particle size on the properties of Pt-Ru/C catalysts prepared by a microemulsion method", *Journal of Electrochemical Society*, 154 (5), 474-479.

- [63] Eriksson S., Nylén U., Rojas S., Boutonnet M., (2004), "Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis", *Applied Catalysis A*, 265 (2), 207-219.
- [64] Shimazu K., Weisshaar D., Kuwana T., (1987), "Electrochemical dispersion of Pt microparticles on glassy carbon electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 223 (1-2), 223-234.
- [65] Zoval J. V., Lee J., Gorer S., Penner R. M., (1998), "Electrochemical preparation of platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces", *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (7), 1166-1175.
- [66] Lu G., Zangari G., (2005), "Electrodeposition of platinum on highly oriented pyrolytic graphite Part I: electrochemical characterization", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (16), 7998-8007.
- [67] Antoine O., Durand R., (2001), "In situ electrochemical deposition of Pt nanoparticles on carbon and inside Nafion", *Electrochemical and Solid-State Letter*, 4 (5), 55-58.
- [68] He Z., Chen J., Liu D., Tang H., Deng W., Kuang Y., (2004), "Deposition and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for methanol electrooxidation", *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2-3), 396-401.
- [69] Georgolios N., Jannakoudakis D., Karabinas P., (1989), "Electrodeposition of pan-based carbon fibres", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 264 (1-2), 235-245.
- [70] Xue X., Liu C., Xing W., Lu T., (2006), "Physical and electrochemical characterizations of PtRu/C catalysts by spray pyrolysis for electrocatalytic oxidation of methanol", *Journal of Electrochemical Society*, 153 (5), 79-84.
- [71] Sivakumar P., Ishak R., Tricoli V., (2005), "Novel Pt–Ru nanoparticles formed by vapour deposition as efficient electrocatalyst for methanol oxidation: Part I Preparation and physical characterization.", *Electrochim Acta* 50, 3312.
- [72] Zhong D., Mishra B., Moore J. J., Madan A., (2004), "Effect of pulsed plasma processing on controlling nanostructure and properties of thin film/coatings", *Surf Eng* 20, 19.
- [73] Uzunoğlu A., (2011), "PEM Tipi Yakıt Hücreleri İçin Karbon-Silika Kompozit Destek Malzemesi Kullanılarak Pt ve Pt-M Katalizörlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [74] Shim J., Lee C. R., Lee H. K., Lee J. S., Cairns E. J., (2001), "Electrochemical characteristics of PtWO₃/C and Pt-TiO₂/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Power Sources*, 102 (1-2), 172-177.

- [75] Özdemir O. K., (2012), “Magnetron Sputter Yöntemiyle Pem Tipi Yakıt Hücreleri İçin Katalizör Hazırlanması”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında doğan Aydın Haşimoğlu, eğitimine Darıca İlkokulunda başlamış ve 1995 yılında Annibal Anadolu Lisesini kazanarak ortaokul ve lise eğitimine devam etmiştir. 2004 yılında Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümüne girerek üniversite eğitimine devam etmiştir. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Hali hazırda Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliğinde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.