

154584

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER ELEKTROLİTLİ YAKIT PİLLERİNDE
KARBON-PLATİN-RUTENYUM KOMPOZİT
ELEKTROTUN SENTEZİ**

Kimya Müh. Yücel CEVİZ

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Seyfettin ERTURAN (YTÜ)

Prof. Dr. Hüseyin Afşar
Prof. Dr. Mustafa L. Berhem
Doç. Dr. Seyfettin ERTURAN

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iii
KISALTIMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1 GİRİŞ.....	1
2 YAKIT PİLLERİ.....	4
2.1 Yakıt Pillerinin Avantajları ve Dezavantajları.....	7
2.2 Yakıt Pillerinin Uygulama Alanları.....	8
2.3 Yakıt Pili Çeşitleri.....	9
3 POLİMER ELEKTROLİTLİ YAKIT PİLLERİ.....	10
3.1 PEM Tipi Yakıt Pillerinin Yapısı ve Çalışma İlkeleri.....	10
3.2 PEM Tipi Yakıt Pillerinde Klasik Elektrot Teknolojisi.....	14
3.3 PEM Tipi Yakıt Pillerinde Yeni Elektrotlar.....	22
3.4 PEM Tipi Yakıt Pillerinde Elektrolit Çeşitleri.....	28
3.5 Katyonik Membranlar.....	29
3.6 Klasik Elektrolit Teknolojisi.....	30
3.7 Yeni Elektrolit Teknolojileri.....	31
3.8 PEM Tipi Yakıt Pillerinin Teknolojisi ve Özellikleri.....	31
3.9 PEM Tipi Yakıt Pillerinin Kinetiği ve Termodinamiği.....	34
4 DENEYSEL KISIM.....	40
4.1 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddelerin Özellikleri.....	40
4.2 Deneyle İlişkili Kimyasal Tepkimeler.....	41
4.3 Deney Düzenegi ve Deneyin Yapılışı.....	42
4.4 Deney Sonuçları.....	45
5 SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	71

SİMGE LİSTESİ

E	Hücre potansiyeli
E°	Standart hücre potansiyeli
F	Faraday sabiti
n	Elektrot yarı tepkimesindeki 1 mol hidrojenin e^{-} sayısı
P	Söz konusu gazın kısmi basıncı
R	Evrensel gaz sabiti
T	Sıcaklık
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
η	PEM hücre verimi



KISALTMA LİSTESİ

AFC	Alkaline Fuel Cell
CHP	Combined Heat Power
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
JPL	Jet Propulsion Laboratory
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
NASA	North Atlantic Treaty Organization
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SEM	Scanning Electron Microscope
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SPE	Solid Polymer Electrolysis
UNIDO	United Nations Industrial Development Organization
UPS	Uninterruptible Power Supply



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Yakıt pilinin çalışma prensibini veren ilk düzenek.....	4
Şekil 2.2 Genel bir yakıt hücresinin şematik görünümü.....	6
Şekil 3.1 PEM tipi yakıt hücresinin temsili görünümü.....	11
Şekil 3.2 MEA yapısı ve karbon destek yüzeyleri.....	12
Şekil 3.3 Gazlara akış alanı sağlayan ve akım toplayan plakalar.....	13
Şekil 3.4 Seri şekilde bağlı PEM hücreleri.....	14
Şekil 3.5 MEA yapısının ayrıntılı bir şekilde görünümü.....	15
Şekil 3.6 Elektrokatalitik aktif yüzey ve platin partikülleri.....	16
Şekil 3.7 Hamur ve damla proseslerinin temsili olarak gösterimi.....	18
Şekil 3.8 PEM akım yoğunluğu, hücre voltajı eğrisi.....	19
Şekil 3.9 PEM akım yoğunluğu güç yoğunluğu eğrisi.....	19
Şekil 3.10 Anot suyu giderilmesinde dıştan nemlendirme yöntemi.....	21
Şekil 3.11 Anot suyu gideriminde konvansiyonel ve yeni teknik.....	22
Şekil 3.12 Bir katyon değiştirici membranın genel yük dağılımı görüntüsü.....	29
Şekil 3.13 Nafionun organik yapısı.....	30
Şekil 3.14 PEM tipi yakıt pili sisteminin akım şeması.....	33
Şekil 3.15 PEM hücresinde verimi olumsuz etkileyen faktörler.....	38
Şekil 4.1 Deney düzeneğinin temsili görünümü.....	43
Şekil 4.2 Glikoz indirgeniyle elde edilen platinin SEM fotoğrafı.....	46
Şekil 4.3 Formaldehit indirgeniyle elde edilen platinin SEM fotoğrafı.....	47

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Türlerine göre, yakıt pillerinin kullanım alanları.....	8
Çizelge 2.2 Yakıt pillerinin güç üretim aralıklarına göre kullanım alanları.....	9
Çizelge 3.1 Pt ve Pt alaşımları için CO oksidasyon potansiyelleri.....	26
Çizelge 3.2 PEM tipi yakıt pillerinin temel verileri.....	32
Çizelge 3.3 Yakıt pillerinin temel verilere göre kıyası.....	32
Çizelge 4.1 Glikozla indirgenen platinin dekantasyon öncesi tanecik boyutu.....	50
Çizelge 4.2 Glikozla indirgenen platinin saf su içerisindeki tanecik boyutu.....	51
Çizelge 4.3 Glikozla indirgenen platinin dekantasyon çözeltisindeki tanecik boyutu.....	52
Çizelge 4.4 Formaldehitte indirgenen platinin dekantasyon öncesi tanecik boyutu.....	54
Çizelge 4.5 Formaldehitte indirgenen platinin saf su içerisindeki tanecik boyutu.....	55
Çizelge 4.6 Formaldehitte indirgenen platinin dekantasyon çözeltisindeki tanecik boyutu.....	56
Çizelge 4.7 Glikozla indirgenen platinin dekantasyon öncesi zeta pot. değeri.....	59
Çizelge 4.8 Glikozla indirgenen platinin saf su içerisindeki zeta pot. değeri.....	59
Çizelge 4.9 Glikozla indirgenen platinin dekantasyon çözeltisindeki zeta pot. değeri.....	59
Çizelge 4.10 Formaldehitte indirgenen platinin dekantasyon öncesi zeta pot. değeri.....	61
Çizelge 4.11 Formaldehitte indirgenen platinin saf su içerisindeki zeta pot. değeri.....	61
Çizelge 4.12 Formaldehitte indirgenen platinin dekantasyon çözeltisindeki zeta pot. değeri..	61
Çizelge 4.13 Glikoz ve formaldehit indirgenleriyle yapılan deneylerin verilerinin kıyası.....	62



ÖNSÖZ

Dünyadaki fosil temelli yakıtların tükeniyor olduğu gerçeği ve 2020'li yıllarda bu tükenişin enerji talebini karşılayamayacak noktalara varacağı ileri sürülmektedir. Söz konusu enerji ihtiyacı ise ancak dünyada bol miktarda bulunan, sudan elde edilen hidrojen ile karşılanabilir. Bu nedenle hidrojen enerjisi ve hidrojeni kullanarak elektrik üreten yakıt pili sistemleri son derece yüksek öneme sahiptir. Dünyanın bu kadar yüksek önem atfettiği ve geleceğin temel enerji kaynağı olarak gördüğü hidrojen; tabii ki medeniyetin doğduğu ve yükseldiği büyük doğunun pırlantası olan Türk medeniyeti için de son derece önemlidir. Türkiye doğru planlarla uygun adımları atarsa; temiz enerjinin getirileri sayesinde yüksek medeniyeti ve kültülmüş kültürü kadar, açığa çıkardığı bilimsel gelişmeler ve yakaladığı teknolojik devinimle de kendinden söz ettirebilir. Türkiye kendisi için son derece kritik olan bu yıllarda, çok dikkatli düşünmek ve gerekli kararları almak zorundadır. Hidrojen enerjisi ve büyük güçler tarafından politik ve bilimsel nedenlerle birincil olarak kullanılmak üzere seçilen, sodyum bor hidrür hidrojen depolama teknolojisi Türkiye için çok yüksek bir öneme sahiptir. Yüksek Türk medeniyeti ve kültürünün ışığında baş Türk tarafından kurulan memleketimiz, iyi bir zamanlamayla bu konularda gereken mesafeleri katederse; jeopolitik ve tarihsel nedenlerle yaşadığı sıkıntıları bertaraf etmekle kalmaz, ata devletimiz gibi imrenilen yüksek ve güçlü bir konuma tekrar kavuşabilir. Atamızın devrimleri ve bilim felsefesinin getirdiği düşünce yapısının güçlü ışığında herbir temiz enerji gönüllüsü, bu ülkünün gerçekleşmesinde ciddi bir paya sahip olacak ve Öntürkler'in binlerce sene önce Uzakdoğu'da yaktıkları medeniyet ateşini, Ortadoğu'da büyütecek ve güçlendirecektir. Hazırladığım yüksek lisans tezi ise; gerek literatür taraması gerekse deneysel içeriği açısından, katedilmesi gereken bu meşakatli ve uzun yolda atılmış küçük bir bebek adımdır.

Şimdiye kadar hayatımda aldığım tüm zamanda; varlığımın nedeni olan Tanrı'ya, bana yaşam alanı sağlayan toprak anaya; bana yaşam hakkı veren ve beni bu günlere getiren annem Gönül ve babam Yüksel'e, sevgisini ve desteğini üzerimden eksik etmeyen ablam Yeşim'e; tez danışmanım Doç. Dr. Seyfettin Erturan'a ve tez asistanım Dr. Zehra Altın'a; bana manevi ve kaynak desteklerini bir an olsun dahi eksik etmeyip, beni cesaretlendiren, dünyada hidrojenin babası olarak tanınan tam bir İstanbul beyefendisi olan sevgili Prof. Dr. Turgut Nejat Veziroğlu'na; anlattığı anekdotlarla bilimi, bilim felsefesini ve Türk kültürünü beynimize kazıyan, son yüzyılın yüksek dehası Prof. Dr. Oktay Sinanoğlu'na; bana kimyayı sevdiren ve lise yıllarında hedefimden şaşmamam için adeta bir jiroskop gibi çalışan, çok zarif bir hanım olan Kimya Yük. Müh. Ayhan Bekarlan'a; bilime ilk özenmeye başladığım ortaokul yıllarımda Bilim ve Teknik dergisini ilk günden alabilmem için aybaşlarında bayisini daha erken açan Kemal Bey'e; lisans yıllarımda temiz enerjiyle ilk kez karşılaşarak bütün hayatımın değişmesini sağlayan yüksek akıl, nezaket ve zerafetin bir kadında birarada bulunabileceğinin kanıtı olan Doç. Dr. Sema Baykara'ya; benden manevi destek ve yakınlıklarını esirgemeyen dostlarım Erol Ojalvo, Bora Türkoğlu, Cem Akdere, Soner Türkölmez ve Engin Cığercioğulları'na; bana düşünmeyi öğreten bilim filozoflarına; duygu ve duyuların da analitik gerçekler kadar hayatta önemi ve değeri olduğunu kanıksatan yüksek deha, şiirin tanrısı Baudelaire'e; içinde kimya mühendisliği eğitimimi ve yaşam senelerimi aldığım memleketimizi kuran ulu önder, baş Türk Mustafa Kemal Atatürk'e teşekkürlerimi sunmak benim için bir onurdur.

ÖZET

Günümüzde dünyada enerji talebinin çoğunu karşılayan fosil temelli yakıtlar (petrol, doğalgaz ve kömür) hızlı bir şekilde tükenmektedir. 2020'li yıllarda dünyadaki enerji ihtiyacını sadece fosil temelli yakıtlarla karşılayamayacağız. Bununla birlikte bu tür yakıtların yanması sonucunda oluşan atık ürünler; sera etkisi, ozon tabakasının delinmesi, asit yağmurları ve kirlenme gibi etkilerle çevreye ciddi bir şekilde tehlike saçmakta; tüm hayatı ve yaşam alanımız olan tabiat anayı tehdit etmektedir. Tüm bu gerçeklere dayanarak hidrojen enerjisi ve elektrokimyasal enerjiyi elektriğe çevirmekte kullanılan yakıt pillerinin, dünyada oldukça yüksek bir önem kazandığı söylenebilir.

Bu deneysel çalışmada daha çok proton geçirgen membranlı yakıt pillerinin etkinliğinin yüksek tutulmasında esaslı bir öneme sahip olan, Pt-Ru-C kompozit elektrotları üzerine odaklanılmış ve en uygun platin partiküllerini elde edebilmek için, iki kimyasal arasından daha iyi indirgen olan ajan belirlenmeye çalışılmıştır. İki farklı kimyasal arasında optimizasyonla bir sonuca ulaşabilmek için; SEM, tanecik büyüklüğü ve zeta potansiyeli analizleri yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Proton geçirgen membranlı yakıt pili (PEMFC), membran elektrot birleşimi (MEA), platin elektrokatalizörü, Pt-Ru-C alaşımları, hidrojen enerjisi.



ABSTRACT

Fossil fuels (i.e., petroleum, natural gas and coal), which meet most of the world's energy demand today, are being depleted rapidly. In 2020s we are not going to be able to come over the energy demand with fossil fuels only. What is more their combustion products are causing global problems, such as the greenhouse effect, ozone layer depletion, acid rains and pollution, which are posing great danger for our environment, and eventually, for the total life on our living area mother earth. Relating to all these facts; hydrogen energy and fuel cells, with which we convert electrochemical energy to electricity by using hydrogen as fuel, have a very high level of importance for the world.

In this experimental work, we have more focused on Pt-Ru-C composite electrodes which are essentially important to keep the efficiency of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) high and tried to determine better reducing agent throughout two chemicals to obtain proper platinum particles. The SEM, particle size and zeta potential analysis have been done for optimisation in between two different chemical reductants.

Keywords: Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), membrane electrode assembly (MEA), platinum electrocatalysts, Pt-Ru-C alloys, hydrogen energy.



1. GİRİŞ

İnsanoğlunun uygarlık sürecindeki en önemli kavram keşfi bilim felsefesi olmuştur; çünkü bilim felsefesiyle gelen düşünce yapısı bilimi; bilim temel mühendislik bilimlerini; temel mühendislik bilimleri de, ana mühendislik dallarını doğurdu. Yüzlerce yıllık bu koca sürecin sonlarında, mühendislikle birlikte üretim de gelmeye başladı. 19. yy'ın ikinci yarısında üretimin yaygınlaşmaya ve endüstri temellerinin oluşmaya başlaması, belli bir zaman sonra seri üretim kavramının doğmasına neden oldu ve ilk defa enerjiye sürekli olarak gereksinim duyulacağı anlaşıldı. O zamandan beri enerji, hem bilimsel hem politik anlamda en önemli konu olmuştur ve olmaya da devam etmektedir...

Bu ihtiyacı karşılamak için ilk başvuru olan yakıt kömür olmuştur, belli bir süre sonra bunu petrol, uzun bir süre sonra da doğal gaz izlemiştir. Bu sayılan, açığa çıkan enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan yakıt türleri; hidrokarbon esaslı, fosil temelli yakıtlardır ve enerji bahsinin başından 21. yy'ın başlarında olduğumuz bu yıllara kadar, enerji ihtiyacını karşılamak için neredeyse tamamen fosil temelli yakıt kaynakları kullanılmıştır. Başka bir deyişle hidrokarbon esaslı yakıtlar insanoğlunun vazgeçilmezi olmuştur. (Veziroğlu, 1997)

Bunca süregelen zamanda, fosil temelli yakıtların kullanımı tek çare miydi diye sorulduğunda ise, cevap hayırdır. 1800 yılında Nicholson ve Charlisle suyun elektrolizle ayrıştığını keşfetmiştir. 1874 yılındaki Esrarlı Ada (Mysterious Island) eserinde Ay'a seyahati de önceden tahmin etmiş olan büyük idealist Jules Verne; suyun elektrolizle ayrışabileceğini, ayrışım sonucunda açığa çıkan hidrojenin ciddi bir güç elde edim kaynağı ve geleceğin enerji sistemi olabileceğini; buna karşın o zaman içinde vazgeçilmez olarak görülen, kömür rezervlerinin ise sınırlı olduğunu vurgulamıştır. Bununla birlikte 1902'de elektrolizle ilgili sanai uygulamaların sayısının 400'ü aşmış ve 1939'da ilk büyük çaptaki elektroliz tesisinin üretime geçmiş olması, tarihte konuyla ilgili olarak gerçekleşen bazı önemli olaylardır. Elektrolizle ve hidrojenin enerji elde edilmesinde kullanılabileceği ile alakalı, bunca önemli gelişme çok öncelerde olmasına rağmen, hidrojen enerjisi fikrinin ilk olarak 1974 yılında Prof. Dr. Turgut Nejat Veziroğlu tarafından ortaya atılması, aradan geçen zaman göz önüne alındığında, bize ilginç bir ikilemi vermektedir. (Bockirs, 2001)

Fosil temelli yakıtların enerji elde ediminde bunca zaman temel seçenek olarak kalmasının elbette ki bazı nedenleri vardır. Bunları sıralarsak:

- Endüstrideki kimya proseslerinin gerçekleştirilmesi için bu yakıtların teknik olarak yeterli enerji sağlayabiliyor olmaları (konsantre edilmiş enerjiler olmaları)

- Bu enerji sistemleriyle ilgili teknolojilerin geliştirilmiş ve kullanılabilir olmaları
- Kesintisiz enerji sağlayabiliyor olmaları
- Klasik teknolojiler oldukları için ekonomik olmaları
- Taşınabilir olmaları
- Depolanabilir olmaları
- Politik nedenler.

Bunca olumlu özelliklerine rağmen yüksek çevre hassasiyetine sahip temiz enerji uzmanları ve savunucularının, fosil temelli yakıtlara karşı çıkmalarının bazı mantıklı nedenleri olduğu açıktır. Bunlar ise:

- Fosil temelli yakıtların çevreye verdikleri zarar
- Hidrokarbon temelli yakıt kaynaklarının sınırlı olması
- Eşitsiz bir şekilde dünya coğrafyasına dağılmış olmaları
- Bu yakıtların kullanımının dönüşümsüz oldukları için doğa dengesini olumsuz yönde etkiliyor olması
- Nüfus artışıyla enerji gereksinimi artacağından, yeni enerji kaynaklarının araştırılma ve kullanılma zorunluluğu
- Politik nedenler.

Bu sıralanan maddelerden en önemlisi ise çevre bahsidir. Fosil temelli yakıtların çevreye verdiği zarar ilk başlarda fark edilmemiş ancak daha sonra fark edilse de ekonomik ve politik nedenler yüzünden, birşey yapmaya yanaşılmamıştır. Buna karşın doğa, bu tür yakıtlardan çok yüksek zarar görmüştür ve de görmeye devam etmektedir. Bu zararları genel olarak sıralayacak olursak:

- Sera etkisi
- İklim değişikliği
- Ozon tabakasının delinmesi
- Asit yağmurları
- Hava kirliliği
- Çevre kirlenmesi
- Taşıma kazaları ile saçılan petroler
- Biyolojik çeşitliliğin tehdit altında olması
- İnsan sağlığına doğrudan verilen zarar.

Bütün bahsedilenler düşünüldüğünde, fosil temelli yakıtların yararlarından çok daha fazla

zararları olduğu görülmektedir. Bu da 21. yy'da yeni bir enerji sistemi gelmesini mecburi kılmaktadır; aksi halde kısa bir süre sonra doğa geri dönüşü olmayan bir yok olma sürecine girecektir ve canlıların yaşıama alanı olan tabiat ananın ölümü, canlıların da ölümü anlamına gelir.

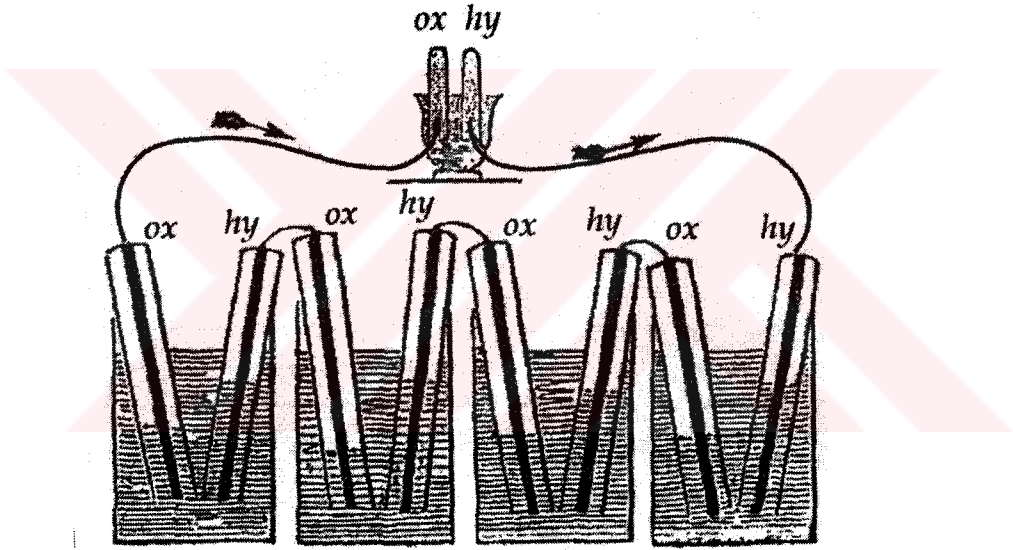
Tüm temiz enerji yakıt seçenekleri düşünüldüğünde ise, en mantıklı seçim hidrojendir; çünkü dünyanın 2/3'si sudur ve hidrojen elektroliz teknolojisiyle sudan çok yüksek bir saflıkta elde edilebilir. Ayrıca hidrojen elektroliz dışıında; doğalgazın buharla işleme tabi tutulması, kömürün gaz haline getirilmesi gibi konvansiyonel proseslerle de rahatlıkla retilenmektedir ve bu prosesler sırasında açığa çıkan safsızlıklar için gerekli hidrojen saflaşıtırma teknikleri de mevcuttur. (Goltsov vd., 2001)

Hidrojeni yakıt olarak kullanarak, elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine eviren cihaz ise yakıt pildir. İlerleyen bölümlerde yakıt pili ve bu teknolojiyle ilgili konulara ayrıntılı bir şekilde değinilecektir.

DeneySEL kısımda ise yakıt pilinin en önemli bileşenlerinden biri olan elektrotun, özgül olarak ise projemizin ileri ki aşıamalarında sentezlenecek olan Platin-Rutenyum-Karbon (Pt-Ru-C) kompozit elektrotunu oluşıtıran metallere biri olan platinin, aynı deney koşıullarında farklı zeltileler kullanılarak indirgenendiğinde, tanecik yapısının nasıl değişıtiği incelenecektir.

2. YAKIT PİLLERİ

Yakıt pilleri hücre içindeki kimyasal tepkimeler sonucu açığa çıkan elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Son on küsur senedir çevre dostu olan yakıt pili teknolojisi ve temiz enerji olarak bilinen hidrojen enerjisi konusunda ciddi bir çaba sarfedilmiş ve mesafe katedilmiş olsa da, bu konudaki ilk çalışma tahmin edilebilecek bir süreçten çok daha önce, 1839 yılında amatör bir fizikçi olan William Grove tarafından gerçekleştirilmiştir. Grove Şekil 2.1'deki kurulu düzeni hazırlamış ve dört ana elektrolit kabında, içinde elektrot bulunan oksijen ve hidrojen tüplerini sırayla birbirine bağlayarak akım elde etmiş ve bu akımı düzenekte yukarıda olan daha küçük kaba vererek, suyu ayırtmayı başarmış, oksijen ve hidrojen elde etmiştir. 1829-1868 yılları arasında Basle Üniversitesi'nde çalışan Christian Freidrich Schönbein'in de yakıt pili sisteminin temellerinin ortaya konmasında büyük emeği ve katkısı bulunmaktadır. (Thomas, 2000)



Şekil 2.1 Yakıt pilinin çalışma prensibini veren ilk düzenek. (Thomas, 2000)

Dolaylı olarak da olsa yakıt pilinin üzerine oturduğu temel prensip zaman içinde bu kadar öncelerde keşfedilmiş olsa da, bu konudaki aktif çalışmaların 20. yy'ın ikinci yarısından sonra gelmesi ciddi bir gecikmedir. 1960'lara kadar geçen zamanda enerji temini için kullanılan fosil temelli yakıtlar ise doğa sağlığını, dolayısıyla insan sağlığını yeterince tehdit etmiş ve bozmuştur. O süreçte zamanın iki süper gücü olarak anılan A.B.D. ve S.S.C.B. her konuda olduğu gibi uzay araştırmaları, uzay yolculuğu konularında da rekabet halindeydiler; S.S.C.B.'nin uzaya ilk uydu (Sputnick) gönderen ülke olması, A.B.D.'deki çalışmaları daha

da hızlandırmıştı. O zaman diliminde NASA uzaya uydu göndermek dışında, Ay'a seyahat hatta Mars'a sehayati dahi planlamaya başlamıştı.

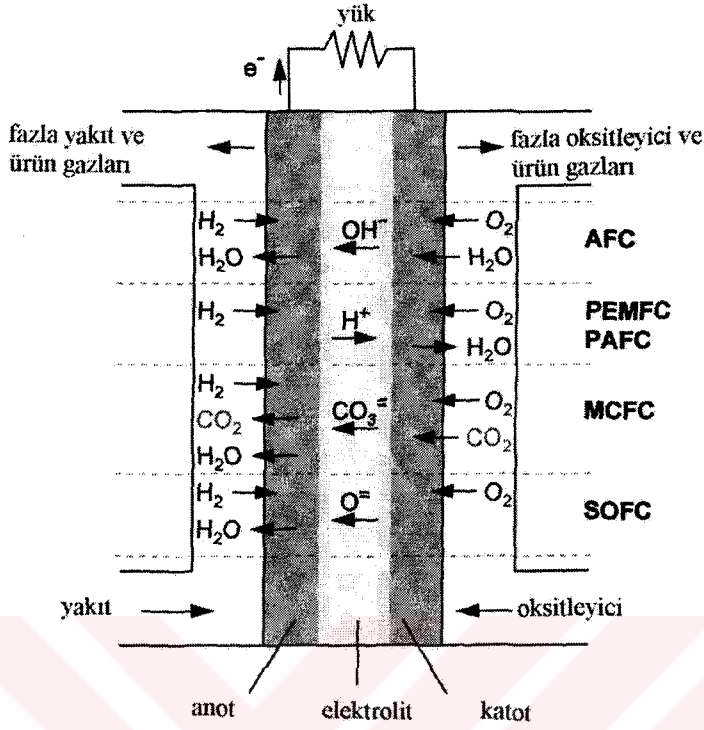
İşte hidrojen bahsi bu zamanda değişik bir projeyle Prof. Dr. Nejat Veziroğlu tarafından gündeme getirildi; çünkü Mars'a geliş ve gidiş toplam 8 ay sürüyordu ve konvansiyonel roket yakıt teknolojileri bunu karşılayabilecek kapasite ve düzeyde değildi. Böyle bir seyahatin gerçekleşebilmesi için Nejat Veziroğlu ve arkadaşları 1962 yılında NASA Jet Propulsion Laboratory'de (JPL) nükleer hidrojen yakıt motorlu roket fikrini ortaya attılar, bu proje o zamana göre oldukça idealist bir fikirdi, hala da ilginçliğini korumaktadır...

Bunun dışında Ruslar uzaya ilk uydularını gönderdiklerinde, kullandıkları roket yakıt teknolojisi, şu anda da çok ciddi stratejik öneme sahip olan sodyum bor hidrür teknolojisiydi, hatta Rusya'ya bu teknoloji için gerekli olan bor o zaman Türkiye'den satın alınmıştı (Ruslar toprağın altında olan kendi bor rezervlerinin farkına daha sonra varmıştır; buna karşın dünyanın bor rezervlerinin 2/3'sine sahip olan Türkiye'nin yataklarının çoğu yüzeye sıfır mesafededir) ; bundan kısa bir süre sonra A.B.D. de bu teknolojiyi kazanmasını bilmiş ve roketlerinde şu anda konvansiyonel bir teknoloji olan aynı sistemi kullanmıştır. (Appert, 2003)

Yakıt pilinin tek hücrelerinin ana elemanları elektrolit, anot ve katot elektrotlarıdır. Tipik bir yakıt pilinde gaz yakıt sürekli olarak anota beslenirken, oksitleyici de (ör.: hava içindeki oksijen) aynı şekilde katot kısmına beslenir. Elektrokimyasal tepkimeler ise, elektrolitle elektrot arasında temas yüzeyini arttırmak için pürüzlendirilmiş elektrot yüzeyinde gerçekleşir ve bu tepkimeler sonucu açığa çıkan ürünler seçici geçirgen bir elektrolit sayesinde diğer tarafa geçerler ancak elektronlar beslemenin yapıldığı yer olan anot bölmesinde kalırlar ve anottan bir tel vasıtasıyla katota akarlar, böylece elektrik enerjisi elde edilmiş olur. Şekil 2.2'de bir yakıt hücrelerinin ana elemanları, reaktanlar, ürün gazları ve iyon akış yönleri genel olarak gösterilmektedir.

Aslında yakıt pilleri gerek bazı bileşenleri, gerekse karakteristik özellikleri bakımından aralarındaki ortak noktalar nedeniyle, klasik pillere benzerler ancak aralarında önemli farklar da vardır. Piller enerji depolama araçlarıdır ve kullanılabilir olan enerji pilin içine depolanan kimyasal reaktanın miktarı ile orantılıdır; tekrarlı kullanılabilen pillerde ise pil içindeki reaktanlar dış kaynaktan enerji aktarımıyla şarj edilir ve tekrar kullanılabilir duruma gelirler. Yakıt pilleri ise enerjiyi dönüştüren cihazlardır ve teorik olarak yakıt ve oksitleyici elektrotlara beslendikçe ve yakıt pili alt bileşenlerinin raf ömürleri tükenmedikçe, elektrik

enerjisi üretmeyi sürdürürler. Bu farklardan dolayı, yakıt pilleri son derece yüksek öneme sahiptir. (Williams, 2000)



Şekil 2.2 Genel bir yakıt hücresinin şematik görünümü. (Williams, 2000)

Temiz ya da yenilenebilir enerji üzerine yapılan araştırmaları son derece olumlu etkileyen bir diğer kilometre taşı ise, 1973 yılında açığa çıkan petrol krizidir. Bu kriz sırasında Orta Doğu ülkeleri önce varil başına olan petrol fiyatını katlayarak arttırmışlar ve daha sonra dünyadaki ileri gelen güçlü ülkelerle politik anlaşmazlıklar devam ettiği için endüstriyel ülkelere petrol ihracını kesmişlerdir. Bu kriz her ne kadar güçlü olan batının lehine sonuçlanmış olsa da, batı ülkelerinin çok önemli dersler çıkarmasına da vesile olmuştur. Petrol daha çok Orta Doğu bölgesinde bulunmaktadır, bu da dünya için gerekli olan petrolün sadece belli bir bölgede rezerv olarak kümelendiği anlamına gelir. Bu gerçek batıyı farklı şekillerde enerji elde etme çalışmalarına yöneltmiştir.

Bu araştırma yönelimi önce yenilenebilir enerji (güneş, rüzgar, jeotermal, dalga v.b.) üzerine olmuştur ancak bu enerji kaynaklarının petrol ve doğalgaz kadar elverişli olmadığı farkedilince, sentetik bir yakıt üretme fikri baskın çıkmıştır ve zaman içerisinde hidrojenin en etkin, en temiz ve en kolay bulunabilecek sentetik yakıt olduğu kanısına varılmıştır.

Hidrojen konusundaki bu tespitler, yakıt pillerinin önemini son derece arttırmıştır; çünkü

düşük sıcaklıklarda çalıştığı için, günlük kullanıma yakın olan ve taşıtlarda kullanım olasılığı yüksek olan PEM tipi yakıt pilleri hidrojeni doğrudan yakıt olarak kullanmaktadır. Hidrojen ve yakıt pilleri birbirinden ayıramayacak bir ikili oldukları için ve hidrojene yakın gelecekte petrolün yerini alabilecek olan alternatifsiz tek yakıt olarak bakıldığı için; hidrojeni kullanarak elektrik enerjisi üreten yakıt pillerinin de önemi otomatik olarak artmaktadır. (Veziroglu ve Golstov, 2001)

Hidrojen ve yakıt pilleri üzerine birincil olarak eğilen ülkeler: A.B.D., Kanada, Japonya, Almanya, Norveç, İngiltere, Fransa ve Rusya'dır. Söz konusu alanlarda araştırma ve geliştirmeye en fazla önem veren başlıca şirketler ise: Ballard, DuPont, Millennium Cell, Norsk Hydro, W. L. Gore, 3M, General Motor, Ford, BP, Shell ve Chevron Texaco'dur. Dikkatli bir şekilde bakıldığında en ileri gelen petrol şirketlerinin, temiz enerji sektörüne ve bu konudaki araştırmalara en fazla parayı yatırdığı fark edilmektedir. Bu da tertemiz bir yakıt olan hidrojenin orta vadede fosil yakıtlara karşı kazanacağı zaferin sessiz bir habercisidir.

2.1 Yakıt Pillerinin Avantajları ve Dezavantajları

Yakın gelecekte elektrik üretmede ve güç sağlamada yakıt pili sistemlerinin önemli bir yer tutacağı kesindir; ancak bu olumlu bakış açısıyla birlikte, yakıt pillerindeki olumlu yönlerin daha da geliştirilmesi, olumsuz kısımların ise tespiti ve mümkün olduğunca bertaraf edilmesi son derece gereklidir ki olabildiğince kısa bir sürede yakıt pillerinin gerçek hayatta kullanımı mümkün olabilsin.

Tüm yakıt pili sistemlerinde ortak olan temel avantajları sıralarsak:

- Konvansiyonel teknolojilere kıyasla daha yüksek olarak elde edilen verim, bu verimin ileride %50-70'e çıkma potansiyeli ve de verimin sistem ebatlarıyla doğrudan ilintili olmayışı
- Sıfır ya da sıfıra yakın sera etkisine sahip emisyon gazları
- Pompa ve kompresör gibi istisnalar hariç, düzenekte ana sistem dışında fazla parça olmaması; sistemin sessiz bir şekilde çalışması; yapısı gereği makro ölçekli titreşim yaymaması ve de operasyonların yüksek güvenilirlik koşullarına sahip olması
- Tasarımda sistemin ebatlarını değiştirmek için son derece esnek davranılabilmesi
- Genelde yakıt olarak kullanılan hidrojenin üretimi için, yenilenebilir etanolden biyokütleyle kadar birçok seçeneğin var olması
- Klasik pillerin şarj edilmesine kıyasla, anlık denebilecek kadar kısa zamanda tekrar kullanılabilme özelliği.

Bunca olumlu yanlarına rağmen şüphesiz ki yakıt pilleriyle ilgili ortadan kaldırılması gereken olumsuzluklar da malesef ki mevcuttur; bunları sıralarsak:

- Yakıt pili sistemlerinin üretim maliyetinin düşürülmesi ve günümüz otomotiv sanayinde kullanılan içten yanmalı motor sistemleriyle rekabet edebilecek duruma getirilmesi gerekmektedir
- Yakıt olarak yakın gelecekte saf hidrojen kullanılacağı düşünülerek, bu konuyla ilgili yakıt depolama ve taşıma teknolojileri daha da geliştirilmeli, tam güvenli ve ekonomik hale getirilmelidir
- Hidrojen üretimi için başlarda birincil olarak hidrokarbon temelli yakıtlardan faydalanılması düşünüldüğü için, yakıt reformasyon teknolojisinin daha da iyi bir duruma getirilmesi gerekmektedir.
- Teknolojinin laboratuvar şartlarına yakın verimlerde uygulama sahasına aktarılabilmesi için; yakıt pili alt bileşenleri hem ekonomik olmalı hem de raf ömrü açısından konvansiyonel teknolojilerle rekabet edebilecek duruma getirilmelidir. (Mench ve Thynell, 2001)

2.2 Yakıt Pillerinin Uygulama Alanları

Yakıt pillerinin çalışma prensipleri, malzeme ve tasarım farklılıkları nedeniyle türlere göre değişim gösterir. Yakıt pilleri çeşit olarak birbirinden ayrıldıkları gibi, tasarlandıkları ölçeğe göre de aynı türden olsalar dahi, kullanım alanlarında farklı yerler aldıkları için birbirlerinden ayrı değerlendirilebilirler. Örneğin aynı türden olan iki yakıt pilinin birim zamanda ürettiği elektrik miktarı arasında önemli bir fark varsa, bu açığa çıkarılan gücü de etkiler; bu nedenle yakıt pilinin türü kadar, tasarım ölçeği de son derece önemlidir. Çizelge 2.1’de yakıt pillerinin türlerine göre bir sınıflandırma yapılmış ve buna istinaden kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 2.1 Türlerine göre, yakıt pillerinin kullanım alanları. (Wurster, 1999)

Yakıt Pili Türü	Kullanım Alanları
Alkali Yakıt Pilleri	Denizaltılar; uzay mekikleri, küçük yolcu gemileri, kamyonetler vb.
Polimer Elektrolitli Yakıt Pilleri	Denizaltılar; taşınabilir telefon ve bilgisayarlar, taşıtlar, gemiler, UPS sistemleri, şarj aletleri
Fosforik Asit Yakıt Pilleri	UPS ve CHP sistemleri, binalar için elektrik üretimi, forkliftler, otobüsler, fabrikalar
Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri	Doğal gaz ve kömürün yakıt olarak kullanıldığı elektrik, ısı ve buhar üretimi
Katı Oksit Yakıt Pilleri	Meskenler için küçük CHP sistemleri, büyük çapta güç üretim tesisleri, endüstriyel kullanım

Çizelge 2.2'de ise yakıt pillerinin türlerinden bağımsız olarak, pazar sahaları ve ürettikleri güç miktarlarına göre kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 2.2 Yakıt pillerinin güç üretim aralıklarına göre kullanım alanları. (Wurster, 1999)

Güç Üretim Aralığı, W	Pazar Sahası ve Uygulama Alanları
5kW-40 MW	İstasyonel sis.: UPS VE CHP üniteleri, back up'lar, birincil güç kaynakları, ev için ve ticari olarak kullanılan güç üniteleri
1-50 kW	Taşınabilir sis.: Tekerlekli sandalyeler, trafik sinyal işaretleri, uzay araçları ve uydular, mini yük arabaları, kamyonetler
25-150 kW	Hareketli sis.: Küçük ve orta büyüklükteki taşıtlar, otobüsler, gemiler ve denizaltılar
1-500 W	Mikro ölçekli sis.: Cep telefonları, dizüstü bilgisayarları, dijital ajandalar, askeri amaçla kullanılan cihazlar

2.3 Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilleri çalışma ilkelerindeki farklılıklar ve yapısal ayrımlar nedeniyle kendi aralarında sınıflandırılırlar. Bu türleri sıralarsak:

- Alkali yakıt pilleri (AFC)
- Polimer elektrolitli yakıt pilleri (PEFC, PEMFC)
- Fosforik asit yakıt pilleri (PAFC)
- Erimiş karbonat yakıt pilleri (MCFC)
- Katı oksit yakıt pilleri (SOFC)

Yapmış olduğumuz laboratuvar çalışmaları ve ileride sentezleyeceğimiz Pt-Ru-C kompozit elektrotu PEM tipi yakıt pillerinin bir alt ekipmanı olduğu için, tezin ilerleyen bölümlerindeki incelemelerde farklı çeşit yakıt pilleri arasından bu tür üzerine yoğunlaşılacaktır.

3. POLİMER ELEKTROLİTLİ YAKIT PİLLERİ

3.1 PEM Tipi Yakıt Pillerinin Yapısı ve Çalışma İlkeleri

PEM tipi yakıt pilleri hidrojen ve havadaki oksijeni kullanarak elektrik üretir. Saf hidrojen polimer elektrolitle ikiye ayrılmış olan hücrenin anot tarafına beslenir (1). Burada hidrojen molekülleri kullanılan platin katalizörü sayesinde, elektronlarını vererek hidrojen iyonuna (protona) dönüşürler (2) ve seçici geçirgen olan, sadece hidrojen iyonlarının geçmesine izin veren katyonik bir polimer elektrolit sayesinde (klasik olan ve genelde kullanılan Nafion'dur), hücrenin katot tarafındaki bölümüne geçerler (4); bu esnada hidrojen moleküllerinden kopmuş olan elektronlar, negatif yüklü oldukları için polimer tarafından elektrostatik kuvvetle engellenir, karşı tarafa geçemez ve anot hücre bölmesinde kalırlar.

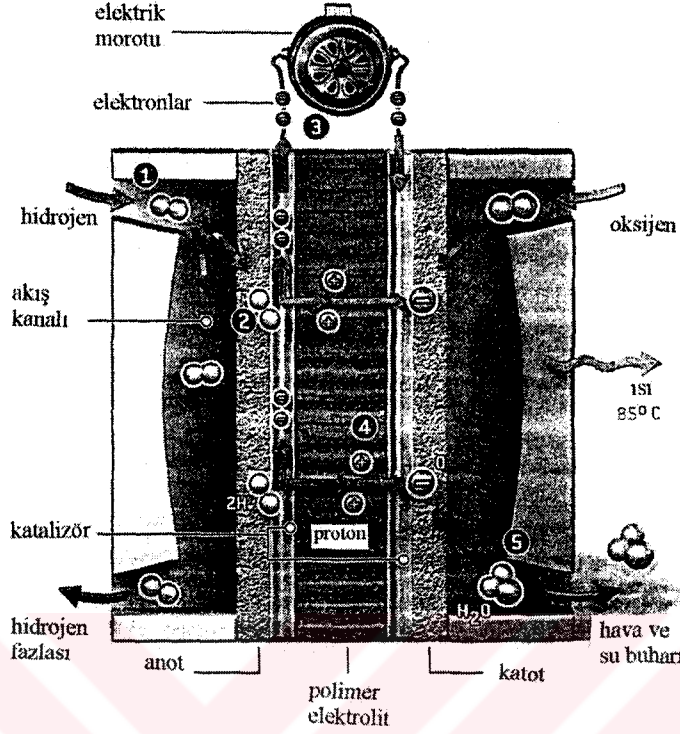
Katot hücre bölmesindeki hidrojen iyonları, katotta da bulunan platin katalizör sayesinde bu bölmeye beslenen hava içindeki oksijen ve anot katot elektrotları arasına çekilen bir telle gelen elektronlarla (3) birleşerek, su molekülünü oluştururlar (5); elektrotlar arasında çekilen telde anottan katota doğru meydana gelen elektron akımıyla da elektrik elde edilir. Böylece elektrokimyasal enerji elektrik enerjisine çevirilmiş olur. Bu esnada tek bir hücreden 0.7 volt'luk bir voltaj elde edilir ki, bu da düşük mumlu bir ampülü yakmak için yeterlidir. Yukarıda anlatılan tepkimeler ve olaylar bütünü verilen numara sırasıyla Şekil 3.1'de temsili olarak görülmektedir.

Tüm bu tepkimeler bütününde yakıt piline girenler hidrojen, havadaki oksijen ve diğer bileşenleri; çıkanlar ise havanın oksijen dışındaki bileşenleri, oksijen fazlası, hidrojen fazlası, su ve ısıdır. (Burns ve McCormick, 2002)

PEM hücresinin içinde bulunan elektrotlar ve elektrolit birbirinden bağımsız değildir ve de çok ince yapıda olduklarından, birbirleriyle temasta oldukları noktalar gözle görülemeyecek kadar küçüktür ve bu iki yakıt pili alt elemanı birleşik membran elektrot (MEA) teknolojisiyle birleştirilirler. MEA, PEM yakıt pilinin en önemli kısmıdır; çünkü elektrotlarda söz konusu tepkimeler gerçekleşirken, polimer elektrolit de seçici geçirgen özelliği ile sadece belirli iyonların diğer hücre bölmesine geçmesine olanak sağlar.

Genel olarak bakıldığında katalizör ve elektrot birbirinden ayrı elemanlar olduğu gibi, işlevleri ve söz konusu düzenekteki yapıları bakımından da birbirinden farklılık gösterirler. PEM yakıt hücrelerinde ise bu durum farklılık gösterir. Platin PEM hücresinin her iki elektrotundaki tepkimelerin gerçekleşmesi için en iyi sonucu veren metal katalizördür. Saf

platin olmayan alaşımlarda dahi genellikle platin metali alaşımın önemli bir kısmıdır ve bu kompozit alaşım karbon plaka ile birleştirilerek de, kompozit elektrot oluşturulmuş olur.



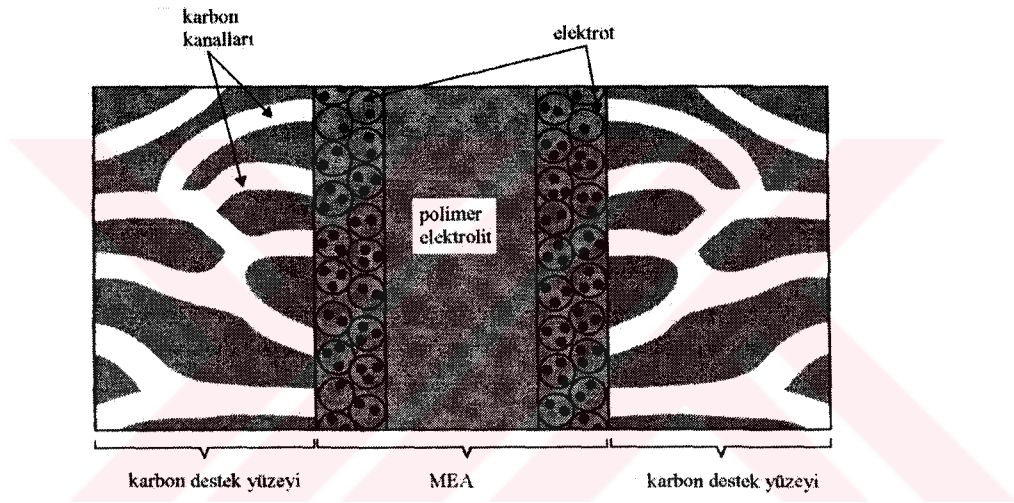
Şekil 3.1 PEM tipi yakıt hücresinin temsili görünümü. (Burns ve McCormick, 2002)

Dolayısıyla platin PEM içindeki tepkimelerde hem katalizör hem de elektrot olarak davrandığı için platin elektrokatalizör olarak adlandırılır. Bu kadar iyi sonuç alınmıyor olmasına rağmen platinle ilgili yaşanan sorun, bu elementin son derece kıymetli olmasıdır. Bu nedenle elektrotun tamamı yerine, yüzeyde çok ince bir film oluşturacak şekilde kullanılır, elektrotun geriye kalan kısmı ise karbondan oluşur ve elektrotta bu kısma destek yüzeyi denir. Bu anlatılan PEM tipi yakıt pilindeki klasik MEA yapısıdır, yeni çalışmalara ilerideki bölümlerde değinilecektir.

Günümüz PEM teknolojisinde platinin elektrot yüzeyindeki miktarı $0.15-0.5 \text{ mg.cm}^{-2}$ arasındadır. Mesela 1 cm^2 sinde 0.15 mg platin içeren bir katalizör yüzeyinin kalınlığı $10 \text{ }\mu\text{m}$ (mikron) kadardır, bu da bir dosya kağıdının kalınlığının yarısıdır. Platin birim yüzeyde hem verim açısından hem de ekonomik nedenlerle mümkün olduğunca az olmalı, tane yapısı mümkün olduğunca ufak olmalı ve elektrot yüzeyine mümkün olduğunca ince yayılmalıdır; platinle ilgili bu hususlar PEM hücresinin verimini doğrudan etkiler; o kadar etkilidir ki 1 mg platinden 0.5 A 'lık da 15 A 'lık da akım elde edilebilir; bu da 30 katlık bir fark demektir.

MEA'nın toplam kalınlığı ise 20 μm (0.2 mm) kadardır ve elektrot-elektrolit arasındaki 1 cm^2 lik yüzey alanında 0.5 amper üstünde akım üretilebilir ve bu durumda katot ve anot arasındaki potansiyel farkı 0.7 volt'tur; ancak bu değerler oldukça iyi bir mühendislik sonucunda ulaşılabilen değerlerdir. (Thomas ve Zalbowitz, 2000)

Platinin arkasında bir dolgu maddesi olmasının dışında; karbon destek yüzeylerinin en önemli görevi, elektrot bölmelerine pompalanan hidrojen ve oksijeni yapısında bulunan gözeneklerle elektrokatalitik yüzeye iletmesidir. Ayrıca PEM hücrelerinde destek yüzeyi olarak kullanılacak maddenin anottan katoda geçecek olan elektronlara karşı iletkenlik özelliği göstermesi gerekir. Karbondan oluşan destek yüzeylerinin ortalama kalınlığı 100-300 μm 'dir bu da 4-12 dosya kağıdının toplam kalınlığına eşittir. Şekil 3.2'de MEA yapısı ve karbon destek yüzeyleri görülmektedir.



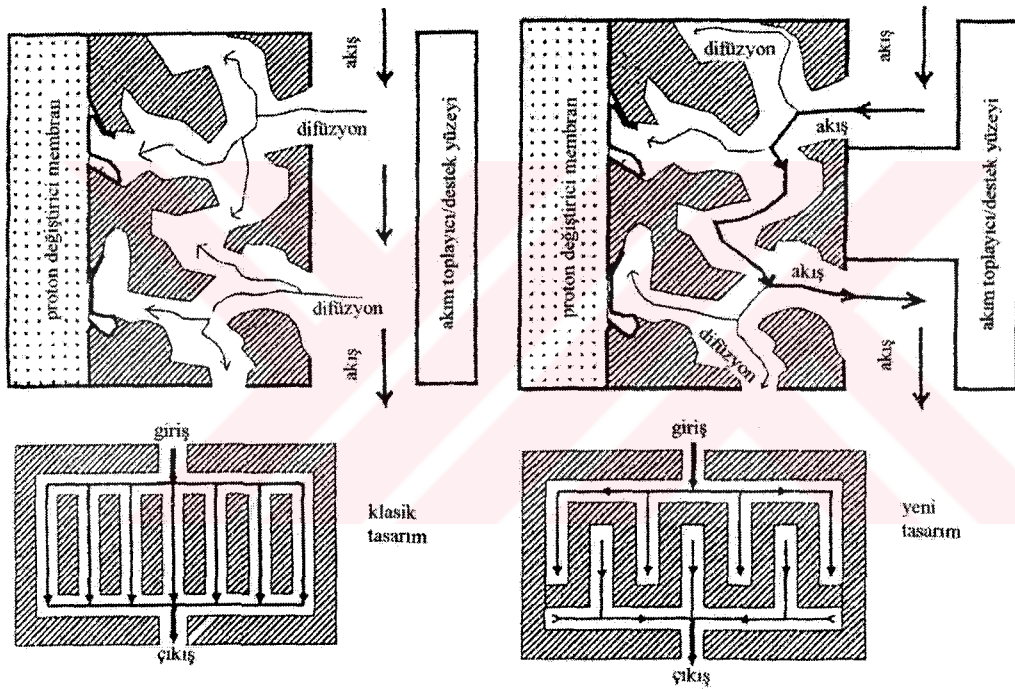
Şekil 3.2 MEA yapısı ve karbon destek yüzeyleri. (Thomas ve Zalbowitz, 2000)

Karbondan yapılmış destek yüzeylerinin dışa dönük taraflarına plakalar konulur, bu plakaların görevi elektrotlara gönderilen gazlar için akış alanı oluşturmak ve oluşan akımı toplamaktır. Bu nedenle plakalar hafif, mukavemeti yüksek, gaz geçirgen ve elektrona karşı iletkenlik özelliği gösteren maddelerden yapılmalıdırlar. Birincil olarak grafit, metaller ya da üzerinde çalışılan kompozit yapılar bu seçime örnek teşkil edebilir. Eğer yakıt pili tek hücreden oluşuyorsa, bu plakalar hücreyi oluşturan en son parçalardır.

Bu plakaların birincil görevi, gazlara akış alanı sağlamaktır; bunu üzerinde makinelerle açılmış tasarım şekillerine göre değişiklik gösterebilen yollarla sağlarlar ve reaktan gazlarla ürün gazlarını PEM hücresi boyunca taşırlar. Plakaların tasarlanmış şeklinin etki ettiği kanal derinliği, genişliği ve diziliş yapısının, reaktan gazların aktif elektrokatalizör yüzeyinde

dağılımı açısından çok önemli bir etkinliği vardır; plakalardaki akış tasarımının elektrolit nemlenmesi kontrolünde ve katottaki suyun uzaklaştırılmasında önemli bir rolü vardır ve bu PEM sistemleri zamanla geliştikçe anlaşılmıştır. (Nguyen, 1996)

Plakaların ikinci bir görevi ise, anot ara yüzeyinde oluşan akımı toplamaktır. Hidrojenden anotta kopan elektronlar karbon destek yüzeyinden geçerek, plakalara ulaşmalıdırlar ki hücreyi terk edebilsinler. Hücreyi terk eden elektronlar, bir dış elektrik devresi yardımıyla katot plakasından hücreye tekrar girerler. Şekil 3.3'te gazlara akış alanı sağlayan ve akım toplayan plakaların klasik ve yeni tasarımları görülmüyor. Yeni tasarım metodunda PEM seri sistemine giren gazların daha büyük bir yüzdesi hücrelere girebildiği için verim artmış ve çıkış gazları arasında kullanılmayan hidrojen ve oksijen yüzdelерinin düştüğü görülmüştür.

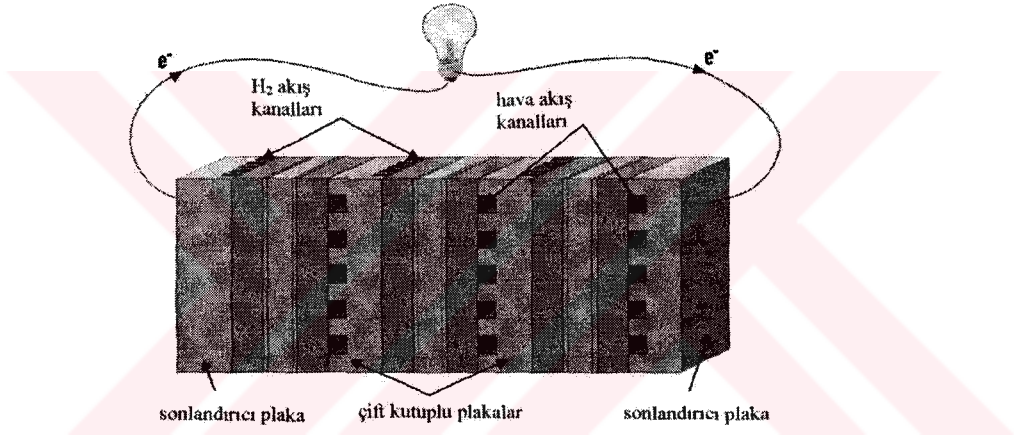


Şekil 3.3 Gazlara akış alanı sağlayan ve akım toplayan plakalar. (Nguyen, 1996)

Yakıt pilleri henüz %100'den çok daha az etkinlikle çalışmaktadırlar, dolayısıyla bir hücreden oluşan yakıt pilinin teorik hücre voltajı 1.18 V, saf oksijen yerine havanın kullanıldığını düşündüğümüzde ise 1.16 V'tur (80 °C ve 1 atm'de); ancak etkin ticari elektrik motorları tipik olarak 200-300 volt'ta çalışırlar. Bu nedenle talep edilen voltajı karşılayabilmek için hücreler anot-katot anot-katot şeklinde seri bir biçimde bağlanırlar ve muntazam bir yığın şeklinde bir araya getirilmiş olurlar; ancak bu şekilde hücreler çok yer kaplayacağından, hacmi ve ağırlığı azaltmak için çift kutuplu plakalar geliştirilmiştir.

Çift kutuplu plakalar bir hücreyi diğerinden ayırır ve her iki yüzeyinde de farklı gazların akışını sağlayan kanallar vardır, yani bir yüzeyden anota beslenen gazlar geçerken diğer yüzeyden katoda beslenen gazlar geçer, bu nedenle çift kutuplu plakaların gaz geçirgen yapıda olmamaları son derece önemlidir. Plakanın bir yüzü anota bakarken diğer yüzü katoda baktığı için, gaz difüzyonu gerçekleşirse o zaman hidrojen ve oksijen doğrudan oksidasyon tepkimesi verir ve elektrik üretilmez.

Başka bir şart da çift kutuplu plakaların elektrik iletkenliği göstermesi zorunluluğudur; çünkü plakanın anot tarafında tepkime sonucu açığa çıkan elektronlar plakanın içinden geçerek aynı plakanın katot tarafına ulaşırlar. Seri şekilde bağlı hücrelerin sağ ve sol uçlarında, seriyi sonlandıran plakalar bulunur. Bu plakalar aynı zamanda kendi aralarında da bir dış elektrik devresiyle bağlıdırlar ki; elektronların anottan katoda doğru akmasıyla elektrik akımı elde edilebilir. Tüm bu anlatılanları genel bir yaklaşımla temsili olarak Şekil 3.4'te görebiliriz.



Şekil 3.4 Seri şekilde bağlı PEM hücreleri. (Thomas ve Zalbowitz, 2000)

3.2 PEM Tipi Yakıt Pillerinde Klasik Elektrot Teknolojisi

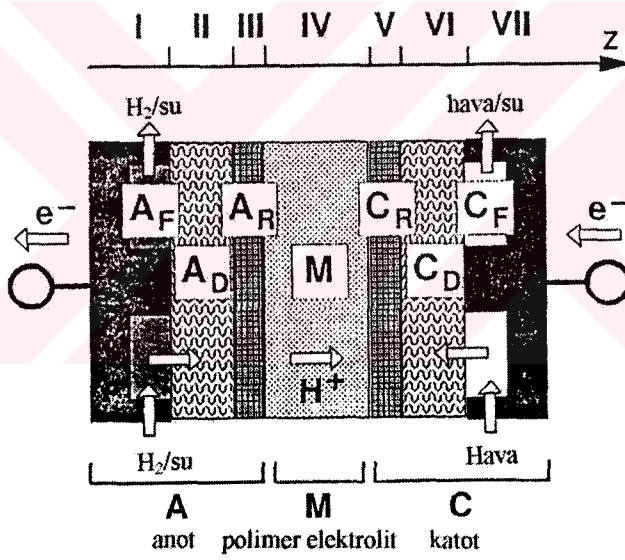
PEM tipi yakıt pili düzeneğinde, MEA sistemi ana sistemin en önemli kısmıdır; çünkü tüm tepkimeler elektrokatalitik aktif yüzeylerde gerçekleşir ve söz konusu iyon ya da iyon grupları seçici geçirgen polimer elektrolitler tarafından diğer hücre bölmesine aktarılırlar; dolayısıyla PEM tipi sistemin alt elemanlarından bahsederken, yakıt hücresindeki kompozit elektrot-elektrolit yapısının ayrı bir şekilde incelenmesi gerekir.

Deneyimiz kompozit elektrot sentezi ile ilgili olduğu için elektrotlar, elektrolitlere göre daha detaylı bir şekilde ele alınacaktır. Elektrotlar zamanla açığa çıkan gelişimler ve bunların elektrokatalizörlere yansımaları nedeniyle, temel olarak klasik ve modern elektrotlar olmak

üzere iki gruba ayrılmaktadır.

Klasik teknolojiye PEM yakıt pillerinin hem anot hem de katot elektrotlarında platin-karbon kompozit yapıları kullanılır; ancak elektroaktif yüzeydeki tüm kimyasal tepkimeler platin metali yüzeyinde olur, karbon ise belli bir basınçla çalışan sistemde platine destektir, anota beslenen hidrojeni ve katota beslenen oksijeni gözenekli yapısıyla tepkimelerin gerçekleştiği elektrokatalitik aktif yüzeye taşır, aynı zamanda tepkime sonucu açığa çıkan elektronları iletkenlik özelliği sayesinde dış iletken plakalara taşır. PEM tipi yakıt pillerinde kimyasal tepkimeler elektrolit elektrot ara yüzeyinde gerçekleşir, bu aralığı içinde barındıran MEA mikron mertebesinde kalınlığa sahiptir.

Şekil 3.5'te MEA yapısı ayrıntılı bir şekilde görülmektedir. Bu şekilde A_F , anot akış yüzeyini (I); A_D , anot difüzyon yüzeyini (II); A_R , anot tepkime yüzeyini (III); M, polimer elektroliti (membranı) (IV); C_R , katot tepkime yüzeyini (V); C_D , katot difüzyon yüzeyini (VI); C_F , katot akış yüzeyini temsil eder (VII); z ise sistemdeki akışın yönünü gösterir.



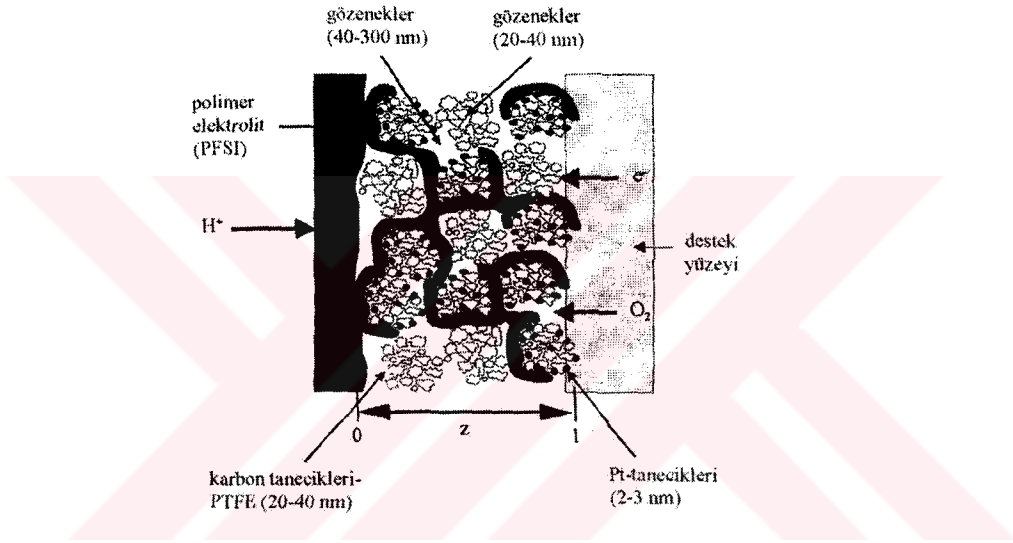
Şekil 3.5 MEA yapısının ayrıntılı bir şekilde görünümü. (Murgia ve Pisani, 2002)

Dikkat edilirse su katot çıkışında olduğu kadar anot giriş ve çıkışında da verilmiştir. Normalde anotta çok yüksek saflıkta hidrojen gazı verilmelidir; ancak ilk başlarda bu şekilde çalışıldığında, elektrokatalitik ve polimer elektrolit yüzeylerinin sistem çalışmaya başladıktan belli bir süre sonra kuruduğu görülmüştür; bunu önleyebilmek için hidrojen gazı anot bölümüne beslenmeden önce hafif bir şekilde nemlendirilir.

Dolayısıyla ortamda nemlendirmeden kaynaklanan su bulunur; anot aktif yüzeyinde hidrojen

gazının yükseltgenmesi sonucu açığa çıkan hidrojen iyonları yüksek bir çekim kuvvetine sahiptir; çünkü elektronunu kaybeden hidrojen molekülü protona dönüşür ve nemlendirmeden dolayı ortamda bulunan suyun polar yapıda olması nedeniyle, bir su molekülünü kendine çeker ve böylece hidroksonyum iyonu (H_3O^+) oluşmuş olur. Bu nedenle anottan katota taşınan hidrojen iyonu, hidroksonyum iyonu halindedir. (Paik ve Springer, 1989)

PEM tipi yakıt pillerinde elektrot kalınlıkları mikron mertebesinde olmasına rağmen, bu ince elektrot tabakasının dahi önemli bir kısmını karbon oluşturur; tüm indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin gerçekleşmesini sağlayan platin partikülleri ise karbon yüzeyi üzerine dağılmıştır. Şekil 3.6'da platin partiküllerinin tüm elektrota kıyasla ne kadar küçük bir yüzeyi kapladığı görülmektedir.



Şekil 3.6 Elektrokatalitik aktif yüzey ve platin partikülleri. (Wood ve Yi, 1998)

Platinin PEM tipi yakıt pillerinde neden bu kadar fazla kullanıldığını anlamak için, bu metalin temelden başlayarak bazı özelliklerini incelemek gerekir. Platin şekillendirilebilir, haddede çekilebilir, gümüşümsü beyaz renkte, atom numarası 78, atom ağırlığı $195.078 \text{ g.mol}^{-1}$ olan, periyodik cetvelde 6. periyotta ve d bloğu geçiş elementlerinin 8b grubunda bulunan bir metaldir. Atom ağırlıkları ve doğada bulunma yüzdeleri 194 (%32.9), 195 (%33.8), 196 (%25.3) olmak üzere üç doğal izotopu bulunur; platin +6, +4 ve +2 değerliklerini alır, +2 ve +4 değerliklerinde daha stabildir.

Atmosferde hiçbir sıcaklıkta korozif özellik göstermez ancak halojenler, siyanür grupları, sülfür, erimiş sülfür bileşikleri, ağır metaller ve hidroksitlerden etkilenirler. Platin birleştiği olan heksakloroplatinik asit $H_2(PtCl_6)$ önemli bir platin kompleks bileşiği olarak kabul edilir.

Heksakloroplatinik asidin amonyum tuzu ısıtıldığında, platin gri süngerimsi bir yapıya kavuşur; heksakloroplatinik asit sulu çözeltilerde indirgenmesinde dağılabilen platin siyahı denilen siyah tanecikli yapıda çöker. (Dean, 1984)

Platinin bu temel özellikleri yanında, oksijenin indirgenmesi için platin alaşımlarını diğerlerinden sıyırın ve onlara birincil aktiflik kazandıran özellikleri de vardır, bunlar ise:

- Sinterleşmeye karşı gösterdiği yüksek dayanım
- Elektrot yüzeyini oluşturan platin metalinin yüzey pürüzlülüğünün arttırılabilmesi, böylece aktif tepkime yüzeyinin fazlaşması
- Platinin kristal yapısının tercihe göre düzenlenebilmesi
- Platin atomları arasındaki mesafenin diğerlerine kıyasla daha uygun olması
- Platinin elektronik yapısından kaynaklanan etkiler
- Modifiye edilebilen anyon ve su adsorpsiyonuna bağlı olarak oksijen adsorpsiyonunun değişmesidir.

Bu özelliklerinden dolayı platin metali hem anot hem de katot elektrotları için kullanım açısından son derece elverişlidir; ancak bunca olumlu yan ve platinin yüksek etkinliği metalin kendisine has özelliklerine bağlı olduğu kadar birleşik membran elektrot (MEA) yapısının uygun ve iyi bir şekilde hazırlanmasına da bağlıdır. (Ralph ve Hogarth, 2002)

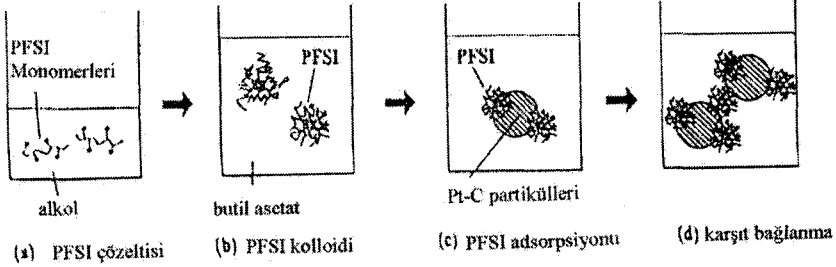
Hamur prosesi olarak bilinen yöntemde, perfluoro sülfonat monomerleri (PFSI) ağırlıkça %9 oranında olacak şekilde etanol çözeltisi ile karıştırılır ve bu çözelti ağırlıkça 1:60 oranında butil asetat çözeltisine boşaltılır. Butil asetat oldukça fazla miktarda bulunduğu için, çözeltilerin karışımı PFSI monomerlerinin koagülasyonu ile hemen koloidal hale geçer.

Bundan sonra platin (ağırlıkça %25) ve karbon siyahı kompozit elektrolit birleşik partikülleri, koloidal karışımın içine atılır ve çözelti ultrasonik dalga yayan bir cihazla homojenize edilir. Bu işlem sırasında karışımda PFSI zincirleri Pt-C partiküllerini adsorplar ve nihai MEA yapısı oluşmuş olur; daha sonra bu hamurumsu kıvamdaki karışım önceden %40 ağırlık oranında tetrafluoroetilen-heksafluoropropilen kopolimer çözeltisiyle ıslatılmış olan 25 cm² karbon kağıdı üzerine dökülür, çözücünün çoğu karbon kağıdından filtre olarak geçer. Son olarak da karışım 7.5 Mpa basınç, 130 °C sıcaklıkta 1 dakika fırınlanır ve MEA hazırlanmış olur (Pt-C kompozit partiküllerindeki Pt, H₂(PtCl₆) çözeltisinden indirgen olarak NaBH₄ kullanılarak elde edilmiştir).

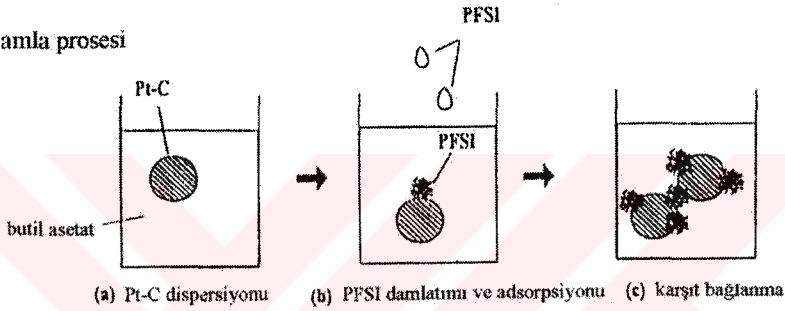
İkinci proses ise birincinin geliştirilmiş halidir. Damla prosesi isimli bu yöntemde diğerine

göre fark, Pt-C kompozit partikülleri butil asetat çözeltisi ile karıştırılır ve sürekli karıştırılan PFSI monomerlerinin bulunduğu etanol çözeltisine damlalar halinde aktarılır. Geriye kalan işlemler birinci prosese göre farklılık göstermez; ancak ikinci prosesin birinciye göre daha iyi sonuç verdiğini tespit edilmiştir. (Uchida ve Fukuoka, 1998)

(a) Hamur prosesi

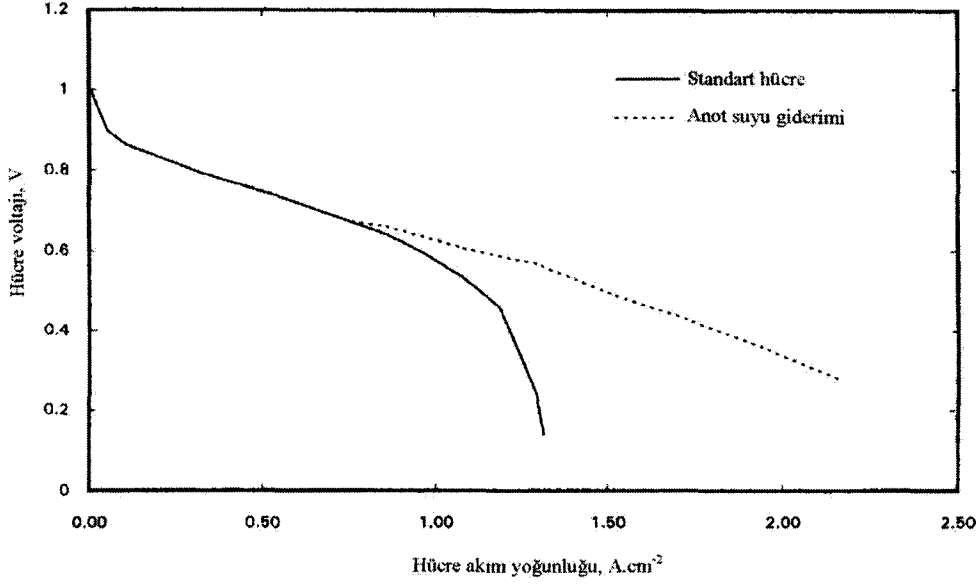


(b) Damla prosesi



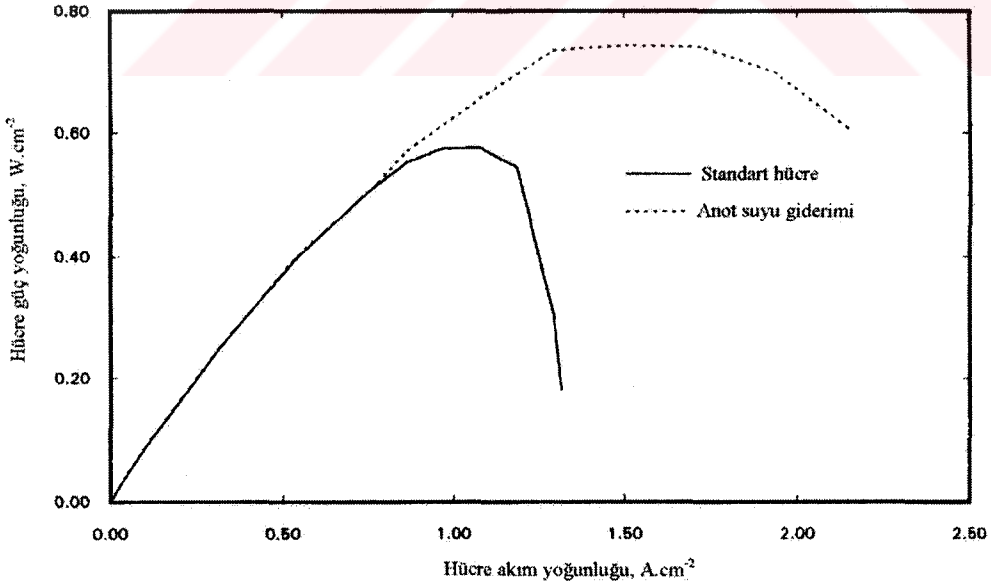
Şekil 3.7 Hamur ve damla proseslerinin temsili olarak gösterimi. (Uchida ve Fukuoka, 1998)

Hücre potansiyeli akımın, dolayısıyla akım yoğunluğunun bir fonksiyonudur. PEM tipi yakıt pili sisteminin ne durumda olduğunu en iyi şekilde veren ve bize diğer sistemlerle kıyas imkanı sağlayan grafikler akım yoğunluğu-hücre voltajı ve akım yoğunluğu-güç yoğunluğu türündeki grafiklerdir. Şekil 3.8 ve şekil 3.9, PEM tipi yakıt pilinin anot ve katotuna sırasıyla saf olan hidrojen yakıtı ve hava beslendikten sonra gerçekleşen tepkimeler sonucunda, klasik teknolojiye göre çizilmiş olan tipik akım yoğunluğu-hücre voltajı ve akım yoğunluğu-güç yoğunluğu eğrilerini vermektedir. Bu deney 4.46 bar (50 psi) basınçta, 70 °C hücre sıcaklığında; 1.15:2.0 hidrojen hava stokiyometrik oranında sırasıyla anot ve katota beslenerek, 232 cm² aktif alanda, Pt-C kompozit elektrotu ve Nafion polimer elektrotu kullanarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.8'de akım yoğunluğu arttıkça, PEM hücresi içindeki daha önce bahsettiğimiz negatif etmenler arttığı için, hücre potansiyelinde dolayısıyla sistem veriminde düşüş görülmektedir; demek ki akım yoğunluğunun optimum değeri tespit edilip; hidrojen ve hava, anot ve katot bölmelerine bu optimum değeri sağlayacak bir debiyle verildiğinde PEM hücre sisteminden beklenen verim alınabilir.



Şekil 3.8 PEM akım yoğunluğu, hücre voltajı eğrisi. (Voss ve Wilkinson, 1994)

Şekil 3.8'e bakıldığında akım yoğunluğu ne kadar düşük olursa, bu sistem performansını o kadar olumlu etkiler şeklinde bir yorumda bulunulabilir ancak şekil 3.9'da güç yoğunluğu yani hücrede cm²'ye düşen gücün, akım yoğunluğu artışıyla arttığı görülmektedir. Dolayısıyla akım yoğunluğu besleme debileri sayesinde, olabilecek en yüksek ve optimal değerinde tutulmalıdır.



Şekil 3.9 PEM akım yoğunluğu, güç yoğunluğu eğrisi. (Voss ve Wilkinson, 1994)

Şekiller dikkatle incelendiğinde ortamda oluşan suyun, hücre verimini ciddi şekilde olumsuz etkilediği görülmektedir; diğer taraftan da su sistem için gereklidir çünkü anota beslenen hidrojen su ile nemlendirilmeden sisteme verildiğinde elektrokatalitik ve polimer elektrolit yüzeyleri kurumaktadır; bunu önlemek için hidrojen belli bir ölçüde nemlendirilir. Ne yapılması gerektiğini öne sürmek için, önce MEA'daki suyun hareketini incelemek gerekir.

Sistemde hem katot tarafındaki tepkimeler sonucu oluşan su hem de beslenen hidrojen gazıyla anota gelen nemlendirme suyu vardır. Hücre verimini düşüren etmen katotta biriken sudur ve miktarının azaltılması gerekmektedir. Su molekülleri elektro-ozmotik çekim etkisiyle, H_3O^+ iyonlarıyla katota taşınır; aynı zamanda anottaki nemlendirme suyu konsantrasyonu azaldığında geri difüzyonla anota da taşınır.

Su molekülleri anota taşındığında buradan kullanılmayan gazlarla birlikte, buhar basıncı elverdiği ölçüde sürüklenerek sistemin dışına çıkar. Dolayısıyla bu sorunu mümkün olduğunca azaltmak için su moleküllerinin katottan anota geri difüzyonunu sağlamak gerekir, bu da anot aktif yüzeyindeki su konsantrasyonunun düşürülmesiyle gerçekleştirilebilir. Optimal durum, suyun kanaldaki net akış hızı ile elektrokatalizör yüzeyindeki su oluşum hızı eşlendiğinde sağlanabilir; ancak burada polimer elektrolitin kurumaması ve anot aşırı potansiyelinin yükselmemesi de gereklidir.

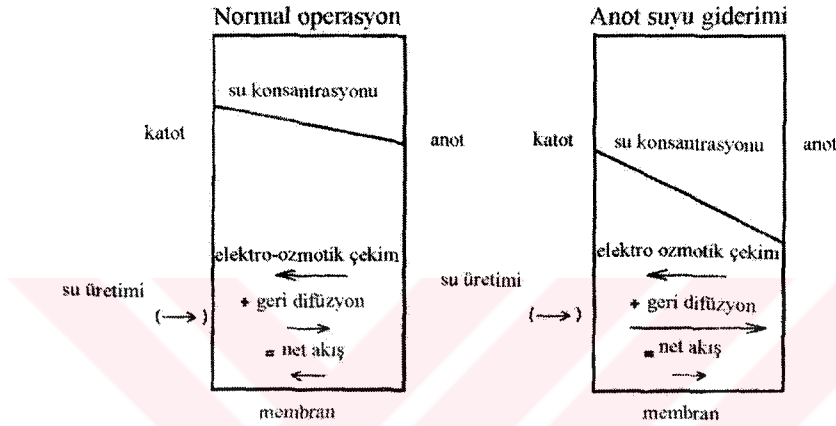
Çözüm bu şekilde ise, o zaman neden hala PEM tipi yakıt pillerinde nemlendirme kaynaklı performans düşüşü yaşanıyor diye sorduğumuzda, cevap olarak karşımıza ticari amaçlar çıkar. Yukarıdaki çözüm önerisi tek bir PEM hücresi için işe yarayabilir ancak PEM hücreleri ticari taleplere uygun güç üretimini sağlayabilmek için seri şekilde birleştirildiğinde, bu hücre içinde basınç düşüşüne neden olur.

Anot üstündeki buhar basıncının düşmesi, suyun daha fazla buharlaşmasına neden olur ayrıca anota beslenen hidrojenin büyük bir kısmı aktif yüzeyde hidrojen iyonuna dönüştüğü için, anot hücre bölmesini terkeden gazın molar konsantrasyonu beslenene kıyasla oldukça düşer, bu nedenle gaz sistemden ayrılırken daha az suyu sürükleyerek uzaklaştırabilir.

Sorunu çözmek için anota yapılan besleme hızını arttırmak ki böylece daha fazla suyu sistemden uzaklaştırmak, pratik olarak mümkün değildir; çünkü anot yüzeyinde %70-75 rölatif nemlilik sağlamak ve gerekli miktarda suyu anotu terk eden gaz akımıyla uzaklaştırabilmek için çok yüksek bir gaz akış hızına ihtiyaç duyulur ki; bu sistem için son derece olumsuz ve uygulanabilirliği olmayan bir şeydir; ancak sistemdeki yığın birleşimden kaynaklanan basınç düşüşü sistem için olumsuz bir etmenken, birim zaman da daha fazla

suyun sistemi terk eden gaz akımına karışmasına olanak sağladığı için de olumlu bir etmendir. Böylece sistem içindeki olumlu ve olumsuz etmenler arasında kendiliğinden bir denge oluşur ve yığın sistemlerdeki nemlendirmeden kaynaklanan bu büyük problemin etkisi azalmış olur. (Voss ve Wilkinson, 1994)

Şimdiye kadar anlatılan yöntem anottaki suyun giderilmesi için kullanılan, dıştan nemlendirme olarak bilinen, konvansiyonel bir tekniktir. Şekil 3.10'da bu teknik temsili olarak gösterilmiştir. İlk şekil normal durumu, ikincisi ise bu teknik kullanıldığında elektrotlardaki su konsantrasyonunun düştüğünü göstermektedir.



Şekil 3.10 Anot suyu giderilmesinde dıştan nemlendirme yöntemi. (Voss ve Wilkinson, 1994)

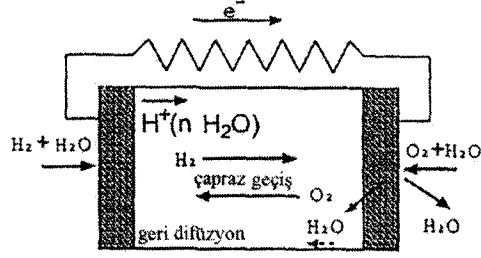
Konvansiyonel teknik dışında bir de içsel (kendinden) nemlenme olarak bilinen yeni teknik vardır. Bu teknikte anota beslenen hidrojen gazı nemlendirilmez; sistemde nem, katotta hidrojen iyonları ve oksijen gazının platin elektrokatalizör aktif yüzeyinde indirgenmesi sonucu açığa çıkan su ile sağlanır, suyun önemli bir kısmı katot bölgesi çıkış gazıyla sürüklenirken, geriye kalan membrandan difüzyonla suyun olmadığı anot bölgesine geçer.

Böylece elektroaktif yüzeyler ve membran nemlenmiş olur. Daha sonra anottaki suyun bir kısmı anot bölgesi çıkış gazı ile sürüklenerek sistemi terk eder, bir kısmı da hidrojen iyonlarıyla birleşir ve H_3O^+ iyonu olarak tekrar katota taşınır. Bu yeni teknik, konvansiyonel olana göre daha yüksek verim alınan bir yaklaşımdır. Şekil 3.11'de anot suyu gideriminde konvansiyonel teknikle, yeni teknik kıyası temsili olarak gösterilmiştir. (Watanabe ve Uchida, 1998)

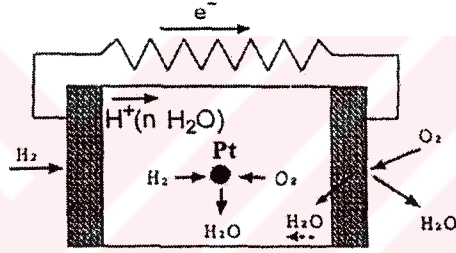
Yukarıda detaylı bir şekilde açıklanan neden dışında platin partiküllerinin büyük olması ve fazla miktarda kullanılması da hücre performansını olumsuz yönde etkiler; platin asidinden

platin ne kadar hızlı bir şekilde indirgenirse tanecik boyutları da o kadar küçük olur; indirgenmenin hızlı bir şekilde gerçekleşebilmesi için de, indirgen olarak kullanılacak maddenin indirgenme potansiyelinin, platin a sidininkine kıyasla mümkün olduğunca düşük olması gerekir. Böylece mümkün olduğunca fazla ve porozif yapıda bir elektrokatalitik yüzeyde, aktif alan artmış olacağından, verim de artar.

(a) Konvansiyonel teknik



(b) Yeni teknik



Şekil 3.11 Anot suyu gideriminde, konvansiyonel ve yeni teknik. (Watanabe ve Uchida, 1998)

PEM tipi yakıt pili sistemlerinde katot hücre bölmesine saf oksijen yerine hava beslemek de PEM hücre verimini olumsuz yönde etkiler; ancak bu da ekonomik nedenlerle oksijenin saflaştırma maliyetinden kurtulmak için yapılır. Eğer hidrojen ve oksijen katı polimer elektroliz (SPE) yöntemiyle saf suyun elektrolizinden elde edilirse, bu gazlar elektroliz hücresinde çok yüksek saflıkta sentezlendiği için, doğrudan PEM yakıt piline beslenebilir ve böylece de verim kaybı önlenmiş olur. (Staschewski, 1996)

3.3 PEM Tipi Yakıt Pillerinde Yeni Elektrotlar

PEM tipi yakıt pili sistemlerinde elektrokatalizör olarak platin metalinin seçimi ve Pt-C alaşımının kullanılması şüphesiz ki oldukça iyi bir öngörüydü. Güç yoğunluğunun yüksek tutulması, elektrot yüzeyindeki platin dağılım miktarının düşük tutulması; katoda hava beslenmesi yapıldığında probleme neden olan CO safsızlığına karşı, sistemin toleransının

arttırılması gibi konularda zamanla mesafe katedildi ancak sistem veriminin yükseltilmeye çalışılması, ticari talepler nedeniyle çok daha yüksek güç yoğunluğu değerlerine çıkılması gerekliliği ve katalizör zehirlenmesi gibi nedenlerle, yeni elektrokatalizör alaşımları üzerinde araştırmalar yapılmaya başlandı. (Frienrich ve Geyzers, 2002)

Bilim adamlarını yeni arayışlara iten nedenlerin en önemlilerinden biri, elektrokatalitik CO zehirlenmesidir; CO gazı anot elektrokatalizörünü zehirleyerek sisteme çok büyük zarar verir. Bu durum birincil olarak doğrudan metanol yakıt pili sistemlerinde (DMFC) ortaya çıkmıştır. Bu türde hidrojen doğrudan anota beslenmez ve sistemde metanolün oksidasyonu ile elde edilir, bu kimyasal tepkime sırasında ara ürün olarak kısa bir süre için CO açığa çıkar; kısa bir süre içinde CO₂'ye dönüşüyor olmasına rağmen, CO aşırı aktif olan platin partikülleri tarafından yüzeyde adsorplanır, bunu önlemek için DMFC tipi yakıt pillerinde Rutenyum (Ru) temelli elektrokatalizörler kullanılır. (Baldauf ve Preidel, 2001)

DMFC gibi PEM tipi yakıt pillerinde de aynı problemle karşı karşıya olduğu zamanla anlaşılmıştır. PEM tipinde problem iki şekilde açığa çıkabilir; bunlardan birincisi hidrojenin elde edilmiş şekliyle ilgilidir. Eğer kullanılan teknik sonucu üretilen hidrojenin içinde CO safsızlığı varsa, bu hidrojen anot bölümüne beslendiğinde elektrokatalitik zehirlenmeye yol açar; ancak daha sık görülen ikinci nedendir ki bu da ekonomik nedenler yüzünden saf oksijen yerine katot bölmesine hava beslemekten kaynaklanır. Havanın içindeki eser miktardaki CO, Pt faktörü nedeniyle elektrokatalitik zehirlenmeye neden olur. (Escuder ve Hontanon, 2002)

Zamanla tespit edilen olumsuzluklar nedeniyle, Pt-C kompozit elektrotu dışında arayışlara gidilmiş; Platin-Rutenyum (Pt-Ru), Platin-Molibden (Pt-Mo), Platin-Vanadyum (Pt-V), Platin-Demir (Pt-Fe), Palladyum-Platin-Rodyum (Pd-Pt-Rh), Rutenyum-Titanyum-Platin (Ru-Ti-Pt) ve Platin-Rutenyum-Kalay (Pt-Ru-Sn) gibi birbirinden farklı pek çok elektrokatalizör sentezlenmiş ve kompozit elektrotlar oluşturulmuştur. Yepyeni denenen üç metalli elektrokatalizörler dışında, en yüksek verim elde edilen seçenek Pt-Ru elektrokatalizörünün oluşturduğu Pt-Ru/C kompozit elektrotudur.

Yukarıda bahsedilen kompozit elektrot çeşitlerini ana hatlarıyla sıralayalım:

- Pt-Ru/C kompozit elektrotu günümüzde PEM sistemlerinde en iyi verim alınan seçenektir. Hidrojenin anotta oksitlenmesi sırasında açığa çıkan katalizör zehirlenmesi nedeniyle klasik Pt-C kompozit elektrotundaki sorunları aşmak için en başta denenen seçeneklerden biri olmuştur. Bu kompozit elektrot ilk olarak sülfid kompleks yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır; hazırlama esnasında hidrojen ortamında alaşım oluşumu sırasında, ısıya maruz bırakılmıştır;

çünkü ısı uygulanmadığında Ru atomlarının daha sonra Pt atomlarından ayrıştığı ve katalizörün dağıldığı gözlenmiştir.

Neden olarak Ru partiküllerinin ısı uygulanmayan çalışmada, rutentum oksit bileşimini oluşturması gösterilmektedir ve ısı 700 °C'ye çıkartılana kadar bu problemin devam ettiği gözlenmiştir; bu sıcaklık değerinde ısı 1 saat uygulandığında dağılmayan bir alaşım elde edildiği gözlenmiştir. Pt'nin atomlar arası mesafesi bu alaşımında normale göre daha kısadır, 700 °C değerindeki sıcaklık da atomlar arası bağ mesafesini kısaltıcı etki yapar, bu da alaşımı daha stabil kılar.

Ayrıca CO toleransının da en fazla bu ısıda olduğu tespit edilmiştir. Pt atomlarındaki 5-d orbitallerinin Ru'nun Pt'nin elektronlarını alması nedeniyle, normal duruma göre daha boş olduğu spektrum analizleriyle tespit edilmiştir.

Bu durum Pt atomlarının elektron alma, dolayısıyla hidrojeni yükseltgeme kapasitesini artırır. Pt ve Ru arasındaki optimum stokiometrik oran Pt:Ru 3:1'dir. Bu oranda aktif yüzey alanı düşer; ancak CO zehirlenmesine karşı bu yapılmak durumundadır; ayrıca Pt bu alaşımında daha güçlü bir hidrojen yükseltgeyicisidir. Alaşımında ortalama parçacık büyüklüğü 4.5 nm kadardır. Günümüzde Pt-Ru/C kompozit elektrotu en iyi performansa sahip alaşımlardan biridir. (Camara ve Giz, 2002)

- Pt-Fe kompozit elektrokatalizöründe, Pt'nin Fe ile alaşımlanması yöntemiyle, Pt'nin elektrokatalitik aktivitesinde önemli bir artış tespit edilmiştir. Fe, Pt ile %50 oranında karıştırıldığında katalizör etkinliği %100 Pt kullanımına göre 25 kat daha fazladır. Bu değer Pt-Fe öbek alaşımları ile yapılan deneylerle; elektronik yapıları değiştirilerek elde edilen 1 nm'den daha küçük Pt partiküllerinin, Fe partikülleri ile oluşturduğu aktif elektrokatalitik yüzeylerde doğrulanmıştır.

Katalitik performans artımı Pt'nin 5-d orbital boşluklarıyla iyi açıklanabilirken, Pt'nin atomları arasındaki mesafe ya da yüzey pürüzlülüğüyle açıklanamaz. Katalitik aktivite ve Pt-Co alaşımlarının stabilitesi üzerine yapılan çalışmalarda, sıcak H₃PO₄ çözeltisi içine hem Co hem de Pt'nin küçük çaptaki alaşım öbeklerinden partiküller halinde çözüldüğü ve Pt partiküllerinin daha büyük alaşım parçacık öbekleri üzerinde biriktiği görülmüştür.

Sonuç olarak, düzensiz kristal yapıya sahip alaşımlar, düzenli olanlara göre korozyona daha dayanıklı ve daha yüksek elektroaktifliğe sahip olmalarına rağmen; bu aktifliği düzenli kristal yapıya göre ancak çok daha geniş bir alanda sağlayabilmektedirler. Alaşımlama sırasında morfolojik olarak ya da kristal yapıdaki değişimle, elektronik yapıda oluşan değişimlerin nedenleri hala tam olarak anlaşılamamıştır.

Pt-Fe alaşımları birleşim oranlarına bağlı olarak [Pt_(100-x)Fe_x], Pt/C klasik elektrotuna göre

elektrokatalitik aktiviteyi oldukça arttırmıştır. (Toda ve Igarashi, 1999)

- Pt-Mo/C kompozit elektrot alaşımı formik asit metodu ile hazırlanmıştır. 100 ppm CO içeren H₂ yakıtı anota beslendiğinde stokiometrik olarak Pt:Mo 60:40 oranında oluşturulan Pt-Mo/C kompozit elektrotu 1 cm²'ye 1 amper akım düştüğünde 100 mV gibi yüksek bir potansiyel değeri vermiş; Pt/C elektrotuyla kıyaslandığında, çok yüksek bir elektrokatalitik aktivite göstermiştir.

Bunun nedeninin Mo partikülleri tarafından katalizlenen su moleküllerinin, elektroaktif yüzeyde CO ile girdikleri oksitleme tepkimesidir ki, bu da kanaldaki CO konsantrasyonunu ciddi bir şekilde düşürmüştür. Pt-Mo/C elektrot alaşımı CO konusundaki bu spesifik özelliği nedeniyle, oldukça avantajlıdır ve yüksek öneme sahiptir. (Santiago ve Camara, 2003)

- Pt-V/C yeni denenen kompozit elektrot alaşımlarından biridir. Oksijenin indirgenme tepkimesi baz alınarak tasarlanmıştır. Karbon temeli üzerinde Pt:V 1:1 stokiometrik oranda hazırlanarak kompozit elektrokatalizör haline getirilmiştir.

Katoda beslenen oksijenin basıncı 1 atm olduğunda, 85 °C'de vanadyum içeren alaşımın elektrokatalitik aktivitesinin düşük olduğu gözlenmiştir; bu problem basınç 2 atm ve üzerine çıkarıldığında büyük bir ölçüde ortadan kalkmıştır.

Pt-V/C alaşımı 500 °C sıcaklığa maruz kaldığında, akım yoğunluğu yüksek tutularak basınç düşürüldüğünde katalizör performansını hemen hemen korumuş; sıcaklık 800 °C'ye çıkarıldığında 1 atm basınçta elektrokatalitik olarak iyi sonuç alınmıştır; nedenin ise bu sıcaklıkta oluşan Pt₂V fazı olduğu düşünülmektedir. Yüksek sıcaklıkta oluşan Pt₂V bileşiği, Pt atomları arasındaki mesafeyi arttırır, bu olay partiküllerin büyümesine neden olur, bu da elektrokatalizör yüzeylerinde istenmeyen bir özelliktir.

Ayrıca Pt'nin d orbitali de normale göre daha dolu bir konumdadır. Bunlar oksijen adsorpsiyonu için, dolayısıyla oksijenin indirgenme tepkimesi için olumsuz etmenlerdir. Bu nedenle sıcaklık, basınç, akım yoğunluğu parametrik değerleri için etkin bir optimizasyon gereklidir. (Antolini ve Passos, 2002)

- Pt-Ru-Sn elektrokatalitik alaşımını sentezlemek aslında ilk başta düşünülmemiştir. CO'nun platin katalizörünü zehirlenmesi olayı incelenirken iki çeşit platin üzerinde çalışılmıştır. Bunlardan birincisi yumuşak platin diye geçen %99.99 saflıktaki 0.5 mm çapında platin tel; ikincisi ise 0.05 M heksakloroplatinik asitten 50 °C'de 0.1 M hidrazin hidroklorik asit indirgen olarak kullanılarak elde edilen platindir. Amaç CO'yu oksitleyerek, Pt katalizör zehirlenmesini önlemektir

CO oksidasyon potansiyellerine göre kolay ve zor oksitlenen olarak ikiye ayrılmış ve Pt-Sn alaşımı kolay oksitlenen CO türünü oksitleme başarısı gösterirken, Pt-Ru ikili alaşımı zor

oksitlenen tür CO üzerinde başarılı olmuştur. Bu iki sistem birleştiğinde ise Pt-Ru-Sn üçlü elektrokatalitik alaşımı, her iki tip CO'yu da oksitleyerek, Pt'nin zehirlenmesi açısından etkisiz hale getirmiştir.

Alaşım hazırlanırken, kalay ve rutenyum partikülleri platin yüzeyi üzerine birlikte çöktürülürler; kalay 0.01 M kalay klorürden 3 M sülfirik asitle, rutenyum ise 0.01 M rutenyum nitrozil nitrattan 3 M sülfirik asit ile indirgenerek elde edilir. Çizelge 3.1'de 4 ayrı çeşit elektrokatalizörün IR ölçümleri sonucu elde edilen CO oksidasyon potansiyelleri görülmektedir.

Çizelge 3.1 Pt ve Pt alaşımları için CO oksidasyon potansiyelleri (Morito ve Yeager, 1998)

Elektrot	CO oksidasyon potansiyelleri, mV	
	Başlangıç	Bitiş
Pt	425	650
Pt-Ru	425	525
Pt-Sn	325	625
Pt-Ru-Sn	325	525

Çizelgeye baktığımızda, hem başlangıç hem bitiş için en düşük CO oksidasyon potansiyelini Pt-Ru-Sn üçlü alaşım seçeneği vermektedir. (Morito ve Yeager, 1998)

- Pd-Pt-Rh elektrokatalitik alaşımını sentezlemek için oda sıcaklığında PdCl_2 , H_2PtCl_6 , RhCl_3 ve HCl içeren bir çözeltilerden faydalanılır. Çözelti içinde %99.9 saflıkta ve 0.5 mm kalınlığındaki altın tel üzerinde oluşan alaşım yüzeyindeki partiküllerin büyüklüğü 0.5-0.95 μm aralığındadır. Pd-Pt-Rh alaşımını %44 Pd, %35 Pt ve %21 Rh içerir.

Deneyler sırasında alaşımı bu kadar ince bir tel üzerinde oluşturmaktaki ana neden, elektrotu tekrar kullanmak için yüzeydeki partiküllerin desorpsiyonunun gerekliliğidir. Bunu normal elektrotlarda sağlayabilmek için çok yüksek miktarlarda akıma ihtiyaç vardır. Çalışmada kompozit elektrotun CO_2 ve CO varlığında hidrojen adsorpsiyonu incelenmiştir.

CO_2 varlığında kompozit elektrot CO_2 'yi adsorbe etmiş olmasına rağmen, yapıdaki Pt ve Rh partikülleri hidrojeni adsorbe edebilmiştir ve hidrojen burada aktif durumdadır; buna karşın alaşımdaki Pd partikülleri adsorbe ettikleri hidrojen atomlarını deaktive etmişleridir.

Kompozit elektrot yüzeyindeki CO adsorpsiyonu sırasında ise, birinci elektrot CO ile tamamen kaplanmış, ikincisi ise CO ile sadece zehirlenmiştir. Zehirlenen elektrotta potansiyel değerleri beklendiği gibi düşmüş ancak tamamen CO kaplı birinci elektrotta ise tepkimelerin durması beklenirken, CO ile hiç zehirlenmemiş olan referans kompozit elektrota kıyasla çok daha yavaş bir şekilde ve düşük bir verimle tepkimeler yürümüştür.

Buradan çıkan tahmini sonuç, hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyonunu etkileyen şeyin

CO'nun elektrot yüzeyinde adsorplandığında açığa çıkan birleşim ve yapı olduğudur. Pd-Pt-Rh kompozit alaşımları, iyi sonuç alınan ve üzerinde daha çalışılması gerekli olan yeni elektrokatalizörlerdir. (Lukaszewski ve Grden, 2003)

- Ru-Ti-Pt kompozit elektrotları $Ru_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Pt_xO_2$ ($0 < x \leq 0.7$) şeklinde formülize edilmiştir. Bu kompozit elektrot 400 °C sıcaklıkta, termal dekompozisyon yöntemiyle oluşturulmuştur. $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $TiCl_4$ ve $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ çözeltileri 1:1 oranında ayrı ayrı HCl ile 0.2 mol.l^{-1} konsantrasyon oluşturacak şekilde karıştırılırlar; tam konsantrasyon gravimetrik olarak belirlenmiş ve 0.184 mol.l^{-1} bulunmuştur.

Bu hazırlanan çözeltiler titantum plakaların her iki tarafına da fırçayla sürülür. Titantum plakaların ölçüleri $10 \times 10 \times 0.12 \text{ mm}$ 'dir ve bu plakalar üzerlerine birşey sürülmeden önce 5 dakika %10'luk okzalik asit içinde kaynatılmıştır; daha sonra 80 °C'lik hava akımı ile çözücüler uçurulur. Bundan sonra MEA 400 °C sıcaklıktaki oksijen gaz akımında 5 dakika tutulur. Bu prosedür titanyum plaka üzerindeki alaşım istenilen noktaya gelene kadar tekrar edilir. Bu işlem, söz konusu deneyde 12 kez tekrar edilmiş ve 2 µm kalınlığında elektrokatalizör yüzeyi elde edilmiştir.

Elektrot oranları klasik yaklaşıma göre alındığında ($Ru_{0.3}Pt_{0.4}Ti_{0.3}O_2$) katottaki kompozit elektrotta Pt yükseltgenmesine bağlı olarak Ti plaka ile örtüşen yüzeyinde Ru bozunması gözlenmiştir. Daha sonra bunun yüksek hücre potansiyelinden kaynaklandığı anlaşılmış ve 0.9-1.4 V hücre potansiyeli aralığında stabil bir kompozit elektrot sağlanabilmiştir. Ru-Ti-Pt tipi alaşım elektrokatalizörler üzerinde çalışmaların devam etmesi ve hücre potansiyeli gibi çalışma değerlerinin daha yüksek performansın elde edilebileceği noktalara getirilmesi gerekmektedir. (Lassali ve De Castro, 1998)

Yukarıda en etkili bulunan ve kabul gören bazı elektrokatalizör alaşımlarıyla ilgili çalışmalardan örnekler verilmiştir; bu sahada çalışmalar devam etmekte ve yeni fikirler üretilmektedir; şüphesiz ki PEM yakıt hücresinin en önemli kısmı elektroaktif alan olduğu için de çalışmalar devam edecektir.

Elektrokatalitik alaşım sentezlerinde 3'lü sistemlere doğru bir kayış görülmektedir ancak bu sistemler hücre potansiyeli, sıcaklık, CO toleransı gibi konularda 2'li sistemlere göre daha az istikrar göstermektedirler. Araştırmaların ilerlemesi ve PEM hücre performansının artırılması açısından 3'lü sistemlerin yapısındaki bu istikrarsızlık olumsuz bir etmendir.

Platin-Rutenyum-Osmiyum 3'lü kompozit elektrokatalizörleri, günümüzdeki en iyi katalizörlerden biri olarak kabul edilmektedir ancak Osmiyum'un başka katalizörlere dahi

ihtiyaç duymadan metanolla olduğu gibi su molekülü ile de dehidrojenasyon tepkimesi vermesi, bu kompozit elektrokatalizörün PEM yakıt pili sistemlerinde kullanılmasını olanaksız kılar. (Koponen ve Bergelin, 2002)

PEM tipi yakıt pilleri kendinden önceki yakıt pili sistemlerine göre (ör. PAFC) çok daha basit çalışma koşullarına sahiptir, bu nedenle yakın gelecekte çok daha aktif katalizörler geliştirme şansı doğacak ve şu anki duruma kıyasla daha az kıymetli metal kullanımı ile günümüzdeki performans değerleri yakalanabilecektir. Bu bakış açısıyla düşünüldüğünde alaşımlama teknikleri ve aktivite artırma mekanizmaları üzerinde durmak önemlidir.

3.4 PEM Tipi Yakıt Pillerinde Elektrolit Çeşitleri

Geçirgen ayırıcıların olumsuzlukları ve yapıları itibarıyla getirdikleri kısıtlamalar sonucu yeni arayışlara gidilmiş ve yakıt pillerindeki elektrokimyasal tepkimeler sonucu ürünleri istenilen şekilde ve etkinlikte birbirinden ayırabilmek için yarı geçirgen ayırıcılar (iyon değiştirici membranlar) üzerine olan araştırmalar yoğunlaştırılmıştır. Bu membranlar anyon ve katyon iyonlar üzerinde seçici geçirgenliğe sahiptirler; böylece yakıt pilinde istenmeyen yüklü taneciklerin yakıt pilinin diğer kısmında kalan hücre bölmesine geçmesi kontrol altına alınmış olur. Sağladıkları ikincil fayda ise, bu membranlar sayesinde hücre veya hücre bölmeleri içerisinde etkin pH kontrolü yapılabilmesidir. (Gray, 1991)

İyon değiştirici membranların özellikleri:

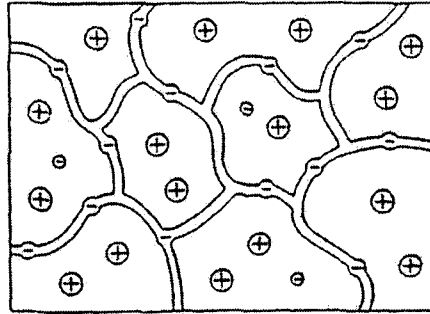
- Düşük elektriksel direnç
- Etkin seçicilik, sadece istenen yüklü grupların hücrenin diğer tarafına geçmesi; istenmeyen gruplara karşı etkin geçiş direngenliği
- Fiziksel açıdan sağlamlık ve geometrik olarak şeklin korunabilmesi
- Geniş pH aralığında çalışabilme ve oksitleyici kimyasal ajanlara karşı kimyasal dayanım
- Etkin işlem karakteri; akım yoğunluğu, sıcaklık, pH gibi değişkenlerin değer değişimlerine karşı dayanıklılık.

Bu membranlar anyonik ve katyonik olmak üzere kendi aralarında ikiye ayrılırlar. İyon değiştirici membranların fonksiyonel grupları; katyon değiştirici membranlar için sülfonik asit, karboksilik asit, fosforik asit ve arsenik asittir. Bu fonksiyonel gruplar anyon değiştirici membranlar için ise kuarterner amin, tersiyer amin, sekonder amin, primer amin, kuarterner fosfonyum ve tersiyer fosfonyumdur.

3.5 Katyonik Membranlar

Bu tip membranlar adından da kolayca tahmin edilebildiği gibi, katyonlara karşı geçirgenlik gösterirler; zayıf veya kuvvetli asit temelli ince polimer plakalar şeklinde tasarlanırlar ve membran için seçilen söz konusu fonksiyonel grupların polimer matrisine kovalent bağlarla iliştilmesi sayesinde oluşturulurlar. Bu membranların oluşumunda iki değişken önemli rol oynar, bunlar temeli oluşturan polimer matrisin türü, kullanılacak iyon grubunun türü ve derişimidir. Polimer matris membrandaki fiziksel, kimyasal ve ısı özellikleri ağırlıklı olarak belirler.

İyon değiştirici membran bulunduğu ortamda kesinlikle çözünmemeli; ancak belirli bir dereceye kadar genişleyebilme özelliğine sahip olmalıdır. Sülfonik asit ve karboksilik asit grupları katyon değiştirici membranların hazırlanmasında en fazla kullanılan fonksiyonel gruplardır. Sülfonik asit grupları kuvvetli asitler olup, düşük pH değerleri dışında ayrışırken; karboksilik asit grupları zayıf asitlerdir ve 6 civarı pH değerleri dışında ayrışır. Şekil 3.12'de tipik bir katyon değiştirici membranın genel yapısı temsili olarak görülmektedir. Membranı oluşturan polimer matrisi negatif yüklü gruplar içerir. Elektro-nötrallığı sağlamak amacıyla negatif yüklü polimerler pozitif yüklenmiş hareketli katyonlarla dengelenirler. Katyonlar olarak adlandırılan ve membranda hareketli halde bulunan anyonlar ise polimerle aynı yüke sahip gruplar oldukları için, oluşan elektrostatik kuvvetler nedeniyle devre dışı kalırlar ve etken olamazlar. Bu sayede de membranda sadece katyon grupları serbest halde bulunduğundan, ancak membrana gelen anyon grupları PEM hücresinin diğer bölümüne geçebilir. (Scott, 1995)

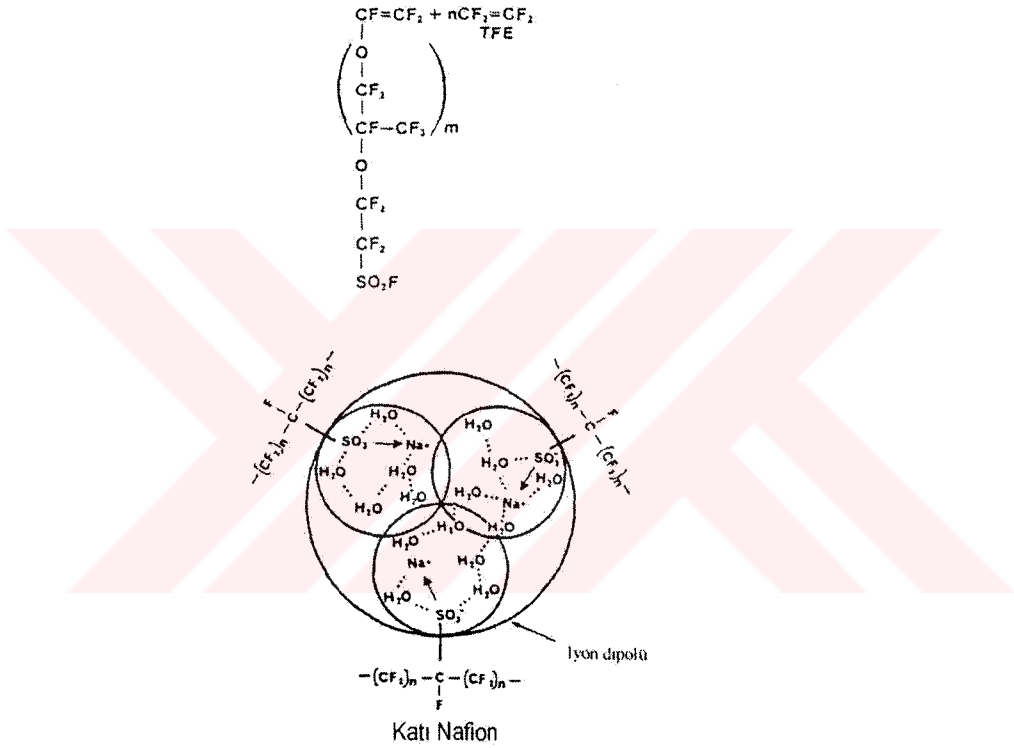


Şekil 3.12 Bir katyon değiştirici membranın genel yük dağılımı görüntüsü. (Scott, 1995)

3.6 Klasik Elektrolit Teknolojisi

PEM yakıt pili teknolojisinde hidrojenin oksitlenmesi ile açığa çıkan elektrokimyasal enerjiden elektrik üretmede, perfluorosülfonik asit (Nafion) elektrolitler ilk denenen elektrolitlerin başında gelmektedir. 1962 yılında Du Pont firması tarafından keşfedilmiştir; kuvvetli asit kökenli, katyonik, yarı geçirgen bir elektrolittir.

Maliyetinin düşük olması, oksitleyicilere karşı oldukça sağlam direnç göstermesi, ilk denendiği zamanlarda %75 hücre verimliliği sağlaması, direncinin $3-5 \Omega/\text{cm}^2$ civarında kalması, oda sıcaklığında yüksek iyon iletkenliği özellikleri elektrolit malzemesi olarak, Nafionun seçilmesinde önemli pay sahibidir.



Şekil 3.13 Nafionun organik yapısı (Grot, 1992)

-93 ve -63°C sıcaklıkları arasında Nafion bileşiğinin camsı özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Yakıt pilindeki elektrokimyasal reaksiyonlar esnasında, 100°C civarındaki sıcaklıklarda $1-2 \text{ A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda çalışıldığında, Nafion'dan iyi verim alınmıştır; elektrolit kalınlığı 0.1 mm 'den 0.03 mm 'ye kadar indirilmiştir; daha sonraları yapılan çalışmalarda elektrolit direnci $1 \Omega/\text{cm}^2$ 'ye kadar düşürülmüştür. Bu değere ulaşabilmek için Nafion bileşiğinde bazı değişiklikler yapılmıştır. Böylece geçirgenlik hızı ve seçiciliği de artırılmıştır. Elde edilen

sonuçlar SO_3 /trietilfosfat/polisülfon oranına, elektrolit kalınlığına, sürekli özütleme tekniklerine, gözeneklilik konularına bağlı çalışmalara dayalıdır. Şekil 3.13'te Nafionun yapısı görülmektedir.

Nafion elektrolitler ve bu elektrolitlerle birleştirilen elektrotların yüzey pürüzlülükleri de tepkimelerde alınan verimi önemli şekilde etkiler. Yüzey pürüzlülüğünü arttırmak amacıyla platin elektrotlar $0.05\text{M H}_2\text{PtC}_6$ ve 0.05M H AuCl_4 çözeltilerinde 40°C 'de 2-3 saat süreyle bekletilirler. İşlem sonunda elektrot 10 mg/cm^2 kadar platin metalini kaybetmiş olur ve yüzey pürüzlülüğü artar, bu uygulanan teknik sayesinde PEM yakıt pili direnci $1\ \Omega/\text{cm}^2$ değerinin altına indirilebilmiştir. Metal ve polimer yüzey pürüzlülükleri iki malzeme birleştirildiğinde arada boşluk kalmasına neden olur ve bu boşluklar elektroaktif yüzeyde tepkimelerin gerçekleşmesini sağlar ve H_3O^+ iyonlarının hücrenin diğer bölmesine geçmesine olanak verir ve anlaşılacağı üzere aktif yüzey ne kadar fazla olursa, işlem de o kadar etkili bir biçimde gerçekleşir. (Grot, 1992)

3.7 Yeni Elektrolit Teknolojileri

Şimdiye kadar istisna olarak kabul edilebilecek küçük bir yüzde haricinde, yakıt pili üzerine olan çalışmalarda elektrolit olarak, polimerler üzerine yoğunlaşmıştır. Başlıbaşına bir dal ve endüstri olan polimerler konusunda birçok ilerleme kaydedilmekte ve sürekli gelişen bilimin avantajları teknolojiye, dolayısıyla PEM yakıt pili proseslerine de yansımaktadır.

Elektrolit olarak polimerler dışında, aromatik temelli organik bileşikler ve organik-inorganik kompozit malzemeler de kullanılmakta ve fazla geçmişi olmayan, PEM tipi yakıt pilleri için yüksek öneme sahip bu ileri teknoloji malzemeleri üzerindeki çalışmalar devam etmektedir. (Bockirs, 1992)

3.8 PEM Tipi Yakıt Pillerinin Teknolojisi ve Özellikleri

PEM günümüzde diğerlerine kıyasla, en fazla araştırma yapılan ve çalışılan yakıt pili türüdür. Bunun en önemli sebebi PEM sistemlerinin araçlarda kullanıma elverişli bir çalışma sıcaklığı aralığı olması ($60-100^\circ\text{C}$); bununla birlikte günümüz içten yanmalı motorlarında maksimum verim %40 iken, tek bir PEM hücresinden 0.7 V 'luk bir potansiyel elde edildiğinde ulaşılan verim %47'dir. Teknik avantajlar ve ekolojik tedbir gereksinimleri, yakıt pilleri ve hidrojen enerjisini yakın geleceğin tek seçeneği haline getirmektedir. Çizelge 3.2'de PEM tipi yakıt pillerinin temel özellikleri değerler halinde verilmektedir.

Çizelge 3.2 PEM tipi yakıt pillerinin temel verileri. (Mench ve Thynell, 2001)

Yakıt	H ₂
Oksitleyici	O ₂
Polimer elektrolit	Nafion
Elektrolit kalınlığı, µm	50-175
Yük taşıyıcı	H ⁺
Anot	Pt-Ru/C
Anot aktif yüzeyi, µm	10-30
Katod	Pt/C
Katod aktif yüzeyi, µm	10-30
Çalışma sıcaklığı, °C	60-100
PEM hücre basıncı, atm	1-3
Katalizör zehiri, ppm	CO<10
Teorik verim	%80
Gerçek verim	%40

Gerek çalışma koşulları ve amaçları gerekse ürettikleri güçle birbirinde ayrılan farklı türdeki yakıt pillerinin de bir çizelgeyle kıyası verilebilir.

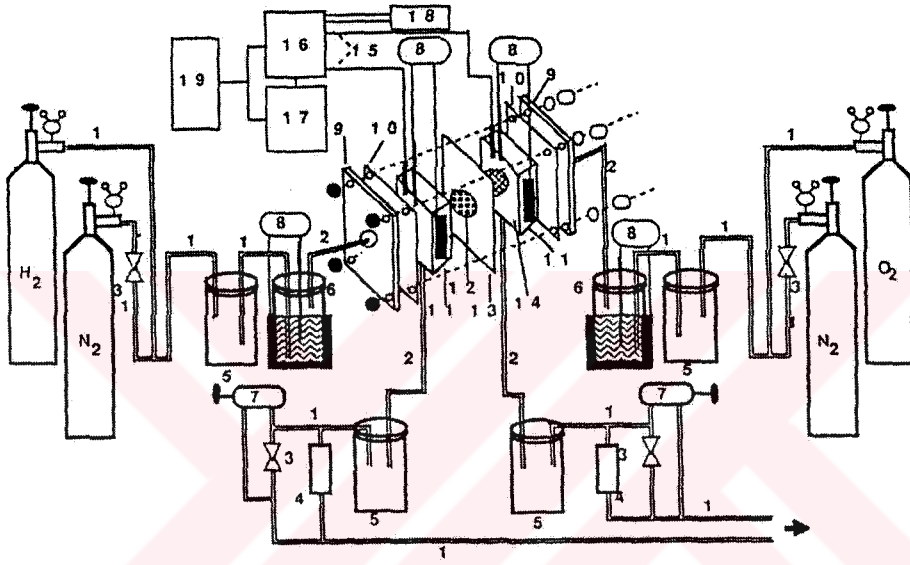
Çizelge 3.3 Yakıt pillerinin temel verilere göre kıyası. (Mench ve Thynell, 2001)

Değişken	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Yakıt	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂ , CO ₃ ²⁻	H ₂ , CO
Oksitleyici	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂
Yük taşıyıcı	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Elektrolit	Nafion	KOH	H ₃ PO ₄ - SiC-PTFE	CO ₃ ²⁻ LiAlO ₂	YSZ
Anot	Pt-Ru/C	Pt-Pd/C	Pt	Cr-Ni	Ni/YSZ
Katod	Pt/C	Pt-Au/C	Pt	Ni	Sr-LaMnO ₃
Çalışma sic., °C	60-100	65-220	150-220	600-700	600-1000
Hücre basıncı, atm	1-3	4-6	8	6	1
Kat. zehiri, ppm	CO<10	CO ₂ <30	H ₂ S<10	H ₂ S<10	H ₂ S<10
Teorik verim	%80	%60	%40	%40	%60

Çizelge 3.3'te 5 tip yakıt pili özellikleri ile verilmiş olsa da günümüz ve yakın gelecek için PEFC, DMFC ve SOFC türleri üzerinde durulmaktadır. Bunlardan PEFC ve DMFC çalışma prensipleri ve özellikleri bakımından neredeyse tamamen aynıdır; ancak ilk hidrojen eldesi hidrokarbon temelli yakıtlardan olacağı için anota hidrojen yerine metanol beslenen DMFC, PEFC'ye geçiş aşaması olarak düşünülmektedir. SOFC'ler ise PEFC'lere kıyasla, çok daha fazla elektrik üretme ve güç açığa çıkarma mantığıyla geliştirilmiş yakıt pilleridir; daha çok büyük jeneratörler, fabrikalarda kullanılan ana güç üniteleri gibi yüksek güç gerektiren

cihazlar düşünülerek tasarlanmıştır.

PEM yakıt hücresi bir PEM sisteminde her ne kadar birincil öneme sahip olsa da, prosesin kesintisiz sürdürülebilmesini sağlayan diğer ekipmanlar da yüksek öneme sahiptir. Dolayısıyla iyi bir verim alabilmek ve yüksek etkinlikte bir kontrol sağlayabilmek için, sistemdeki tüm elemanların ayrı bir öneme sahip olduğunu anlamak ve bu ekipmanların biraraya gelmesiyle tam bir PEM sisteminin elde edilebileceğini kavramak son derece önemlidir. Şekil 3.14'te bir PEM sisteminin akım şeması genel olarak verilmektedir. (Tamizhmani ve Capuno, 1994)



Şekil 3.14 PEM tipi yakıt pili sisteminin akım şeması. (Tamizhmani ve Capuno, 1994)

Şekilde 1 bakır, 2 teflon kaplamalı boruları; 3 emniyet vanalarını, 4 akma hızı ölçme cihazını, 5 atık gaz toplayıcılarını, 6 nemlendiricileri, 7 ters basınç regülatörlerini, 8 sıcaklık kontrol cihazlarını, 9 PEM hücresindeki dış plakaları, 10 izolasyon sağlayan teflon plakaları, 11 gaz besleme tüplerini, ısıtıcıları, termokupulları ve akım toplayıcıları içeren bakır blokları; 12 elektrotları, 13 polimer elektroliti, 14 bakır blokların yüzeyini kaplayan plakaları, 15 akım toplayıcılardan veri aktaran kabloları, 16 potansiyometreyi, 17 veri yükseltici ve sabitleyici cihazı, 18 kayıt cihazını ve 19 da bilgisayarı temsil eden göstermektedir.

PEM tipi yakıt pillerinin, DMFC ve SOFC türlerinde olduğu gibi katı elektroliti vardır. Bu özellik PEM tipi yakıt piline hücrede karşı bölmeye geçmesi istenmeyen iyonları ve gazları kontrol etmek için büyük bir avantaj sağlar. PEM tipi yakıt pilleri SOFC'ye kıyasla son derece düşük sıcaklıklarda çalışırlar. Bu özellik PEM sistemlerine taşıtlar ve insanlara yakın

olan yerlerde kullanım açısından büyük bir avantaj sağlar; ayrıca çalışma sıcaklığına hızla erişilebilmesi de bir diğer avantajıdır; ancak sıcaklığı sabit tutmak nedeniyle kullanılmayan ısı, kojenerasyon ve ek güç üretiminde de kullanılmaz ve kayıp olur. Geçen zaman diğer yakıt pili türlerine kıyasla, PEM tipinde en yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaşıldığını göstermektedir; ancak ısı ve su değişkenlerinin kontrolünün zorluğu; uygulamada akım yoğunluğu, dolayısıyla güç yoğunluğunun belli bir değer üzerine çıkmasını engeller. PEM tipi yakıt pillerinin CO toleransı düşüktür; maliyetin daha aşağıya çekilebilmesi bir gereklilik, PEM sistemini oluşturan alt elemanların raf ömürlerinin uzatılması ise konvansiyonel enerji teknolojileriyle rekabet için bir zorunluluktur. (Williams, 2000)

3.9 PEM Tipi Yakıt Pillerinin Kinetiği ve Termodinamiği

Kimya mühendisliğinde bir tasarımı yapabilmek için bazı verilere ihtiyaç vardır. Bunun için de stokiometri, kinetik ve termodinamik alt bilim dallarındaki hesaplamalar sonucu elde edilen değerler tasarımı gerçekleştirebilmek için son derece önemlidir.

Katalitik tepkimelerde, tepkime birkaç adımda gerçekleşir. PEM yakıt pili sisteminde anot ve katot elektroaktif yüzeylerinde de meydana gelen tepkimeler birer katalitik tepkimedir. Bu nedenle tepkimelerin aşamalarını genel olarak incelemek önemlidir; söz konusu adımları sıralarsak bunlar:

- Reaktanların buldukları sıvı içinden difüzyon yoluyla katalizör yüzeyine kütle transferi
- Reaktanların katalizörün gözenekli dış tarafından, iç yüzeyine difüzyonları
- Reaktanların katalizör yüzeyinde adsorplanması
- Katalizör yüzeyinde tepkimenin gerçekleşmesi
- Açığa çıkan ürünlerin katalizör yüzeyinden desorpsiyonu
- Ürünlerin katalizörün iç yüzeyinden, gözenekli dış tarafına doğru difüzyonu
- Ürünlerin katalizör yüzeyinden, sıvı içine doğru difüzyon yoluyla kütle transferi.

İdeal olan yukarıdaki yedi adımın da aynı hızda gerçekleşmesidir; ancak bunun gerçekleşmesi hemen hemen imkansız gibidir. Farklı adımların farklı hızlarda gerçekleşmesi nedeniyle, tepkime hızını en yavaş gerçekleşen adım belirler.

Eğer difüzyon adımları tepkime adımlarına kıyasla çok daha hızlıysa; aktif katalizör yüzeylerindeki konsantrasyon değişimleri, sıvı içindekilere kıyasla ayırt edilemez, bu nedenle de difüzyon adımları tepkime hızını etkilemez; diğer taraftan tepkime adımları difüzyon adımlarına kıyasla çok daha hızlı ise, difüzyon adımları sırasında gerçekleşen kütle

transferinin tepkime hızı üstünde önemli bir etkisi vardır. (Fogler, 1992)

Tepkimeler PEM tipi yakıt pillerinin elektroaktif yüzeylerinde meydana gelir. Anotta, anot bölümüne beslenen hidrojen e⁻larını vererek hidrojen iyonu haline geçer; hidrojen iyonları katyonik polimer elektrolitten geçerek katot bölümüne ulaşırlar ve burada katalitik tepkime aşamalarını izleyerek, katota beslenen oksijen ve anottan dış devre ile katota çekilen iletken telle aktarılan e⁻larla birleşir ve su molekülünü oluştururlar. Anot ve katotta meydana gelen tepkimeleri ve toplam tepkimeyi sırasıyla verirsek bunlar:



Bir PEM hücresinin potansiyeli (E), herhangi bir deney sıcaklığı ve basınçta Nernts eşitliği ile hesaplanır. Burada E° standart elektrot potansiyelini (V), R gaz sabitini (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹), T sıcaklığı (K), n elektrot yarı tepkimesinde yer alan 1 mol hidrojenin e⁻ sayısını, F Faraday sabitini (96487 C), P de söz konusu gazın kısmi basıncı gösterir (bar). PEM hücresindeki toplam tepkimenin Nernts eşitliği bağıntı 3.1'de gösterilmiştir. Bağıntı incelendiğinde basınç artışının hücre potansiyelini olumlu yönde etkilediği anlaşılır ancak PEM hücresi, dolayısıyla PEM tipi yakıt pili sistemi belirli bir basınca kadar dayanıklıdır; bu nedenle basınç için optimum bir değer belirlenmelidir, bu da gaz besleme debileriyle kontrol edilebilir.

$$E = E^\circ + \left[\frac{R.T}{n.F} \right] \cdot \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \left[\frac{R.T}{n.F} \right] \cdot \ln \left(P_{\text{O}_2}^{1/2} \right) \quad (3.1)$$

Hücre potansiyeli kısmi basınçlardan giderek bulunabileceği gibi, termodinamik bağıntılar yardımıyla da hesaplanabilir; bu yola ihtiyaç duyulmasının nedeni, hücre içindeki gaz karışımında kısmi basınçların ayrı ayrı tespitinin zor olmasıdır. Bu yaklaşımda önce bağıntı 3.2 ile toplam tepkimenin Gibbs serbest enerji değişimi hesaplanır, daha sonra bu bağıntı 3.3'te yerine konarak hücre potansiyeli bulunmuş olur. (Williams, 2000)

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (3.2)$$

$$\Delta E = -\Delta G/(n.F) \quad (3.3)$$

Bağıntı 3.2'de toplam tepkime için ΔG (J.mol⁻¹), ΔH entalpi değişimini (J.mol⁻¹), ΔS entropi değişimini (J.mol⁻¹.K⁻¹), ΔE yakıt hücresinin potansiyelini (V) verir. 1 atm basınç ve 25 °C (298 K) koşullarında hücre potansiyelini hesaplırsak, ideal hücre potansiyeli olan 1.23 V değerini buluruz.

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

$$\Delta G = -285800 \text{ J.mol}^{-1} - [(298 \text{ K}) \times (-163.2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})] = -237200 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta E = -\Delta G/(n.F) = -[-237200 \text{ J.mol}^{-1} / (2 \text{ mol}^{-1} \times 96487 \text{ J.V}^{-1})] = 1.23 \text{ V}$$

Bu hesaplamalarda ΔG 'nin negatif çıkması tepkimenin kendiliğinden olduğunu, ΔE 'nin pozitif çıkması ise tepkimenin ileri yönde istemli olduğunu gösterir. Standart koşullar olan 1 atm, 25 °C (298 K) için yapılan hesaplamalar, çalışma koşulları olan 1 atm, 80 °C (353 K) için tekrar yapılırsa, hücre potansiyelinin 1.23 V'tan 1.18 V'a düştüğü görülür. Bu da sıcaklık artışının tersinir hücre potansiyelini olumsuz yönde etkilediği anlamına gelmektedir.

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

$$\Delta G = -285000 \text{ J.mol}^{-1} - [(353 \text{ K}) \times (-163.2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})] = -228200 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta E = -\Delta G/(n.F) = -[-228200 \text{ J.mol}^{-1} / (2 \text{ mol}^{-1} \times 96487 \text{ J.V}^{-1})] = 1.18 \text{ V}$$

Saf oksijen yerine hava; kuru H₂ ve hava yerine nemlendirilmiş H₂ ve hava 1 atm, 80 °C'de elde edilebilecek maksimum hücre potansiyelini 1.18 V'tan 1.16 V'a düşürür. Oysa ki günümüzde oldukça iyi bir mühendislikle tasarlanmış bir PEM hücresinde 1 atm, 80 °C'de saf H₂ ve O₂ kullanıldığında elde edilen hücre potansiyeli 0.7 V civarındadır. Bunun nedenini incelediğimizde ise; hücre verimini olumsuz etkileyen aktivasyon polarizasyonu, direnç polarizasyonu ve konsantrasyon polarizasyonu olmak üzere 3 etkenle karşılaşırız. Bağntı 3.4'te PEM hücresinin teorik verim hesabı verilmektedir. Burada η teorik hücre verimini, ΔG kullanılabilir enerjii, ΔH ise toplam enerjii gösterir.

$$\eta = (\Delta G)/(\Delta H) = (\Delta H - T.\Delta S)/(\Delta H) = 1 - [(T.\Delta S)/(\Delta H)] \quad (3.4)$$

Bağntı 3.4'ü kullanarak standart koşullardaki teorik verimi %83 olarak buluruz. Bağntı 3.4'ü hücredeki kullanılabilir ısı enerjisini, hücre potansiyeli (E) ve akım cinsinden (i) yazmak istediğimizde, gerekli işlemler sonucunda bağntı 3.5'e ulaşırız. 3.5'teki hücre potansiyelini bildiğimiz takdirde, bu bağntı ile teorik hücre verimine doğrudan ulaşabiliriz. Bağntı 3.5 kullanılarak iyi bir mühendislik sonucu bir PEM hücresinden 0.6 V hücre potansiyeli elde edildiği düşünülüğünde teorik verim %40'tır. Bu ise içten yanmalı motorlardaki ulaşılabilen en yüksek verimdir. Bu kıyastan PEM sistemlerinin günümüz içten yanmalı motor sistemlerine göre çok daha avantajlı olduğu anlaşılır. (Thomas ve Zalbowitz, 2000)

$$\eta = (\Delta G)/(\Delta H) = (237.2 \text{ kJ.mol}^{-1}) / (285.8 \text{ kJ.mol}^{-1}) = 0.83$$

$$\eta = (\Delta G)/(\Delta H) = \Delta G/(\Delta G/0.83) = (E_{\text{hücre}} \times i) / [(E_{\text{ideal}} \times i) / 0.83] = 0.83 \times (E_{\text{hücre}} / E_{\text{ideal}})$$

$$\eta = 0.83 \times (E_{\text{hücre}} / 1.23) = 0.675 \times E_{\text{hücre}} \quad (3.5)$$

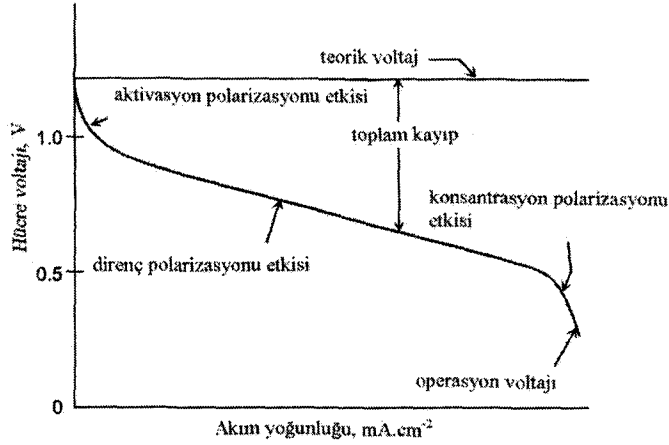
$$\eta = 0.645 \times 0.6 = 0.4$$

Gerçek uygulamaya bakıldığında ise teorik verimdeki kadar yüksek bir değere ulaşamadığı görülür. Bunun nedeni zamanla yapılan çalışmalarla 3 ana nedene bağlanmıştır. Bunlardan birincisi aktivasyon polarizasyonudur. Aktivasyon polarizasyonu elektrokatalitik yüzeyde meydana gelen tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinden kaynaklanır ve genelde gerekli olan enerji salt kimyasal tepkimedeki aktivasyon enerjisi kadardır. Bu problemi ortadan kaldırmak için aşırı potansiyel uygulamak gerekir, bu da PEM hücre verimini olumsuz yönde etkiler. Bu problem hem anotta hem de katotta görülür. Düşük akım yoğunluklarında etkilidir ve akım yoğunluğu düştükçe, aktivasyon polarizasyonu artar.

Akım yoğunluğu yükseldikçe aktivasyon polarizasyonunun etkisi azalır ancak bu sefer PEM hücresinde direncin artmasından kaynaklanan direnç polarizasyonu başlar. Bu problem sadece elektrotlarda değil tüm PEM hücresinde açığa çıkar. Akım yoğunluğu arttırıldığında, hücre voltajı beklendiği gibi bir değişim gösterir; ancak PEM hücresi düşük akım yoğunluğu değerlerine kıyasla, yüksek değerlerde daha fazla direnç gösterir. Bu hücredeki toplam direnç artışının nedenleri elektrolitin iyonik direnç artışı, çift kutuplu plakaların elektrik direncinin artışı, e⁻ların dış devreden katoda akarken karşılaştıkları direnç ve seri bağlı PEM hücrelerinin bağlantı noktalarının oluşturduğu dirençtir. Genel olarak PEM tipi yakıt hücrelerinde bu problem polimer elektrolitin geçirgenliğinin artmasıyla düşer. Geçirgenliği yüksek olan ince bir polimer elektrolit, optimal sıcaklık ve nemlendirme sağlanarak kullanıldığında, direnç polarizasyonunun etkileri önemli ölçüde azalır.

Oldukça yüksek akım yoğunluğu değerlerinde direnç polarizasyonu problemi ortadan kalkar ancak bu sefer konsantrasyon polarizasyonu problemi ortaya çıkar. Bu problem anotta ya da katotta gözlenebilir; sebebi ise söz konusu akım yoğunluğu değerinde elektroaktif yüzeylerde olması gereken hızda tepkimelerin gerçekleşebilmesi için gerekli iyon konsantrasyonunun kütle transferiyle sağlanamamasıdır; bu da polimer elektrolitin geçirgenliğiyle alakalı bir konudur. Yüksek geçirgenliğe sahip bir polimer elektrolit üretildiğinde, bu problem ortadan kalkabilir ya da bu problemin hücre verimi üzerindeki olumsuz etkisi oldukça azalabilir ve PEM hücresinin performansı günümüz değerlerinin çok daha üstüne çıkabilir. Şekil 3.15'te

PEM tipi yakıt pillerinde verimi olumsuz etkileyen faktörler görülmektedir. (Mench ve Thynell, 2001)



Şekil 3.15 PEM hücresinde verimi olumsuz etkileyen faktörler. (Mench ve Thynell, 2001)

PEM tipi yakıt hücrelerinde termodinamik anlamda sıcaklık artışıyla tersinir hücre potansiyeli düşmektedir. Buna karşın sıcaklık artışıyla birlikte tepkime hızları birim zamanda gerçekleşen kütle transferi ve akım yoğunluğunda artış gözlenir; bununla doğru orantılı olarak hücredeki güç yoğunluğunda da bir artma olur.

PEM tipi yakıt pillerinde birincil amaç birim zamanda en fazla gücü elde etmektir; bu da akım yoğunluğunun yükselmesiyle doğru orantılıdır ancak düşük akım yoğunluğu değerlerinde aktivasyon polarizasyonu problemi ortaya çıkarken, yüksek akım yoğunluğu değerlerinde direnç polarizasyonu ve daha yüksek değerlerde de konsantrasyon polarizasyonu sorunlarıyla karşılaşılır. Dolayısıyla PEM tipi yakıt pillerinde yüksek güç yoğunluğu, düşük hücre voltajı, düşük hücre verimi demektir; ayrıca güç yoğunluğunun yüksek olduğu değerlerde alınan akım yoğunluğu değerleri geniş bir aralıktadır, yani bir istikrarsızlık söz konusudur.

Bütün değerlendirmeler sonucunda optimizasyon yapılması gerekliliği ortaya çıkar. Günümüzde PEM tipi yakıt pillerinde çalışma sıcaklığı, yüksek hücre potansiyeli buna karşın biraz daha düşük akım yoğunluğu elde edilecek şekilde ayarlanır; böylece çalışma ve kapital maliyetleri de düşürülmüş olur ancak günümüzdeki değerlere kıyasla daha düşük dirence ve yüksek geçirgenliğe sahip, daha yüksek sıcaklıklara yapı itibarıyla dayanıklı bir polimer elektrolit geliştirilebilirse, sıcaklığa dayanımla birlikte direnç ve konsantrasyon polarizasyonu değerleri de önemli ölçüde azalmış olur ve PEM hücre sistemlerinde daha yüksek akım yoğunlukları ve sıcaklıklara çıkılarak verim artırılabilir.

PEM tipi yakıt pillerinde elde edilen güç yoğunluğuyla doğrudan ilintili olan verimin yüksek tutulması ana amaçtır. Verim ise basınç, sıcaklık, akım yoğunluğu, gaz besleme debileri gibi birçok farklı değişkene bağlıdır. En yüksek verimi elde edebilmek için optimal çalışma değerleri seçilmeli ve yüksek geçirgenliğe sahip polimer elektrolitler ile iyi sonuç veren elektrokatalizör alaşımları kullanılmalıdır.



4. DENEYSEL KISIM

Polimer elektrolitli yakıt pillerinde Pt-Ru-C kompozit elektrotun sentezi konulu tezimizin deneysel kısmında, kompozit elektrot oluşturulmasının ilk aşaması olan platin eldesi üzerine çalışılmıştır. Amaç farklı yapıdaki iki ayrı indirgenin platin yapısını nasıl etkilediğini incelemektir. İndirgen olarak, glikoz ve formaldehit seçilmiştir. Platin ise 6 mol kristal sulu heksakloroplatinik asit çözeltisinden, glikoz ve formaldehit çözeltileri ayrı ayrı kullanılarak indirgenir ve çökelti halinde parlak açık gri renkte elde edilir.

PEM hücresindeki etkinliğin yüksek olması için elektrokatalitik yüzeyde kullanılan platinin mümkün olduğunca az sarfedilmesi kadar, küçük tanecikli yapıda olması da önemlidir. Böyle bir yapıyı sağlayabilmek de, uygun ve sabit hızda gerçekleştirilen titrasyona ve indirgen ile indirgenen kimyasal maddelerin standart indirgenme potansiyeli arasındaki farka bağlıdır; bu fark ne kadar fazla olursa, indirgenme tepkimesi o kadar hızlı olur ve elde edilen platin tanecikleri de o denli küçük olur.

4.1 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddelerin Özellikleri

Heksakloroplatinik asit havadan çektiği su ile eriyebilen, kırmızı kahve kristal yapıya sahip bir inorganik kimyasal maddedir. Genelde yapısında 6 mol kristal su bulunur, basit formülü $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 'dur. Molekül ağırlığı $517.92 \text{ g.mol}^{-1}$ 'dir ve 1 mol platinat asidinin %37.668'i saf platindir, yapısında %0.05 oranında alkali ya da diğer tuzlardan (ör. SO_4^{2-}) safsızlık bulunabilir. Kimyasal işlemlerde, özellikle potasyum analizinde ve saf platin eldesinde kullanılır. Su ile olduğu gibi alkolle de çözünürlük verir. Deneyde Fluka Chemika'nın 5 g'lık heksakloroplatinat asidi kullanılmıştır. (Daintith, 1996)

En temel basit şeker olan glikoz doğada bol miktarda bulunan; kristali beyaz renkte, basit formülü $C_6H_{12}O_6$ olan biyokimyasal bir maddedir. Diğer monosakkaritler olan fruktoz ve galaktoz gibi glikoz da optikçe aktiftir. Glikoz ve türevleri enerji metabolizması ve organizmalar açısından oldukça önemlidir. Nişasta ve selüloz başta olmak üzere birçok polisakkaritlerin yapısında bulunur. Biyolojik önemi dışında; glikoz kimyasal tepkimelerde indirgen olarak da kullanılmaktadır. Deneyde Riedel-de Haen'in 1 kg'lık; basit formülü $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$, molekül ağırlığı $198.17 \text{ g.mol}^{-1}$ olan d-glikoz monohidratı kullanılmıştır.

Formaldehit oda sıcaklığında gaz halinde olan, zehirli, renksiz, keskin kokulu bir organik kimyasal maddedir. En basit aldehit olan formaldehitin basit formülü HCHO'dur ve molekül ağırlığı $30.027 \text{ g.mol}^{-1}$ 'dir. Fenoller, üre ve melamin ile girdiği kimyasal tepkimeler sonucu

sentetik reçineler açığa çıkar. Formaldehit su ile 2:3 stokiometrik oranda karıştırıldığında cesetlerin çürümesini önlemede kullanılan formol oluşur. Bunun dışında formaldehit kimyada indirgen olarak da kullanılır. Deneyde Merck'in yoğunluğu 1.09 kg.l^{-1} olan, 2.5 l^{-1} lik %10 metanolla stabilize edilmiş, %37'lik formaldehit çözeltisi kullanılmıştır. (Parker, 1997)

4.2 Deneyle İlişkili Kimyasal Tepkimeler

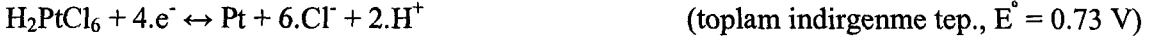
Elektrot potansiyeli, bir katot gibi davranan söz konusu elektrot ile anot gibi davranan standart hidrojen elektrottan oluşan bir hücrenin potansiyeli olarak tanımlanır. Bir yarı hücrenin standart elektrot potansiyeli (E°) tepkimede yer alan bütün türlerin aktivitelerinin birim olduğu zamandaki elektrot potansiyelidir. Bu sabitin ana özelliklerini başlıca sıralarsak:

- Standart elektrot potansiyeli 0 V kabul edilen hidrojen elektrotunun anot olduğu bir elektrokimyasal hücrenin potansiyeli olduğundan bağıl bir büyüklüktür.
- Bir yarı tepkime için standart elektrot potansiyeli, kesin olarak indirgenme tepkimesiyle ilgilidir; yani bağıl indirgenme potansiyelidir.
- Standart elektrot potansiyeli, standart hidrojen elektrotu göre, bir yarı tepkimedeki bütün tepkimeye girenlerin ve ürünlerin birim aktivitede olduğu bir durumdan, dengedeki aktiviteleri durumuna gitme meyillerinin bir ölçüsüdür.
- Standart elektrot potansiyeli, dengelenmiş yarı tepkimede yer alan birleşenlerin mol sayılarından bağımsızdır.
- Bir pozitif elektrot potansiyeli, söz konusu yarı tepkimenin, standart hidrojen elektrotuyla ilgili yarı tepkimeye göre, kendiliğinden oluştuğunu gösterir. Yani yarı tepkimedeki yükseltgen, hidrojen iyonundan daha kuvvetli bir yükseltgendir. Elektrot potansiyeli negatif olduğunda ise durum bunun tam tersidir.
- Bir yarı tepkimenin standart elektrot potansiyeli sıcaklığa bağlıdır. (Skoog, 1996)

Standart indirgenme potansiyeli önce söz konusu tepkimenin olup olmayacağı, daha sonra da nasıl olacağı hakkında bize önemli bilgiler verir. Yukarıdaki genel açıklamalar ışığında deneyimizde kullanılan kimyasal maddelerin standart indirgenme tepkimeleri ve potansiyelleri sırasıyla verilmiştir.

Heksakloroplatinik asidin standart indirgenme tepkimesi ve potansiyeli:





D-glikoz, d-glikonoik asidin yapısına hidrojen katılarak indirgenmesi sonucu oluşur. D-glikozun standart indirgenme tepkimesi ve potansiyeli:

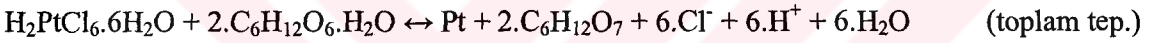
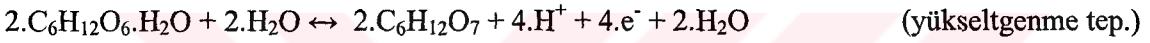
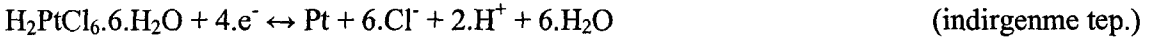


Formaldehit, formik asidin yapısına hidrojen katılarak indirgenmesi sonucu oluşur. Formaldehitin standart indirgenme tepkimesi ve potansiyeli:

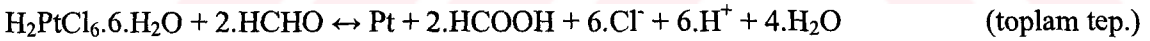
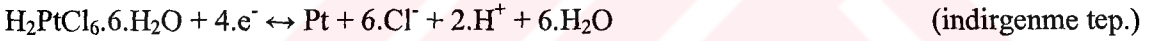


Standart indirgenme tepkimeleri ve potansiyellerini bildikten sonra, artık $\text{H}_2\text{PtCl}_6.6.\text{H}_2\text{O}$ 'nun sırasıyla $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6.\text{H}_2\text{O}$ ve HCHO ile olan indirgenme tepkimelerini yazabiliriz.

$\text{H}_2\text{PtCl}_6.6.\text{H}_2\text{O}$ 'nun $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6.\text{H}_2\text{O}$ ile indirgenme tepkimesi:



$\text{H}_2\text{PtCl}_6.6.\text{H}_2\text{O}$ 'nun HCHO ile indirgenme tepkimesi:

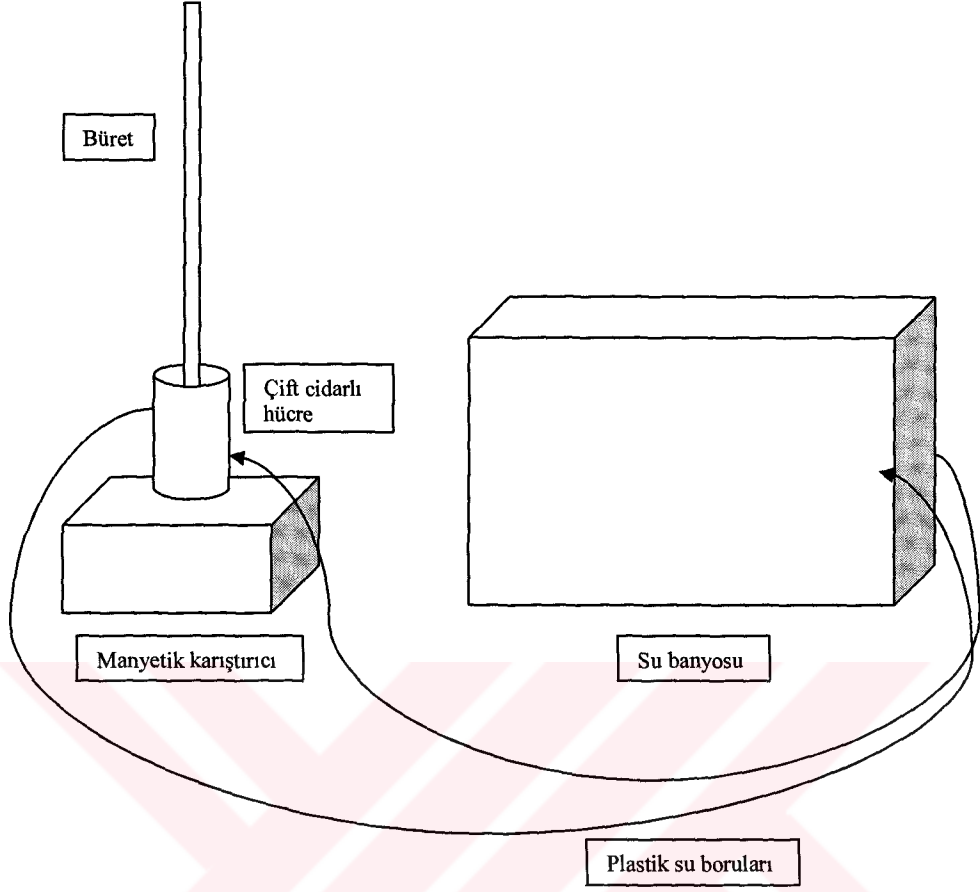


Deneyimizle ilgili söz konusu tepkimeleri bilmek, stokiometrik oranları ve titrasyon için ne kadar indirgen çözelti harcanacağını tespit etmek için son derece önemlidir. (Lurie, 1975)

4.3 Deney Düzenegi ve Deneyin Yapılışı

Deney düzeneginde BorvCam'ın NS 45/40 model boro 3.3 çift cidarlı hücresi, Julabo'nun FP 35 model su banyosu, Ika'nın RH-KT/C model manyetik karıştırıcısı, Isolab'ın 50 ml 0.1 Din büreti ve Nüve'nin NF 615 model santrifüjü kullanılmıştır. Bu düzenekte su banyosunun su çıkışı, plastik bir boruyla çift cidarlı hücrenin sağ alt tarafındaki su girişine bağlanmış; çift cidarlı hücrenin sol üst tarafındaki su çıkışı ise aynı şekilde su banyosunun su girişine bağlanmıştır. Çift cidarlı hücre uygun hızda stabil bir karışım sağlamak için manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirilmiş ve büretilerle titrasyon yapılmıştır. Şekil 4.1'de deney

düzenegi temsili olarak görülmektedir.



Şekil 4.1 Deney düzeneğinin temsili görünümü.

Yaklaşık 100 mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ asit tartımı alınmış 100 ml ağırlıkça %5'lik HCl çözeltisi içerisinde ve 2 g $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 100 ml saf su içinde çözülmüştür; daha sonra hazırlanan 100 ml'lik platin asidi çözeltisi çift cidarlı hücre içerisine konmuş ve su banyosunun devreye sokulmasıyla sıcaklık 25 °C'ye getirilmiştir. Manyetik karıştırıcı ile çift cidarlı hücre içindeki platin asidi çözeltisinin yukarı doğru hafif yükselmesini sağlayacak bir karışım hızı ayarlandıktan sonra, indirgen olarak kullanılan glikoz çözeltisi ile titrasyona başlanmış ve 12 ml sarfiyattan sonra işlem durdurulmuştur. İndirgenme $1/4 \text{ damla.s}^{-1}$ hızında yapılmış, titrasyon ve manyetik karışım hızları indirgenme reaksiyonu boyunca sabit tutulmuştur. İndirgenme tamamlandıktan sonra, önce çift cidarlı hücre içindeki çözelti tüplere alınarak santrifüjlenmiş; daha sonra da hücre dibindeki en fazla platin taneciği içeren kısım saf suyla yıkanıp tüplere alınarak santrifüjlenmiştir. Tüpteki platin, indirgenme sonucundaki çözelti tamamen ortamdaki uzaklaştırılıncaya kadar saf suyla yıkanmış; en son tüpte kalan saf su-

platin karışımı üzerine aseton eklenerek 65 °C'de etüvde kurutulmuş ve platin metali tanecikleri açık gri renkte tüp dibinde elde edilmiştir.

Glikoz çözeltilisinin indirgen olarak kullanıldığı deney beş kez tekrarlanmış, deneylerde tek değiştirilen kullanılan platin asitinin miktarı olup, diğer değişkenler sabit tutulmuştur. 100 ml ağırlıkça %5'lik HCl çözeltisi içerisinde 2. deneyde 200, 3. deneyde 300, 4. deneyde 300 ve 5. deneyde 500 mg platin asidi çözülmüş; yapılan titrasyonlar sonucunda sırasıyla 15, 20, 20 ve 25 ml 0.02 g.ml⁻¹ konsantrasyondaki glikoz çözeltilisi harcanmıştır.

Deneyler sonucunda elde edilen platin indirgenmesi gereken miktarın tamamı olmadığından, geriye kalan platini de elde etmek için, beş deney sonucunda da ayrı ayrı çift cidarlı hücreden dekante edilen çözeltilerin tümü bir beherde toplanmış ve hacmi yaklaşık 100 ml'ye ininceye kadar çeker ocakta kaynatılmıştır; daha sonra bu çözeltiliye titrasyondaki 100 mg platin asidi için harcanan teorik indirgen miktarının yaklaşık 20 katı katılmış ve indirgenen platin titrasyon sonrası yöntemin aynısı kullanılarak çözeltiden ayrılmış ve oksitlenmeyi önlemek için azot gazından geçirilmiş bir tüpte, havayla teması önleyecek şekilde ağzı kapatılarak muhafaza edilmiştir.

Deneyin ikinci aşamasında diğer indirgen olarak seçilmiş olan formaldehitte çalışılmıştır. Yaklaşık 200 mg H₂PtCl₆.6.H₂O asit tartımı alınmış 100 ml ağırlıkça %5'lik HCl çözeltisi içinde çözülmüştür; daha sonra hazırlanan platin asidi çözeltisi çift cidarlı hücre içerisine konmuş ve su banyosunun devreye sokulmasıyla sıcaklık 25 °C'ye getirilmiştir. Manyetik karıştırıcı ile çift cidarlı hücre içindeki platin asidi çözeltisinin yukarı doğru hafif yükselmesini sağlayacak bir karışım hızı ayarlandıktan sonra, indirgen olarak kullanılan formaldehit çözeltisi ile titrasyona başlanmış ve %37'lik olan bu çözeltiden 65 ml harcandıktan sonra işlem durdurulmuştur. İndirgenme 1/4 damla.s⁻¹ hızında yapılmış, titrasyon ve manyetik karışım hızları indirgenme reaksiyonu boyunca sabit tutulmuştur. İndirgenme tamamlandıktan sonra önce çift cidarlı hücre içindeki çözelti tüplere alınarak santrifüjlenmiş; daha sonra da hücre dibinde en fazla platin taneciği içeren kısım saf suyla yıkanıp tüplere alınarak santrifüjlenmiştir. Tüpteki platin, indirgenme sonucundaki çözelti tamamen ortamdaki uzaklaştırılıncaya kadar saf suyla yıkanmış; en son tüpte kalan saf su-platin karışımı üzerine aseton eklenerek 65 °C'de etüvde kurutulmuş ve platin metali tanecikleri açık gri renkte tüp dibinde elde edilmiştir.

Formaldehit çözeltilisinin indirgen olarak kullanıldığı deney dört kez tekrarlanmış, deneylerde tek değiştirilen kullanılan platin asidinin miktarı olup, diğer değişkenler sabit tutulmuştur. 100

ml ağırlıkça %5'lik HCl çözeltisi içerisinde 2. deneyde 200, 3. deneyde 300, 4. deneyde 300 mg platin asidi çözülmüş; yapılan titrasyonlar sonucunda sırasıyla 65, 95 ve 95 ml %37'lik formaldehit çözeltisi harcanmıştır.

Deneyler sonucunda elde edilen platin, indirgenmesi gereken miktarın tamamı olmadığından, geriye kalan platini de elde etmek için, dört deney sonucunda ayrı ayrı çift cidarlı hücreden dekante edilen çözeltilerin tümü bir beherde toplanmış ve hacmi yaklaşık 100 ml'ye ininceye kadar çeker ocakta kaynatılmıştır; daha sonra bu çözeltilere titrasyondaki 100 mg platin asidi için harcanan teorik indirgen miktarının yaklaşık 10 katı katılmış ve indirgenen platin, titrasyon sonrası yöntemin aynısı kullanılarak elde edilmiş ve oksitlenmeyi önlemek için azot gazından geçirilmiş bir tüpte, havayla teması önleyecek şekilde ağzı kapatılarak muhafaza edilmiştir.

4.4 Deney Sonuçları

Deneyde Pt-Ru-C kompozit elektrotunun oluşturulması için ilk aşama olarak kabul edilen platin metali eldesi üzerine çalışılmıştır. İndirgenme tepkimesi sırasında elde edilen platin metalinin yapısına ve birincil derecede önemli olan tanecik büyüklüğüne etki eden bazı faktörler vardır, bunlar indirgenin standart indirgenme potansiyeli, sıcaklık, indirgeyen ve indirgenen maddelerin konsantrasyonları ile pH'tır.

Şüphesiz ki hangi kimyasal maddenin indirgen olarak kullanılacağına tespiti son derece önemlidir; çünkü söz konusu maddenin kimyasal özellikleri, özellikle de standart indirgenme potansiyeli elde etmek istediğimiz platin metalinin yapısını ve tanecik büyüklüğünü doğrudan etkiler. Bu nedenle en önemli aşama, platinin indirgenmesi için en uygun indirgenin hangisi olduğuna karar vermektir; sıcaklık, indirgen konsantrasyonu ve pH değişkenlerinin farklı değerleri ise, seçilen kimyasal madde için en uygun deney koşullarının belirlenmesi açısından önemlidir.

Deneyimizde iki ayrı indirgen olarak glikoz ve formaldehit seçilmiş; her ikisi için de yapılan deneylerde sıcaklık, indirgen konsantrasyonu ve pH sabit tutulmuş, hangi indirgenin platin eldesinde daha iyi sonuç verdiği tespit edilmeye çalışılmıştır.

İki ayrı indirgenden daha iyi sonucu vereni belirlemek için SEM (scanning electron microscope), tanecik büyüklüğü ve zeta potansiyeli analizleri yapılmıştır. Bu ölçümlerin birinci aşaması SEM analizidir. Bu analizde amaç mikron ya da daha küçük mertebelerde söz konusu kimyasal madde taneciklerinin fotoğrafını çekerek; onların tanecik boyutu, yapısı ve

dağılımı hakkında bilgi vermektir. Her kimyasal maddenin yapısı itibarıyla kendine has özellikleri olduğundan, iyi bir SEM fotoğrafı bize, incelenen madde hakkında birçok bilgiyi verebilir.

Deneyimizde hem glikoz hem de formaldehit çözeltileriyle indirgenen platin metalinin SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.2’de glikozun şekil 4.3’te ise formaldehitin indirgen olarak kullanılması sonucunda elde edilmiş olan platinin SEM fotoğrafları görülmektedir. SEM analizi sırasında JEOL’ün JSM-5410 LX model cihazı kullanılmıştır. Kurutularak tüp dibinde elde edilmiş olan platin metali, yapışkan bant yardımıyla tüp dibinden alınmış ve cihaza ait bir silindirik metal üzerinde sabitlenerek SEM analizine hazır hale getirilmiştir.

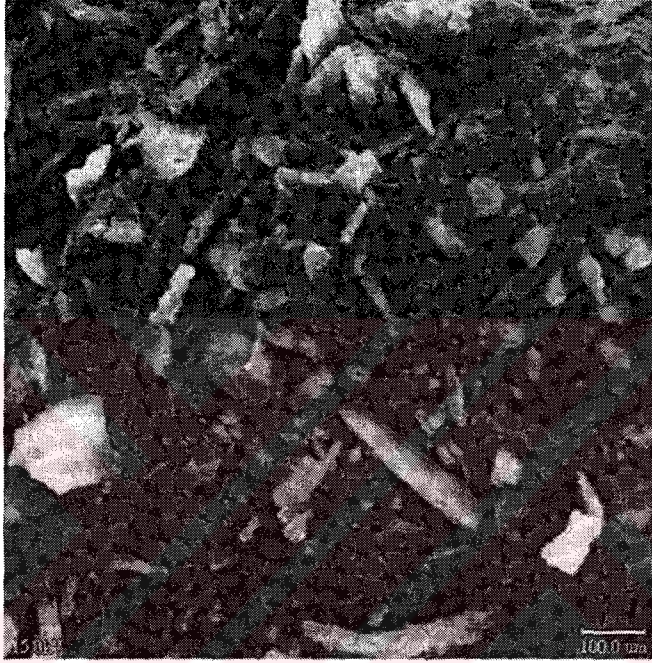


Şekil 4.2 Glikoz indirgeniyle elde edilen platinin SEM fotoğrafı.

Karşılaştırmanın birebir yapılabilmesi için her iki SEM fotoğrafı da 150 kat büyütülerek çekilmiştir ve de bize glikoz ve formaldehit indirgenleriyle elde edilmiş olan platin metalinin dekantasyon öncesindeki tanecik boyutu hakkında bilgi verir. Sağ alttaki ölçek 100 μm 'yi göstermektedir; buna göre iki SEM fotoğrafı kıyaslandığında, formaldehit çözeltisiyle indirgenen platin taneciklerinin, glikoz çözeltisiyle indirgenenlere göre daha küçük boyutta olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

Teorik olarak da düşünüldüğünde SEM analizi beklenen sonuçları vermektedir. İndirgenen ile indirgen kimyasal maddelerin standart indirgenme potansiyel farkları (ΔE°) ne kadar büyük

olursa indirgenme de o kadar hızlı olur, dolayısıyla elde edilen platin tanecikleri de o denli küçük olur. ΔE° platin asidi için indirgen olarak glikoz kullanıldığında 0.55 V iken; formaldehit kullanıldığında 0.74 V ise, teorik olarak formaldehit ile yapılan indirgemedede glikozla yapılabildiğine göre daha küçük tane boyutları elde edilmelidir ve SEM fotoğraflarındaki tane boyutları arasındaki fark da bu teoriyle örtüşmektedir. Ayrıca platin taneciklerinin boyutları gibi şekilleri de kısmen birbirinden farklılık göstermektedir, bunun nedeni ise kullanılan indirgenin kendine has farklı kimyasal niteliklere, özellikle de farklı standart indirgenme potansiyeline sahip olmasıdır.



Şekil 4.3 Formaldehit indirgeniyle elde edilen platinin SEM fotoğrafı.

Dekantasyon işlemi öncesindeki indirgenmiş olan platin metalinin tanecik boyutu dağılımı, dekantasyondan arta kalan çözültüdeki ya da dekante edilmiş platinin saf su içerisinde dağıtılmasına göre en heterojen olanıdır. Dolayısıyla her iki SEM fotoğrafında da farklı büyüklüklerde platin taneciklerinin görülüyor olması beklenen bir şeydir; ayrıca bu büyüklük farklarının mikron mertebesinde değerler olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır.

PEM tipi yakıt pillerinde, elektrik enerjisinin oluşum nedeni elektrokimyasal enerjidir; bu enerji de kompozit elektrot yüzeyindeki elektrokatalizörlerde gerçekleşen kimyasal tepkimeler sonucu açığa çıkar ve en yüksek verim elde edilmeye çalışıldığından birim zamanda en az aktivasyon enerjisini harcayarak tepkimeyi en hızlı şekilde gerçekleştirebilmek temel amaçtır. Bu nedenle katalizör olarak kullanılan kimyasal maddenin tanecik büyüklüğü

son derece önemlidir çünkü tanecik boyutu küçüldükçe hem temas yüzeyi büyüterek katalizörün elektroaktif alanı artar hem de kıymetli metaller kullanıldığında, sarfedilen madde miktarı azalacağından kompozit elektrot daha ekonomik bir şekilde sentezlenmiş olur. Bu sebeplerden dolayı elektrokatalizör olarak kullanılan metalin tanecik yapısı, bizim için son derece önemlidir.

İyi bir SEM fotoğrafı indirgenen kimyasal maddenin tanecik büyüklüğü ve yapısı hakkında bize bilgi verebilir ancak kesin sonuç alabilmek için doğrudan tanecik büyüklüğüyle ilintili bir analiz gereklidir.

Analizler her iki indirgen için de üç ayrı şekilde yapılmıştır. Birinci analizde dekantasyon öncesi, ikincide dekante edilmiş platinin saf su içerisinde dağıtılması sonucundaki, üçüncüde ise dekantasyondan arta kalan çözeltideki tanecik boyutu ölçülmüştür. Esas olarak kabul edilen birinci analizin sonuçları olsa da; ikinci analiz birinciyi sağlar niteliktedir ve bu ölçüm indirgenmeden sonra çözeltideki toplam iyon yoğunluğunun platin taneleri üzerindeki etkisini anlamamıza olanak sağlar. Üçüncü analiz ise bize santrifüj sırasındaki çözelti viskozitesinin, platin taneleri üzerindeki etkisini gösterir ve santrifüj sonunda tüp dibine çökmemiş olan platin tanelerinin ortalama tanecik boyutu hakkında fikir edinmemizi sağlar. Bu nedenle esas olan ilk analiz olmakla birlikte, diğer iki analiz bazı etkilerin anlaşılması açısından önem taşır.

Deneyimizde tanecik büyüklüğü analizi için Malvern'in Zetasizer 3000 HSA model cihazı kullanılmıştır. Her iki indirgenle yapılan deney için de; dekantasyon öncesi çözeltideki platin analizi için indirgenme işlemi sonrasındaki çözeltiden 3 ml alınmış ve bu miktar di-deiyonize su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır. Dekante edilmiş platinin saf su içinde dağıtılması sonucu oluşan karışımdaki platinin analizi için, ince toz halinde elde etmiş olduğumuz platin 25 ml di-deiyonize içerisinde dağıtılmıştır. Dekantasyondan arta kalan çözeltideki platinin analizi için de; santrifüjden sonra dekante edilen çözeltiden 3 ml alınmış ve bu miktar di-deiyonize su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır. Çalışmalarımızda kullanılan di-deiyonize su, Human Corporation'un Human Power I+ model cihazı ile elde edilmiştir.

Hem glikoz hem de formaldehit ile yapılan deneylerden elde edilen platinin analizi için; numuneler aynı metotla hazırlanmış ve hazırlandıktan sonra birkaç dakika platini mümkün olduğunca dağıtabilmek için karıştırılmış; daha sonra topaklanmış haldeki platin öbeklerinin beher dibine çökmesi için birkaç dakika beklenmiştir.

Bir sonraki aşamada söz konusu analiz karışımı damlalıklarla cihazın küvetine boşaltılmış; küvet içindeki tüm kabarcıklar giderildikten sonra cihaz içine yerleştirilmiş ve başlat komutuyla

ölçüme başlanmıştır. Her tanecik analizi 3 setten ve her set 10 alt ölçümden oluşmaktadır. Ölçümler sırasında alınan sonuçlar bilgisayar tarafından otomatik olarak kaydedilmiştir.

Her çizelgedeki tablolar ayrı ayrı üç seti, alttaki tablo ise 3 set sonucundaki tanecik boyutu değerlerinin ortalamasını vermektedir. Çizelgedeki tanecik boyutu her ölçümde analizlenen tanecik boyutlarının ortalama değerini; KAts her alt ölçümde ortalama tanecik boyutu hesaplanırken, saniye başına analizlenen tanecik sayısı. 10^3 ü, s^{-1} ; % tanecik dağılımı ise söz konusu ölçümdeki ortalama tanecik boyutunun tüm ölçüm değerlerine göre kümülatif yüzdesini vermektedir.

Sırasıyla çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3 glikoz indirgeniyle yapılan deney analizlerine aittir. Çizelge 4.1 platinin dekantasyon öncesi ortalama tanecik boyutunu, çizelge 4.2 platinin dekante edildikten sonra saf su içerisinde dağıtılması sonucundaki ortalama tanecik boyutunu; çizelge 4.3 ise dekantasyondan arta kalan çözeltideki platinin ortalama tanecik boyutunu vermektedir.

Çizelge 4.1,4.2 ve 4.3'teki sonuçlar incelendiğinde en küçük ortalama tanecik boyutu değeri dekantasyondan arta kalan çözeltinin analizinde bulunmuştur (14231.2 nm). Bunun sebebi çözelti içindeki platinin çöktürülerek elde edilmesi için uygulanan santrifüj işlemidir. Santrifüj sırasında çözeltiye etkiyen merkezci kuvvet nedeniyle, belirli bir büyüklüğün üstündeki tüm tanecikler tüpün dibine çöker, bu nedenle çözelti içinde kalan tanecikler çökenlere kıyasla daha küçüktür.

Diğer iki analiz kendi aralarında kıyaslandığında ise dekantasyon öncesi çözeltideki platinin ortalama tanecik boyutu değeri (18616.2 nm), saf su içerisinde dağıtılan platininkine kıyasla (16486.1 nm) daha büyüktür; bunun sebebi ise iki karışım arasındaki toplam iyon konsantrasyon farkıdır. İndirgenme işlemi sonucunda çözeltideki toplam iyon konsantrasyonu düşünüldüğünde, bu iyonların indirgenmiş olan platin tanecikleri üzerinde iyonik kuvvet etkisi oluşturduğu görülür, ayrıca çözeltideki iyon konsantrasyonu arttıkça çözeltinin yoğunluğu, viskozitesi artar; saf su içerisindeki platin tanecikleri üzerinde bu etkilerin hiçbiri olmadığı için büyük platin tanecikleri belirli bir süre sonra saf su içerisinde dibe çökerler; ancak iki değer kıyaslandığında arada büyük bir fark olmadığı görülür; bunun nedeni ise suyun polar yapıda olması nedeniyle su moleküllerinin platin tanecikleri üzerinde oluşturduğu etkidir.

Her üç analizdeki tanecik boyutu değerleri de platinin tanecik dağılımı açısından homojen bir yapıya sahip olduğunu gösterir.

Çizelge 4.1 Glikozla indirgenen platinin dekantasyon öncesi tanecik boyutu.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	13.2	84.9	10148.3	12:41:15
2	14.9	92.8	12584.5	12:44:47
3	19.8	94.8	14725.7	12:48:19
4	12.3	93.5	13739.9	12:51:50
5	14.7	90.5	10743.6	12:55:22
6	15.4	90.2	10573.1	12:58:54
7	24.6	92.9	13634.0	13:02:26
8	15.7	91.6	11800.6	13:05:58
9	26.6	85.3	10202.6	13:09:30

1	14.8	94.2	27066.8	13:16:36
2	16.6	96.2	22778.2	13:20:08
3	21.6	95.6	23514.6	13:23:40
4	18.2	89.5	29477.7	13:27:12
5	15.9	98.4	21796.5	13:30:44
6	15.7	94.3	24028.7	13:34:16
7	16.4	90.7	28719.7	13:37:47
8	14.9	97.7	22124.0	13:41:19
9	16.9	91.4	27654.7	13:44:51

1	13.6	98.2	21825.4	13:51:58
2	13.2	95.4	14823.7	13:55:30
3	12.6	99.2	18833.3	13:59:02
4	17.6	95.9	22836.6	14:02:34
5	11.8	98.7	18390.7	14:06:05
6	10.9	96.3	16578.7	14:09:37
7	10.4	95.8	15559.8	14:13:09
8	10.2	97.9	17037.1	14:16:41
9	12.2	98.9	19432.5	14:20:13

Set	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	14.4	-----	12257.9	13:13:01
2	16.9	-----	25825.5	13:48:23
3	12.6	-----	17765.3	14:23:45
Ort.	14.6	-----	18616.2	-----

Çizelge 4.2 Glikozla indirgenen platinin saf su içerisindeki tanecik boyutu.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	63.3	88.1	21091.1	16:17:43
2	44.7	93.2	17367.0	16:19:57
3	40.9	87.9	21868.2	16:22:11
4	24.1	92.1	19854.4	16:24:26
5	75.1	82.1	23834.0	16:26:40
6	62.6	90.3	19876.7	16:28:54
7	65.4	88.5	20834.2	16:31:08
8	26.5	86.7	21978.5	16:33:23
9	27.3	83.4	22225.9	16:35:37

1	72.5	96.1	14176.0	16:40:07
2	42.9	81.7	23912.2	16:42:21
3	35.2	86.9	21932.1	16:44:35
4	46.8	92.8	17622.2	16:46:49
5	33.7	93.7	17379.7	16:49:03
6	30.1	98.5	16108.4	16:51:18
7	26.3	97.2	17195.1	16:53:32
8	17.3	97.3	14526.0	16:55:46
9	68.6	89.2	19973.0	16:58:00

1	31.1	95.2	10991.6	17:02:30
2	35.0	84.7	9374.3	17:04:44
3	50.5	94.7	10138.9	17:06:58
4	36.4	96.0	13993.4	17:09:13
5	43.3	82.3	8267.0	17:11:27
6	51.3	83.2	9134.3	17:13:41
7	35.4	82.9	8769.6	17:15:55
8	62.8	88.3	9850.5	17:18:10
9	33.1	90.2	10054.9	17:20:24

Set	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	55.4	-----	20655.2	16:37:51
2	32.3	-----	18481.5	17:00:15
3	42.6	-----	10321.7	17:22:38
Ort.	43.4	-----	16486.1	-----

Çizelge 4.3 Glikozla indirgenen platinin dekantasyon çözeltisindeki tanecik boyutu.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	14.0	99.1	14157.3	10:44:40
2	14.3	98.3	13886.3	10:48:14
3	16.6	87.4	16836.5	10:51:48
4	25.7	71.8	19321.4	10:55:21
5	17.8	75.4	18023.7	10:58:55
6	22.2	95.3	15270.5	11:02:29
7	18.8	82.6	17064.0	11:06:03
8	16.1	73.9	18879.0	11:09:37
9	19.7	61.2	22489.1	11:13:11

1	18.3	87.5	9180.8	11:20:30
2	18.5	98.7	14845.2	11:24:04
3	16.4	94.2	10190.2	11:27:38
4	14.5	96.1	10485.9	11:31:12
5	14.5	77.4	6494.9	11:34:46
6	15.0	98.1	12489.3	11:38:20
7	15.0	90.1	15547.3	11:41:54
8	15.1	80.9	7733.1	11:45:28
9	15.1	85.7	9023.6	11:49:01

1	15.0	97.2	15118.6	11:56:13
2	17.0	65.3	21317.5	11:59:47
3	18.7	89.7	15589.9	12:03:21
4	14.1	97.9	12014.9	12:06:55
5	16.3	95.0	10213.1	12:10:29
6	20.1	80.2	17209.4	12:14:03
7	13.6	83.2	8921.2	12:17:37
8	16.3	98.2	12523.7	12:21:11
9	20.5	77.1	17604.2	12:24:45

Set	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	17.7	-----	17888.9	11:16:45
2	14.8	-----	10620.7	11:52:35
3	15.2	-----	14184.0	12:28:19
Ort.	15.9	-----	14231.2	-----

Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6 formaldehit indirgeniyle yapılan deney analizlerine aittir. Çizelge 4.4 platinin dekantasyon öncesi ortalama tanecik boyutunu; çizelge 4.5 platinin dekante edildikten sonra saf su içerisinde dağıtılması sonucundaki ortalama tanecik boyutunu; çizelge 4.6 ise dekantasyondan arta kalan çözeltideki platinin ortalama tanecik boyutunu vermektedir.

Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6'daki analiz sonuçları incelendiğinde en küçük ortalama tanecik boyutu değeri dekantasyondan arta kalan çözeltilerin analizinde bulunmuştur (1120.8). Bunun sebebi çözelti içindeki platinin çöktürülerek elde edilmesi için uygulanan santrifüj işlemidir.

Santrifüj sırasında çözeltiye etkiyen merkezciil kuvvet nedeniyle, belirli bir büyüklüğün üstündeki tüm tanecikler tüpün dibine çöker, bu nedenle çözelti içinde kalan tanecikler çökenlere kıyasla daha küçüktür.

Diğer iki analiz kendi aralarında kıyaslandığında ise dekantasyon öncesi çözeltideki platinin ortalama tanecik boyutu değeri (4937.3 nm), saf su içerisinde dağıtılan platininkine kıyasla (3800.3 nm) daha büyüktür; bunun sebebi ise iki karışım arasındaki toplam iyon konsantrasyon farkıdır.

İndirgenme sonucunda çözeltideki toplam iyon konsantrasyonu düşünüldüğünde, bu iyonların indirgenmiş olan platin tanecikleri üzerinde iyonik kuvvet etkisi oluşturduğu görülür, ayrıca çözeltideki iyon konsantrasyonu arttıkça çözeltilerin yoğunluğu, viskozitesi artar.

Saf su içerisindeki platin tanecikleri üzerinde bu etkilerin hiçbiri olmadığı için büyük platin tanecikleri belirli bir süre sonra saf su içerisinde dibe çökerler; ancak iki değer kıyaslandığında arada büyük bir fark olmadığı görülür; bunun nedeni ise suyun polar yapıda olması nedeniyle su moleküllerinin platin tanecikleri üzerinde oluşturduğu etkidir.

Her üç analizdeki tanecik boyutu değerleri de platinin tanecik dağılımı açısından homojen bir yapıya sahip olduğunu gösterir.

Formaldehit ve glikoz ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen platinin tanecik boyutu değerleri birbiriyle kıyaslandığında; glikoz indirgeniyle elde edilen sonuçlar, formaldehit sonuçlarına göre çok daha yüksektir. Esas alınacak ölçüme göre bakıldığında, dekantasyon öncesi çözeltideki platinin ortalama tanecik boyut değeri glikozla yapılan indirgemede 18616.2 nm iken, formaldehit ile yapılanda bu değer 4937.3 nm'dir. Bu farkın sebebi indirgenen ile indirgen kimyasal maddeler arasındaki standart indirgenme potansiyeli farkıdır (ΔE°); bu fark ne kadar yüksek olursa indirgenme tepkimesi o kadar hızlı olur; dolayısıyla elde edilen platin tanecikleri de o denli küçük olur.

Çizelge 4.4 Formaldehitte indirgenen platinin dekantasyon öncesi tanecik boyutu.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	91.9	98.0	4448.9	15:08:45
2	81.1	94.2	3995.2	15:09:42
3	66.4	84.3	2689.9	15:10:39
4	92.4	97.1	5369.9	15:11:35
5	91.0	98.2	4572.8	15:12:32
6	82.4	83.8	2508.9	15:13:28
7	80.7	87.3	3820.2	15:14:25
8	74.5	92.9	3938.4	15:15:22
9	76.7	85.3	2770.5	15:16:18

1	70.4	91.5	6981.8	15:18:15
2	102.0	85.2	8042.3	15:19:12
3	98.6	84.8	8576.8	15:20:09
4	79.6	86.5	7814.3	15:21:05
5	61.1	94.5	6438.4	15:22:02
6	67.6	92.1	6578.6	15:22:59
7	88.5	91.0	7403.0	15:23:55
8	63.8	95.2	6306.7	15:24:52
9	67.2	96.5	6144.2	15:25:48

1	63.5	85.9	3155.0	15:27:45
2	75.3	89.9	3910.7	15:28:42
3	80.4	84.1	2596.9	15:29:38
4	70.4	86.1	3365.4	15:30:35
5	71.7	89.3	3841.0	15:31:31
6	78.8	95.8	4208.6	15:32:28
7	74.6	89.5	3854.7	15:33:25
8	80.4	99.5	4958.0	15:34:21
9	75.0	84.7	2740.7	15:35:18

Set	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	82.6	-----	3948.2	15:17:15
2	78.4	-----	7102.8	15:26:45
3	75.2	-----	3761.0	15:36:15
Ort.	78.7	-----	4937.3	-----

Çizelge 4.5 Formaldehitte indirgenen platinin saf su içerisindeki tanecik boyutu.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	194.9	81.3	3141.7	14:21:43
2	84.5	78.3	5841.3	14:22:25
3	51.4	83.9	4646.6	14:23:07
4	26.9	81.7	4917.2	14:23:49
5	22.6	94.7	3935.2	14:24:31
6	27.2	98.2	3822.1	14:25:13
7	22.3	97.0	3880.9	14:25:55
8	31.2	92.8	3336.1	14:26:37
9	34.9	95.2	3458.2	14:27:19

1	29.5	74.7	6417.0	14:28:45
2	37.5	92.1	4010.3	14:29:27
3	25.8	95.3	3516.6	14:30:09
4	33.3	87.5	4456.5	14:30:51
5	29.9	93.2	3951.8	14:31:32
6	29.9	89.4	3189.9	14:32:14
7	30.9	97.1	3859.8	14:32:56
8	36.7	99.8	3803.4	14:33:38
9	38.6	96.5	3915.1	14:34:20

1	27.0	82.7	3152.2	14:35:46
2	28.6	93.6	3396.7	14:36:28
3	32.0	94.2	3417.2	14:37:10
4	27.8	96.2	3665.2	14:37:52
5	24.8	95.8	3598.6	14:38:34
6	25.7	76.5	2949.3	14:39:16
7	22.9	96.4	3675.6	14:39:58
8	21.6	72.4	2484.4	14:40:40
9	26.5	94.7	3446.1	14:41:21

Set	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	29.7	-----	4022.5	14:28:01
2	34.2	-----	3978.7	14:35:02
3	25.0	-----	3399.8	14:42:03
Ort.	29.6	-----	3800.3	-----

Çizelge 4.6 Formaldehitte indirgenen platinin dekantasyon çözeltisindeki tanecik boyutu.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	98.5	77.9	1825.5	16:02:12
2	71.5	70.3	1950.6	16:03:20
3	119.7	98.2	1170.7	16:04:27
4	59.3	95.7	907.0	16:05:34
5	64.0	97.5	996.7	16:06:41
6	33.2	93.2	800.1	16:07:48
7	44.5	76.1	1938.5	16:08:55
8	37.1	95.2	1342.2	16:10:02
9	34.6	94.3	1410.4	16:11:09

1	43.7	83.9	723.3	16:13:27
2	42.9	96.3	1396.0	16:14:34
3	45.9	84.0	1430.8	16:15:41
4	93.0	82.9	1651.9	16:16:49
5	56.4	95.1	871.8	16:17:56
6	85.3	95.6	890.1	16:19:03
7	67.8	94.9	864.8	16:20:10
8	110.1	97.1	1273.5	16:21:17
9	71.4	78.4	1772.3	16:22:24

1	40.8	76.4	584.4	16:24:42
2	31.3	60.3	509.1	16:25:49
3	29.3	70.8	547.4	16:26:56
4	36.3	50.7	505.7	16:28:03
5	37.7	69.1	528.6	16:29:10
6	32.0	75.1	572.6	16:30:17
7	27.4	77.3	681.0	16:31:24
8	26.2	81.4	693.4	16:32:32
9	32.1	85.7	746.8	16:33:39

Set	KAts, s ⁻¹	% Tanecik dağı.	Tanecik b., nm	Zaman
1	57.2	-----	1471.5	16:12:16
2	62.6	-----	1287.0	16:23:31
3	32.3	-----	603.8	16:34:46
Ort.	50.7	-----	1120.8	-----

ΔE° platin asidi glikozla indirgenildiğinde 0.55 V iken, formaldehit kullanıldığında 0.74 V ise, teorik olarak formaldehit ile yapılan indirgemede glikoza kıyasla daha küçük tane boyutlarına ulaşılmalıdır ve deneylere istinaden yaptığımız analizler sonucunda elde ettiğimiz değerler teorik yaklaşımla uyum göstermektedir. Tanecik boyutu analizi sonuçlarına göre formaldehit, platin eldesi için glikoza kıyasla daha iyi bir indirgendir.

İki ayrı analizdeki tanecik boyutu sonuçları ölçüm koşullarına göre birbirine oranlandığında, bu değer dekantasyon öncesi çözeltideki platin taneciği boyutu için 3.7; saf su içinde dağıtılan platin taneciği boyutu için 4.3'tür. Santrifüj sırasında kullanılan çözeltilerin hacmi, santrifüj devri, santrifüj süresi ve yer çekimi kuvveti aynı olduğuna göre, dekantasyondan arta kalan çözeltideki platinlerin tanecik boyutları birbirine çok yakın olmalı, bu nedenle de oran bire yakın olmalıdır ancak analizler sonucunda elde edilen değerler oranlandığında 12.7 bulunur.

Ortalama tanecik boyutları arasında bu kadar fazla fark olmasının nedeni, glikoz çözeltisinin formaldehite göre çok daha viskoz olmasıdır; bu nedenle etkiyen kuvvetler ve diğer değişkenler aynı olmasına rağmen, elde edilen tanecik boyutları birbirinden çok farklıdır. Dolayısıyla dekantasyondan arta kalan çözeltideki platinin tanecik boyutu analizinde viskozitenin önemi büyüktür.

Hangi indirgenin daha iyi sonuç verdiğini anlayabilmek için SEM ve tanecik boyutu analizleri yanında zeta potansiyeli analizi de yapılmıştır.

Bir elektrokimyasal hücrede iki elektrotun farklı potansiyellere sahip olması nedeniyle, anottan katoda doğru bir iyon akışı gerçekleşir, bu akışa elektro-ozmotik akış denir; zeta potansiyeli de elektro-ozmotik akış hızının hesaplanmasında önemli olan, elektro-ozmotik hareketlilik değerinin bulunması için kullanılır.

Akış sırasında akışın gerçekleştiği yerin iç çeperinde kullanılan malzemenin, yapısından kaynaklanan bir elektrik yükü vardır. Bu yük akış halindeki iyonların bir kısmını etkiler ve iyonların iç çeper yüzeyinde, akış doğrultusuna paralel bir film tabakası oluşturmasına neden olur. İşte bu iç çeper yüzeyindeki çözelti iyonlarından oluşan film tabakasıyla, akış halindeki çözelti iyonlarının oluşturduğu hidrodinamik tabaka arasındaki potansiyel fark bize zeta potansiyelini verir.

İç çeper yüzeyinde oluşan film tabakasının kalınlığı arttıkça, zeta potansiyelinin etkinliği artar; bu da elektro-ozmotik hareketliliği, dolayısıyla elektro-ozmotik akış hızını doğru orantılı bir şekilde etkiler. Ayrıca iç çeperde kullanılan malzemenin yapısından kaynaklanan

yük ne kadar fazlaysa, iç çeper yüzeyinde oluşan film tabakasının kalınlığı artacağından, zeta potansiyeli değerinde de bir artış görülür. Çözelti içerisindeki iyon konsantrasyonlarının artışı da, zeta potansiyelini yükseltici yönde bir etkiye sahiptir.

Zeta potansiyeli değeri arttıkça indirgenme sonucu elde edilen metalin tanecik boyutu küçülür böylece bu taneciklerden sentezlenen kompozit elektrotun elektroaktif yüzeyi büyümüş olur, yani elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği elektrokatalizördeki adsorpsiyon yüzey alanı artmış olur. İndirgen ile indirgenen kimyasal maddelerin standart indirgenme potansiyelleri arasındaki fark (ΔE°) arttıkça, indirgenen maddenin tanecik boyutu küçüldüğünden; zeta potansiyeli ile ΔE° arasında da doğru orantılı bir ilişki kurulmuş olur.

Deneyimizde zeta potansiyeli analizleri tanecik boyutu analizlerinde olduğu gibi, her iki indirgen için de üç ayrı ölçüm koşulunda yapılmıştır. Birinci analizde dekantasyon öncesi çözeltideki zeta potansiyeli değeri, ikinci analizde dekante edilmiş platinin saf su içerisinde dağıtılması sonucu oluşan karışımın zeta potansiyeli, üçüncü analizde de dekantasyondan arta kalan çözeltinin zeta potansiyeli değeri ölçülmüştür. Esas olarak alınacak olan analiz birinci olanıdır; ikinci analiz çözeltinin zeta potansiyeli üzerindeki etkisini anlamamıza yardımcı olurken, üçüncü analiz de santrifüj sonrası iri tanelerin çöktürülmesi sonucunda karışımın zeta potansiyeli değerinin nasıl değiştiğini gösterir.

Zeta potansiyeli analizi için tanecik büyüklüğü analizinde de kullanılan Malvern'in Zetasizer 3000 HSA model cihazı kullanılmıştır. Her üç ölçüm için de tanecik boyutu analizinden önce hazırlanmış olan çözeltiler kullanılmıştır ve her üç analiz için de aynı ölçüm koşulları ve prensipleri kullanılmıştır. Her analiz öncesinde ve analiz aralarında, 5 ml'lik enjektörle önce cihazın zeta ölçümü yapılan bölümüne birkaç kez di-deiyonize su verilerek, safsızlık varsa giderilmiş ve çözelti cihaza ikinci kez verildikten sonra başlat komutuyla ölçüme başlanmıştır sonuçlar bilgisayar tarafından otomatik olarak kaydedilmiştir.

Her üç koşulda da zeta potansiyeli analizi 1'er set yapılmış ve her set 10 alt analizden oluşmuştur. Çizelgelerdeki her tablo bir set ölçümü vermektedir. Çizelgede KAts saniye başına analizlenen tanecik sayısı. 10^3 ü, s^{-1} ; zeta her alt ölçümdeki ortalama zeta potansiyelini, mV; hareketlilik (Hrk) ise tanecik hızının elektrik alana bölümü sonucu çıkan değeri verir, $\mu\text{m}/\text{V.s}$. Çizelge 4.7, 4.8 ve 4.9 glikoz indirgeniyle yapılan deney analizlerine aittir. Çizelge 4.7 platinin dekantasyon öncesi zeta potansiyeli değerini, çizelge 4.8 platinin dekante edildikten sonra saf su içerisinde dağıtılması sonucundaki zeta potansiyelini, çizelge 4.9 ise dekantasyondan arta kalan çözeltideki platinin zeta potansiyeli değerini verir.

Çizelge 4.7 Glikozla indirgenen platinin dekantasyon öncesi zeta pot. değeri.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	Hrk, µm/V.s	Zeta, mV	Zaman
1	2122.4	0.322	4.0	15:00:32
2	1789.5	0.146	1.8	15:02:25
3	1763.8	0.136	1.7	15:04:17
4	1755.7	0.297	3.7	15:06:10
5	1755.0	0.366	4.6	15:08:03
6	1756.3	0.311	3.9	15:09:56
7	1756.7	0.615	7.8	15:11:48
8	1757.7	0.285	3.6	15:13:41
9	1753.2	0.333	4.2	15:15:34
10	1756.0	0.307	3.9	15:17:27
Ort.	1796.6	0.312	3.9	-----

Çizelge 4.8 Glikozla indirgenen platinin saf su içerisindeki zeta pot. değeri.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	Hrk, µm/V.s	Zeta, mV	Zaman
1	2879.2	0.246	3.1	16:29:54
2	2875.6	0.307	3.9	16:31:02
3	2885.3	0.257	3.2	16:32:09
4	2903.4	0.222	2.8	16:33:16
5	2903.7	0.222	2.8	16:34:23
6	2916.3	0.260	3.3	16:35:30
7	2926.6	0.225	2.8	16:36:38
8	2934.5	0.253	3.2	16:37:45
9	2947.8	0.261	3.3	16:38:52
10	2952.0	0.180	2.3	16:39:59
Ort.	2912.4	0.243	3.1	-----

Çizelge 4.9 Glikozla indirgenen platinin dekantasyon çözeltisindeki zeta pot. değeri.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	Hrk, µm/V.s	Zeta, mV	Zaman
1	2603.8	0.363	4.6	14:51:45
2	2469.0	0.313	3.9	14:54:31
3	2473.6	0.280	3.5	14:57:17
4	2484.8	0.278	3.5	15:00:03
5	2491.5	0.273	3.4	15:02:49
6	2500.8	0.322	4.1	15:05:34
7	2515.4	0.312	3.9	15:08:20
8	2526.3	0.267	3.4	15:11:06
9	2531.8	0.294	3.7	15:13:52
10	2543.6	0.322	4.1	15:16:38
Ort.	2514.1	0.302	3.8	-----

Çizelge 4.7, 4.8 ve 4.9'daki analiz sonuçları incelendiğinde glikozla yapılan indirgeme sonucunda, en küçük zeta potansiyeli değeri 3.1 mV'la platinin dekante edildikten sonra saf su içerisinde dağıtılması sonucunda elde edilmiştir.

Bunun sebebi saf su içindeki iyon konsantrasyonunun, indirgenme sırasındaki çözeltiliye kıyasla çok daha düşük olmasıdır; bu da zeta potansiyelini düşürür. En yüksek değer 3.9 mV'la platinin dekantasyon öncesi ölçümünden elde edilen değerdir; ikinci büyüklükteki değer ise 3.8 mV'la dekantasyondan arta kalan çözeltideki platinin zeta potansiyeli değeridir. Aradaki farkın nedeni santrifüj işleminden sonra çöken platin taneciklerinin, zeta potansiyelini düşürücü yönde etkilemesidir; ancak bu etki çok az olduğu için fark küçüktür.

Çizelge 4.10, 4.11 ve 4.12 formaldehit indirgeniyle yapılan deney analizlerine aittir. Çizelge 4.10 platinin dekantasyon öncesi zeta potansiyeli değerini, çizelge 4.11 platinin dekante edildikten sonra saf su içerisinde dağıtılması sonucundaki zeta potansiyelini, çizelge 4.12 ise dekantasyondan arta kalan çözeltideki platinin zeta potansiyeli değerini verir.

Çizelge 4.10, 4.11 ve 4.12 analiz sonuçları incelendiğinde formaldehit ile yapılan indirgenme sonucunda, en küçük zeta potansiyeli değeri 7.7 mV'la platinin dekante edildikten sonra saf su içerisinde dağıtılması sonucu elde edilmiştir. Bunun sebebi saf su içindeki iyon konsantrasyonunun indirgenme sonrasındaki çözeltiliye kıyasla çok daha düşük olmasıdır; bu da zeta potansiyelini düşürücü yönde etkiler.

En yüksek değer 9.8 mV'la platinin dekantasyon öncesi ölçümünden elde edilen değerdir; ikinci büyüklükteki değer ise 9.2 mV'la dekantasyondan arta kalan çözeltideki platinin zeta potansiyelidir. Aradaki farkın nedeni santrifüj işleminden sonra, çöken platin taneciklerinin zeta potansiyelini düşürücü yönde etkilemesidir ancak bu etki çok az olduğu için fark küçüktür.

Glikoz ve formaldehit indirgenleriyle yapılan deneyler sonucundaki analizler birbiriyle kıyaslandığında glikoz indirgeniyle yapılan deney analizlerindeki zeta potansiyeli değerleri, formaldehit ile yapılanlara göre daha düşüktür. Ortalama tanecik boyutu değerleri incelendiğinde ise bu sonucun tersi olarak; glikoz indirgeni kullanıldığında formaldehite kıyasla daha büyük platin tanecikleri elde edilmiştir. Zeta potansiyeli değeri ile tanecik boyutu arasında ters orantı olduğu için analiz sonuçları teoriyle örtüşmektedir.

Çizelge 4.13'te glikoz ve formaldehit indirgenleriyle yapılan deney analiz sonuçlarının hem ortalama tanecik boyutu hem de zeta potansiyeli açısından kıyası verilmiştir. Çizelgedeki DÖ

Çizelge 4.10 Formaldehitte indirgenen platinin dekantasyon öncesi zeta pot. değeri.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	Hrk, µm/V.s	Zeta, mV	Zaman
1	2898.5	0.389	4.9	16:48:25
2	2869.7	0.709	8.9	16:49:49
3	2858.6	0.903	11.4	16:51:13
4	2863.7	0.841	10.6	16:52:38
5	2872.6	0.793	10.0	16:54:02
6	2873.6	0.680	8.6	16:55:26
7	2870.8	0.906	11.4	16:56:50
8	2876.5	0.890	11.2	16:58:14
9	2877.8	0.909	11.5	16:59:39
10	2873.2	0.742	9.4	17:01:03
Ort.	2873.5	0.776	9.8	-----

Çizelge 4.11 Formaldehitte indirgenen platinin saf su içerisindeki zeta pot. değeri.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	Hrk, µm/V.s	Zeta, mV	Zaman
1	2814.4	0.363	4.6	11:43:23
2	2794.6	0.840	10.6	11:43:55
3	2745.6	0.632	8.0	11:44:26
4	2756.6	0.781	9.8	11:44:58
5	2740.3	0.778	9.8	11:45:30
6	2753.0	0.698	8.8	11:46:02
7	2722.7	0.576	7.3	11:46:34
8	2796.6	0.351	4.4	11:47:05
9	2719.5	0.608	7.7	11:47:37
10	2724.3	0.478	6.0	11:48:09
Ort.	2756.8	0.611	7.7	-----

Çizelge 4.12 Formaldehitte indirgenen platinin dekantasyon çözeltisindeki zeta pot. değeri.

Ölçüm	KAts, s ⁻¹	Hrk, µm/V.s	Zeta, mV	Zaman
1	3026.2	0.278	3.5	16:44:28
2	3052.2	0.782	9.8	16:46:38
3	3048.9	0.852	10.7	16:48:39
4	3058.4	0.785	9.9	16:50:41
5	3058.7	0.901	11.4	16:52:41
6	3163.0	0.568	7.2	16:54:41
7	3072.2	0.884	11.2	16:56:52
8	3079.9	0.784	9.9	16:58:54
9	3083.6	0.944	11.9	17:00:55
10	3084.2	0.530	6.7	17:02:56
Ort.	3072.8	0.731	9.2	-----

dekantasyon öncesi platinle ilintili olarak yapılan ölçümü, DE dekante edilmiş platinin saf su içerisinde dağıtılması sonucu oluşan karışımla ilintili olarak yapılan ölçümü, DA da dekantasyondan arta kalan karışımdaki platinle ilintili olarak yapılan ölçümü göstermektedir.

Çizelge 4.13 Glikoz ve formaldehit indirgenleriyle yapılan deneylerin verilerinin kıyası.

İndirgen	Tanecik boyutu, nm	Zeta potansiyeli, mV
Glikoz		
DÖ	18616.2	3.9
DE	16486.1	3.1
DA	14231.2	3.8
Formaldehit		
DÖ	4937.3	9.8
DE	3800.3	7.7
DA	1120.8	9.2

Kompozit elektrot sentezi için platin eldesinde kullanılacak indirgeni seçmek için analiz değerlerini kıyaslarken esas olarak platinin dekantasyon öncesi (DÖ) ölçümleri alınmıştır. Dekante edildikten sonra saf su içerisinde dağıtılan platinin (DE) değerleri ise esas olarak alınan kıyas değerlerini sağlar niteliktedir.

Dekantasyondan arta kalan çözeltideki platin değerlerinin ise tanecik kıyasında fazla önemi olamaz çünkü santrifüj işleminde çözelti viskozitesi ortalama tanecik boyutu değerlerinin belirlenmesinde yüksek bir etkinliğe sahiptir; ancak buradan da farklı iki indirgenin çözelti yapısını nasıl etkilediği ve bunun getirdiği sonuçlar çıkarımsanabilir.

Kompozit elektrotta karbon yüzeyindeki elektrokatalizörden yüksek verim alınabilmesi için elektroaktif alanın mümkün olduğunca büyük olması gerekir; bu da ancak kullanılacak metalin ince taneli bir yapıda olmasıyla mümkün olabilir.

Formaldehitte yapılan indirgenme sonucunda elde edilen ortalama platin tanecik boyutu (4937.3 nm), glikozla yapılan indirgenme sonucundakine kıyasla (18616.2 nm) çok daha küçüktür; bu nedenle formaldehit platin asitinden platini indirgemek için glikoza kıyasla daha iyi bir indirgendir.

Yapılan analizlerden elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda indirgen olarak formaldehit seçilmiştir. Daha küçük taneli elektrot yapılmak istendiğinde, dekantasyondan arta kalan çözeltideki platin metali, uygun bir yöntem seçimiyle ayrılabilir.

Deneyimizde platinin platin asitinden elde edilmesi için, iki indirgen arasından daha iyi sonuç

vereni tespit edilmiştir; bundan sonraki aşamada pH, konsantrasyon ve sıcaklık gibi tanecik boyutunu etkileyen diğer faktörler de göz önünde bulundurularak, seçilmiş olan indirgen için en uygun çalışma koşulları belirlenecektir. Asıl amaç Pt-Ru-C kompozit elektrotunu elde etmektir, çalışmalarımız bu doğrultuda devam edecektir...



5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Fosil temelli yakıt kaynaklarının 2070'li yıllarda tükeneceği Nejat Veziroğlu, Frano Barbir ve John Bockirs gibi dünya çapındaki hidrojen uzmanları tarafından söylenmektedir; ancak kaynakların tükenmesinden önce, ihtiyacı karşılayamayacak kadar azalması da birincil olarak odaklanılması gereken önemli bir sorundur.

Böyle bir durum açığa çıktığında fosil temelli yakıtlar tarafından karşılanamayan enerji ihtiyacı için yeni bir kaynak temin edilmesi gerekecektir. Fosil temelli yakıtların üretimi ile talebi arasındaki bu farkın 2020'li yıllarda belirgin bir şekilde açığa çıkacağı öne sürülmektedir. Ayrıca petrol fraksiyonları sadece enerji elde etmede kullanılmamaktadır, organik kimyada bazı proseslerde petrol fraksiyonları hammadde olarak kullanılmakta ve günümüzde bu kimyasal maddelerin sentetik üretimi, doğal kaynağı işleyip elde etme prosesine kıyasla çok daha pahalıdır. Bu nedenle petrolün enerji eldesi için kullanılmasına devam edilmesi, orta vadede kimya endüstrisindeki pek çok sektörü sıkıntıya sokacaktır. Tüm bunların ötesinde şüphesiz ki yüzleştığımız ekolojik sorunlar, bir arz talep dengesinin sağlanabilmesinden çok daha fazla önem taşımaktadır.

Günümüze kadar kullanılan fosil temelli yakıtlar, doğanın dengesini ciddi bir şekilde bozmuş; canlılara ve yaşam alanımız olan tabiat anaya tehlikeli boyutları aşan bir zarar vermiştir. Çevre kirliliği dışında küresel ısınma, ozon tabakasının delinmesi ve asit yağmurları gibi karşılaşılan başlıca sorunlar; geleceğimizi, yeni nesilleri ve doğayı tehdit etmektedir. Bu verilen zararın %42.6'sına petrol, %37.4'üne kömür, %20'sine ise doğal gaz neden olmaktadır. İnsanoğlunun yaşamını devam ettirebilmesi için önce yaşam alanına ihtiyacı vardır; bu da bize doğa tarafından sağlanmış olan bir lütuftur.

Çevre bilinci artık ekonomik değerlendirmelerde bir kıstas olmanın ötesine geçmeli; uygarlaşmış olduğunu iddia eden ülkelerin, propagandası olmaktan daha fazla şey ifade edebilmelidir. İnsanoğlu şunu iyice özümsemek zorundadır ki; ölü bir doğa ölü insanlar demektir. İnsanların yaşam alanlarına gösterdikleri saygı artık artmalı ve toprak ana hak ettiği itibarı görmelidir.

İlk olarak fosil temelli yakıtların yerini güneş, rüzgar, jeotermal ve dalga gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının alabileceği düşünülmüştü ancak bunların daha çok bölgesel çözümler olarak kullanılabileceği zamanla görüldü. Ayrıca 1990'da enerji tüketimi 340.10^{18} J.yıl⁻¹ iken, bu değer 2050 yılında 700.10^{18} J.yıl⁻¹'a çıkacak olması bilim çevrelerini başka bir kaynak aramaya yöneltmiştir. Bu kaynak hidrojenidir, dünyanın 2/3'sinin sularla kaplı olması ve

suyun tüm dünya coğrafyasına yayılmış olması, hidrojenin temel enerji kaynağı olarak kullanılması ihtimalini arttırmıştır. Kaynak olarak bolca bulunan sudan elektrolizle elde edilebilmesi dışında, hidrojenin başka avantajları da vardır. Zehir etkisinin olmaması, yoğunluğunun düşük olması (gaz halde 0.0838 kg.m^{-3} , sıvı halde 70.8 kg.m^{-3}), yandığında sadece su açığa çıktığı için ekolojik açıdan son derece uygun bir sentetik yakıt olması; suyun elektroliziyle elde edilebildiği gibi, doğal gazın buharla işleme tabi tutulması, kömürün gaz haline getirilmesi gibi konvansiyonel proseslerle de elde edilebilmesi hidrojenin metan benzin gibi yakıt alternatifleri arasından birincil olarak seçilmesine neden olur.

Hidrojen yakın zamanda fosil temelli yakıtlardan üretilecek olsa da (ör. metanol), uzun vadede suyun elektrolizi ile elde edilecektir. Elektroliz teknolojileri arasında en önde geleni ise katı polimer elektroliz teknolojisidir (SPE). Bu teknolojiyle hem H_2 hem de O_2 çok yüksek saflıkta üretilebilmektedir. Böylece hidrojeni ürettikten sonra saflaştırma prosesine de gerek kalmamış olur ve katota beslenen havanın içindeki CO'nun oluşturduğu katalizör zehirlenmesi de çok yüksek saflıkta O_2 kullanıldığı için önlenmiş olur; ancak SPE teknolojisinin tek dezavantajı, bu prosesin ciddi miktarda elektrik tüketimine neden olmasıdır.

Bunca olumlu yönlerine rağmen hidrojenin tek bir olumsuz özelliğinden bahsedilebilir ki bu da alevlenme sıcaklığıdır (hidrojenin havadaki alevlenme sıcaklığı 2.318 K 'dir). Bu nedenle hidrojenin gaz ya da sıvı halde depolanması, alınan tüm güvenlik önlemlerine rağmen belirli bir risk oluşturmaktadır.

Hidrojenin depolanması konusunda gaz halde ve sıvı halde depolama, farklı kimyasal ve metal hidrür teknolojileri olmak üzere bazı alternatifler üzerinde bilim adamları tarafından çalışılmıştır. Bu farklı depolama teknolojilerini, bilimsel ve teknolojik özellikleri dışında, politik bir bakış açısıyla da incelemek gereklidir. Bu şekilde bakıldığında sodyum bor hidrür (NaBH_4) teknolojisi diğer H_2 depolama teknolojilerine kıyasla daha fazla önem taşır. Her şeyden önce NaBH_4 teknolojisinde hidrojen katı halde depo edildiği için, patlama riski ortadan kalkar, bu da en önemli kavram olan güvenlik konusunda son derece olumlu bir getiridir. Ayrıca bu şekilde gaz ya da sıvı halde depolanan hidrojene göre, çok daha fazla hidrojen depolanabilir; bu da taşıtın menzilini oldukça artırır.

NaBH_4 teknolojisinin dezavantajları ise diğer teknolojilere kıyasla daha ağır olması ve atık ürün açığa çıkarmasıdır; ancak bu teknolojinin kullanıldığı taşıt ürettiği torkla bu ağırlık farkını kolayca tolere edebilir ve atık ürün problemi de taşıta monte edilen büyük NaBH_4 modülünün içindeki küçük bir kutuda, atık ürünün toplanmasıyla ortadan kaldırılabilir.

Dolayısıyla NaBH_4 teknolojisi bilimsel olarak en ileri gelen hidrojen depolama teknolojileri arasındadır; ancak bu teknolojiyi son derece önemli kılan bilimsel kıstaslar değil, politik bakış açılarıdır.

NaBH_4 teknolojisinin neden bu kadar büyük öneme sahip olduğunu anlamak için önce petrolün politik dinamiklerini incelemek gerekir. Petrol iki önemli güç olan A.B.D. ve Rusya'da bulunmaktadır, bunun dışında iki ülkeye yakın olarak bilinen ülkelerde de bulunmaktadır; buna karşın Norveç'te Stavanger açıklarındaki küçük bir rezerv dışında Avrupa'da yoktur.

Tüm hidrojen üretim prosesleri konvansiyonel olduğundan ve dünyanın 2/3'si su olduğundan dolayı, A.B.D. petrole sağladığı manipülasyon ve kontrolü, hidrojen üretimiyle sağlayamayacağını farkındadır. Bu nedenle A.B.D. hidrojen depolama teknikleri üzerine yoğunlaşmıştır; amaç ise hidrojeni kendi menfaatleri doğrultusunda sadece belirli bölgelerde bulunan bir doğal kaynağın kullanıldığı teknolojiyle depolamaktır.

İşte tam bu noktada bilimsel ve teknik açıdan iyi sonuçlar veren NaBH_4 teknolojisi fark edilmiştir. Bor madenleri hem A.B.D.'de hem Rusya'da ayrıca Rusya'ya yakın olan Çin ve Kazakistan'da; bununla birlikte A.B.D.'ye yakın olduğu düşünülen Şili, Arjantin ve Türkiye'de bulunmaktadır; buna karşın Avrupa'da yoktur.

Politik dinamikler açısından borun petrole neredeyse tamamen örtüşmesi, NaBH_4 teknolojisini hidrojenin depolanması için en önemli teknoloji haline getirmiştir ve bu teknoloji birincil olarak hidrojen depolamak için kullanılırsa Avrupa'da bor yatakları olmadığı için, dünyadaki bor kaynaklarının 2/3'sine sahip olan Türkiye'nin yüksek olan stratejik önemi daha da artacaktır.

Türkiye akılcı bir politika izlediği takdirde, orta vadede dünyada çok daha farklı bir konuma sahip olabilir. Türkiye yakıt pilleri ve hidrojen enerjisiyle ilgili konularda çok yoğun araştırmalar ve çalışmalar yapıp, bu teknolojileri kazanmalıdır. Birleşmiş Milletler'in alt kolu olan UNIDO'nun (United Nations Industrial Development Organization) hidrojen araştırma merkezini İstanbul'da kurma kararı alması Türkiye için son derece önemli bir gelişmedir. Ülke içinde sermayenin daha verimli kullanılabilmesi için, şirketler yakıt pili ve hidrojen enerjisinin alt konularını kendi aralarında bölüşerek araştırmalıdır. 1995'te temiz enerji konusunda araştırmalarını başlatan Türk Silahlı Kuvvetleri çalışmalarının ivmesini arttırmalıdır. Türkiye bu konularda gerekli teknolojilerin kazanımı için Japonya, Kanada ve Norveç'le işleme girebilir ve bu ülkelerdeki şirketlerle oluşturulacak bir çoklu ortaklık

Türkiye'ye çok şeyler kazandırabilir.

Şüphesiz ki bugünün bir avuç temiz enerji öncüsü, gelecekteki nesiller tarafından ölümsüzleştirileceklerdir. Henüz medeniyetinin 3000 senesi gün ışığına çıkmış, kültürü kültleşmiş Türk uygarlığı için ise; yeni dünyada söz konusu gerekleri yerine getirerek kendine yakışır bir şekilde yer almak bir ülküdür. Düşünce yapısı bilim felsefesiyle şekillenmiş, hayatı bilimle yoğrulmuş, bilim ve kültüründen başka zenginliği olmayan biz bilim adamları ve mühendisler ise, bu ülküyü yerine getirebilmek için ulu önderimizin inkılapları ışığında durmak bilmeden çalışacağız. Barış ve kardeşlikle dolu bir gelecek ancak yaşanabilir bir dünyada, temiz enerji ile gelebilir...



KAYNAKLAR

Antolini, E. ve Passos, R., (2002), 'Electrocatalysis of Oxygen Reduction on a Carbon Supported Platinum-Vanadium Alloy in Polymer Electrolyte Fuel Cells', *Electrochimica Acta*, 48 263-270.

Appert, O., (2003), 'Moving To a Hydrogen Economy: Dreams and Realities', International Energy Agency, IEA/SLT 5.

Bockris, J., (2001), 'The Origin of Ideas on a Hydrogen Economy and Its Solutions to the Decay of the Environment', *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23, 480-489.

Bockris, J., (1992), 'Hydrogen Economy in the Future', Plenary Lecture, 12th World Hydrogen Energy Conference, Argentina, June the 21st.

Burns, L. ve McCormick, J., (2002), 'Hydrogen Fuel Cell Cars Could be the Catalyst for a Cleaner Tomorrow', *Scientific American*, October, 41-49.

Camara, G. ve Giz, M., (2002), 'Correlation of Electrochemical and Physical Properties of Pt-Ru Alloy Electrocatalysts for PEM Fuel Cells', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537 21-29.

Daintith, J., (1996), 'Dictionary of Chemistry', Oxford.

Dean, J., (1984), 'Lange's Handbook of Chemistry', 14th ed., McGraw-Hill.

Escudero, M. ve Hontanon, E., (2002), 'Development and Performance Characterization of New Electrocatalysts for PEMFC', *Journal of Power Sources*, 106 206-214.

Fogler, H., (1992), 'Elements of Chemical Reaction Engineering', Prentice Hall.

Friedrich, K. ve Geyzers, K., (2002), 'Fundamental Aspects in Electrocatalysis: from the Reactivity of Single-Crystals to Fuel Cell Electrocatalysis', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 524 261-272.

Goltsov, V. ve Veziroğlu, N., (2001), 'From Hydrogen Economy to Hydrogen Civilization', *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 26, 909-915.

Gray, F., (1991), 'Solid Polymer Electrolytes', Vch, New York.

Grot, F. ve Walther, G., (1992), 'Nafion as a Separator in Polymer Electrolytic Cells', *Proceedings of the 9th World Hydrogen Energy Conference*, 22-25 June, Paris/France.

Koponen, U. ve Bergelin, M., (2002), 'Electrodeposition of Submonolayer Amounts of Os onto Polycrystalline Pt', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 531 87-94.

Lassali, T. ve De Castro, S., (1998), 'Structural Morphological and Surface Properties as a Function of Composition of Ru-Ti-Pt Mixed-Oxide Electrodes', *Electrochimica Acta*, 43 (16-17) 2515-2525.

Lukaszewski, M. ve Grden, M., (2003), 'Hydrogen Insertion into Pd-Pt-Rh Alloy Limited Volume Electrodes (LVEs)', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1 1-5.

Lurie, J., (1975), 'Handbook of Analytical Chemistry', Mir Publishers.

Mench, M. ve Thynell, S., (2001), 'An Introduction to Fuel Cells and Related Transport Phenomena', *Electrochemical Engine Center Report*, The Pennsylvania State University.

- Morito, Y. ve Yeager, E., (1998), 'CO Oxidation on Smooth and High Area Pt, Pt-Ru and Pt-Sn Electrodes', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 441 77-81.
- Murgia, G. ve Pisani, L., (2002), 'Electrochemistry and Mass Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells', *Journal of the Electrochemical Society*, 149(1) A31-A38.
- Nguyen, T., (1996), 'A Gas Distributor Design for Proton Exchange Membrane Fuel Cells', *Journal of Electrochemical Society*, 143(5) L103-L105.
- Paik, W. ve Springer, T., (1989), 'Kinetics of Fuel Cell Reactions at the Platinum-Solid Polymer Electrolyte Interface', *Journal of Electrochemical Society*, 136(3) 644-649.
- Parker, S., (1997), 'Dictionary of Chemistry', McGraw-Hill.
- Preidel, W. ve Baldauf, M., (2001), 'Experimental Results on the Direct Electrochemical Oxidation of Methanol in PEM Fuel Cells', *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 781-786.
- Ralph, T. ve Hogarth, M., (2002), 'Catalysis for Low Temperature Fuel Cells, PART I: the Cathode Challenges', *Platinum Metals Review*, 46(1) 3-14.
- Santiago, E. ve Camara, G., (2003), 'CO Tolerance on Pt-Mo/C Electrocatalysts prepared by the Formic Acid Method', *Electrochimica Acta*, 48(23) 3527-3534.
- Scott, K., (1995), 'Electrochemical Processes for Clean Technology', the Royal Society of Chemistry, London.
- Skoog, D., West, D. ve Holler, F., (1996), 'Fundamentals of Analytical Chemistry', Saunders College Publishing.
- Staschewski, D., (1996), 'Internal Humidifying of PEM Fuel Cells', *International Journal of Hydrogen Energy*, 21(5) 381-385.
- Tamizhmani, G. ve Capuano, G., (1994), 'Improved Electrocatalytic Oxygen Reduction Performance of Platinum Ternary Alloy-Oxide in Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells', *Journal of Electrochemical Society*, 141(4) 968-975.
- Thomas, S. ve Zalbowitz, M., (2000), 'Green Power', Las Alamos National Laboratory.
- Toda, T. ve Igarashi, H., (1999), 'Enhancement of the Electrocatalytic O₂ Reduction on Pt-Fe Alloys', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460 258-262.
- Uchida, M. ve Fukuoka, Y., (1998), 'Improved Preparation Process of Very Low Platinum Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells', *Journal of the Electrochemical Society*, 145(11) 3708-3713.
- Veziroğlu, N., (1997), 'Hydrogen Movement and the Next Action: Fossil Fuels Industry and Sustainability Economics', *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 22, 551-556.
- Veziroğlu, N. ve Goltsov, V., (2001), 'Special Issue of Selected Papers', *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Voss, V. ve Wilkinson, D., (1995), 'Anode Water Removal: Water Management and Diagnostic Technique for Solid Polymer Fuel Cells', *Electrochimica Acta* 40(3) 321-328.
- Watanabe, M. ve Uchida, H., (1998), 'Analysis of Self Humidification and Suppression of Gas Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells', *Journal of the Electrochemical Society*, 145(4) 1137-1141.

Williams, M., (2000), 'Fuel Cell Handbook', 5th ed., Parsons Inc., West Virginia.

Wood, D. ve Yi, J., (1998), 'Effect of Direct Liquid Water Injection and Interdigitated Flow Field on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells', *Electrochimica Acta*, 43(24) 3795-3809.

Wurster, R., (1999), 'Fuel Cells in Stationary and Mobile Applications – Pathways to Commercialization', 6th International Technical Congress – BIEL'99 13th-19th September, Argentina.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	24.10.1977	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1993-1996	İSTEK Vakfı Özel Atanur Oğuz Lisesi
Lisans	1996-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü

