T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ

ENSTİTÜSÜ

MAGNETRON SPUTTER YÖNTEMİYLE PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KATALİZÖR HAZIRLANMASI

Oğuz Kaan ÖZDEMİR

DOKTORA TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

GEBZE

2012

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ

ENSTİTÜSÜ

MAGNETRON SPUTTER YÖNTEMİYLE PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KATALİZÖR HAZIRLANMASI

Oğuz Kaan ÖZDEMİR

DOKTORA TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

TEZ DANIŞMANI

Prof.Dr. Ali ATA

GEBZE

2012

DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02.11.2012 tarih ve 2012/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/11/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Oğuz Kaan ÖZDEMİR'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE : Doç. Dr. Haluk GÖRGÜN

ÜYE :Doç Dr. Osman ÖZTÜRK

ÜYE :Yrd. Doç Dr. Mehmet TARAKÇI

ÜYE :Yrd. Doç. Dr. Kemal KORKMAZ

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

Not: Formdaki boşluklar mutlaka Ms Word ortamında doldurulacak.

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: SPUTTER MAGNETRON YÖNTEMİYLE PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KATALİZÖR HAZIRLANMASI

YAZAR ADI: OĞUZ KAAN ÖZDEMİR

Bilindiği üzere sputter magnetron yöntemi diğer yöntemler ile kıyaslandığında temiz yüzey oluşturması, öok düşük yükleme miktarlarının sağlanabilmesi ve homojen bir yüzeyin oluşturulması gibi avantajlara sahiptir. Bu avantajlarından dolayı sputter magnetron günden güne daha da önem kazanmaktadır.

İlk olarak, bir seri Pt ince filmi dc magnetron yöntemiyle daoğrudan hidrofobik mikroporoz tabaka içeren karbon kağıdı üzerine veya aynı karbon kağıdı üzerine kaplanan farklı kalınlıklarda ki Ti tabakasının üzerine biriktirilmiştir. Elektrokimyasal deneyler sonucunda 33 Å Ti altlık üzerine 22 $\mu gr.cm^{-2}$ Pt yüklemesine sahip katalizörler Ti altlık içermeyen katalizörlere göre mekanik dayanım, yükse yüzey alanına ve geliştirilmiş katalizör etkinliğine sahiptir. Katot kısmını oluşturan MEA'ların karşılaştırılması sonucunda, Ti altlık içeren elektrotların sadece Pt içeren elektrotlara nazaran daha üstün olduğu görülmektedir.

İkinci olarak, farklı atomik oranlardaki PtCo filmleri yine ticari karbon kağıdı üzerine, oda sıcaklığında dc magnetron sputter yöntemiyle biriktirilmiştir. Bu filmlerin oksijen indirgenme reaksiyonuna karşı aktiviteleri döngüsel voltametri, lineer tarama voltametresi ve döner disk elektrot yöntemleri ile incelenmiştir. İncelemeler sonucunda artan Co oranı ile elektrokimyasal aktif yüzey alanının arttığını ve en yüksek aktif alan PtCo(1:3) için (47.54 $m^2.g_{pt}^{-1}$) bulunmuştur. XPS deneylerine göre ve uygulanan sputter parametrelerine göre oluşan bu etki Pt ve Co parçacıklarının core-shell yapısını oluşturduğunu göstermektedir

SUMMARY

THESIS TITLE: PREPARATION OF CATALYST FOR PEM TYPE FUEL CELL BY MAGNETRON SPUTTER

AUTHOR: OĞUZ KAAN ÖZDEMİR

We all know that sputter magnetron has some advantages such as very clean surface and homogenous surface, in comparison to other thecniques. Because of these significant advantages, sputter magnetron is getting more and more important each day.

Firstly, a series of thin Pt films were deposited by dc magnetron sputtering directly on a commercial hydrophobic carbon paper substrate having a thin microporous Vulcan-XC72 layer or upon a thin Ti sublayer sputtered on the top of the microporous carbon film. The catalyst with ultralow Pt loading of 22 $\mu g.cm^{-2}$ deposited on a 33Å thick Ti sublayer is robust, mechanically stable, possesses highly developed surface area and improved catalytic efficiency. Its performance as a MEA cathode in a single hydrogen PEM fuel cell proved to be much superior compared to that of MEA with the same cathode Pt loading but without Ti sublayer.

Secondly, A series of thin PtCo films with different metal ratios were deposited by dc magnetron sputtering directly on a commercial hydrophobic carbon paper substrate at room temperature. Their electrocatalytic properties toward the oxygen reduction reaction 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 leads to rise in the electrochemical active surface area (EASA) reaching a maximum of 47.54 $m^2.g_{Pt}^{-1}$ for PtCo(1:3). Based on the performed XPS analysis and the applied sputtering mode the observed effects are explained with formation of core-shell type catalytic surfaces.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Sayın danışmanım Prof. Dr. Ali ATA'ya ve bu çalışmaya başlamamı sağlayan ve her zaman yardımlarını benden esirgemeyen Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim. Doktora sürem boyunca bana yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ahmet EKERİM hocama ayrıca teşekkür etmek isterim.

Doktora hayatım boyunca çalıştığım konuda uzmanlaşmamı sağlayan, tecrübesi ve bilgileri ile bana her zaman yardımcı olan Doç. Dr. Evelina SLAVCHEVA'ya teşekkür ederim.

Laboratuardaki deneysel çalışmalarım sırasında desteklerini her zaman hissettiğim sevgili çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Aydın HAŞİMOĞLU'na, Arş. Gör. Ali Sems AHSEN'e, Arş. Gör. Salim Levent AKTUĞ'a, Arş. Gör. Salih DURDU' ya, Uzman Ömer Faruk DENİZ'e, Uzman Ahmet NAZIM'a teşekkürleri bir borç bilirim. Tüm çalışmalarım boyunca her türlü laboratuar imkanını kullanmamı sağlayan GYTE Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Nanoteknoloji Araştırma Merkezi çalışanlarına da ayrıca teşekkür etmek isterim.

Doktara çalışmam boyunca sabırla bekleyen, bana her zaman destek olan, her türlü koşulda benim yanımda olan çok sevgili eşim Ayşin ÖZDEMİR'e sabrından ve hoş görüsünden dolayı teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca benim yanımda olan, beni çalışmaya teşvik eden, maddi manevi her türlü yardımlarını sunan çok saygı değer annem Selvinaz ÖZDEMİR'e, babam Veysel ÖZDEMİR'e ve ağabeyim Yavuz Hakan ÖZDEMİR'e en içten dileklerimle minnetlerimi sunar ve her şey için tekrar teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa No:
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. Giriş	1
2. Yakıt Hücresi	4
2.1. PEM Yakıt ücresi	7
2.1.1 PEM Yakıt Hücresinin Bileşenleri	7
2.1.1.1 Polimer Elektrolit Membran	8
2.1.1.2 Elektrot	9
2.1.1.3 Çift Kutuplu Plakalar ve Diğer Bileşenler	12
2.2 PEM Yakıt Hücresinin Termodinamiği	12
2.2.1 Oksijen İndirgenme Reaksiyonu	13
2.2.1.1 Karışık Pt Yüzeyi ve Redox Reaksiyonu	15
2.2.2 Hidrojen Oksitlenme Reaksiyonu	16
2.2.3 Reaksiyon Isısı	18
2.2.4 Gibbs Serbest Enerjisi	19
2.2.5 Tersinir Yakıt Hücresi Potansiyeli	19
2.2.6 Teorik Açık Devre Potansiyeli	20
2.2.7 Yakıt Hücresinin Verimliliği	21
2.2.7.1 Carnot Verimliliği	21
2.2.7.2 Teorik Yakıt Hücresi Verimliliği	22
3. Reaksiyon Kinetiği	24
3.1 Reaksiyon Hızı	24
3.2 Akım Yoğunluğu ve Değişim Akım Yoğunluğu	24
3.3 Arrhenius Denklemi ve Geçiş Durum Teorisi	26
3.4 Butler-Volmer Denklemi	27

3.5 Tafel Denklemi 29
3.6 Pt Katalizör Yüzeyinde Oksijen İndirgenme Reaksiyon Kinetiği 30
4. Polarizasyon Eğrileri 33
4.1 Polarizasyon 33
4.2 Polarizasyon Eğrisi 33
4.3 Voltaj Kayıpları 34
4.3.1 Aktivasyon Kayıpları 35
4.3.2 Direnç Kayıpları 36
4.3.3 Kütle Transferi Kayıpları 37
4.3.4 Yakıt Sızıntısı Kayıpları 39
4.3.5 Kayıplar Sonunda Hücre Potansiyeli 39
5. Katalizörler 41
5.1 Katalizör Bileşenleri ve Yapıları 42
5.2 Katalizör Tabakasının Fonksiyonu 43
5.3 Katalizör Tabakasının Performansı 44
5.3.1 Bağlayıcı Türü ve Miktarı 44
5.3.2 Katalizör Destek Malzemesi 46
5.4 Katalizörlerin Dayanımı ve Etkileyen Parametreler 47
5.4.1 Çalışma Koşulları 48
5.4.2 Hazırlama Yöntemleri 49
6. Sputter Magnetron 51
6.1Yüksek Vakum Şartlarında Yüzey Sentezleme 51
6.2 Yüzey Geliştirmede Kullanılacak Çok Fonksiyonlu Sistem 53
6.3 Sentezlenen Yüzeylerin Karakterizasyonu 56
6.4 Pt Esaslı Katalizör Geliştirme 61
7. Katalizörlerin Karakterizasyonu 65
7.1 Fiziksel Karakterizasyon 65
7.1.1 X-ışını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) 65
7.1.2 Ultraviole Fotoelektron Spektroskopi (UPS) 65
7.1.3 Geçirgenli Elektron Mikroskobu (TEM) 65
7.1.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 67
7.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri 69
7.2.1 Döngüsel Voltametri (CV) 69
7.2.2 Döner Disk Elektrot (RDE) 72

7.2.3 Elektron-Empedans Yöntemi (EIS) 74
7.2.3.1 Eş değer Devre 76
8. Deneysel 82
8.1 Magnetron Saçtırma ile Pt Esaslı Elektrotların Geliştirilmesi 82
8.2 Düşük Miktarda Pt Katalizör İçeren Elektrotların Hazırlanması 88
8.2.1 Farklı Miktarda Katalizör İçeren Elektrotların Aktif Yüzey Alanının Belirlenmesi 88
8.2.2 Farklı Miktardaki Katalizör İçeren Elektrotların Oksijen İndirgenme Aktivitelerinin İncelenmesi 91
8.2.3 Farklı Miktarlarda Katalizör İçeren Elektrotların PEM Sonuçları 96
8.3 Ti Arakatmanın Magnetron Sputterla Kaplanmış Pt İnce Filmlerin Katalitik Verimine Olan Etkisi 99
8.3.1 Katalitik İnce Film Hazırlanması 99
8.3.2 Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları 100
8.3.3 Döner Disk Eletktrot (RDE) Deneyleri 103
8.3.4 PEM Test Hücresi Deneylerinin Sonuçları 108
8.4 Pt-Co Katalitik İnce Filmlerin Hazırlanması 110
8.4.1 Farklı Oranlarda PtCo İçeren Elekrotların Hazırlanması 120
8.4.2 Farklı Oranlarda PtCo İçeren Elekrotların Döner Disk Elektrot Deneyleri 127
8.4.3 Farklı Oranlarda PtCo İçeren Elekrotların XPS Deneyleri 129
8.4.4 Farklı Oranlarda PtCo İçeren Elekrotların Dayanım Deneyleri 132
8.4.5 Farklı Oranlarda PtCo İçeren Elekrotların Empedans Deneyleri 141
9. Sonuçlar 145
KAYNAKLAR DİZİNİ 149
ÖZGEÇMİŞ 161

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG_f : Oluşum serbest enerjisi

ΔG_f^o: Standart serbest eneji değişimi

F : Faraday sabiti

E: Yakıt hücresi potansiyeli

n: Reaksiyonun gerçekleşmesi sırasında geçen elektron sayısı

T^o: Standart sıcaklık

ΔS^o: Standart entropi değişimi

E_{Trk}: Teorik yakıt hücresi potansiyeli

E_c^r : Katot potansiyeli

E_a^r : Anot potansiyeli

η : Verim

V_f : İndirgenme reaksiyonu hızı

k_f : İndirgenme reaksiyonu hız sabiti

C_{ox}: Reaksiyona girenlerin yüzey konsantrasyonu

V_b: Oksitlenme reaksiyonu hızı

k_b: Oksitlenme reaksiyonu hız sabiti

C_{Rd}: Reaksiyona girenlerilerin yüzey konsantrasyonu

i: Akım yoğunluğu

E_a: Aktivasyon enerjisi

A: Sıcaklık faktörü

k_B: Boltzman sabiti

h: Planck sabiti

ΔG_{ch}: Serbest enerjinin kimyasal bileşeni

α: Transfer etkinliği

k_o: Standart potansiyel hız sabiti

E_{eq}: Tersinir denge potansiyeli

C^b: Reaksiyona girenlerin bulk konsantrasyonu

η: Aşırı gerilim

ΔV_{act}: Aktivasyon kaybı

R_{ohm}: Ohmik direnç

N: Reaktantların akışı

D: Reaktantların difüzyon etkinliği

A: Elektrot Aktif alanı

δ: Difüzyon mesafesi

i_L: Limit akım yoğunluğu

I: Hücreden çekilen akım

r: Direnç

i_n: Yakıt sızıntısında elde edilecek akım

i_o: Değişim akım yoğunluğu

R: Gaz sabiti

I_s: Dedektörde gözlemlenen fotoelektron yoğunluğu

f : X-ışını akısı

σ: Atomik orbitalin fotoelektrik etki alanı

Φ: Dedektör açısı

w: Açısal frekans

C: Kapasitans

L: İndüktans

R_Ω: Çözelti ve korozyona uğrayan elektrot film direnci

W: Warburg empedansı

Z': Real direnç

Z'': İmajiner direnç

i': Real akım

i'': İmajiner akım

i_0^{ap}: Görülebilir değişim akım yoğunluğu

i_0: Değişim akım yoğunluğu

b: Tafel eğimi

TEM: Geçirimli elektron mikroskobu

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

RDE: Döner disk elektrot

CV : Döngüsel voltametri

XRD: X-ışını kırılımı

EASA: Elektrokimyasal aktif yüzey alanı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No		Sayfa No
2.1	Elektrik üretimi (a) ısıl makineler, (b) yakıt hücresi	4
2.2	Yakıt hücresi çeşitleri.	6
2.3	PEM yakıt hücresini oluşturan parçalar.	8
2.4	Nafyo'nun kimyasal yapısı (a) ve nemli ortamda faz ayrımı (b) (c)	9
2.5	Gaz difüzyon tabakası ile membran arasındaki reaktif bölge	11
2.6	O_2 indirgenme reaksiyonunu oluşturan alt reaksiyonlar	14
2.7	Farklı sıcaklık ve standart basınç altında teorik verimlilik	23
3.1	Pt çalışma elektrodu üzerinde Tafel eğrileri	31
4.1	Anot ve Katot'da oluşan aşırı gerilimler	33
4.2	Şematik olarak Polarizasyon eğrisi	34
4.3	Yakıt hücresinde meydana gelen kayıplar	35
5.1	Gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakası ve membrandan oluşan aktif bölge	41
5.2	Üç-fazlı arayüzeyin şematik gösterimi	44
6.1	BESTEC ve SPEC firmalarınca üretilmiş çoklu UHV sistemi	55
6.2	$TiNO_x$' den alınmış bir XPS spektrumu	56
6.3	500^0C da tavlanmış PtCo yüzeyinden alınmış UV fotoelektron spektrası	60
6.4	Sputter yöntemi ile kaplama işleminin gösterilişi	62
7.1	Şematik Olarak Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)	67
7.2	Döngüsel Voltametri (CV) Cihazı	70
7.3	Döngüsel Voltametri Eğrisi	71
7.4	Döngüsel Voltametri deneyi sırasında oluşan reaksiyonlar	71
7.5	Döner Disk Elektrot Polarizasyon eğrisi	74
7.6	Z_1 ve Z_2 empedans vektörlerini gösteren Arjand diyagramı	76
7.7	Basit Randles devresi	77
7.8	Şekil 7.7'de ki devrenin karmaşık düzlem cevabı	77
7.9	Warburg empedans bileşenleri içeren eşdeğer devre	78
7.10	Warburg empedans bileşeninin kompleks düzlem cevabı	79
7.11	Şekil 7.9'da ki devrenin kompleks düzlem cevabı	79

7.12 Basit elektrokimyasal sistemin Nyquist eğrisi 80
7.13 Basit Nyquist diyagramları ve eşdeğer devreler 81
8.1 Karbon kağıdı üzerine 66 $\mu g.cm^{-2}$ Pt katalizör kaplanan numunenin XPS grafiği 83
8.2 Karbon kağıdı üzerine 66 $\mu g.cm^{-2}$ Pt katalizör kaplanan numunenin SEM ve EDAX grafiği 83
8.3 Karbon kağıdı üzerine 66 $\mu g.cm^{-2}$ Pt katalizör kaplanan numunenin XRD sonuçları 84
8.4 Karbon kağıdı üzerine 66 $\mu g.cm^{-2}$ Pt katalizör kaplanan numunenin Döngüsel Voltametri deney sonuçları 85
8.5 Karbon kağıdı üzerine 66 $\mu g.cm^{-2}$ Pt katalizör kaplanan numunenin Döner Disk Elektrot deney sonuçları 87
8.6 Farklı miktarlarda Pt içeren katalizör tabakalarının döngüsel voltametri deney sonuçları (a=10$\mu g.cm^{-2}$, b=14 $\mu g.cm^{-2}$, c=22 $\mu g.cm^{-2}$) 89
8.7 22 $\mu g.cm^{-2}$ yükleme miktarına sahip elektrodun farklı döndürme hızlarındaki polarizasyon eğrileri 92
8.8 Kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrileri (a=10$\mu g.cm^{-2}$, b=14 $\mu g.cm^{-2}$, c=22 $\mu g.cm^{-2}$) 93
8.9 Farklı yükleme miktarları için kütle aktiviteleri 94
8.10 22 $\mu g.cm^{-2}$ platin içeren elektrodun farklı sıcaklıklarda ki değişim akım yoğunluğu için hazırlanan Arhenius eğrisi 95
8.11 Anot ve Katot kısımları 22 $\mu g.cm^{-2}$ Pt kaplanmış gaz difüzyon tabakalarından oluşan MEA'nın potansiyel ve güç eğrileri 97
8.12 22 $\mu g.cm^{-2}$ Pt kaplanmış gaz difüzyon tabakasının farklı sıcaklıklardaki döngüsel voltametri eğrileri 97
8.13 22 $\mu g.cm^{-2}$ Pt içeren elektrotların döngüsel voltametri ve döner disk elektrot deneylerinden önce ve sonraki XPS sonuçları 98
8.14 I3/C1/Ti0 (a) ve I3/C1/Ti33 (b) örneklerinin döngüselvoltametri deneyinden önce (solda) ve sonra (sağda) EDX analizleri 102
8.15 60°C sıcaklıkta 0.5M H_2SO_4 çözeltisinde 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızında elde edilen döngüsel voltammogram sonuçları 103
8.16 30 ^{o}C'de 0.5M H_2SO_4 çözeltisinde 1600 rpm döngüsel hızda RDE polarizasyon grafikleri 104

8.17 İncelenen örnekler için kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel grafikleri 105
8.18 Arakatmanı Ti'lu ve Ti'suz 22 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ test örneklerinin ORR denge akım yoğunlukları için Arrhenius grafiği 107
8.19 I3/C1/Ti0 ve I3/C1/Ti33 örneklerinin XPS spektrumları 108
8.20 Katod da 22 μgPt kaplı I3/C1/Ti33 ile anotda 22 μg_{Pt} kaplı I3/C1/Ti0'ın farklı sıcaklıklarda PEMFC polarizasyon grafikleri 109
8.21 Katod olarak I3/C1/Ti0 üstüne 22 μg_{Pt} yüklemesi ile I3/C1/Ti33 üstüne 22 μg_{Pt} yüklemesi ve anot olarak I3/C1/Ti0 üstüne 22 μg_{Pt} yüklemesi ile hazırlanan MEA'ların 80°C'de, %100 nemlilikte, H_2 ve O_2 3 bar kısmi basınçlarında akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak hücre gerilimi ve güç yoğunluğu. 110
8.22 Si (100) alttaş malzeme üzerine Platin Kobalt kaplamasının ardından alınan XPS spektrumu 113
8.23 PtCo(3:1) (Anot) - PtCo(3:1) (Katot) ve Nafyon 212 ile hazırlanan MEA'nın Yakıt Hücresi test sonucları 114
8.24 PEM için Akım – Voltaj eğrisi. Farklı aşırı gerilimlerden dolayı meydana gelen kayıplar gösterilmektedir 115
8.25 Sıcaklık ile Ohmik Direnç değişimi 115
8.26 0,5M H_2SO_4 ortamında, 60°C'de 10 $mV.s^{-1}$ tarama hızında ve O_2 atmosferinde yapılan CV test sonucu 116
8.27 0,5M H_2SO_4 ortamında, 60°C'de 10 $mV.s^{-1}$ tarama hızında ve N_2 atmosferinde yapılan CV test sonucu 117
8.28 PtCo(3:1) numunesinin CV deneyinden sonraki XPS spektrumu 118
8.29 Farklı kaplama yöntemlerinin 0.5 M HCl çözeltisinde, 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızında CV sonuçları 119
8.30 Farklı kaplama yöntemleri ile hazırlanan elektrotların yakıt hücresi testleri (Anot Pt-Katot PtCo(3:1) , 3 bar gaz basıncı, 80 ^{o}C sıcaklık 120
8.31 Saf Pt ve farklı oranlarda ki Pt/Co elektrotlarının XRD eğrileri 121
8.32 Farklı atomik oranlarda ki PtCo katalizör tabakalarının SEM görüntüleri: (a) Pt; (b) PtCo(1:3); (c) PtCo(1:1); (d) PtCo(3:1) 123
8.33 Farklı PtCo oranları için EDAX sonuçları; (a) PtCo(1:3); (b) PtCo(1:1); (c) PtCo(3:1) 124
8.34 Pt-Co elektrokatalizörlerin Ar atmosferinde Döngüsel Voltametri eğrileri 125

8.35 SEM görüntülerinden elde edilen eşleştirme yöntemi ile elde edilen Pt (Yeşil) ve Co (Mavi) partiküllerinin dağılımları (a) PtCo(1:3); (b) PtCo(1:1); (c) PtCo(3:1) 126
8.36 Farklı oranlarda ki PtCo elektrokatalizörlerin Döner Disk Elektrot (RDE) deneyleri 127
8.37 Farklı oranlarda ki PtCo elektrokatalizörlerin Tafel eğrileri 128
8.38 Farklı oranlarda ki PtCo elektrokatalizörlerin Pt4f XPS eğrileri 129
8.39 Farklı oranlarda ki PtCo elektrokatalizörlerin Co $2p_{3/2}$ XPS eğrileri 130
8.40 Farklı PtCo oranları için kütle aktivasyon polarizasyon eğrileri 133
8.41 Farklı oranlarda ki PtCo elektrokatalizörlerin 0.1M KOH çözeltisinde ki CV deneyleri 135
8.42 Kobalta ait Pourbaix diyagramı 136
8.43 Saf Pt'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri 137
8.44 PtCo(3:1)'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri 137
8.45 PtCo(1:1)'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri 137
8.46 PtCo(1:3)'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri 138
8.47 Hızlı dayanım testinden önce ve sonra döner disk elektrot polrizasyon eğrileri 140
8.48 PtCo(1:3) elektrokatalizörünün HDT önce ve sonra ki XPS testleri 140
8.49 80 ^{o}C'de, sabit gerilimde, H_2/Hava PEM hücresinin Nyquistik eğrisi 142
8.50 25°C'de, sabit 0,9 V gerilim altında, H_2/O_2 PEM yakıt hücresinin farklı katot katalizörleri için Nyquistik eğrileri 143
8.51 80 ^{o}C'de, sabit 0,9 V gerilim altında, H_2/O_2 PEM yakıt hücresinin farklı katot katalizörleri için Bode eğrileri 143

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge No		Sayfa No
2.1	1M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde farklı elektrotların Hidrojen eldesi reaksiyonu için değişim akım yoğunluğu değerleri	17
3.1	Çeşitli elektrot malzemeleri için ORR değişim akım yoğunluğu	32
4.1	Örnek Bir Yakıt Hücresinde Kayıplar	40
8.1	Farklı miktarlarda platin katalizör tabakalarının aktif yüzey alan hesaplamaları	89
8.2	Kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler	93
8.3	22 $\mu g.cm^{-2}$ lik numunenin farklı sıcaklıklardaki kinetik parametreleri	95
8.4	22 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ yükleme miktarı ile üst katmanında farklı kalınlıklarda Ti katman ve mikroporöz Vulcan XC 72 kaplı hidrokarbon kağıt I3/C1 üstüne sputter ile hazırlanan örnekler	101
8.5	Döngüsel voltammogram deneyleri yardımıyla hesaplanan EASA ($m^2.g_{Pt}^{-1}$) sonuçları	103
8.6	Kütle transfer kayıpları çıkarılmış Tafel grafiklerinden hesaplanan kinetik parametreler	106
8.7	Aktif yüzey alanları ve Değişim akım yoğunlukları	119
8.8	Pt (111) pikinden hesaplanan partikül boyutu ve kafes parametresi	122
8.9	EDAX sonuçlarından hesaplanan Pt ve Co miktarları	125
8.10	Farklı oranlarda ki PtCo elektrokatalizörleri için Cv eğrilerinden hesaplanan aktif yüzey alanları	126
8.11	XPS deneylerinden hesaplanan Pt ve Co miktarları	131

1. GİRİŞ

Petrol ve petrol ürünlerinin gün geçtikçe tükeniyor olması, doğaya verdiği zarar ve %30 gibi düşük verimliliği alternatif enerji kaynaklarını daha da önemli kılmaktadır. Özellikle hidrojen teknolojisi 21. yüzyılın ilk çeyreğinden bu yana her geçen gün kullanım alanını geliştirmektedir. Elektrik üretimi, taşımacılık, ısıtma gibi büyük miktarlarda tüketimlerin yapıldığı alanlarda ise alternatif kaynakların kullanıma geçirilmesi ile birlikte bu israfın önüne geçilmiş olacak ve çevremize verdiği zararlı etkiler ortadan kalkacaktır. Dünyamızın %75-%80'ni sudan oluştuğu ve suyun ise hidrojen ve oksijenden meydana geldiği düşünüldüğünde hidrojen kaynaklarının sonsuz olduğu gerçeği birkez daha karşımıza çıkmaktadır.

Yakıt hücreleri bu konuda güneş enerjisi çalışmalarından sonra en çok yoğunlaşılan ve ticari olarak günlük hayatta kullanılabilecek en güçlü adaylardır. Son dönemde bir çok uygulamada yakıt hücrelerinin kullanımına başlanmışsada henüz ticari sürekliliği sağlanamamıştır. PEM tipi elektrokimyasal enerji çeviriciler geleceğin en iyi alternatif enerji çeviricileri ve depolayıcı sistemler olmasına rağmen verimlilikleri, çalışma süreleri ve özellikle maliyetleri hala istenen düzeylerde olmamaları nedeniyle ekonomik (ticari) değiller ve dolayısıyla da günlük yaşamımızda yeterli düzeyde kullanılamamaktadır[Brault,2004, Wei,2005]. Teknolojik açıdan performanslarının artırılması için yapılan çalışmaların yanı sıra günümüzde kullanılan diğer ticari enerji çeviricileri ile maliyet açısından karşılaştırılabilir olmaları sağlanmalıdır[Cameron, 2001]. Yakıt hücrelerinin performanslarının artırılması ve maliyetlerinin azaltılması için yapılacak yollardan biri de PEM çeviricilerin elektrotlarının karakteristik parametrelerinin iyileştirilmesidir. Özellikle gaz difüzyon tabakalarının üzerinde katalizör olarak kullanılan (Pt gibi soy metal) değerli malzemelerin miktarlarının azaltılması maliyet engelini büyük oranda ortadan kaldıracaktır.

Halen geleneksel olarak elektrotlar karbon, Pt ve polytetrafluoroethylene (PTFE) parçacıklarından oluşmuş bir mürekkebin püskürtülmesi ve karbon tabaka ile kaplanarak üretilmektedir[Dickinson, 2002, Wasmus, 1999]. Gaz difüzyon tabakası adı verilen bu kaplama yaklaşık 50μm kalınlığında ve 0.35mg.cm^{-2}

yoğunluğunda Pt içermektedir. Literatürde görülen en başarılı tekniklerden biri olan mürekkep-püskürtme tekniğinde kullanılan Pt miktarının azaltılması yönünde bazı çalışmalar vardır [Litster, 2004]. Bu çalışmalarda önerilen yollardan biri basit şekilde anlatılırsa; katalizör olmayan gaz difüzyon tabakası optimize edilmiş derinliğe kadar belli Pt akısına maruz bırakılır. Pt'in ne kadar derine nüfuz ettiği ve birim alana düşen akısı direk olarak elektrotun performansını belirlemektedir[Chaa, 1999]. Bu da elektrotun performansı ile kullanılan Pt miktarı arasında direk bir optimizasyona imkân sağlamaktadır. Ne yazık ki bu teknik ile elde edilen Pt/C tozlarının aglomerasyonlarının sonucunda Pt parçacıkları her zaman elektrolite (Nafion) direk kontak yapmamaktadır. Bu kontağı artırmak için nafion ile Pt/C karşımı dahi yeterli olmamaktadır. Uchida ve ekibinin çalışmaları sonucunda görülmüştür ki Nafion-Pt/C bağlı elektrotlarda büyük ve küçük şeklinde ayrılabilecek iki tip porozlar oluşmaktadır[Uchida, 1996]. Küçük porozların tümü reaksiyonlara iştirak etmeyecek şekilde elektrot yüzeyinde atıl durmalarına rağmen 43nm ile 200nm büyüklükleri arasındaki porozlar ise Nafion elektrolit parçacıklarla dolarak reaksiyonlara iştirak etmektedir[Dickinson, 2002,Arico, 1998]. Fakat tüm büyük porozların nafion elektrolit parçacıklarca dolması da garanti değildir. Aynı zamanda bazı Pt partiküllerde Nafion ile kontağa girmeksizin porozlar etrafında yerleşmektedir. Elektrot membran üzerindeki aktif elektrokatalizör bölgeleri sadece kimyasal reaksiyonlar için önemli değil aynı zamanda oluşan yük (akım) transferi için de önemli ve iyonik olarak elektrotlarla kontak halinde olmalıdır. Bütün bu gözlemler Pt gibi değerli bir malzemenin katalizör olarak elektrotlar üzerine halen kullanılmakta (Nafion bağlı Pt/C sıvı püskürtme gibi) olan geleneksel tekniklerle verimli ve etkin olarak yerleştirilemediğini gösterilmektedir[Arico, 1998]. Bu da katalizörlerin etkin ve verimli bir şekilde membran elektrotlar üzerine yerleştirilmesi için yeni tekniklerin araştırılması ve var olanların ise geliştirilmesi gerekliliğini göstermektedir.

Geliştirilecek yeni tekniklerde Pt gibi değerli katalizörlerin sentezleme sırasında birim elektrot yüzeydeki miktarları azaltılmaya çalışılırken aynı zamanda membran elektrot yapının proton ve gaz transfer ve iyonik iletkenlik şartlarının optimum düzeyde de korunması gerekmektedir. Hem katalizör parçacıklarının miktarının kontrolü hem de katalizör parçacıklarının gaz difüzyon tabaka içersinde istenen derinliğe kadar iletilmesini sağlarken aynı zamanda elektrotlardan beklenen

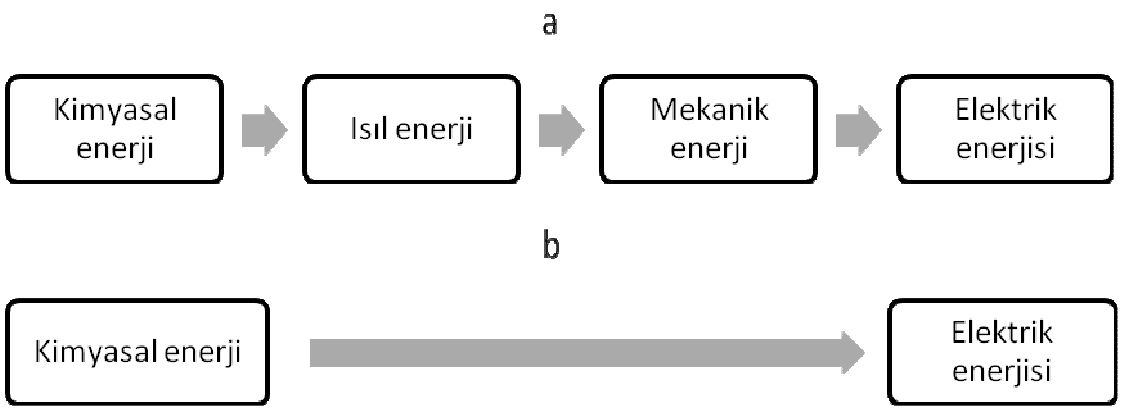
optimum şartların da korunması için kullanılabilecek teknik, magnetron saçtırmalı kaplama tekniğinin olabileceği literatürde rapor edilmiş çalışmalardan görülmektedir [Brault,2004,Litster,2004, Chaa, 1999,Yang, 2002, Haug, 2002-Mukerjee, 1993].

Tez kapsamın da sürdürmeyi planladığımız çalışmalar çercevesinde ilk etapta PEM tipi yakıt hücrelerinde en çok kullanılan Pt katalizör yüzeyin geliştirilmesinden başlayarak çalışmalarımız diğer katalizör alaşımlarına doğru kayacaktır. Kullanılan katalizörün belirlenmesinin yanı sıra bu materyalin hangi GDL üzerine nasıl ve ne miktarda sentezleneceği de önemlidir. GDL üzerine katalizör sentezleme sırasında proton, gaz molekülleri ve iyonik iletkenlik için şartların sağlanmasının yanı sıra elektrot üzerinde oluşan suyun da uzaklaştırılması gibi bir gereklilik de söz konusudur. Bu şartlar kendiliğinden katalizör tabakanın stratejik olarak olabildiğince ince ve katalitik olmayan hidrofobik gaz difüzyon tabakasına oldukça yakın yerleştirilmesini gerektirmektedir. Bu teknik zorunlulukta zaten Pt gibi değerli katalizörlerin ekonomik nedenlerden dolayı az kullanılmaya çalışılmasının yanında ayrı bir teknik motivasyon olmaktadır. Saçtırmalı magnetron kaplama yönteminin diğer kaplama yöntemlerine göre avantajları ayrıntılı bir şekilde incelenecektir.

2. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Bu enerji dönüşümü yüksek verime ve düşük emisyona sahip olmasından dolayı dünyada büyük ilgi uyandırmıştır.

Yakıt hücrelerinin en büyük avantajı, enerji dönüşümünün teorik verimi içten yanmalı motorlar ve buharlı elektrik santraller gibi ısıyla elektrik üreten sistemlerden yaklaşık iki kat daha fazla olmasıdır [Stobart, 2004, Pehnt, 2003, Song, 2002]. Genellikle, ısıyla elektrik üreten sistemlerde yakıttan elektrik üretimi Şekil 2.1a'da gösterildiği gibi birçok enerji dönüşümü adımından oluşur. Yakıtın yakılması, yakıtın kimyasal enerjisini ısıya dönüştürür ve bu ısı yardımıyla su ısıtılarak buhar elde edilir. Buhar, ısı enerjisinin mekanik enerjiye dönüştürüldüğü süreçte türbinin çalıştırılmasında kullanılır ve son olarak mekanik enerji elektrik üreten jeneratörün çalışması için kullanılır. Yakıt hücresi tüm bu süreçleri atlayarak Şekil 2.1b'de gösterildiği gibi tek bir adımda elektrik üretir.



Şekil 2.1. Elektrik üretimi (a) ısıl makineler, (b) yakıt hücresi.

Yakıt hücrelerinin bir başka önemli avantajı çevreci olmalarıdır. Yakıt hücrelerindeki elektrik üretim süreci herhangi bir hareketli parça içermediğinden sistem ses çıkarmadan ve makine titreşimleri olmadan çalıştırılabilir. Eğer hidrojen yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılırsa CO_2 gibi sera gazı emisyonları oluşturmaz. Yakıt hücresiyle çalışan taşıtların egzoz gazları havayı kirleten NO_x, CO ve SO_x gibi zararlı maddeler içermemesinden dolayı bu tip teknolojilere olan ilgi

günümüzde giderek artmaktadır [Stimming at al, 2008, Stimming and Frankle, 2005, Colpan at al,2008].

Yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolitin çeşidine göre sınıflandırılır (Şekil 2.2). Alkalin yakıt hücrelerinde (AYH) potasyum hidroksit elektrolit olarak kullanılır ve çalışma sıcaklığı 60 ile 220 ^{o}C arasındadır. Elektrolit matris içerisine hapsedilir (genellikle asbest) ve birçok elektrokatalizör kullanılabilir (Ni, Ag, metal oksitler ve soy metaller). Alkalin elektrolit karbon dioksit ile reaksiyona girdiği için, bu tür yakıt hücrelerinde karbon dioksit içermeyen saf hidrojen ve saf oksijen kullanılmak zorundadır. Bu yüzden alkalin yakıt hücrelerinin uygulama alanı uzay gemileriyle sınırlı kalmıştır.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde (PEMYH) elektrolit olarak proton iletken polimer kullanılır. En yaygın kullanılan membranlar perflorosülfonik asit esaslı polimerlerdir. Çalışma sıcaklığı tipik olarak 60 ile 80 ^{o}C arasındadır. Karbon destekli platin (Pt/C) en çok kullanılan katalizörlerdir. PEM yakıt hücrelerinin anot tarafına nispeten saf hidrojen (<100 ppm CO) verilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, hidrokarbon ve alkol gibi yakıtların kullanılması durumunda harici yakıt işlem ünitesinin sisteme monte edilmesi gerekmektedir. PEM yakıt hücreleri yüksek güç yoğunluğuna sahip olması ve sistemin hızlı devreye geçmesi gibi avantajlarından dolayı otomotiv ve taşınabilir güç uygulamaları için önemli bir adaydır.

Fosforik asit yakıt hücrelerinde (FAYH) konsantre fosforik asit (%100) elektrolit olarak kullanılır. Elektrolit genellikle SiC matrisinde hapsedilir ve elektrokatalizör olarak platin kullanılır. Çalışma sıcaklığı 150 ile 200 ^{o}C arasındadır. Normal metallerin fosforik asit tarafından korozyona uğramasından dolayı FA yakıt hücrelerinde birçok bileşen pahalı karbonlu malzemeler ve soy metallerdir. Yakıt hücresi sisteminin maliyeti bu nedenle artmaktadır. 200 kW gücünde FAYH'ler yerleşik elektrik üretim üniteleri için konteyner paket halinde yarı ticari olarak mevcuttur.

Eriyik karbonat yakıt hücrelerinde (EKYH) $KiAlO_2$ matrisi içersine hapsedilmiş alkali metal (Li, Na, K) karbonatlar elektrolit olarak kullanılır. EKYH'nın çalışma sıcaklığı karbonatların iletken eriyik tuz oluşturduğu 600 ile 700

^{o}C arasındadır. Yüksek sıcaklıkta çalıştığı için bu tip yakıt hücrelerinde soy metal katalizörlerin kullanımına ihtiyaç yoktur. Bu yakıt hücreleri şu aşamada demonstrasyon ve ticarileşme öncesindedir.

Yakıt Hücresi Tipi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Yakıt/Oksidan	Uygulama Alanları
Alkaline Yakıt Hücresi (AYH)	%30 Potasyum Alkali	60-90^{0}C	Saf H_2 / Saf O_2	Ulaşım
Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)	Proton İleten Membran	50-80^{0}C	H_2 / O_2, Hava	Ulaşım, Taşınabilir Uygulamalar
Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	Proton İleten Membran	80-130^{0}C	Metanol / O_2, Hava	Ulaşım, Taşınabilir Uygulamalar
Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	Konsantre Fosforik Asit	160-220^{0}C	Doğal gaz, Biyogaz, H_2 / O_2, Hava	Sabit Güç Santralleri
Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	Eriyik Alkali Karbonatlar	620-660^{0}C	Doğal gaz, Biyogaz, Karbon gaz (H_2) / Saf O_2	Sabit Güç Santralleri
Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	Itriyum'la stabilize edilmiş Zirkonyum Oksit	80-1000^{0}C	Doğal gaz, Biyogaz, Karbon gaz (H_2) / Saf O_2	Sabit Güç Santralleri, Ulaşım (Yedek Güç Kaynağı)

Şekil 2.2. Yakıt hücresi çeşitleri.

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) katı ve gözeneksiz metal oksitler (genellikle Y_2O_3 destekli ZrO_2) elektrolit olarak kullanılır. Çalışma sıcaklığı iyonik iletkenliğin oksijen iyonları tarafından gerçekleştiği 800 ile 1000 ^{o}C arasındadır. Korozyon problemleri KOYH'de diğer yakıt hücrelerine göre daha az soruna neden olmaktadır. Çalışma sıcaklığının düşürülmesi ve katı oksit iyonik iletkenler üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bu tip yakıt hücreleri günümüzde özellikle yerleşik elektrik üretim ünitelerinde kullanılmaktadır ve ticari olma yolunda önemli aşamalar kaydetmiştir.

Bu yakıt hücreleri arasında PEM yakıt hücresinin önemi hergün daha da artmaktadır. Ancak ticari olarak kullanılması önünde maliyet problemi bulunmaktadır. PEM yakıt hücrelerinde gerçekleşen reaksiyonlar için en elverişili katalizör malzemesi olan Pt, yakıt hücresinin maliyetini önemli ölçüde arttırmaktadır.

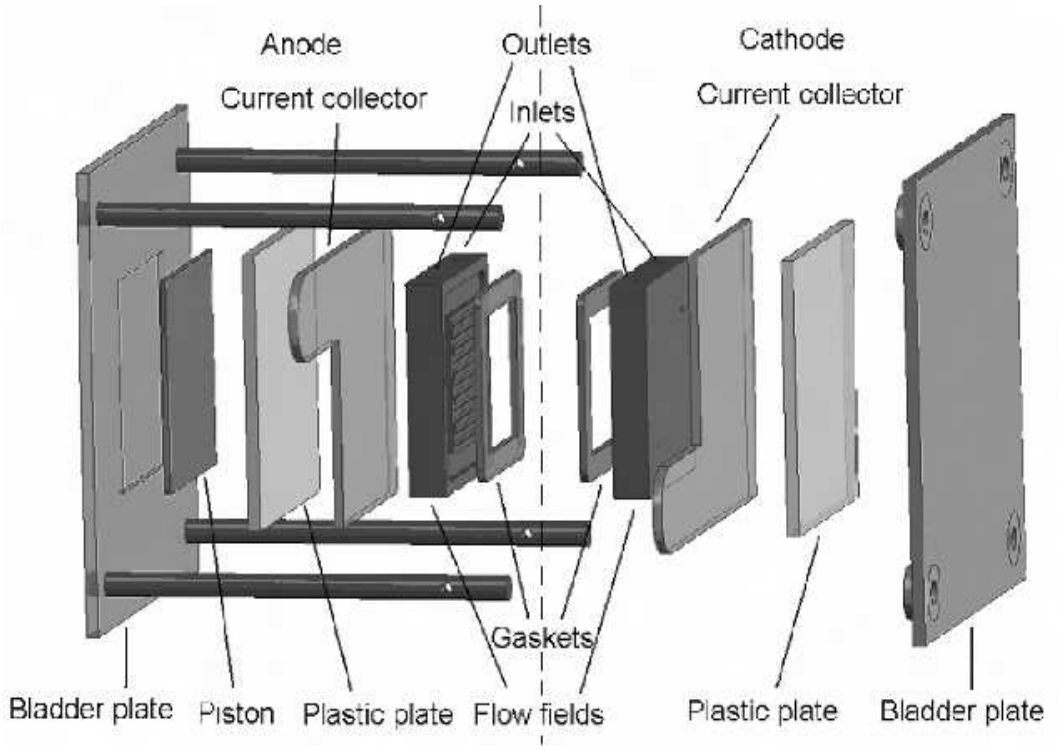
PEM yakıt hücresi üzerine yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu da kullanılan katalizör miktarını azaltmayı, dolayısıyla maliyeti düşürmeyi amaçlamaktadır.

2.1 PEM YAKIT HÜCRESİ

Daha önce belirtildiği üzere PEM yakıt hücrelerinin diğer yakıt hücrelerine göre; düşük sıcaklıklarda yüksek güç yoğunluğuna sahip olması, sistemin hızlı başlayabilmesi ve enerji talebine anında cevap verebilmesi gibi avantajları vardır. Bu sebeplerden dolayı PEM tip yakıt hücreleri otomotiv ve konut uygulamaları için en uygun yakıt hücresi olarak düşünülmektedir. PEM yakıt hücrelerinin ulaşım alanında uygulanmasına yönelik araştırma geliştirme çalışmaları üzerine pek çok çaba sarf edilmiş ve ileri düzeyde çalışmalar başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte yakıt hücrelerinin ticari aşamaya geçmesi için gerekli şartlar tam olarak oluşmamıştır. Tek hücreden oluşan bir PEM yakıt hücresi için 0,6 V'da en az 1 A/cm^2 akım yoğunluğu kabul edilebilir. Bu bölümde PEM tipi yakıt hücrelerinin bileşenlerinin genel özellikleri ve çalışma prensipleri anlatılacaktır.

2.1.1 PEM Yakıt Hücresi Bileşenleri

PEM tipi bir yakıt hücresini oluşturan elemanlar Şekil 2.3'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. 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.



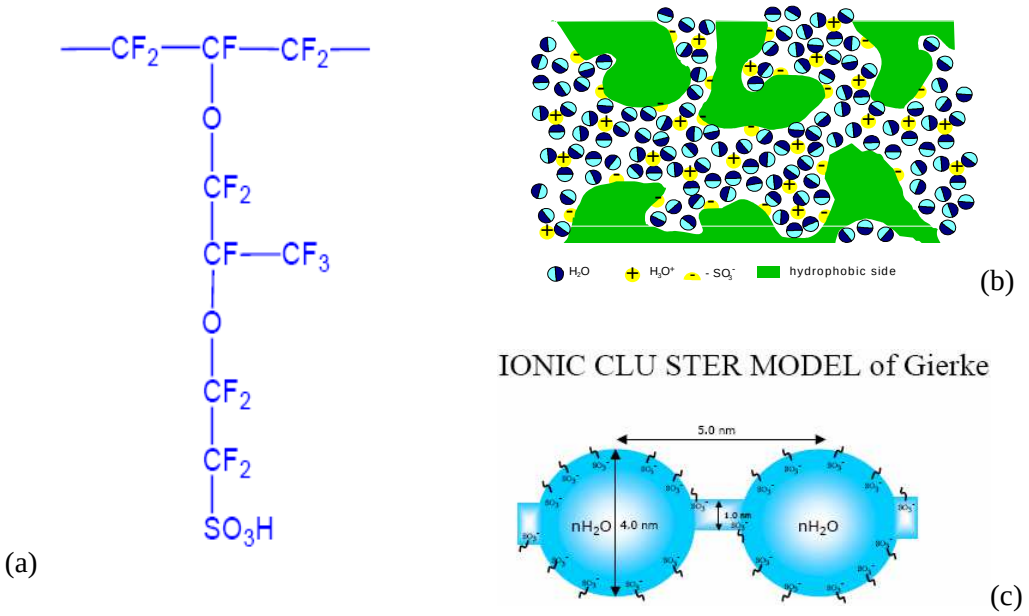
Şekil 2.3. PEM yakıt hücresini oluşturan parçalar.

2.1.1.1 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 μm 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 2.4). Sülfonik asit grupları polimere hidrofilik özellik kazandırır ve bu yapı yüksek miktarda su emilimine olanak sağlar (bazı durumlarda %50'ye kadar).

Membranlar suyla şişirilerek $-SO_3H$ grupları hareketsiz $-SO_3^-$ ve hareketli H^+ iyonlarına ayrışır. H^+ iyonları suyla birleşerek H_3O^+ şeklinde membran boyunca hareket eder (vehicular mechanism) [Norby, 2001]. 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 ^oC). PFSA membranların proton iletkenliği su miktarı ve sıcaklıkla artar. Nafion'un 80 ^oC'de tamamen nemli ortamda (%100) iletkenliği 0,1 S/cm civarındadır [Dinh at al, 2000].



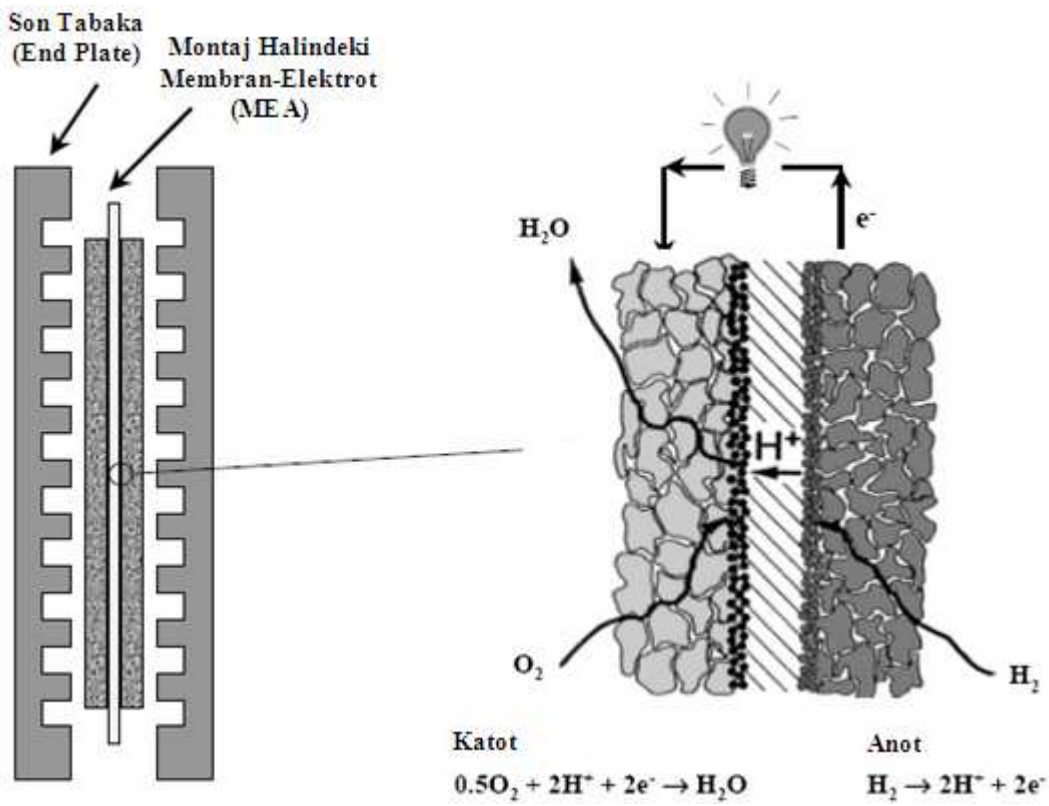
Şekil 2.4. Nafyo'nun kimyasal yapısı (a) ve nemli ortamda faz ayrımı (b) (c).

2.1.1.2 Elektrot

Elektrotlar membranın her iki yüzeyine bağlıdır. Elektrot, elektrokatalizörlü katalitik aktif tabaka ve gaz difüzyon tabakasından oluşmaktadır (Şekil 2.5). PEM tipi yakıt hücrelerinde (PEM) elektrokatalizör olarak platin gibi soy metaller veya soy metal alaşımları kullanılmaktadır [Dinh at al, 2000, Wilson at al,1995, Allen, 1994, Wendt at al, 2005]. Bütün saf metallerin içerisinden Pt, oksijen indirgenme reaksiyonu için en iyi katalitik etkiye sahiptir [Gottesfeld, 1997]. Bu sebepten PEM yakıt hücresinin anot bölgesinde oluşan hidrojenin yükseltgenme reaksiyonu (HOR)

ve katot bölgesinde oluşan oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) için kullanılmaya uygundur. Oksijenin indirgenme reaksiyonu hidrojenin yükseltgenme reaksiyonuna göre yüksek aşırı gerilimlere ihtiyaç duymaktadır ve bu da reaksiyonun daha yavaş gerçekleşmesine sebep olmaktadır [Wasmus, 1999]. Yavaş gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu yakıt hücresinin kinetiğini belirlemektedir.

En yüksek katalizör dağılımını ve sonuç olarak olabilecek en yüksek elektro-aktif katalizör yüzey alanını elde etmek için, elektrotlar genel olarak küçük metal parçacıklarının (parçacık yarıçapı yaklaşık 4 nm civarı) karbon parçacıkları yüzeyinde (parçacık yarıçapı yaklaşık 50 nm) desteklenmesiyle oluşturulur. Yüksek elektrik iletkenliği, kimyasal dayanımı ve düşük maliyeti gibi sebeplerden karbon, kıymetli metal katalizörler için iyi bir destek malzemesidir [Auer and Freund, 1998, Litster and Mclean, 2004, Rodriguez-Reinoso, 1998]. Bir çok çalışma göstermiştir ki karbonun katalizör destek malzemesi olarak kullanma yöntemi platin yükleme miktarını oldukça düşürmüştür [Arico ar al, 2001, Takasu at al, 2003, Uchida at al, 1998, Anderson at al, 2002, Park at al, 2003, Mastragostino at al, 2004, Rao at al, 2005]. PEM yakıt hücresinin ilk kullanıldığı yıllarda kullanılan platin miktarı 28 mg/cm^2 civarındaydı. Son yıllarda kullanılan platin miktarı elde edilen güç miktarının arttırılması ile birlikte yaklaşık olarak 0.2 mg/cm^2 civarına indirilmiştir (Larminie and Dicks, 2003). Son yıllardaki çalışmaların büyük bir bölümü Pt-Karbon etkileşimi üzerinde daha çok durmaktadır. Bu etkileşim, karbon üzerine platinin büyümesi, yapısı ve dağılımı olarak ele alınmaktadır. Karbon destek tüm elektro-aktif tabaka boyunca elektron iletkenliğinin olmasını sağlar. Ayrıca gözenekli yapıya sahip olması gazların elektro-katalizöre girişini kolaylaştırır ve oluşan suyun ortamdan uzaklaşmasını sağlar.



Şekil 2.5. Gaz difüzyon tabakası ile membran arasındaki reaktif bölge.

Gaz difüzyon tabakası (elektrot desteği) elektro-aktif tabakayla kontak halinde yerleştirilir (Şekil 2.5). Bu destek genellikle karbon yapısındadır (karbon fiber kağıdı veya karbon kumaş). Bu tabakanın görevi elektrokatalizör ile çift kutuplu plaka arasındaki elektronik iletkenliği sağlamaktır. Ayrıca gaz dağılımını sağlamak, gazların elektro-katalizörlere girişini kolaylaştırmak ve oluşan ürünlerin (gaz ve sıvı) ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamakla görevlidir. Elektrotun suyla dolup taşmasını engellemek için karbon destek kısmına PTFE eklenerek hidrofobik özellik kazanması sağlanır.

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

2.1.1.3 Çift Kutuplu Plakalar ve Diğer Bileşenler

Çift kutuplu plakalar, hücreler arasındaki elektron geçişini ve üzerindeki akış kanalları ile reaktant gazların elektrotlara ulaşmasını sağlar ve ayrıca yakıt hücresi dizininin iskeletidir. Korozyona karşı dayanıklı olmasından dolayı ilk çift kutuplu plakalar grafitten yapılmıştı. Grafitin üretim maliyetinin, üzerine işlenen akış kanallarına bağlı olarak yüksek olmasından dolayı alternatif malzemeler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda daha çok grafit-polimer kompozit [Scholta at al, 1999] ve metalik malzemeler [Davies at al, 2000] üzerinde yoğunlaşılmıştır. Grafit kompozitleri karbonun veya grafit dolgusunun termoplastik matris içerisine sıcak enjeksiyon ile kalıplama yöntemi ile elde edilir. Ancak burada elektrik iletkenliği ile mekanik mukavemeti arasında bir ödünleşim vardır. Metalik plakaların ise elektronik iletkenliği daha yüksek, mekanik mukavemeti daha iyi ve grafit kompozitlere göre üretimi daha kolaydır. Bununla birlikte, metalik plakaların uzun vadede korozyona uğrama sorunu vardır. Çift kutuplu plaka çalışmaları günümüzde korozyona uğramayan ve bağlantı dirençleri düşük metalik malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır [Hung at al, 2009, Tawfik at al, 2007, Tawfik at al, 2007].

Yakıt hücresinin çalışması için yakıt sağlayıcı (tank veya reformer sistemi), oksidan sağlayıcı (kompresör) ve su yönetimi, ısı yönetimi ve güç elektroniği gibi hücreden çıkan gücü düzenleyici çeşitli ilave bileşenlere ihtiyaç vardır.

2.2 PEM Yakıt Hücresi Termodinamiği

Yukarıda değinildiği üzere, bir PEM yakıt hücresi anot ve katot olmak üzere iki elektrodun arasında polimer membran ile birlikte bir araya getirilmesi ile oluşmaktadır. Yakıt hücresinin anot ve katot kısmında iki farklı reaksiyon meydana gelmektedir. Bunlar; anot bölgesinde yakıt olarak kullanılan hidrojen gazının yükseltgenme reaksiyonu (HOR), katot kısmında ise oksijenin veya kuru havanın indirgenme reaksiyonudur (ORR).

Anot reaksiyonu; $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (2.1)

Platin katalizör üzerinde hidrojenin oksitlenme standart potansiyeli E_a^0=0,00V (kararlı Hidrojen referans elektroduna karşılık, SHE)

Katot reaksiyonu: $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (2.2)

Standart Katot potansiyeli ise E_c^0 = 1,229 V (kararlı Hidrojen referans elektroduna karşılık, SHE). PEM tipi yakıt hücresinin genel reaksiyonu anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşmaktadır;

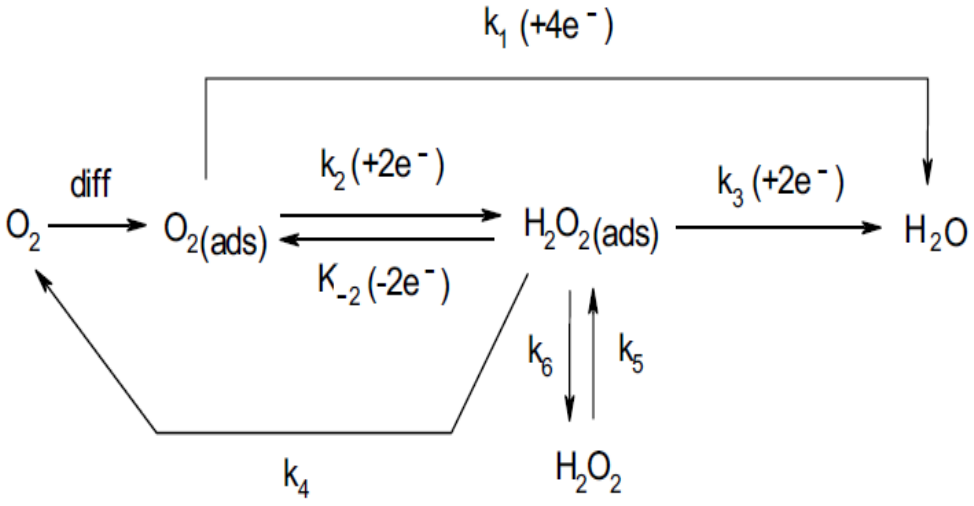
Net reaksiyon: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (2.3)

Dengede standart elektromotif kuvveti 1,229V olarak bulunmaktadır.

2.2.1 Oksijen İndirgenme Reaksiyonu

Oksijen indirgenme reaksiyonu yavaş gerçekleşen bir reaksiyondur. Yüksek indirgenme aşırı geriliminden dolayı önemli gerilim kayıplarına sebep vermekte ve PEM yakıt hücresinin performansını belirlemektedir. Ayrıca enerji dönüşüm etkinliğini de sınırlamaktadır [Wang B, 2005]. Bundan dolayı PEM yakıt hücresi ile ilgili yapılan çalışmaların çoğu oksijen indirgenme reaksiyonunu kapsamaktadır [Neyerlin at al, 2006, Ilevbare at al, 2001, Neyerlin at al, 2005, Song at al, 2005].

Şekil 2.6'da görüldüğü üzere oksijen indirgenme reaksiyonu birçok ayrı reaksiyon içermektedir. Bunlardan en çok araştırılan iki genel proses bulunmaktadır ve her bir proses kendi içinde farklı basamaklardan oluşmaktadır. İlk proses 4 e- geçişi ile reaksiyon sonucu ürün olarak suyun oluşması, diğer proses ise 2e- geçişi ile reaksiyon sonucu ürün olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşumudur. Bu prosesler içerisinden amaçlanan 4e- geçişi ile doğrudan su oluşumudur. 2e- geçişi ile oluşan H_2O_2 tamamlanmamış bir reaksiyondur ve düşük enerji dönüşüm verimliliğine sahiptir. Oluşan hidrojen peroksitle Pt katalizörün yüzeyini kaplamakta ve tersinir reaksiyonların gerçekleşmesini engellemektedir.



Şekil 2.6. O_2 indirgenme reaksiyonunu oluşturan alt reaksiyonlar.

Yavaş gerçekleşen ORR reaksiyonu sonucunda kinetik gerilim kayıplarını minimuma indirmek için birçok çalışma mevcuttur.

Pt yüzeyinde oksijen indirgenme mekanizması Yoğunluk Fonksiyonel Teori ile katalizörün elektronik yapısına bağlı olarak teorik olarak da incelenmektedir [Heaşy at al, 2005, Knights at al, 2004, Meeker and Escobar, 1990]. Sırasıyla düşük ve yüksek akım yoğunlukları için ayrışma ve birleşme mekanizmaları açıklanmıştır.

1) Ayrışma Mekanizması;

$$1/2O_2 + * \rightarrow O* \quad (2.4)$$

$$O* + H^+ e^- \rightarrow OH* \quad (2.5)$$

$$OH* + H^+ + e- \rightarrow H_2O + * \quad (2.6)$$

Burada “*“ Pt yüzeyindeki reaksiyon için uygun bölgeleri belirtmektedir. Bu mekanizmada, ürün olarak H_2O_2 oluşmakmaktadır. Pt yüzeyinde O_2’nin adsorpsiyonu sonucu oksijen atomları arasındaki O-O bağları kırılır ve O atoları yüzeye adsorbe şeklinde kalır. Yüzeye adsorbe olan O atomları daha sonra dış devreden gelen 2e- alarak su oluşturullar. Pt yüzeyinde O_2 molekülleri adsorbe olarak kalmadığından H_2O_2 oluşumu meydana gelemez.

2) Birleşmeli Mekanizma

$O_2 + * \rightarrow O_2*$ (2.6)

$O_2* + H^+ e^- \rightarrow HO_2*$ (2.7)

$HO_2* + H^+ + e- \rightarrow H_2O + O*$ (2.8)

$O* + H^+ + e- \rightarrow OH*$ (2.9)

$OH^* + H^+ + e- \rightarrow H_2O + *$ (2.10)

O_2 molekülü Pt yüzeyine adsorbe olmasından dolayı devam eden reaksiyon basamaklarında O-O bağlarında kırılmalar gerçekleşmeyebilir. Bu sebepten dolayı reaksiyonlar sonucunda ürün olarak H_2O_2 oluşumu görülür. Fakat oluşan bu H_2O_2 redüklenerek suyu oluşturur veya son ürün olarak kalabilir.

2.2.1.1 Karışık Pt Yüzeyi ve Redox Potansiyeli

Oksijen indirgenme reaksiyonunun termodinamik potansiyeli olan 1,23V (vs. SHE) hiçbir elektrot malzemesinin saf halde kalamayacak kadar yüksektir. Bundan dolayı bu gerilim değerinde elektrot malzemeleri oksitlenir ve yüzey özellikleri farklılık gösterir. Yüksek potansiyellerde Pt katalizörün oksitlenme reaksiyonu 2.11'de verilmiştir. Buna göre:

$Pt + 1/2O_2 \rightarrow PtO \; E^o = 0{,}88 \text{ V}$ (2.11)

Ortamda O_2'nin bulunması ve yüksek gerilim değerlerinden dolayı Pt'nin yüzeyi Pt ve PtO karışımından oluşmaktadır. Bulunan bu farklı yapılardan dolayı 1,23 V olan açık devre potansiyeli genellikle görülmez. Bir Pt elektrodun 1M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde kararlı hal Redox potansiyeli 1,06 V olarak ölçülmektedir. Potansiyel değerinde görülen bu farklılık $O_2/_{H2O}$ ve Pt/PtO reaksiyonlarının birlikte oluşması ve bu reaksiyonların termodinamik potansiyellerinin farklılık göstermesidir [Zhdanov and Kasemo, 2006, Norskov at al, 2004, Shi Z at al, 2006].

Pt/PtO reaksiyonu için akım-aşırı gerilim ilişkisi;

$$I_{Pt/PtO} = i^o_{Pt/PtO} \cdot e^{\frac{n_{a,Pt/PtO} \cdot a_{a,Pt/PtO} \cdot F \cdot \eta_{Pt/PtO}}{RT}} - e^{\frac{n_{a,Pt/PtO} \cdot (1-a_{a,Pt/PtO} \cdot) F \eta_{Pt/PtO}}{RT}} \quad (2.12)$$

Denklemi ile belirlenir. Burada $I_{Pt/PtO}$ Pt'nin oksitlenme akımı, $i^0_{Pt/PtO}$ Pt oksidasyonunun değişim akım yoğunluğu, $n_{a,Pt/PtO}$ elektron transfer sayısı ve $a_{Pt/PtO}$ ise transfer etkinliğidir. $\eta_{a,Pt/PtO} = E^{rest} - 0,88$ ise aşırı gerilimi verir.

Eğer aşırı gerilimin küçük olduğu varsayılırsa bu denklem;

$$I_{Pt/PtO} = i^o{}_{Pt/PtO} \frac{n_{a,Pt/PtO}.F}{RT}(E^{rest} - 0,88) \qquad (2.13)$$

Şeklinde indirgenebilir.

Pt'nin yüzeyinde O_2'nin indirgenme reaksiyonu içinse (2.14) numaralı eşitlik kullanılır.

$$I_{O_2/H_2O} = i^o{}_{O_2/H_2O} \cdot \frac{n_{a,O_2/H_2O}.F}{RT}(1,23 - E^{rest}) \qquad (2.14)$$

Denklemi yazılabilir. Bu denklemde I_{O_2/H_2O} oksijenin indirgenme akımı, $i^o{}_{O_2/H_2O}$ O_2'nin indirgenme reaksiyonunun değişim akım yoğunluğu, $n_{a,O_2/H_2O}$ elektron sayısını ve $\eta=1,23-E^{rest}$ ise aşırı gerilimleri verir.

Pt'nin oksitlenme ve O_2'nin indirgenme reaksiyonları için değişim akım yoğunluğu ve transfer olan elektron sayılarının eşit olduğu varsayılırsa E^{rest} potansiyeli;

$$i^o{}_{Pt/PtO} \frac{n_{a,Pt/PtO}.F}{RT}(E^{rest} - 0,88) = i^o{}_{O_2/H_2O} \cdot \frac{n_{a,O_2/H_2O}.F}{RT}(1,23 - E^{rest}) \qquad (2.15)$$

Denkleminden 2.15'den çekilerek hesaplanır. E^{rest} potansiyel değeri katalizör yüzeyinin değiştirilmesiyle değişebilir.

2.2.2 Hidrojen Oksitlenme Reaksiyonu

Daha önce de belirtildiği üzere yakıt hücresinin anot kısmında hidrojen bir elektron vermek suretiyle H^+ protonu haline geçmektedir. Elektrokimyasal

reaksiyonlar için, bir elektronlu reaksiyonlar görüldüğü kadar basit değildir ve her zaman birçok basamaktan oluşan reaksiyon mekanizması içermektedir. Genel reaksiyonun hızı en yavaş oluşan alt reaksiyonun hızına bağlıdır. Platinin üzerinde H_2 oksitlenme reaksiyonu aşağıda belirtilen basamakları içermektedir:

$$H_2 + Pt \rightarrow Pt\text{-}H_2 \quad (2.16)$$

$$Pt\text{-}H_2 \rightarrow Pt\text{-}H_{ads} \quad (2.17)$$

$$Pt\text{-}H_{ads} \rightarrow Pt + H^+ + e^- \quad (2.18)$$

Genellikle platin esaslı katalizörler PEM yakıt hücresinin anot kısmı için kullanılmaktadır. Platin üzerinde hidrojenin oksitlenme reaksiyonu daha düşük oksitlenme aşırı gerilimi gerektirmektedir ve daha yüksek kinetik hıza sahip olmaktadır. Hidrojen oksitlenme reaksiyonu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile hesaplanan apparent değişim akım yoğunluğu i_a^0 = 0.1 A/cm^2 olarak hesaplanmıştır ki bu değer oksijen indirgenme reaksiyonuna kıyasla oldukça fazladır (i_c^0 = 6 μA/cm^2) [Wagner at al, 1998]. Bu hidrojen oksitlenme reaksiyonunun oksijen indirgenme reaksiyonuna nazaran çok daha hızlı oluştuğunu göstermektedir. Tablo 2.1 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde ve oda sıcaklığında farklı elektrot malzemeleri için hidrojen eldesi reaksiyonunun değişim akım yoğunluğu değerlerini vermektedir [Wendt H, at al 2005].

Tablo 2.1. 1M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde farklı elektrotların Hidrojen eldesi reaksiyonu için değişim akım yoğunluğu değerleri.

Metal	i^0 / Acm^{-2}
Palladium, Pd	1.0×10^{-3}
Platinum, Pt	8.0×10^{-4}
Rhodium, Rh	2.5×10^{-4}
Iridium, Ir	2.0×10^{-4}
Nickel, Ni	7.0×10^{-6}
Gold, Au	4.0×10^{-6}
Tungsten, W	1.3×10^{-6}
Niobium, Nb	1.5×10^{-7}
Titanium, Ti	7.0×10^{-8}
Cadmium, Cd	1.5×10^{-11}
Manganese, Mn	1.3×10^{-11}
Thallium, Tl	1.0×10^{-11}
Lead, Pb	1.0×10^{-12}
Mercury, Hg	0.5×10^{-13}

2.2.3 Reaksiyon Isısı

Hidrojen yakıt hücreleri için genel reaksiyon hidrojenin yanma reaksiyonu ile aynıdır ki bu reaksiyon ısı veren (ekzotermik) bir reaksiyondur.

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + \text{Heat} \qquad (2.19)$$

Kimyasal reaksiyonun entalpisi veya ısısı reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin entalpisi ile reaksiyona girenlerin entalpileri arasındaki farktır. Yukarıdaki reaksiyon için ısı veya entalpi değeri;

$$\Delta H = (h_f)H_2O - (h_f)H_2 - 1/2(h_f)O_2 \qquad (2.20)$$

25^oC'de sıvı suyun oluşum ısısı -286 kJ/mol ve elementlerin oluşum ısıları 0 kabul edilmektedir. Bundan dolayı;

$$\Delta H = -286 \text{ kJ/mol} - 0 - 0 = -286 \text{ kJ/mol} \qquad (2.21)$$

Entalpinin negatif işaretli oluşu gerçekleşen reaksiyonun ekzotermik yani ısı veren bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Yakıt hücresinin reaksiyonu reaksiyon ısısının eklenmesi ile birlikte;

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + 286 \text{ kJ/mol} \qquad (2.22)$$

olmaktadır.

Bu reaksiyon sadece 25^oC'de geçerlidir. Yani hem reaksiyona girenler hem de reaksiyon sonucu oluşan su 25^oC'de bulunmaktadır. 25^oC'de ve atmosferik basınç altında su sıvı formdadır [Barbir, 2005].

Hidrojen yanma reaksiyonunun entalpisi ayrıca hidrojenin ısıtma değeri olarak da bilinmektedir. Yukarıda hesaplanan 286 kJ/mol değeri hidrojenin yüksek ısıtma değeri (HHV) olarak bilinmektedir ki bu değer 1 mol hidrojenin tamamen ½ mol oksijen ile yanması ve 25^oC sıcaklığa soğutulması demektir. Eğer hidrojen daha fazla oksijen ile yakılır ve 25^oC sıcaklığa soğutulursa entalpi değeri 242 kJ/mol olur. 242 kj/mol değerine hidrojenin düşük ısıtma değeri (LHV) denir.

2.2.4 Gibbs Serbest Enerjisi

Bir reaksiyon sonucunda oluşan serbest enerji değişimi, reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin serbest enerjileri ile reaksiyona girenlerin serbest enerjileri arasındaki farka eşittir. PEM yakıt hücresi için serbest enerji değişimi;

$$\Delta G_f = G_{f,\ \text{ürünler}} - G_{f,\ \text{girenler}} = G_{f,H2O} - G_{f,H2} - G_{f,O2} \qquad (2.23)$$

Serbest enerji değişimi sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişmektedir,

$$\Delta G_f = \Delta G_f^0 - RT\ln\left[\frac{pH_2.pO_2^{1/2}}{pH_2O}\right] \qquad (2.24)$$

Burada ΔG_f^0 standart koşullar altındaki serbest enerji değişimi, pH_2, pO_2, ve pH_2O ise sırasıyla hidrojen, oksijen ve suyun kısmi basınçlarıdır. R ise gaz sabiti (8,314 J/(kg.K))'dir. Gerçekte ΔG_f^0 değeri negatiftir ve bu reaksiyon sonucunda enerji salınımı olduğu anlamına gelmektedir [Pukrushpan at al, 2004].

2.2.5 Tersinir Yakıt Hücresi Potansiyeli

Bir elektrokimyasal reaksiyonun toplam serbest enerjisi tamamen elektrik enerjisine dönüşüyorsa bu reaksiyon tersinirdir. Eğer yakıt hücresinin tersinir olduğu düşünülür ise yakıt hücresinin voltajı;

$$\Delta G_f = -nFE \qquad (2.25)$$

Formülü ile bulunabilmektedir. Burada F Faraday sabitini (96485 C) ve E ise yakıt hücresinin voltajını belirtmektedir. n ise reaksiyonun gerçekleşmesi için geçen elektron sayısını göstermektedir. Hidrojen yakıt hücreleri için her bir hidrojenin yükseltgenmesi sonucunda 2e- açığa çıkmaktadır. Böylece 2FE değeri elektriksel işi vermektedir (Yük x Voltaj). E değeri tersinir yakıt hücresi potansiyeli veya termodinamik potansiyel olarak bilinmektedir.

2.2.6 Teorik Açık Devre Potansiyeli

Yakıt hücresinin tersinir gerilimi, Nernst gerilimi olarak da bilinmektedir ve Nernst denklemi ile bulunabilmektedir,

$$E = \frac{-\Delta G_f}{2F} = \frac{-\Delta G_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F}\ln\left[\frac{pH_2.pO_2^{1/2}}{pH_2O}\right] \qquad (2.26)$$

Standart durumda (25°C ve 1 atm), $\frac{-\Delta G_f^0}{2F}$ teriminin değeri,

$$E = \frac{-\Delta G_f^0}{2F} = \frac{237{,}200 J/mol}{2x96485 As/mol} = 1.229 \text{ V} \qquad (2.27)$$

Bundan dolayı, hidrojen/oksijen yakıt hücresinin standart koşullar altında teorik veya tersinir potansiyeli 1.229V olarak hesaplanabilir. Bu değer sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir,

$$\frac{-\Delta G_f^0}{2F} = 1.229 + (T\text{-}T^o)\ \frac{\Delta S^0}{2F} \qquad (2.28)$$

Burada T^0 standart durumdaki sıcaklık (298.25 K), ve ΔS^o ise entropi değişimini göstermektedir.

Açık devre potansiyeli basınca ve sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. Hidrojen/oksijen yakıt hücresi için açık devre potansiyelini (OCV) veren denklem aşağıda verilmiştir;

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85x10^{-3}(T\text{-}298.15) + 4.3085x10^{-5}T[\ln(p_{H2}) + 1/2\ln)p_{O2})] \qquad (2.29)$$

Teorik yakıt hücresi açık devre potansiyeli, $E_{Thorik}^{OCV} = E_c^r - E_a^r$ (2.30)

Buradaki E_c^r ve E_a^r sırasıyla katot ve anot reaksiyonlarının potansiyel değerlerini vermektedir.

Katot reaksiyonu için: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (2.31)

$$E_c^r = E_c^0 + \frac{RT}{4F}\ln(P_{O_2}(H^+)^4) \quad (2.32)$$

Anot reaksiyonu için: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (2.33)

$$E_a^r = E_a^0 + \frac{RT}{2F}\ln(\frac{(H^+)^2}{P_{H_2}}) \quad (2.34)$$

Yukarıda ki reaksiyonlar yerlerine konulduğunda en son elde edilen ve açık devre potansiyelinin değerini veren denklem;

$$E_{Teorik}^{OCV} = 1.229 - 0.85x10^{-3}(T-298.15) + \frac{RT}{4F}\ln(P_{O_2}(H_2)^2) \quad (2.35)$$

$$=1.229 - 0.85x10^{-3}(T-298.15) + 4.3085x10^{-5}T[\ln(p_{H2})+1/2\ln(p_{O2})] \quad (2.36)$$

Teorik açık devre potansiyeli tersinir hücre potansiyeli ile aynı değerdir. Fakat, sistemden hiç akım çekilmediği halde bazı tersinir olmayan voltaj kayıpları oluşmaktadır ve bundan dolayı her zaman açık devre potansiyeli teorik değerinden küçük çıkmaktadır.

2.2.7 Yakıt Hücresi Verimliliği

2.2.7.1 Carnot Verimliliği

Herhangi bir enerji dönüştüren cihazın verimliliği cihazdan çıkan kullanılabilir enerjinin cihaza giren enerjiye oranı olarak hesaplanır. Buhar ve gaz türbünleri gibi ısı motorları için verimlilik limiti Carnot limiti olarak bilinir. Eğer ısı motorunun maksimum sıcaklığı T_1 ve salınan ısıtılmış sıvının sıcaklığı T_2 (hiçbir zaman oda sıcaklığından düşük olamaz) ise verimliliğin Carnot limitini hesaplamak için;

$$\text{Carnot limit} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.37)$$

Denklemi kullanılır. Burada her iki sıcaklık da Kelvin cinsinden hesaplanır.

2.2.7.2 Teorik Yakıt Hücresi Verimliliği

Bir yakıt hücresi için kullanılan enerji çıkışı kimyasal reaksiyonlar sonucunda elde edilen elektrik enerjisidir ve giren enerji ise hidrojenin entalpisidir. Bütün Gibbs serbest enerjisinin tamamen elektrik enerjisine çevrildiğini varsayarsak, yakıt hücresinin 25°C'de hidrojen yüksek ıstma değerini kullanılarak elde edilebilecek maksimum verimliliği;

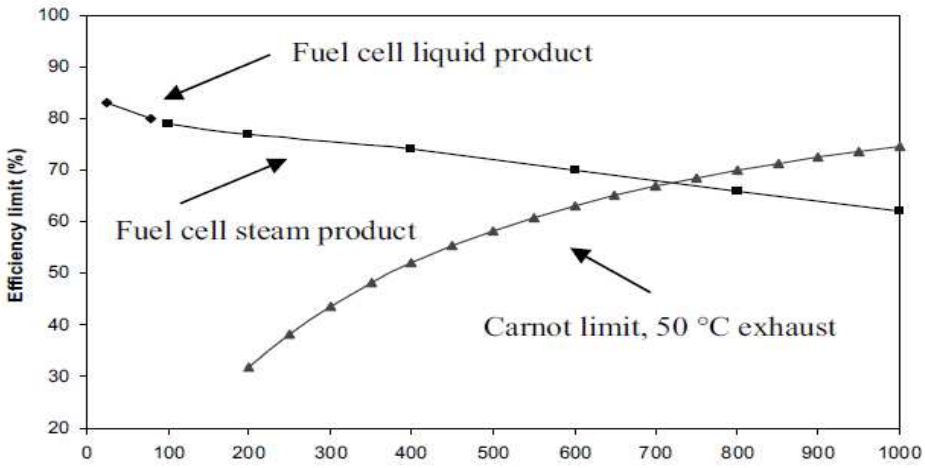
$$\eta = \frac{\Delta G_f^0}{\Delta H^0} = \frac{237.1 kJ/mol}{286 kJ/mol} = 83\% \qquad (2.38)$$

Eğer ΔG ve ΔH'nin ikisi birden nF ile bölünürse, yakıt hücresinin verimliliği iki potansiyelin oranı olarak belirlenebilir

$$\eta = \frac{\Delta G_f^0}{\Delta H^0} = \frac{-\Delta G_f^0 / nF}{-\Delta H^0 / nF} = \frac{1.23}{1.48} = 83\%(25^0 C, 1atm) \qquad (2.39)$$

Burada 1.23 V yakıt hücresinin teorik potansiyeli, ve 1.48 V ise hidrojenin yüksek ısıtma gerilimidir.

Teorik verimlilik bazen termodinamik verimlilik veya maksimum verimlilik limiti olarak bilinmektedir. Farklı sıcaklıklarda ve standart basınç altında teorik verimlilik Şekil 2.7 gösterilmektedir. Buradan açıkca görülebiliyor ki yukarıdaki denkleme bağlı olarak tersinir açık devre potansiyeli ile teorik verimlilik arasında bir ilişki bulunmaktadır.



Şekil 2.7. Farklı sıcaklık ve standart basınç altında teorik verimlilik.

3. REAKSİYON KİNETİĞİ

3.1 Reaksiyon Hızı

PEM yakıt hücrelerinin anot ve katot reaksiyonlarını belirtmek için genel bir reaksiyon tanımlıyoruz;

$$O_x + ne^- \rightarrow R_d \qquad (3.1)$$

Burada O_x reaksiyona girenlerin oksitlenmesini, R_d reaksiyona girenlerin indirgenmiş halini göstermektedir. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların hızı reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan veya tükenen elektron sayısı ile belirlenir.

3.2 Akım Yoğunluğu ve Değişim Akım Yoğunluğu

Elektrot reaksiyonları heterojen olmasından dolayı reaksiyon hızı genellikle birim alan başına $mol.s^{-1}$ olarak tanımlanmaktadır. $O_x + ne^- \rightarrow R_d$ reaksiyonu her iki yönde sürekli aktif olarak gerçekleşmektedir. Reaksiyonun hızı indirgenme yönünde reaksiyon hızı v_f ($mol.s^{-1}\ cm^{-2}$);

$$V_f=k_f.C_{ox} \qquad (3.2)$$

Oksitlenme reaksiyonu için hız denklemi;

$$V_b=k_b.C_{Rd} \qquad (3.3)$$

Bu denklemlerde k_f ve k_b sırasıyla indirgenme ve oksitlenme reaksiyonlarının hız sabitleridir. C_{ox} ve C_{Rd} ise reaksiyona girenlerin yüzey konsantrasyonlarıdır (mol/cm^2). Oksitlenme ve indirgenme reaksiyonları için net reaksiyon hızı;

$$v_{net}=k_fC_{Ox} - k_bC_{Rd} \qquad (3.4)$$

Elektrokimyasal bir reaksiyonun hızı yükün elektrolitten bir katı elektroda geçişi veya tam tersi için aşması gereken aktivasyon tarafından belirlenmektedir. Bu

aktivasyon enerjisi bariyeri elektrik akımı olarak bilinir. Genellikle elektrik akımı yerine akım yoğunluğu terimi kullanılmaktadır. Akım yoğunluğu akımın birim alana bölümü ile elde edilmektedir. Akım yoğunluğu, i, yük transferi, reaksiyona girenlerin tüketilmesi ve Faraday kanunuyla yüzey alanına bağlıdır.

$$i= nFv \tag{3.5}$$

Burada, F Faraday sabiti (96485 C/mol) ve nF teriminin fiziksel olarak yük transferini belirtmektedir. v ise reaksiyon hızını belirtmektedir.

Akım yoğunlğunun ölçümü kolaydır. Fakat ölçülen akım yoğunluğu indirgenme ve oksitlenme reaksiyonları farkını oluşturan net akım yoğunluğudur. Net akım yoğunluğu;

$$i=nF(k_f C_{Ox} – k_b C_{Rd}) \tag{3.6}$$

denklemi ile bulunur.

Dengede net akım yoğunluğu sıfıra eşittir. Fakat, bu indirgenme ve oksitlenme reaksiyonlarının gerçekleşmiyor anlamına gelmez. Aslında, her iki reaksiyon da farklı yönlerde eş zamanlı ve aynı hızla gerçekleşmektedir. Her iki reaksiyonun da gerçekleştiği bu akım yoğunluğu değerine “değişim akım yoğunluğu” denir, i_0 ile gösterilir[Barbir, 2005]

Değişim akım yoğunluğunun değeri elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonların ayrı ayrı hızlarına bağlıdır: yavaş gerçekleşen bir reaksiyon (düşük değişim akım yoğunluğu) belirtilen bir akım yoğunluğu için daha yüksek aşırı gerilimlere ihtiyaç duymaktadır. Hızlı gerçekleşen bir reaksiyon (yüksek değişim akım yoğunluğu) için ise aynı akım yoğunluğu için gerekli olan aşırı gerilim değeri daha düşüktür. Yani reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aşırı gerilim değeri arttıkça reaksiyon hızı düşmektedir.

3.3 Arrhenius Denklemi ve Geçiş Durum Teorisi

Arrheius denklemi kimyasal bir reaksiyonun hız sabitinin sıcaklık ve aktivasyon enerjisine bağlılığını göstermektedir. Daha önce belirtildiği üzere reaksiyon hız sabiti k;

$$k = A\exp(-\frac{E_a}{RT}) \tag{3.7}$$

Burada E_a aktivasyon enerjisini, A ise sıklık faktörünü göstermektedir [Bard at al, 2001].

Transition State teorisine göre, elektrokimyasal bir reaksiyon için hız sabiti Gibbs serbest enerjisinin bir faktörüdür [Barbir, 2005].

$$k = \frac{k_B T}{h}\exp(\frac{-\Delta G}{RT}) \tag{3.8}$$

Burada k_B Boltzmann sabiti ve h ise Planck sabitidir.

Bir elektrokimyasal reaksiyon için Gibbs serbest enerjisinin kimyasal ve elektriksel olmak üzere iki farklı terimden oluştuğu düşünülmektedir. Bundan dolayı, Gibbs serbest enerjisi indirgenme reaksiyonu için;

$$\Delta G = \Delta G_{ch} - \alpha_{Rd} nFE \tag{3.9}$$

Oksitlenme reaksiyonu için ise;

$$\Delta G = \Delta G_{ch} - \alpha_{Ox} nFE \tag{3.10}$$

Denklemleri ile bulunur. Burada ΔG_{ch} Gibbs serbest enerjisinin kimyasal bileşeni, α transfer etkinliği, F Faraday sabiti ve E ise potansiyeli göstermektedir. Teorik olarak 0 ila 1 arasında değişmektedir ve genellikle metalik yüzeylerde meydana gelen reaksiyonlar için 0.5 civarındadır. İndirgenme reaksiyonu için transfer etkinliği (α_{Rd}) ve oksitlenme reaksiyonu için transfer etkinliği (α_{Ox}) arasında;

$\alpha_{Rd} + \alpha_{Ox} = 1$ ilişkisi vardır.

Bunlara bağlı olarak indirgenme ve oksitlenme reaksiyonlarının hız sabitleri sırasıyla;

$$k_f = k_{0,f} \exp(\frac{-\alpha_{Rd} nFE}{RT}) \quad (3.11)$$

$$k_b = k_{0,b} \exp(\frac{\alpha_{Ox} nFE}{RT}) \quad (3.12)$$

Burada $k_{0,f}$ ve $k_{0,b}$ terimleri sırasıyla indirgenme ve oksitlenme reaksiyonları için termodinamik standart potansiyeldeki hız sabitlerini göstermektedir.

3.4 Butler-Volmer Denklemi

Hız sabitleri terimlerini net akım yoğunluğu denkleminde yerine koyarsak;

$$i = nF\left[(k_{0,f} C_{Ox} \exp(\frac{-\alpha_{Rd} nFE}{RT}) - k_{0,b} C_{Rd} \exp(\frac{(1-\alpha_{Rd}) nFE}{RT})\right] \quad (3.13)$$

Denge durumunda;

$$i_0 = nFk_{0,f} C_{Ox}^b \exp(\frac{-\alpha_{Rd} nFE_{eq}}{RT}) = nFk_{0,b} C_{Rd}^b \exp(\frac{(1-\alpha_{Rd}) nFE_{eq}}{RT}) \quad (3.14)$$

Burada E_{eq} tersinir veya denge potansiyeli, C_{Ox}^b ve C_{Rd}^b ise reaktanların bulk konsantrasyonunu belirtmektedir. Daha önce de belirttiğimiz gibi PEM yakıt hücresinin anot ve katot denge potansiyelleri atmosferik basınç ve 25 ^oC sıcaklıkta sırasıyla 0V ve 1.229V'dur. Buna göre net akım yoğunluğu;

$$i = i_0\left[(\frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^b} \exp(\frac{-\alpha\, nF(E-E_{eq})}{RT}) - \frac{C_{Rd}}{C_{Rd}^b} \exp(\frac{(1-\alpha) nF(E-E_{eq})}{RT})\right] \quad (3.15)$$

ve bu denklemde potansiyel farklar yerine aşırı gerilimler konursa;

$$i = i_0\left[\left(\frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^b}\exp\left(\frac{-\alpha\, nF\eta}{RT}\right) - \frac{C_{Rd}}{C_{Rd}^b}\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right)\right]\right. \qquad (3.16)$$

Şeklini alır. Burada η aşırı gerilimi göstermektedir (anot reaksiyonu için $\eta_a = E_a - E_{eq} > 0$; katot reaksiyonu çin ise $\eta_c = E_c - E_{eq} < 0$). $C_{Ox} = C_{Ox}^b$, ve $C_{Rd} = C_{Rd}^b$ olduğu kabul edilirse net akım yoğunluğu;

$$i = i_0\left[\exp\left(\frac{-\alpha\, nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right)\right] \qquad (3.17)$$

Bulunur ki bu denkleme Butler-Volmer denklemi denir. Bu denklem akım ile potansiyel arasındaki ilişkiyi tanımlar.

Butler-Volmer denkleminin yakıt hücresinin anot ve katot kısmı için uygulanması sonucunda anodik ve katodik akım yoğunlukları bulunabilir. Sırasıyla anot ve katot denklemleri aşağıda verilmiştir;

$$i_a = i_{0,H_2}\left[\exp\left(\frac{-\alpha_H n_{\alpha,H} F\eta_\alpha}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha_H)n_{\alpha,H} F\eta_\alpha}{RT}\right)\right] \qquad (3.18)$$

$$i_c = i_{0,O_2}\left[\exp\left(\frac{-\alpha_O n_{\alpha,O} F\eta_c}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha_O)n_{\alpha,O} F\eta_c}{RT}\right)\right] \qquad (3.19)$$

Yukarıdaki denklemlerden açıkca görüldüğü üzere katotik akım yoğunluğu ile anodik akım yoğunluğu birbirine eşit fakat zıt işaretlidir ($i_c = -i_a$). Burada yakıt hücresinden akım çekildiği sırada katodik akım yoğunluğu pozitif, anodik akım yoğunluğu negatif olarak alınmaktadır. Yukarıdaki denklemlerde anodik reaksiyon için geçen elektron sayısı ($n_{\alpha,H}$) değeri birçok literatürde 1.0 olarak alınmaktadır [Vogel W at al, 1975, Jang and Kucernak, 2004, Markovic at al, 1997]. Oksijen indirgenme reaksiyonu için ise literatürde iki tane Tafel eğimi tanımlanmaktadır. Birinci durumda eğim değeri yaklaşık olarak 25 ^oC'de 60 mV/decade ki bu durumda geçen elektron sayısı ($n_{\alpha,O}$) 2 olarak kabul edilmektedir. Düşük akım yoğunluğu değerlerinde (yüksek katot potansiyeli) metal yüzeyi PtO ile kaplanmakadır. İkinci durumda ise; yüksek akım yoğunluğu değerlerinde Tafel eğimi yaklaşık olarak 120 mV/decade olmakta ve yaklaşık olarak 1.0 elektron geçişi meydana gelmektedir.

Buna göre yüksek akım yoğunluğu değerlerinde (düşük katodik potansiyel) metal saf Pt halinde bulunmaktadır.

α_O ve α_H sırasıyla yakıt hücresinin katot bölgesinde oluşan O_2 indirgenme ve anot bölgesinde oluşan H_2 yükseltgenme reaksiyonlarının transfer etkinliğini gösterdiğini söylemiştik. Platin elektrot üzerinde α_O sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki formüle göre değişmektedir [Appleby, 1970, Yeager, 1984, Damjanovic A, 1993].

$$\alpha_O = \alpha_O^0 T \tag{3.20}$$

Burada 20 ^oC ile 250 ^oC aralığında $\alpha^0_{O-Pt/PtO}$ =0.00168 K^{-1} alınır. Hidrojenin yükseltgenme reaksiyonu için transfer etkinliği sıcaklıktan bağımsızdır ve genellikle literatürde 0.5 olarak kabul görür [Mello and Ticianelli, 1997, Bockris and Gochev 1986, Ulstrup, 1984].

3.5 Tafel Denklemi

Yüksek aşırı gerilimler de Butler-Volmer denkleminin bir terimi ihmal edilmekte ve denklem basite indirgenmektedir. İndirgenme reaksiyonu için,

$$i = i_0 \exp(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}) \tag{3.21}$$

Oksitlenme reaksiyonu için ise,

$$i = -i_0 \exp(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}) \tag{3.22}$$

Halini almaktadır. İndirgenme reaksiyon denkleminde aşırı gerilimi çekersek;

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF}\ln i_0 - \frac{RT}{\alpha nF}\ln i \tag{3.23}$$

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha nF}\log i_0 - \frac{RT}{\alpha nF}\log i \tag{3.24}$$

Denklemleri elde edilir. Bu denklemler için;

$$a = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log i_0 \tag{3.25}$$

$$b = -\frac{2.303RT}{\alpha nF} \tag{3.26}$$

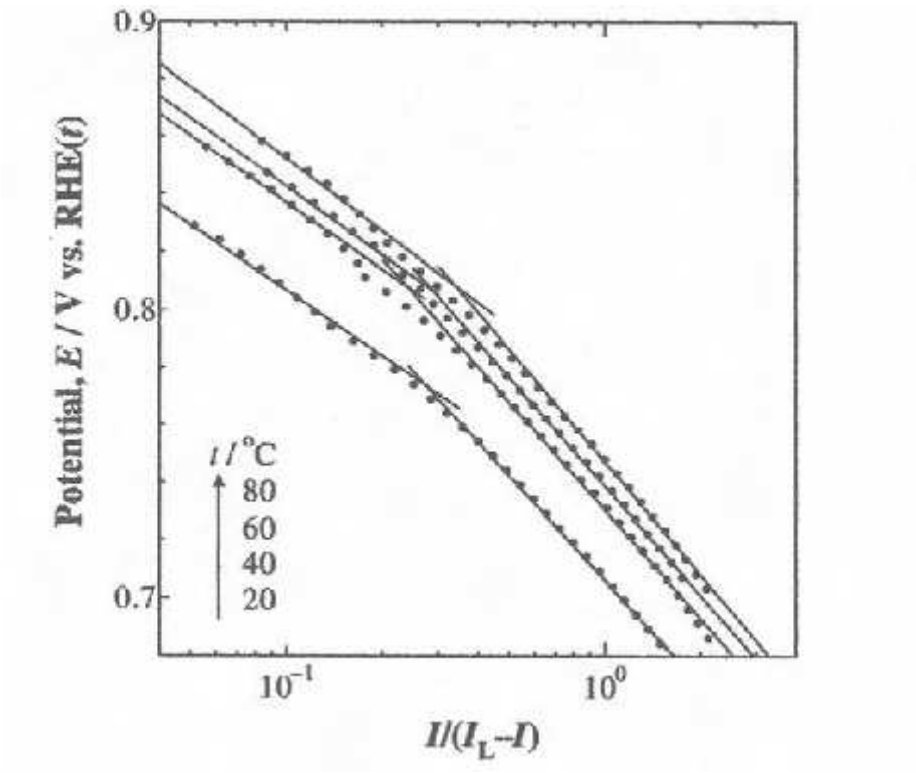
Terimleri varsayılırsa aşırı gerilim için elde edilen denklem η=a+blogi şekline indirgenmiş olur. Elde edilen bu denklem Tafel denklemi olarak bilinmekte ve belli bir akım yoğunluğu için, aşırı gerilim ile akım yoğunluğunun logaritmasının lineer olarak değiştiğini göstermektedir.

Oksitlenme reaksiyonu için ise Tafel denklemi;

η=a+blog(-i) olarak bulunur.

3.6 Pt Katalizör Yüzeyinde ORR Kinetiği

Bölüm 2'de tartışılan karma potansiyel değeri yüzünden O_2 ortamında Pt'nin yüzey yapısı elektrot potansiyeli vasıtasıyla değişim göstermektedir. Yüksek potansiyel değerlerinde veya düşük akım yoğunluğu değerlerinde elektrot yüzeyi Pt ve PtO'den oluşmaktadır. Düşük potansiyel değerlerinde veya yüksek akım yoğunluğu değerlerinde ise elektrot yüzeyi saf Pt'den oluşmaktadır. Bu sebepten dolayı Pt yüzeyinde O_2 indirgenme reaksiyon kinetiği potansiyele bağlı olarak değişim gösterir. Şekil 3.1'de Pt elektrot yüzeyinde oksijen indirgenme reaksiyonu için Tafel eğrileri açık olarak görülmektedir [Wkabayashi at al, 2005]. Düşük akım yoğunluğu için bu değer 60 mV/dec, yüksek akım yoğunluğu içinse 120 mV/dec olduğunu daha önce belirtmiştik. Tafel eğimindeki bu farklılık Pt/PtO yüzeyindeki mekanizma ile saf Pt'nin mekanizmasının farklı olduğunu belirtir. Pt/PtO yüzeyinde reaksiyon hızını belirleyen basamak 2e- geçişidir. Bu reaksiyon 60 mV/dec Tafel eğimini verir. Fakat, saf platin için reaksiyon hızını belirleyen basamak 1e- geçişidir ve 120 mV/dec Tafel eğimini verir.



Şekil 3.1. Pt çalışma elektrodu üzerinde Tafel eğrileri.

Yoğunluk Fonksiyon Teorisini (YFT) modeli kullanılarak Norskov et. al. ayrışma mekanizmasını hesaplamışlar ve Tafel eğiminin 60 mV/dec olarak bulmuşlardır. Maalesef, birleşme mekanizması için ise yeterince çalışma bulunmamaktadır.

Oksijen indirgenme reaksiyonunun değişim akım yoğunluğu E-log(I) eğrisinden Tafel eğrisi boyunca uzatılarak hesaplanabilir. Pt-yüzeyinde ORR değişim akım yoğunluğu literatürde de farklılık göstermektedir. Değişim akım yoğunluğu öncelikli olarak Pt katalizörün morfolojisine bağlıdır. Tablo 3.1.'de bu açık olarak görülmektedir.

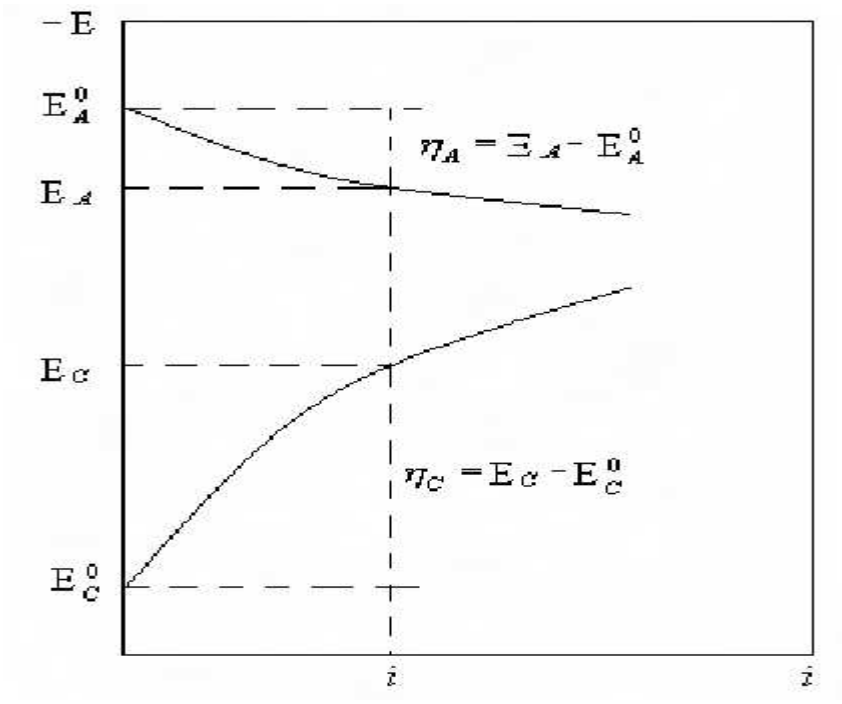
Tablo 3.1. Çeşitli elektrot malzemeleri için ORR değişim akım yoğunluğu.

Electrode material /catalyst	ORR exchange current density, $A.cm^{-2}$	Electron transfer co-efficiency	Electron transfer num. in rate determining step	Measurement conditions	Ref.
Pt	2.8×10^{-7}	0.48	-	At Pt/Nafion interface at 30 °C	7
PtO/Pt	1.7×10^{-10}	0.46	-	At Pt/Nafion interface at 30 °C	7
FePc	1.3×10^{-7}	-	-	In pH 1.3 solution	61
PtFe/C	2.15×10^{-7}	0.55	1	In 0.5 M H_2SO_4 at 60 °C	47
PtW_2C/C	4.7×10^{-7}	0.45	2	In 0.5 M H_2SO_4 at 25 °C	75
	5.0×10^{-5}	0.47	1		
Ru_xSe_y	2.22×10^{-8}	0.52	1	In 0.5 M H_2SO_4 at 25 °C	67
$Ru_xFe_ySe_z$	4.47×10^{-8}	0.51	1	In 0.5 M H_2SO_4 at 25 °C	68

4. POLARİZASYON EĞRİLERİ

4.1 Polarizasyon

Yakıt hücresinin çalışması sırasındaki potansiyel değeri açık devre potansiyelinden daha düşük değerlerdedir. Yakıt hücresinden akım çekilmesi ile birlikte Şekil 4.1'de görüldüğü üzere anot elektrot potansiyeli daha pozitif değerlere kayma gösterirken, katot elektrot potansiyeli negatif değerlere gidecektir. Bunun sonucunda yakıt hücresinin geriliminde azalmalar meydana gelecektir ki bu voltaj kaybı olarak bilinmektedir.

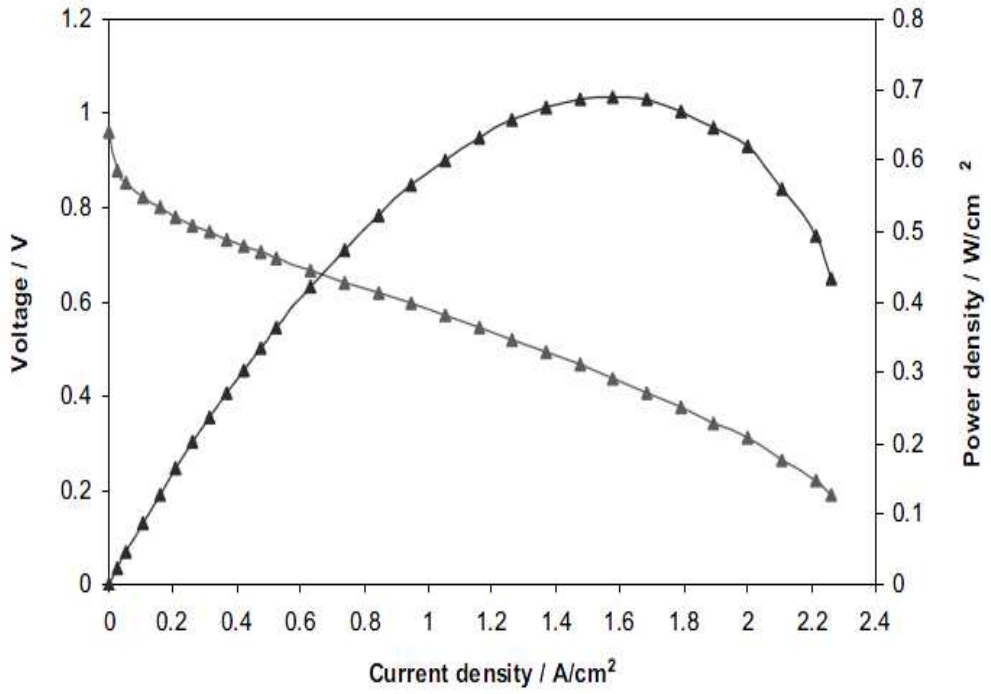


Şekil 4.1. Anot ve Katot'da oluşan aşırı gerilimler.

4.2 Polarizasyon Eğrisi

Sabit çalışma şartları altında hücre potansiyeli ile akım yoğunluğu grafiği çizilmesi sonucunda elde edilen grafiğe polarizasyon grafiği denir. Yakıt hücresinin çalışma performansını belirlemede genellikle kullanılan standart bir elektrokimyasal yöntemdir [Li, 2006]. Kararlı-hal polarizasyon eğrileri yakıt hücresinin çalışma koşulları altında meydana gelen gerilim kayıpları hakkında bilgi vermektedir. Bir

polarizasyon uygulanan potansiyele karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin kaydedilmesi ile veya tam tersi uygulanan akım yoğunluğu değerlerine karşılık gelen potansiyel değerlerinin kayıt edilmesi ile oluşturulur. Kararsız-hal polarizasyon eğrileri ise hızlı akım tarama yöntemleri ile elde edilir [Lim and Haas, 2006]. Polarizasyon eğrilerinin ölçümü ile birlikte bileşenlerin etkisi, akış hızı, sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenebilir ve sistematik olarak kıyaslanabilir. Polarizasyon eğrilerine bir örnek Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Genellikle polarizasyon eğrileri akım yoğunluğuna karşılık güç yoğunluğu olarak verilmektedir. Güç yoğunluğu, potansiyel ile akım yoğunluğunun çarpımıya elde edilmektedir.



Şekil 4.2. Şematik olarak Polarizasyon eğrisi.

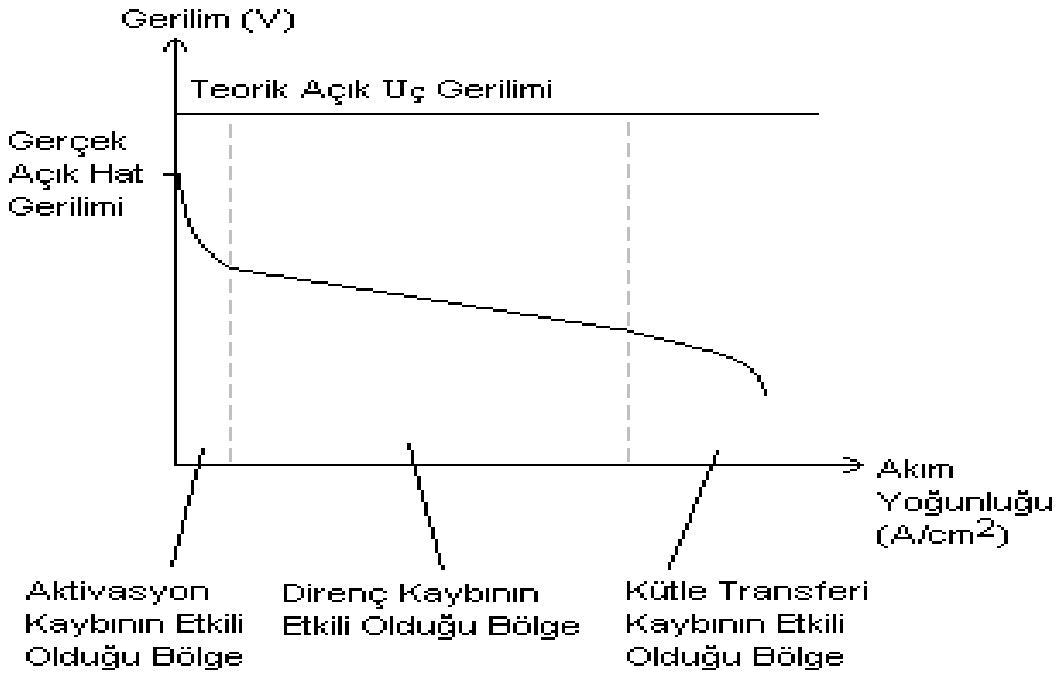
4.3 Voltaj kayıpları

Eğer yakıt hücresine reaksiyona girecek gazlar beslenir ve devre tamamlanmaz ise yakıt hücresi elektrik akımı üretmez. Bu durumda elde edilecek açık devre potansiyeli, belirlenen şartlardaki teorik açık devre potansiyeli değerine eşit yâ da çok yakın bir değer olmalıdır. Buna rağmen, teoride, elde edilecek açık devre potansiyeli, teorik hücre potansiyelinin altında ve genellikle 1V' un altında bir değerdir. Bu sonuç, akımın hiç üretilmediği durumlarda bile bazı kayıpların

olduğunu göstermektedir. Eğer hücreden akım çekersek, kaçınılmaz kayıplardan dolayı çekilen akımın fonksiyonu olarak daha da düşmesi beklenmektedir. Yakıt hücrelerinde aşağıdaki faktörlerden kaynaklanan değişik voltaj kayıpları görülmektedir.

- Elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği
- Elektriksel ve iyonik direnç
- Reaksiyon olan bölgelere reaktanların taşınma zorluğu
- İç akım
- Reaksiyona giren gazların elektrolitten geçerek karşı tarafa sızması

Yakıt hücresinden çekilen akım ile anotla katot arasındaki gerilim farkı arasındaki ilişki Şekil 4.3'de gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Yakıt hücresinde meydana gelen kayıplar.

4.3.1 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. Denklem 4.1'de yakıt hücresinde meydana gelen aktivasyon kaybı eşitliği verilmektedir.

$$\Delta V_{act.c} = E_{r,c} - E_c = (\frac{RT}{\alpha_c F}) \ln \frac{i}{i_{0,c}} \qquad (4.1)$$

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 dengedeyken oluşan ileri ve geri yöndeki akım yoğunluğudur. Bu değer ne kadar yüksekse yakıt hücresindeki aktivasyon kaybı o kadar düşük olur. Yük transfer katsayısı ise reaksiyonun ileri yöndeki hızıyla geri yöndeki hızının oranıdır. Günümüzde kullanılan katalizör malzemelerinde bu oran 0.5 civarındadır. Denge akım yoğunluğu ve yük transfer katsayısı anot ve katot yarı reaksiyonları için değişebilmektedir.

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

4.3.2 Direnç Kayıpları

Elektrolitteki iyonik akımın ve elektrotlardaki elektronik akımın sınırlanmasından dolayı oluşan performans kayıplarıdır. Ohmik direnç aşağıdaki eşitlik kullanılarak tanımlanmaktadır.

$$\eta_{ohm} = i * R_{ohm} \qquad (4.2)$$

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

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

4.3.3 Kütle Transferi Kayıpları

Konsantrasyon polarizasyonu (η_{conc}) yüzeyde bulunan reaktantların tüketilmesi sonucunda ortaya çıkar. Yüzeyde bulunan reaktantların tüketilmesiyle esas kısım (bulk) ve elektrot yüzeyinde bir konsantrasyon gradyantı oluşur. Daha önce belirtiğimiz gibi elektrokimyasal reaksiyon reaksiyona girenlerin kısmi basınçları ile değişim göstermektedir ve bu değişim Nernst eşitliği ile verilir:

$$\Delta V = (\frac{RT}{n\,F})\ln\frac{C_B}{C_s} \tag{4.3}$$

C_B = Reaksiyona girenlerin kütle konsantrasyonu, mol cm^{-3}
Cs = Katalizörlerin yüzeyindeki reaksiyona girenlerin konsantrasyonları, mol cm^{-3}
Fick kanununa göre, reaksiyona girenlerin akışı konsantrasyon farkı ile orantılıdır:

$$N = \frac{D.(C_B - C_s}{\delta})A \tag{4.4}$$

Burada:
N = Reaktanların akışı, mol s^{-1}
D = Reaktanların difüzyon etkinliği, cm^2 s^{-1}
A = Elektrot aktif alanı, cm^2

δ = Difüzyon mesafesi, cm

Kararlı hal durumunda, reaktanların elektrokimyasal reaksiyonlarda tüketilme hızı difüzyon hızına eşittir.

$$N = \frac{1}{nF} \tag{4.5}$$

Denklem 4.4 ile Denklem 4.5 bir araya getirilirse:

$$i = \frac{nFD(C_B - C_s)}{\delta} \tag{4.6}$$

Katalizör yüzeyindeki reaktant konsantrasyonu bundan dolayı akım yoğunluğuna bağlıdır. Yüksek akım yoğunluklarında daha az yüzey konsantrasyonu oluşmaktadır. Eğer harcanma hızı difüzyon hızını geçer ise yüzey konsantrasyonu sıfır olur. Yani reaksiyona girenlerin tüketilme hızı yüzeye ulaşanlardan daha hızlıdır. Bu durumun oluştuğu akım yoğunluklarına limit akım yoğunluğu denilmektedir. Katalizör yüzeyinde daha fazla reaksiyona girecek madde bulunamayacağından yakıt hücresi limit akım yoğunluğundan daha fazla akım üretemeyecektir. Bundan dolayı, C_S=0, i=i_L, ve limit akım yoğunluğu:

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \tag{4.7}$$

Denklem 4.3, Denklem 4.5 ve Denklem 4.6'nin birleştirilmesi ile konsantrasyon kayıplarından dolayı oluşan polarizasyon kayıpları:

$$\Delta V_{conc} = \frac{RT}{n\ F} \ln(\frac{i_L}{i_L - i)} \tag{4.8}$$

Yukarıdaki eşitliğe göre akım yoğunluğu limit değere ulaştığında ani bir düşüş göstermektedir. Fakat, gözenekli elektrot alanındaki benzer olmayan şartlardan dolayı, limit akım yoğunluğu neredeyse hiçbir zaman teorik değerine ulaşmaz. Hiçbir zaman bütün alan limit akım yoğunluğuna ulaşamaz. Bazı bölgeler limit değere daha önce ulaşıllar. Limit akım yoğunluğu anot veya katotta görülebilir.

Potansiyeldeki ani düşüşün nedenlerinden bir tanesi de, ki bu elverişli yakıt hücrelerinde gözükmez, değişim akım yoğunluğu katalizör yüzeyindeki reaksiyona girenlerin bir fonksiyonudur, C_s. Akım yoğunluğu limit akım yoğunluğuna

yaklaştığında, yüzey konsantrasyonu ve bunun sonucunda değişim akım yoğunluğu sıfıra yaklaşır ki bu da ilave voltaj kayıplarına sebep olur.

4.3.4 Yakıt Sızıntısı Kayıpları

Yakıt hücrelerinde görülen bir diğer kayıp ise yakıt sızıntısı kaybıdır. Yakıt sızıntısı anoda gelen hidrojenin reaksiyona girmeyip polimer zardan katot tarafına geçmesine denmektedir. Anot tarafında e^- oluşmadığı için anot ve katot arasında gerilim oluşturulmasına bu sızan yakıtın bir faydası yoktur. Dolayısıyla bu yakıt harcanamadan atılmıştır. Elde edilen gerçek açık uç geriliminin teorik açık uç geriliminden çok düşük olmasının nedeni yakıt sızıntısı kaybıdır. Bu kayıp denklem 4.9'da aktivasyon kaybı ile beraber belirtilmiştir. Burada i_n zardan geçen gazdan elde edilebilecek akımdır.

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha F}(\ln \frac{i_{ext} + i_{loss}}{i_0}) \tag{4.9}$$

4.3.5 Kayıplardan Sonra Hücre Potansiyeli

Bütün kayıplar bir araya getirilirse anot ve katot arasındaki gerilim farkı Denklem 4.10 ile hesaplanır.

$$E_{cell} = E_{r.T,P} - \frac{RT}{n\ F}\ln(\frac{i}{i_0}) - \frac{RT}{n\ F}\ln(\frac{i_L}{i_L - 1}) - iR_i \tag{4.10}$$

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

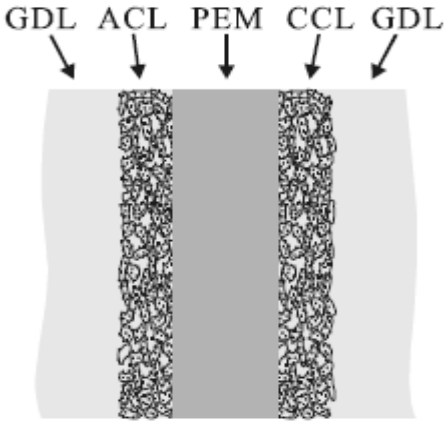
Tablo 4.1. Örnek Bir Yakıt Hücresinde Kayıplar.

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 [Barbir, 2005].

5. KATALİZÖR

PEM yakıt hücresinin hareketli sistemlerde ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımı artış göstermekte ve bunun sonucu olarak yakıt hücreleri üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda gittikçe artmaktadır. Katalizör tabakaları karmaşık ve hetorojen yapıdadır. Bundan dolayı yakıt hücresi üzerine yapılan birçok çalışma katalizör tabakalarının yapısı üzerine odaklanmıştır. PEM yakıt hücreleri için katalizör tabakaları istenilen reaksiyonları hızlı bir şekilde gerçekleştirmek ve çıkan güç yoğunluğunu düşürmeden kullanılan katalizör miktarını minimum seviyede tutacak şekilde tasarlanmalıdır. Belirlenen bu hedeflere ulaşmak için; (1) katalizör tabakasında üç faz ara yüzeylerin yüksek miktarda olması, (2) protonların etkin bir şekilde iletilmesi, (3) yakıtların ve reaksiyon ürünlerinin reaksiyon ortamına ve hücre dışına etkin bir şekilde ulaştırılması, (4) aktif bölge ile çift kutuplu tabakaların elektrik iletkenliğinin iyi olması gibi gereksinimlere ihtiyaç duyulmaktadır. Birkaç mikrometre kalınlığındaki katalizör tabakası PEM yakıt hücresinin önemli bir kesimini oluşturmaktadır ve ayrıntılı bir çalışmayı gerektirmektedir [Wang, 2004]. Katalizör tabakası Şekil 5.1'de gösterildiği gibi membran ve gaz difüzyon tabakası ile doğrudan temas halindedir. Bu üçlü bölge aktif tabaka olarak isimlendirilir [Litster and McLean, 2004].



Şekil 5.1. Gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakası ve membrandan oluşan aktif bölge.

Katalizör tabakasının genel performansı bütün bu kritik faktörlere bağlıdır. Bundan dolayı elektrot yapısının ve çalışma koşullarının belirlenmesi gerekmektedir.

5.1 Katalizör Bileşenleri ve Yapıları

Katalizör çamuru genellikle katalizör, karbon toz, bağlayıcı ve çözücü içermektedir. Bazı durumlarda, diğer elemetler bileşenlerin dağılımını ve katalizör çamurunun dayanımını arttırmak için ilave edilebilir. Katalizör ya gaz difüzyon tabakasının yüzeyini sarar ya da doğrudan membran üzerine kaplanır. Genellikle katalizör tabakası; (1) protonun iletilmesini sağlayan Perfluorosulfonate asit (PFSA) gibi bir iyonik iletken, (2) karbon gibi bir metal katalizör destek malzemesi, (3) suyu aktif bölgeden uzaklaştırarak gözeneklerin tıkanmasını engelleyen ve böylece yakıtların aktif bölgeye kolayca ulaşmasını sağlayan polytetrafluoroethylen (PTFE) gibi bileşenlerden meydana gelir [Ticianelli at al, 1988, Wilson and Gottesfeld, 1992]. Yakıt hücresinden en iyi performansı alabilmek için her bir parametre optimize edilmelidir.

Ticari katalizör tabakalarında bağlayıcı olarak PTFE veya PFSA iyonik iletkenlerden biri bulunur [Passalacqua at al, 1998, Yoon at al, 2003, Passalacqua at al, 2001]. Katalizör tabakasının hidrofobik veye hidrofilik olması eklenen bağlayıcının miktarına bağlıdır. Zhang ve Sgi çalışmalarında çift-bağlanmuş katalizör tabakası elde etmişlerdir [Zhang and Shi, 2006]. Çift-bağlı katalizör tabakasını önce bir tane PFSA bağlı katalizör tabakası ile bir tane PTFE bağlı katalizör tabakasını birleştirerek elde etmişlerdir.Farklı bağlayıcılar içeren bu çift-bağlı katalizör tabakası ticari katalizör tabakalarının en önemli problemini ortadan kaldırmıştır. Bu farklı yapı içerisinde PTFE'nin görevi, proton iletkenliğini arttırmak için yakıtların kütle taşınımı geliştirmektir. Zhang ve Shi bu çift-bağlı katalizör tabakası ile katalizör kullanımının arttığını göstermişlerdir. Katalizör tabakasının üç-faz arayüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği sırada, katalizör tabakasının hidrofobik/hidrofilik özellikleri incelenmelidir. Katalizör tabakasının hidrofobik veya hidrofilik olması reaksiyonlar sonucu oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması ve hatta yakıt hücresinin performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

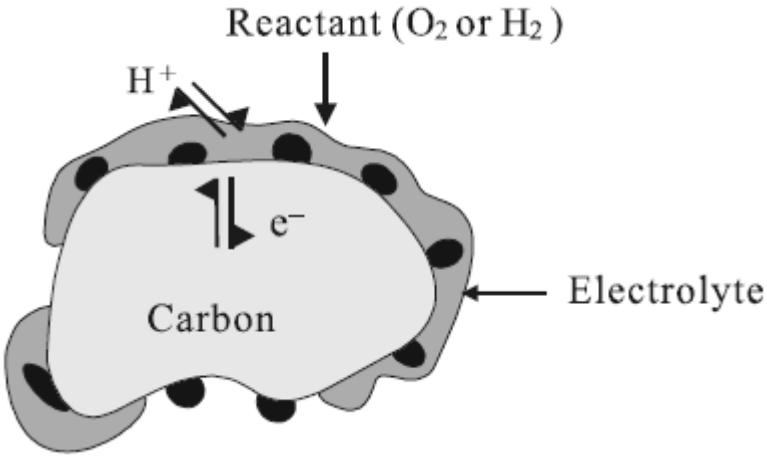
5.2 Katalizör Tabakasının Fonksiyonu

Katalizör tabakasının temel fonksiyonu elektrokimyasal reaksiyonlar için yer sağlamaktır. Katalizör tabakasında meydana gelen ana işlemler sırasıyla; yakıtların aktif bölgeye taşınması, elektrokimyasal olarak aktif bölgelerde arayüzey reaksiyonlarının meydana gelmesi, elektrolit içerisinde protonun transferi ve elektron transferidir. Daha önce de belirtildiği üzere anot kısmında hidrojenin oksitlenme reaksiyonu ve katot kısmında oksijenin indirgenme reaksiyonu oluşmaktadır. Bu iki reaksiyonda iki atomlu gaz moleküllerini oluşturan atomlar arasındaki moleküler bağı kırmak için aktif katalizör bölgelerine ihtiyaç duymaktadır. Hidrojenin oksitlenme reaksiyonu oksijenin indirgenme reaksiyonuna kıyasla daha düşük aşırı gerilim değerlerine ihtiyaç duymakta ve daha hızlı oluşum göstermektedir. Bundan dolayı PEM yakıt hücresinin performansını belirleyen faktör oksijen indirgenme reaksiyon hızıdır.

Katalizör tabakası ya membran üzerine ya da gaz difüzyon tabakası (GDL) üzerine doğrudan uygulanabilir. Her iki durumda da ortak amaç katalizör partiküllerini mümkün oldukça membrana yakınlaştırmaktır. Birinci nesil PEM yakıt hücrelerinde PTFE bağlı Pt katalizörler kullanılmaktaydı ve bu katalizörler uzun süreli performanslar vermekteydi, fakat maliyeti de kullanılan fazla miktardaki Pt'ne ($4 mg.cm^{-2}$) bağlı olarak oldukça fazlaydı. Günümüzde ise kullanılan Pt katalizör miktarı sputter tekniği kaplanarak mikrogram seviyelere inmiştir ($0,014 mg.cm^{-2}$) [Cha and Lee, 1999, O'hayre at al, 2002]. Bunun sonucu olarak katalizör maliyeti artık PEM yakıt hücrelerinin ticarileşmesi önündeki önemli engellerden biri değildir. Katalizör yüklemesine ilaveten yüksek performans değerleri için yakıtların difüzyonu, iyonik ve elektrik iletkenliği ve hidrofobiklik özelliği gibi katalizör tabakasının daha birçok özelliği optimize edilmelidir.

Yavaş gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonundan dolayı yakıt hücresinin katot katalizör tabakasının hazırlanması daha çok dikkat gerektirmektedir [Passos at al, 2006, Antoineat al, 2005]. Katalizör kullanım etkinliği genellikle difüzyon ve iyonik direnç limitlerine bağlıdır. Bundan dolayı, gözeneksiz aktif tabakada difüzyon ohmik dirençe karşılık reaksiyon hızını belirlemekte ve en yüksek performans gaz

difüzyon tabakasına yakın bölgelerde bulunan katalizör partikülleri ile elde edilmektedir. Diğer taraftan, gözenekli aktif tabaka için ise iyonik direnç reaksiyon hızını belirlemekte ve yakıt hücresinin performansı katalizör parçacıklarının membrana yakın bölgelerde bulunması ile artış göstermektedir. Bu sonuçlar gösteriyor ki optimum katalizör kullanımı ince gözenekli aktif tabaka ve Pt nanopartiküllerinin membrana yakın bölgelerde tercihli olarak bulunması ile elde edilir. Katalizör tabakasında, yakıtların, protonun ve elektronların iletimi, üç-fazlı arayüzeyin oluşumu şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Üç-fazlı arayüzeyin şematik gösterimi.

5.3 Katalizör Tabaksının Performansı

Önceki böümlerde de değinildiği üzere katalizör tabakasının performansını etkileyen faktörler oldukça fazla ve karmaşıktır. Bu kısmıda bu faktörlerden sadece önemli olanları kısaca bahsedilecektir.

5.3.1 Bağlayıcı Türü ve Miktarı

Katalizör tabakası içerisinde genellikle PTFE veya PFSA gibi iyonik iletkenler bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Katalizör tabakası içerisindeki bağlayıcılar eş zamanlı olarak gaz geçirgenliğini, katalitik aktiviteyi ve iyonik iletkenliği etkilemektedir [Sasikumar at al, 2004]. Bundan dolayı bağlayıcı miktarının

optimizasyonu daha iyi bir performans için zorunludur. Katalizör tabakasının direnci bağlayıcı miktarının optimizasyonu ile düşürülebilir ve katalizörün etkinliğini arttırır.

Katalizör tabakası içerisinde kullanılan polimer eletrolit bağlayıcı miktarı membrandaki kadar fazla değildir [Shao at al, 2007] fakat, bağlayıcı miktarı katalizör performansı, MEA dayanımı için önemli bir parametredir [Yang and Holdcroft, 2005, Hickner and Pivovar, 2005]. Güncel PEM yakıt hücrelerinde, PFSA iyonomerleri katalizör tabakaları içerisinde bağlayıcı olarak ve proton iletken elektrolit olarak kullanılmaktadır. PFSA'nın katalizör tabakası içerisine ilave edilmesi üç-fazlı bölgelerin sayısını arttırmakta ve böylece yakıt hücesinin performansını geliştirmektedir. Yakıtların reaksiyon bölgelerine ulaşmadan önce proton iletken elektrolit boyunca iletileceğinden , katalizör tabakası içerisindeki bağlayıcının seçici geçirgen olması gerekmektedir [Kraemer at al 2006]. Bağlayıcıların seçici geçirgenlik özelliği membranda kullanılan polimer elektrolitten farklıdır ki membranda kullanılan polimer elektrolitin geçirgen olması istenmez [Hickner at al, 2004, Li at al, 2003].

Sang vd. 0.4 $mg.cm^{-2}$ Pt yüklemesi içeren katalizör tabakası içerisinde bağlayıcı miktarının optimum değerini 0.8 $mg.cm^{-2}$ olarak bulmuşlardır [Sang at al, 2001]. Bu değerler katalizör aktif alanı ve elektrot reaksiyonu için dahil olan bileşenlerin katılması durumunda mantıklıdır. PFSA bileşiminin yakıt hücresininin performansı üzerine etkisini araştıran daha önceki çalışmalarda da karbon destekli Pt katalizör olması durumunda optimum PFSA miktarı yaklaşık olarak 0.8 mg cm^{-2} olarak belirtilmiştir [Poltarzewski at al, 1992, Paik at al, 1989]. Fakat, optimum miktar kullanılan katalizör miktarına bağlı olarak değişmektedir [Paganin at al, 1996].

Bağlayıcının dayanımı doğrudan yakıt hücresinin dayanımını etkilemektedir. Özellikle katot kısmı için özel bir ilgiye gerksinim vardır. Oksijenin indirgenme reaksiyonu sırasında oluşumu engellenemeyen hidrojen peroksit (H_2O_2) katalizör yüzeyini kaplamakta ve aktif bölge sayısını azaltmaktadır. Katalizör tabakası içerisindeki bağlayıcılarda güçlü oksiteyici hidrojen peroksit oluşumundan olumsuz etkilenmektedir.

5.3.2 Katalizör Destek Malzemesi

Günümüzde PEM yakıt hücrelerinde katalizör destek malzemesi olarak karbon kullanılmaktadır. Karbon destek malzemesi Pt nanopartiküllerin tek düze dağılımını kolaylaştırmakta ve aynı zamanda elektronik iletkenliği sağlamaktadır. Aynı zamanda karbon destek malzemesi Pt nanopartiküllerin sinterlenmesini ve topaklaşmasını engellemektedir [Tang at al, 2006]. Karbon elektrokimyasal ve kimyasal dayanım açısından iyi bir destek malzemesidir. Fakat, karbon tek hücreden meydana gelen bir sistemde açık devre potansiyeline (OCV) yakın gerilim değerlerinde oksitlenebilir veya korozyona uğrayabilir. Daha yüksek potansiyel daha yüksek bir oksitlenme hızı demektir. Ayrıca Pt'nin bulunması da oksitlenme hızını arttırıcı yönde etki yapar [Stevens and Dahn, 2005]. Karbonun oksitlenmesi Pt katalizörün destek üzerine tutunmasını azaltır ve sonuç olarak Pt katalizörler karbon desteğin yüzeyinden uzaklaşırlar. Bununla birlikte, karbonun oksitlenmesi ile birlikte elektronik iletkenlikte azalma gösterir ve bunun sonucunda geri kalan Pt katalizörler de elektrokimyasal reaksiyonlara dahil olamazlar.

Stevens ve Dahn çalışma sıcaklığında Pt partiküllerinin karbon desteğin oksitlenmesini katalize ettiğini göstermişerdir [Stevens and Dahn, 2005]. Sabit bir sıcaklıtaki fırın içerisine bırakılan karbondaki azalma miktarının Pt yüklemesine bağlı olduğu belirlenmiştir. Basit bir birinci dereceden kinetik model bu sonuçları tanımlamakta yardımcı olmaktadır. Cai vd. Pt bulunması durumunda karbon oksidasyonu iki şekilde meydana gelir; oksijen yolu, reaksiyonlar sonucunda oluşan gaz fazları vasıtsıyla kütle kaybına sebep verir ve su yolu, özellikle yüksek BET yüzey alanına sahip desteklerde kütle kazanımını sağlar [Cai at al, 2006]. Bu işlemler yüksek tepkili OH ve OOH radikallerinin oluşumu ile desteklenebilir. Pt/C katalizörleri hava ortamında yaklaşık olarak 400 ^{o}C'de parçalanma gösterirken, Pt içermeyen Vulcan XC72 ise 700 ^{o}C'den daha yüksek sıcaklıklarda parçalanma göstermektedir [Baturina at al, 2006]. Daha yüksek Pt yüklemesi ile parçalanma sıcaklığının daha düşük değerlere indiği görülmüştür. Pt ayrıca katalizör tabakası içerisindeki bağlayıcılarında parçalanmasını katalize etmektedir. Nafyonun parçalanma sıcaklığı 46 ağ% Pt/C yüklemesi ile birlikte 300 ^{o}C den 250 ^{o}C sıcaklığa düşüş göstermektedir. Fakat, yine de nafyonun parçalanma sıcaklığı PEM yakıt hücresinin çalışma aralığından daha yüksektir.

Katalizörlerin ve destek malzemelerinin dayanımı gerçek veya simule edilmiş düşük sıcaklık yakıt hücreleri şartlarında incelenmiştir [Baturina at al, 2006, Yasuda at al, 2006]. Elektrotların elektrokimyasal aktif yüzey alanlarının PEM yakıt hücresinin çalışması sırasında azaldığı gözlemlenmiştir [Teranishi at al, 2006]. Aktif yüzey alanındaki bu azalma PEM yakıt hücresinin genel performansında da düşüşlere sebep olmaktadır [Knights at al,2004].

5.4 Katalizörlerin Dayanımı ve Etkileyen Parametreler

Pt benzersiz katalizör özelliklerinden dolayı yakıt hücrelerinin en kritik bileşenidir. Maalesef, platin pahalıdır ve yer yüzünde sınırlı miktarlarda bulunmaktadır. Platinin bu yüksek maliyetinden dolayı PEM yakıt hücreleri pratik uygulamalarda kullanılamamaktadır. Bundan dolayı ya kullanılan platinin etkinliği arttırılmalı ya da platin dışında alternatif katalizörler bulunmalıdır. Zeng vd. platin katalizörün etkinliğini arttırabilmek için farklı katalizör hazırlama teknikleri üzerine çalışmışlar ve bu metotlar ile katalizörün aktif yüzey alanını maksimum seviyeye çıkarmışlardır [Zang at al, 2007]. Katalizör etkinliğini arttırmayı amaçlayan bunun gibi birçok çalışma mevcuttur fakat önemli olan sadece katalizör etkinliğini arttırmak değil, aynı zamanda dayanımını da arttırmaktır. Özellikle PEM yakıt hücresinin araçlarda kullanılmasının önünde ki problem katalizör tabakasının istenilen dayanımı sağlayamamasıdır. Pt nanopartiküllerinin sinterlenmesi, karbon destek malzemesinin korozyona uğraması vb. birçok sebep katalizör tabakasının dayanım problemine neden olmaktadır. Katalizör tabakasının dayanımının artırılması katalizör parçacıklarının da kararlı olmasını sağlayacaktır. Yakıt hücresinin çalışması sırasında yakıt eksikliğinden dolayı sistemde oluşan ani değişiklikler katalizör tabakasının yıkımına sebep olmaktadır [Taniguchi at al 2004]. Yakıt sıkıntısının sebep olduğu ani değişimler aynı zamanda katalizörlerin sinterlenmesine veya yeniden kristalleşmesine neden olmakta ve böylece aktif yüzey alanında önemli kayıplar meydana gelmektedir. Platini diğer metaller ile alaşımlandırmak katalizör aktivitesini arttırmakla beraber “anchor etkisi”nden dolayı katalizörlerin dayanımını da artırmaktadır [Wei at al, 1996]. Platin katalizöre V, Cr, Co, Ti ve Ni gibi geçiş metallerinin alaşım elementi olarak katılması oksijen indirgenme reaksiyon aktivitesini önemli ölçüde arttırmaktadır [Jalan and Taylor, 1983, Beard and Ross,

1986, Paffett at al 1988, Beard and Ross, 1990, Mukerjee and Srinivasan 1993, Watanabe at al, 1994, Toda at al, 1999, Minat al, 2000, Paulus at al, 2002]. Katalizörün ektinliğindeki bu artışın sebebi; (1) geometrik faktör (Pt-Pt bağ mesafesinin kısalması), (2) platine kıyasla alaşım elementlerinin daha kolay oksitlenmesi, (3) yüzey yapısının değişmesi, (4) elektronik etkenler (Pt d-elektron boşluğunun artması) den bir veya birkaçı olabilir. Bu etkenlerde geometrik faktör veya partikül boyutunun etkisi ilk olarak Bregoli tarafından araştırılmıştır [Bregoli, 1978]. 177 ^{o}C'de H_3PO_4 çözeltisi içerisinde destekli platin katalizörün aktivitesinin partikül boyutunun 12 nm'den 2 nm'ye düşmesi ile birlikte yaklaşık iki kat azaldığını belirlemiştir. Salgado vd. ise oksijen indirgenme reaksiyonu için Pt-Co alaşım katalizörlerinin spesifik aktivitelerinin artan partikül boyutu ile arttığını göstermişlerdir [Salgado at al 2004]. Partikül boyutunun artışı ile katalizörün spesifik aktivitesinin artmasının sebebi OH^- iyonlarının büyük partiküller üzerine daha zayıf adsorbe olmasıdır, çünkü partikül boyutuna bağlı olarak d-band doluluk oranı değişmektedir. Literatürde yapılan bazı çalışmalar katalizör yüzeyinde oksit oluşumunun ve d-bantındaki boşluğun partikül boyutuna bağlı olduğunu göstermektedir [Stonehart, 1970, Yoshitake and Iwasawa, 1992, Erron at al, 1992]. Bu alaşım elementleri aynı zamanda çalışma koşulları altında katalizör nanopartiküllerinin sinterlenmesini ve topaklaşmasını da engeller. Zhang vd. oksijen indirgenme reaksiyonu için Pt katalizörü Au ile modifiye ederek katalizörlerin çalışma koşulları altında çözünmesini önemli ölçüde azaltmışlardır [Zhang at al, 2007]. Diğer bir çalışmada ise Pt nanokatalizörleri karbon nano tüpleri ile desteklenmiş ve Vulcan XC72'ye kıyasla daha iyi dayanım göstermiştir [Wang at al, 2006].

5.4.1 Çalışma Koşulları

Sıcaklık, basınç ve gazların nemliliği gibi çalışma koşulları katalizör tabakasının performansını etkilemektedir. Çalışma sıcaklığının yükselmesi ile difüzyon hızında bir artış meydana gelecek ve böylece kütle taşınım direnci azalacaktır, aynı zamanda katalizör tabakası içerisinde bulunan bağlayıcının ohmik-iyon iletkenliği artacaktır. Kütle taşınım mekanizmaları PEM yakıt hücresinin performansını etkileyen en önemli parametredir. Bu mekanizmanın içerisine; (1) yakıtların aktif bölgeye iletimi, (2) reaksion ürünü olan suyun aktif bölgeden dışarıya

taşınımı, (3) yine suyun ters-difüzyon olayı ile katottan anota taşınımı, (4) membran vasıtasıyla protonun anottan katota taşınımını içermektedir. Bir yakıt hücresi için yüksek basınç ve nemli gazlar optimum çalışma koşullarını sağlamaktadır [Amirinejad at al, 2006]. Sıcaklığa benzer şekilde kütle transferi, gazların belli bir basınç altında gönderilmesi ile birlikte artmaktadır. Özellikle katot bölgesine basınç uygulanması yakıt hücresi performansına anot bölgesine basınç uygulanmasından daha etkilidir. Katota basınç uygulanması sonucunda daha önce de belirtilen ters-difüzyon olayından dolayı katottan anota su geçmekte ve böylece membran sürekli olarak nemli kalmaktadır.

5.4.2 Hazırlama Yöntemleri

Hazırlama yöntemleri katalizör tabakaları içerisindeki katalizörlerin dağılımını, gaz difüzyon tabakasındaki gözenekleri, proton iletimini, su iletim kanallarını ve en önemlisi olarak üç-fazlı arayüzeylerin miktarını etkilemektedir.

Geleneksel olarak, gaz difüzyon tabakası üzerine katalizör tabakasının kaplanması birçok farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bunlardan başlıcaları; sprey yöntemi, ipek baskı ve boyamadır. Sprey baskı yöntemi gerek doğrudan membran gerekse gaz difüzyon tabakası üzerine uygulanabildiğinden PEM yakıt hücreleri için günümüzde en popüler kaplama yöntemidir [Ihm at al, 2004]. Doğrudan baskı veya ipek baskı yönteminde katalizör çamuru dayanımı artırmak amacıyla Na^+ veya TBA (tetrabutylammonium) yapısındaki membrana doğrudan uygulanmaktadır. Bu şekilde yapılan kaplamalar da membranın fiziksel dayanımı artmaktadır. Fernandez vd. tarafından PEM yakıt hücresi içerisinde katalizör tabakasının mikroyapısını etkileyen birçok parametre incelenmiştir [Fernandez at al, 2005]. Yapmış oldukları çalışmada katalizör tabakasının gaz difüzyon tabakası üzerine kaplanmasında sadece uygulanan metodun değil katalizör çamuru içerisine ilave edilen bileşenlerinde etkilediğini göstermişlerdir. Diğer bir önemli yöntem olan elektrosprey yöntemi ise ilk defa Benitez vd. tarafından geliştirilmiştir [Benitez at al, 2005]. Elektrosprey yöntemi ile yapmış oldukları kaplamalarda morfolojik ve yapısal olarak gelişmeler görmüşler ve bunun sonucu olarak katalizör etkinliğinin arttığını belirtmişlerdir. Xu vd. ise [Xu at al, 2005] katalizör tabakası içerisindeki Nafyon bileşimini karbon destekli katalizör partikülleri içerisindeki sülfonik asit

grupları ile birleştirerek azaltmıştır ve bu şekilde direnç azalmış ve performans artmıştır. Gioergi vd. ise elektrokimyasal ve sputter biriktirme yöntemleri ile düşük miktarlarda Pt nanopartiküllerini gaz difüzyon elektrotları üzerine biriktirmişlerdir [Giorgi, 2005]. Bu elektrot hazırlama metotları arasından sputter magnetron tekniği son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. Bu yöntem ile tek bir metalden oluşan veya birden çok metalden oluşan kompozit katalizörler istenilen alt tabakanın üstüne homojen bir şekilde, çok düşük yükleme miktarlarında ($<0,02$ $mg.cm^{-2}$) kaplanabilmektedir [Ozturk at al, 2010, Andrew at al 2002]. Plazma kaplama yöntemini diğer yöntemlerden ayıran diğer önemli özelliği; elektrot hazırlama sırasında yüksek vakum altında çalışılmasından dolayı katalizör tabakasında herhangi bir kirlenmenin oluşmamasıdır [Hirano at al, 1997, Radev at al, 2007, O' Hayre at al, 2002]. Bu ve benzer sebepler sputter magnetron yöntemi ile kaplama tekniğini diğer yöntemlere göre daha çok ön plana çıkarmaktadır.

6. SPUTTER MAGNETRON

Bu yöntem ile tek bir metalden oluşan veya birden çok metalden oluşan kompozit katalizörler, istenilen alt tabakanın üstüne homojen bir şekilde, çok düşük yükleme miktarlarında (<0,02 $mg.cm^{-2}$) kaplanabilmektedir [Ozturk at al, 2010, Andrew at al, 2002]. Plazma kaplama yöntemini diğer yöntemlerden ayıran önemli bir diğer özelliği; elektrot hazırlama sırasında yüksek vakum altında çalışılmasından dolayı katalizör tabakasında herhangi bir kirlenmenin oluşmamasıdır [Hirano at al, 1997, Radev at al, 2007, O' Hayre at al, 2002]. Bu ve benzer sebepler sputter magnetron yöntemi ile kaplama tekniğini diğer yöntemlere göre daha ön plana çıkarmaktadır.

6.1 Yüksek Vakum Şartlarında Yüzey Sentezleme

Katalizör tabakaların sentezlenmesinde genelde kolloidal, karbonil ve kimyasal aşılım gibi kimyasal metodlar kullanılmaktadır. Magnetron Saçtırma gibi PVD teknikleri yakıt hücre çalışmalarına yönelik katalizör geliştirmede son 10 yıldır fizibilite edilemekte ve kompozit tabakaların içeriklerini ve yapılarının yanı sıra elektronik yapılarının da kontolünde olduça umutlu sonuçlar verebilmektedir [Haug at al, 2002, Haug at al, 2002, Haug at al,2002, Gruber at al, 2005, Huanga at al, 2006, Palgrave at al, 2008, Cha and Lee, 1999, O'hayre at al, 2002, Greeley and Mavrikakis, 2006]. Yeni tip katalizör sentezlemede temel araştırmalara ve üretime yönelik iddialı yöntemlerden biri olarak magnetro saçtırma kaplama her geçen gün yakıt hücresi çalışmalarında daha çok kullanılmaktadır. Yüzey tanecik şekillendirme sınırlı kalmasına rağmen tanecik boyutlarında katalizörler için yeterli düzeyde kontrol imkanı verebilmektedir. Bunun yanında istenen kimyasal kompozisyonun sağlanmasında oldukça hassas olabilmektedir. Sentezleme hassasiyeti, magnetron saçtırma aparatlarının güç kaynaklarının kaplanacak malzemeye göre önceden dizaynının yanı sıra kaplama sırasında kullanılan *"in situ"* kaplama kontrol cihazlarının (QCM) hassas analitik (XPS gibi) teknikler ile kalibre edilmesine bağlıdır. Kimyasal üretim tekniklerine göre kurunum aşamasında pahalı olması ve uzmanlık gerekliliğine rağmen sentezlenen katalizörlerin miktar ve aktivasyon oranları göz önüne alındığında diğer tekniklere kıyasla sputter magnetron oldukça

iddaalı bir teknik olarak öne çıkmaktadır. Özellikle son zamanlarda uygulama sahası genişleyen mikro yakıt hücrelerinin üretiminde neredeyse tek teknik gibi durmaktadır.

Katalizörlerin kimyasal kompozisyonunda, yüzey yapılarında ve yüzey morfolojilerinde yapılacak optimizasyonlarındaki herhangi bir başarı, yakıt hücresinin tipik performans parametrelerinde karbon destek üzerine geliştirilmiş geleneksel Pt nanoboyutlu toz katalizörlerden elde edilenlere kıyasla daha iyi sonuçlar elde edilecek olması aşikardır. UHV şartlarında sahip saçtırma tekniği adı geçen parametrelerin üzerinde iyileştirme çalışmaları sırasında çıkabilecek en büyük sorun ise ince film etkisinden dolayı yüksek akımlarda kütle transfer oranında olumsuz artışlara neden olabilmesidir. Ancak katalizör-polimer sandviç yapının üretimi sırasında ardışık-film kaplama metoduyla sentezlenen kompozit katalizör tabakasıyla önlenebildiği bilinmektedir. Ardışık kaplamada 0.5 Angstromdan daha ince yüklemeler ile uygun sentezleme şartlarında yüzeye yakın alaşımlar oluşturulduğunda da katalitik aktivasyonun artırılabildiğini Manos Mavrikakis ve grubunun yapmış olduğu teorik çalışmayla da desteklemektedir [Greeley,2006].

Diğer bir PVD teknikği olan e-beam kaplama tekniği kullanılarak UHV şartlarında oldukça hassas film geliştirilebilemektedir. Epitaksiyel ince filmlerin hazırlanmasında sıkça kullanılan bir tekniktir. Temel prensip olarak hedef malzemenin flaman üzerinden geçirilen akım sayesinde üretilen yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilmesiyle buharlaştırılması sağlanır ve bu buharlaşan hedef malzeme alttaş malzeme üzerinde büyütülür. Bu işlem sırasında tüm kaplama sisteminin yüksek sıcaklıklara çıkarak zarar görmemesi için sistem su ile soğutulmaktadır ve sadece hedef malzemenin yüksek sıcaklıklara ulaşmasına izin verilmektedir. Temelde buharlaştırma tekniğine dayalı olması nedeniyle moleküler büyütmeye imkan vermektedir. Kullanılan e-beam aparatına bağlı olmakla birlikte tek kaynak ya da ikili ve üçlü (co-deposition) kaplamalara yapabilmenin yanı sıra oldukça az (1 Angstrom karşılık gelen) yüklemeler ile ardışık kaplamalara da uygundur [Waddill and Ozturk, 2004]. Ancak Magnetron Saçtırma tekniğindeki gibi kullanılan proses gücüne bağlı tanecik boyut ayarlaması yapılamaktadır. Epitaksiyel olarak mükemmel olmamakla birlikte bu özelliğinden dolayı morfoloji ve tanecik kontolü kritik olan katalizör araştırmalarında handikapa sahiptir. Ancak

alaşımlandırılmış yapıların morfolojik ve tanecik boyutlarının etkisinden uzak sadece alaşım ve ince film etkisi altında katalizör araştırmalarında üstünlüğü ve hassasiyeti yatsınamaz düzeydedir[Ozturk at al, 2008, Ozturk at al, 2008].

6.2 Yüzey Geliştirme İçin Kullanılacak Çok Fonksiyonlu Sistem

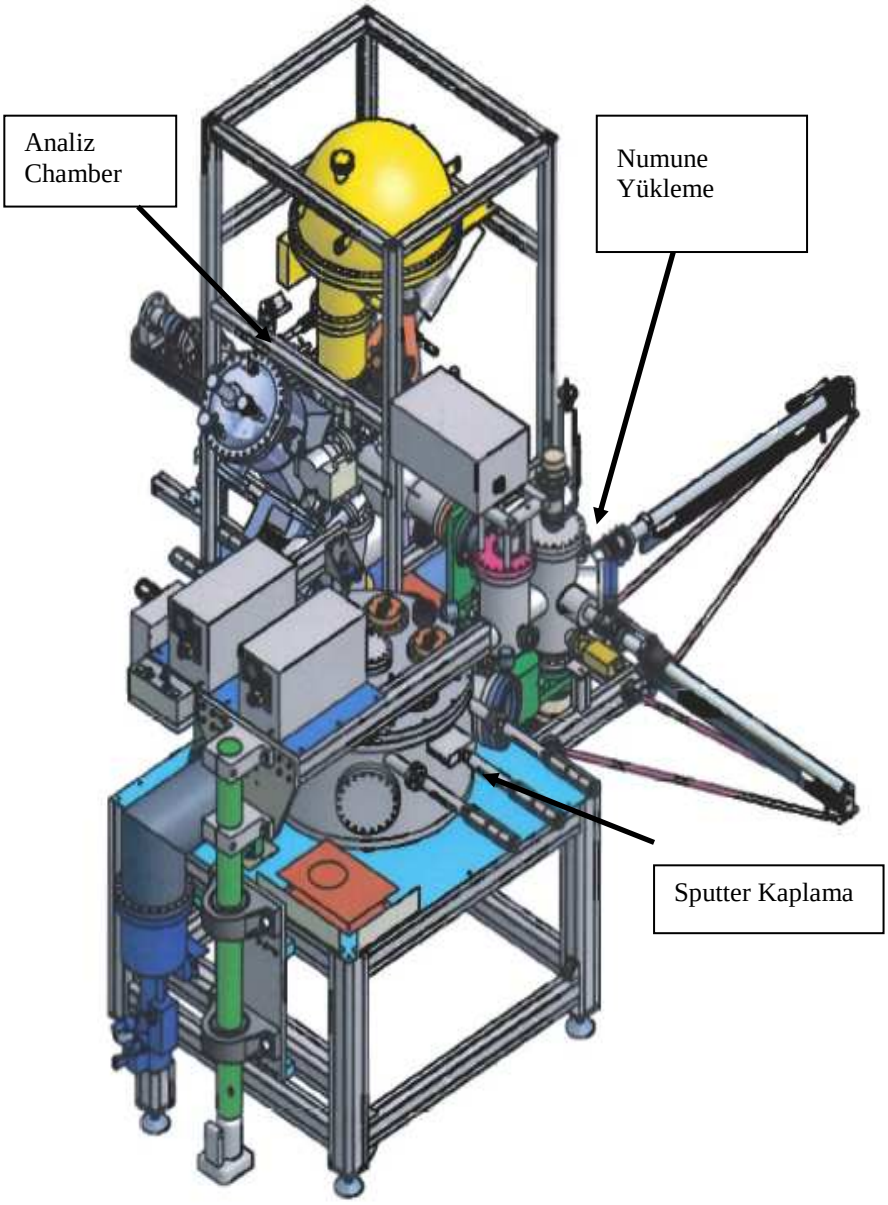
Tezde üretilen katalitik yüzeyler UHV şartlarında çoklu (cluster) sistem içersinde hazılanmıştır. Çoklu UHV sistemi ultra yüksek vakuma sahip bir yüzey analiz chamber (vakum odası), bir numune sentezeleme sistemi ve bir diğer yükleme/saklama odası şeklinde üç kısımdan oluşmaktadır.

Sistem genel olarak devamlı ultra yüksek vakum şartlarında ($<10^{-9}$mbar) tutulmaktadır. Bunun için sputter kaplama kısmı Varian tipi bir scroll pompa desteğiyle birlikte iki kademeli bir cryo pump ya da bu pompaya alternatif olarak Pfieffer duo 65 yağlı pompa destekli Pfieffer TPU 1201 turbo pompa ile vakumda tutulmaktadır. Yüzey analiz bölümü ise mekanik pompa desteğiyle 500lt/sn lik bir turbo pompa ile $<1x10^{-10}$mbar seviyesinde vakumlanmaktadır. Yine bu kısımda alternatif olarak Varian vaclon plus 500 ion pompa ve TSP (Titanium Sublimation Pump) bulunmaktadır. Sputter ile analiz sistemlerinin arasında bulunan 10 numuneyi saklama ve yükleme kapasitesine sahip numune yükleme kısmı ise bir mekanik pompa yardımı ve 250lt/sn.'lik turbo pompa ile HV (yüksek vakum-$<10^{-8}$mbarr) seviyesinde pompalanmaktadır. Yükleme kısmı diğer iki kısımdan otomatik havalı kapılar ile ayrılmaktadır. Aynı zamanda kapılar açıldığında her iki kısma numune transferinde kullanılan birbirlerine dik iki transfer kolu bulunmaktadır. Bu şekilde bir dizayn UHV şartlarında kotrollü olarak sentezlenen numunelerin atmosferik şartlara çıkartılmaksızın XPS, UPS ve AES gibi bazı yüzey analiz tekniklerini içeren analitik vakum odasına (Analyze Chamber) transfer edilerek analiz edilemesine imkan vermektedir. Şekil 6.1'de BESTEC ve SPECS firmalarınca dizaynı yapılan sistem gösterilmektedir.

Kaplama kısmında 1 DC puls, 3 DC ve 2 RF tipi sputter Gun'lar kullanılarak kaplama yapılabilmektedir. Sistem içersine 20scc-0.01sccs aralığında ve 99,9999

saflığında Ar, O ve N verilebilmektedir. Kaplama sırasında kaplama hızını monitör eden kuars kristal kalınlık dedektörü (QCM) bulunmaktadır. QCM için kaplama hızı kalibrasyonu ilk önce XPS kullanılarak belli bir (örneğin Pt için) sputter gun için 1Å hassasiyetinde kalibre edilmektedir. Aynı zamanda kaplama sırasında veya kaplama haricinde numuneleri 900°C′ye kadar termal tavlamak için numune tutucunun içersinde, hemen numunenin arkasında bulunan PBN (Pyrolytic Boron Nitride) ısıtıcı bulunmaktadır.

Yüzey analiz kısımda ise XPS, UPS, AES, LEED, SED ve Sputter gun kullanılmaktadır. Sistem aynı zamanda gerekirse ISS ve derinlik taraması yapabilme kapasitesine de sahiptir. Diğer yandan HIDEN marka gaz analiz sistemi ile sistemin içinde bulunan gazları veya analiz edilen katalitik yüzeyde oluşan reaksiyon sonucunda yüzeyden salınan gazları ölçmek mümkündür. Bu sayede TPD çalışmaları gerçekleştirilebilmektedir. Analiz chamber kısmında örnek büyütmek amaçlı Focus marka aynı anda 3 malzemeyi bir noktaya odaklayan e-beam cihazı bulunmaktadır.



Çoklu Sistem Üzerindeki Teknikler:

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy
UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
AES: Auger Electron Spectroscopy
LEED: Low Energy Electron Spectroscopy
TPD: Temperature-Programmed Desorption with High resolution Mass Spectroscopy
XPD: X-ray Photoelectron Diffraction

Örnek Hazırlama:

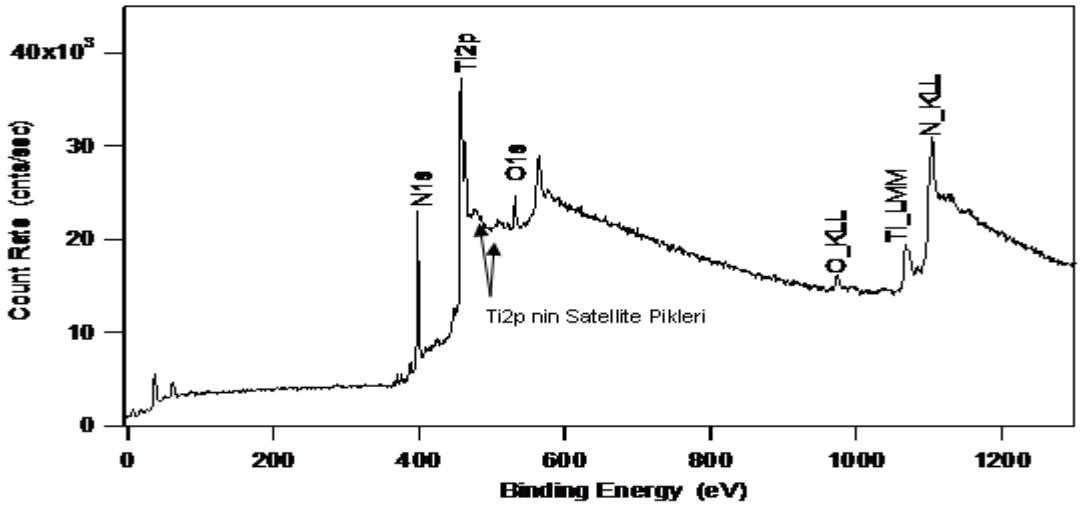
Magnetron Sputter Deposition: 2RF, 2DC ve 1DC-Pulse Gun

E-beam Evaporation Deposition: Üç hücreli ve analiz chamberında

Şekil 6.1. BESTEC ve SPEC firmalarınca üretilmiş Çoklu UHV sistemi.

6.3 Sentezlenen Yüzeylerin Karakterizasyonu

Fotoelektron spektroskopi 1950 yıllardan sonra ticari olması ile birlikte özellikle son zamanlarda katı maddelerin, moleküllerin ve atomların elektronik yapılarını incelemede kullanılan en önemli tekniklerden biri durumuna gelmiştir. Fotoelektron spektrasından kristallerin bant yapısı, katıdaki elektron ve karşıtı deliklerin (holes) ömürleri, valans enerji sevilerinin yüzeye nüfuz etmiş atomlara göre değişimi ve moleküllerin altaş yüzey üzerindeki geometrisi ve geometrisine göre valans yapısındaki değişimleri hakkında detaylı bilgi edinilebilinir. En önemlisi de ışık kaynağına bağlı (x-ışını/senkrotron ışınımı) elementel ve/veya kimyasal stokiometrik analiz yapma imkanı verebilmektedir. Temelde, fotoelektron spektroskopide, yaklaşık 40-70Å derinliğe kadar yüzeyi oluşturan atomların yüzeye düşen fotonların absorbsiyonu sonucunda salınan fotoelektronların kinetik enerjileri ölçülür. Katı yüzeyden vakum (ultra yüksek vakum-UHV) ortamına ulaşan fotoelektronlar uygun bir detektör ile saptanmaktadır. Salınan elektronların kinetik enerjilerine göre dağılımı fotoelektron spektrası olarak kaydedilmektedir. Yüzeye gelen hν foton enerjisine bağlı incelenen sistemin sahip olduğu kuantum düzeyleri enerji dağlımında pikler halinde gözlemlenmektedir. Katı yüzeyden alınan spektrumlarda, yüksek kinetik enerjilerde (düşük bağlama enerjilerinde) incelenen sistemin valans seviyeleri geniş, yüksek bağlanma enerjilerinde ve daha lokalize olan çekirdek seviyelerinden belirgin dar pik özellikleri gözlemlenmektedir.



Şekil 6.2. $TiNO_x$' den alınmış bir XPS spektrumu.

Element sembolü ile beraber sökülen fotoelektronların söküldükleri taban seviyeler gösterilmiş (Ti2p, N1s, O1s). Auger pikleri ise söküldükleri enerji seviyeleri ve söküldükleri seviyeyi dolduran seviyelerle birlikte verilmiştir (O_KLL, Ti_LMM, N_KLL). Spektrumda ayrıca Ti2p ana piklerinin yanında settalite pikleri gösterilmektedir. Fotoelektron salınım spektrumda ilk yapılan ölçümlerde kinetik enerjidir. Yüzeyden yayılan fotoelektronun sahip olduğu kinetik enerjinin dağılımı Einstein eşitliği $E_k = h\nu - E_b - \phi$ ile gösterilebilir. Eşitlikdeki hν gelen ışığın enerjisi; E_k yüzeyden dedektöre gelen elektronun kinetik enerjisi; E_b fotoelektronun ayrıldığı kuantum seviyesinden iyonize (bağlanma) enerjisi ve ϕ ise yüzey iş foksiyonu enerjisidir. Malzemeden malzemeye değişmesine rağmen yüzey iş fonksiyonu ϕ yaklaşık 4-5eV civarındadır. Oldukça belirgin ve her element için özgün iyi tanımlı çekirdek-orbit enerji seviylerinden gelen fotolektronların oluşturduğu pik takımının spektrumu yine her elemente özgü spektra verir. Her elementin kendine özgü oluşturduğu fotolektron spektrum parmak izi gibi olduğu için elementel analiz yapma imkanı verebilemektedir. Elde edilen fotoelektron spektrumundaki piklerin pozisyonları ve gösterdikleri diğer özellikler çok daha detaylı incelenmesiyle yüzeyi oluşturan atomların elektronik yapısı ve konu olan atomun çevresindeki kimyasal ve yapısal bilgiler elde edinilebilir. İncelenen atomun bulunduğu ortamda herhangi bir yük dağılımındaki değişim ve/veya valans bandındaki elektron dağılımının kimyasal oluşumlardan dolayı değişimi çekirdek seviyelerden ve/veya valans bandından ayrılan fotoelektronların gördüğü potansiyelde değişime neden olacaktır. Yeni oluşan potansiyel ise kor seviyelerdeki elektronların fotoiyonizasyon sırasındaki başlama enerjilerinin değişimine neden olacaktır. Spektrumda gözlemlenen başlama enerjisi kimyasal kayma (shift) olarak adlandırılır. Gözlemlenen bu kimyasal kaymanın en pratik kullanımlarından biri de yüzey atomlarının oksidasyon hallerinin (oxidation states) tanımlanmasıdır.

Fotoiyonizasyon işlemini tek parçacık gösterimine göre açıklarken salınan elektronun başlangıç ve son dalga fonksiyonunu aynı kabul edelim. Son haldeki elektron konfigürasyondaki elektronun son durum dalga fonksiyonunun ilk durum fonksiyonuyla aynı olabilmesi içinde kor seviyesindeki iyonizasyon sonrası oluşan boşluğun haricindeki elektronların fotoiyonizasyon sonrası ve öncesinde aynı kalması gerekmektedir. Bundan dolayı da fotoelektron spektra sistemin başlangıç

durum yoğunluğunu gösterir. Çoklu elektron yaklaşımında ise herbir elektron birbiriyle klomb ve değişim-etkileşmesi (exchange interaction) ile etkilenmektedirler ve bundan dolayı N elektrona sahip bir sistemde fotoelektron salınımı sonrasında N-1 elektrona sahip uyarılmış bir sistem oluşur. Oluşan uyarılmış durumlar spektrada ana çekirdek-orbit piklere iştirak eden ek olarak uydu (satellite) pikler yada oluşumlara neden olabilir. Bu eklerin özellikle yarı dolu çekirdek-orbital seviyeleri geçiş metal ve oksit sistemlerinde oluşma olasılığı çok daha fazladır. Oluşan bu tip özelliklerdeki pikler Shake-Up veya Shake-Off pikler olarak adlandırılmaktadır. N-1 elektrondan oluşan uyarılmış sistemin tekrar taban seviyeye yönelirken, üst orbit seviyeden alt boşalan orbit seviyeye geçiş sırasında momentum korunumundan, üst orbitten aynı zamanda salınan Auger elektronları fotoelektron spektrasında daha geniş ve kendine özgü Auger pikleri diğer pikler ile gözlemlenir. Şekil 6.2'de spektral pikler ile gösterilen Auger pikleri yüzeyde bulunan Ti, O ve N atomlarına aittir.

Yüzeydeki atomların fotoelektron emisyonu sonrasında salınan elektronlar, vakum içerisine salınmadan önce katı içersinde saçılımların oluşmasına yetecek kadar uzun bir yol alırlar. Gerçekleşen saçılımın istatisitiğine çekirdek-orbital piklerinin yanında, bağlı düşük kinetik enerjili geniş inelastik uzamalar (inelastic tail) oluşur. Gerçekleşen bu inelastic işlemine bağlı olarak çekirdek-orbital piki sonrası sisteme (numunenin elektronik yapısına göre) değişen bir altfonksiyon oluşumuna (background signal) neden olur. Katı içersinde ne kadar mesafe alırsa o kadar çok inelastik saçılmaya neden olur. Dolayısıyla fotoelektonları temsil eden dalga fonsiyonu veya vakum içerisine ulaşan elektronların sayısında azalma gerçekleşir (photoemission-attenuation). Gerçekleşen bu alaşım yüzeyin ya da filmin yapısal ve elektonik özelliklerine göre çok iyi tanımlanabilen ve üssel bir fonksiyonla değişebildiğinden dolayı gelişen filmlerin kalınlıklarının saptanmasında da kullanılmaktadır. Belli kinetik enerjili fotoelektonların film kalınlığına bağlı ölçülebilen değişen yoğunlukları

$$I_s(x) = I_s(0)e^{-x/\lambda_s} \text{, veya } \ln\left(\frac{I_s(x)}{I_s(0)}\right) = -\frac{x}{\lambda_s} \qquad (6.1)$$

formülüyle verilebilir. Eşitlikdeki $I_s(x)$ x kalınlığında kaplanmış filmden geçerek dedektörde gözlemlenen fotoelektronların yoğunluğunu temsil etmektedir. $I_s(0)$ ise üzerinde film olmayan altlıktan gelen fotoelektonları temsil etmektedir. Eşitlikte gösterilen λ_s altaştan gelen fotoelektronların kinetik enerjisinden film için hesaplanabilen (ya da tabule edilmiş) inelastik ortalama serbest yolu temsil etmektedir. Tanımlanan denklem 6.1'de eşitlik üst kaplama filmin içersinden geçen alttaştan gelen fotoelektronların azalımına bağlı tanımlanmıştır. Fakat üst filmden gelen fotoelektronlara göre kalınlık hesabı, farklı olarak fotoelektronların artışına göre;

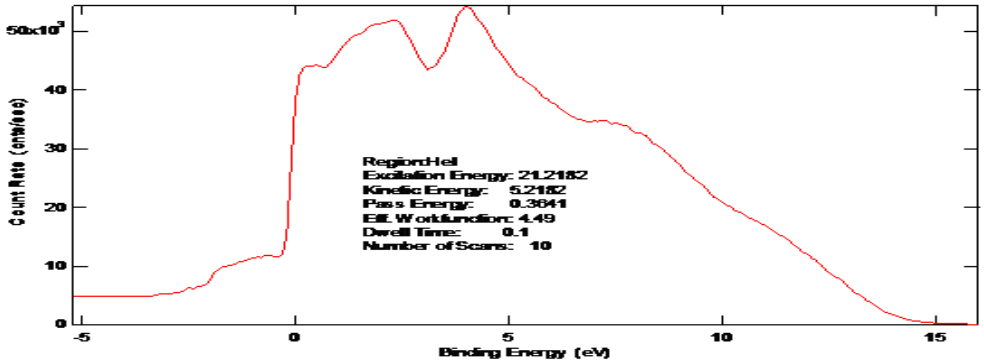
$$I_f(x) = I_f(\infty)(1 - e^{-x/\lambda_f}) \tag{6.2}$$

Eşitlikte $I_f(x)$ x kalınlığında kaplanan filmden dedektöre gelen fotelekton yoğunluğunu temsil ederken, $I_f(\infty)$ ise altaştan hiçbir fotoelekton sinyali alınmadığında ve $I_f(x)$ sinyalinin artık filmin artan kalınlığa gore artmadığı yoğunluğunu temsil eder. λ_f ise filmden gelen fotoelektonların kinetik enerjisinden filmin yapsına göre hesaplanan ortalama serbest yol sabitidir. Her iki eşitlik birlikte kullanılabilinir. Bu durumda çok daha sağlıklı ve hassas kalınlık ölçülebilinir. En son yazılan denklem 6.2 denklem 6.1'e bölündüğünde kombine denklem 6.3 elde edilebilir.

$$\frac{I_f(x)}{I_s(x)} = \frac{I_f(\infty)}{I_s(0)}\left(\frac{1 - e^{-x/\lambda_f}}{e^{-x/\lambda_s}}\right) \tag{6.3}$$

Fotoelektron spektroskobi kullanılan kaynağın tipine göre farklı teknik isimler ile anılmaktadır. Eğer foton kaynağı olarak x-ışını kullanılırsa XPS olarak anılırken Şekil 6.2' de gosterilen spektra elde edilir. Aynı detektör ama biraz daha farklı lens potansiyelleriyle UV ışık kaynağı kullanıldığında ise UPS olarak adlandırılmaktadır. Aynı zamanda hızlandırıcılardan elde edilen ışık kaynağı ile 5000eV kadar yüksek enerjili ve yoğun ışık kullanıldığında ise yüksek hassasiyetli fotoelektron spektroskopisi yada HRXPS olarak adlandırılır. Herbirinin diğerine göre belli üstünlükleri vardır. Özellikle polarize üstün hassasiyete sahip olmasının yanı sıra ışık kaynağının enerjisi istenene göre analiz vakum odasına girmeden önce monokrometörlerle ayarlanabildiğinden valans seviyesinden (yüksek kinetik

enerjiden) daha yüksek bağlanma enerjilerine kadar bütün pikleri yüksek hassasiyetle inceleme imkanı vermesi nedeniyle cyclotron ışık kaynağı ile yapılan HR-XPS çok daha avantajlıdır. Ancak her araştırmacının hızlandırıcılara gitmesi ve deney sistemini kurması mümkün değildir. Bunun yerine yerel araştırmacılar konvansiyonel XPS ve UPS için gerekli UV ve x-ışın kaynaklarının her ikisini de sistemlerinde bulundurmayı tercih ederler. İncelenen numunelerdeki sistemlere göre UPS ile valans band yapısı incelenirken diğer elektronik ve kimyasal yapı XPS ile karakterize edilir. Temelde optimum hassasiyete ulaşmak için kullanılan foton enerjisi incelenen çekirdek-orbital pikine yakın enerjide kullanılmaya çalışılır. Böylece fotoelektron etkileşim tesir kesidinin enerjiye bağlı parametresi optimize edilerek olabilecek en yüksek enerji-yoğunluk hassasiyeti elde edilebilirnir [Pruton, 1984].



Şekil 6.3. 500^0C da tavlanmış PtCo yüzeyinden UV fotoelektron spektrası**.**

Tarihsel gelişiminden beri en belirgin fotoelektron spektrum uygulama şekli kimyasal analiz ya da kimyasal stokiometrinin belirlenmesidir. Daha önce de belirtildiği gibi, her elementin çekirdek-orbital dağılımının parmak izi gibi benzersizdir ve fotoelektron spektrum da (XPS) bu dağılımın tam bir spektrasını vermektedir. Bu nedenledir ki; geliştirilen yüzeylerin kimyasal bileşeninin birbirlerine göre bağıl konsantrasyonlarının belirlenmesi oldukça bilinen ve tanımlanmış bir metottur. XPS ölçümlerinin nicel olarak değerlendirilmesi için geliştirilen tekniklerde *pik alan* ve pik alanı ile birlikte elementin ilgili pikine ait tabule edilmiş atomik duyarlılık faktörü (ASF) birlikte kullanılır.

Homojen bir numuneden alınan spektrumdaki bir çekirdek-orbitale karşılık gelen pikin, saniyedeki fotoelektron sayısı aşağıdaki gibidir[Moulder at al, 1992].

$$I=n.f.\sigma.\theta.\lambda.A.T \quad (6.4)$$

Buradaki n birim hacimdeki atom sayısı (cm^3 başına düsen atom sayısı), f ise x ışını akısı(foton/cm^2 –sn), σ atomik orbitalin fotoelektrik etki alanı (cm^2) , θ fotonun aldığı yol ile dedekte edilen elektronun doğrultusu arasındaki açı, y fotoelektrik olayda fotoelektronun enerjisine bağlı verim, λ numune içerisindeki fotoelektronların ortalama serbest yolu, A dedekte edilen fotoelektronların geldiği örneğin alanı ve T numuneden yayınlanan elektronların dedeksiyon verimidir. Denklem 6.4'den birim hacimdeki elektron sayısı

$$n=I/f.\sigma.\theta.\lambda.A.T \quad (6.5)$$

olarak belirlenir. Denklem 6.5'de payda atomik duyarlılık faktörü (ASF) olarak tanımlanır. Eğer iki elementin her birinden kuvvetli bir çizgi göz önüne alırsak;

$$n_1/n_2=(I_1/S_1)/(I_2/S_2) \quad (6.6)$$

İfadesi elde edilir ve bu ifade tüm homojen örnekler için kullanılabilir. σ ve λ değerleri malzemeden malzemeye farklılar gösterse de σ_1/σ_2 ve λ_1/λ_2 oranları neredeyse sabittir. Bu nedenle herhangi bir spektrometrede her elemente ait ASF parametresi oluşturulabilir.

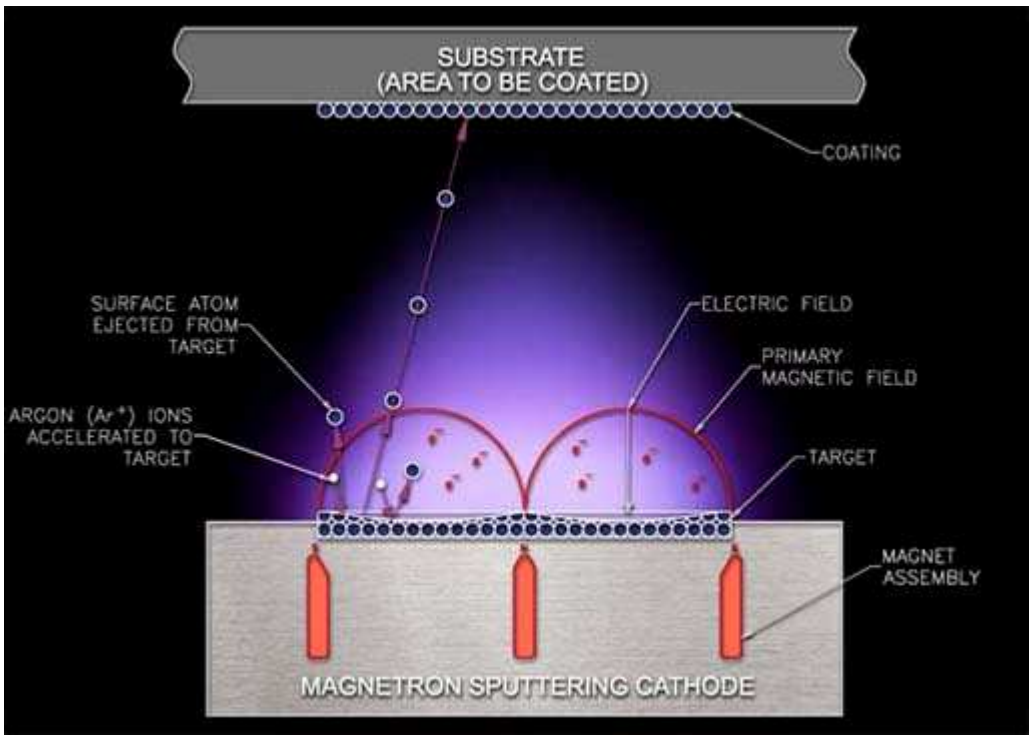
6.4 Pt Esaslı Katalizör Geliştirilmesi

PEM tipi yakıt hücreleri için geliştirilen elektrotlarda katalitik yüzey olarak başlıca kullanılan element bilindiği gibi Pt'dir. Pt, elektrotta katalitik reaksiyonun gerçekleşmesini sağlarken verimi de olumlu yönde ancak aynı zamanda yakıt hücresinin üretim maaliyetini de arttıran bir element olarak karşımıza çıkmaktadır.

Sputter veya sıçratma tekniği vakum ortamında katı haldeki kaplama metali (hedef malzeme) yüzeyinin yüksek enerjili iyonlarla bombardıman edilerek malzemenin koparıldığı saçtırma yöntemi olarak tarif edilebilir. Saçtırma ile altlık yüzeyi istenen bir metalle kaplanabildiği gibi, reaktif kaplama denilen teknikle

koparılan malzemenin istenilen bir gazla altlık yüzeyinde bileşik oluşturması sağlanabilir. Böylece sert seramik filmler veya bileşik malzemelerden üretilen kaplamalar yapılabilir.[Schuegraf, 1988]

Saçtırma sistemi, yüksek veya ultra yüksek vakum şartlarına sahip d.c. veya r.f. elektro potansiyel güç kaynağına bağlı magnetron saçtırma kaynağı (gun) ile üzerinde film geliştirilecek alttaş malzemenin bulunduğu bir vakum odasından oluşur. Genelde alttaş, hedef malzeme ile karşılıklıdır ve topraklanabilir, negatif potansiyel uygulanabilir veya kendi halinde bırakılabilir. Geliştirilecek filme göre gerektiğinde alttaşın bulunduğu numune tutucusu üzerinde belli aralıklarda ısıtılabilir veya soğutulabilir. Her ne kadar temel vakum seviyesi ultra veya yüksek vakum olsa dahi kaplama sırasındaki proses basıncı, sistem içersine kontrollü olarak sızdırılan Ar gazı vasıtasıyla 10^{-3}–10^{-2}mbar aralığında tutulur. Salınan Ar gazı atomları şerare etkisi veya plazmanın başlatıldığı bir ortam sağlamak için sıçratma gazı olarak kullanılır. Ancak plazmanın oluşabilmesi için şematik olarak Şekil 6.4'de gösterildiği gibi elektro manyetik alan uygulanır.



Şekil 6.4. Sputter yöntemi ile kaplama işleminin gösterilişi

Hedef malzemeye 2–3 kV'luk negatif potansiyel uygulayarak oluşturulan plazmadaki pozitif iyonlar, hedefe çarparak momentum değişim mekanizması ile hedef atomlarını yerlerinden çıkarırlar. Hedef malzemesinin atomlarının bu şekilde malzemeden uzaklaştırılması sıçratma olarak bilinir. Saçtırılan iyonların bazısı alt metal yüzeyine giderek orada birikir ve bir film oluşturur. Saçtırtma sırasında hedef yüzeyine pozitif yüklü iyonların çarpması ile başka ara etkimeler de meydana gelebilir. Örneğin çarpmanın etkisi ile çıkan ikincil elektronlar, nötr haldeki sıçratma gazı atomlarının ilave iyonizasyonuna neden olabilir. Sıçratma ile birçok malzeme başarılı bir şekilde biriktirilmesine rağmen, birikme hızının ve plazma içindeki iyonlaşma etkisinin düşük olması, alt metal sıcaklığının yükselmesi sistemin kullanımını sınırlamıştır.

Laboratuarımızda kullandığımız sistemde 6 adet hedef malzeme bulunmakta ve bunların 2 tanesi RF (Radio Frequency), 3 tanesi DC (Direct Current) ve 1 tanesi PDC (Pulsed Direct Current) güç kaynağına bağlı bulunmaktadırlar. Hedef malzemenin yalıtkan veya manyetik olması durumunda RF güç kaynağı kullanılırken, iletken malzemelerin kaplamasında ise DC güç kaynakları kullanılmaktadır. Altlık malzemeyi tutan dönebilir numune tutucu sayesinde örnek istenen hedef malzemenin altına getirilerek kaplaması yapılır. Hedef malzeme ile altlık arasındaki mesafe 49-122 mm arasındaki herhangi bir değerde sabitlenir. Numune tutucu altındaki seramik ısıtıcı ile örnekler 900-1000°C'ye kadar ısıtılabilmektedir. Örneklerin kaplama sırasında veya öncesinde istenen sıcaklığa ısıtılması; altlığın tavlanması ya da kapalanan ince filmlerin kararlılıkların sağlanması gibi birçok seçeneği sunmaktadır.

Saçtırma sisteminde kaplama sırasında oluşturulan plazma için gerekli olan gazların sistem içine verilmeden önce yeterli derecede saf olmaları gerekmektedir. Aksi durumda oluşan filmlerde istenmeyen başka elementlere (kontrolsüz oluşan safsızlıklara) (O_2, N_2, C...gibi) rastlanılabilinir. Bu durum hem kaplanan filmin yapısına zarar vermekte hem de sonraki aşamalarda gerçekleştirilen deneylerin sonuçlarını etkilemektedir. Gelen gazları yeteri kadar saf hale getirmek için saçtırma sisteminde kullanılan Ar, N_2 ve O_2 gazlarının herbiri için ayrı filtreleme sistemi bulunmaktadır. Bu sayede gazlar %99,9999'luk saflıkta sisteme ulaşabilmektedir. Sonuçta yüksek saflıkta, kontrollü olarak üretilen ve tekrarlanabilen ince filmler elde

edilmektedir. Bu teknik sayesinde katalitik özellik gösteren malzemelerin de ince film olarak elektrot yüzeye kaplanması gündeme gelmiş ve son yıllarda denemelere başlanmıştır.

Katalitik yüzey hazırlamakta ve elektrot oluşturmakta tercih edilmeye başlanan bir teknik olan sputter özellikle PEM tipi yakıt hücreleri ile su elektroliz sistemleri için verimi arttırmaya yönelik bir teknik olarak görülmektedir. Sputter tekniği istenen altlık üstüne yüksek hassasiyette ve kontrollü ince filmler büyütmeye olanak tanır. Hazırlanan ince film katalitik yüzeylerin üretim kolaylığının yanı sıra kararlılığı ve dayanıklılığını yükseltilmiş olmaktadır [Haug at al, 2002, Gruber at al, 2005, Cho at al, 2008, Cha at al, 1999, Alvisi at al, 2005, Slavcheva at al, 2007]. Sputter için kullanılan şartlar kolaylıkla kontrol edilebilir ve bu sayede tekrarlanabilir homojen ince filmler elde edilir. Aynı zamanda filmin kalınlığı hassas bir şekilde kaplama sırasında görüntülenebilir. Sistemde bulunan 6 farklı target sayesinde ise istenen oranda malzeme karışımı sağlanabilir ve bu şekilde kompozit malzemeler üretilebilir. Böylelikle yakıt hücresi elektrodunun performansını düşürmeden kullanılan Pt miktarı azaltılabilir [Haugat al, 2002, Cha at al, 1999, Mukerjee at al, 1993, Ticianelli at al,1991, Chi-Lung, 2006]. Pt’nin efektif bir şekilde kullanılmış ve yüksek kütle aktivitesi yakalanmış olur [Gruber at al, 2005, Radev at al, 2007, O’Hayre at al, 2002]. Diğer yandan kaplama sırasında sisteme oksijen gibi herhangi bir gazın verilmesi ile oksit malzemeler de ince film şeklinde kaplanabilir. Bu yolla hazırlanan PEM anodunda yükleme miktarında 10 kata kadar azalmalar gözlenmiştir.

7. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYONU

Sentezlenen katalizörler fiziksel ve elektrkimyasal olmak üzere iki ana başlık altında karakterize edilirler. X-ışını kırılımı (XRD), X-ışını fotoelektron yöntemi(XPS), ultraviole fotoelektron yöntemi (UPS), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) en çok tercih edilen fiziksel karakterizasyon yöntemleridir. Döngüsel voltametri (CV), lineer taramalı voltametri (LSV), döner disk elektrot (RDE), elektro-empedans (EIS) ve yakıt hücresi test sistemi elektrokimyasal karakterizasyon olarak en çok kullanılan yöntemlerdir.

7.1 Fiziksel Karakterizasyon Yöntemleri

7.1.1 X-ışını Fotoelektron Yöntemi (XPS)

Bölüm 6'da X-ışını fotoelektron oluşumu ve bu yöntemin sonuçlarının değerlendirilmesi ayrıntılı olarak anlatılmıştır. XPS sistemi katalizör yüzeylerinin kimyasal bileşimlerinin tespiti ve yüzeydeki bileşenlerin oksitlenip oksitlenmediğini belirlemekte kullanılır. Bu amaçlar ile birlikte XPS yöntemi katalizörlerin elektrnik yapılarının açıklanmasında ve bi-metalik yapılarda metaller arasında elektronik bir etkileşimin olup olmadığının belirlenmesinde sık olarak kullanılmaktadır.

7.1.2 Ultraviole fotoelektron yöntemi (UPS)

UPS yöntemi literatürde çok fazla karşılaşılan bir yöntem değildir. Bunun sebebi bu sistemi oluşturmak için ilave aparatların gereksimidir. Ancak UPS sistemi özellikle elektromik yapının incelenmesi için oldukça faydalıdır. Farklı metallerin etkileşimi sonrasında valans bölgesindeki değişimlerin gözlemlenmesini olanaklı kılar.

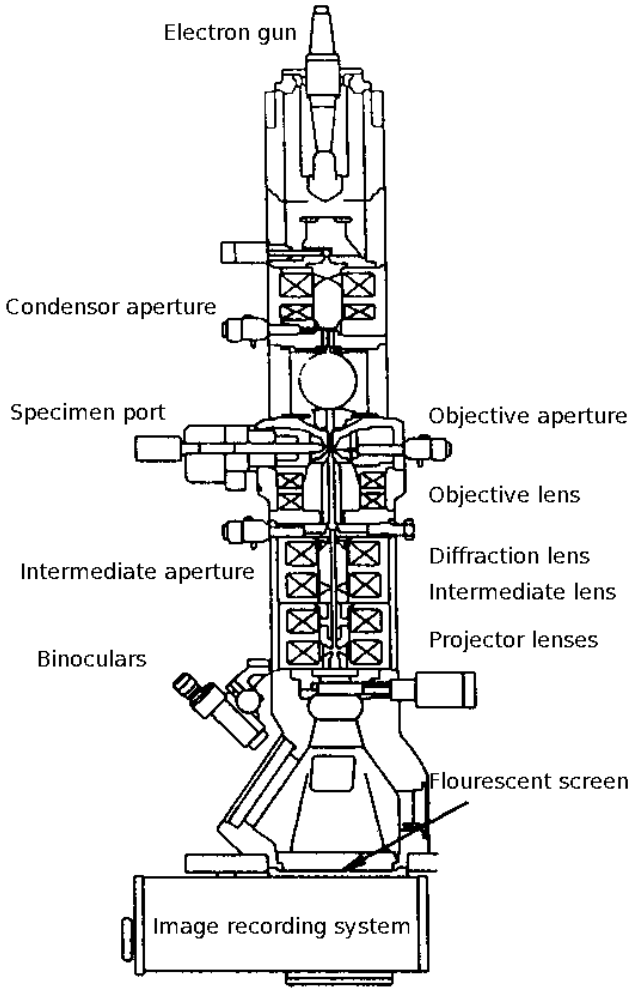
7.1.3 Geçirgenli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirgenli elektron mikroskobu (TEM) tekniği malzemenin içinden geçen ve geçmeyen elektronların tespit edilerek o malzemenin resminin çıkartıldığı bir

görüntüleme yöntemidir. Bu görüntüleme yöntemi ile 0,1 nm'den daha hassas çözünürlükle malzemeler görüntülenebilmektedir. Bu çözünürlük tek atom kompozisyonunu bile belirleyebilmeyi sağlamaktadır. Günümüzdeki modern TEM'lerin de ilk tasarımlardan çok büyük bir farkı bulunmamaktadır sadece kullanılan parçalar geliştirilmiştir.

Geçirgenli elektron mikroskobu bir yüksek voltaj kaynağı, bir elektron kaynağı, bir elektron tabancası, bir elektron hızlandırıcı, bir tabanca oynatıcı ve çevirici bobin, bir grup yoğunlaştırıcı lens, yoğunlaştırıcı lens sonrası maskeleme için bir açıklık (aperture), bir elektronlardaki asimetrikliği düzeltici (stigmator), bir mini yoğunlaştırıcı lens, bir objektif lens, numuneyi döndürmek için bir gonyometre, numuneyi hareket ettirmek için bir mekanik platform, bir objektif asimetriklik düzenleyici (stigmator), görüntüyü elektronik olarak kaydırmak için bobinler, seçili bölgeyi incelemek için bir maske, bir grup yansıtıcı lens, yansıtıcı lens ışın yön değiştirme bobini, gözlem haznesi (chamber), elektronları görülebilir ışığa çevirmek için florasan ekran ve bu ekrandaki görüntüyü gözlemlemek için kullanılan dürbün ve kameradan oluşmaktadır. [Zhang and Zhang, 2001] Geçirgenli elektron mikroskobunun neredeyse tüm bölümleri çok yüksek vakum (UHV) altında tutulmaktadır.

Yüksek voltaj kaynağı elektron saçılımı elde etmek için kullanılmaktadır. Lenslerin odak merkezi elektromanyetik bobinlerden geçen akım ile kontrol edilmektedir. Elektron mikroskobundaki açıklıklar (aperture) elektronların saçılımını kontrol etmek üzere kullanılmaktadır. Yoğunlaştırıcı lensler ise elektron ışığını belli bir noktaya odaklamak için kullanılmaktadır. Elektron kaynağından saçılan elektronlar lenslerin yardımıyla belli bir yönde hareket ederler. Bu yol sırasında sadece belli açıklıklardan geçirilmek vasıtasıyla elektronların belli bir noktaya odaklanması sağlanır. Bu açıklıkların hareket eden çeşitleri olduğu gibi sabit olanları da bulunmaktadır. Şematik olarak TEM'deki bölmeler Şekil 7.1'de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Şematik Olarak Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM).

TEM yöntemiyle katalizörlerin öncelikli olarak tane boyunu analizi, boyut dağılım skalası ve EDX ile de kompozisyon analizleri yapılmaktadır.

7.1.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile bir malzemenin yüzeyine elektron gönderilmek ve yüzeyden yansıyan elektronların analiz edilmesi suretiyle yüzeyin fotoğrafı çekilmektedir. Bu mikroskop ile 300.000 kata kadar büyütme yapılabilmektedir.

Taramalı elektron mikroskobunda elektron kaynağından çıkan elektronlar vakum ortamında elektromanyetik lensler ve açıklıklar (aperture) yardımıyla numunenin üzerindeki farklı noktalara odaklanabilmektedir. Elektronların yüzeye

hareketi sırasında kolon boyunca pek çok elektromanyetik lens ve açıklık (aperture) bulunmaktadır. Yüzeye elektronun gelmesi ile yüzeyde bir takım hareketlilikler yaşanmaya başlamaktadır. Bu hareketlilik sonrasında yüzeyden elektron ve foton ışınımı gerçekleşmektedir. Saçılan elektronların önemli bir miktarı çevredeki dedektörler tarafından yakalanabilmektedir. Yakalanan elektronların katot ışın tüpünü aydınlatmakta ve burada bir görüntü oluşturmaktadır. Elektron kaynağına uygulanan akım ve gerilim değeri katot ışın tüpünde oluşan görüntünün büyütme oranıyla bire bir alakalıdır.

Taramalı elektron mikroskobundan genellikle 3 tip görüntü elde edilebilir. Bunlar, ikincil elektron görüntüsü, geri yansıyan elektron görüntüsü ve elementel Xray haritası, ikincil ve geri yansıyan elektronlar enerjilerine göre ayrılmaktadırlar. Malzeme yüzeyinden çıkan elektronun enerjisi 50 eV'un üstündeyse bu tip elektronlara geri yansıyan elektronlar denilirken 50 eV'un altındaysa bu tip elektronlara ikincil elektron denilmektedir. İkincil elektronlar genellikle yüzeyin 1-2 nm'lik en üst kısmından yayılmaktadır. Geri yansıyan elektronlar ile elde edilen görüntü ikincil elektronlardan elde edilen görüntüye göre daha parlak bir görüntüdür. İkincil elektronlardan elde edilen görüntünün ise çözünürlüğü daha yüksektir. Ayrıca gelen elektronların açısı değiştirilerek yüzey topoğrafyasıyla ilgili daha iyi bilgi edinilebilir. Son olarak yüzeydeki bir atomun bir elektronu gelen elektronlar ile bir üst kabuğa hareket edebilir. Bu elektronun eski yerine geri dönmesi sırasında açığa çıkan enerji bir X-ışını fotonu veya Auger elektronu olarak yüzeyden ayrılabilir. Yüzeyden kopan foton enerji dağıtan bir x-ışını (EDX) dedektörü ile yakalanıp analiz edilebilir. Bu analiz ile malzemenin yüzey kompozisyonu elde edilebilir. [Dundar, 2011].

Bu tez çalışmasında taramalı elektron mikroskobuyla yüzey görüntüsü elde edilmiş, oluşan çekirdek-kabuk yapısı incelenmiş ve EDX ile kompozisyon analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar hazırlanan numunelerin istenilen oranlarda hazırlanıp hazırlanamadığını ve dayanıklılık testleri sonrasında yüzey kompozisyonunun nasıl değiştiği hakkında fikir edinmek amacıyla kullanılmıştır.

7.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri

7.2.1 Döngüsel Voltametri (CV)

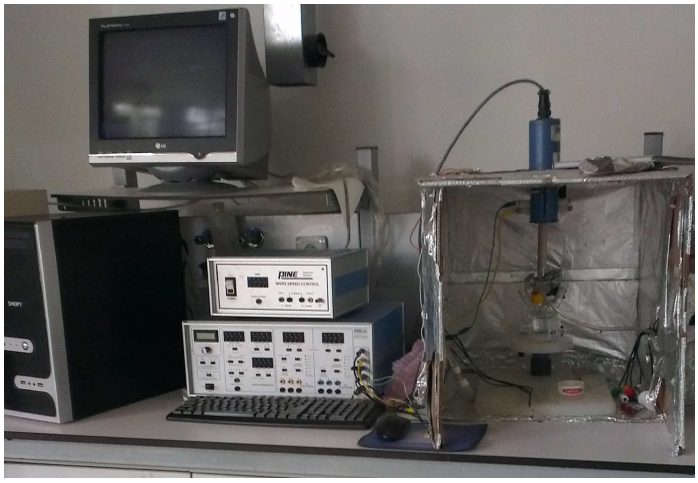
Döngüsel voltametri bir çözelti içinde bulunan çalışma elektroduna gerilim uygulaması ile, gerilim sonucu redox tepkimesinden oluşan faradaik akım kaydedilir ve gerilim-akım eğrileri çizilir. Gerilim belirli bir değerden başlar ve belirtilen bir değere doğru yine belirli adımlarla gider. Hedef gerilime varıldığında gerilim belirli adımlarla bu sefer azalmaya ve ilk belirlenmiş gerilim değerine dönmeye başlar. Belirlenmiş iki gerilim arasında döngüsel tarama yapması sebebiyle cihaza ve yönteme döngüsel voltametri (CV) denilmiştir. Bu yöntemle redox aktif sistemlerin incelenmesi kolay ve ucuz olduğu için katalizör performanslarının belirlenmesinde bu yöntem çok fazla tercih edilmektedir [Bıyıkoğlu, 2003].

Döngüsel voltametri test sistemi çalışma eletrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot olmak üzere üç ana kısımdan oluşur. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında belirli bir gerilim oluşturulurken bu gerilim sonucu çalışma elektrodunda oluşan akımlar bir potansiyometreden geçerek karşıt elektroda transfer olur. Potansiyometreden geçen akım-gerilim değerleri kaydedilir ve bir kart aracılığı ile bilgisayara gönderilir. Bilgisayarda bu değerler kaydedilir [Healy at al, 2005].

Döngüsel voltametri yöntemi asidik ortamda hidrojen atomlarının katalizör yüzeyine adsorbe olmasıyla katalizörün elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [Perezat al, 1998, Tamizhmani at al, 1996, Fournier at al, 1997, Gloaguenat al, 1994, Ciureanu and Wang, 1999, Ticianelli at al, 1991]. Platin başına düşen aktif yüzey alanını (m^2/g.Pt) tayin amaçlı deneyleri uygulamak için ilk olarak katalizör bir çalışma elektrotu üzerine yerleştirilir. Bunun için cam karbon tipi çalışma elektrotu seçilmiştir. Bu elektrotun özelliği gaz geçirmez oluşu, yüksek kimyasal dirence sahip olması ve yüksek saflıkta üretilebilmesidir.

Hazırlanan elektrot, sıvı bir elektrolit, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrottan oluşan Şekil 7.2’deki gibi bir elektrokimyasal yarım hücre düzeneğinin

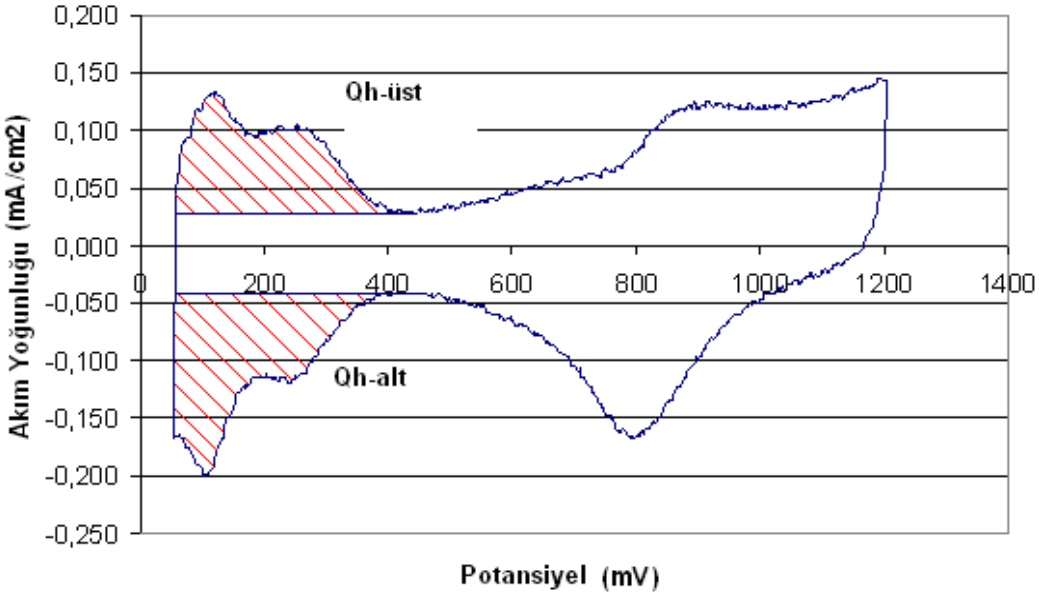
içine daldırılır. Srinivasan vd. platin elektrotun Nafyon ile temas eden elektrokimyasal yüzey alanının, benzer elektrotların sıvı elektrolitler ile temas eden yüzeyleri ile aynı olduğunu belirtmişlerdir [Srinivasan at al, 1988]. Sıvı elektrolit olarak sülfürik asit veya perklorik asit kullanılmaktadır [Bıyıkoğlu, 2003, Knights at al, 2004]. Perklorik asit sülfürik aside oranla daha az emici bir elektrolittir. Bunların dışında Triflorometan sülfonik asit (CF3SO3H / TFMSA) elektrolitinin daha hassas olduğu literatürde belirtilmektedir [Borup at al, 2007]. Referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmaktadır. Bu elektrot potansiyel değiştirilerek uygulanan döngüsel voltametri deneylerinden sonra referans hidrojen elektrotuna nazaran potansiyelini nispeten koruduğu ve kimyasal direnci iyi olduğu için seçilmiştir.



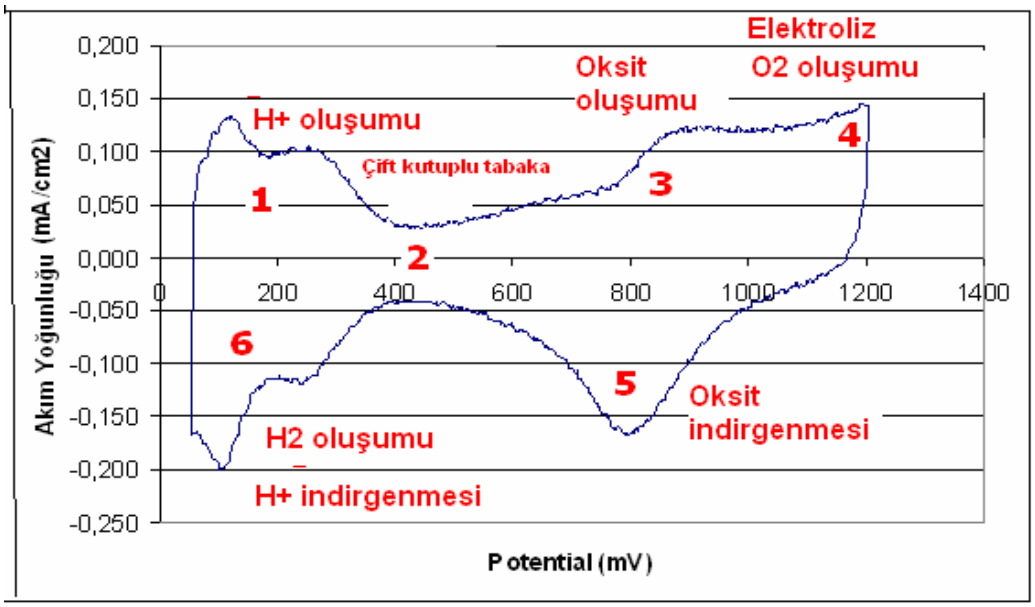
Şekil 7.2. Döngüsel Voltametri (CV) Cihazı.

Çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot bir potansiyometreye bağlanır. Potansiyometre aracılığıyla elektrokimyasal hücreye döngüsel voltametri deneyleri yaptırılır. Döngü yaklaşık olarak referans elektrota göre 0 – 1.2V (vs. SHE) değerleri arasında yapılır. Burada hidrojenin emildiği ve serbest bırakıldığı bölgelerde (Platin tepecikleri) çifte kapasite tabakasının üzerinde kalan alanı, tarama hızını ve yüklemeyi göz önüne alarak platin başına düşen aktif yüzey alanı (m2/gPt) elde edilir. [Bıyıkoğlu, 2003, Knights at al, 2004]

$$\text{Aktif Yüzey Alanı} = \frac{\text{Ortalama Alan}}{0.21 \cdot \text{Yükleme} \cdot \text{Tarama Hızı}} \qquad (7.1)$$



Şekil 7.3. Döngüsel Voltametri Eğrisi.



Şekil 7.4. Döngüsel Voltametri deneyi sırasında oluşan reaksiyonlar.

1. $H_2 \rightarrow 2H^+$

2. Çifte Katman Bölgesi (Yüzeyde Bir Şey Olmaz)

3. $M+O_2 \rightarrow MO_x$

4. $H_2O \rightarrow H_2 + ½\ O_2$

5. $MO_x \rightarrow M+ ½\ O_2$

6. $2H^+ \rightarrow H_2$

Şekil 7.4'deki eğri için tarama aralığı ve tarama hızı sırasıyla 0.04-1.2V vs. RHE ve 50 mV.s-1 dir. 0.04-0.4V vs. RHE katodik taramada hidrojenin metal yüzeyine adsorpsiyonu, anodik taramada ise desorpsiyonu oluşmaktadır. 0.4 ve 0.8V aralığı ise çift tabaka bölgesidir ve bu bölgede metal yüzeyi adsorbe olan yapılardan arınmıştır. 0.8V'dan daha yüksek değerlerle anodik tarama için oksijenin kimyasal olarak adsorpsiyonu meydana gelmektedir [Lowde at al, 1978]. Ross çok kristalli Pt foil için 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde yaptığı döngüsel voltametri çalışmasında hidrojenin adsorpsiyon-desorpsiyon piklerinin sırasıyla 0.1 ve 0.26V değerlerinde oluştuğunu göstermiştir [Ross, 1981]. 0.1V'da oluşan piki hidrojenin zayıf bağlanması, 0.26V'da oluşan piki ise hidrojenin kuvvetli bağlanması olarak tanımlamıştır. Wieckowski ve Clavilier ise tek kristalden oluşan Pt katalizör için yaptıkları çalışmalarında hidrojenin zayıf ve kuvvetli bağlanmasını sırasıyla Pt(110) ve Pt(100) yüzeylerinde ilişkilendirmişlerdir [De Becdelievre at al, 1990, Gomez and Clavilier, 1993, Rice at al, 1998]. Zunimendi vd. ve Tripkovic vd. karbon destekli platin partiküllerinin döngüsel voltametri testleri sonucunda hidrojenin zayıf ve kuvvetli bağlanmasını sırasıyla Pt(111) ve Pt(100) yüzeyleri ile ilişkilendirmişlerdir [Zubimendi at al, 1995, Takasu at al, 1989]. Fakat, Nafyon film ile kaplanmış küçük Pt partiküllerine hidrojen adsorpsiyon mekanizması tam olarak açıklanmamıştır.

Döngüsel voltametri (CV) yöntemi maliyeti düşük, uygulanması kolay ve tamamen yüzey özellikleri ile ilişkili olduğundan katalizör çalışmalarında temel karakterizasyon yöntemlerinde biridir. Bu tez çalışmasında döngüsel voltametri deneyleri sık olarak yapılacak ve genel yorumlar bu deney sonuçlarına göre şekillenecektir.

7.2.2 Döner Disk Elektrot Deneyeleri (RDE)

Döner disk elektrot yöntemi çoğunlukla katalizörlerin reaksiyon kinetiğini belirlemede kullanılmaktadır. Bu yöntemde çalışma elektrotu döndürülerek akım ve potansiyeli etkileyen etmenler ortadan kaldırılmıştır. Çalışma elektrodunun döndürülmesiyle kütle transferi ortadan kaldırılmıştır. Bu deneyde bir sınırlayıcı akım değeri elde edilir. Bu sınırlayıcı akım değerini negatif yönde yükseltmek için elektrot daha hızlı çevrilir. Döndürme hızıyla sınırlayıcı akımın değişimi incelenir. Bu değişimden yola çıkarak indirgenme stoykiometrisini belirten Levich katsayısı

tespit edilir. Bu değer elektrolite bağlı olarak hesaplanan teorik Levich katsayısıyla karşılaştırılır. İki katsayı arasındaki orandan katalizör yüzeyinde 2 elektron transferi mi, 4 elektron transferi mi veya her ikisinin de beraber mi gerçekleştiği anlaşılabilir. Dolayısıyla H_2O_2 oluşumu hakkında fikir sahibi olunabilinir. Elde edilen sonuç, bir sonraki yöntemle (H_2O_2 oluşumunun incelenmesi) H_2O_2 miktarını kesin olarak tayin edildiğinde sonuçların doğruluğu konusunda yardımcı olacaktır. Levich katsayısı ve döndürme hızının etkisini göz önüne alarak kinetik akım tayin edilir.

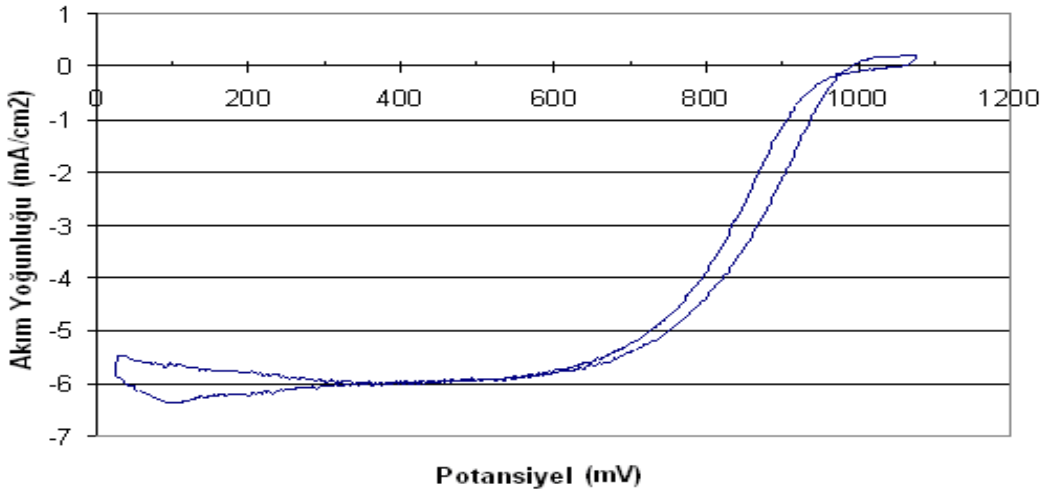
Kinetik akım denklem 7.2 numaralı eşitlik ile ölçülen disk akımından hesaplanabilir. [Knights at al, 2004].

$$\frac{1}{i_k} = \frac{1}{i} - \left(\frac{1}{i_f} + \frac{1}{i_d} \right) = \frac{1}{i} - \left(\frac{L}{n_e F C_f D_f} + \frac{1}{B w^{1/2}} \right) \tag{7.2}$$

Burada i_f Nafyon tabakasından O_2 gazının difüzyonu sebebiyle gerçekleşen sınırlayıcı akım, i_d elektrotun yüzeyinde dönmeden bağımsız olarak sabit kalan elektrolit sebebiyle gerçekleşen sınırlayıcı akımdır. n_e transfer olan elektron sayısı, F Faraday sayısı, C_f Nafyon filmdeki O_2 konsantrasyonu 1,18 mol/m3, D_f O_2 gazının nafyon filmden yayınma katsayısı $1{,}9\times10^{-9}$ $m^2\cdot s^{-1}$. B Levich katsayısı, L nafyon filmin kalınlığı 0,1µm [Knights, 2004] ve *w* elektrotun dönme hızıdır. Teorik Levich katsayısı Denklem 7.3 numaralı eşitlik ile hesaplanabilir [Knights at al, 2004, Borup at al, 2007].

$$B_t = 0.62 n_e F D^{2/3} v^{-1/6} C_0 \tag{7.3}$$

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



Şekil 7.5. Döner Disk Elektrot Polarizasyon eğrisi.

7.2.3 Elektron-Empedans Yöntemi (EIS)

Direnç ve empedans terimleri, doğru akım (dc) devrelerinde akımın veya elektronların akmasına karşı gösterilen zorluk anlamındadır. Alternatif akım (ac) devrelerinde ise ilave iki devre elemanı daha, kapasitörler ve indüktörler akımın akmasını engellerler. Empedans karmaşık sayı ile ifade edilir. Direnç karmaşık sayının reel kısmını, kapasitans ve indüktans birlikte imajiner kısmını oluşturur.

Bir devrenin empedansı, toplam olarak devrede mevcut bütün direnç, kapasite ve indüktörlerin elektron akışına karşı gösterdiği zorluktur. Kapasitör ve indüktörlerin akım geçişine karşı gösterdiği zorluğa reaktans denir ve X harfi ile gösterilir ve ohm (Ω) olarak ölçülür. Kapasite sembolü C olduğundan kapasiteden gelen reaktans X_C ile, indüktanstan gelen reaktans indüktans sembolü L olduğundan X_L ile gösterilir.

Kapasitör ve indüktörler, sadece akımın büyüklüğüne değil aynı zamanda zamana bağlı özelliklerine veya fazına da etki ederler. Akımın akışına karşı gösterilen zorluk başlıca devrenin kapasitif reaktansından geliyorsa, devreye büyük ölçüde kapasitiftir denir ve uygulanan voltajla devreden geçen akım arasında faz farkı vardır. Akım voltajdan daha ileridedir. Devre ne kadar kapasitif özelliğe sahipse faz açısı o kadar büyük ve 90 dereceye yakındır. Akımın akmasına karşı gösterilen zorluk başlıca indüktif bileşenden ileri geliyorsa devreye geniş ölçüde

indüktiftir denir ve akım faz olarak voltajın gerisindedir. İndüktiflik arttıkça faz açısı büyür ve 90 dereceye yaklaşır.

Bazı hallerde hesapları admittans kullanarak yapmak daha kolaydır. Admittans empedansın tersidir, Y ile gösterilir ve Siemens (S) ile ölçülür. Empedans gibi admittans da kompleks sayı ile gösterilir. Kompleks sayının reel kısmı direncin tersi olan kondüktans (iletkenlik) dır.

Bir elektrokimyasal ara fazda (Elektrot/elektrolit) korozyon reaksiyonunun olduğunu düşünelim. Bu ara faz, direnç, kapasite ve indüktans gibi pasif devre elemanlarından ibaret gibi düşünülebilir. Bu devreye bir alternatif voltaj uygulanırsa sonuçta devreden geçen akım ohm kanunu kullanılarak

$$V=R.\,i \tag{7.4}$$

şeklinde yazılabilir. Ancak buradaki R direnci yerine, ele aldığımız sistemin eşdeğer devresinin reaktansı (X) alınmalıdır.

$$V_p=i_p.X \tag{7.5}$$

Bir kapasitenin veya bir indüktansın reaktansı değişik şekillerde ifade edilebilir. En iyi ifade şekli bu büyüklükleri karmaşık sayı halinde göstermektir, j= $\sqrt{-1}$;

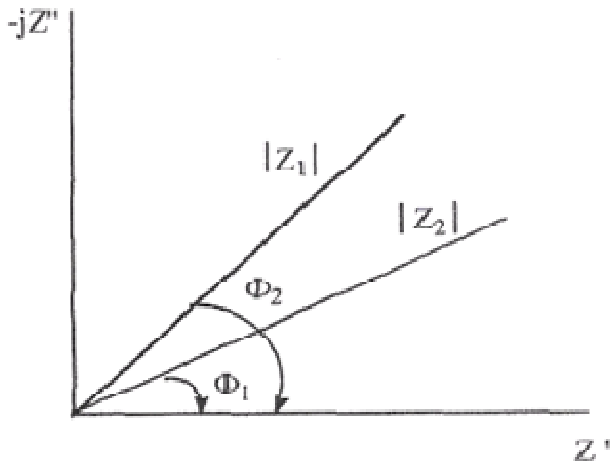
$$X_R=R \tag{7.6}$$

$$X_c = \frac{1}{jwC} \tag{7.7}$$

$$X_L=jwL \tag{7.8}$$

Burada w=açısal frekans (w=2πf), R=direnç, C=kapasitans, L=indüktanstır.

Bu gösteriliş şekli herhangi bir ac devresinin empedansını Arjand diyagramı şeklinde göstermeyi mümkün kılar. Bu diyagramda empedansın reel kısmı yatay eksende imajiner kısmı düşey eksende alınır. (Sekil 7.6).



Şekil 7.6. Z_1 ve Z_2 empedans vektörlerini gösteren Arjand diyagramı.

Bir empedans iki şekilde tanımlanabilir. Birincisi |Z| değeri ve φ açısı, ikincisi reel Z' ve imajiner Z" bileşenlerini belirterek yapılır. Bu iki gösterişli şekli de birbirine eşdeğerdir.

Çünkü Z'=Zcos φ ve Z"=Zsin φ dir. Ayrıca karmaşık sayı şeklinde

$$Z=Z'+jZ" \qquad (7.9)$$

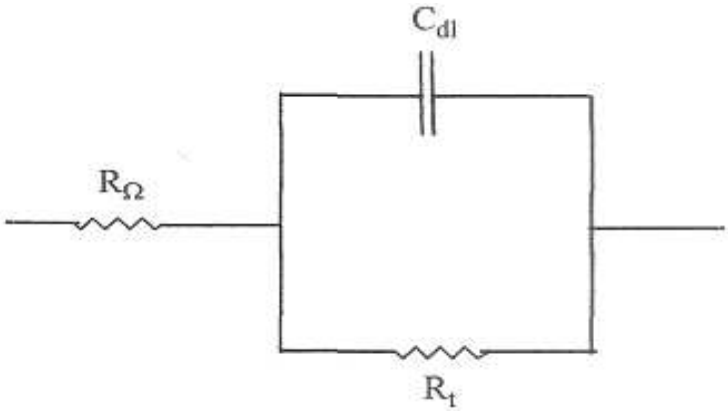
İfadesi ile gösterilebilir.

Yukarıda verilen reaktans ifadeleri açısal frekans (w), içerdiğinden reaktif eleman içeren bir devrenin faz açısı ve empedans vektörü, w değiştikçe değişir. Frekansla bu değişim en iyi Nyquist diyagramı şeklinde gösterilebilir. Bu diyagram Arjand diyagramının frekansla değişimini genişletilmiş olarak gösteren halidir. Nyquist diyagramdaki noktalar setindeki her bir nokta o frekanstaki empedans vektörünün büyüklüğünü ve yönünü gösterir.

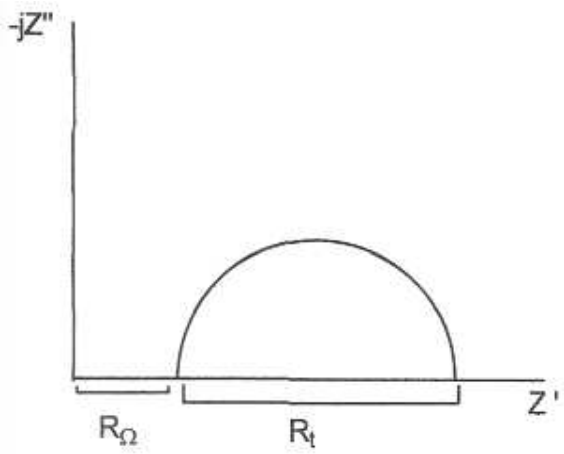
7.2.3.1 Eşdeğer Devre Kavramı

Bir elektrokimyasal hücrenin ac akım veya voltajına verdiği cevabı analiz edebilmek için düşünülen hücrenin verdiği cevabı verebilecek elemanlardan oluşan bir devre tasarlamak gerekir. Randles tarafından önerilen devre pek çok

elektrokimyasal hücre için kullanılmıştır (Şekil 7.7). Burada R_Ω çözelti ve korozyona uğrayan elektrot film direncini, paralel bağlı R_t ve C_{dl} korozyona ait direnç ve kapasiteyi göstermektedir. C_{dl} elektrot yüzeyinde adsorbe iyon ve su moleküllerinin oluşturduğu çift tabakanın kapasitesi, R_t yük transfer direncidir. R_t korozyon reaksiyonunun hızı ile ilgili bir büyüklük olup yüzeydeki elektron transferinin bir ölçüsüdür. Aktivasyon kontrollü sistemlerde bu değer lineer polarizasyon direncini ölçme tekniği ile ölçülür. $R_t = R_p$ alınabilir. Bu değer Stearn- Geary eşitliğini kullanarak korozyon akım yoğunluğunu, i_{corr}, hesaplamakta kullanılabilir.



Şekil 7.7. Basit Randles devresi.



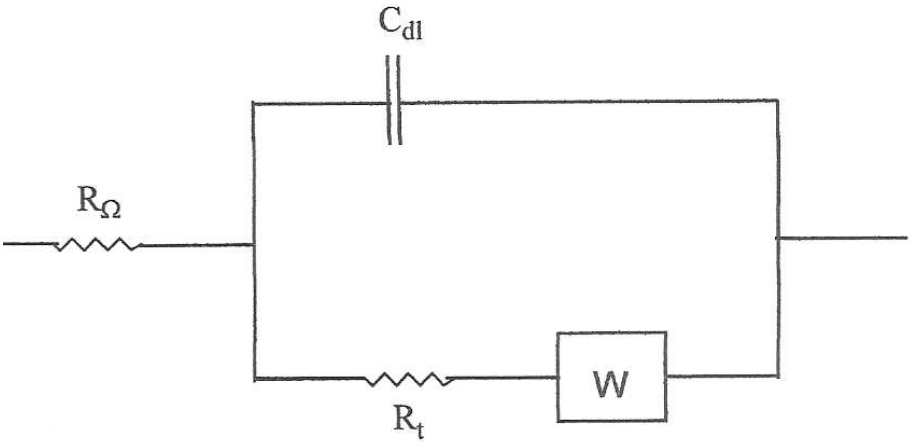
Şekil 7.8. Şekil 7.7’de ki devrenin karmaşık düzlem cevabı.

Pratikte R_t ve C_{dl} non-lineer elemanlardır. Yani büyüklükleri uygulanan voltaja bağlıdır. Hücrenin yarı kararlı denge durumunu bozmadan bu değerleri bulabilmek için devreye 10-20 mV genlikli (lineer polarizasyon tekniğindeki gibi) bir sinyal uygulanır. Nyquist diyagramı biçiminde sistem cevabı Şekil 7.8’de görülüyor. Yatay eksen (apsis) hücre empedansının reel kısmını yani resistif kısmını ve düşey eksen (ordinat) imajiner kısmı yani kapasitif bileşeni verir. 10 kHz’den daha büyük

frekanslarda C_{dl} kapasitesi alternatif akımı çok kolay iletir. R_t kısa devre olur. Sadece çözelti ve film direnci R_Ω kalır. Bu nokta yarım dairenin sol kesim noktasıdır. Frekans azaldıkça C_{dl} akımı daha az iletir. Sistem cevabı yarım daireye uygun şekilde değişir. Çok düşük frekanslarda veya dc sinyalinde kapasite artık akım iletemez. Hücre empedansı $R_n + R_t$ olur. Bu, yarım dairenin sağ kesim noktasından bulunur.

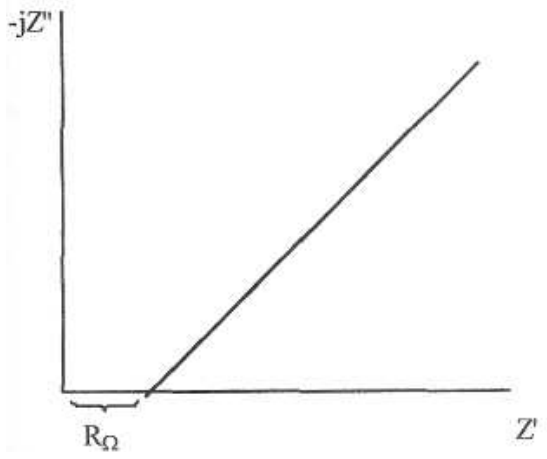
Pratikte yukarıdaki durumla nadiren karşılaşılır. Konsantrasyon polarizasyonu korozyon hızını belirleyebilir. Böyle durumları açıklayabilmek için yukarıdaki randles devresindeki R_t ye seri bağlı, Warburg empedansı (W) eklenir. Warburg empedansı olayın konsantrasyon ve difüzyonla ilgili kısmını açıklar. Kompleks sayı şeklinde gösterimi aşağıdaki gibidir.

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{w}} - j\frac{\sigma}{\sqrt{w}} \qquad (7.10)$$



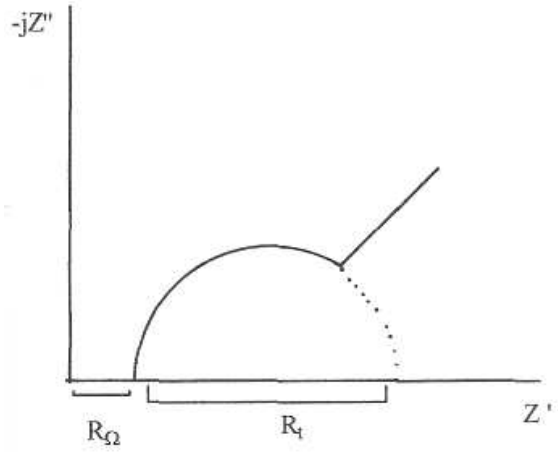
Şekil 7.9. Warburg empedans bileşenleri içeren eşdeğer devre.

Bu bağlantıda, Warburg empedansının reel ve imajiner kısımlarının eşit olduğu ve $1/\sqrt{w}$ ile lineer değiştiği görülüyor. Bu empedansın Nyquist diyagramı eğimi 45° olan bir doğru verir (Şekil 7.10). Yüksek frekansta $1/\sqrt{w}$ küçük olduğundan Warburg empedansı gösteren iyon difüzyonu ile ilgili kısım, düşük frekans bölgesinde elde edilir. Sistemin tüm cevabı Şekil 7.11'de gösterilmiştir.



Şekil 7.10. Warburg empedans bileşeninin kompleks düzlem cevabı.

7.2.3.2 Elektrokimyasal Empedans Grafikleri



Şekil 7.11. Şekil 7.9'da ki devrenin kompleks düzlem cevabı.

Deneyler tamamlandığında ölçülen değerler aşağıdaki gibidir.

-Voltajın reel kısmı (E')

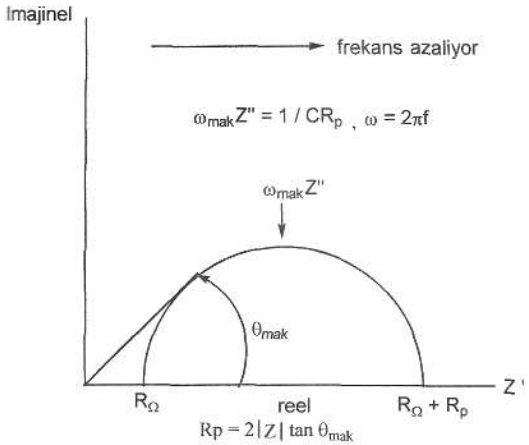
-Voltajın imajiner kısmı (E")

-Akımın reel kısmı (I')

-Akımın imajiner kısmı (I")

Bu kaba verilerden faz kayması (θ), her bir frekans için toplam empedans (Z) ve diğer empedans fonksiyonları hesaplanır. Bu grafikleri çizmek için çeşitli formatlar vardır. Her bir format çalışılan kimyasal sistemin bir özelliğini bulmada yardımcı olur. Gerçek durumu bulmak için çeşitli formatlar denenmelidir.

Şekil 7.13'de çok popüIer Nyquist grafiği gösterilmektedir. Bu grafiğe kompleks empedans grafiği denir. Her frekans için reel empedans Z' ye karşılık, imajiner empedans Z" grafiğe geçirilmiştir.



Yüksek frekans; Z” → 0 Z’ → R_Ω

Düşük frekans; Z” → 0 Z’ → $R_\Omega + R_p$

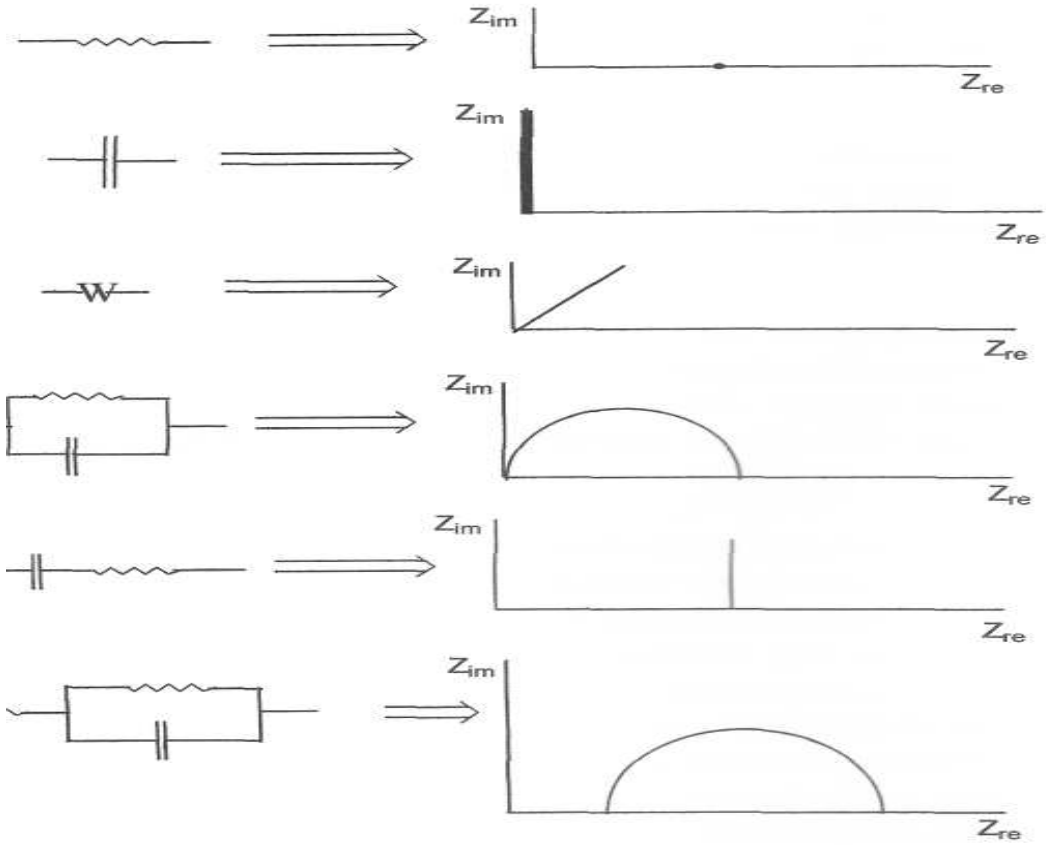
Şekil 7.12. Basit elektrokimyasal sistemin Nyquist eğrisi [Ozdemir, 2008].

Yüksek frekanslarda Randles hücresinin empedansı hemen tamamen R_n direncidir. Frekansın en yüksek limitinde, yarım dairenin sol ucundan R_Ω bulunur. Frekansın en düşük limitinde Randles hücresi yine sadece direnç gibi hareket eder bu defa değeri R_Ω +R_p dir. Frekans en düşük değerine yarı dairenin sağ ucunda ulaşır.

Nyquist grafiğinin birkaç avantajı vardır. Bunlardan en önemlisi ohmik direncin etkisi gözlenir. Yeterince yüksek frekanslarda ölçü alınırsa yüksek frekanslarda ekstrapolasyonla yarım dairenin ucundan (sol taraftan) ohmik direnç okunabilir. Eğrinin şekli ohmik direnç değişse de değişmez. Bu nedenle referans elektrodun yerini degiştirerek iki farklı deneyi kontrol etme imkanı vardır. Diğer bir avantajı da hangi devre elemanının seri bağlı olduğunu bulmaya yarar (örneğin ohmik direnç).

Nyquist grafiğinin dezavantajı frekansın grafikte görünmemesidir. Omik direnç ve polarizasyon direnci grafikten direkt olarak okunursa da elektrot kapasitesi frekans bilinirse hesaplanabilir. Şekil 7.13'de gösterildiği gibi yarım dairenin maksimumundaki frekans ($W_{(\theta=max)}$) ve Rp biliniyorsa kapasite hesaplanmasında kullanılabilir.

Şekil 7.14'de en basit Nyquist eğrileri ve eş değer devreler verilmiştir. Bugün yazılan bilgisayar programları yardımıyla istenilen Nyquist eğrilerinin eş değer devreleri elde edilebilmektedir. Ancak bu programların maliyeti oldukça fazladır [Ozdemir, 2008].



Şekil 7.13. Basit Nyquist diyagramları ve eşdeğer devreler.

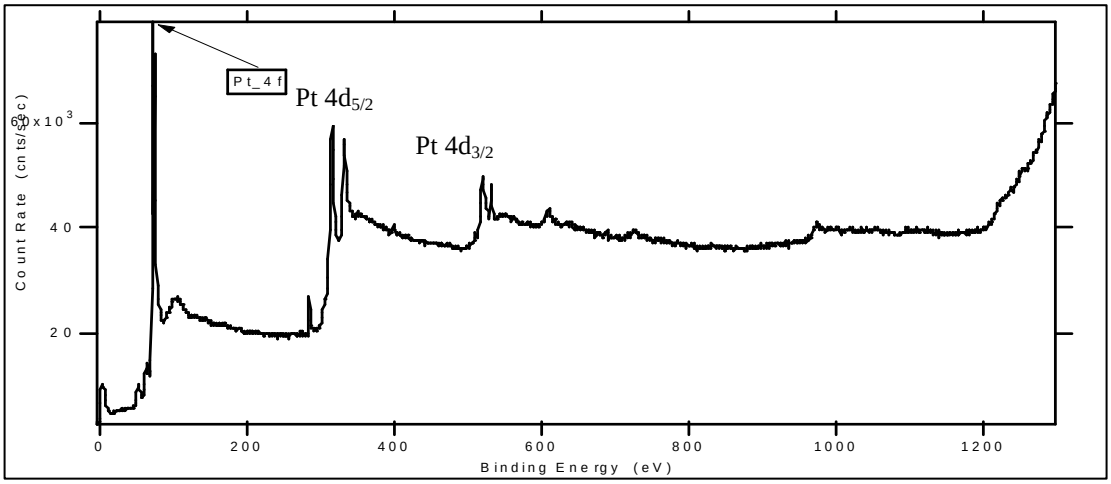
8. DENEYSEL

8.1 Magnetron Sputter ile Pt Esaslı Elektrotların Geliştirilmesi

Pt ince filmleri yüzeye BesTec 222 UHV sisteminde dc argon plazma kullanılarak sputter tekniği ile kaplanmıştır. Sputter sisteminin temel basıncı $5x10^{-9}$mbar mertebesindedir. İlk olarak Sputter sistemi ile Pt kaplama için gerekli optimizasyon çalışmaları ile kaplama hızı belirlenmesi yapılmış ve belirlenen şartlar şu şekilde verilmiştir:

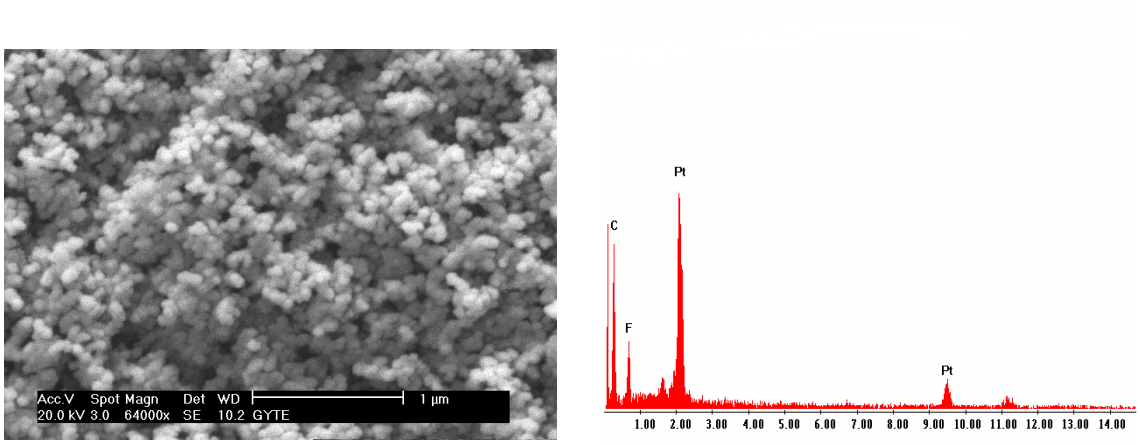
Pt Kaplama Şartları:
Kaplama Hızı: 0.1Å/sn
Ar Basıncı:$2x10^{-3}$mbarr
Ar Gaz Akış Hızı: 2.5sscm (%99,9999 saflıkta)
DC Güç:25W
Hedef ile Kaynak Arasındaki Mesefe: 50mm

Yukarıda verilen kaplama parametreleri ile platin katalizör karbon kağıdı (Vulcan XC72) üzerine 66 $\mu g.cm^{-2}$ oranında kaplanmış ve SEM, TEM, XRD ve XPS 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 görmektir. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak kaplama sonrasında XPS analizleri yapılmıştır. Şekil 8.1'de karbon kağıdı üzerine 66 $\mu g.cm^{-2}$ Pt katalizör kaplanan numunenin XPS grafiği gösterilmiştir.



Şekil 8.1. Karbon kağıdı üzerine 66 μg.cm^{-2} Pt katalizör kaplanan numunenin XPS grafiği.

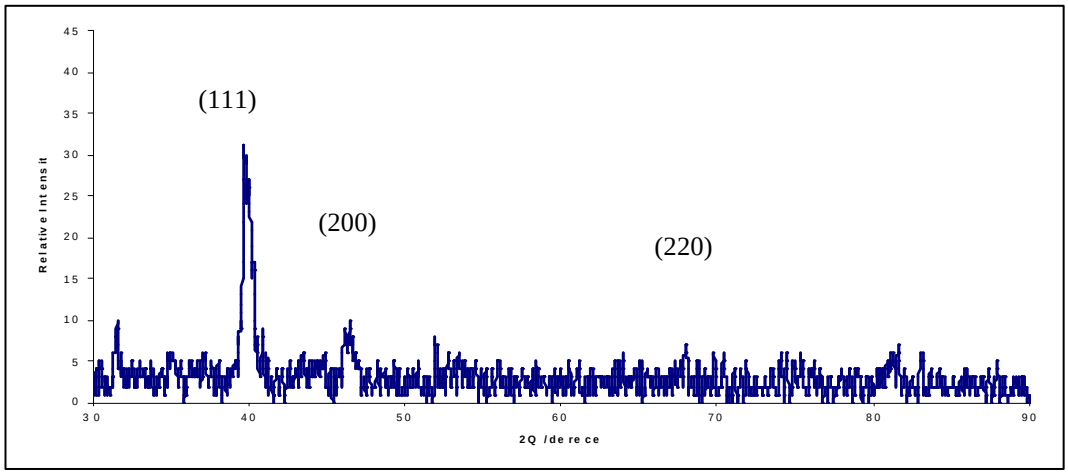
Şekil 8.1'de Pt'nin karakteristik 4f, 4d ve 4p pikleri ve karbona ait diğer pikler görülmektedir. Taramalı Elektron Mikoskobu ile karbon kağıdı üzerinde bulunan katalizör parçacıkları görüntülenmiş ve bunların kimyasal analiz sonuçları şekil 8.2'de gösterilmiştir.



Şekil 8.2. Karbon kağıdı üzerine 66 μg.cm^{-2} Pt katalizör kaplanan numunenin SEM ve EDX grafiği.

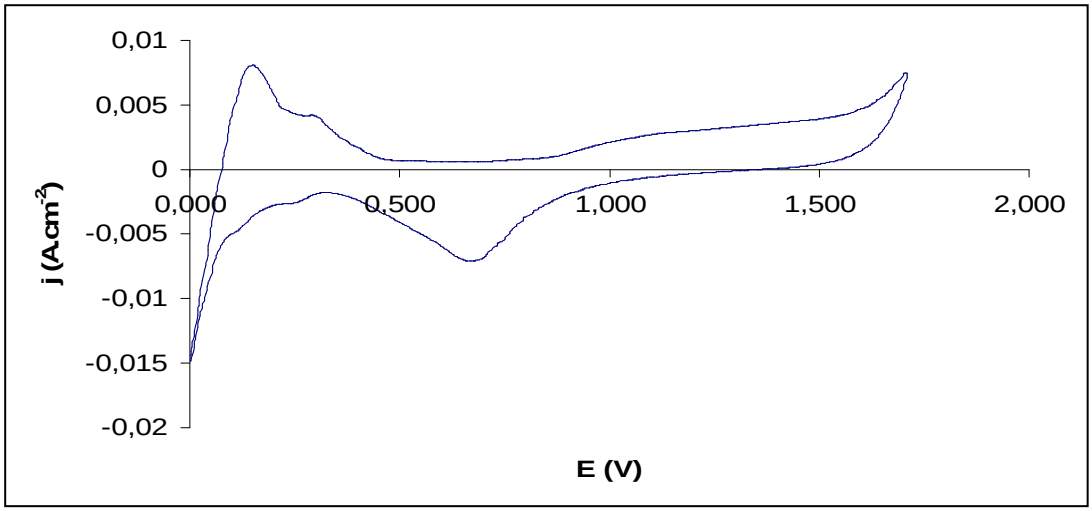
SEM resminde Pt parçacıkları net bir şekilde görülebilmektedir ve Pt parçacıklarınn yüzeye düzgün bir şekilde yerleştiği belirgindir. EDX sonuçlarında ise Pt katalizörünün yanında karbon kağıdından kaynaklanan karbon piki ve yine karbon kağıdına hidrofobiklik özellik katması amacı ile ilave edilen PTFE'den kaynaklanan bir flor piki görülmektedir. Bunların haricinde ise herhangi bir başka bileşen bulunmamakta, bu da sputter magnetron yönteminin en önemli avantajlarından olan

katalizör tabakasının temizliğini doğrulamaktadır. Karbon kağıdının yüzeyine kaplanan katalizör parçacıklarının faz analizleri XRD yöntemi ile yapılmış ve şekil 8.3'de gösterilmiştir.



Şekil 8.3. Karbon kağıdı üzerine 66 $\mu g.cm^{-2}$ Pt katalizör kaplanan numunenin XRD sonuçları.

XRD grafiği incelendiğinde Pt nin karakteristik pikleri olan (111), (200) ve (220) düzlemlerine görülebilmektedir [Shim at al, 2000]. Yapılan fiziksel karaterizasyon teknikleri sonucunda Sputter Magnetron yöntemiyle karbon altlık üzerine nano boyutta katalizör kaplayabildiğimizi ispatlamış bulunmaktayız. Fiziksel karakterizasyon testlerinden sonra hazırlanan elektrotların elektrokimyasal olarak incelenmesine başlanılmıştır. Elektrokimya deneylerinde üç elektrotlu sistem kullanılmaktadır. 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 veya Ar 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 eğrisi şekil 8.4'de verilmiştir.



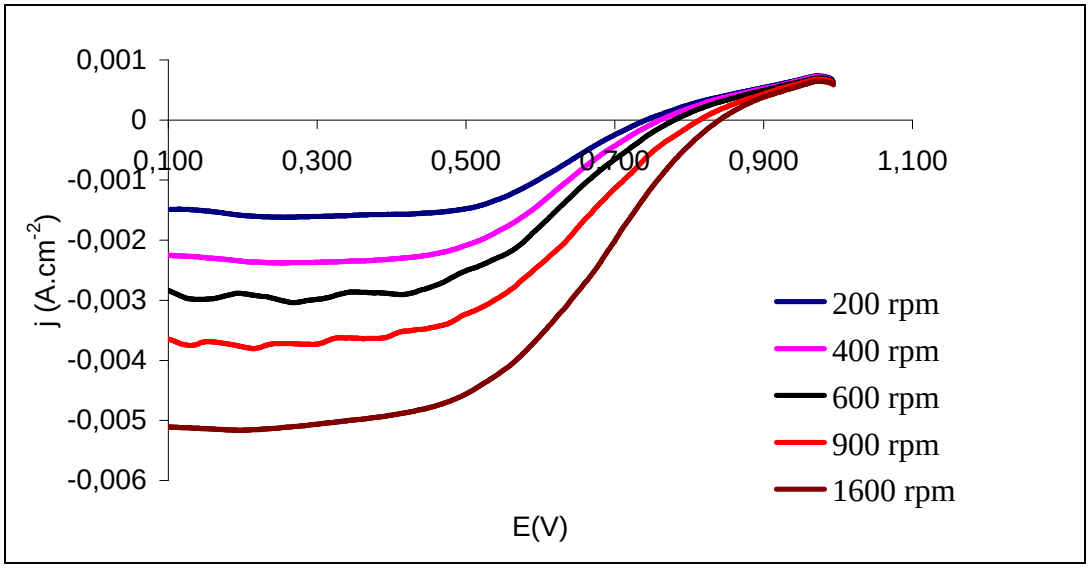
Şekil8.4. Karbon kağıdı üzerine 66 $\mu g.cm^{-2}$ Pt katalizör kaplanan numunenin Döngüsel Voltametri deney sonuçları.

Şekil 8.4 incelendiğinde anodik tarama sırasında sırasıyla yaklaşık olarak 0.04 V – 0.4 V aralığında hidrojen protonlarının (H^+) yüzeyden ayrılması, 0.8 V'ta Pt metal parçacıklarının oksitlenmesi oluşmaktadır. Katodik tarama sırasında tam tersi olarak oksijenin indirgenmesi ve hidrojenin yüzeye adsorbe olduğu görülmektedir. 0.5 V ile 0.8 V aralığında ise bir çift tabaka bölgesi oluşmaktadır. Hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyon oluştuğu potansiyel aralığında iki tane pik görülmektedir ve bu pikler hidrojen moleküllerinin katalizör parçacıkları üzerine sıkı ve zayıf olarak bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 0.2 V civarında oluşan ve akım yoğunluğu değeri yüksek olan pik hidrojenin zayıf bağlar ile yüzeye tutulduğunu, 0,35 V civarında oluşan pik ise hidrojenin kuvvetli bir şekilde katalizör yüzeyine tutulduğunu belirtmektedir [Shim at al, 2001]. Bu döngüsel voltametri deneyinin hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgesinin alanını 210 $\mu C.cm^{-2}$ (hidrojen tek tabakasının 1 cm^2 düzgün platin yüzeyine adsorbe olması için gerekli olan yük) değerini kullanarak hesaplamak suretiyle katalizör parçacıklarının aktif yüzey alanı hesaplanmış ve 66 $\mu g.cm^{-2}$ Pt için bu değer 55.08 m^2/grPt olarak bulunmuştur. Hazırlanan elektrotların kinetik olarak incelenmesi Döner Disk Elektrot deneyleri ile yapılmıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi PEM tipi bir yakıt hücresinde performansı belirleyen reaksiyon katot bölgesinde meydana gelen oksijenin indirgenme reaksiyonudur (ORR). Bu reaksiyon dört farklı basamak ile gerçekleşmektedir.

Bunlar;

- $Pt\text{-}O_2 + H^+_{(s)} + e\text{-}(U) \rightarrow Pt\text{-}OOH$ (8.1)
- $Pt\text{-}OOH + H^+_{(s)} + e\text{-}(U) \rightarrow Pt\text{-}(OHOH)$ (8.2)
- $Pt\text{-}(OHOH) + H^+ (s) + e\text{-}(U) \rightarrow Pt\text{-}OH + H_2O_{(s)}$ (8.3)
- $Pt\text{-}OH + H^+ (s) + e\text{-}(U) \rightarrow Pt\text{-}H_2O$ (8.4)

Bu reaksiyonlardan, gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi en yüksek olan 8.3 nolu reaksiyondur. Bundan dolayı bazı durumlarda katalizörler yeterince aktiflik katamadığından 8.3 nolu reaksiyondan sonraki reaksiyonlar tamamlanamaz ve reaksiyon ürünü olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) meydana gelir. Bu yakıt hücresi için istenmeyen bir durumu oluşturmaktadır. Çünkü reaksiyon ürünü olan H_2O_2 katalizör yüzeylerini kaplamakta ve katalizörlerin etkinliğini azaltmaktadır. Bundan dolayı hazırlanan katalizör parçacıklarının 2e- değil de 4e- geçişini sağlayabilmeleri gerekmektedir. Bu deneyler 0.5M H_2SO_4 çözeltisinde ve O_2 ortamında farklı dönme hızlarında gerçekleştirilmiştir. Döner Disk Elektrot yönteminde çalışma elektrodu, reaksiyon sonucu oluşan ürünlerinin katalizör yüzeyinden merkez kaç kuvveti ile uzaklaştırılmasını ve böylelikle katalizör yüzeyinin ürünler tarafından kaplanmasını engellemek amacıyla döndürülmektedir. Bu sebepten farklı döndürme hızlarında deneyler yapılmakta ve beklendiği üzere döndürme hızı ile birlikte katalitik akım artış göstermektedir. Şekil 8.5'te 10 $mV.s^{-1}$ tarama hızında ve farklı döndürme hızları sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri görülmektedir. Polarizasyon eğrilerinin temel karakteristik özellikleri olan difüzyon kontrolü bölge, Tafel bölgesi (aktivasyon kontrollü bölge) ve Tafel+difüzyon bölgeleri net bir şekilde görülmektedir. Oksijen indirgenme reaksiyonu 0.9 – 0.6 V aralığında difüzyon ve kinetik kontrollü, 0.6 V altında ise tamamen difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Difüzyon etkisini göz ardı etmek ve tamamen kinetik akımı elde etmek için denklem 8.5 kullanılarak i_k değerleri hesaplanmış ve grafikler buna göre tekrar düzenlenmiştir. Koutecky-Levich denklemine göre.



Şekil 8.5. Karbon kağıdı üzerine 66 µg.cm^{-2} Pt katalizör kaplanan numunenin Döner Disk Elektrot deney sonuçları.

$$1/i=1/i_k + 1/(Bw^{1/2}) \quad (8.5)$$

$\dot{I}_k$ kinetik akım yoğunluğu ve B Levich eğimi. Levich eğimi difüzyon limit akım yoğunluğu ile ilişkilidir.

$$\dot{I}_d = Bw^{1/2} \quad (8\text{-}6)$$

B değeri ise denklem 8.7 ile bulunmaktadır,

$$B = 0{,}2\ nFC_{O2}\ (D_{O2})^{2/3}v^{-1/6} \quad (8.7)$$

Burada D_{O2} oksijenin difüzyon etkinliği (1.4x10^{-5} cm^2 s^{-1}), C_{O2} O_2'nin çözünebilirliği (1.03x10^{-6} mol cm^{-3}), v ise kinematik viskozitedir (1.07x10^{-2} H_2SO_4). n her bir O_2 molekülü için geçen elektron sayısı, F Faraday sabiti ve w de döndürme hızını belirtmektedir. Sabit 0.2 ise döndürme hızının dakikadaki dönme hızını belirttiği zaman kullanılmaktadır. Bu hesaplamalar sonucunda katalizörlerde su oluşumunun $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $E^0 = 1.23$ V reaksiyonuna göre gerçekleştiği görülmektedir.

Yapılan bütün bu analizler sonucunda Sputter Magnetron yöntemi ile karbon kağıdı üzerine hazırlanan katalizör tabakalarının PEM tipi yakıt hücreleri için

elverişli olduğu belirlenmiş ve çalışmanın esas amaçlarından biri olan kullanılan katalizör miktarının azaltılmasına yönelik uygulamalara başlanmıştır.

8.2 Düşük Miktarlarda Pt Katalizör İçeren Elektrotların Hazırlanması

Günümüzde PEM tipi yakıt hücresi çalışan birçok çalışma grubunun ortak amacı yakıt hücresi performansında önemli bir kayıp olmadan kullanılan Pt katalizör miktarını en az seviyeye çekmektir. Bu amaç doğrultusunda çeşitli sentezleme yöntemleri geliştirilmiştir. Bir önceki bölümde sputter magnetron yöntemi ile katalizör sentezlenebilirliği gösterilmiştir. Bu bölümde de farklı miktarda katalizör içeren elektrotlar hazırlanacak ve elektrokimyasal özelikleri karşılaştırılacaktır.

İlk olarak yapılacak olan kaplamaların platin miktarları 10, 14 ve 22 $\mu g.cm^{-2}$ olarak belirtilmiştir. Bu oranların seçilmesinin nedeni, yapılan literatür araştırmalarında Pt katalizör miktarının sputter tekniği kullanılarak miligram seviyelerinden mikrogram seviyelerine inilmiş olmasıdır (0,014 $mg.cm^{-2}$) [Cha and Lee,1999, O'hayre at al, 2002]. Hazırlanan katalizör tabakalarının döngüsel voltametri deneyi ile aktif yüzey alanları belirlenmiş ve döner disk elektrot yöntemi vasıtasıyla da oksijen indirgenme reaksiyon kinetiği incelenmiştir.

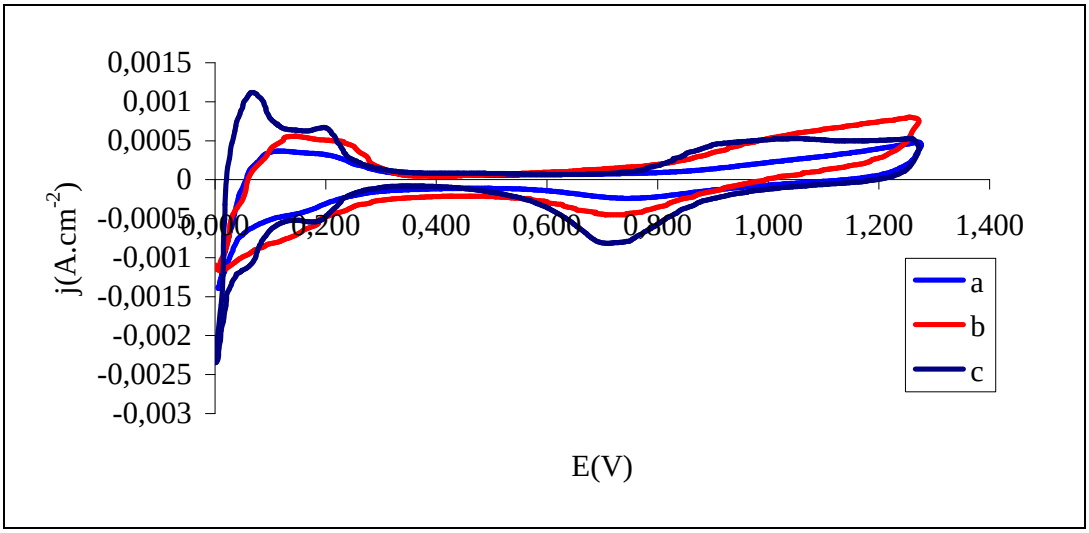
8.2.1 Düşük Miktarda Katalizör İçeren Elektrotların Aktif Yüzey Alanının Belirlenmesi

Döngüsel voltametri deneyleri bu örnekler için de daha önce belirtilen şartlarda yapılmıştır ve hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesinin altındaki alanının 210 $\mu C.cm^{-2}$ (hidrojen tek tabakasının 1 cm^2 düzgün platin yüzeyine adsorbe olması için gerekli olan yük) değeri kullanılması ile aktif yüzey alanları belirlenmiştir. Aktif yüzey alanı katalizör parçacıklarının yüzeye dağılımlarının homojenliği ve parçacık boyutu ile doğrudan ilişkilidir. Sputter yönteminde uygulanan güç ve püskürtülen gaz basıncı iki önemli parametreyi oluşturmaktadır [Huang, 2006]. Her bir ağırlık oranı için bu iki parametre sabit olduğundan parçacık boyutlarında bir değişim olması

beklenmemektedir. Şekil 8.6 üç farklı kaplama kalınlığına sahip örneklerin döngüsel voltametri deney sonuçlarını ve tablo 8.1'de hesaplanan aktif yüzey alanlarını göstermektedir.

Tablo 8.1. Farklı miktarlarda platin katalizör tabakalarının aktif yüzey alan hesaplamaları.

Örnek	**Aktif yüzey Alanı m^2/gPt**
10 µg.cm^{-2}	28.03
14 µg.cm^{-2}	29.56
22 µg.cm^{-2}	27,16



Şekil 8.6. Farklı miktarlarda Pt içeren katalizör tabakalarının döngüsel voltametri deney sonuçları (a=10µg.cm^{-2}, b=14 µg.cm^{-2}, c=22 µg.cm^{-2}).

Beklendiği üzere her bir yükleme miktarı için aktif yüzey alan değerleri yaklaşık çıkmıştır. Bu sonuç partikül boyutumuzun yükleme miktarı ile değişmediğini göstermektedir. Hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyonu için yaklaşık 0.1V'da oluşan pik hidrojenin zayıf bağlanması, 0.26V'da oluşan pikin ise hidrojenin kuvvetli bağlanması olarak tanımlanmıştı. Bu piklerin altındaki alanlar bu reaksiyonlar için gerekli yüzey alanlarını vermektedir. Bunlar sırasıyla hidrojenin zayıf bağlanması için S_w, kuvvetli bağlanması için ise S_s olarak belirtilecektir. Üç farklı yükleme miktarı için CV sonuçları incelendiğinde 22 µg.cm^{-2}'lik yükleme miktarı için bu pikler net olarak görülmektedir. Fakat 10 µg.cm^{-2} ve 14 µg.cm^{-2}'lik

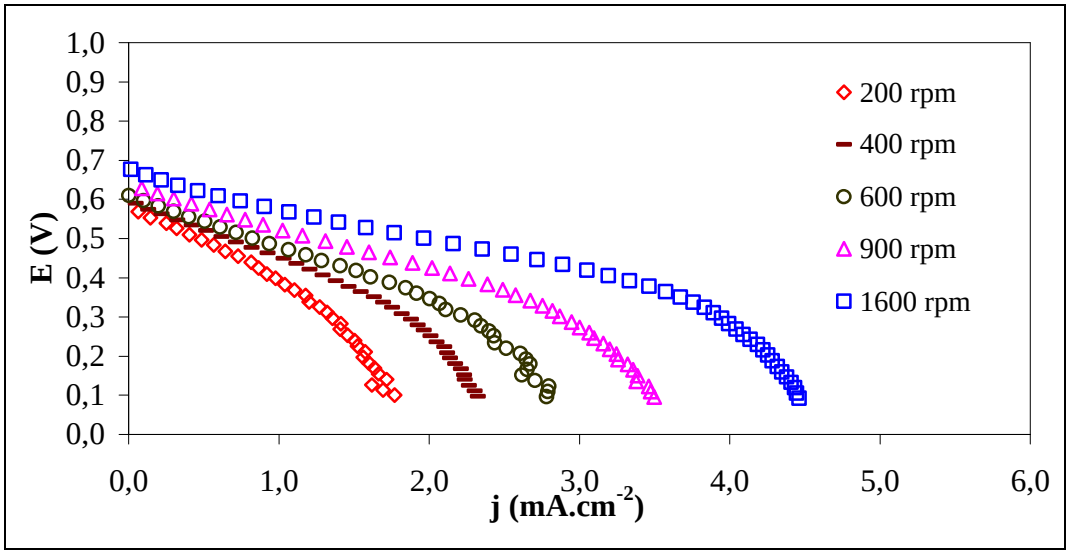
yüklemeler için hidrojenin zayıf bağlanma piki bulunmamakta, buna karşılık sıkı bağlanma pikleri stabil kalmaktadır. Katalizörün spesifik aktivitesi özellikle S_w ile doğrudan ilgilidir. Fakat, S_s'den bağımsızdır. S_w'nin azalması ile birlikte hidrojenin adsropsiyon kuvveti azalmaktadır. S_s/S_w oranı arttıkça hidrojenin oksitlenme reaksiyonu için Pt katalizörün spesifik aktivitesi artmaktadır [Shim, 2000]. Bu yoruma dayanarak 10 $\mu g.cm^{-2}$ ve 14 $\mu g.cm^{-2}$ yükleme miktarları için katalizörlerin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon spesifik aktiviteleri daha yüksek olması beklenmektedir.

Asidik ortamda karbon destekli katalizör nanopartiküller üzerinde oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiği birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [Watanabe, 1989, Kinoshita, 1990], fakat partikül boyutu üzerine elde edilen sonuçlar uyumsuzluk göstermektedir [Kinoshita, 1992 ; Mukerjee, 1990, Wilson at al, 1993. Oksijen ve hidrojenin adsorpsiyon mekanizmaları atomik boyutlarının farklı olmasından dolayı farklılık gösterir [Hwang and Chung, 1993]. Hidrojenin ve oksijenin adsorpsiyonları arasındaki bu farklılık detaylı bir şekilde açıklanamamıştır. Hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyonundan farklı olarak platinin oksijen redüklenme alanı S_w ile artış göstermektedir. Katalizörün yüzeyinde hidrojenin zayıf bağlandığı yüzey arttıkça oksijen atomlarının da adsorpsiyonu artış göstermektedir. Şekil 8.6 incelendiğinde 22 $\mu g.cm^{-2}$ 'lik Pt içeren elektrot 10 $\mu g.cm^{-2}$ ve 14 $\mu g.cm^{-2}$'lik yükleme miktarlarından farklı olarak; anodik taramada yaklaşık 0.8V'dan başlayan karakteristik Pt oksitlenme ve katodik taramada ise yaklaşık 1.0V gibi başlayan oksijen indirgenme reaksiyonu net olarak görülmektedir. Oksijen redüklenme alanı sadece S_w'ye bağlıdır, S_s ile herhangi bir değişim göstermez. Ayrıca oksijen indirgenme potansiyeli 22 $\mu g.cm^{-2}$ yükleme miktarına ait elektrot için anodik değerlere kayma göstermiştir. Bu sonuçlara göre oksijen Pt yüzeyinde daha zayıf adsorbe olmakta ve daha kolay indirgenmektedir ki yakıt hücreleri için amaçlanan da budur. Her ne kadar 10 $\mu g.cm^{-2}$ ve 14 $\mu g.cm^{-2}$ yükleme miktarları için katalizörlerin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon spesifik aktiviteleri daha yüksek olsa da, oksijen indirgenme aktivitesi iyi olan 22 $\mu g.cm^{-2}$'lik yükleme miktarı yakıt hücreleri için daha elverişlidir.

8.2.2 Düşük Miktarda Katalizör İçeren Elektrotların Oksijen İndirgenme Aktivitelerinin İncelenmesi

Oksijen indirgenme reaksiyonu deneyleri Pine döner disk elektrot üzerinde, 200-400-600-900-1600 rpm hızlarında ve 10 mV/s tarama hızında -280 ile1000 mV(Ag/AgCl) potansiyel aralığında uygulanmıştır. Çalışma elektrodu olarak Sputter Magnetron yöntemiyle 10 $\mu g/cm^2$, 14 $\mu g/cm^2$ ve 22 $\mu g/cm^2$ Pt kaplanmış ve 0,19635 cm^2 yüzey alanına sahip Freudenberg C1 karbon kağıdı, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılmıştır. Elde edilen akım değerleri daha sonra Standart Hidrojen Elektroda (SHE) değerlerine dönüştürülmüştür. Elektrokimyasal deneyler başlatılmadan önce 30 dk boyunca çözelti O_2 gazı ile kararlı hale getirilmiş ve deneyler boyunca çözelti yüzeyinden O_2 gaz geçişi devam ettirilmiştir.

O^{2-} doygun asidik çözeltisinde gerçekleştirilen RDE deneyleri Pt filmlerin katalitik aktiviteleri hakkında denge akım yoğunluğu j_o ve aktivasyon enerjisi ΔG yardımıyla bilgi edinmek için yapıldığı daha önce belirtilmişti. Çözeltideki oksijen elektrot yüzeye difüzlenerek su oluşturmakta ve dış devreden geçen elektronlar ile birlikte elektron tüketmektedir. Elektrodun farklı hızlarda döndürülmesi sayesinde O_2'nin yavaş difüzyonu nedeniyle oluşan kütle transfer sınırlaması hesaplanabilmektedir. Böylelikle spesifik voltajlardaki gerçek katalitik performans için bir ölçüt olan saf kinetik akım değerleri elde edilmiş olur. Şekil 8.7'de 22 $\mu g.cm^{-2}$ yükleme miktarına sahip elektrodun farklı döndürme hızlarındaki polarizasyon eğrileri gösterilmektedir.

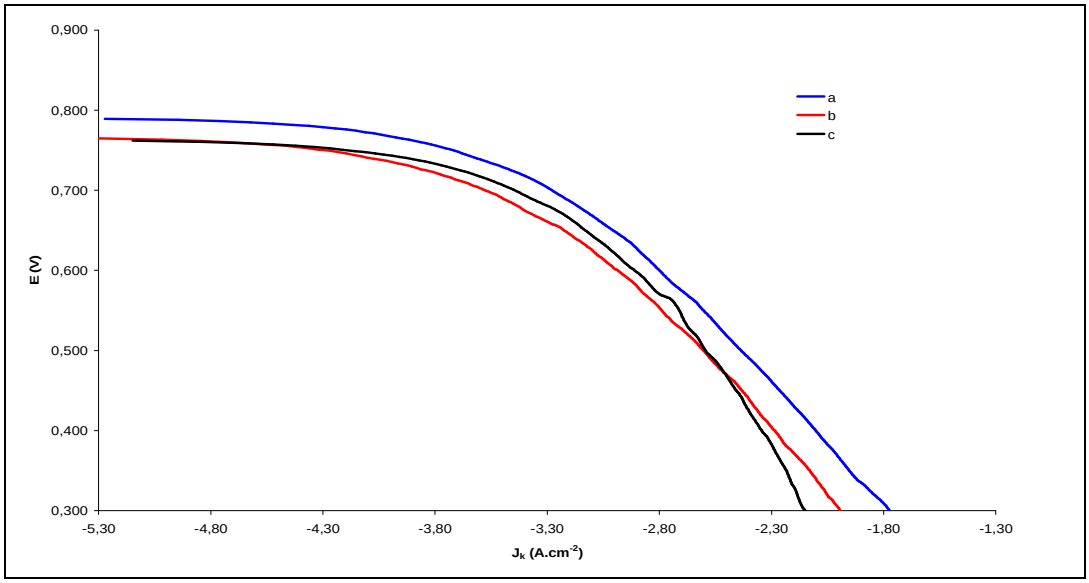


Şekil 8.7. 22 µg.cm^{-2} yükleme miktarına sahip elektrodun farklı döndürme hızlarındaki polarizasyon eğrileri.

Şekil 8.7'de görüldüğü üzere artan döndürme hızı ile limit akım değerleri artmaktadır. Değişim akım yoğunluğu (j_0) katalizörün doğal aktivitesini belirten bir ölçüdür. Değişim akım yoğunuğunu hesaplamak için kütle transfer kayıplarının ihmal edildiği Tafel eğrilerinden eğimlerin hesaplanması gerekmektedir. Bu sayede kinetik akım yoğunluğu (j_k) değerleri hesaplanabilinir. Kinetik akım yoğunluğu değerinin hesaplanmasında en çok kullanılan denklem aşağıda verilmiştir[Antoine, at al, 2001];

$$j_k = j.j_{lim}/(j_{lim}-j) \qquad (8.8)$$

Bu denklemde j deneysel olarak ölçülen akım yoğunluğu, j_{lim} ise ölçülen limit akım yoğunluğudur. Üç farklı miktarda katalizör içeren elektrotlar için elde edilen kütle transfer kayıplarının çıkarıldığı Tafel eğrileri Şekil 8.8'de gösterilmiştir.



Şekil 8.8. Kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrileri (a=10µg.cm^{-2}, b=14 µg.cm^{-2}, c=22 µg.cm^{-2}).

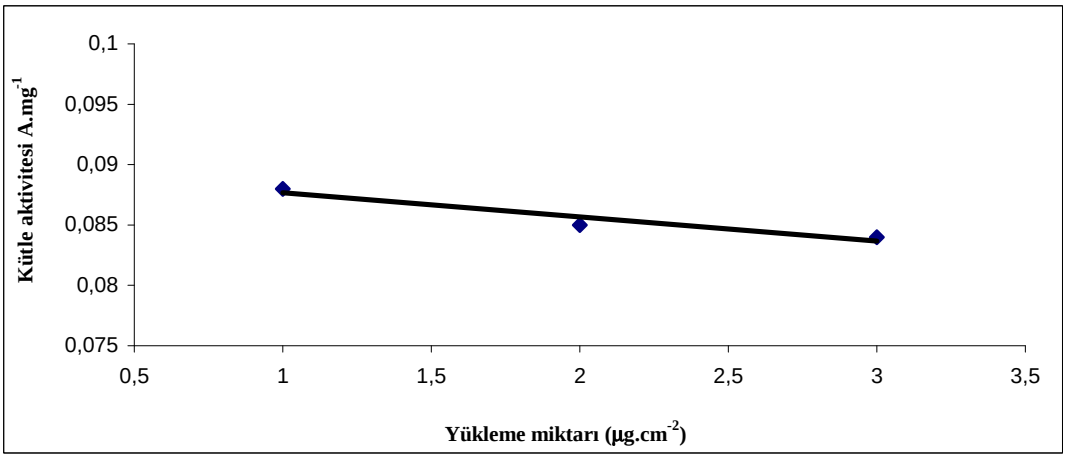
Şekil 8.8 yardımıyla her bir numune için Tafel eğrilerinden değişim akım yoğunluğu değerleri hesaplanmış ve bu değerler tablo 8.2'de belirtilmiştir.

Tablo 8.2. Kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler.

Numune	**j_o^{ap} (A.cm^{-2})**	**j_o (A.cm^{-2})**
10 µg.cm^{-2}	2.54x10^{-3}	8.8x10^{-9}
14 µg.cm^{-2}	3.5x10^{-3}	1.2x10^{-8}
22 µg.cm^{-2}	5,24x10^{-3}	1,832x10^{-8}

Her bir yükleme için hesaplanan değişim akım yoğunluğu değerleri literatürde bulk platin için belirtilen değerler ile benzerdir [Damjanovic and Brusic, 1967, Sepa at al, 1981, Parthasarathy, 1991, Parthasarathy, 1992]. Bu değerler, Pt nanopartiküllerinin Damjanovic mekanizması ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Tablo 8.2'den de görüldüğü üzere değişim akım yoğunluğu değerleri artan katalizör miktarı ile artış göstermektedir. En yüksek değişim akım yoğunluğu değeri 22 µg.cm^{-2}'lik platin katalizörü içeren örneğe aittir. Değişim akım yoğunluğu değerinin yüksek olması oksijen indirgenme reaksiyonunun daha hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Buna göre, oksijen indirgenme aktivitesi en yüksek olan 22 µg.cm^{-2}'lik katalizör içeren numunedir. Değişim akım yoğunluğu (j_o)

değerinin yüklenen platin miktarına oranı katalizörün kütle aktivitesini verir. Eğer elektrotların sputter yöntemi ile hazırlanması sırasında yükleme miktarı dışında bütün parametreler sabit tutulmuş ise katalizörlerin partikül boyutunda veya elektronik özelliklerinde herhangi bir değişim beklenmemektedir. Yani katalizörlerin kütle aktiviteleri farklı yükleme miktarları için sabit kalmalıdır. Şekil 8.9 her bir yükleme miktarına karşılık katalizörlerin kütle aktivitelerini göstermektedir.



Şekil 8.9. Farklı yükleme miktarları için kütle aktiviteleri.

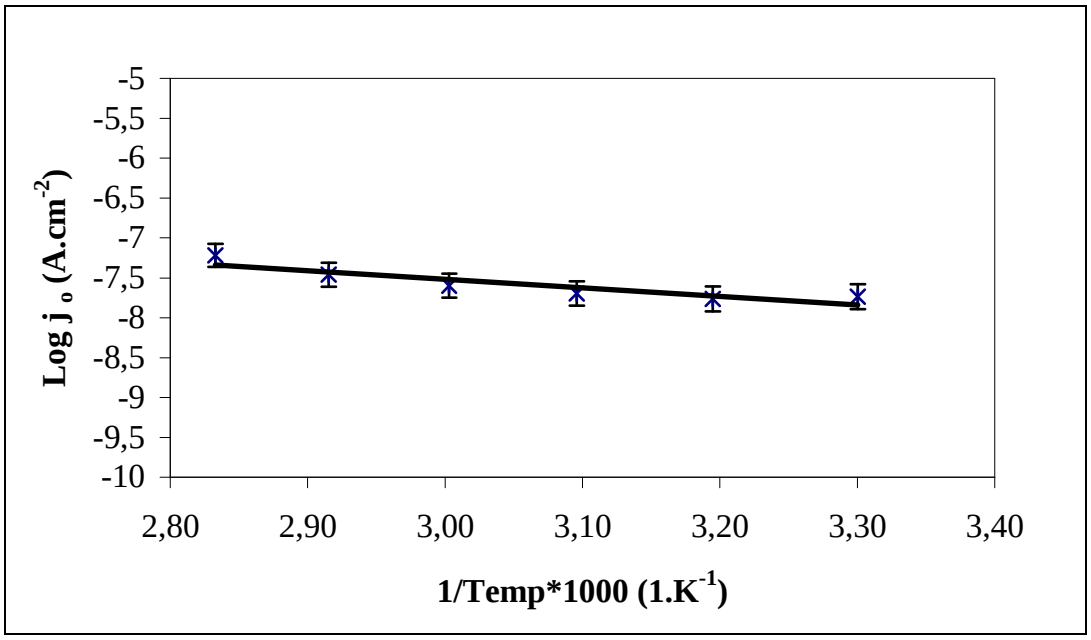
Şekil 8.9'da görüldüğü üzere katalizörlerin kütle aktiviteleri birbirine çok yakın değerlerdedir. Yani sputter kaplama sırasında parametreler sabit tutulmuş ve katalizörlerin nicel özellikleri değişmemiştir. Sputter yöntemi ile hazırlanan elektrotlar tekrarlanabilir özelliğe sahiptir. Tekrarlanabilirlik özelliği sputter kaplama yöntemini diğer elektrot hazırlama yöntemlerinden farklı kılan en önemli avantajıdır. Buna göre elektrotlarda oksijen indirgenme reaksiyonu için farklılık oluşturan sadece yükleme miktarlarıdır. Bundan dolayı üç farklı yükleme miktarı arasından oksijen indirgenme aktivitesi en yüksek olan 22 $\mu g.cm^{-2}$'lik yükleme miktarı daha sonraki çalışmalar için tercih edilecektir.

Oksijen indirgenme reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin değerini hesaplayabilmek için döner disk elektrot deneyleri termostat yardımıyla farklı sıcaklıklarda tekrarlanmıştır. Her bir sıcaklık için değişim akım yoğunluk değerleri (j_o) hesaplanmış ve bu değerler Tablo 8.3'te verilmiştir.

Tablo 8.3. 22 μg.cm^{-2} lik numunenin farklı sıcaklıklardaki kinetik parametreleri

Sıcaklık (^{o}C)	b (V dec^{-1})	j_o^{ap} (A.cm^{-2})	j_o (A.cm^{-2})
30	-0,158	5,24x10^{-3}	1,832x10^{-8}
40	-0,166	5,75x10^{-3}	1,722x10^{-8}
50	-0,156	7,24x10^{-3}	2,013x10^{-8}
60	-0,146	8,91x10^{-3}	2,525x10^{-8}
70	-0,149	9,77x10^{-3}	3,468x10^{-8}
80	-0,138	1,17x10^{-3}	6,031x10^{-8}

Artan sıcaklık ile birlikte değişim akım yoğunluğu da lineer olarak artmaktadır. Oksijen indirgenme reaksiyonunun aktivasyon enerjisini hesaplamak için değişim akım yoğunluğuna karşılık sıcaklığın tersi ile Arhenius eğrisi çizilir. Şekil 8.10'da gösterilen eğrinin eğiminden ve 8.9 nolu denklem yardımıyla aktivasyon enerjisi hesaplanır.



Şekil 8.10. 22 μg.cm^{-2} platin içeren elektrodun farklı sıcaklıklarda ki değişim akım yoğunluğu için hazırlanan Arhenius eğrisi.

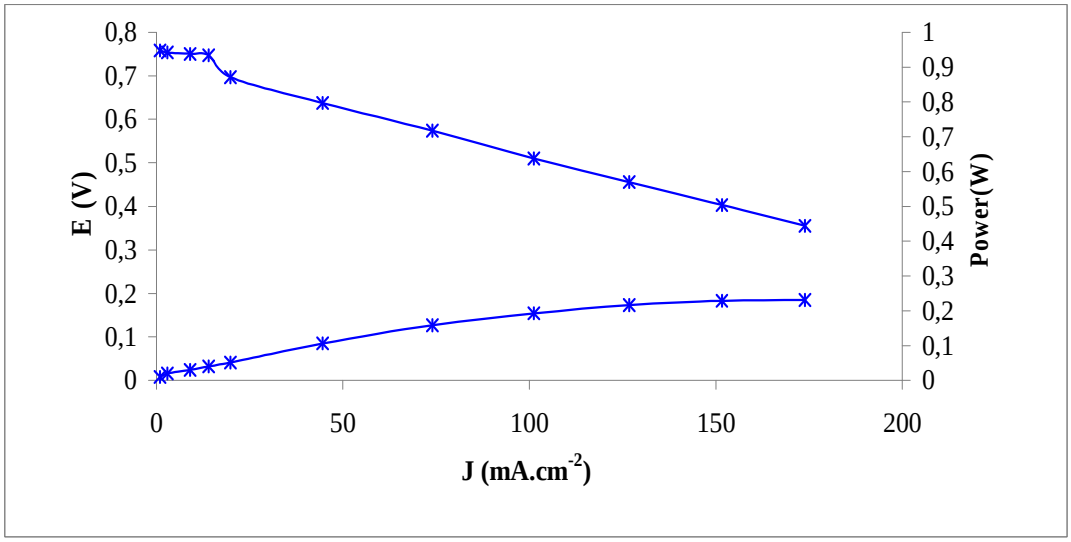
$$\frac{d\log j_o}{j(1/T)} = -\frac{\Delta G}{2{,}3R} \qquad (8.9)$$

Bu denklemde sol kısım Arhenius eğrisinin eğimini, ΔG aktivasyon enerjisini ve R ise gaz sabitini vermektedir. Bu denklem yardımıyla 22 μg.cm^{-2} platin içeren numunenin aktivasyon enerjisi 20,62 kj.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu

aktivasyon enerji değeri sülfürik asit çözeltisi içerisindeki çok kristalli platin katalizörlerinin literatürdeki değerleri ile tam bir uyumluluk göstermektedir (20-25 kj mol^{-1}) [Gasteiger,2005] ve çok ince (yaklaşık 100Å) Pt tabakasının yüksek aktifliğini göstermektedir.

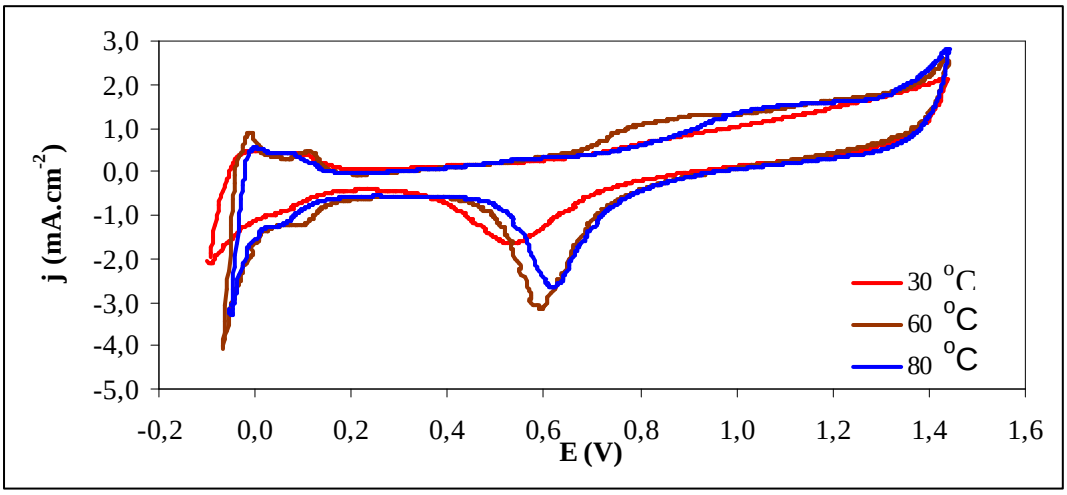
8.2.3 Düşük Miktarda Katalizör İçeren Elektrotların Yakıt Hücresi Test Sonuçları

Yakıt hücresi testlerinin yapılabilmesi için anot ve katot bölgeleri için 22 $\mu g.cm^{-2}$ Pt içeren katalizör tabakaları karbon kağıtları üzerine kaplanmıştır. Hazırlanan bu gaz difüzyon tabakaları (GDL) Nafyon 115 membranın her iki tarafına sıcak pres ile sandviç şeklinde membran elektrot takımları (MET) hazırlanmıştır . MET hazırlama işlemlerinin ve yakıt hücresi çalışma parametrelerinin performansa önemli etkileri olmaktadır. Bundan dolayı bütün deneyler için aynı işlem sırasının takibine, parametrelerin sabit kalmasına özen gösterilmiştir. İlk olarak 5 cm^2 boyutlarında kesilen gaz difüzyon tabakaları Nafyon 115 membranın her iki tarafına yerleştirilmiştir ve 50^oC sıcaklıkta, 30 kp kuvvet altında sıcak preste 2 dk boyunca sıkıştırılmıştır. Sırasıyla 60^oC için 40 kp, 90^oC için 50 kp ve son olarak da 120^oC için 60 kp kuvvetleri 2'şer dk boyunca uygulanmıştır. Hazırlanan MEA'lar yakıt hücresi içerisine özenli bir şekilde yerleştirilmiştir ve 4 kN kuvvet ile sıkıştırılmıştır. Yakıt olarak çok saf hidrojen ve oksijen gazları kullanılmış ve gazlar hücreye sabit 3 bar basınç altında gönderilmiştir. Anot ve Katot bölgeleri 22 $\mu g.cm^{-2}$ Pt ile kaplanmış gaz difüzyon tabakalarından oluşan bir MEA'nın yakıt hücresi test sonuçları Şekil 8.11'de gösterilmiştir.



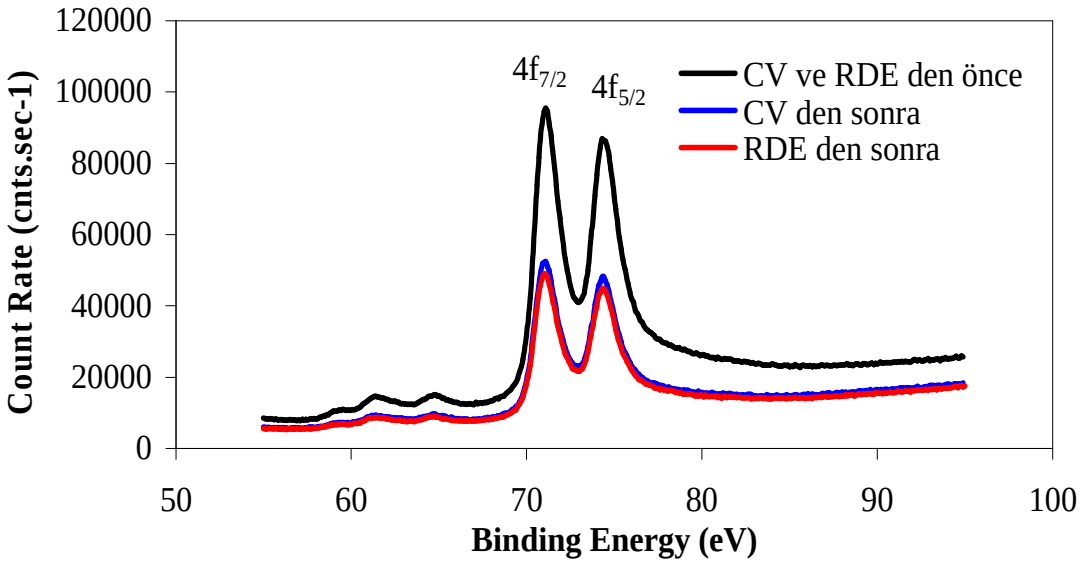
Şekil 8.11. Anot ve Katot kısımları 22 μg.cm^{-2} Pt kaplanmış gaz difüzyon tabakalarından oluşan MEA'nın potansiyel ve güç eğrileri

Yakıt hücresi deneyleri sırasında artan sıcaklıkla birlikte reaksiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisinin azalması ve performansın artması beklenmektedir. Ancak sputter yöntemi ile hazırlamış olduğumuz katalizör tabakaları için bu durum farklılık göstermektedir. Deneyler sırasında belli bir sıcaklıktan sonra (~60 ^{o}C) yakıt hücresinin performansında önemli ani azalmalar görülmüştür. Performanstaki bu düşüşün anlaşılabilmesi için aynı elektrotların farklı sıcaklıklarda döngüsel voltametri deneyleri yapılmıştır ve sıcaklığa bağlı olarak aktif yüzey alanındaki değişim incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen döngüsel voltametri deney sonuçları Şekil 8.12'de gösterilmiştir.



Şekil 8.12. 22 μg.cm^{-2} Pt kaplanmış gaz difüzyon tabakasının farklı sıcaklıklardaki döngüsel voltametri eğrileri.

Elektrotların aktif yüzey alanları 60 ^{o}C sıcaklığa kadar sıcaklıkla orantılı artmakta fakat bu sıcaklıktan sonra düşüş meydana gelmektedir. Kararlı durumda ve döngüsel durumlarda PEM yakıt hücresinin performansındaki düşüş Pt katalizörün aktif yüzey alanındaki düşüş ile ilişkilidir [Stevens at al, 2005, Wilson at al, 1993, Antolini, 2003]. Aktif yüzey alanındaki bu düşüş birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir ve temel olarak bu düşüşün sebebinin: katalizörlerin çözünmesi veya yüzeyden ayrılan platinlerin diğer platinlerin üzerine tekrar birikmesi görüşü savunulmuştur [Borup at al, 2007]. Ph<1, yüksek gerilim (0.6-1.2 V), yüksek oksijen konsantrasyonu ve yüksek sıcaklık koşullarını kapsayan katot bölgesi için aktif yüzey alan düşüşü daha fazla oluşmaktadır [Roen at al, 2004]. Pt partiküllerinin topaklanması hem kararlı hal hem de potansiyel döngü altında hızlanmaktadır. Pt katalizörlerin çözülmesi ve tekrar topaklanması partikül boyutunu önemli miktarda arttırmakta ve böylelikle aktif yüzey alanını düşürmektedir [Wang, G. At al, 2007]. Döngüsel voltametri ile elde edilen sonuçları desteklemek amacıyla elektrotların döngüsel voltametri ve döner disk elektrot deneylerinden önce ve sonra XPS analizleri yapılmıştır. XPS analiz sonuçları Şekil 8.13'te belirtilmiştir.



Şekil 8.13. 22 μg.cm^{-2} Pt içeren elektrotların döngüsel voltametri ve döner disk elektrot deneylerinden önce ve sonraki XPS sonuçları.

Her bir örnekteki Pt miktarını bulmak için Pt $4f_{7/2}$ pikinin şiddeti hesaplanır. En yüksek pik şiddeti herhangi bir uygulamaya maruz kalmayan örnek için bulunmuştur. TPP formülüne göre bu değer 22 μg.cm^{-2} Pt yüklemesine karşılık gelmektedir.

Elektrokimyasal deneylerden öncesinde ve sonrasında yapılan XPS eğrilerinin oranıyla katalizör miktarındaki değişim belirlenebilmektedir. XPS datalarına göre yapılan hesaplamalar sonucunda $60^{o}C$'de yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda karbon kağıdının yüzeyindeki Pt miktarının CV deneyleri sonucunda 12,1 $\mu g.cm^{-2}$ ve RDE deneyleri sonucunda 11,3 $\mu g.cm^{-2}$ gibi önemli bir azalma olduğu belirlenmiştir. Platindeki bu azalmanın yanında karbon kağıdı üzerinde bulunan karbon destek malzemesinin miktarında da bir azalma olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar; katalizörün yüzeye zayıf yapışması, Pt katalizörlerin çözülmesi ve karbon korozyonu gibi sebeplerden dolayı elektrot bozulması olduğunu gösterir[Shao-Horn at al,2005, Yu at al, 2005, Liu and Case, 2006, Xie at al, 2005, Xieat al, 2005, Paik at al 2007]. Soy metal olan platinin farklı yüzeylere sputter yöntemiyle ince film olarak kaplanması sırasında yapışma özelliğinin iyi olmadığı bilinmektedir. Titanyum (Ti) aktiflik özelliğinin yanı sıra bilinen birçok malzeme içinde çok iyi bir yapışma özelliği vardır. Titanyumun bu özeliklerinden dolayı Pt katalizör parçacıklarının karbonun yüzeyine yapışmasını, dolayısı ile katalizör tabakasının dayanımını arttıracağı düşünülmüştür [He at al, 2006, He at al, 2007]. Bundan dolayı Ti destekli Pt katalizörlerin kimyasal dayanımını arttıracağı düşünülmektedir [E. Ding at al, 2008].

8.3 Ti Arakatmanın Magnetron Sputter İle Kaplanmış Pt İnce Filmlerin Katalitik Verimine Olan Etkisi

8.3.1 Katalitik İnce Filmlerin Hazırlanması

Ti altlık üzerine Pt kaplamaların hazırlanması sırasında Pt için daha önce verilen şartlar aynen kullanılmıştır. Bu çalışmaya ek olarak bu kısımda kullanılacak metal olan Ti için de aynı kalibrasyon çalışması yapılmış ve kaplama sırasında kullanılan güç, gaz basıncı ve hedef ile kaynak (Ti) arasındaki mesafe şartları optimize edilmiştir. Bu çalışma doğrulutusunda elde edilen ve sabitlenen şartlar aşağıda verilmiştir.

Ti Kaplama Şartları:

Kaplama Hızı: 0.4Å/sn

Ar Basıncı:$1.5x10^{-3}$mbarr

Ar Gaz Akış Hızı: 2.0sscm (%99,9999 saflıkta)

DC Güç:49V

Hedef ile Kaynak Arasındaki Mesefe: 100mm

Sputter sisteminde kaplanan katalitik malzeme doğrudan mikrogözenekli film Vulcan-XC72 ile kaplı olan hidrofobik karbon tabaka (*I3/C1*, Freudenberg) üstüne kaplandığı gibi farklı kalınlıkta (13,22 ve 33Å) ultra ince Ti film kaplı altlık *I3/C1* üstüne de kaplanmıştır. Ti kaplama işlemi yine Pt kaplama işlemi ile aynı sistemde vakum ortamı hiç bozulmadan gerçekleştirilmiştir. Burada Ti'un esas görevi Pt'i tutucu ara tabaka olmasıdır. Elde edilen kompozit malzemenin yapısı ve morfolojisi XPS analizi ile incelenmiştir.

8.3.2 Döngüsel Voltametri (CV)

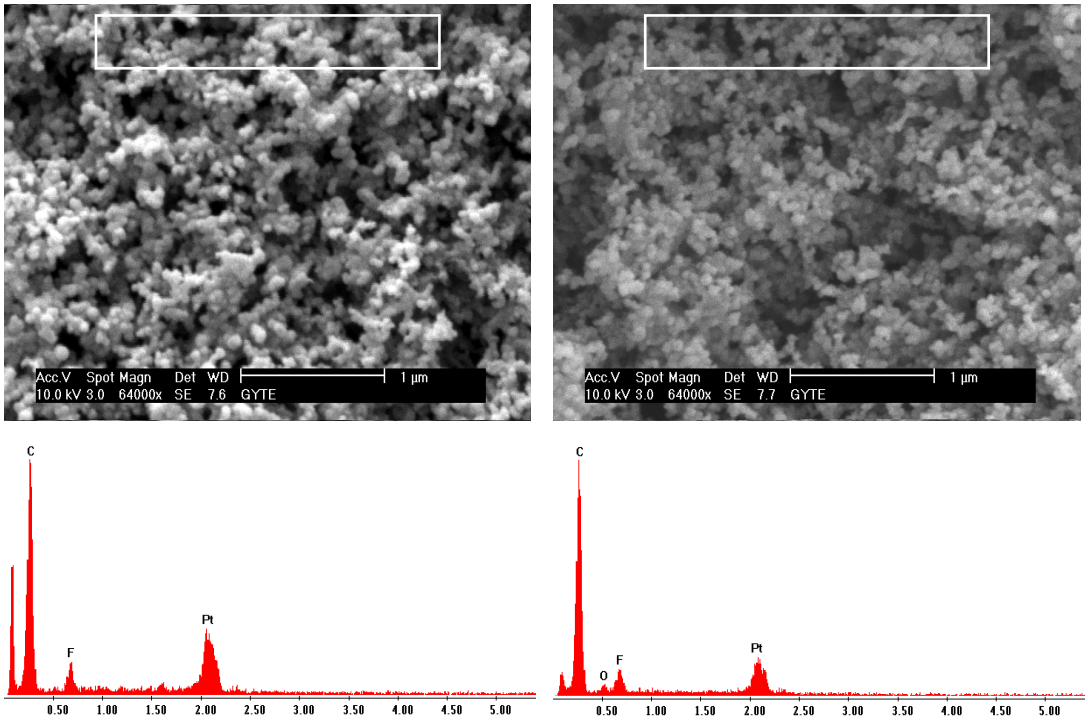
Hazırlanan elektrotların CV ve RDE deneyleri daha öncede belirtilen şartlar altında 0.5M H_2SO_4 çözelti ortamında, termostat yardımıyla istenilen sıcaklıkta yapılmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi CV deneylerinden önce çözelti Ar gazı, RDE deneylerinden önce ise O_2 gazı ile kararlı hale getirilmiş ve deneyler süresince sıvı yüzeyinden gaz geçişi devam ettirilmiştir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için önceki ORR deneylerine dayanarak elektrotlar elektrokimyasal olarak -280 ile 1000 mV (Ag/AgCl) aralığında 100 $mV.s^{-1}$ hızında 50 kez tarama yapılarak ön işleme tabi tutulmuşlardır. RDE polarizasyon eğrileri 200 ile 1600 rpm döngüsel hız aralığında elde edilmiş ve Koutecky-Levich grafikleri (1/j vs. $\omega^{1/2}$) daha önce belirtilen 8.5 ve 8.6 no'lu eşitlikler yardımıyla oluşturulmuştur.

Farklı kalınlıkta Ti İçeren elektrotlar Pt'in (22 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$) dc magnetron sputter tekniği kullanılarak karbon kağıt üstüne kaplanmasıyla elde edilmiştir. Tablo 8.4'de verilen kısaltmalarda *I3/C1/TiX'*deki *X* parametresi Ti ara katmanının farklı kalınlıklarına [Å] karşılık gelmektedir.

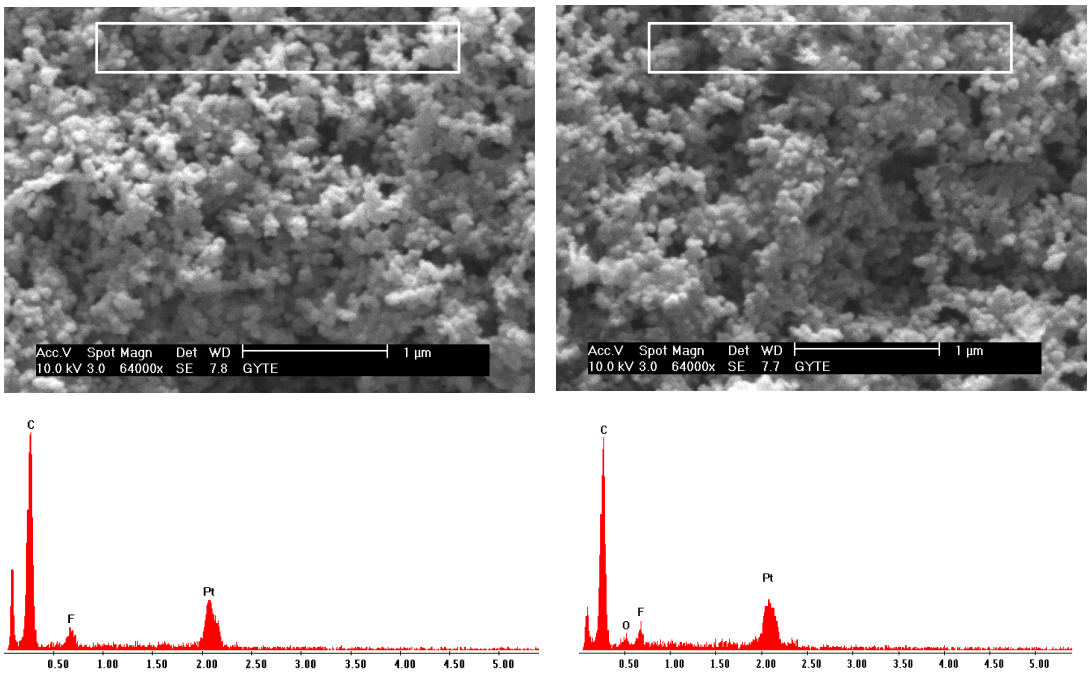
Tablo 8.4. 22 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ yükleme miktarı ile üst katmanında farklı kalınlıklarda Ti katman ve mikroporöz Vulcan XC 72 kaplı hidrokarbon kağıt I3/C1 üstüne sputter ile hazırlanan örnekler.

Örnek No.	**1**	**2**	**3**	**4**
Ti , Å	0	13	22	33
Kısaltma	I3/C1/Ti0	I3/C1/Ti13	I3/C1/Ti22	I3/C1/Ti33

Elektrotların dayanımını arttırmak ve katalizörlerin aktivitesini iyileştirmek amacıyla karbon kağıdının üstüne katalitik Pt film kaplanmadan önce farklı kalınlıklarda Ti katmanları kaplanmıştır. Katalizör tabakasının destek malzemesi üzerine yapışkanlık özelliğini arttırarak elektrotta oluşan kopmalara engel olmak ve aynı zamanda karbon kağıdını reaksiyon bölgesinden izole etmek mümkündür. Yapışkan arakatmanının optimum kalınlığını bulmak için 13, 22 ve 33Å kalınlığındaki Ti katmanlar test edilmiştir. Ar gazı ile doygun 0.5M H_2SO_4 çözeltisinde yapılan döngüselvoltametri deneyleri sonucunda I3/C1/Ti13 numunesindeki 13Å Ti içeren elektrodun elektrokimyasal aktif yüzey alanına, EASA, herhangi bir artı katkısı gözlemlenmemiş ve dayanıklılığını arttırmamıştır. I3/C1/Ti22 örneğinde ise EASA düşük sıcaklıklarda Ti'suz örneğe göre daha yüksek olmakla beraber 40°C'nin üstünde elektrot performansı tekrar düşmekte ve EASA azalmaktadır. Buna karşın I3/C1/Ti33 örneği bütün deney sıcaklığı aralığında daha kararlı bir performans sergilemektedir. I3/C1/Ti33'ün düşük sıcaklıklarda EASA sonuçları Ti'suz örneğe göre daha düşüktür. Fakat EASA artan sıcaklığa karşı sabit bir davranış sergilemektedir ve hem CV hem de RDE deneyleri sonrası yapılan XPS ölçümleri sonucunda herhangi bir kayıp oluşmadığı kaydedilmiştir. Bu bulgular elektrokimyasal deneylerden önce ve sonra yapılan EDX ölçümleri ile de desteklenmektedir ve elde edilen sonuçlar şekil 8.14'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi elektrokimyasal işlemden sonra Pt miktarı destek olmayan I3/C1/Ti0 numunesinde yaklaşık yarı yarıya azalırken I3/C1/Ti33'teki Pt miktarında herhangi bir değişim kaydedilmemiştir.



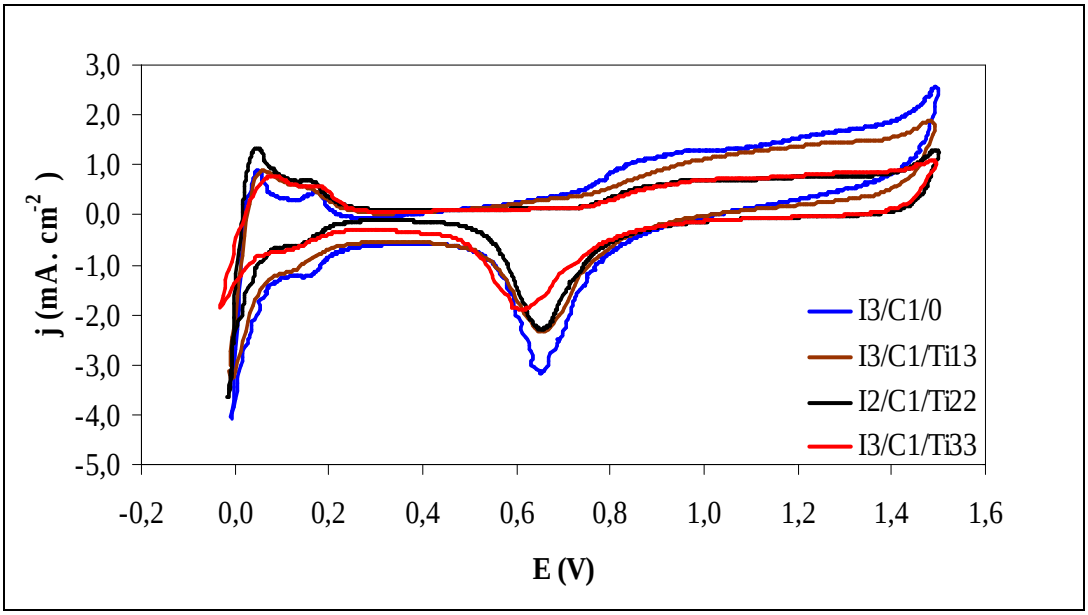
a) I1/C3/Ti0 örneği



b) I1/C3/Ti33 örneği

Şekil 8.14. I3/C1/Ti0 (a) ve I3/C1/Ti33 (b) örneklerinin döngüselvoltametri deneyinden önce (solda) ve sonra (sağda) EDX analizleri.

Şekil 8.15'de 60°C'de bütün numunelerin döngüsel voltametri sonuçları verilmiştir. Hesaplanan EASA sonuçları Tablo 8.5'te verilmiştir.



Şekil 8.15. 60°C sıcaklıkta 0.5M H_2SO_4 çözeltisinde 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogram sonuçları.

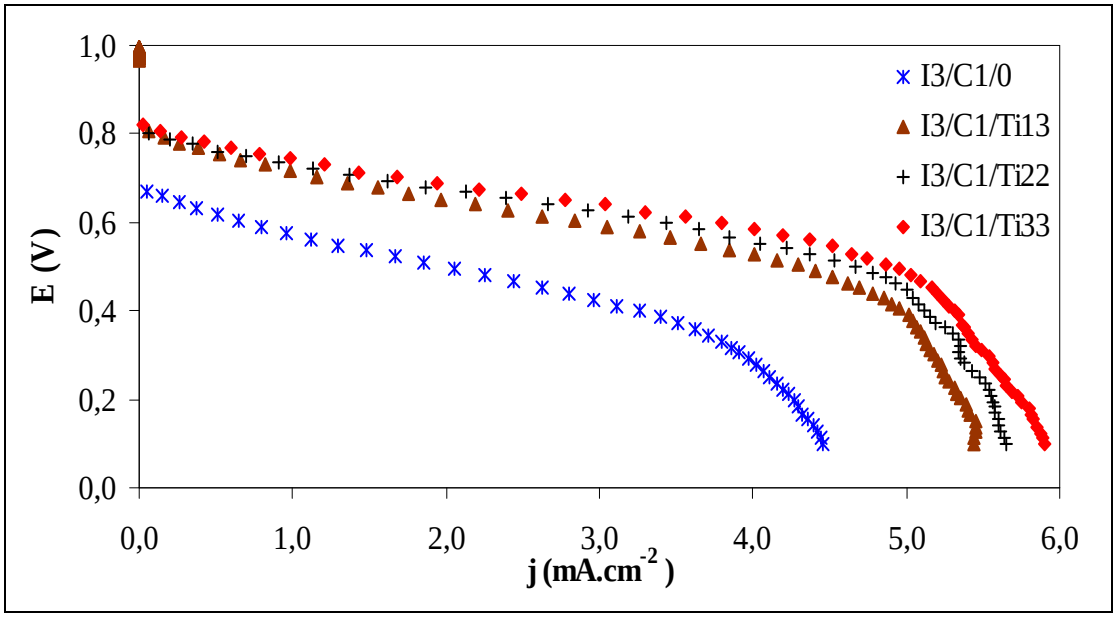
Tablo 8.5. Döngüsel voltamogram deneyleri yardımıyla hesaplanan EASA ($m^2.g_{Pt}^{-1}$) sonuçları

	Örnek	I3/C1/Ti0	I3/C1/Ti13	I3/C1/Ti22	I3/C1/Ti33
Sıcaklık (°C)	30	27.16	23.46	32.16	24.32
	40	33.41	26.51	36.44	25.62
	50	35.98	29.41	33.17	23.52
	60	35.29	31.27	30.56	24.75
	70	28.17	21.61	28.13	26.95
	80	19.6	17.23	19.47	23.35

8.3.3 Döner Disk Eletktrot (RDE) Deneyleri

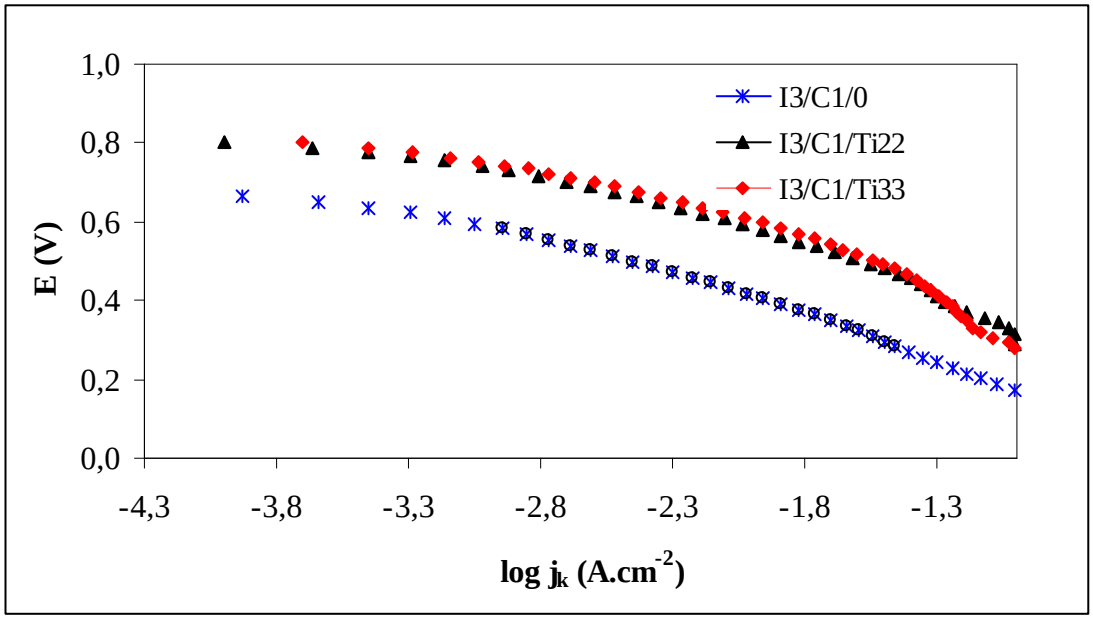
Pt filmlerin oksijen indirgenme reaksiyonu için elektrokatalitik aktivitesi doğrusal tarama voltametrisi metodu ve 8.5 no'lu eşitliği olan Koutecky–Levich grafiği temel alınarak incelenmesini daha önceki bölümlerde belirtilmiştir. RDE polarizasyon grafikleri literatürdeki Pt'nin asidik çözeltideki ORR davranışı ile aynı karakteristiği göstermektedir. Bunlar kinetik bölge, karışık bölge ve kütle transfer

kayıplarının gerçekleştiği bölgelerdir. Çok düşük aşırı gerilimlerde süreç yük transferi ile yönetilirken, 0.75-0.5V mertebesine kadar düşük değerlerde ORR reaksiyonları difüzyon ve kinetik kontrollü olarak devam etmekte ve bundan sonra ise 0.25-0.2V potansiyellerinde difüzyon akım yoğunluğu limit değerler seviyesine inmektedir. Sıcaklığın arttırılmasıyla ORR başlangıç elektrot potansiyelleri daha yüksek anodik değerlere kaymaya başlamıştır ve reaksiyon hızında artış gözlenmiştir. Ti arakatman bulunan örneğin oksijen indirgenmesinin, olmayan I3/C1/Ti0 örneğine göre daha erken (yaklaşık 70-80 mV) başlaması dikkat çekicidir. Bu sonuç bütün sıcaklık aralıkları ve bütün örnekler için kaydedilmiştir. Şekil 8.16'da görüldüğü gibi en belirgin olarak I3/C1/Ti33 numunesinde 30°C'de görülmüştür.



Şekil 8.16. 30 ^{o}C'de 0.5M H_2SO_4 çözeltisinde 1600 rpm döngüsel hızda RDE polarizasyon grafikleri.

Farklı Ti kalınlığında ara katman içeren elektrotların kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrilerinin karşılaştırılması Şekil 8.17'de gösterilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen kinetik parametreler Tablo 8.6'da verilmiştir.



Şekil 8.17. İncelenen örnekler için kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel grafikleri.

Bütün örnekler için bulunan tek Tafel eğimi 120 $mV.dec^{-1}$ sonucuna yakın çıkmaktadır. Bu sonuç reaksiyon Eş. 8.10'a göre ilk elektron transferinin reaksiyonun hız belirleyici basamağı olduğunu göstermektedir.

$$O_2 + e^- \longrightarrow O^-_{2ads} \qquad (8.10)$$

Genellikle Pt yüzeylerde oksitler ORR'nin kinetiğini değiştirmektedir ve farklı Tafel eğimi ortaya koymaktadır. Sputterla kaplanmış Pt katalitik filmler için bu durum söz konusu olamayacağından ORR'nin kuvvetli artışının Ti arakatman üstüne kaplanmış Pt filmlerde başka bir sebebi olmalıdır.

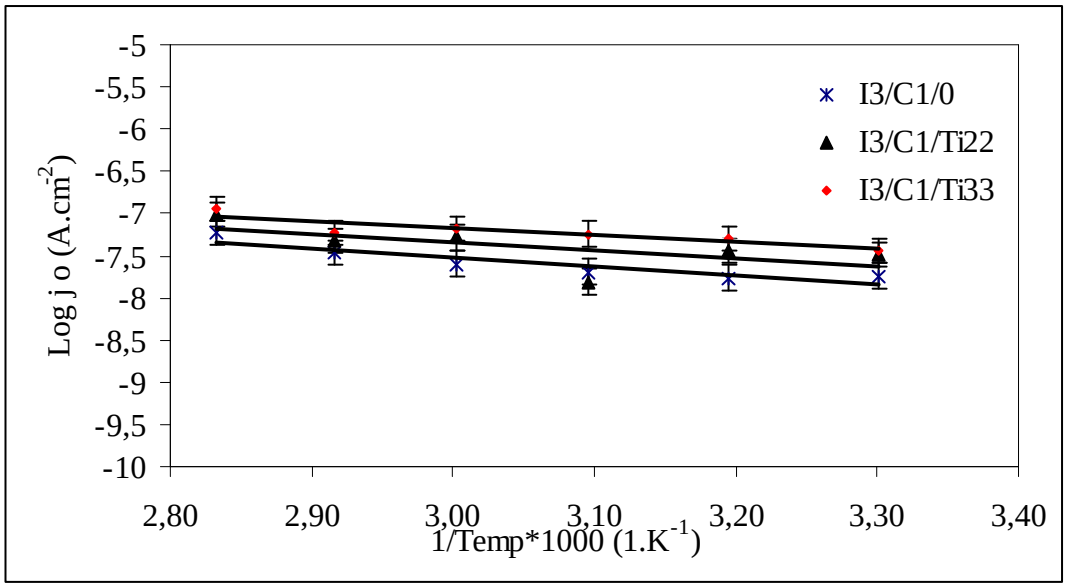
Tablo 8.6. Kütle transfer kayıpları çıkarılmış Tafel grafiklerinden hesaplanan kinetik parametreler.

Örnekler	Sıcaklık (^oC)	b ($V.dec^{-1}$)	j_o^{ap} ($A.cm^{-2}$)	j_o ($A.cm^{-2}$)	ΔG ($kJ.mol^{-1}$)
I3/C1/Ti0	30	-0.158	0.005248	1.832E-08	20.62
	40	-0.166	0.005754	1.722E-08	
	50	-0.156	0.007244	2.013E-08	
	60	-0.146	0.008913	2.525E-08	
	70	-0.149	0.009772	3.468E-08	
	80	-0.138	0.011749	6.031E-08	
I3/C1/Ti22	30	-0.126	0.01047	3.26E-08	18.25
	40	-0.138	0.01318	3.62E-08	
	50	-0.142	0.00513	1.55E-08	
	60	-0.137	0.01585	5.19E-08	
	70	-0.137	0.01349	4.8E-08	
	80	-0.124	0.01862	9.56E-08	
I3/C1/Ti33	30	-0.143	0.00891	3.663E-08	16.04
	40	-0.135	0.0128	4.996E-08	
	50	-0.139	0.0135	5.738E-08	
	60	-0.137	0.0162	6.546E-08	
	70	-0.140	0.0158	5.862E-08	
	80	-0.120	0.027	1.156E-07	

d-metallerinin elektronik karakterleri kendine benzemeyenlerle kombinasyonu genellikle elektrokatalizde göze çarpan bir işbirliği sergilerler. Esas katalitik aktivite hiper-d-metalik faz kaynaklıdır ki bu katalitik yüzeyde hakimdir. Hypo-d-fazı katalizörün genel işleyişine katkıda bulunur ve Strong Metal-Support Interaction (SMSI) olarak adlandırılır. Böyle bir etkinin varlığı ORR'nin başlangıç potansiyelinin daha artıya doğru kaymasını açıklayabilir (şekil 8.16). Eğer bu durum doğruysa SMSI XPS spektrumundaki Pt4f pikinin bağlanma enerjisindeki kaymayı, katalitik yüzeye adsorblanan ara ürünlerin bağ kuvvetindeki değişimi ve ORR'nin aktivasyon enerjisindeki azalmayı da açıkça göstermektedir.

RDE deneyleri bu hipotezi doğrulamak için farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Bu amaçla hesaplanan denge akım yoğunluğunun 1/T'ye karşılık Arrhenius grafiği çizilmiştir.

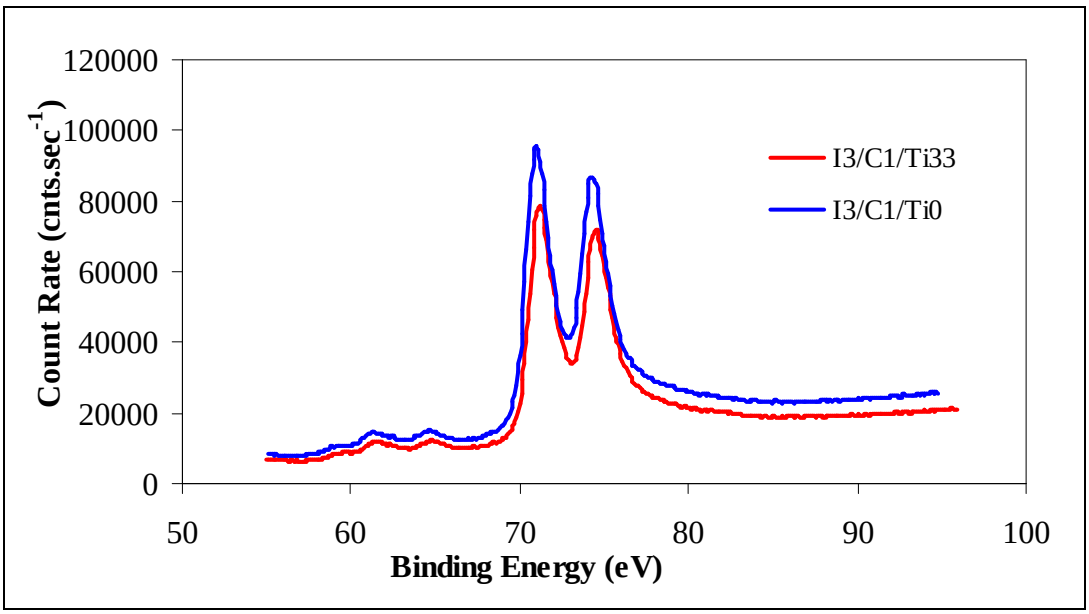
Çok ince Ti tabakasının Pt katalizörünün elektrokimyasal işlem sırasında dayanımını geliştirmediği ortaya konduğundan I3/C1/Ti12 numunesi test edilmemiştir. Diğer numunelerle elde edilen sonuçlar Şekil 8.18'de verilmiştir. Denge akım yoğunluğu test edilen bütün örneklerde sıcaklık artışıyla doğrusal bir artış göstermiştir. Bütün katalitik filmlerin hesaplanan aktivasyon enerjileri sülfirik asit çözeltisinde yapılan çok kristalli Pt deneyleri için literatürde verilen değerlerle (20-25 kJ.mol^{-1}) uyum içindedir. Sputterla kaplanan Pt ince filmlerin yüksek aktivitileri göze çarpmaktadır.



Şekil 8.18. Arakatmanı Ti'lu ve Ti'suz 22 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ test örneklerinin ORR denge akım yoğunlukları için Arrhenius grafiği.

33Å Ti arakatman bulunan örnekte Ti varlığı aktivasyon enerjisini en düşük değer olan 16 kJ.mol^{-1}'e kadar azaltmaktadır. Aktivasyon enerjisinin azalması ORR'nin kolaylaşması anlamına gelmektedir. Eğer Pt Ti tarafından tutulmuşsa reaksiyon aktif Pt bölgelerinde devam etmek için daha az enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu sonuçlar daha önceden verilen ORR potansiyelindeki daha pozitif değerlere doğru kayma, hesaplanan yüksek denge akım yoğunluğu ve Ti destekli katalitik filmlerin iyileşen dayanıklığıyla uyumluluk göstermektedir. Daha önceden bahsedilen hyper-d Pt ve hypo-d Ti metallerinin elektronik etkileşimi sonucu ortaya çıkan SMSI etkisi en iyi I3/C1/Ti33 numunesinde gözükmektedir ve bu hipotezi doğrulamaktadır.

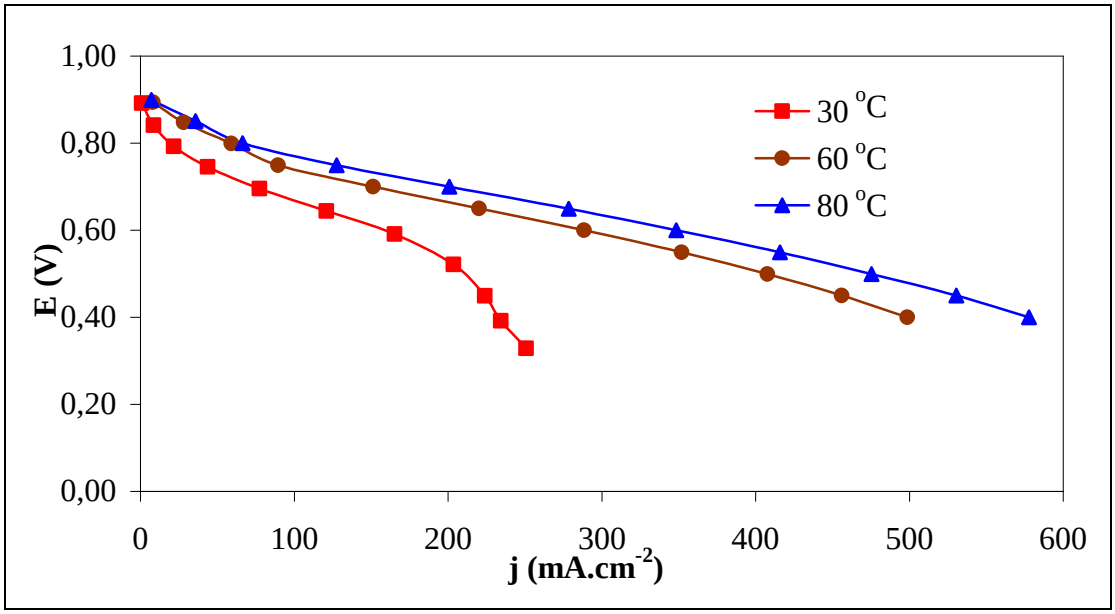
XPS analiz sonuçları bu varsayımı güçlendirmektedir. I3/C1/Ti0 ve I3/C1/Ti33 örneklerinin XPS sonuçları Şekil 8.19'da karşılaştırılmıştır. Ti ilavesi ile Pt_4f piklerinin bağlanma enerjilerinde pozitife doğru hafif bir kayma (yaklaşık 0.20 eV) gözlenmektedir.



Şekil 8.19. I3/C1/Ti0 ve I3/C1/Ti33 örneklerinin XPS spektrumları.

8.3.4 PEM Test Hücresi Deneylerinin Sonuçları

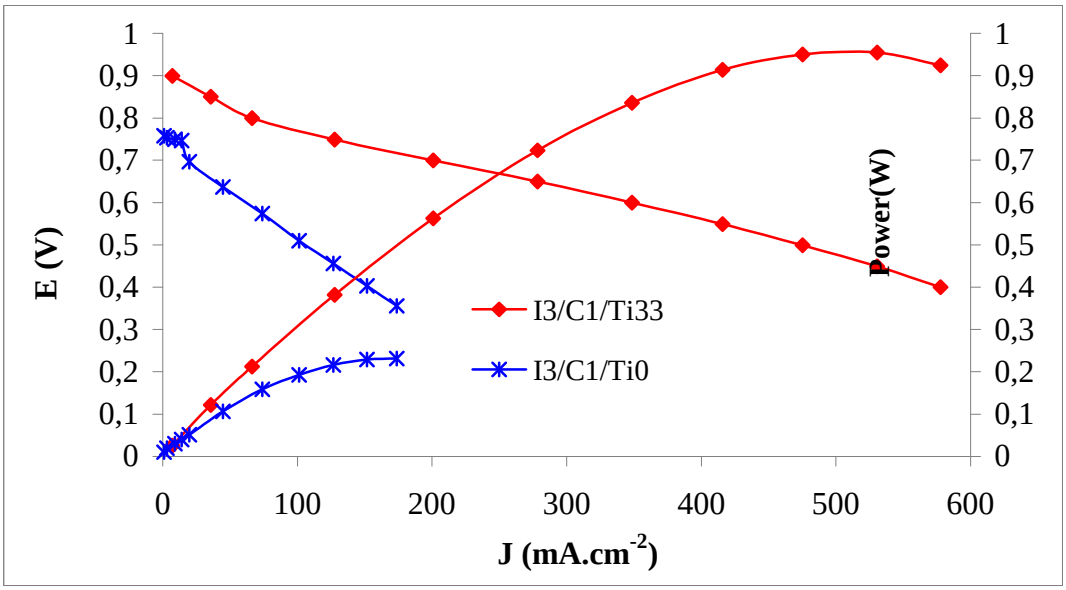
Ultra ince Pt film kaplı elektrotlar PEMFC katodu uygulaması için test edilmişlerdir. Bu amaçla döngüsel voltametri ve RDE deneylerinde en iyi katalitik aktiviteyi gösteren I3/C1/Ti33 elektrot MEA ile birleştirilip laboratuarda tekli PEMFC'deki gerçek çalışma şartlarında ORR'de katot olarak test edilmiştir. Nafyon 115 membran proton taşıyıcı elektrolit olarak ve Ti içermeyen I3/C1/Ti0 da H_2 oksidasyonunda anot olarak kullanılmıştır. Deneyler 30-80 °C sıcaklık aralıklarında ve %100 nemlilikte yapılmıştır. Reaktiflerin (H_2 ve O_2) kısmi basınçları 3 barda sabit tutulmuştur. Deneyler hücre voltajı 0.4V'a geldiğinde kesilmiştir ve deney sonuçları Şekil 8.20'de verilmiştir.



Şekil 8.20. Katotta 22 μgPt kaplı I3/C1/Ti33 ile anotta 22 μg_{Pt} kaplı I3/C1/Ti0'ın farklı sıcaklıklarda PEMFC polarizasyon grafikleri.

Bu sonuçlar aynı Pt miktarına sahip desteksiz elektrot olan I3/C1/Ti0'ın MEA'da elde edilen katod sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Sıcaklığın artması ile her iki numune için de performanslarında artış kaydedilmiş olmakla beraber Ti arakatmanlı numunenin artışı daha baskındır. I3/C1/Ti33 örneğinin katot olarak kullanıldığı MEA 100mV daha pozitif açık devre potansiyeline ve aynı hücre geriliminde üç kat fazla akım yoğunluğuna sahiptir.

Katot tarafındaki yapıya eklenen Ti arakatmanının olumlu katkısı Şekil 8.21'de gösterilmiştir. Burada MEA'nın hücre voltajı ve güç yoğunluğu 80°C için uygulanan akım yoğunluğuna karşı verilmiştir. I3/C1/Ti0'ın katot olarak kullanıldığı MEA'da ise güç yoğunluğu 173mA.cm^{-2}'de maksimum 0.046W.cm^{-2}'ye erişmiştir. Ti olduğu durumda ise güç yoğunluğu fark edilir şekilde artarak 577 mA.cm^{-2}'de 0.195 W.cm^{-2}'ye çıkmıştır. Ti içeren örneklerin artan katalitik aktiviteleri ile uyumlu olan bu sonuçlar sülfirik asit içerisinde gerçekleştirilen CV ve RDE deneyleri ile de kanıtlanmıştır.



Şekil 8.21. Katot olarak I3/C1/Ti0 üstüne 22 μg_{Pt} yüklemesi ile I3/C1/Ti33 üstüne 22 μg_{Pt} yüklemesi ve anot olarak I3/C1/Ti0 üstüne 22 μg_{Pt} yüklemesi ile hazırlanan MEA'ların 80°C'de, %100 nemlilikte, H_2 ve O_2 3 bar kısmi basınçlarında akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak hücre gerilimi ve güç yoğunluğu.

8.4. Pt-Co Katalitik İnce Filmlerin Hazırlanması

PEM tipi yakıt hücrelerinde oksijen indirgenme reaksiyonu için daha aktif elektrokatalizörlerin için çalışmalar devam etmektedir [Wells at al, 2009]. Platinin diğer Ni, Co gibi geçiş metalleri ile alaşım oluşturması oksijen indirgenme reaksiyonu için katalitik aktivitesini önemli ölçüde arttırmaktadır. Özellikle, Pt-Co alaşımları diğer geçiş metalleri ile oluşturulan Pt-M alaşımlarına göre çok daha yüksek oksijen indirgenme aktivitesine sahiptir [Stamenkovic at al, 2006]. Platinin aktivitesindeki bu gelişme alaşımlama sonucunda yapısal ve/veya elektronik özelliklerinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Geçiş metalleri ile platinin alaşımlamak için mikroemülsiyon [Liu at al, 2008, Zhang and. Chan, 2002, Zhang at al, 2004; Xiong and Manthiram, 2005], Polyol indirgenme yöntemi [Santiago at al, 2007, Luo at al, 2006, Luo at al, 2006] ve karbonil grupların termal parçalanması [Do at al, 2007, Chen at al, 2006, Huang at al, 2006, Yamada at al, 2005] gibi birçok yöntem mevcuttur. Bu tekniklerde kobalt atomunun platinin kafes yapısı içerisine katı çözelti olarak difüze olabilmesi için yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi gerekmektedir. Fakat bu sinterleme işlemi katalizörlerin topaklanmasına ve metal

parçacıkların istem dışı büyümesine sebep olur. Oluşan bu topaklanma ve partikül boyutundaki artış sonucunda katalizörlerin akif yüzey alanında azalma meydana gelir. Ayrıca, soy olmayan metaller elektrot yüzeyinde elektrokimyasal çözünme gösterir ve çözünen metal partikülleri membran tabakasını zehirleyebilir [Wells at al, 2009, Sarkar at al, 2009, Liu and Manthiram, 2009].

Fakat, son birkaç yıldır platinin diğer bir metalin üzerinde tek tabaka veya alttabaka olarak bulunması katalizör aktivitesinde çok fazla kayıp oluşturmadan yükleme miktarlarını önemli ölçüde düşürmüştür [Yu at al, 2009, Sasaki at al, 2003, Vukmirovic at al, 2007].

Platin aktivitesini etkilemeden yükleme miktarını azaltmanın veya aktivitesini arttırmanın diğer bir yöntemi core-shell yapısındaki elektrokatalizörlerin hazırlanmasıdır. Bu core-shell yapıları platinin tektabaka/alttabaka olarak geçiş metalleri yüzeyine kaplanması ile oluşmaktadır. Yapısı dolayısıyla Pt ile core metalinin elektronik olarak etkileşimi Pt'nin elektronik yapısını etkilemekte ve aktivasyonu arttırmaktadır [Adzic at al, 2007, Zhangat al, 2005]. Son birkaç yıldır, core-shell yapısındaki nanopartiküller düşük maliyetleri, potansiyel yapıları ve/veya elektronik etkileri ve son derece iyi katalitik özelliklerinden dolayı yaygınlaşmıştır. Literatürde core-shell yapısını hazırlamak için birçok yöntem mevcuttur. Fakat, yapılan literatür taramasında bu yöntemler arasında sputter magnetron yöntemine rastlanmamıştır.

Pt/Co kaplamaların hazırlanması sırasında Pt için daha önce verilen şartlar aynen kullanılmıştır. Bu çalışmaya ek olarak bu kısımda kullanılacak metal olan Co için de aynı kalibrasyon çalışması daha önce belirtildiği gibi tekrarlanmış ve kaplama sırasında kullanılan güç, gaz basıncı ve hedef ile kaynak (Co) arasındaki mesafe şartları optimize edilmiştir. Bu çalışma doğrulutusunda elde edilen ve sabitlenen şartlar aşağıda verilmiştir;

Co Kaplama Şartları:
Kaplama Hızı: 0.3Å/sn
Ar Basıncı:$2x10^{-3}$mbarr
Ar Gaz Akış Hızı: 2.5sscm (99,9999)

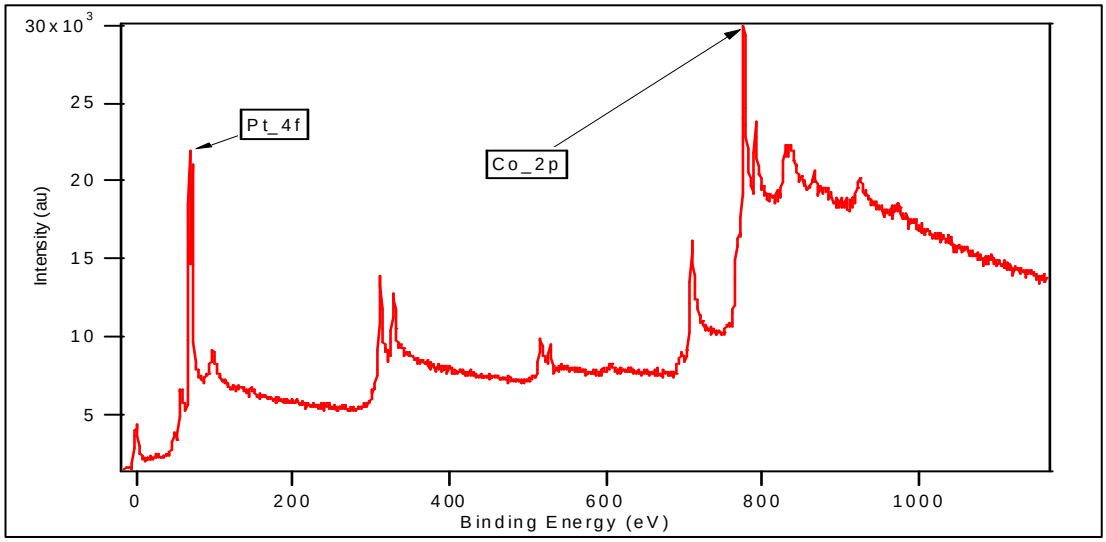
RF Güç:25W
Hedef ile Kaynak Arasındaki Mesefe: 50mm

Z Tang vd. yapmış oldukları çalışmada membran ve katalizör arasında konulan 5nm kalınlığındaki Co tabakasının performansı arttırdığını belirtmişlerdir[Tang at al, 2009]. Bundan dolayı kaplamalar yapılırken en üst tabakada Co kalması sağlanmıştır. Başka bir çalışmada ise tabakalar halinde kaplanan Pt-Ru kompozit katalizör tabakasının katalitik aktivitesinin kaplama yöntemine göre değişkenlik gösterdiği belirtilmiştir [Chang and Chang, 2006].

Karbon kağıdı üzerine yapılacak olan Platin Kobalt çalışmasının ilk amacı yakıt hücresi için ideal kaplama şeklini belirlemek ve sonrasında Pt-Co oranlamasını gerçekleştirmektir. Bu amaç doğrultusunda ilk deneyler de Pt miktarı 22 $\mu g.cm^{-2}$ olarak sabit alınmıştır. Fakat daha sonraki çalışmalarda kullanılan Pt miktarı artan Co oranına bağlı olarak azaltılmıştır.

Sputter yöntemi ile farklı Pt/Co oranlarında camsı karbon üzerine hazırlanan elektrotlarda en etkin oran 3:1(Pt/Co) olarak bulunmuştur ve bu çalışmalar baz alınarak ilk deneylerde 3:1(Pt/Co) oranı üzerinden başlamıştır.

Sputter sisteminde Pt ve Co hedef metalleri elementel olarak bulunur. Böylelikle istenen orandaki karışımı elde etme olanağı bulunmaktadır. Fakat karbon kağıt altlıklar yüksek sıcaklıklara kadar ısıtmaya dayanıklı değildirler. Yüksek sıcaklıklar özellikle üstlerinde bulunan karbon desteğin bozulmasına ve dökülmesine, ayrıca sistemin içine gaz salınımına ve bunun sonucunda vakum değerlerinde düşüşe neden olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı oluşturulan filmlerde tam anlamıyla istenen Pt-Co karışımının elde etmek için Pt ve Co kısa süreli ve art arda kaplanarak çok katlı bir yapı elde edilmiştir. PtCo 3:1 oranını yakalamak için 1sn Pt'e karşılık 7sn Co kaplanmış ve bu işlem 150 kere tekrarlanarak sonuçta 22 μg_{Pt} yüklemesine sahip filmler üretilmiştir. Önceki çalışmalarla karşılatırma yapabilmeyi kolaylaştırmak için 22 $\mu g.cm^{-2}$ Pt katalizör yüklemesi değiştirilmemiştir. Elde edilen kompozit malzemenin yapısı ve morfolojisi XPS analizi ile incelenmiştir.

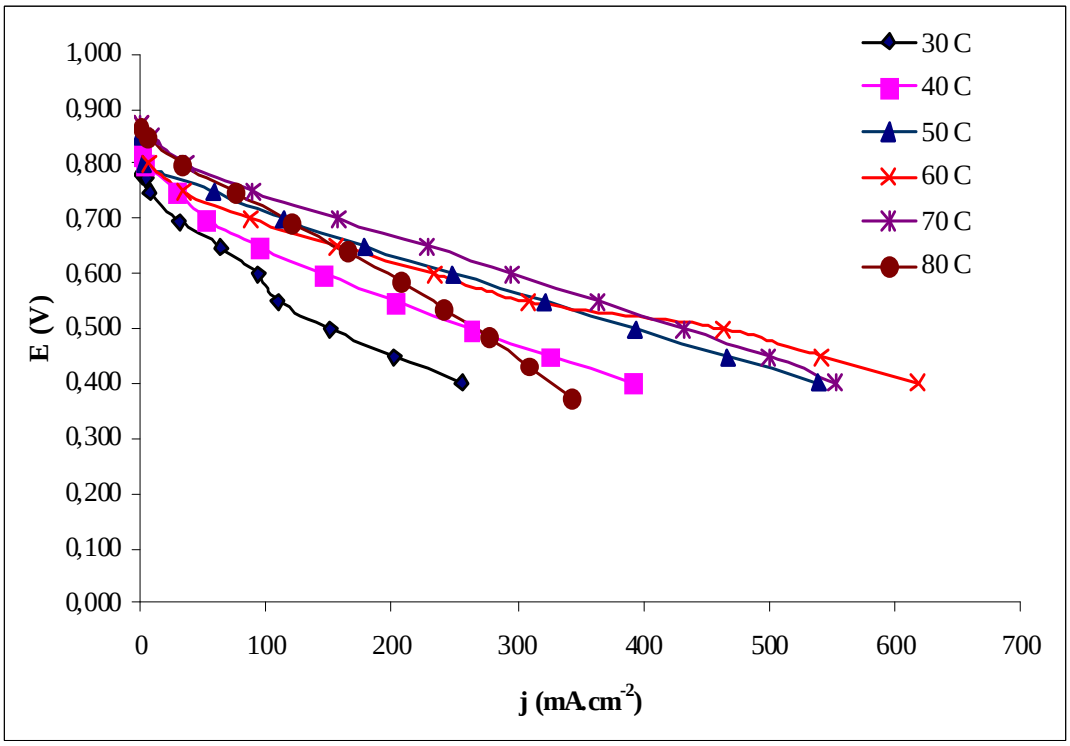


Şekil 8.22. Si (100) alttaş malzeme üzerine Platin Kobalt kaplamasının ardından alınan XPS spektrumu.

Literatürde yapılan benzer çalışmalarda XPS spektrumunda veya XRD spektrumunda kobalta ve/veya oksit bileşiklerine ait pikler gözükmemektedir. Bunun da sebebibinin kaplanan Co'ın amorf yapıda olabileceği düşünülmüştür. Ancak hazırlamış olduğumuz katalizör tabakalarında en üstte çok ince bir kobalt tabakası bulunmakta ve bundan dolayı Şekil 8.22'de Co_2p piki görülebilmektedir.

İlave edilen Co'ın etkisini daha iyi araştırabilmek için PEM yakıt hücresi testlerinde hem anot hem de katot bölgesinin aynı olmasına özen gösterilmiştir. Bundan dolayı anot ve katot elektrotları Pt miktarı sabit kalmak şartıyla PtCo 3:1 oranında hazırlanmıştır.

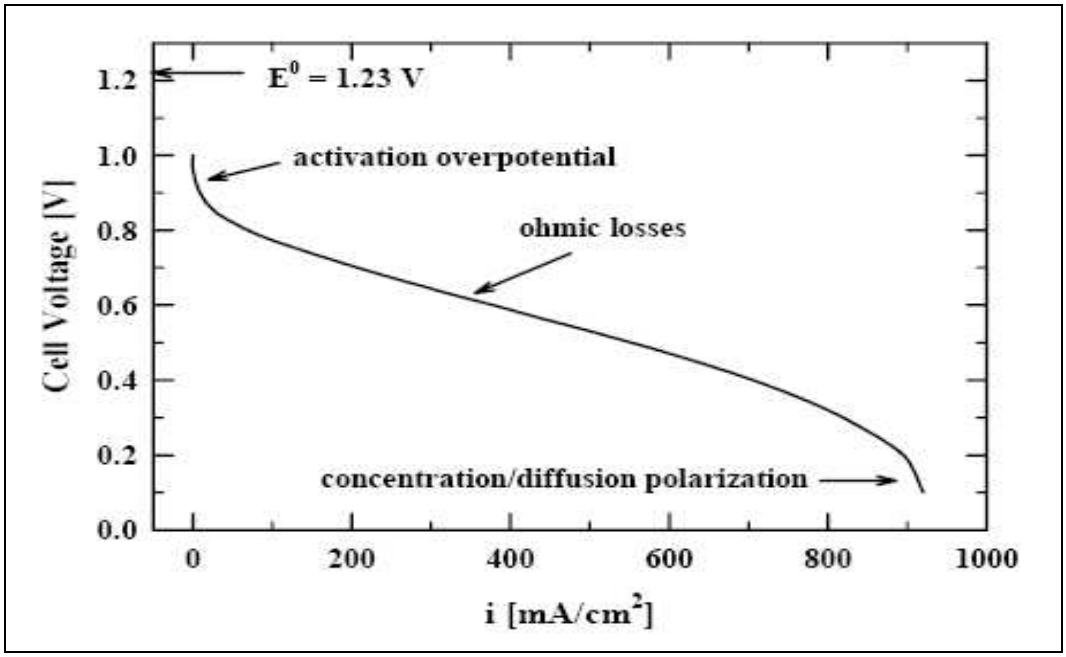
Daha önceki PEM deneylerinde kullanılan membran Nafyon 115 iken bundan sonraki deneylerde kullanılacak olan membran zorunluluktan dolayı Nafyon 212'ye döndürülmüştür. Pt/Co 3:1 oranında hazırlanan elektrotların PEM test sonuçları Şekil 8.23'de gösterilmiştir.



Şekil 8.23. PtCo(3:1) (Anot) - PtCo(3:1) (Katot) ve Nafyon 212 ile hazırlanan MEA' nın Yakıt Hücresi test sonucları.

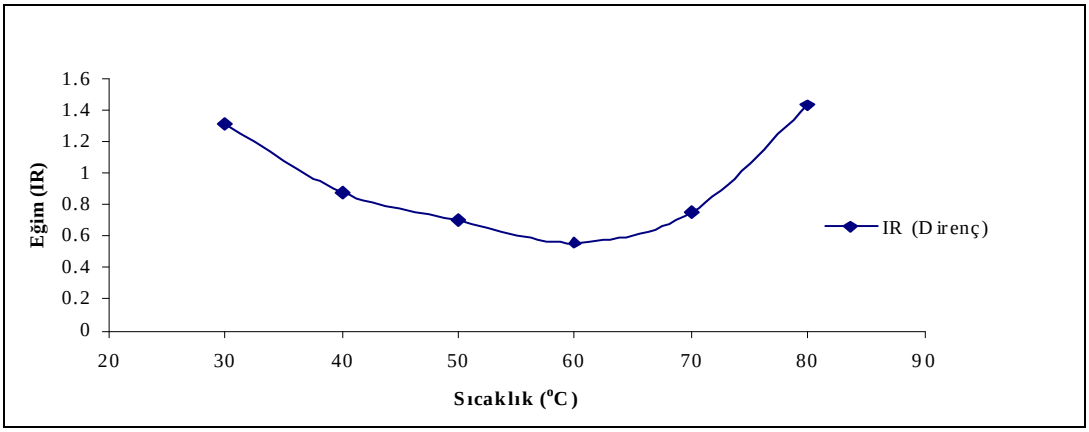
Şekil 8.23'te maksimum akım yoğunluğu 60°C'de görülmektedir. 80 ^{o}C sıcaklıkta yakıt hücresi performansında önemli oranda bir düşüş meydana gelmektedir, fakat buradaki düşüşün sebebi Pt katalizörlerinin çözünmesi değildir. Çünkü artan sıcaklık ile birlikte açık devre potansiyelinde bir değişim oluşmamaktadır. Daha önce de belirtildiği üzere Potansiyel – Akım yoğunluğu grafiğinde 0,7 - 0,4V arasında direnç kayıpları etkin rol oynamaktadır. Polarizasyon eğrisinde bu bölgenin eğimi Ohmik dirençlerden kaynaklanan kayıpları göstermektedir. Yakıt hücresinin açık devre potansiyelini veren 8.11 nolu denklemde IR ohmik direnç kaybını belirtmektedir. Ohmik direnç kaybı H^{+} iyonlarının membrandan geçişinin engellenmesi ve/veya reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan elektronların dış devreden iletiminin engellenmesinden kaynaklanabilmektedir.

$$V_{cell} = E_{cathode} - |\eta_{cathode}| - (E_{anode} + |\eta_{anode}|) - \underline{IR} \qquad (8.11)$$



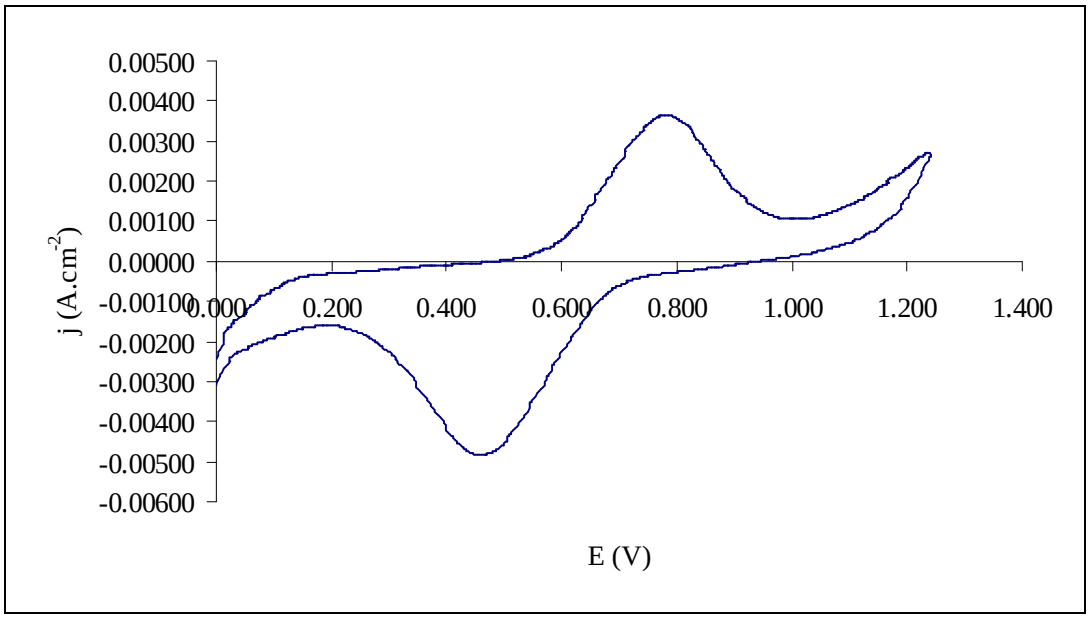
Şekil 8.24. PEM için Akım – Voltaj eğrisi. Farklı aşırı gerilimlerden dolayı meydana gelen kayıplar gösterilmektedir.

Şekil 8.23 için her bir sıcaklıktaki polarizasyon eğrilerinin 0,4 – 0,7 V aralığındaki eğimi hesaplandığında en küçük direnç 60°C için bulunmuştur. Şekil 8.25'de sıcaklığa bağlı hesaplanan direnç değişimleri gösterilmiştir. Artan sıcaklık ve geçen süreyle birlikte katalizör yüzeyinden membrana proton geçişi zorlaşmıştır. Bu proton geçişinin engellenmesinin iki temel nedeni olabilir. Bunlardan birincisi; 80°C'de membranın kuruma yapması, diğeri sebep ise membran ile katalizör arasında protonun geçişini engelleyen bir direnç tabakasının oluşması olabilir. Deneyler sırasında gazlar 100% nemli olarak hücreye verirdiğinden membranın 80°C'de kuruması beklenmemektedir.



Şekil 8.25. Sıcaklık ile Ohmik Direnç değişimi.

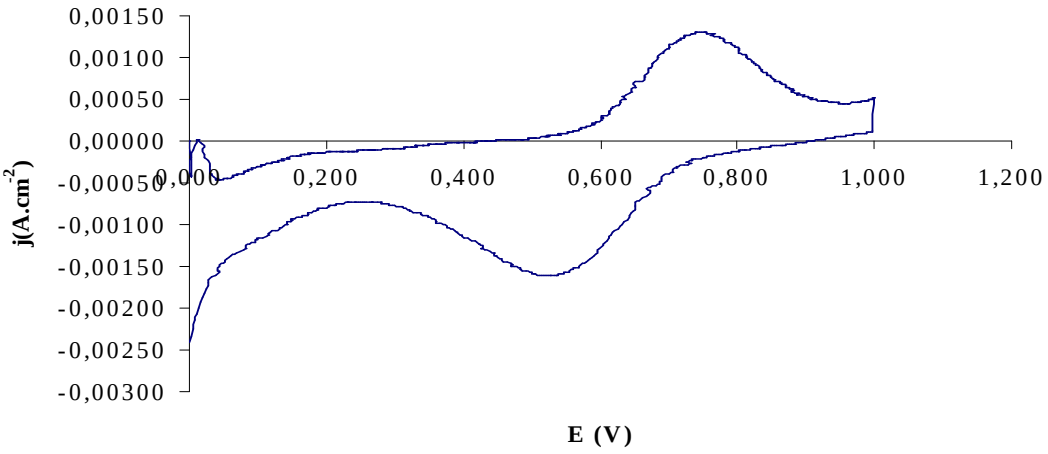
Oluşan bu direnç artışının hangi sebepten dolayı gerçekleştiğini belirleyebilmek için gerek anot gerekse katot kısmında kullanılan PtCo(3:1) numunesinin döngüsel voltametri deneyleri O_2 ortamında ve çok düşük tarama hızlarında (10 mV/s) yapılmıştır. Buradaki amaç yakıt hücresinin katot kısmı ile benzer şartları sağlamak ve yüzeyde meydana gelen değişimleri gözlemleyebilmektir. Şekil 8.26'da elde edilen polarizasyon eğrisi görülmektedir.



Şekil 8.26. 0,5M H_2SO_4 ortamında, 60°C'de 10 mV.s^{-1} tarama hızında ve O_2 atmosferinde yapılan CV test sonucu.

Şekil 8.26 gösteriyor ki anodik yönde yaklaşık 0,6V dan başlayıp 1,0V a kadar devam eden bir oksitlenme piki görülmektedir. Katodik yönde ise yaklaşık 0,7V dan başlayıp 0,2V' a kadar devam eden bir indirgenme piki bulunmaktadır. Oksitlenme pikinin kobaltın oksitlenme piki olduğu bilinmektedir. Fakat İndirgenme pikinin kobalta ait olup olmadığını bu şartlarda söylemek zordur. Çünkü platinde yaklaşık bu potansiyel aralığında indirgenme reaksiyonu göstermektedir. Bunun için aynı örneğin döngüsel voltametri deneyleri N_2 ortamında ve aynı şartlarda tekrarlanmıştır. Daha önceki döngüsel voltametri deneylerinde görüldüğü üzere N_2 atmosferinde bu potansiyel aralığında platinin oksitlenmesi ve oksijenin indirgenme reaksiyonları ortamda yeteri kadar oksijen bulunmamasından dolayı yeterince belirgin değildir. Ancak kobalt ilave edilmiş olan bu numune de tersinir olarak anodik yönde bir

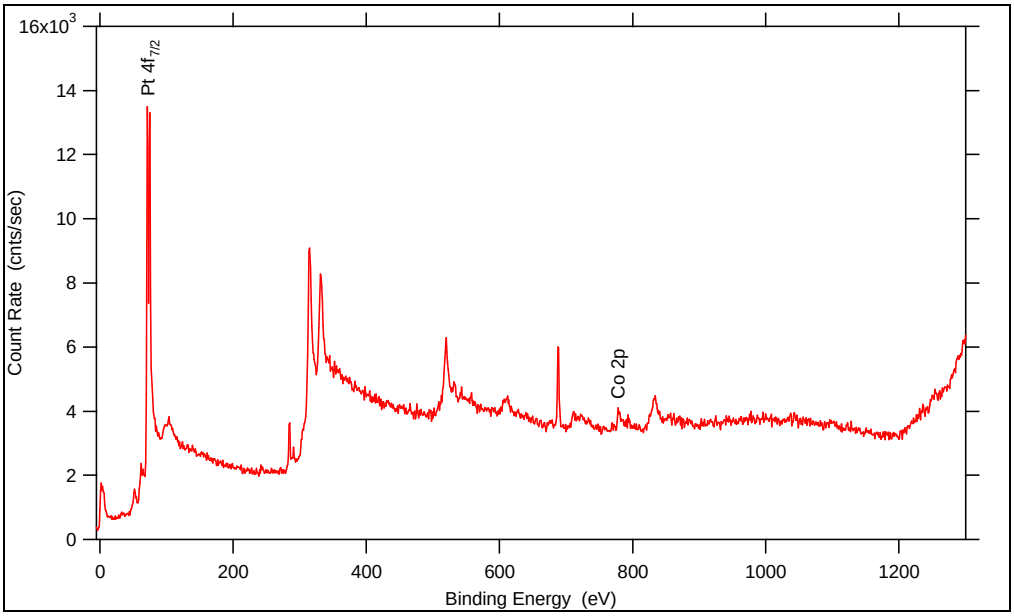
oksitlenme ve katodik yönde de bir indirgenme reaksiyonu net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 8.27. 0,5M H_2SO_4 ortamında, 60°C'de 10 mV.s^{-1} tarama hızında ve N_2 atmosferinde yapılan CV test sonucu.

Buna bağlı olarak oksijen ortamında kobaltın oksitlendiği ve oluşan oksit tabakasının yüzeyde bir direnç filmi oluşturduğu düşünülmektedir. MEA'nın hazırlanışında proton iletkenliğini arttırak ve gaz difüzyon tabakasının gözenekleri içerisinde bulunan katalizörleri de aktif olarak kullanabilmek için karbon kâğıtları ile Nafyon membran arasına 15 µl/cm^2 olacak şekilde %5'lik Nafyon sıvı çözeltisinden damlatılır. Bilindiği üzere Nafyon fluorine içermektedir ve çok yüksek bir elektronegatifliğe sahiptir. Elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında elektronegatifliği O_2'ye göre çok daha yüksek F'ler katalizör tabakasında bulunan platin ve kobaltı ayrıştırmakta ve kobaltı Co^{+2} şeklinde yükseltgemektedir. Her iki iyon daha sonra eş zamanlı olarak katalizör yüzeyine çökelmekte ve oksitlenmektedir. Oksitlenen kobalt katalizör yüzeyini kaplamakta ve anot kısmında yükseltgenen H^+ iyonlarının katot kısmına geçişini engellemektedir. Bu da önemli ölçüde bir performans düşüşüne yol açmaktadır.

Döngüsel voltametri deneyleri yapılan numunenin daha sonra XPS analizleri yapılmış ve yüzeyde kobalt ve yüksek miktarda platin bulunduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 8.22 ile karşılaştırıldığında Co pikinin önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Bu XPS sonuçları bizim yorumlarımızı desteklemektedir.

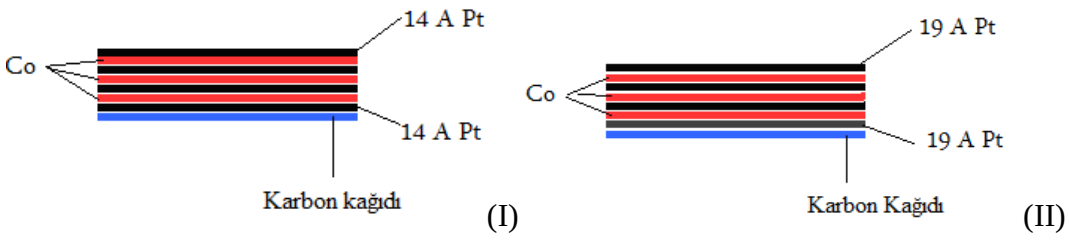


Şekil 8.28. PtCo(3:1) numunesinin CV deneyinden sonraki XPS spektrumu.

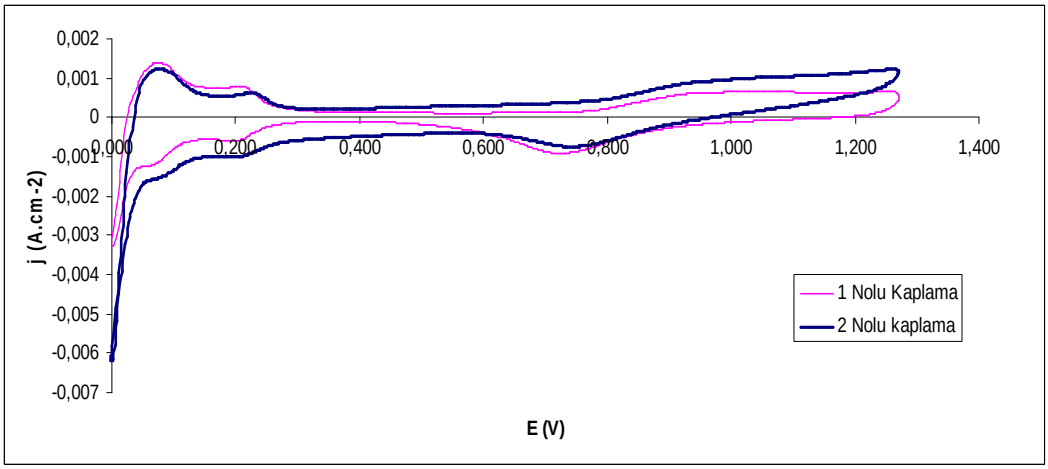
Bu deneyler sonucunda tercih edilen yönteme göre hazırlanan katalizör tabakalarının istenilen yapıyı sağlayamadığı, yüzeyde bulunan kobaltın oksitlenmesi nedeniyle yakıt hücresi için uygun olmadığı görülmüştür. Bu sebepten dolayı farklı kaplama yöntemleri üzerine çalışılmaya başlanmıştır.

Core-shell yapısını oluşturmaktaki amaç kolay oksitlenen Co'ı merkeze yerleştirmek ve etrafını Pt ile çevreleyerek gazlar ile temasını engellemektir. Bundan dolayı kaplama sırasında başlangıç ve bitiş tabakaları Pt olarak değiştirilmiştir.

Yüzeye ve alt tabakaya farklı kalınlıklarda Pt tabakası konulmuş ve orta kesim ise Pt ve Co'ın tabakalar halinde ve bir sandviç şeklinde hazırlanması uygun görülmüştür. Şekil 8.29'da görüldüğü üzere ilk ve son tabakası 14 Å platin ve 19 Å platinden oluşan katalizör tabakaları hazırlanmıştır. Kırmızı tabakalar kobalt metalini, siyah tabakalar ise platin metalini belirtmektedir.



Hazırlanan numunelerde platin miktarı ve kobalt miktarı sabit; 22 µgr/cm^2 platin ve buna bağlı olarak PtCo (3:1) oranında kobalt bulunmaktadır. Ancak araya ilave edilen kobalt tabakalarının kalınlıkları ilk ve son tabakadaki Pt kalınlığına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Hazırlanan örneklerin ilk önce döngüsel voltametri ile aktif yüzey alanları ve döner disk elektrot deneyleri ile de değişim akım yoğunluğu hesaplanmış ve bu hesaplamalar sonucunda elde edilen değerler Tablo 8.7'de verilmiştir.

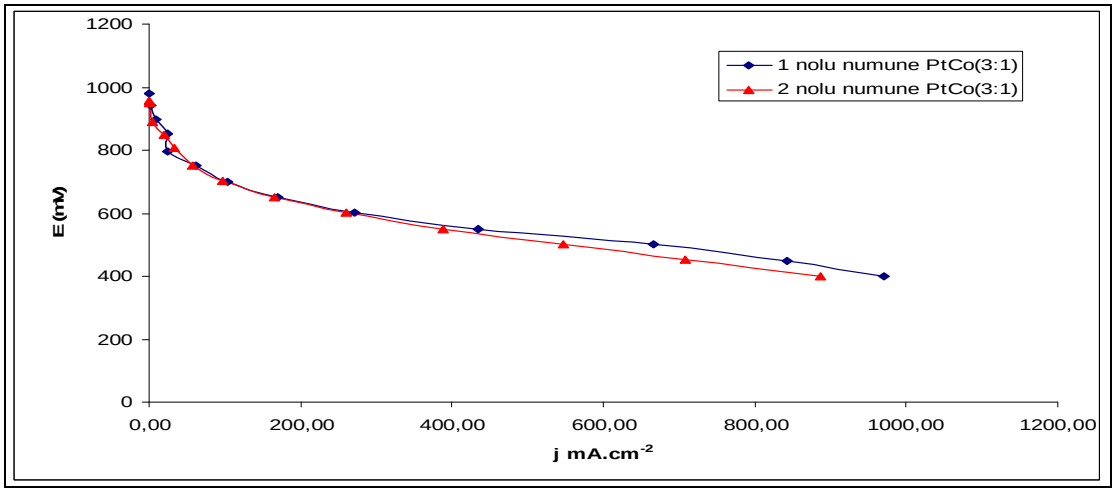


Şekil 8.29. Farklı kaplama yöntemlerinin 0.5 M HCl çözeltisinde, 100 mV.s^{-1} tarama hızında CV sonuçları.

Tablo 8.7. Aktif yüzey alanları ve Değişim akım yoğunlukları.

Numune	**1 Nolu Numune**	**2 Nolu Numune**
ESA [m^2.gr$_{Pt}^{-1}$]	38,46063	28,78972
J^o_{ap} [mA/cm^2]	7.67x x10^{-9}	1.47x10^{-8}

Tablo 8.7'de görüldüğü üzere yüzeydeki platin tabakasının kalınlığının artması aktif yüzey alanında önemli bir düşüş meydana getirirken değişim akım yoğunluğunda artışa sebep olmaktadır. Bu da oksijen indirgenme reaksiyonu için gerekli olan aktivasyon kayıplarının azalması anlamına gelmektedir. Aynı numunelerin PEM testleri daha önceki deneylere uygun olarak gerçekleştirirdi. Yakıt hücresi deneylerinin parametrelere bağlı olarak değişkenlik gösterdiği bilinmekte ve bundan dolayı da MEA hazırlama işlemi ve deney şartlarında herhangi bir değişiklik yapılmamasına özen gösterilmiştir. 2 farklı numunenin yakıt hücresi deney sonuçları Şekil 8.30'da görülmektedir.



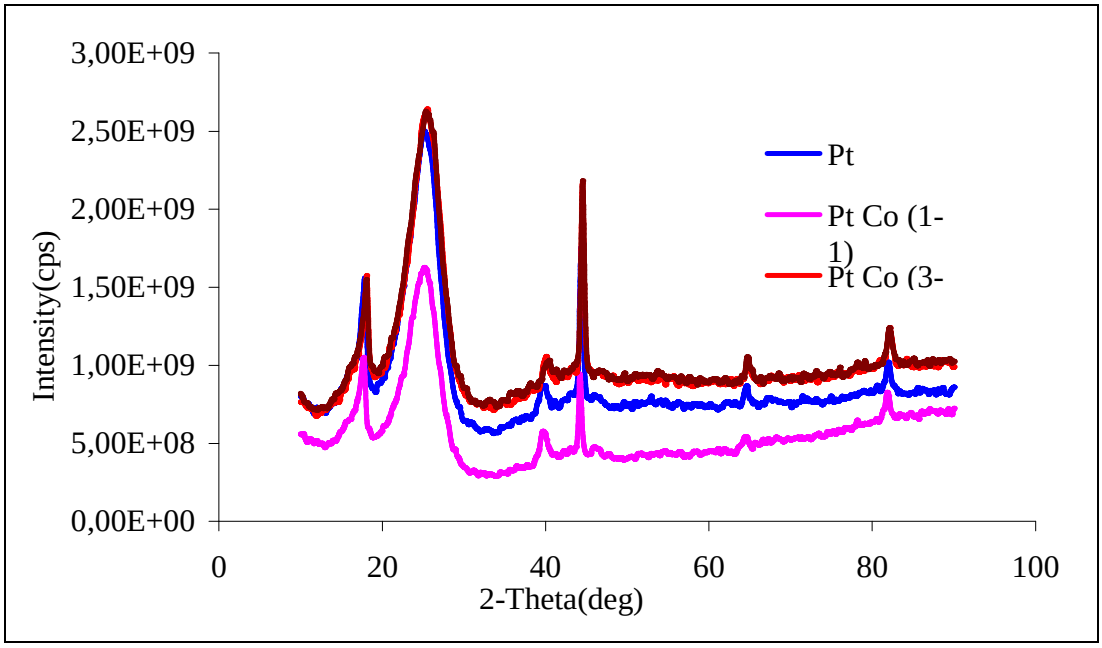
Şekil 8.30. Farklı kaplama yöntemleri ile hazırlanan elektrotların yakıt hücresi testleri (Anot Pt-Katot PtCo(3:1) , 3 bar gaz basıncı, 80 ^{o}C sıcaklık.

Şekil 8.30'dan görülebildiği üzere özellikle aktivasyon kayıplarının etkin olduğu bölgede, düşük aşırı gerilimler de, çok fazla bir fark görülmemekte, difüzyon kontrollü bölgelerde ise 1 nolu numune için yaklaşık 0.5V değerinden sonra kütle transferi kayıplarından dolayı performansta azalma meydana gelmektedir. Buna karşılık 2 nolu elektrot için tarama aralığında kütle transferi kayıpları oluşmamaktadır. Şekil 8.29 incelendiğinde 2 nolu numunenin çift tabaka kapasitans bölgesinin daha geniş olduğu görülmektedir. Çift tabaka bölgesinin genişliği yapının gözenekliliği ile doğrudan ilişkilidir [Huang and Lai, 2006]. Bu sonuça göre 2 nolu elektrot daha poroz bir yapıya sahiptir ve bundan dolayı yakıt hücresi içerisinde gazların aktif bölgeye gelişini ve reaksiyon ürünlerinin aktif bölgeden daha kolay uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bu sonuçlara göre 2 nolu elektrotun yakıt hücresi için daha elverişli olduğu düşünülmektedir.

8.4.1 Farklı Oranlarda PtCo Katalizör İçeren Elektrotların Hazırlanması

Uygun kaplama şeklinin belirlenmesinden sonra farklı platin kobalt oranları denenmiştir. Üç farklı (1:3, 1:1 ve 3:1) atomik oranda PtCo elektrokatalizörleri, önceki çalışmalardan farklı olarak toplam metal yükleme miktarı 22 μgr.cm^{-2} olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu çalışmanın öncelikli amacı, PEM tipi yakıt hücrelerinin ticarileşmesindeki en büyük engel olan Pt katalizör miktarını azaltmaktır. PtCo

Katalitik tabakaları Pt ve Co'ın tabaka tabaka kaplanması ile oluşturulmuştur. Bunun için Pt ve Co hedef metalleri sırasıyla DC ve RF gunlarına takılmışlar. DC gunda bulunan Pt RF gunda bulunan Co sırasıyla 25 W ve 15 W güç uygulanarak kaplama huzları Co için 0.1 Å/sn ve 0.3 Å/sn olarak ayarlanmıştır. Her iki hedef metal aynı anda çalıştırılmaya başlanır ve numune tutucu sırayla iki hedef metalin de altına hareket ettirilerek tabaka tabaka kaplanması sağlanır. İstenile orana göre kaplama yapılan örnek hedef metalin altında bekletilir. PtCo atomik oranına göre kaplama süresi ve döngü sayısı farklılık gösterebilmektedir. PtCo katalizörlerinin toplam yükleme miktarları 22μgr/cm^{-2} ve oluşturulan filmi kalınlığı ise 300 Å olmaktadır. Şekil 8.31'de saf platinin ve farklı oranlardaki PtCo elecktrokatalizörlerinin XRD saçılım sonuçları görülebilmektedir.



Şekil 8.31. Saf Pt ve farklı oranlardaki Pt/Co elektrotlarının XRD eğrileri.

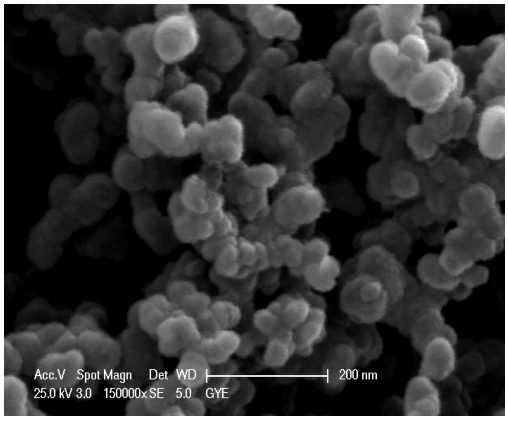
Bütün elektrokatalizörlerde görülen 2Θ= 18°, 24,6^o ve 44,51^o saçılım eğrileri katalizör destek malzemesinden kaynaklanmaktadır. Bunlar ile birlikte platinin YMK yapısındaki (111), (220) ve (311) eğrileri görülmektedir. Metalik kobalta veya kobaltoksit bileşenine ait herhangi bir pik bulunmamaktadır. Bununla beraber Pt piklerinde herhangi bir kayma gerçekleşmemiştir. Bu durum Pt ile Co'ın alaşım oluşturmadığını net bir şekilde göstermektedir. Her bir elektrokatalizör için partikül boyutu ve Pt kafes parametresi Pt'e ait (111) pikinin genişliğinden Scherner denklemi vasıtası ile hesaplanmış ve elde edilen değerler Tablo 8.8'de verilmiştir.

Tablo 8.8. Pt (111) pikinden hesaplanan partikül boyutu ve kafes parametresi.

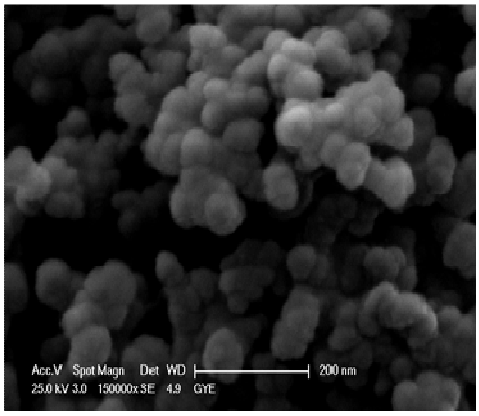
Örnek	Kafes Parametresi (Å)	Partikül Boyutu (nm)
Pt	3,921	5,7
PtCo(3:1)	3,91	7,1
PtCo(1:1)	3,93	7,1
PtCo(1:3)	3,86	3,9

Tablo 8.8'den görüldüğü üzere PtCo(3:1) ve PtCo(1:1) elektrokatalizörleri için Co ilavesi Pt kafes parametresini etkilemezken, partikül boyutunu oldukça arttırmaktadır. Buna karşılık, PtCo(1:3) elektrokatalizörü için Co ilavesi ile Pt kafesinde bir büzülme ve partikül boyutunda da önemli ölçüde bir azalma meydana gelmektedir. 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.

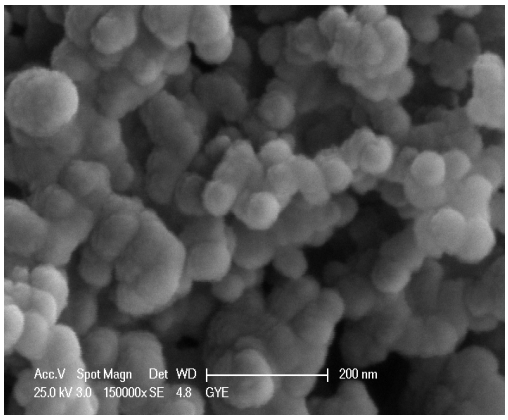
Şekil 8.32'de hazırlanan farklı atomik oranlardaki PtCo elektrotlarının SEM görüntüleri ve Şekil 8.33'te EDX analizleri verilmiştir.



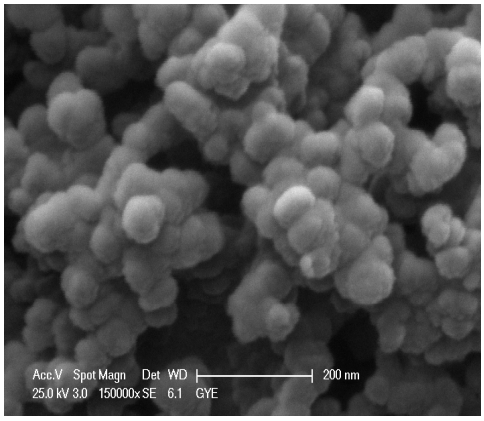
(a)



(b)

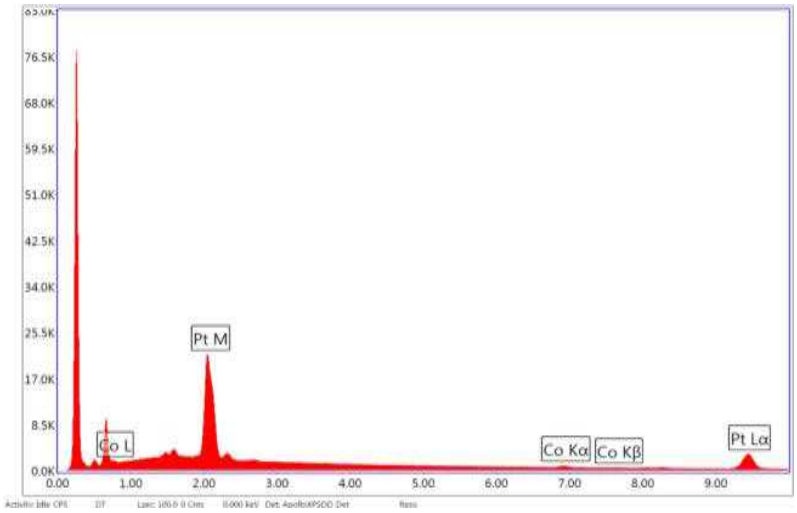


(c)

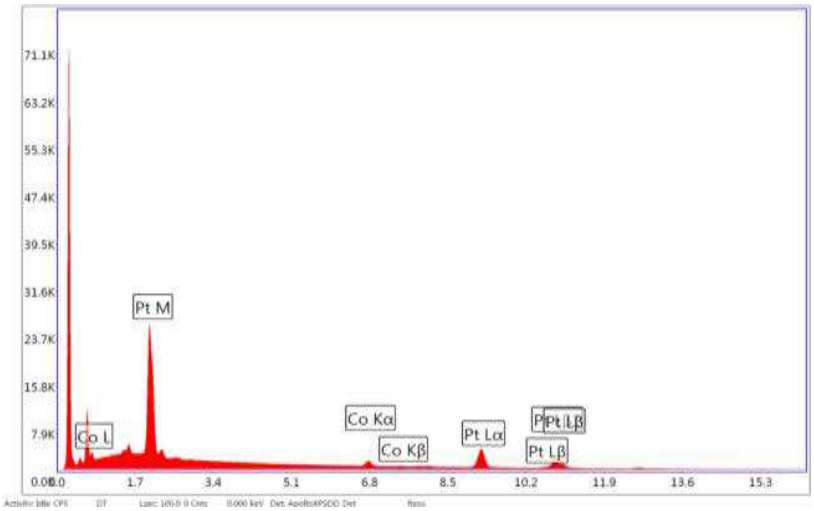


(d)

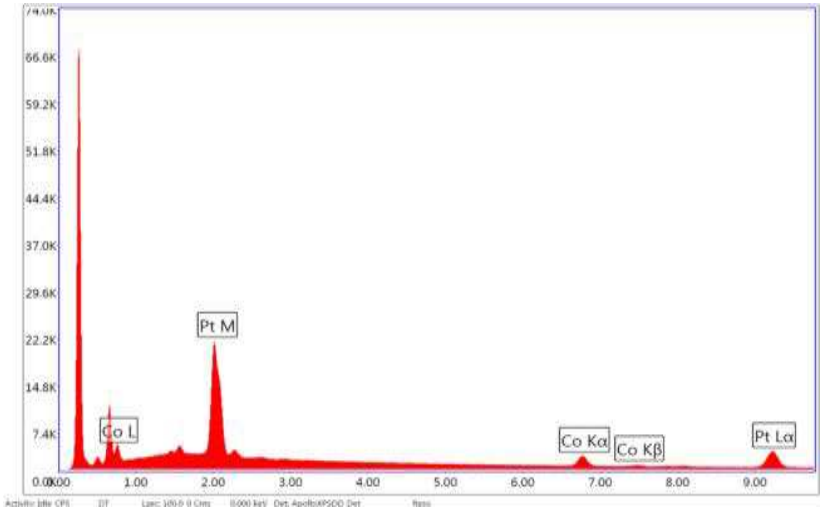
Şekil 8.32. Farklı atomik oranlardaki PtCo katalizör tabakalarının SEM görüntüleri: (a) Pt; (b) PtCo(1:3); (c) PtCo(1:1); (d) PtCo(3:1).



(a) %40 Co, %60 Pt



(b) %28 Co, %72 Pt



(c) %7 Co, %93 Pt

Şekil 8.33. Farklı PtCo oranları için EDAX sonuçları; (a) PtCo(1:3); (b) PtCo(1:1); (c) PtCo(3:1)

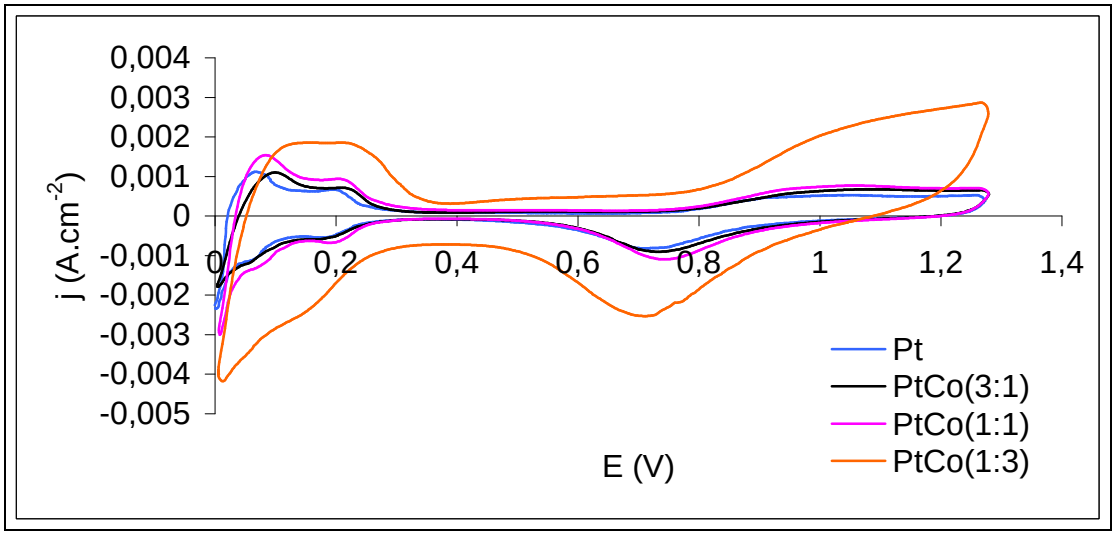
XRD sonuçları ile uyumlu olarak SEM görüntülerinden PtCo(3:1) ve PtCo(1:1) elektrokatalizörlerinin partikül boyutunun saf Pt ve PtCo(1:3) katalizörlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi SEM görüntülerinden açıkça görüldüğü üzere fazla miktardaki Pt'lerin Co partikülleri üzerinde topaklanmasıdır. Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerinin core-shell yapıları SEM görüntülerinde net bir şekilde görülebilmektedir. Bu sonuçlar sputter yöntemiyle filmlerin büyümesi sırasında Pt parçacıklarının Co parçacıklarını sarabildiğini göstermektedir.

Şekil 8.33'e göre katalizör tabakası içerisindeki Pt ve Co kütleri hesaplanmış ve Tablo 8.9'da verilmiştir.

Tablo 8.9. EDAX sonuçlarından hesaplanan Pt ve Co miktarları.

Oranlar	**Pt miktarı ($\mu g.cm^{-2}$)**	**Co miktarı ($\mu g.cm^{-2}$)**	**Toplam yükleme miktarı ($\mu g.cm^{-2}$)**
PtCo(1:3)	13,2	8,8	22
PtCo(1:1)	15,84	6,16	22
PtCo(3:1)	20,46	1,54	22

Her bir katalizörün döngüsel voltametri deneyleri önceki deneyler ile aynı şartlarda yapılmıştır. Her bir oran için elde edilen voltametri eğrileri Şekil 8.34'te gösterilmiştir.



Şekil 8.34. Pt-Co elektrokatalizörlerin Ar atmosferinde döngüsel voltametri eğrileri.

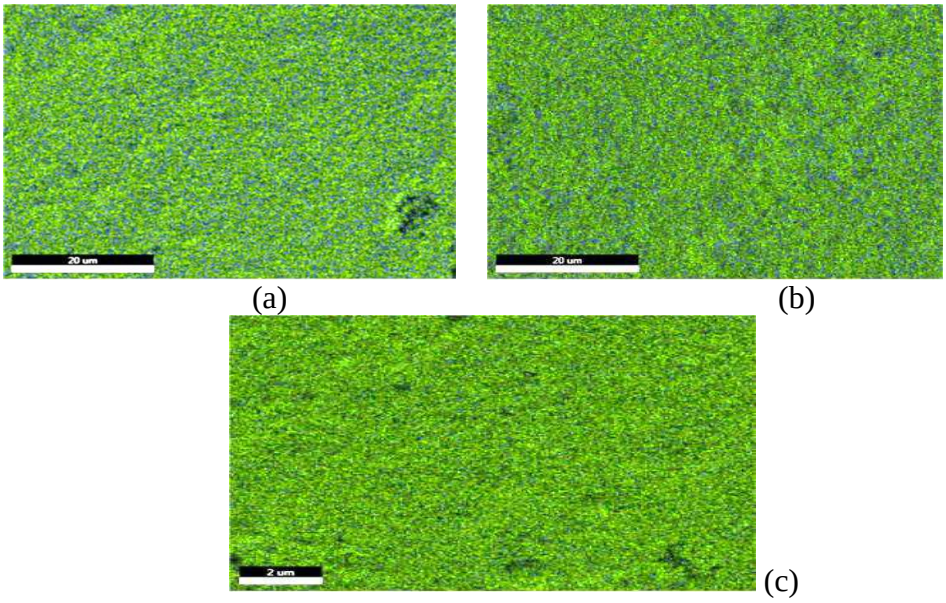
Farklı oranlardaki PtCo'ta ait döngüsel voltametri eğrileri saf platinin literatürde belirtilen eğrisi ile tamamen aynıdır [Avila-Garcia at al, 2007], yani platin atomları katalizör yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonları için temel aktif bölgeleri oluşturmaktadır. Bütün oranlar için hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesi 0,04-0,4 V (vs. RHE) arasında görülmektedir. Oksijenin redüklenme piki yine bütün oranlar için 0.8 V (vs. RHE) için gerçekleşmektedir. Bunlarla birlikte hiçbir elektrot Co'a ait oksitlenme/çözünme pikini göstermemektedir. Döngüsel voltametri eğrilerinden aktif yüzey alanları hidrojenin adsorpsiyon/desorpsion

bölgesinden her bir kaplama için hesaplanmıştır ve hesaplanan aktif yüzey alanları Tablo 8.10'da verilmiştir.

Tablo 8.10. Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörleri için Cv eğrilerinden hesaplanan aktif yüzey alanları.

Katalizör	**EASA**	**b (V/dec)**	**a**	**j_o(A.cm^{-2})**
Pt	23.75	0.131	0,48	2.9x10^{-8}
PtCo(3:1)	32.50	0.128	0.33	8.86x10^{-9}
PtCo(1:1)	37.71	0.130	0.26	2.21x10^{-8}
PtCo(1:3)	47.54	0.128	0.26	2.3x10^{-8}

Hesaplamalar gösteriyor ki katalizörlerin aktif yüzey alanları artan Co miktarı ile artmaktadır ve en yüksek aktif yüzey alanı PtCo(1:3) için 47.54 $m^2.g_{pt}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar açıkça Co ilavesinin Pt partiküllerinin dağılımını etkilediğini göstermektedir. Pt'nin Co metali üzerinde yüzey segregasyon etkisinin olduğunu daha önce belirtmiştik. Bu sonucu göz önüne alarak, sputter kaplama sırasında Pt ve Co tabakalar halinde kaplanırken yüzey segregasyon etkisine sahip olan Pt partiküllerinin, daha büyük Co partiküllerini sardığını kabul ediyoruz. Bu sonuç Şekil 8.32'deki SEM görüntülerinde de açık bir şekilde görülmektedir. SEM görüntülerinden eşleştirme yöntemi ile Pt ve Co partiküllerinin dağılımı elde edilmiş ve Şekil 8.35' de verilmiştir.

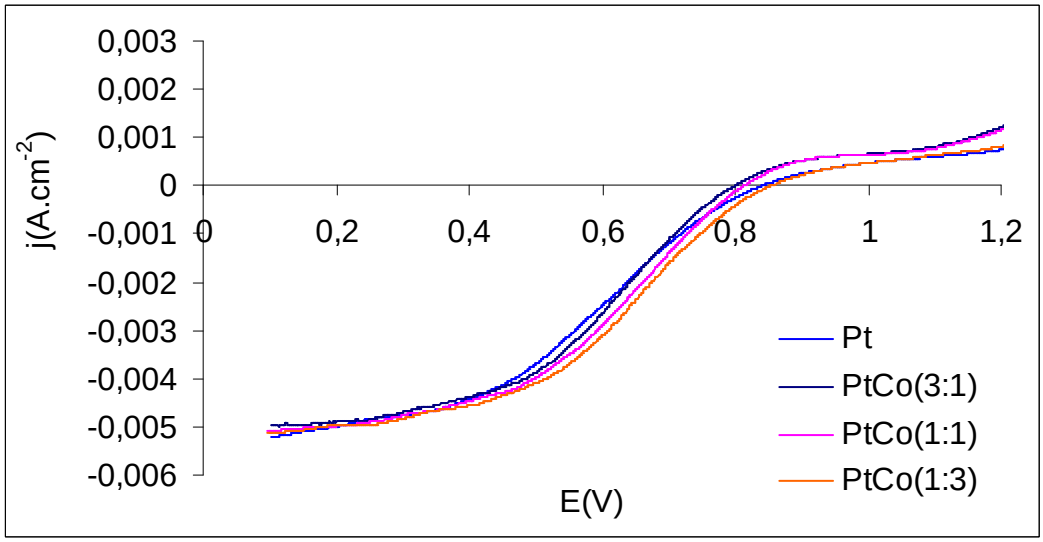


(a) (b) (c)

Şekil 8.35. Eşleştirme yöntemi ile elde edilen Pt (Yeşil) ve Co (Mavi) partiküllerinin dağılımları (a) PtCo(1:3); (b) PtCo(1:1); (c) PtCo(3:1).

8.4.2 Farklı Oranlarda PtCo İçeren Elektrotların Döner Disk Elektrot Deneyleri

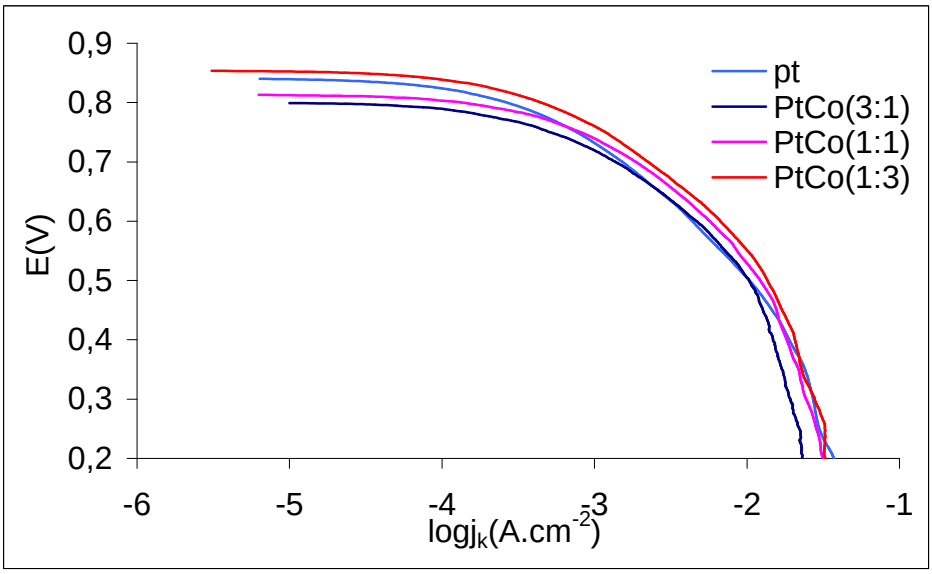
Farklı oranlardaki PtCo katalizörlerinin oksijen indirgenme eğilimleri daha önceki deneylerde olduğu gibi doğrusal tarama voltametresi ve Koutecky-Levich eğrileri ile incelenmiştir. Her bir orana ait döner disk elektrot eğrileri Şekil 8.36'da gösterilmiştir.



Şekil 8.36. Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin Döner Disk Elektrot (RDE) deneyleri.

Döngüsel voltametri deney sonuçları gibi döner disk elektrot eğrileri de saf Pt'nin asidik ortamdaki karakteristik eğrisi ile aynıdır.

Üç farklı orandaki PtCo katalizörleri için değişim akım yoğunluğunun hesaplanması ve Co ile nasıl bir değişim gösterdiğini incelemek için kütle transferi kayıplarının (difüzyon kontrollü) ihmal edildiği Tafel eğrileri oluşturulmuştur. Şekil 8.37'de bu eğriler gösterilmiştir.



Şekil 8.37. Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin Tafel eğrileri.

Her bir eğri yaklaşık 0.4 V gerilimin üstünde lineer bir davranış göstermektedir, bu lineer bölge Tafel eğimini ve apparent değişim akım yoğunluğu değerini hesaplamada kullanılmaktadır. Şekil 8.37'den hesaplanan kinetik değerler tablo 8.10'da verilmiştir.

Bütün PtCo oranları için hesaplanan Tafel eğimleri yaklaşık olarak 120 $mV.dec^{-1}$ bulunmuştur. Bu değer reaksiyon hızının saf Pt'de olduğu gibi ilk e- geçiş transferine bağlı olarak değiştiğini belirtmektedir.

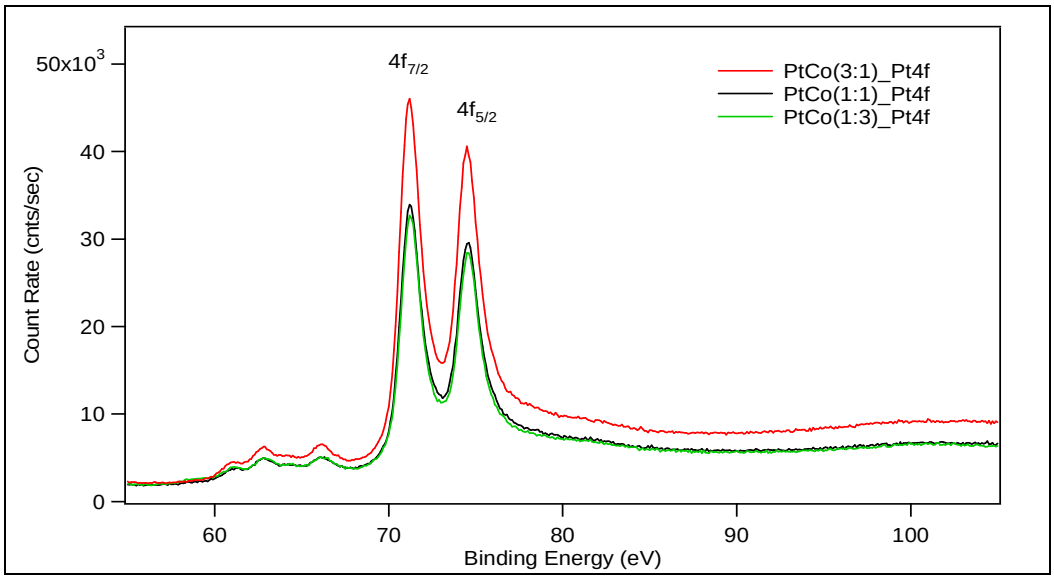
$$O^{2} + e^{-} \rightarrow O^{-2}_{ads} \qquad (8.10)$$

Genellikle Pt yüzeyinde oksitlerin bulunması oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiğini etkiler ve farklı bir Tafel eğiminin çıkmasına sebep olur [Sarapuu at al, 2008]. Bu durum sputter yöntemi ile hazırlanmış ultra ince PtCo katalitik filmi için geçerli değildir, bundan dolayı oksijen indirgenme aktivitesini arttıran başka bir mekanizmadan söz etmek gereklidir. Tablo 8.10'da verilen değişim akım yoğunluğu eğrileri saf Pt ile kıyaslandığında bütün oranlar için Pt-Co filmlerin spesifik aktiviteleri saf platinden daha düşük değerlerde bulunmuştur, fakat artan Co oranı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Diğer taraftan Şekil 8.36'daki farklı PtCo oranları için elde edilen polarizasyon eğrilerinde ise oksijen indirgenme reaksiyonu en hızlı şekilde PtCo (1:3)'de gerçekleşmektedir. Reaksiyon hızını belirleyen

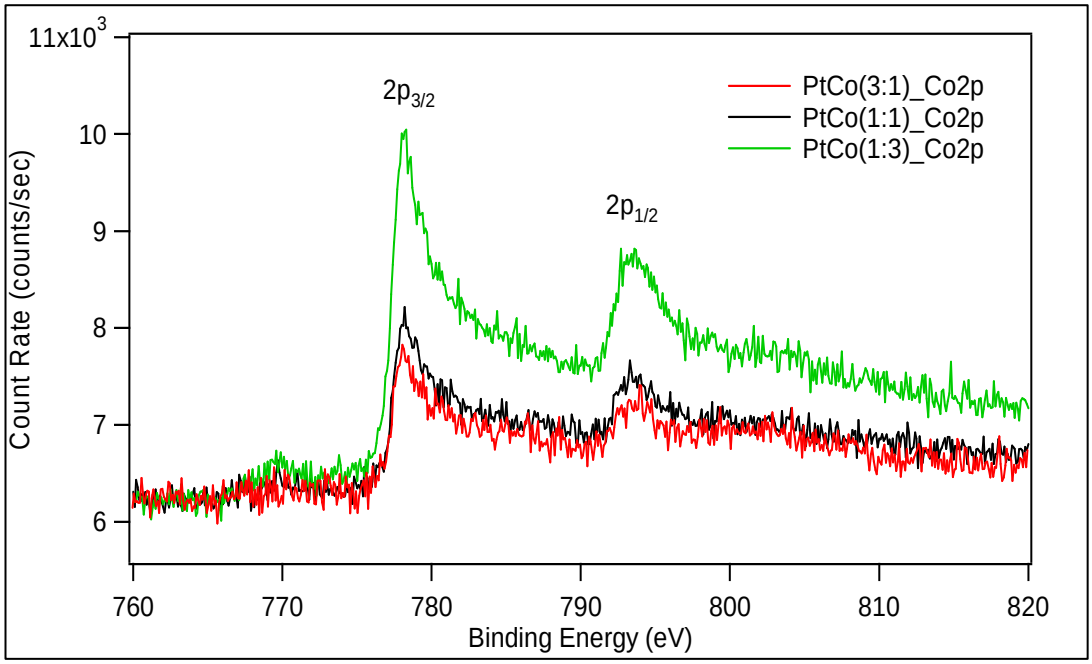
basamak ve ORR mekanizması saf Pt ve PtCo elektrokatalizörleri için aynıdır. Buna göre kimyasal hız sabiti ve potansiyele bağlı üstel saf platin ve farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörleri için kesinlikle aynıdır ve reaksiyon kinetiğindeki farklılık OH^-_{ad} iyonlarının Pt yüzeyine adsorpsiyon kuvvetine bağlıdır. PtCo elektrokatalizörlerinin yüksek ORR aktiviteleri O veya OH^- iyonlarının Pt yüzeylerini daha az kaplamasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle, daha yüksek Pt 5d band boşluk modifikasyonu (artan Pt elektronegatifliği gibi), daha az Pt-OH etkileşimine sebep vermekte ve bunun sonucu olarak O_2 redüklenmesi için daha fazla aktif bölge bulunmaktadır.

8.4.3 Farklı Oranlarda PtCo İçeren Elektrotların XPS Deneyleri

Kobalt oranının artması ile birlikte oksijen indirgenme reaksiyonundaki bu artışın sebebini daha iyi belirleyebilmek için katalitik yüzeylerin XPS analizleri yapılmıştır. Elde edilen XPS eğrilerinin Pt 4f pikleri Şekil 8.38, Co 2p pikleri ise Şekil 8.39'da verilmiştir.



Şekil 8.38. Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin Pt4f XPS eğrileri.



Şekil 8.39. Farklı oranlarda ki PtCo elektrokatalizörlerin Co $2p_{3/2}$ 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. Bu arada, Co2p3/2 ve Co2p1/2 pikleri ise orijinal bağ enerjilerinden kayma göstermektedirler (778.9 eV ve 793.6 eV). Bununla birlikte iki pik arasında önemli bir aralık bulunmaktadır, fakat gürültü bölgesinden dolayı bu aralıklığın miktarını belirlemek mümkün değildir. Yüksek atomik yüklemelerinde Pt ve Co metalinin, karbon kağıdı üzerine oluşturulan katalizör filmlerinden alınan pikleri aynı kaplamaların camsı karbon üzerine yapılmalarından daha düşüktür. Şekil 8.38 ve Şekil 8.39'dan gözlemlenen diğer bir önemli özellik ise Pt 4f pikinin şiddetinin yapıdaki Pt'nin atomik oranına bağlı olmamasıdır. PtCo(1:3) diğer katalitik filmlere göre daha az Pt pik şiddeti gösterse de bu durum beklenmemektedir. Döner disk elektrot deneylerine göre Pt ile Co arasında güçlü bir etkileşim olduğu varsayılmaktadır. Diğer taraftan, XPS çalışmaları Pt'lerin Co partiküllerinin etrafında topaklandığını ve böylece Co'a ait pikin şiddetinde azalma olduğunu göstermektedir. Ayrıca, PtCo(1:3) katalitik filmine ait Pt pikinin yarı yükseklik kalınlığı (FWHM) diğer oranlardaki katalizör filmlerin Pt piklerine kıyasla 0.2 eV daha azdır. Benzer özellik döner disk elektrot deneylerinden sonra da görülmektedir, hatta bazen bu azalma daha da fazla olabilmektedir.

Deneysel veriler 6th dereceden polinomun arka planı çıkartıldıktan sonra Voigt fonksiyonu ile fitlenmiştir. Yüzeydeki Pt ve Co miktarı her bir elementin piki altındaki alandan hesaplanmıştır. Sonuçlar TPP formülüne göre hesaplanan kütle atomik oranları ile kıyaslanmıştır ve değerler Tablo 8.11'de verilmiştir. EDAX sonuçlarından hesaplanan ve Tablo 8.9'da verilen Pt ve Co miktarılarının XPS sonuçları ile benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Tablo 8.11. XPS deneylerinden hesaplanan Pt ve Co miktarları.

Örnekler	Pt Miktarı ($\mu g/cm^2$)	Co Miktarı ($\mu g/cm^2$)	Toplam Yükleme ($\mu g/cm^2$)	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

Şekil 4.39'da Co $2p_{3/2}$ pikinde standart değerden (778.0eV) belirgin bir sapma vardır. Bağlanma enerjisinde belirlenen bu sapma değeri PtCo(3:1) için yaklaşık olarak 0.1 eV iken, PtCo(1:1) ve PtCo(1:3) için iki katı yani 0.2 eV değerlerindedir.

XPS eğrilerinden çıkarılan diğer bir ilginç sonuç ise Pt:Co yüzey oranları ile her iki metalin TPP formülüne göre hesaplanan kütle bileşimleri arasındaki farktır. Tablo 8.11'de görüldüğü üzere, Pt:Co yüzey oranı Co bileşeninin artması ile birlikte sürekli bir düşüş gösterse de, üç farklı PtCo oranı, özellikle PtCo(1:3), sanılanın aksine platince zengin yüzeylere sahiptir. Yani elektrokatalizör film içerisindeki platin miktarının azalmasına karşılık, yüzeydeki Pt oranı artış göstermektedir. Bu sonuç kobaltın core yapısında bulunduğunu ve etrafının Pt atomları ile perdelendiğini gösterir.

Diğer bazı çalışmalardan bilindiği üzere [Vopsaroiu at al, 2005, Chan and Teo, 2007, Musil and Vcek, 1998] uygulanan elektrik alanın gücü ve sputter sırasındaki gaz basıncı biriktirilen filmin partikül boyutu üzerinde önemli etkileri vardır. Bu çalışmada biriktirme basıncı $1.2x10^{-3}$mbar olarak sabit tutulmakta fakat Pt ve Co için uygulanan güç değerleri farklılık göstermektedir (25W Pt için ; 15W Co için). Pt için

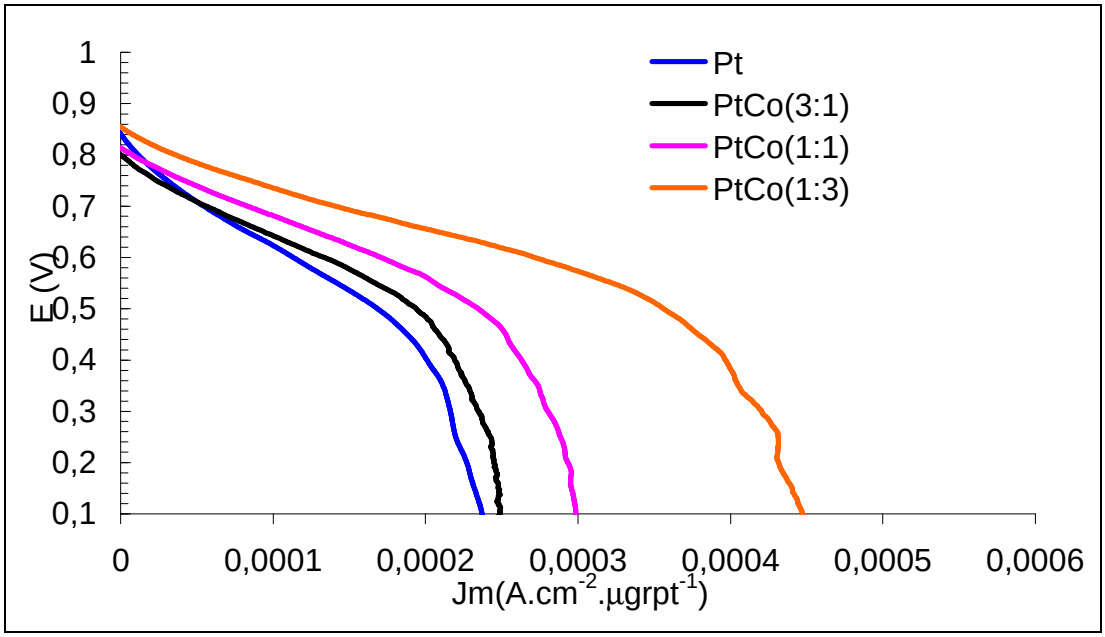
uygulanan yüksek güç değeri Pt partiküllerinin daha küçük olmasını sağlamaktadır. Bundan dolayı, yüksek ihtimalle büyük Co partikülleri daha küçük Pt partiküllerinin yüzey segregasyon etkisinden dolayı çevreleniyor, core-shell yapısındaki katalitik yüzeyleri oluşturuyor ve bu da $Co2p_{3/2}$ bağlanma enerjisini daha üst değerlere çıkartıyor [Shukla, 2001]. Bağlanma enerjisindeki bu kayma farklı Pt:Co oranları için değişkendir. Bunun sebebi orana bağlı olarak Pt ve Co atomları arasındaki boşlukların farklılık göstermesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek Co bileşeni içeren katalizör tabakaları Pt ve Co partikülleri arasında daha fazla boşluğa sahiptirler. Eğer daha küçük Pt partiküllerinin büyük kobalt partiküllerini çevrelediği varsayılırsa, oluşan Pt shell filminin kalınlığı Pt:Co oranının azalması ile azalacaktır. Bu sebepten dolayı, salınan $Co2p_{3/2}$ elektronları Pt shell yapısını geçerken farklı arayüzeyler ile karşılaşacak ve Pt4f elektronları ile etkileşimi sonucunda kinetik enerjilerinde 0.1-0.2eV gibi kayıplar olacaktır.

Pt ve Co'ın sırayla kaplanması sırasında depolanan metal miktarı yarı atomik tek tabakadan daha az olacak şekilde sabitlenmiştir. Pt'nin ve Co'ın yüzey enerjileri karşılaştırılabildiğinden [Dannenberg at al, 2009] bir "tabaka tabaka" kaplamanın oluşacağı beklenmektedir. Fakat, iki metalin de partikül boyutları farklı olduğundan ve her seride yarı tektabakadan daha az oluşturulduğundan Co kapsülasyonu meydana gelmektedir. Açıkca bu işlem PtCo elektrokatalizörlerinin umulduğu gibi tabaka tabaka büyümesinde baskındır, aksi halde Pt4f ve Co2p piklerinde herhangi bir kayma gözlemlenmezdi. Norskov ve çalışma arkadaşlarına göre; yüzeyin tepkiselliği yüzeydeki metalin d-band karakterisliğine önemli ölçüde bağlıdır. Daha büyük Co parçacıkları üzerinde Pt'nin segregasyonu Pt d-band genişliğini değiştirmekte ve d-band doluluğunu koruma amacıyla d-band merkesini kaydırmaktadır[Christoffersen at al, 2001]. Önceki DFT çalışmaları; basma gerilimlerinin bağ yapmamış tabakaları Fermi seviyesi boyunca aşağı doğru kaydırdığını ve bunun sonucunda zayıf bağlar oluştuğunu, buna zıt olarak ise, çekme gerilimlerinin bağ yapmamış tabakaları Fermi seviyesi boyunca yukarı doğru kaydırdığını ve sıkı bağ oluşumuna sebep verdiğini belirtmişlerdir. [Xu at al, 2004]. Co ile Pt arasındaki elektronik etkileşimin Pt d-band merkezini aşağı yönde kaydırmakta, bağ yapmamış orbitalleri doldurmakta ve bunun sonucu olarak zayıf

Pt-OH$^-$ adsorpsiyonuna sebep vermektedir. Bu durum daha yüksek Co oranları için daha etkin olmaktadır.

Açık olarak, PtCo core-shell elektrokatalizörleri saf Pt ile kıyaslandığında daha az miktarda Pt içermesine (11.5 µgr.cm^{-2}) rağmen daha fazla aktiviteye sahiptir. PtCo elektrokatalizörlerinin ORR için performanstaki bu önemli artış Pt ile Co arasında gözlemlenen elektronik etkileşim ve artan aktif yüzey alanından kaynaklanmaktadır.

Varsayılan depolama yöntemine göre (daha küçük shell Pt partikülleri tarafından kapsüllenmiş Co core) Co miktarı arttıkça elektrokimaysal aktif yüzey alanı artış göstermektedir (Tablo 8.10), bu da Pt kullanımını oldukça artmasına sebep olmaktadır. Şekil 8.40'da her bir Pt:Co oranı için kütle aktivasyonları (j_m Akım Yoğ./Pt yükleme miktarı) verilmiştir.

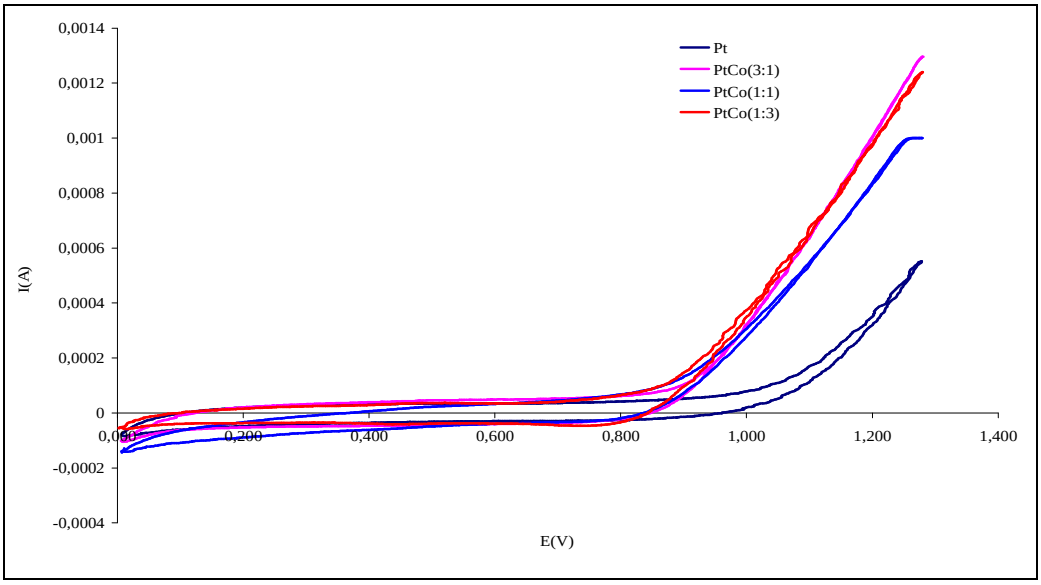


Şekil 8.40. Farklı PtCo oranları için kütle aktivasyon polaizasyon eğrileri.

Şekil 8.40'da görüldüğü üzere core-shell yapısındaki platin kobalt katalizör yapısının etkinliği azalan platin miktarına karşılık, her oran için saf platine göre daha yüksektir, ve kobalt miktarı arttıkça akım yoğunluğu artış göstermektedir. Bu sonuçlar oluşturulan core-shell yapısı ile Pt'nin oksijen indirgenme reaksiyonu aktivitesinin artığının kesin bir göstergesidir.

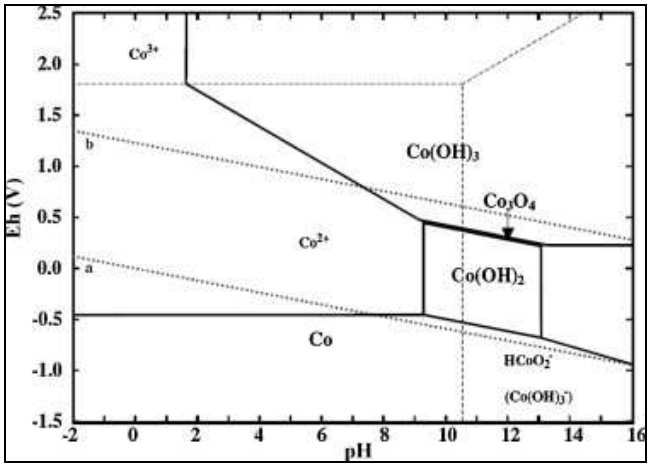
8.4.4 Farklı oranlarda PtCo İçeren Elektrotların Dayanım Testleri

Elektrokatalizörlerin performansı kadar dayanımları da yakıt hücrelerinin yaygınlaşmasında önemli bir unsur oluşturmaktadır. Gerek platinin gerekse platin alaşımlarının yakıt hücresi çalışma koşullarında dayanımı istenilen düzeyde değildir. Özellikle geçiş metallerinin kuvvetli asidik ortamda çözünme göstermeleri önemli performans kayıplarına sebep olmaktadır. Core-shell yapısının en önemli avantajı; core yapısını oluşturan geçiş metallerinin, platin kabuk ile tamamen sarılmasını sağlayarak kuvvetli asidik ortamda çözünmesini engellemek ve böylece kullanım ömrünü arttırmaktadır. Bundan dolayı yapı içerisindeki kobaltın ortam ile teması engellenmelidir. Döngüsel voltametri deneylerinin yüzeye duyarlı olduğunu ve sadece yüzey atomlarının elektrokimyasal özelliklerini belirlenmektedir [Kristian at al, 2009]. Soy olmayan metallerin asidik ortamda korozyona maruz kalacağından, hazırlamış olduğumuz farklı atomik oranlardaki elektrokatalizörlerin yüzeyinde kobalt bulunup bulunmadığı bazik ortamdaki döngüsel voltametri deneyleri ile belirlenmektedir. 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 N_2 gazı geçirilmiştir. Döngüsel voltametri deneyleri 0-1000 mV(SHE) potansiyel aralığında, 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarında elde edilen eğriler Şekil 8.41'de gösterilmiştir.



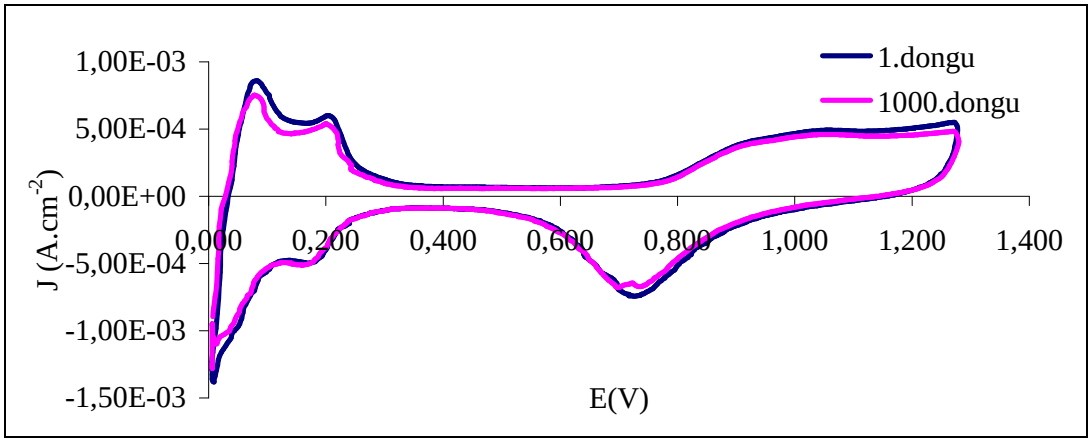
Şekil 8.41. Farklı oranlardaki PtCo elektrokatalizörlerin 0.1M KOH çözeltisindeki CV deneyleri.

PtCo elektrokatalizörlerinin bazik ortamdaki döngüsel voltametri eğrileri farklı bir profil ve bazı ilginç özellikleri göstermektedir. Asidik oratamda yapılan döngüsel voltametri deney sonuçlarıyla uyumlu olarak kobalta ait herhangi bir oksitlenme ve redüklenme reaksiyonu görülmemektedir. Kobalta ait pourbaix diyagramlarına (Şekil 8.42) ph'ın 12.8 ve 0.05-1.0V (SHE) tarama aralığında kobalt: $Co(OH)_2$, Co_3O_4, $Co(OH)_3$ ve CoO_2 fazlarında bulunabilmektedir. Buna göre 0.1 M KOH çözeltisi içerisinde Co(II) → Co(III) → Co(IV) redox dönüşümleri meydana gelmektedir [Behl and Toni, 1971, Casella and Guascito, 1999, Cataldi at al, 1999]. Fakat sputter magnetron yöntemiyle hazırlamış olduğumuz core-shell yapısındaki PtCo elektrokatalizörleri bu dönüşümleri göstermemektedir. 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.

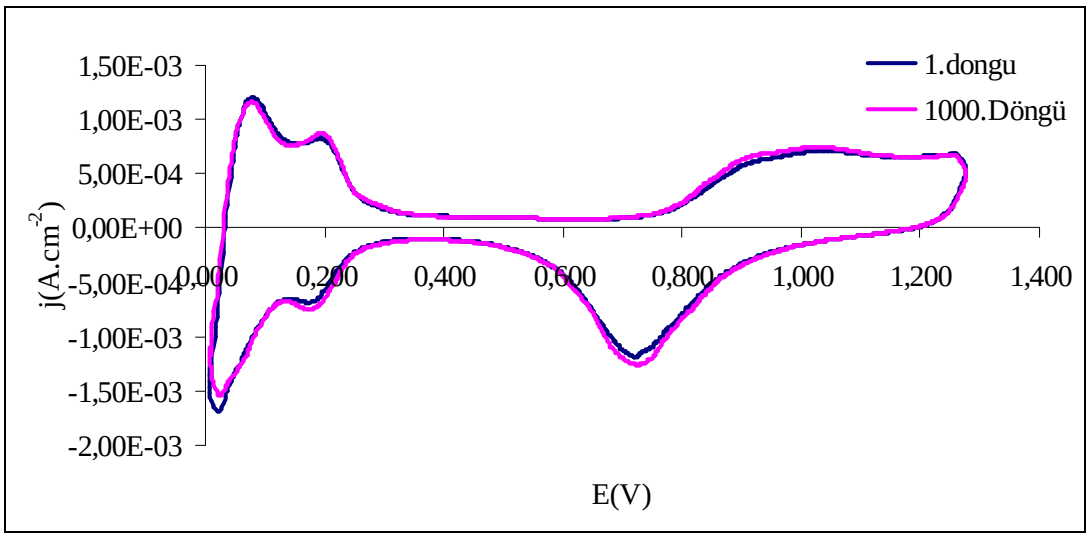


Şekil 8.42. Kobalta ait Pourbaix diyagramı.

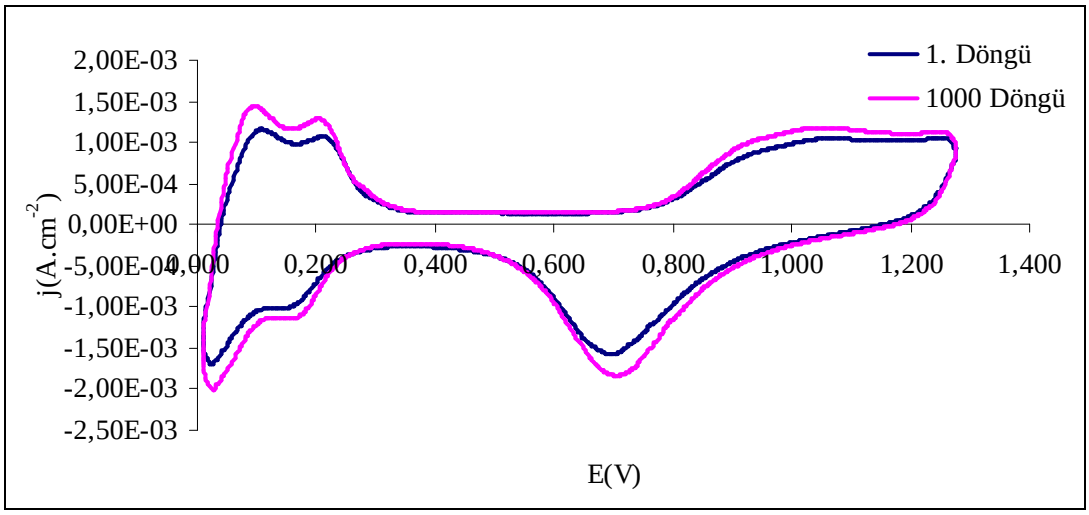
Gerilim değerinin sabit tutulması veya sürekli olarak değiştirilmesinin platin çözünmesi miktarını etkilediği deneysel olarak gösterilmiştir. Gerilim değerinin belli aralıklarda döngü yaptırıldığı deneylerde sabit tutulduğu deneylere kıyasla çok daha fazla platin çözünmesi gözlemlenmiştir [Johnson at. al, 1970, Rand and Woods, 1972, Kinoshita at. al, 1973, Ota at. al, 1988]. Bu sebepten ötürü saf Pt ve PtCo elektrokatalizörlerinin dayanıklılıkları hızlandırılmış dayanım testi (HDT) ile incelenmiştir. Hızlandırılmış dayanım testi sürekli olarak 0 ila 1.24 V (SHE) arasında potansiyel taraması 1000 defa katalizör yüzeylerinin oksitlenmesi/redüklenmesi sağlanmıştır. Hızlandırılmış dayanım testinden önce ve sonra alınan döngüsel voltametri eğrileri Şekil 8.43-46'da verilmiştir.



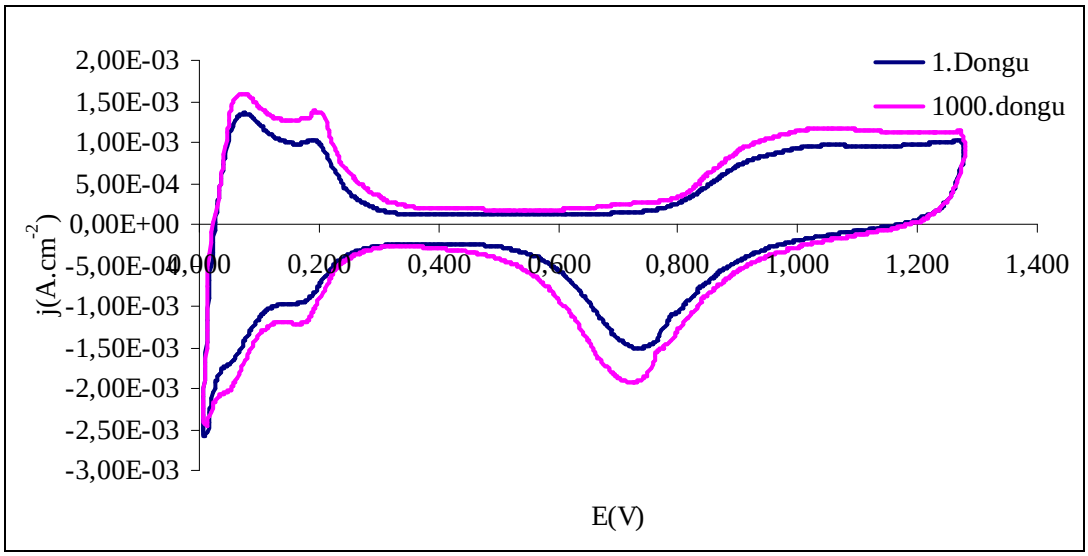
Sekil 8.43. Saf Pt'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri.



Şekil 8.44. PtCo(3:1)'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri.



Şekil 8.45. PtCo(1:1)'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri.



Şekil 8.46. PtCo(1:3)'nin HDT önce ve sonraki döngüsel voltametri eğrileri.

1000 döngü sonunda saf Pt elektrokatalizörü yaklaşık olarak %13 oranında aktif yüzey alanından kaybetmektedir. Değişken gerilimin mevcut olduğu durumlarda platin çözünmesi mekanizması henüz kesin olarak bir netlik kazanmamış olsa da bu konuda bazı hipotezler bulunmaktadır.

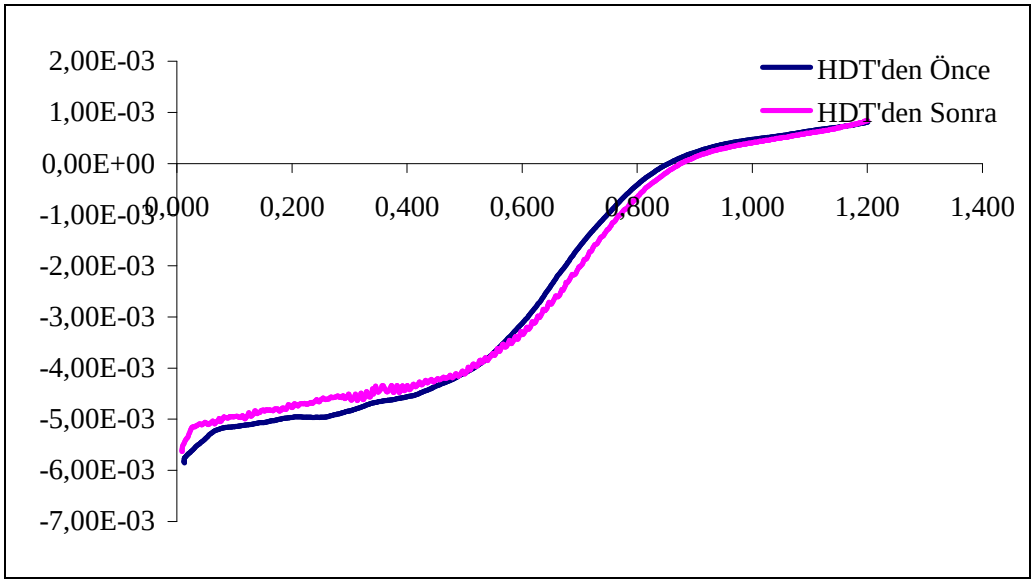
Bilindiği üzere, Pt atomları döngü sırasında çözünmekte ve tekrardan başka bölgelerde birikme göstermektedir. Bazı araştırmacılar platin çözünmesinin anodik döngü sırasında gerçekleştiğini belirtirken bazıları katodik döngü sırasında çözünmenin gerçekleştiğini ifade etmektedir. Ayrıca dışarıdan uygulanan gerilim profilinin ve tarama hızının platin çözünmesine etkisi olduğu görülmüştür. Platin çözünmesi sonrasında Pt +2 ve Pt +4 iyonlarının oluşabildiği gözlemlenmiştir. Pt+2 iyonlarının 8.11 nolu denkleme göre oluştuğu ön görülmektedir. Bu reaksiyonun gerçekleşmesinde ortamın pH'ının ve geriliminin etkisi vardır. (Eş. 8.11)

$$PtO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pt^{+2} + 2H_2O \qquad (8.11)$$

Çözünmüş halde bulunan platin iyonları tekrar karbon destek üzerindeki başka bir platin atomu üzerinde indirgenebilirler. Bu mekanizma Pt partiküllerinin topaklaşmasına ve yüzey alanının azalmasına sebep olmaktadır. PEM tipi yakıt hücrelerinin katalizör tabakasında topaklaşma olayı iki farklı şekilde gerçekleşmektedir. Bunlar; platin taneciklerinin karbon destek malzemesi yüzeyinde

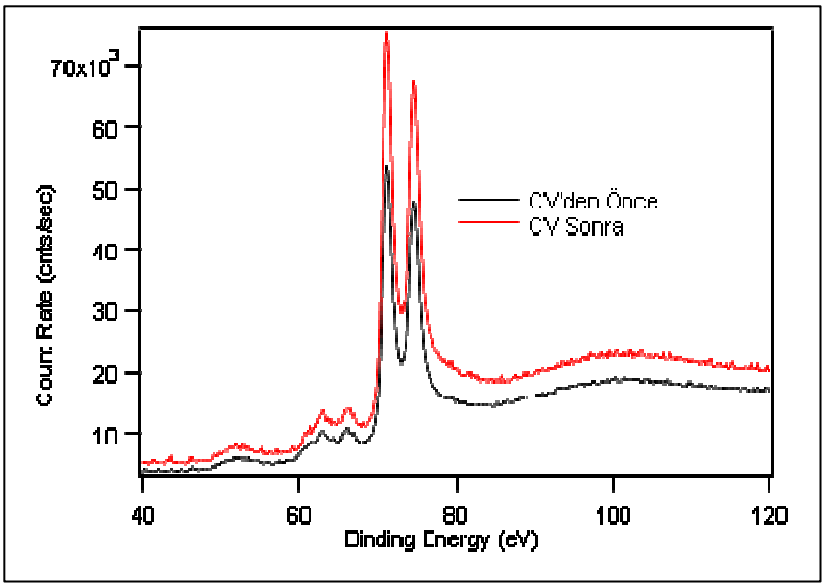
yürümesi ve katalizör taneciğinin iyonlaşıp destek malzemesinden kopup daha sonra başka bir platin taneciği üzerinde tekrar indirgenmesi prensipleridir. Platin taneciklerinin karbon destek malzemesi üzerinde hareket edip başka bir platin taneciğine yapışmasını sağlayan kuvvet taneciklerin yüzey enerjilerini azaltmak istemeleridir. Bu tip topaklaşma mekanizması özellikle düşük gerilim değerlerinde (< 0,8V) platin atomunun iyonlaşmasının çok zor olduğu durumlarda baskındır. PEM tipi yakıt hücrelerinde gerilim değeri genellikle 0.4-1.0V (SHE) 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.

Saf Pt için HDT'den sonra aktif yüzey alanında bu topaklaşmadan dolayı 1000 döngü sonunda yaklaşık 13% kadar bir azalma olmaktadır. Bunun tam zıttı olarak, 1000 döngü sonunda PtCo elektrokatalizörlerinin aktif yüzey alanlarında artış gözlemlenmektedir ve bu artış yapı içerisinde bulunan Co ile orantılı olarak değişmektedir. Literatürde buna benzer durumlar için Co geçiş metalinin döngü sırasında çözünme gösterdiğini, bundan dolayı daha kaba Pt yüzeyinin oluştuğunu ve bu şekilde aktif yüzey alanının arttığını belirtmişlerdir. Fakat, bu açıklama bizim hazırlamış olduğumuz PtCo elektrokatalizörleri için uygun görülmemektedir. Öncelikle; core-shell yapısındaki PtCo elektrokatalizörlerinde Co'ın hiçbir şekilde elektrolit ile etkileşmediğini daha önceki deneylerde belirtmiştik. Ayrıca, eğer yapıdan Co çözünmesi oluyorsa, PtCo elektrokatalizörerinin ORR aktivitesinin de çözülen Co ile azalması gerekmektedir. Hızlı dayanım testinden önce ve sonrasında PtCo(1:3) elektrokatalizörünün ORR aktivitesini incelemek için döner disk elektrot deneyleri yapılmış ve elde edilen voltametri eğrileri Şekil 8.47'de gösterilmiştir.



Şekil 8.47. Hızlı dayanım testinden önce ve sonra döner disk elektrot polrizasyon eğrileri.

Şekil 8.47'den görüldüğü üzere hızlı dayanım testinden sonra PtCo(1:3) elektrokatalizörün ORR aktivitesinde herhangi bir azalma meydana gelmemektedir, hatta Pt'nin oksitlenme potansiyeli bir miktar daha anodik yöne kayma göstermektedir. Bu da katalitik filmlerin yapısındaki Co'ların yapıdan ayrılmadığını göstermektedir. PtCo(1:3) için aynı örneğin hızlı dayanım testinden önce ve sonra alınan XPS pikleri Şekil 8.48'de karşılaştırılmıştır.



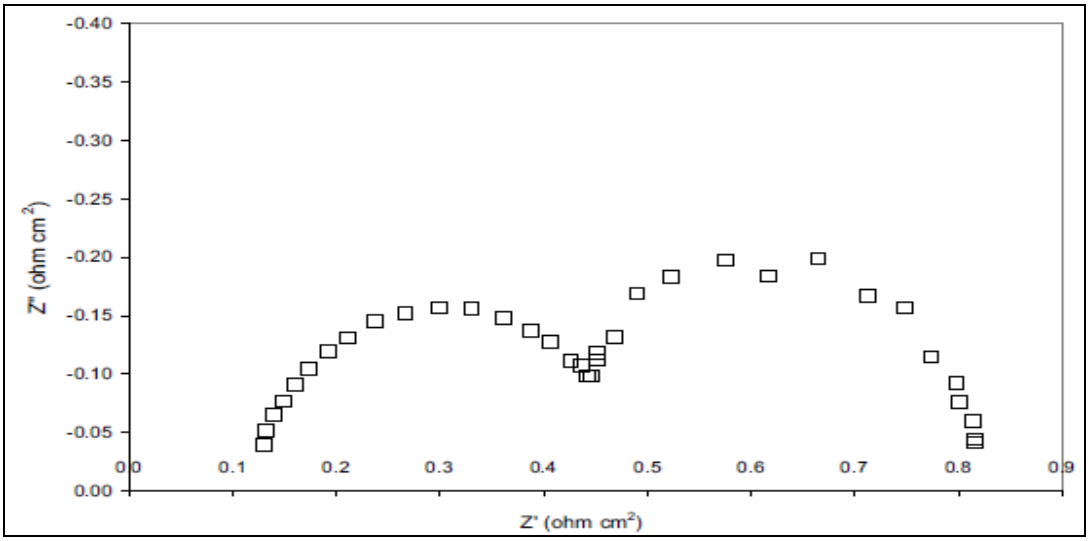
Şekil 8.48. PtCo(1:3) elektrokatalizörünün HDT önce ve sonraki XPS testleri.

Şekil 8.48'den görüldüğü üzere dögüsel voltametri eğrileri ile benzer olarak Pt4f pikinin şiddeti hızlı dayanım testinden sonra artış göstermektedir. Yani HDT'den sonra elektrot yüzeyinde Pt miktarı başlangıca göre artış göstermektedir. Core-shell yapısındaki PtCo elektrokatalizörlerde Pt'nin çözünme göstermemesinin sebebi olarak, Pt ile Co arasındaki etkileşim sonucunda Pt'nin oksitlenme potansiyelinin daha yüksek değerlere çıkması ve Co partiküllerinin Pt'ne olan ilgisinin karbona göre daha fazla olması düşünülmektedir. Kaplama yapılan karbon kağıdı daha öncede bahsedildiği gibi gözenekli bir yapıya sahiptir. Kaplama sırasında bu gözeneklerin içerisine bir miktar Pt partikülleri birikmektedir. Pt miktarındaki ve buna bağlı olarak aktif yüzey alanındaki artışın sebebi uygulanan potansiyel ile birlikte gözeneklerdeki Pt partiküllerinin yeterli aktivasyonu sağlayarak core-shell yapısındaki PtCo partiküllerine doğru difüze oldukları düşünülmektedir.

8.4.5 Farklı Oranlarda PtCo İçeren Elektrotların Empedans Deneyleri

Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonlarında temel yöntemlerden bir tanesi de empedans yöntemidir. Empedans yöntemi yakıt hücresi için iyonik iletkenlik, hidrojen oksidasyonu, oksijen indirgenmesi ve CO zehirlenmesi gibi farklı reaksiyonları incelemek amacıyla kullanılabilir. Bu tez için emedans yöntemi hazırlanan katalizörlerin O_2 indirgenme reaksiyonunun daha ayrıntılı olarak incelenmesinde faydalı olacaktır.

O_2'nin indirgenme reaksiyonunun incelendiği PEM yakıt hücresi için genel bir empedans eğrisi Şekil 8.49'da gösterilmiştir. Bu empedans ölçümleri yapılırken anot kısmında meydana gelen hidrojenin oksidasyonu için gerekli olan potansiyel değeri, katalizör olarak saf Pt ve alaşımı kullanıldığında çok düşük olduğundan anot kısmı referans ve karşıt elektrot olarak alınır, katot kısmı ise çalışma elektrodu olur.



Şekil 8.49. 80 ^{o}C'de, sabit gerilimde, H_2/Hava PEM hücresinin Nyquistik eğrisi.

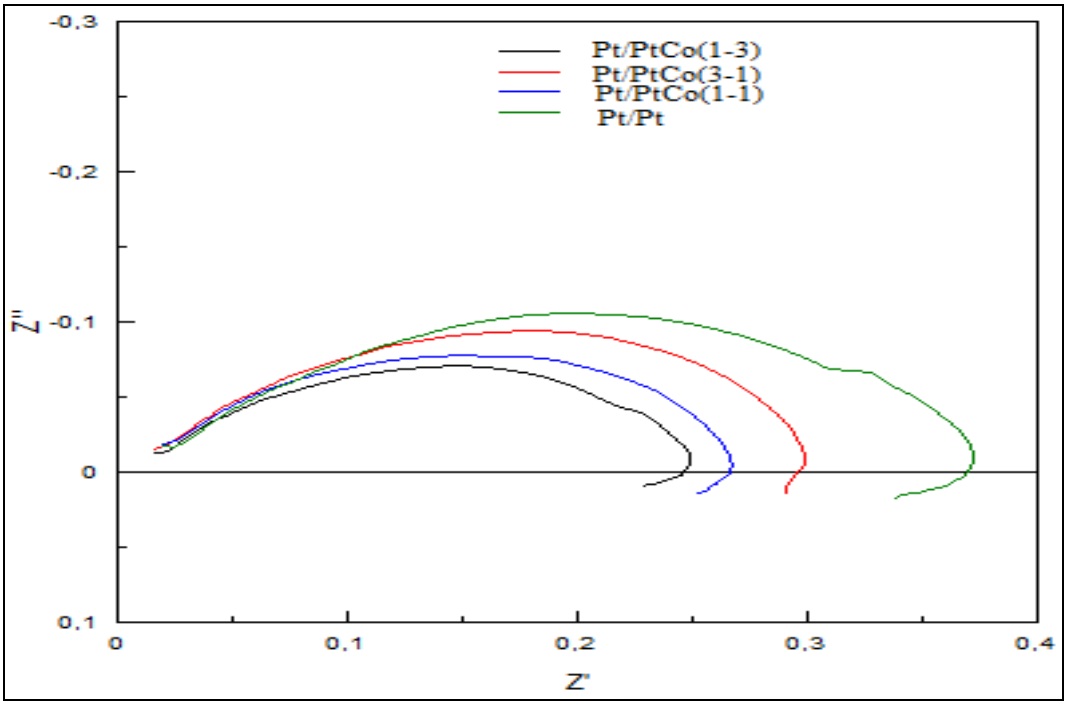
Şekil 8.49'da iki tane yarım daire görülmektedir. Bu iki yarım daireden yüksek frekans değerlerinde oluşan yük transfer polarizasyonunu, düşük frekans değerlerindeki ise kütle transfer polarizasyonunu belirtmektedir. yarım dairelerin x ekseni boyunca çapları direnci vermektedir. Birinci yarım dairenin x ekseni boyunca çapı yük transfer direncini, ikinci yarım dairenin çapı ise kütle transfer direncini belirtmektedi. Bu reaksiyonlar oluşurken elektrot ile elektrolit arasında yük birikmesinden dolayı çift kapasitans bölgesi meydana gelmektedir. Yarım dairelerin y ekseni boyunca yüksekliği oluşan bu çift kapasitans değerini verir. Eğer katalizörün aktivasyonu inceleniyorsa empedans eğrisinden elde edilen yük transferi direnci vasıtasıyla Denklem 8.12'den değişim akım yoğunluğu hesaplanabilir.

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \qquad (8.12)$$

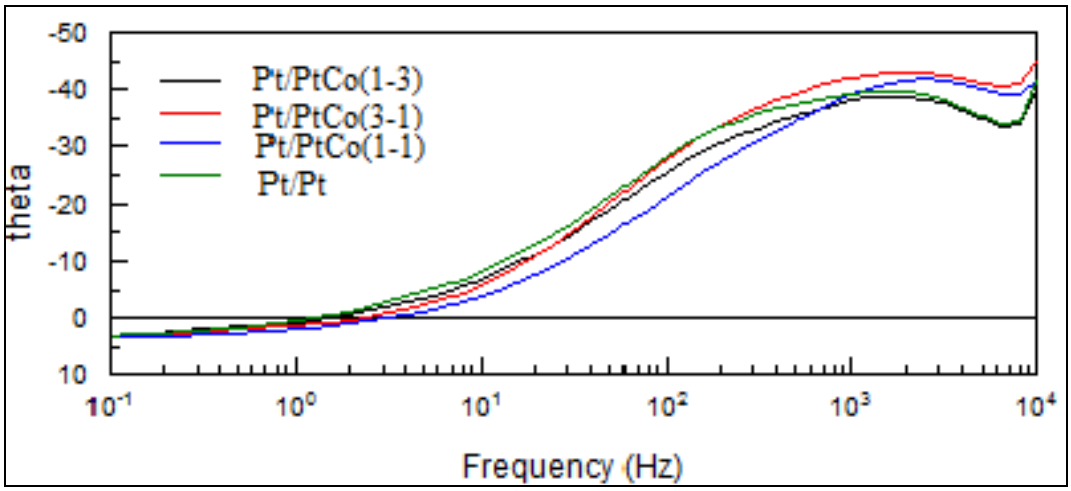
Denklem 8.12'de R_{ct} empedans eğrisinden elde edilen yük transfer direnci, R gaz sabiti, T sıcaklık, F faraday sabiti, n hızı belirleyen reaksiyon sırasında transfer olan elektron sayısı ve i_o oksijen indirgenme reaksiyonu için elde edilen değişim akım yoğunluğunu vermektedir. Empedans eğrisinin fit edilmesi ile bulunan R_{ct} değeri Denklem 8.12'de yerine konularak değişim akım yoğunluğu hesaplanabilir.

Farklı oranlardaki PtCo katalizörlerinin katot, saf Pt'nin ise anot bölgesini oluşturduğu membran elektrolit takımları (MET) daha önce belirtilen hazırlama

prosedürüne uygun olarak hazırlanmış ve test sistemi içerisinde 0,9 V sabit gerilim altında, 100kHz – 10 mHz frekans aralığında empedans ölçümleri yapılmıştır. Saf Pt ve üç farklı core-shell yapısındaki PtCo katalizörlerin Nyquistik empedans eğrileri Şekil 8.50'de, Bode empedans eğrileri ise Şekil 8.51'de verilmiştir.



Şekil 8.50. 25°C'de, sabit 0,9 V gerilim altında, H_2/O_2 PEM yakıt hücresinin farklı katot katalizörleri için Nyquistik eğrileri.



Şekil 8.51. 80 °C'de, sabit 0,9 V gerilim altında, H_2/O_2 PEM yakıt hücresinin farklı katot katalizörleri için Bode eğrileri.

Şekil 8.50'de farklı katot elektrotları için alınan Nyquistik eğrileri Şekil 8.49'daki PEM yakıt hücerisi için genel olarak görülen eğriden faklılık göstermektedir. Şekil 8.50'de görüldüğü üzere tek bir yarım daire bulunmaktadır. Bunun sebebi; bu deneyler sırasında katot kısım için O_2 gazının kullanılması[Zhang J, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst layer,Springer Kitap] ve empedans ölçümlerinin 0,9V sabit potansiyelde yapılmasıdır. O_2 gazının kullanılması ve deneylerin sabit 0,9V altında yapılması su oluşumunu ve dolayısıyla da kütle transfer kayıplarının oluşmasını engellemektedir [S. Park et al, 2006]. PtCo elektrotlarında gözlemlenen diğer bir farklılık ise indüktans eğrilerinin oluşmasıdır. İndüktans reaksiyon sırasında yüzeye adsorbe olan ve kapsamları potansiyel ile değişen ara bileşikleri belirtmektedir. Oksijen indirenme reaksiyonu için yüzeyi kapsayan ara bileşikler HO_2 ve OH bileşenleridir. Şekil 8.50'de net bir şekilde görülebildiği üzere bütün PtCo katalizörlerinin yük transfer direnç değeri saf Pt'e göre daha düşüktür. Yani PtCo katalizörleri için elektrot ile elektrolit arasındaki yük transferi daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu sonuç döngüsel voltametri ve döner disk elektrot deneyleri ile birebir örtüşmektedir. Bununla birlikte PtCo katalizörleri için indüktans değerleri de artan Co miktarı ile azalma göstermektedir. Buna göre, yapı içerisinde Co oranının artması katalizör yüzeyine adsorbe olan OH^- iyonlarının daha zayıf bağlanmalarını sağlamaktadır.

9. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, sık sık vurgulandığı üzere PEM tipi yakıt hücrelerinin ticari olarak kullanımını sınırlayan maliyet probleminin giderilmesi amaçlanmaktadır. Yakıt hücresinin maliyetini büyük ölçüde katalizör olarak kullanılan Pt soy metali oluşturmaktadır. Literatürde PEM tipi yakıt hücreleri için kabul görülen yükleme miktarı 0.4 mgr.cm^{-2}'dir ve bu miktarın daha da aşağılara çekilmesi zorunludur. Sputter saçtırma sistemi kullanılan katalizör miktarının azaltılması için uygun bir yöntemdir ve bu tez çalışması sırasında çok düşük miktarlarda Pt içeren elektrotlar bu yöntemle hazırlanacaktır.

- Sputter saçtırma yöntemiyle 66 μgr.cm^{-2} Pt yükleme miktarına sahip elektrotlar hazırlanmış ve hazırlanan bu elektrotların XRD, XPS ve SEM yöntemleri ile fiziksel karakterizasyonları yapılmıştır. XRD, XPS ve EDAX sonuçları elektrot yüzeyinde karbon kağıdını oluşturan bileşiklerin ve Pt'nin haricinde başka bir bileşen bulunmadığını göstermektedir. Bu da sputter saçtırma sistemini diğer katalizör hazırlama tekniklerinden öne çıkaran, temiz katalizör hazırlama özelliğini ortaya koymaktadır. SEM görüntüleri nano boyuttaki Pt partiküllerinin altlık üzerine homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.

- 66 μgr.cm^{-2} Pt yüklemesine sahip elektrotların elektrokimyasal deneyler sonucunda platine ait karakteristik özellikleri gösterdiği görülmüştür. Döngüsel voltametri sonuçlarından hesaplanan aktif yüzey alanı 66 μgr.cm^{-2} Pt yüklemesi için 55.08 bulunmuştur.

- Döner disk elektrot deneyleri ile 66 μgr.cm^{-2} Pt yüklemesine sahip elektrotların kinetik özellikleri incelenmiş ve su oluşum reaksiyonunun 4e- geçişi ile gerçekleştiği görülmüştür.

- Aynı altlık üzerine magnetron saçtırma tekniği ile üç farklı miktarda Pt yüklemesi (10, 14 ve 22 66 μgr.cm^{-2}) yapılmıştır ve her bir elektrodun elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

- Farklı miktarda Pt yüklemesine sahip her bir elektrot için hesaplanan aktif yüzey alanları birbirlerine yakın değerlerde bulunmuştur. Oksijen idirgenme reaksiyon kinetiği incelendiğinde değişim akım yoğunluğunun Pt yükleme miktarı ile orantılı olarak arttığı görülmüş ve en yüksek akım yoğunluğu 22 μgr.cm^{-2} Pt yüklemesi için bulunmuştur.

- Pt yükleme miktarı ile değişim akım yoğunluğu farklılık gösterse de kütle aktivite değerleri yükleme miktarlarına bağlı olarak çok fazla değişmemektedir. Bu sonuç sputter saçtırma sistemini diğer katalizör hazırlama yöntemlerinden ayıran en önemli özelliği olan tekrarlanabilirliğini göstermektedir.

- 22 μgr.cm^{-2} Pt yüklemesine sahip olan elektrotun farklı sıcaklıklardaki döner disk elektrot deneyleri yapılmış ve her bir sıcaklığa ait değişim akım yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değişim akım yoğunlukları sıcaklığın tersi ile Arhenius eğrisi çizilmiş ve bu eğrinin eğiminden katalizörlerin aktivasyon enerjisi 20.62 kj.mol^{-1} hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjisinin değeri literatür ile uyum içerisindedir.

- Anot ve katot bölgeleri 22 μgr.cm^{-2} Pt yüklemesine sahip elektrotlardan hazırlanan MEA'nın yakıt hücresi testlerinde 60°C'den sonra performansta önemli düşüşlerin olduğu gözlemlenmiştir.

- Aynı elektrotların farklı sıcaklıklarda yapılan döngüsel voltametri deneylerinde 60°C'den sonra aktif yüzey alanında düşüşlerin olduğu görülmektedir. Döngüsel voltametri deneylerinden önce ve sonra alınan XPS eğrilerinde Pt_4f pikinde elektrokimyasal deneyler sonucunda yaklaşık olarak yarı yarıya azalma meydana gelmektedir.

- Sıcaklık artışı ile meydana gelen bu performans düşüşünü engellemek, Pt katalizörün dayanımını arttırmak, için katalizör tabakasının altına üç farklı kalınlıkta (13, 22 ve 33Å) Ti tabakası konulmuştur. Konulan bu Ti tabakalarından 33Å Ti kalınlığı Pt katalizörlerin dayanımını arttırmakla birlikte oksijen indirgenme reaksiyon hızını da önemli ölçüde arttırmaktadır. Yakıt hücresi testi sonucunda saf Pt için 0.4V potansiyel değerinde 173 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğu elde edilirken 33Å Ti içeren elektrotlarda bu değer 577 $mA.cm^{-2}$'dir.

- Pt-Co bimetalik elektrokatalizörleri Pt ve Co'ın sırayla tabakalar halinde kaplanması ile oluşturulmuştur. Başlangıç çalışmalarında üst ve alt tabakada Co'nun bulunması sağlanmış fakat elektrokimyasal deneyler sonucunda Co'nun oksitlendiği ve oksitlenme sonucunda ohmik direncin arttığı belirtilmiştir.

- Co'yu çalışma ortamından etkilenmesini engellemek için farklı kaplama teknikleri üzerinde çalışılmıştır. iki farklı kalınlıkta Pt tabakası (14 ve 19Å) en alt ve üst tabaka olarak denenmiş ve bu elektrotların elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde 19Å kalınlığında Pt içeren elektrotun daha yüksek aktivasyona sahip olduğu belirlenmiştir, ve bundan sonraki çalışmalarda bu kaplama yöntemi referans alınmıştır.

- Toplam metal miktarı sabit 22 $\mu gr.cm^{-2}$ olacak şekilde üç farklı atomik oranda (Pt/Co oranı 1:3, 1:1 ve 3:1) bimetalik PtCo katalizörleri hazırlanmıştır. Her bir elektrot için yapılan XRD deneyleri sonucunda çok kristalli Pt'ne ait karakteristik (111), (220) ve (311) pikleri ve altlık malzemeye ait pikler görülmektedir. Bunların dışında Co'a veya oksitlerine ait bir pik bulunmamaktadır. Pt pikleri ise her bir elektrot için aynı açı değerlerine sahiptir, bu da Pt ile Co'nun alaşım olarak bulunmadığını göstermektedir.

- XRD eğrilerinden Pt(111) pikin ile partikül boyutu hesaplanmış ve en küçük partikül boyutunun PtCo(1:3) katalizörüne ait olduğu belirlenmiştir. Partikül boyutlarındaki bu değişim SEM görüntüleri ile de görülmektedir.

- Döngüsel voltametri sonucunda Co'ın oksitlenme veya redüklenmesine ait bir pik görülmemektetir. Döngüsel voltametri eğrileri saf Pt ile aynı özellikleri göstermektedir. Bu sonuç aktif bölge olarak Pt'nin bulunduğunu belirtmektedir. Döngüsel voltametri deneyleri ve aktif yüzey alan hesaplamaları Co'nun ilavesi ile birlikte katalizörlerin aktif yüzey alanlarının arttığını göstermektedir.

- Farklı PtCo oranına sahip elektrotların değişim akım yoğunluğu değerleri de Co oranı ile orantılı olarak artış göstermektedir. Her bir oran için hesaplanan Tafel eğimleri saf platine ait Tafel eğimi ile benzerlik göstermektedir. Bu PtCo elektrokatalizörleri için de oksijen indirgenme reaksiyonunun hızını belirleyen basamağın saf Pt ile aynı olduğunu belirtmektedir.

- Döner disk elektrot deneyleri sonucunda Pt'nin indirgenme potansiyeli Co ilavesi ile orantılı olarak daha anodik değerlere kayma göstermekte, yani Pt'nin yüzeyinde OH^- iyonları daha zayıf olarak bağlanmaktadır.

- Bazik ortamda yapılan döngüsel voltametri deneyleri sonucunda Co'a ait pik yine görülmemektedir. Bu da Pt partiküllerinin Co partiküllerini sardığını ve ortamla ilişkisini tamamen kestiğini net bir şekilde belirtmektedir.

- Bazik ortamda yapılan döngüsel voltametri deneyleri Co ilavesi ile orantılı olarak oksijen eldesi reaksiyonunun daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

- Dayanım testleri sonucunda Pt katalizörlerin aktif yüzey alanlarında yaklaşık %13'lük bir azalma varken, PtCo katalizörlerinde ise Co oranının artışı ile aktif yüzey alanı da artmaktadır.

- Empedans deneyleri sonucunda Co oranının artması ile birlikte polarizasyon dirençleri düşüş göstermektedir, bu da oksijen indirgenme reaksiyonunun daha hızlı gerçekleştiğini belirtmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Brault P., Caillard A., Thomann A L, Mathias J., Charles C., Boswell RW, Escribano S., Durand J. and Sauvage T., J. Phys. D: Appl. Phys., 37, 3419–3423, (2004).
2. Wei Z.D., Chan S.H., Li L.L., Cai H.F., Xia Z.T. and Sun C.X., Electrochimica Acta, 50, 2279-2287, (2005).
3. Cameron D.S., Platinum Met. Rev. 45, 4, 146, (2001).
4. Dickinson A.J., Carrette L.P.L., Collins J.A., Friedrich K.A., Stimming U., Electrochimica. Acta, 47, 3733, (2002).
5. Wasmus S., Kuver A., J. Electroanal. Chem., 461, 14, (1999).
6. Litster S. and McLean G., J. Power Sources, 130, 61, (2004).
7. Chaa S.Y., and Leeb W.M., Journal of The Electrochemical Society, 146, (11), 4055-4060, (1999).
8. Uchida M., Fukuoka Y., Sugawara Y., Eda N., Ohta A., J. Electrochem.Soc., 143, 2245, (1996).
9. Arico A.S., Creti P., Antonucci P.L., Cho J., Kim H., Antonucci V.,Electrochim. Acta, 43, 3729, (1998).
10. Cha SY and Lee W M., *J. Electrochem. Soc.*, 146, 4055, (1999).
11. Yang TH, Yoon Y G, Kim C S, Kwak S H and Yoon K H, *J. Power Sources*, 106, 328, (2002)
12. Haug A T, White R E, Weidner J W and Huang W., *J. Electrochem. Soc.*, 149, A862, (2002).
13. Mukerjee S, Srinivasan S. and Appleby A J., *Electrochem. Acta*, 38, 1661, (1993).
14. Stobart RK., Total Vehicle Technology: Finding the Radical, Implementing the Practical, 2004: p. 167-176
15. Pehnt M.,. International Journal of Life Cycle Assessment, 2003. 8(6): p. 365-378.
16. Song CS., Catalysis Today, 2002. 77(1-2): p. 17-49.
17. Stimming U., Jones D. and Bele P., *3.273!* Fuel Cells, 2008 8(3-4): p. 161-161.

18. Stimming U., and B. Franke, Fuel Cells, 2005. 5(4): p. 427-428.
19. Colpan CO., Dincer I. and F. Hamdullahpur, Mini-Micro Fuel Cells: Fundamentals and Applications, 422, p. 87-101, (2008).
20. Hamnett A., Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a -Mathematical Physical and Engineering Sciences, 354(1712), p. 1653-1669, (1996).
21. Dinh HN. et al.. Journal of Electroanalytical Chemistry, 491(1-2), p. 222-233, (2000).
22. Wilson MS., Valerio J.A. and Gottesfeld S., Low Electrochimica Acta, 40(3): p. 355-363, (1995).
23. Allen PG. et al., Electrochimica Acta, 39(16), p. 2415-2418, (1994).
24. Wendt H. et al.,. Quimica Nova, 28(6), p. 1066-1075, (2005).
25. Gottesfeld S., Zavadzinski TA., Alkire R.C., Gerischer H., Kalb DM., Tobias CW., Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 5, 1 ot ed, Wiley VCH, Weinheim,1997, p.195
26. Auer E., Freund A., Pietsch J., Tackle T., Appl catal. A: Gen. 173 (1998) 259.
27. Rodriguez-Reinoso F., Carbon 36 (1998) 159.
28. Arico A.S., Sirinavasan S., Antonucci V., Fuel Cells 2 (2001)133
29. Takasu Y., Kawagucci T., Sugimata W., Murakoni Y., Electrochim. Acta 48 (2003) 3861.
30. Uchida M., Fukuoka Y., Sugavvara Y., Ohara H., Ohta A., J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3708.
31. Anderson ML., Stroud RM., Rolison DR., Nanolett. 2 (2002) 235.
32. Park G., Yang T., Yoon Y., Lee W., Kim C., Int. J. Hydrogen Energy 28 (2003) 645.
33. Mastragostino M., Massiroli A., Saavi F., J. Electrchem Soc. 151 (2004) 1919.
34. Rao V., Simanov P.A., Savinova F.R., Plaksin G.V., Cherepanova S., Kryukova G., Stimming U., J. Power Sources 145 (2005) 118.
35. Larminie J., Dicks A., Fuel cell systems explained Chicester, England: John Wiley and Sans, 2003.
36. Scholta J., et al., *Investigations*, 84(2) (1999) p. 231-234.
37. Davies DP. et al., Journal of Power Sources, 86(1-2) (2000) p. 237-242.

38. Hung Y., Tawfik H. and Mahajan D., Journal of Power Sources, 186(1) (2009) p. 123-127.
39. Tawfik H. et al.,. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(26) (2207) p. 8898-8905.
40. Tawfik H., Hung Y., and Mahajan D., Journal of Power Sources, 163(2) (2007) p. 755-767.
41. Wang B., J. Power Sources, 152 (2005) 1-15.
42. Neyerlin KC., Gu W., Jorne J., Gasteiger HA., J. Electrochem Soc, 153 (2006) A 1955-63.
43. Ilevbare GO., Scully JR., J. Electrochem Soc 148 (2001) B 196-207.
44. Neyerlin KC., Gasteiger HA., Mittelsteadt CK., Jorne J., Gu W., J. Elecrochem Soc. 152 (2005) A 1073-108.
45. Xu, Song Y., Kunz HR., Fenton JM., Electrochem Soc 152(9) (2005) A 1828-36.
46. Heasy J, Hayden C, Xie T., Olsan K., Waldo R., Brundage M., et. al, Fuel Cells 5 (2005) 302-8.
47. Knights SD., Colbow KM., St-Pierre J., Wilkinson DP., J. Power Sources 127 (2004) 127-34.
48. Meeker WQ, Escobar LA., New York: Johnwiley and Sons, 1990.
49. Zhdanov VP., Kasemo B., Electrochem Commun 8 (2006) 1132-1136.
50. Norskov JK., Rossmeilsl J., Logadotir A., Lindqvist L., Kitchin JR., Bligaard T., J. Phys. Chem. B 108 (2004)17886-92.
51. Shi Z., Zhang J., Liu Z., Wang H., Wilkinson DP., Electrochim Acta 51 (2006) 1950-16.
52. Wagner N., Schnurberger W., Muller B, Lang M, Electrochim Acta 43 (1998) 3785-93.
53. Wendt H., Spinace EV., Oliviera NA., Linardi M., Quim Nova 28 (2005) 1066-75.
54. Barbir F, New York, Elsveir Academica Press, 2005
55. Pukrushpan JT., Stefanopoulou AG., Peng H., London, Berlin, Heidelberg, New York, Hong Kong, Milan, Paris, Tokyo: Springer, 2004;31-56.
56. Bard AJ., Faulkner LR., Electrochemical Methods: Fundementals and applications (2nd edition), New York: John Wiley and Sans, 2001.

57. Vogel W., Lundquist J., Ross P., Stanehart P., Electrochim Acta 20 (1975) 79-93.
58. Jang J, Kucernak A., J. Electoanal Chem. 567 (2004) 123-37.
59. Markovic NM., Grgur BN., Ross PN., J. Phys Chem. B 101 (1997) 5405-13.
60. Appleby AJ., J. Electroanal Chem. 24 (1970) 97-117.
61. Yeager E., Electrochim Acta, 29 (1984) 1527-37.
62. Damyanovic A, J. Electroanal chem 1993;355:57.
63. Mello RMQ., Ticianelli EA., Electrochim Acta 42 (1997) 1031-9.
64. Bockris JO'M., Gochev A., J. Electroanal Chem 214 (1986) 655-74.
65. Ulstrup J., Electrochim Acta 29 (1984) 1377-80.
66. Wkabayashi N., Takeichi M., Itagaki M., Uchida H., Watanable M., J. Electroanal Chem. 574 (2005) 339-346.
67. Li X., Principle of Fuel Cells, New York: Taylor and Francis, 2006.
68. Lim CY., Haas HR., A diagnostic method for an electrochemical fuel cell and fuel cell components, WO patent 2006029254,2006.
69. Wang CY., Chem. Rev. 104 (2004) 2727-4766.
70. Ticianelli EA., Derouin CR., Redando A., Srinivasan S., J. Electrochem Soc 135 (1988) 2209-2214.
71. Wilson MS., Gottesfeld S., J. Electrochem Soc. 139 (1992) L28-30.
72. Passalacqua E., Lufrano F., Squadrito G., Pattia A., Giorgi L., Electrochim. Acta 43 (1998) 3665-73.
73. Yoan YG., Yang TH., Park GG., Lee WY., Kim CS., J. Power Sources 118 (2003) 189-92.
74. Passalacqua E., Lufrano F., Squadrito G., Patti A., Giorgi L., Electrochim. Acta 46 (2001) 799-805.
75. Zhang XW., Shi PF., Electrochem. Commun., 8 (2006) 122-34.
76. Cha SY., J. Electrochem Soc., 146 (1999) 4055-4060.
77. O'hayre R., Lee SJ., Cha SW., Prinz FB., J. Power Sources 109 (2002) 483-93.
78. Passos RP., Paganin VA., Ticianelli EA., Electrochem Acta 51 (2006) 5239-45.
79. Antoine O., Buttel Y., Ozil P., Durand R., Electrochim. Acta 45 (2005) 4493-4500.
80. Sasikumar G., Ihm JW., Ryu H., J. Power Sources 132 (2004) 11-17.

81. Shao YY., Yin GP., Wang ZB., Gao YZ, J. Power Sources 167 (2007) 235-42.
82. Yang Y., Holdcroft S., Fuel Cells 5 (2005) 171-86.
83. Hickner MA., Pivovar BS., Fuel Cells 5 (2005) 213-29.
84. Kraemer SV., Puchner M., Jamnasch P., Lundblad A., Lindbergh G., J. Electrochem Soc. 153 (2006) A2077-84.
85. Hickner MA., Ghassemi H., Kim YS., Einsla BR., McGrath JE., Chem Rev, 104 (2004) 4587-612.
86. Li QF., He RH., Jensen JO., Bjerrum NJ., Chem. Mater. 15 (2003) 4896:915.
87. Sang JM., Cha SY., Lee WM., J. Power Sources 94 (2001) 78-84.
88. Polterzewski Z., Staiti P., Alderucci V., Wieczorek W., Giordano N., J. Electrochem Soc. 139 (1992) 761-65.
89. Paik W., Springer TE., Srinivasan S., J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 644-49.
90. Paganin VA., Ticianelli EA., Gonzalez ER., J. Appl Electrochem 26 (1996) 297-304.
91. Tang H., Qi ZG., Ramani M., Elter JF., J. Power Sources 158 (2006) 1306-1312.
92. Stevens A., Dahn JR., Carbon 43 (2005) 179-88.
93. Cai M., Ruthkosky MS., Merzougui, Swathirajan S., Balogh MP., Oh SH., J. Power Sources 160 (2006) 977-86.
94. Baturina OA., Aubuchom SR., Wynne KJ., Chem. Mater. 18 (2006) 1498-1504.
95. Yasuda K., Taniguchi A., Akita T., Ioroi T., Siroma Z., Phys. Chem. 8 (2006) 746-52.
96. Teranishi K., Kawata K., Tsushima S., Hirai S., Electrochem Solid-Stade Lett. 9 (2006) A475-7.
97. Zeng J., Lee JY., Chen J., Song SQ., Fuell Cells. 4 (2007) 285-90.
98. Taniguchi A., Akit T., Yasuda K., Miyazaki Y., J. Power Sources 130 (2004) 42-9.
99. Wei ZD., Guo HT., Tang ZY., J. Power Sources 62 (1996) 233-6.
100. Jalan V., Taylor EJ., J. Electrochem Soc 130 (1986) 2299-301.
101. Beard BC, Ross PN, J. Electrochem Soc 1986;133:1839-45.

102. Paffet MT., Berry GJ., Gottezfeld S., J. Electrochem Soc. 135 (1988) 1431-1436.
103. Beard BC., Ross PN., J. Electrochem Soc 137 (1990) 3368-3374.
104. Watanabe M., Tsurumi K., Mizukami T., Nakamura T., Stonehart P., J. Electrochem So.c 141 (1994) 2659-68.
105. Toda T., Igarashi H., Uchida H., Watanabe M., J. Electrochem Soc. 146 (1999) 3750-3756
106. Min M., Cho J., Cho K., Kim H., Electrochim Acta 45 (2000) 4211-4217.
107. Paulus UA., Scherrer GG., Wokaun A., Schimidt TJ., Stamenkovic V., Radmilovic V., Markovic NM., Ross PN., J. Phys. Chem. B 106 (2002) 4181-4189.
110. Bregoli LJ., Electrochim Acta 23 (1978) 489.
111. Salgado JRC., Antolini E., Gonzalez ER., J.Electrochem Soc. 151 (2004) A2143-9.
112. Stonehart P., Electrochim. Acta. 15 (1970) 1853-1858.
113. Yoshitake H., Iwosawa Y., J. Phys Chem 96 (1992) 1329-34.
114. Erron ME., Dayle SE. Pizzini S., Roberts KJ., Robinson J., Hards G., Walsh FC., J.Electroanal Chem. 324 (1992) 243-58.
115. Zhang J., Sasaki E, Sutter E, Adzic RR., Science 315 (2007) 220-222.
116. Wang X., Li WZ., Chem ZW., Waje M., Yan YS., J. Power Sources 158 (2006) 154-159.
117. Amirinejad M., Rowshanzamir S., Eikani MH., J. Power Sources 161 (2006) 872-5.
118. Ihm JW., Ryu H., Bae JS., Choo WK., J. Mater. Sci. 39 (2004) 4647-4649.
119. Fermandez R., Ferreira-Aparicio P., Daza L., J. Power Sources 151 (2005) 18-24.
120. Benitez R., Chaparro AM., Daza L., J. Power Sources 151 (2005) 2-10.
121. Xu Z., Qi Z., Koufman A., Electrochem Solid-State Lett 8 (2005) A313-315.
122. Giorgi L., Pilloni L., Giorgi R., Serra E., Alvisi M., Galtien G. vd… In: Proceedings of the 3rd European PEFC forum; L ucerne: FuelCell Forum 2005 (PEFC) 124.
123. Ozturk O., Ozdemir OK., Ulusoy I., Ahsen AS, Slavcheva E., Int. Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 2266-2273.

124. Andrew T., Haug, Ralph E., White, John W. Weidner, Wayne Haung, Steven Shi vd… Journal of the Electrochemical Society 149 (2002) A280-A287.
125. Hirano S., Kim J., Snnivason S., Electrochim Acta 42 (1997) 1587-1593.
126. Radev I., Slavcheva E., Budevski E, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 872-877.
127. Haug AT., White RE., Weidner JW., Huang W., Shi S., Stoner T. and Rana N, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A280.
128. Haug AT., White RE., Weidner JW. and Huang W., J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A862.
129. Haug AT., White RE., Weidner JW., Huang W., Shi S., Rana N., Grunow S. and Stoner T., J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A868.
130. Gruber D. et al, Journal of Power Sources 150 (2005) 67–72.
131. Huanga KL. et al, Journal of Power Sources 156 (2006) 224–231.
132. Palgrave RG., Parkin IP., Gold Bull., 41 (2008) 66.
133. Cha SY., Lee WM., J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 4055.
134. Greeley J. and Mavrikakis M., Catalysis Today, 111, 52–58, (2006).
135. Waddill GD., Ozturk O., Surf. Sci., 575 (2004) 35-50.
136. Ozturk O., Ma S., Park JB., Ratliff JS., Zhou J., Mullins DR., Adiband K., Chen DA., Surf. Sci. 601(4) (2007) 3099-3113.
137. Ozturk O., Park JB., Black TJ., Rodriguez JA., Hrbek J. and Chen DA., Surf. Sci. 602 (2008) 3077.
138. Pruton M., section 2.4. in Electronic Properties of Surface published by Adam Hilger Ltd., Bristol, 1984, ISBN # 0-85274-773-X
139. Moulder JF., Stickle WF., Sobol PE., Bomben KE., Handbook of X-ray Photoelektron Spektroscopy, Oxford, England: Perkin-Elmer Corp., 1992.
140. Schuegraf KK., Handbook of Thin Film Processes and Techniques, Park Ridge, N.J., U.S.A. : Noyes Publications (1988).
141. Cho YH., Yoo SJ., Cho YH., et al., Electrochimica Acta 53 (2008) 6111-6116.
142. Alvisi M., Galtieri G., Giorgi L., Giorgi R., Serra E., Signore MA., Surf Coat Technol 200 (2005) 1325–9.
143. Ticianelli EA., Beery JG., Srinivasan S., J. Appl. Electrochem 21 (1991) 597–605.

144. Chi-Lung C., Tang-Chun C., Wei-Yu H., Hwang JJ., Da-Yung W., Surf Coat. Technol 201 (2006) 4442–4446.
145. Zhang, X.-F. and Z. Zhang, Progress in Transmission Electron Microscopy 1 Concepts and Techniques, ed. G. Ertl, et al. 2001, Beijing: Tsinghua University Press and Springer Verlag Berlin Heidelberg 369.
146. Dundar F., Topaklaşma ve Karbon Korozyon Sorunlarının Giderilmesi Amacıyla Özgün Yapıda Katalizör Sentezi ve Yakıt Hücresi Çalışma Koşullarının Geliştirilmesi, Doktora Tezi, GYTE, 2011, Kocaeli.
147. Bıyıkoğlu A., G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 2003.
148. Healy J. et al., Fuel Cells, 5,(2) (2005) 302-308.
149. Perez J., Gonzalez ER., Ticianelli EA., Electrochim. Acta 44 (1998) 1329
150. Tamizhmani G., Dodelet JP., Guay D., J. Electrochem Soc. 143 (1996) 18.
151. Fournier J., Faubert G., Tilquin JY., Cote R., Guay D., Dodelet JP., J. Electrochem. 24 (1994) 861.
152. Ciureanu M., Wang H., J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 4031.
153. Ticianelli EA., Beery JG., Srinivasan S., J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 597.
154. Srinivasan S., Ticianelli EA., Derouin CR., Redondo A., J. Power Sources 22 (1988) 275.
155. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. Seung Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski et al., Chem. Rev. 107 (2007) 3904
156. Lowde DR., Williams JO., McNicol BD., appl. Surf. Sci. 1 (1978) 215.
157. Ross PN, Surf. Sci. 102 (1981) 463.
158. De Becdelievre A.M., De Becdeliere J., Clavilier J., J. Electroanal. Chem. 294 (1990) 97.
159. Gomez R. , Clavilier J., J. Electroanal. Chem. 354 (1993) 189.
160. Rice C., Tong Y., Oldfield E., Wieckowski A., Electrochim. Acta 43 (1998) 2825.
161. Zubimendi J.L., Andreasen G., Triaca W.E., Electrochim. Acta 40 (1995) 1305.
162. Takasu Y., Fuji Y., Yasuda K., Iwanaga Y., Matsuda Y., Electrochim. Acta 34 (1989) 453.

163. Ozdemir O.K, Çeşitli Ftalosiyaninlerin Alüminyumun Korozyonuna Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, 2008 Kocaeli.
164. Shim J., Yoo DY., Lee JS., Electrochimica Acta 45 (2000) 1943-1951.
165. Shim J., Lee CR., Lee HK., Lee JS., Cairns EJ., Journal of Power Sources 102 (2001) 172-177.
166. Watanabe M., Sei H., Stonehart P., J. Electroanal. Chem. 261 (1989) 375.
167. K. Kinoshita, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 845
168. K. Kinoshita, Electrochemical Oxygen Technology, Wiley, New York, 1992
169. Wilson M.S., Garzon F.H., Sickfacus K.E., Gottesfeld S., J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2872.
170. Hwang JT., Chung JS., Electrochim. Acta 38 (1993) 2715.
171. Antoine O., Bultel Y., Durand R., J. Electroanalytical Chemistry 499 (2001) 85-94.
172. Damjanovic A., Brusic V., Electrochim. Acta 12 (1967) 615.
173. Sepa D.B., Vojnovic V., Damjanovic A., Electrochim. Acta 26 (1981) 781.
174. Parthasarathy A., Martin C.R., Srinivasan S., J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 916.
175. Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby A.J., Martin C.R., J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2530.
176. D.A. Stevens, M.T. Hicks, G.M. Haugen, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) 2309.
177. Borup R., Meyers J., Pivovar B., Seung Kim Y., Mukundan R., Garland N., Myers D., Wilson M., Garzon F., Wood D., Zelenay P., More K., Stroh K., Zawodzinski T. et al., Chem. Rev. 107 (2007) 3904
178. Roen L.M., Paik C.H., Jarvi T.D., Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) 19.
179. Wang J., Yin G., Shao Y., Zhang S., Wang Z., Gao Y., J. Power Sources 171 (2007) 331-339.
180. Shao-Horn Y., Ferreira P.J., la O', R. Makharia G.J., Kocha S., Gasteiger H., Sym. on Durability and Reliability of Low-T Fuel Cell and Fuel Cell Systems, Los Angeles, 2005 Oct.16th-21st.
181. Yu J., Matsuura T., Yoshikawa Y., Islam N., Hori M., Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A156.
182. Liu D., Case S., J. Power Sources, 162 (2006) 521.

183. Xie J., Wood DL., Wayne DM., Zawodzinski TA., Atanassov P., Borupa RL., Electrochem. Soc. 152 (2005) 104.
184. Xie J., Wood DL., More KL., Atanassoc P., Borup R.L., Electrochem. Soc. 152 (2005) 1011.
185. Paik CH., Saloka GS., Graham GW., Electrochem. Solid-State Lett. 10 (2007) 39.
186. He T., Kreidler E., Xiong L., J. Luo, C.J. Zhong, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1637-A1643.
187. He T., Kreidler E., Xiong L., Ding E., J. Power Sources 165 (2007) 87-91.
188. Ding E., More K.L., He T., J. Power Sources 175 (2008) 794-799.
189. Wells P.P., Crabb E.M., King R., Wiltshire R., Billsborrow B., Thompsett D., Russell A.E., Phys. Chem. Phys. 11 (2009) 5773.
190. Stamenkovic V.R., Mun B.S., Mayrhofer K.J.J., Ross P.N., Markovic N.M., Ross-meisl J., Greeley J., Norskov J.K., J. American Chem. Soc. 128 (2006) 8813-8819.
191. Liu Z., Yu C., Rusakova I.A., Huang D., Strasse P., Top. Catal. 49 (2008) 241.
192. Zhang Y., Chan K.Y., J. Mater. Chem. 12 (2002) 1203.
193. Zhang X., Tsang K.Y., Chan K.Y., J. Electroanal. Chem. 573 (2004) 1.
194. Xiong L., Manthiram A., Electrochim.Acta 50 (2005) 2323.
195. Santiago E.I., Varanda L.C., Villullas H.M., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 3146.
196. Luo J., Kariuki N., Han L., Wang L., Zhong C.J., He T., Electrochim. Acta 51 (2006) 4821.
197. Luo J., Wang L., Mott D., Njoki P.N., Kariuki N., Zhong C.J., He T., J.Mater. Chem. 16 (2006) 1665.
198. Do J.S., Chen Y.T., Lee M.H., J. Power Sources 172 (2007) 623.
199. Chen G., Xia D., Nie Z., Wang Z., Wang L., Zhang J., J. Mater. Chem. 16 (2006) 1665.
200. Huang Q., Yang H., Tang Y., Lu T., Akins DL., Electrochem. Commun. 8 (2006) 1220.
201. Yamada M., Maesaka M., Kurihara M., Sakamoto M., Miyake M., Chem. Commun. (2005) 4851.

202. Wells P.P, Crabb E.M., King C.R., Wiltshire R., Billsborrow B., Thompsett D., Russell A.E., Phys.Chem. Phys. 11 (2009) 5773.
203. Sarkar A., Vadivel Murugan A., Manthiram A., J.Mater. Chem. 19 (2009) 159.
204. Liu H., Manthiram A., Energy Environ. Sci. 2 (2009) 124.
205. Yu Y.L., Hu Y.P., Liu X.W., Wang X., Electrochim. Acta 54 (2009) 3092.
206. Sasaki K., Mo Y., Wang J.X., Balasubramanian M., Uribe F., McBreen J., Adzic R.R., Electrochim. Acta 48 (2003) 3841.
207. Vukmirovic M.B., Zhang J., Sasaki K., Nilekar A.U., Uribe F., Mavrikakis M., Adzic R.R., Electrochim. Acta 52 (2007) 2257.
208. Adzic RR., Zhang J., Sasaki K., Vukmiroviç MB., Shao M. et al. Top. Catal. 46 (2007) 249.
209. Zhang JL., Vukmirovic MB., Xu Y., Mavri, Adzic RR. , Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 2132.
210. Tang Z., Poh ZK., Chin KC., Chua DHC., Lin J., Wee TS., J Appl Electrochem 39 (2009) 1821-1826.
211. Chi-Lung Chang, Tang-Chun Chang, vd. Surface&Coatings Tech. 201 (2006) 4442-4446.
212. Huang KL., Lai YC., J. Power Sources 156 (2006) 224-231.
213. Avila-Garcia I., Plata-Torres M., Dominquez-Crespo M.A., Ramirez-Rodriguez C., Arce-Estrada E.M., J. Alloys and Compound 434-435 (2007) 764-767.
214. Sarapuu A., Kasikov A., Laaksonen T., Kontturi K., Tammeveski K., Electrochim. Acta 53 (2008) 5873-5880.
215. Vopsaroiu M., Thwaitesa M.J., Fernandez G.V., Lepadatu S., O'Grady K., J. Optoelectronics and Advance Materials 7 (2005) 2713-2720.
216. Chan K.Y. and Teo B.S., IET Sci. Mead. Technol. 1 (2007) 87-90.
217. Musil J., Vcek J., Materials Chemistry and Physics 54 (1998) 116-122.
218. Shukla AK., J. Electroanalytical Chem. 504(1) (2001) 111-119.
219. Dannenberg A., Gruner M.E., Hucht A. and P. Entel, Pyhsical Review B 80 (2009) 17.
220. Christoffersen E., Liu P., Ruban A., Skiver HL., Norskov JK., J. Catal. (2001) 123-199.
221. Xu Y., Ruban AV., Mavrikakis A., J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 4714.

222. Kristian N., Yu Y., Gunawan P., Xu R., Deng W., Liu X., Wang X., Electrochim. Acta 54 (2009) 4916.

223. Behl W.K., Toni J.E., J. Electroanal Chem. 31 (1971) 63.

224. Casella I.G., Guascito M.R., Electrochim. Acta 44 (1999) 1113.

225. Cataldi T.R.I., Casella I.G., Desimoni E., Rotunno T., Anal. Chim. Acta. 270 (1992) 161.

226. Herrero E., Li J., Abruna HD., Electrochim. Acta 44 (1999) 2385.

227. Johnson DC., D.T. Napp, and Buckenst.S, Electrochimica Acta 1970. 15(9) (1970) 1493.

228. Rand DAJ., and Woods R., Journal of Electroanalytical Chemistry 35(Nmar) (1972) 209.

229. Kinoshita K., LundquisJt., and Stonehart P., Journal of Electroanalytical Chemistry 48(2) (1973) 157-166.

230. Ota KI., Nishigori S., Kamiya N., Journal of Electroanalytical Chemistry 257 (1988) 205-215.

231. Zhang J, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst layer,Springer.

232. Park S., et al, Journal of Power Sources 163 (2006) 357-363.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İzmir'de doğmuştur. Özel Özcan Kolejinden 2000 yılında mezun olmuş, bir yıl sonra Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde lisans eğitimine başlamıştır. 2007 yılında aynı bölümü bitirip, şubat 2007 tarihinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başlamıştır. 2008 yılında yüksek lisansını bitirip aynı bölümde doktora eğitimine devam etmiştir.