

154555

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PT-RH-C KOMPOZİT ELEKTROTTA KULLANILAN  
PLATİN'İN ELDESİ**

Kim. Müh. Aslınur GÜROCAK

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

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

*G. Uslan*

*S. Erturan*

*M. Afşar*

Prof. Dr. Gülden Uslan

Doç. Dr. Seyfettin ERTURAN

Prof. Dr. Müdseyin AFŞAR

**İSTANBUL, 2004**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PT-RH-C KOMPOZİT ELEKTROTTA KULLANILAN  
PLATİN'İN ELDESİ**

**Kim. Müh. Aslınur GÜROCAK**

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

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

**İSTANBUL, 2004**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ .....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET .....	vii
ABSTRACT .....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Elektrotların Genel Özellikleri .....	6
1.2 Pt Elektrotların Kullanımları .....	7
1.3 Pt ile Yapılan Çalışmalar .....	9
1.4 Kullanılan Kimyasalların Standart Yarı Pil Potansiyelleri.....	12
1.4.1 Platinat Anyonu ( $PtCl_6^{2-}$ ).....	12
1.4.2 Okzalik Asit ( $C_2H_2O_4$ ).....	13
1.4.3 Hidrazin ( $N_2H_4$ ).....	14
2. DENEYSEL ÇALIŞMA VE ANALİZ TEKNİKLERİ.....	17
2.1 Deneysel Çalışma .....	18
2.1.1 Çözeltilerin Hazırlanması .....	18
2.1.2 Deneyin Yapılışı .....	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE ANALİZ TEKNİKLERİ.....	23
3.1 SEM Görüntüleme .....	23
3.2 Tanecik Boyutu Analizi .....	26
3.3 Zeta Potansiyeli Ölçümü .....	31
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	32
KAYNAKLAR.....	34
ÖZGEÇMİŞ.....	36

## **KISALTMA LİSTESİ**

AFC	Alkali Yakıt Pili
DMFC	Direkt Metanol Yakıt Pili
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pili
PEMFC	Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SOFC	Katı Oksitli Yakıt Pili



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Tipik bir yakıt pili şematik gösterimi.....	2
Şekil 1.2 Yakıt pili güç üretim sistemi .....	3
Şekil 2.1 Deney düzeneği.....	21
Şekil 3.1 Hidrazin ile çöktürülen Pt partiküllerinin 150 büyütmede SEM görüntüsü.....	23
Şekil 3.2 Hidrazin ile çöktürülen Pt partiküllerinin 100 büyütmede SEM görüntüsü.....	24
Şekil 3.3 Okzalik asit kullanılarak çöktürülen Pt partiküllerinin 1000 büyütmede SEM görüntüsü .....	25
Şekil 3.4 Okzalik asit kullanılarak çöktürülen Pt partiküllerinin 750 büyütmede SEM görüntüsü .....	26



## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1 Değişik tipteki yakıt hücrelerinin genel özellikleri .....	5
Çizelge 2.1 Deneysel çalışmada kullanılan malzeme ve cihazlar .....	17
Çizelge 3.1 Hidrazin ile çöktürülen Pt partiküllerinin tanecik boyutu dağılımı (nm).....	28
Çizelge 3.2 Okzalik asit ile çöktürülen Pt partiküllerinin tanecik boyutu dağılımı (nm).....	29
Çizelge 3.3 Hidrazin ve okzalik asit ile çöktürülen Pt partiküllerinin zeta potansiyeli ölçümleri (mV).....	31



## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yapmış olduğum Yüksek Lisans Tezidir. Çalışmamda Pt-Rh-C kompozit elektrotunun bileşenlerden biri olan Pt'i, sabit şartlarda farklı indirgen maddeler kullanarak heksakloroplatinat asitinden indirgeyerek elde ettim ve elde ettiğim Pt taneciklerinin özelliklerini inceledim. Çalışmamın, ileriki zamanlarda kompozit elektrot çalışmaları için bir kıyas niteliği taşımasını ümit ederim.

Doç.Dr. Seyfettin ERTURAN'a, Yrd.Doç.Dr. Burcu ÇORBACIOĞLU'na, Arş.Gör.Dr. Zehra ALTIN'a bilgilerini ve desteklerini esirgemedikleri için; aileme her zaman yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.



## ÖZET

Dünya genelinde artan tüketim ihtiyaçlarının iki büyük sebebi, nüfus artışı ve teknolojinin gelişimine bağlı olarak yenilikleri takip etmektir. Zamanla bugün kullandığımız enerji kaynakları yeterli olmayacaktır. Günümüzün enerji kaynaklarının çevresel açıdan olumsuz etkilerini de düşünürsek; temiz, verimli ve bol yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Hidrojen, doğada en çok bulunan madde olduğu ve enerji elde etmek için kullanıldığında fosil yakıtlarda olduğu gibi küresel ısınmayı hızlandırıcı kirleticileri ortama vermediği için gelecekte enerji elde etmek için kullanılması yüksek olasılıktadır. Ancak hidrojenin depolanması zor olduğundan, gerektiğinde güvenli şekilde kullanım olanağı veren yakıt hücreleri çok uygun bir teknolojidir.

Bu çalışmada heksakloroplatinat asidi, indirgen maddeler olarak hidrazin ve oksalik asit kullanılarak Pt'e indirgenmiştir. Elde edilen Pt taneciklerinin SEM görüntüleri alınmış, tanecik boyutu ve zeta potansiyelleri ölçülmüş; bu özelliklerin ilgili çöktürme işleminin toplam reaksiyon potansiyelinden etkilenip etkilenmediği incelenmiştir. Yakıt pillerinde en çok kullanılan elektrot malzemelerinden biri olan Pt'in laboratuvar şartlarındaki eldesi ve özellikleri, bilhassa Pt temelli kompozit elektrot eldesinde referans teşkil edecektir.

**Anahtar kelimeler:** Yakıt pili, elektrot, Pt, heksakloroplatinat.

## **ABSTRACT**

The increase of population and the necessity of being in touch with the progress of technology are generally the two reasons of growing needs of consumption in the world. In the future, the current energy resources will be inadequate. There is a necessity of efficient, wide and clean energy source because of the negative environmental effects of the valid ones. Hydrogen is a gas which has a huge place in the world. Also it is not a gas which speeds up the global warming when it is used to provide energy. Because of the mentioned reasons hydrogen is the most suitable material to produce energy for the future. However, storing hydrogen is very difficult. Because of this reason using fuel cells is more appropriate.

In this study, hexachloroplatinate acid is reduced to Pt by hydrazine and oxalic acid. Zeta potential, particle size and SEM graphics of Pt are measured. Then, these parameters are examined for the effects of total potentials of reaction. Pt is the most favorite electrode material for fuel cells. The characteristics and outcomes of Pt studies in the laboratory environment will be reference especially for Pt based composite electrode outcomes.

**Keywords:** Fuel cell, electrode, Pt, hexachloroplatinate.



## 1. GİRİŞ

Yakıtlardan elektrik enerjisi elde etmek için izlenen yol şu şekildedir:

Kimyasal Enerji → Isı Enerjisi → Mekanik Enerji → Elektrik Enerjisi

Bu uygulamada ısı enerjisinin mekanik enerjiye dönüşümünde en yüksek verim %60 civarı olduğundan, kimyasal enerjinin ancak %10-40'ı elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Kimyasal enerjiden dolaysız ve çok daha az enerji kaybı ile elektrik enerjisi elde etmek için çareler aranmış ve yakıt pili prensibindeki elektrokimyasal sistemlerin bu iş için uygun olduğu görülmüştür (Berkem, 1994).

21. Yüzyılda "çevreye zarar vermeyen verimli enerji üretimi" önemli Ar-Ge konularından biri olmaya devam edecektir. Atmosferdeki CO<sub>2</sub> oranı ile diğer zararlı sera gazları ve partiküler madde oranları giderek artmaktadır. Bu gelişme dünyanın sıcaklık ortalamasının yükselmesi nedeniyle ortaya çıkabilecek büyük tehlikelerin alarmini vermektedir. Söz konusu korkunun yanı sıra, petrol ve petrol türevi yakıtların yoğun tüketiminden kaynaklanan diğer çevresel sorunlar, ve bu yakıtların yakın gelecekte tükeneceği endişesi, araştırmacıları alternatif yakıtlar ile farklı teknolojiler aramaya yönlendirmiştir. Enerji elde etmek için hidrojen taşıyıcısı olan bor hidrürler önerilmektedir ve hidrojen; hem elektrokimyasal kullanım olanağı (yakıt pili) hem de içten yanmalı motorlarda kullanım kolaylığı nedeniyle başta yer almaktadır (Balkan vd., 2003).

Gerekli olan, temiz, çevreye zarar vermeyen ve verimi yüksek enerji dönüşüm (veya üretim) teknolojisinin bulunmasıdır. Arzulanan etmenleri karşılayan çözümlerden biri, Yakıt Pili (fuel cell)'dir. Yakıt pilleri, alevli yanma reaksiyonuna alternatif olmakla, yukarıda belirtilen endişelerin giderilmesine olanak sağlamaktadır.

Yakıt Pili fikri gündeme 150 yıl önce gelmiştir. İngiliz Avukat William Grove yakıt pillerinin gerçek mucididir. Seyreltik sülfürik asit ile yaptığı ilk hidrojen-oksijen yakıt pili 1839 yılında "Philosophical Magazine" dergisinde yayınlanmıştır.

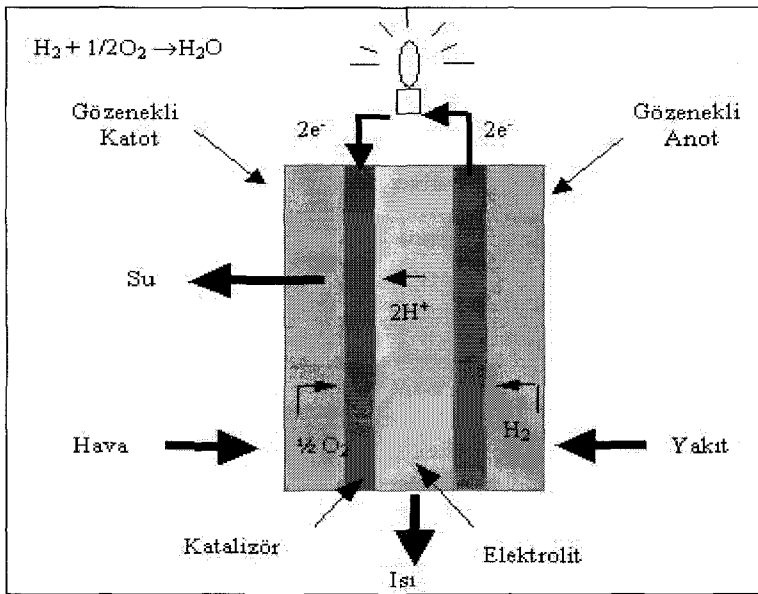
Yakıt pilinde, enerji elde etmek için doğrudan hidrojen kullanılır. Ancak, bir yakıt işlemci cihazdan yararlanılması halinde, doğal gaz, LPG, metanol, nafta veya benzin gibi hidrojen içeren yakıtlar da kullanılabilir (Balkan vd., 2003). Bir yakıt pilinin genel düzeneği aşağıdaki gibidir:

Yakıt / Elektrot / Elektrolit / Elektrot / Oksijen

Temel olarak, bir yakıt pilinde, üç ana bölüm vardır (Kutun, 1993):

- Anot: Elektrolit ve yakıt için ortak ara yüzeyi sağlayan yakıt elektrotudur. Yakıtın oksidasyon reaksiyonunu katalizler ve reaksiyonun olduğu yerden dış devreye elektronların iletimini sağlar.
- Katot: Oksijen ve elektrolit arasında ortak ara yüzeyi sağlayan oksijen elektrotudur. Oksijenin indirgenme reaksiyonunu katalizler ve oksijen elektrotun reaksiyon bölgesine dış devreden elektronları iletir.
- Elektrolit: Yakıt veya oksijen elektrot reaksiyonlarında oluşan iyonik türlerden birini taşır ve elektronların iletimini önler. Elektrolitte elektron iletimi bir kısa devreye neden olur. Ayrıca pratikte bazı pillerde gaz ayırma işi genellikle elektrolit sistem tarafından sağlanır. Bu çoğu kez gözenekli kalıplarda elektrolitin tutulmasıyla gerçekleştirilir. Basınç altında gözeneklerin içindeki elektrolitin kapiler kuvveti gazın kalıptan ayrılmasını sağlar (Kutun, 1993).

Hidrojen anottan (negatif elektrottan) devamlı olarak beslenirken, oksitleyici olarak, hava veya oksijen de katottan (pozitif elektrottan) gönderilir. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi, hidrojen elektrot içindeki platin katalizörün etkisi ile elektron vererek proton haline dönüşür. Proton anottan katoda elektrolit içinden geçer. Elektron ise, atlama yaparak, dış devrede elektrik akımı oluşturur. Katotta tekrar buluşan proton ve elektron, oksijen ile birleşerek su molekülünü meydana getirir (Balkan vd., 2003).

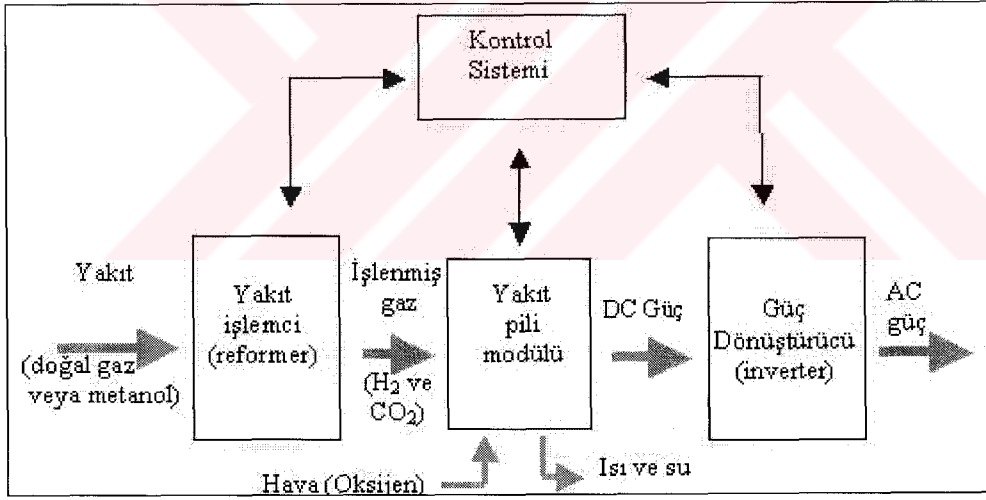


Şekil 1.1 Tipik bir yakıt pili şematik gösterimi

Tek bir yakıt pili gerilimi 1 volttan azdır. Bu nedenle, gerekli elektrik enerjisini üretebilmek için, birden fazla yakıt pilini seri ve paralel bağlamak gerekmektedir. Bir yakıt pili, tipik olarak, yanma işlemi içermediği için, yanma esaslı teknolojilerden daha fazla elektrik enerjisi üretmektedir. Yakıt pili, yakıt sağlandığı sürece, kesintisiz güç üretimine devam eder. Yakıt pilinin hareketli parçası yoktur. Saf hidrojen ile beslendiği takdirde yalnız ısı, elektrik ve su üretir (Balkan vd., 2003).

Yakıt pili güç üretim sistemi, Şekil 1.2'de açıklanmaktadır. Bir yakıt pili aşağıdaki ünitelerden oluşmaktadır:

1. Yakıt pili modülü (stack).
2. LPG, metanol, doğal gaz vb. fosil yakıtları hidrojene dönüştüren bir yakıt işlemci (reformer).
3. Yakıt pilinde üretilen DC gerilimi ticari kullanım için AC gerilime çeviren güç dönüştürücü (inverter).
4. Sistemin tüm işleyişini denetleyen kontrol sistemi.



Şekil 1.2 Yakıt pili güç üretim sistemi

Yakıt pili, geleneksel güç üretim sistemlerine göre, aşağıdaki üstünlüklere sahiptir:

- Katı atık ve gürültü sorunu yoktur.
- Çevresel kirlilik oranı çok düşüktür.
- Enerji üretim verimi yüksektir.
- Güç yoğunluğu yüksektir.

- Farklı yakıtlar (hidrojen, doğal gaz, metanol, LPG, nafta vb.) ile çalışabilir.
- Atık ısı kojenerasyon yoluyla geri kazanılabilir.
- Şebeke ile birlikte veya ayrı çalışabilir.
- Düşük sıcaklık ve basınçta çalışabilir.
- Modüler yapıdadır.
- Geleceğe yönelik gelişme potansiyeli yüksektir.

Yakıt pillerinin yukarıda belirtilen avantajları yanında, bu aşamada, iki temel dezavantajı bulunmaktadır:

- Yüksek maliyet.
- Teknolojik sürecinin tamamlanmamış olması.

Bu dezavantajlar zaman içinde giderilecektir. Yakıt pili sistemleri gelişiminde çözüm bekleyen sorunlar da bulunmaktadır. Bu sorunlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Yakıt dönüştürücü sorunları: Maliyet, Isınma süresi, CO, Yöntem.
- Hidrojen depolaması ve taşınması.
- Ekonomik hidrojen üretimi.
- Kojenerasyon sistemi.
- CO<sub>2</sub> Atığı.

Belirtilen sorunların çözümü için, başta Amerika ve Avrupa'da olmak üzere, tüm dünyada araştırma ve geliştirme faaliyetleri hızla sürmektedir. Ayrıca, Konutsal Yakıt Pili üreticilerinin, kojenerasyon enerjisinin kullanımına yönelik olarak, konutsal ısıtma alanında çalışan firmalar ile ortaklıklar içine girdikleri görülmektedir (Balkan vd., 2003).

Buraya kadar Yakıt Pilleri, Proton Değişim Zarlı (PEM) tipi esas alınarak açıklanmıştır. Oysa, Yakıt Pillerinin, teknolojik yapıları itibarıyla, altı değişik tipi bulunmaktadır.

Yakıt Pilleri, genellikle, kullanılan elektrolite göre sınıflandırılmaktadır. Günümüzde üzerinde çalışılan başlıca Yakıt Pili türleri şunlardır (Carrette vd., 2000): Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC), Alkalın Yakıt Pili (Alkaline Fuel Cell

- AFC), Fosforik Asit Yakıt Pili (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC), Erimiş Karbonat Yakıt Pili (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC), Katı Oksitli Yakıt Pili (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC), Direkt Metanol Yakıt Pili (Direct Metanol Fuel Cell - DMFC). Çizelge 1.1'de bu yakıt pillerinin genel özellikleri verilmektedir:

Çizelge 1.1 Değişik tipteki yakıt hücrelerinin genel özellikleri

	Çalışma Sıcaklığı °C	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu	Uygulama Alanları	Elde Edilen Güç	Elektrolitteki Yük Taşıyıcı
AFC	<100	$H_2+2OH^- \rightarrow 2H_2O+2e^-$	$\frac{1}{2}O_2+H_2O+2e^- \rightarrow 2OH^-$	Taşımacılık,	5kW-150kW	$OH^-$
PEMFC	60-120	$H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$	$\frac{1}{2}O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O$	Uzay,	5kW-250kW	$H^+$
DMFC	60-120	$CH_3OH+H_2O \rightarrow CO_2+6H^++6e^-$	$\frac{3}{2}O_2+6H^++6e^- \rightarrow 3H_2O$	Askeri, Enerji Depolama Sistemleri	5kW	$H^+$
FAFC	160-220	$H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$	$\frac{1}{2}O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O$	Merkezi olmayan yerleşik güç sistemleri için kombine ısı ve güç üretiminde	50kW-11MW	$H^+$
EKFC	600-800	$H_2+CO_3^{2-} \rightarrow H_2O+CO_2+2e^-$	$\frac{1}{2}O_2+CO_2+2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	Merkezi olmayan yerleşik sistemler ve taşımacılık için kombine ısı ve güç üretiminde	100kW-2Mw	$CO_3^{2-}$
KOFC	800-1000	$H_2+O^{2-} \rightarrow H_2O+2e^-$	$\frac{1}{2}O_2+2e^- \rightarrow O^{2-}$		100-250kW	$O^{2-}$

## 1.1 Elektrotların Genel Özellikleri

Yakıt pillerinde kullanılan elektrotların bazı özellikleri olması gereklidir. Buların başında iletken olmaları, oksidan ile elektrolit arasında iyi bir ara yüz sağlamaları ve elektrot reaksiyonu için katalitik etkisinin olması gelmektedir. Metal karbon ya da plastik ile kaplanmış metal malzemeler bu özellikleri sağladığından, elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedirler (Berkem, 1981). Ancak günümüzde çok çeşitli elektrot malzemesi vardır ve henüz teknolojisi tamamlanmamıştır.

Elektrotlar, herhangi bir elektrokimyasal hücrenin ana komponentleridir. Elektroliz ürünlerini elde etmek için tüketilen elektrik enerjisi, hedeflenen ürünlerin akım verimliliği, saflıkları, bir elektroliz hücresinin yapılandırılması ve maliyeti elektrot malzemelerine bağlıdır. Elektrokimyasal proseslerin ekonomik ve teknik parametreleri belirlendiğinden beri elektrot malzemelerinin doğru seçimi uygulamalı elektrokimyanın başlıca sorunlarından biridir. Elektrokimyasal hücrelerde kullanılan elektrotlar, tek bir malzeme ya da elektrot substratı ile elektrot reaksiyonunun yer aldığı aktif bir elektrokatalitik kaplamadan üretilebilmektedir. Metaller ya da alaşımlar elektrot üzerinde çöktürülürse bu metaller ve alaşımlar elektrokatalitik kaplama işlevi görürler. Elektrot malzemeleri elektrot substratı ve elektrokatalitik kaplama olarak anlaşılırlar (Kubasov ve Zaretsky, 1987).

Endüstriyel elektrokimyada kullanılan elektrot malzemeleri, aşağıdaki ihtiyaçları karşılamalıdır (Kubasov ve Zaretsky, 1987):

- Yüksek elektriksel iletkenlikleri olmalıdır.
- Akım geçişleri ya da kesintileri esnasında korozyona karşı stabil olmalıdır.
- Düşük katalitik aktivitede, yan reaksiyonlara nazaran ana reaksiyon prosesi için yüksek katalitik aktiviteye ve seçiciliğe sahip olmalıdır (Ör: hedeflenen ürün açısından yüksek bir akım verimliliği sağlanmalıdır).
- İstenilen şekil ve boyutun üretimi esnasında yeterli mekanik dayanıma ve üretilebilirliğe sahip olmalıdır.
- Ulaşılabilir ve uygun maliyetli olmalıdır.
- Elektroliz esnasında elektrot malzemesi, zamana karşı stabil bir elektrot potansiyelini devam ettirmelidir.

Hidrojenin değişiminin meydana geldiği yer olan katot malzemeleri, hidrojen kabarcıkları

görüldüğünde hidrojeni absorblamamalıdır. Elektrotlar farklı yapılara sahip olabilirler: delikli sac ya da tabaka şeklinde üretilirler, metal ekran ya da tellenmiş karışık girintili çıkıntılı biçimde bir şekle sahip olabilirler, elektrot yüzeyini artırmak için gözenekli ya da büyük hacimli yapılabilirler. Isıyı uzaklaştırmak amacıyla elektrot soğutucu sıvı için boru haline getirilebilir (Kubasov ve Zaretsky, 1987).

PEM yakıt pillerinde reaktan gazların, iyonik ve elektronik iletkenlerin bulunduğu aktif bölgelere ulaşabilmesi için genellikle gözenekli gaz difüzyon elektrotları kullanılır. İyi bir elektrottan istenen en önemli şey gaz beslemesi, katalizör partikülleri ve iyonik iletici (elektrolit) arasındaki üçlü faz sınırıdır. Bu üç yapının birbiri ile olan teması iyi olmalıdır. Ayrıca elektrotun katalitik aktifliğini artıran diğer faktörler de destek, aktif tabakadaki iyonomer içeriği, hazırlama yöntemi ve yakıt beslemesidir (Akyalçın ve Kaytakoğlu, 2001).

## 1.2 Pt Elektrotların Kullanımları

Platin; havacılık malzemelerinde türbin bıçaklarında, elektrotlarda, elektronik parçalarda ve takı sektöründe korozyonu önlemek ya da görünümü güzelleştirmek için çok kullanılan bir malzemedir. Birçok önemli endüstriyel proses için de cazip bir elektrot malzemesidir. Ancak bu metalin tedarik maliyeti uygulama açısından yüksektir. Bu yüzden karbon grafit ve titanyum gibi çeşitli iletken destek yapılar üzerine iyice dağıtılmış şekilde kullanılmaları daha uygundur. Disperse elektrotlar, yakıt pilleri ve metal-hava pillerinde oksijenin elektro-redüksiyonu ve metanolün elektro-oksidasyonu açısından kullanışlıdır. Bu amaçla bazı elektrokimyasal proseslerde platin, neobiyum ve Pt-Ru alaşımı kaplı titanyum malzemeler kullanılmaktadır (Rao ve Pushpavanam, 2001).

Platin; hedeflenen anodik proses yüksek bir anodik gerilime ihtiyaç duyduğu ya da anot yıkım ürünleri (persülfürik asit, peroxoboralar, hidrojen peroksit, perklorik asitin elektrokimyasal sentezi) ile çözeltinin kirlenmesinden kaçınıldığı takdirde ve herhangi bir yetersiz anot malzemesi tarafından Pt'in yer değiştirmesinin mümkün olmadığı zaman anot malzemesi olarak kullanılır. Pt anotlar; Cl<sup>-</sup> iyonları ile kirli bazik çözeltilerin elektrolizinde, karbonat çözeltileri ve altın kaplama kullanıldığı zaman (Ör: karbon çeliği ve nikelin anot malzemesi olarak stabil olmadığı yerde) bazı asit çözeltilerinin (ör: H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O çözeltisi) elektrolizinde kullanılır (Kubasov ve Zaretsky, 1987).

Katalizör parçacıklarının üzerine tutturulan karbon destek elektronik iletkenlik sağlamaktadır. Alkali yakıt pillerinde genellikle hem anotta hem katotta Pt/C gaz difüzyon elektrotları kullanılmasına rağmen diğer olasılıklar da araştırılmaktadır. Platine eklenecek Re, Ru, Os,

Rh, Mo, Pb, Bi ve Sn gibi bazı metallerin katalizörün metanol oksidasyonundaki aktifliği belirgin şekilde artırabileceği bulunmuştur. Pt-Ru alaşımları özellikle DMFC'de en çok kullanılan katalizörlerdir. Pt-Co alaşımların oksijen indirgeme reaksiyonunda Pt'den daha aktiftir (Akyalçın ve Kaytakoğlu, 2001).

Kullanılan Pt miktarını azaltmak için bazı elektrokimyasal proseslerde titanyum anotlar kullanılmaktadır. İnce bir Pt tabakası (5-20 $\mu$ m) veya Pt'in ağırlıkça %10-20 iridyum içeren bir alaşımı, anot yüzeyine galvanik olarak veya ısı metotlarıyla uygulanır. Platinize titanyum anotlar; yaygın seyreltik tuzların elektrolizi yoluyla sodyum hipoklorit üretiminde, bazı organik elektrosentez proseslerinde (sebasik asit), deniz suyunun veya bir hayli mineralize suyun tuzunun giderilmesinde, endüstriyel atıkların dezenfeksiyonunda ve alkali karbonat çözeltilerinden oksijen üretiminde uygulanırlar. Platin anotlar yerine platinize titanyum anotların kullanımı, titanyum substratın kullanımı ile limitlenmiştir (Kubasov ve Zaretsky, 1987).

Kurşun dioksit; grafit, nikel, kurşun ya da titanyum substrata uygulanır. Titanyum substrat-kurşun dioksit bağı karşısında değişmeyen voltaj düşmesini kaybetmemek amacıyla titanyum yüzeyi platinize edilir ya da karbon ile kaplanır. Ayrıca hidrojen değişiminin aşırı gerilimini azaltmak için yüzeylerinde Pt veya Ni grubu metalleri içeren sülfürün çöktürülmesiyle karbon-çelik katotlar elde edilebilir (Kubasov ve Zaretsky, 1987).

Raney Pt/Pd anotu Ni ile kararlılığını kıyaslamak için denemiştir. Ancak hidrojen oksidasyonu için performansta bir azalma gözlenmiştir (Kiros, 1996; Kiros ve Schwartz, 2000).

Çok çeşitli katalizörler araştırılmış olmasına rağmen karbon üzerine dağıtılmış Pt bazlı katalizörler oksijen indirgeme reaksiyonları için en iyi malzemelerdir. Özellikle düşük sıcaklıkla çalışılan ortamlarda, katalizörlerdeki Pt yüklemeleri düşük reaksiyon kinetiğini telafi etmektedir\*.

Uzun süreli çalışmalarda Pt parçacıklarının kristal boyutunun arttığı ve bu yüzden aktif yüzeylerin azaldığı belirlenmiştir (Wilson vd., 1993).

Yakıt akımları CO, S ve NH<sub>3</sub> gibi bileşenler içerebilmektedir ve bu bileşenler anot kısmını zehirleyebilmektedir. Bu maddelerin en önemlisi CO'tir. CO zehirlenmesi sonucunda Pt

---

\* <http://education.lanl.gov/resourcesh2-gottensfelddeducation.html>.

katalizörün aktif yüzeyi azalır. Bunu önlemek için yakıt beslemesinin az miktarda oksijen ya da hava ile karıştırılarak sisteme beslenmesi ile CO'nun katalizör üzerinde CO<sub>2</sub>'e yükseltgenmesi sağlanabilir. Bir başka yöntem ise; anodun potansiyelini CO'nun CO<sub>2</sub>'e oksitlendiği değere yükseltgeyen elektriksel pulsların devreye verilmesidir. Bu yolla Pt katalizör yüzeyi temiz kalmakta ve hücre voltajındaki kayıplar da en aza indirgenmektedir (Akyalçın ve Kaytakoğlu, 2001).

Pt-Ru alaşımları doğrudan metanol kullanılan yakıt pillerinde anot kısmında en çok kullanılan katalizörlerdir (Akyalçın ve Kaytakoğlu, 2001). Günümüzde bir çok araştırma grubu CO toleranslı katalizörler üzerinde çalışmaktadır. CO toleranslı anotlar katalizör olarak genellikle Pt-Ru alaşımlarını incelemektedir. Yapılan çalışmalarda PtRuW ve PtRuMo, CO toleransında Pt ve PtRu katalizörlerden daha etkin olduğu bulunmuştur (Akyalçın ve Kaytakoğlu, 2001; Santiago vd., 2003) . Hidrojen oksidasyonunda Pt-Ru katalizörlerin CO içeren reforme edilmiş hidrojen kullanıldığı zaman Pt katalizörlerden daha aktif olduğu bulunmuştur. W ve Pd'un ilavesi ise sistemin CO toleransını artırmıştır. Çok yüksek aşırı potansiyellerde Ru yeteri kadar stabil değildir ve bu da katalizörü yaşlandırdığından önemlidir (Akyalçın ve Kaytakoğlu, 2001).

### 1.3 Pt ile Yapılan Çalışmalar

Proton geçirgenli membran içeren yakıt hücresi (PEMFC), düşük sıcaklıklardaki çevresel avantajları ve etkinliği sebebiyle ümit verici bir enerji dönüşüm sistemidir. PEMFC operasyonu için iki olasılık vardır: saf hidrojenin direkt kullanımı; saf olmayan hidrojenin etanol, metanol ya da doğal gaz gibi diğer yakıtların reformingi yoluyla üretildiği gibi kullanılması. Bu durumda CO bir yan ürün olarak üretilir ve genelde Pt temelli malzemelerden oluşan elektrokatalizör yüzeyindeki adsorbsiyonu, yakıt hücresinin enerji dönüşüm veriminde tabi olan bir azalışla beraber hidrojen adsorbsiyonu için durdurucu bölgeleri ilerletir. CO zehirlenmesinin olumsuz etkilerini gidermek amacıyla CO toleranslı elektrokatalizörler araştırılmaktadır. Genelde bu elektrokatalizörler ikili, üçlü ya da dörtlü alaşımlar halindeki rutenyum, kalay, mobilden gibi oksofilik elementler ile platinin kombinasyonlarıdır. Diğer ilave elementler CO'nun CO<sub>2</sub>'e elektro-oksidasyonunu ilerletmek için yer almaktadırlar. İkinci bir elementin varlığı, ikinci element tarafından ortaya çıkarılan elektronik bir etki sebebiyle Pt--Co bağının zayıflamasını ve CO toleransının artması sonucunu sağlar. Polimer elektrolitli yakıt hücrelerinde formik asit metodu ile hazırlanan PtMo/C malzemelerin CO toleransı incelenmiştir. Bunun için CO varlığında hidrojenin

oksidasyon reaksiyonu için elektrokatalizör olarak aktivitesi değerlendirilmiştir. Pt/C elektrot ile karşılaştırıldığında elektrokatalitik performansta bir artma ve beraberinde elektrottaki gaz kanallarındaki CO konsantrasyonunun azaldığı gözlemlenmiştir (Santiago vd., 2003).

Hekzadekan ve pentaktilendodesil eterin su içeren mikroemülsiyonunda erimiş halde bulunan  $H_2PtCl_6$  ve  $PdCl_2$ 'nin hidrazin ile redüksiyonu yoluyla Pt ve Pd içeren bimetalik partiküller hazırlanmıştır. Partiküller  $Al_2O_3$  üzerine çöktürülmüştür. Pt:Pd (35:65) atomik oranındaki partiküllerin X-ray adsorbsiyon ölçümleri ve STEM ölçümleri, partiküllerin Pt/Pd alaşımları olduğunu göstermiştir. %4 Pd içeren alaşımların partikülleri ise dolaylı kanıtlardır. Partikül çap aralığı 10-100nm arasındadır ve partiküllerin 2-5nm çapındaki partiküllerin topaklanmasından oluştuğu kanıtlanmıştır (Touroude vd., 1992).

Dispese elektrot hazırlama tekniği elektrolitik olmayan (electroless) kaplamadır. Elektrolitik kaplama ile karşılaştırıldığında prosesin kontrol kolaylığı bir avantajdır ve büyük ilgi görmektedir. Kloroplatinat asidi ve hidrazin içeren elektrolitik olmayan (electroless) bir platin banyosunda titanyum panellerin platin kaplanması çalışılmıştır. Banyodaki platin konsantrasyonunun kaplama kalınlığına etkisi çalışılmıştır. Titanyum ve altın kaplı titanyumlar üzerine kaplama hızları karşılaştırılmıştır ve titanyum tozu üzerine disperse platin kaplamalar başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Rao ve Pushpavanam, 2001).

Elektrolitik olmayan (electroless) çöktürme teknikleri artan uygulamaları ile beraber kompleks biçimli bileşenlerin ince metal kaplamasında kullanılmaktadır. Bununla birlikte birçok durumda, bulunan çöktürmeler saf metalden ibaret değildir. Kaplama prosesi esnasında istenmeyen elementler de (fosfor, bor, kükürt, ağır metaller) beraberinde gelmektedir. Yüksek sıcaklıklı ortam içeren veya yumuşak kaplama ihtiyacı olan spesifik uygulamalar için saf metallerin elektrolitik olmayan (electroless) çöktürülmesi gerekir. Bu amaçla redükleyici ajan olarak hidrazin kullanılan yeni bir proses dizayn edilmiştir. Geniş bir kompozisyon aralığında elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Nikel, paladyum ve platin gibi metallerin yüksek saflıkta çöktüğü özel kompozisyonlar belirlenmiştir. Çöken saf metallerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri klasik elektrolitik olmayan (electroless) metal kaplama ile karşılaştırılarak tekniğin uygunluğu görülmüştür (Steinmetz vd., 1990).

Platin içeren bileşiklerin çözeltilerinden Pt'in bir yüzeye basitçe çöktürülerek kaplanması (electrodeposition) yoluyla ya da sulu çözeltideki çeşitli Pt bileşikleri ile kısmen ön redüklenmiş ve elektrokimyasal olarak oksitlenmiş karbon fiberin (residual GO) iyon değişimi ya da emdirilmesi sonrası çöktürme yoluyla platinize karbon fiber elektrotlar

hazırlanmıştır. Yukarıda hazırlanan proseslerde hazırlanan iyileştirilmiş (modified) karbon elektrotlar, büyük oranda Pt elektrotlar gibi davranmıştır. Bu davranış elektrotların hidrazin ve metanolü elektro-oksidasyonunun katalitik aktivitesi doğrultusunda test edilmiştir.  $Pt(NH_3)_4Cl_4$  tuzu ile karbon fiberin iyon değişimi ile hazırlanan iyileştirilmiş (modified) elektrotlardaki etki daha belirgindir. Bu durumda platin içeren katyonlar karbon fiberdeki asidik grupların  $H^+$  iyonları ile yer değiştirmektedir. Diğer elektrotlar elektrokatalitik aktivite ve mekanik stabilitelelerini kaybetmeden suda, uzun bir periyotta biriktirilebilmiştir (Jannakoudakis vd., 1984).

Hidrazin ve formik asitin platinize karbon fiberde elektrokimyasal davranışı çalışılmıştır. Platinin çöktürülmesi, fiberde adsorblanan kloroplatinatın redüksiyonundan sonra kontrollü akım ve gerilim kontrollü elektroliz ile gerçekleştirilmiştir. Platin yüzey konsantrasyonu düşük olan elektrotta hidrazin 1,15V'da oksitlenmiştir ve bu noktada formik asit oksidasyon akımı görülmemiştir. Yüzeyde yüksek platin konsantrasyonu için, her iki reaktanın da oksidasyonu platininkine yakın potansiyelde gerçekleşmiştir (Georgolios ve Karabinos, 1990).

Son yıllarda farklı organik substansların elektrokimyasal oksidatif bozunmasının reaktivitesi geniş şekilde incelenmektedir. Oksidatif elektrokimyasal proseslerin çevresel avantajları ve maliyet verimlilikleri vardır. Bu proseslerde hedef, organiklerin  $CO_2$ 'e tamamen oksidasyonu ya da toksik organiklerin bio-uyumlu bileşiklere dönüştürülmesidir. Literatürde okzalik asitin oksidasyonu farklı elektrot malzemelerinde çalışılmıştır. Çoğu araştırma Pt elektrotlar üzerinedir. Ancak paladyum, altın,  $TiO_2$ ,  $WO_x$  ve  $RuO_2$  gibi diğer metaller ve bileşiklerine de ilgi vardır. Okzalik asitin basit ve model teşkil eden bir yapısı olduğundan elektrokimyasal çalışmalarda kullanımları çoktur.

Okzalik asit adsorbsiyonu ve pürüzsüz bir Pt elektrottaki elektro-oksidasyonu incelenmiştir. Çözücü ortam (su, metanol, asetonitril, N-metilpirolidon, dimetilformamid ve karışımları) kadar elektrot katalizörünün (platin, paladyum, iridyum, rodyum, altın, camsi karbon, nikel, osmiyum, Pt-Ti oksit) elektro-oksidasyon oranı üzerine etkisi de çalışılmıştır. Elektrot yüzeyinde tersinir olarak adsorblanan anyon tipi partiküllerin elektro-oksidasyona uğradığı görülmüştür. Adsorbsiyon ve kinetik ölçüm sonuçları aynı şartlarda karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma elektro-oksidasyon mekanizması hakkındaki sonuçları yönlendirmektedir. Adsorblanan anyon tipi partiküllerden elektrotta doğru ilk elektron transferinin, prosesin yavaş adımını olduğu görülmektedir. Adsorblanan oksijen ile prosesin güçlü şekilde tutuklanması kadar, itici güçlerin varlığı sebebiyle yüzey kaplama değişimi ile bu partiküllerin adsorbsiyon

enerjisinin değiştiğinin göz önünde tutulması da kinetik durumları (konsantrasyon, pH, potansiyel etkisi) yorumlama olanağı sağlamaktadır. Alkali çözeltilerde oksidasyon yokluğu, daha anodik potansiyellere doğru oksijen adsorbsiyon bölgesinin değişimi sebebiyle önemlidir (Vassiliev ve Sarghisyan, 1986).

Ti/PbO<sub>2</sub>, yüksek bor içerikli elmas (BDD), platin, altın ve Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrotlarda, devirli voltmetre ve bulk elektroliz yoluyla, asidik ortamda okzalik asitin elektrokimyasal oksidasyonu çalışılmıştır. Çeşitli anodik reaksiyonların mekanizmasının anot malzemesine bağlı olduğu bilindiğinden beri okzalik asitin anodik oksidasyonu, elektrot malzemesinin prosesin optimizasyonu esnasında önemli bir parametre olduğunu açıkça göstermektedir. Okzalik asit çeşitli substratlarda farklı sonuçlar vererek okside olmuştur. Bununla birlikte; BDD, Pt ve Ti/PbO<sub>2</sub> için yüksek akım verimlilikleri bulunmuştur. Ti/PbO<sub>2</sub> için elektrot yüzeyinde oluşan hidroksil radikali ve Pb<sup>(IV)</sup> kısımları ile karboksilik grupların güçlü etkileşimi beklenmiştir. Okzalik asitin Pt elektrotta oksidatif davranışını doğrulacak şekilde bazı durumlarda organik substrat ve elektrot yüzeyi arasında kompleks etkileşimler bulunmuştur (Martinez-Huitle vd., 2004).

#### 1.4 Kullanılan Kimyasalların Standart Yarı Pil Potansiyelleri

İndirgen maddelerin standart yarı pil potansiyellerinin, yakıt pilinde elektrotun kaplanacağı Pt taneciklerinin özellikleri ile ilgisini yorumlamak için literatürdeki değerlere ihtiyaç vardır. Bu bölümde platinat kökü, hidrazin ve okzalik asit ile ilgili elektrokimyasal kaynak taramasını bulacaksınız.

##### 1.4.1 Platinat Anyonu (PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>)

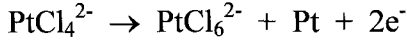
Platin bir geçiş metalidir. Temel oksidasyon basamakları +2 ve +4'tür. Bu basamakların yerini tutan serbest iyonlar sadece düşük konsantrasyonlu sulu çözeltiler halinde hazırlanırlar. Ancak platinat ve platinit kompleksleri çözeltide bulunurlar. Bu bileşenler genelde oksitleri ve komplekslerinden daha kararlılıdır. +1 ve +3 değerlikli bileşikleri (Ör:kloritleri) hazırlanabilir, ancak kararlılıkları çok değildir. Lorenz ve Spielman aşağıdaki denklem için E<sup>o</sup>=-0,726V değerini bulmuştur ve Breau of Standards verileri bununla uyumaktadır (Latimer, 1953):



Birkaç araştırmacı PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> --- PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> çiftinin potansiyelini ölçmüştür. Smith\* bu reaksiyon için -0,792V değerini bulmuştur (Latimer, 1953):



+2 kompleksi bozunma konusunda kararsızdır(Latimer, 1953):



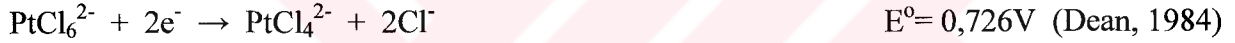
Pourbaix et al. 'un termodinamik datalardan yola çıkarak yaptığı hesaba göre (Bard vd., 1985):



Ginstrup'a göre (Bard vd., 1985):



Platinat anyonları ile ilgili diğer standart yarı pil potansiyeli değerleri aşağıdaki gibidir:



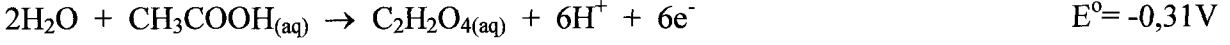
#### 1.4.2 Okzalik Asit (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Karbonun dört değerlik elektronu vardır ve temel karakteristik özelliği; sahip olduğu tetrahedral (dört kenarlı) yapıdaki elektron çifti bağları ve hidrojen, oksijen, sülfür, azot, halojenler ve özellikler karbon atomları ile olan bu bağların fevkalade kararlılığıdır. Karbonun binlerce bileşiği olduğundan karbon atomlarını ve bileşiklerini oksidasyon basamağı açısından sınıflandırmak çok güçtür. Ancak bu sınıflandırma, oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının yazılabilmesi açısından çok gerekli değildir (Latimer, 1953).

Bizim kullanacağımız karbon bileşiği okzalik asittir ve formülü C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'tür. Aşağıdaki reaksiyonda görüleceği gibi okzalik asitin CO<sub>2</sub>'e oksidasyonu nispeten kolaydır. Yine de permanganat kadar güçlü bir oksitleyici ajan ile bu reaksiyon oda sıcaklığında çok da hızlı

\* E.R.Smith, U.S.Bureau Standards J. Research, 5, 735 (1930)

değildir (Latimer, 1953):



Genelde basit alifatik asitlerin redüksiyonu zordur. Aşırı yüksek gerilimli katotlar ile okzalik asit, gliokzalik asit ve glikolik asite redüklenebilir\*.

Aşağıdaki reaksiyon için Latimer'e göre  $E^\circ = -0,49\text{V}$ 'tur (Bard vd., 1985):



Karbonat anyonu içeren bir diğer denklem ise (Bard vd., 1985):



Termodinamik veriler kullanılarak yapılan hesaplamalara göre (Bard vd., 1985):

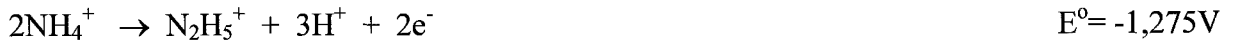


Lange'a göre (Dean, 1984):



### 1.4.3 Hidrazin ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )

Azot, elektronegatifliği yüksek olan bir ametaldir. Azot türevlerinin oksidasyon basamakları -3'ten +5'e değişir. Hidrazinin ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) oksidasyon basamağı -2'dir. Schwarzenbach\*\* ve Ware, Spulnik ve Gilbert\*\*\* hidrazinin ayrışmasını çalışmıştır. Bu çalışmalardan çıkan sonuçlara göre aşağıdaki yarı reaksiyonları hesaplamışlardır (Latimer, 1953):



\* J.Tafel and G.Friedrichs, Ber., 37, 3187 (1904)

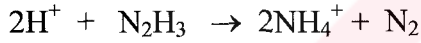
\*\* G.Schwarzenbach, Hevl.Chem.Acta., 19, 178 (1936)

\*\*\* G.C.Ware, J.B.Spulnik and E.C.Gilbert, J.Am.Chem.Soc., 58, 1606 (1936)



Asit çözeltisindeki hidrazinin güçlü bir oksitleyici ajan olabileceği açıktır. Reaksiyon hızı çok yavaştır. Ancak kuvvetli bir redükleyici ajan ile kantitatif olarak titre edilebilir. Bununla birlikte amonyağı hidrazine oksitlemek için güçlü oksitleyici ajanlara gerek duyulur ve bu amaçla genelde klor kullanılır. Bu oksidasyon işleminde hidrazinin daha fazla okside olmasını önlemek için amonyak aşırı olmalıdır. Çünkü yarı reaksiyon potansiyelinin de işaret ettiği gibi bu noktada hidrazin çok kolay bir şekilde azota dönüşmektedir. Hidrazinin hidroksilamine oksidasyonunun potansiyeli çok yüksektir ve bu reaksiyonun gerçekleştiğine dair hiçbir kanıt yoktur (Latimer, 1953).

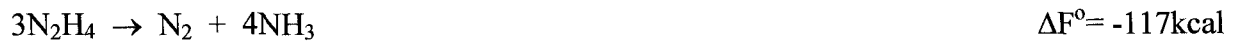
Bray ve Cuy\* hidrazinin oksidasyonunu çalışmışlar ve hidrazinin  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{N}_2$  moleküllerini elde etmek için azota oksidasyonunun,  $1\text{e}^-$  oksitleyebilen ajan niteliğindeki bazı belirteçlerin (Ör: iyot) niceliğine bağlı olduğunu bulmuşlardır. Bray ve Cuy  $\text{N}_2\text{H}_3$ 'ün ilk ürün olduğunu ve mekanizma olarak aşağıdaki denkleme göre bozduğunu farz ettiler (Latimer, 1953):



Oksidasyon demir iyonları ile beraber yer alır. Çünkü  $\text{N}_2\text{H}_3$ , bu maddeden daha güçsüz oksitleyici ajan olmalıdır (Latimer, 1953).



Potansiyel değerlerinden de tahmin edildiği gibi hidrazin kendini azot ve amonyum şekline oksitleme ve redükleme hususunda yeterlidir (Latimer, 1953):

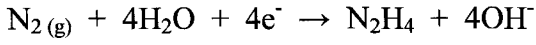


Reaksiyon katalizörü olan Pt'in varlığında bazik çözeltiler açık şekilde daha karardır (Latimer, 1953).

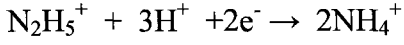
İlgili diğer denklemler ve yarı pil potansiyelleri aşağıdadır:



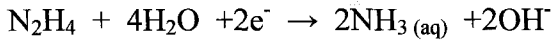
\* W.C.Bray and E.J.Cuy, J.Am.Chem.Soc., 46, 1786 and 1810 (1924)



$$E^\circ_{\text{B}} = -1,16\text{V} \text{ (Bard vd., 1985)}$$



$$E^\circ = 1,275\text{V} \text{ (Bard vd., 1985)}$$



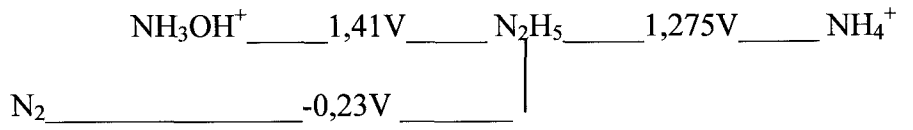
$$E^\circ = 0,1\text{V} \text{ (Bard vd., 1985)}$$

İlgili potansiyel diyagramları aşağıdaki gibidir (Bard vd., 1985):

Asidik çözeltide;

Oksidasyon                      0                      -1                      -2                      -3

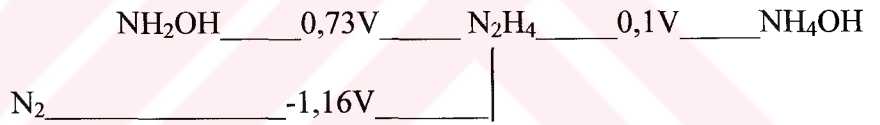
Basamağı



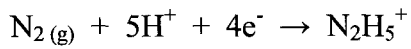
Bazik çözeltide;

Oksidasyon                      0                      -1                      -2                      -3

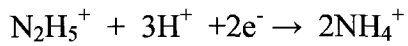
Basamağı



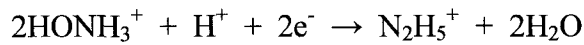
Lange'a göre (Dean, 1984):



$$E^\circ = -0,23\text{V}$$



$$E^\circ = 1,275\text{V}$$



$$E^\circ = 1,41\text{V}$$

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA VE ANALİZ TEKNİKLERİ

Bu çalışmada Pt-Rh-C kompozit elektrotun bileşenlerinden biri olan platinin sabit standart potansiyelde farklı indirgen maddeler kullanılarak elde edilmesi ve elde edilen Pt partiküllerinin tanecik boyutu ve aktifliğinin araştırılması çalışılmıştır. Çalışmanın esas hedefi; platin partiküllerinin partikül boyutu ve aktifliğinin, indirgen maddenin  $E^0$  standart yarı pil potansiyelinden ne şekilde etkilendiğini saptamaktır.

Çizelge 2.1 Deneysel çalışmada kullanılan malzeme ve cihazlar

Cihaz veya Malzeme	Miktarı	Özellikleri
Düz büret	1	Teknik Cam, DILEX EX 25±0,03ml
Manyetik Karıştırıcı	1	IKA® RH-KT/C
Su Banyosu	1	JULABO, Ultratemp FP35-HC
Santrifüj	1	Nüve®, NF 615
Hücre	1	Borucam, Çift cidarlı ve çift giriş çıkışlı (150ml)
SEM	1	JEOL, JSM-5410LX Scanning Microscope
Zetasizer	1	MALVERN Instruments, Zetasizer 3000 HSA
Hekzakloroplatinat asidi	5gr	Sigma-Aldrich, Fluka Chemica GmbH, Hygroscopic, Photosensitive, Purum~%38Pt, Mr 409,82+aq
Hidrazin	100ml	Sigma-Aldrich, Aldrich Chemical Company Inc., %35(ağ.)'lik sulu çözelti, d 1,011
Okzalik asit	100gr	Sigma-Aldrich, Sigm-Aldrich Laborchemikalien GmbH, M 126,07g/mol, di hidrat
Hidroklorik asit	100ml	Carlo Erba Reagent, %35, Mr 36,461, d 1,184

Çalışmanın sonuçları denenen farklı indirgen maddelerin çalışma sonuçları ile beraber

değerlendirilecektir. Bu değerlendirme kapsamında; indirgen maddelerin  $E^0$  standart yarı pil potansiyelleri ile elde edilen platin partiküllerinin boyutu ve zeta potansiyeli arasında grafikler oluşturularak platini indirgemek için en uygun  $E^0$  standart yarı pil potansiyeline sahip indirgen madde seçilecektir. Sonuçlara göre çalışmanın ilerleyen aşamalarında, aynı metotla platin temelli kompozit elektrotlar sentezlenerek hazırlanacak bir yakıt pilinin performansının test edilmesi düşünülmektedir.

Deneysel çalışmada kullanılan tüm malzeme ve cihazlar ile bunların özellikleri Çizelge 2.1'de görülmektedir. Platin eldesi için kullanılan yöntem formik asit metodudur ve metal taşıyıcı yapıların kimyasal açıdan formik asit ile redüklenmesi prensibine dayanmaktadır. Şu an ki çalışmanın redükleyici maddeleri farklı  $E^0$  standart yarı pil potansiyelleri sebebiyle hidrazin ve okzalik asittir.

## 2.1 Deneysel Çalışma

Deneysel çalışmada öncelikle deneyin parametreleri belirlenmiştir. Bu parametreler amaca uygun şekilde sabitlenerek denenmiş, bundan sonra da çalışmalara başlanmıştır.

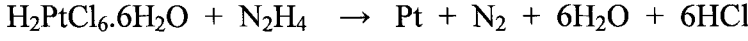
### 2.1.1 Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyslerde sabit şartlarda elde edilecek Pt partikülleri araştırıldığından, deneylere başlamadan önce kimyasalların sabit konsantrasyondaki çözeltileri hazırlanmıştır ve tüm deneylerde reaksiyon çözeltisi ve indirgen madde konsantrasyonu sabit olacak şekilde çalışılmıştır. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılmış ve konsantrasyonlar mol bazında sabit tutulmuştur. Ayrıca dikkat edilmesi gereken bir diğer husus da platinat kökünün denklemidir. Literatürde platinat anyonu ile ilgili bir çok denklik vardır. Bunların bir kısmı iki adımlı, diğer kısmı ise tek adımlı reaksiyonlardır. İki adımlı reaksiyonlarda yavaş olan adım olayın mekanizmasında en etkili adımdır. Ancak bu reaksiyonların hızları ile ilgili herhangi bir karışıklığa yol açmamak için tek adımlı toplam reaksiyon kabul alınarak reaksiyonlar yazılmıştır.

- Reaksiyon kabındaki çözelti ağırlıkça %5'lik HCl çözeltisi içinde  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  kristalleri çözülerek hazırlanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu olarak 100mg  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  / 100ml %5 (ağ.) HCl seçilmiştir. Ancak ilk denemelerde gözle görünür sonuçlar elde edilemediğinden konsantrasyon 200mg  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  / 100ml %5 (ağ.) HCl olacak şekilde çalışılmaya devam edilmiş ve çöktürülen Pt partikülleri görülmüştür. Bundan sonraki tüm deneylerde bu konsantrasyondaki çözeltiden

hazırlanıp her deney başında reaksiyon kabına 100ml eklenmiştir.

- İndirgen maddelerden Hidrazin ile ilgili reaksiyon aşağıdadır:



İlgili yarı reaksiyonlar ise şöyledir:



Deneylerde kullanılacak kimyasalların hesaplanmasında yukarıdaki eşitlikler kullanılmıştır. Aşağıda kullanılacak kimyasal çözeltilerin hesaplanmasını bulabilirsiniz:

$$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 517,92\text{g/mol}$$

$$\text{N}_2\text{H}_4 : 32,046\text{g/mol}$$

200mg asit içeren çözeltideki Pt'i tam verim ile çöktürmek için,

$$200\text{mg} \cdot (32,046/517,92): 12,375\text{mg saf N}_2\text{H}_4 \text{ gerekir.}$$

Çalışmada %35(ağ)'lik N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> kullanılacağından,

$$12,375\text{mg}/0,35: 35,357\text{mg \%35(ağ)'lik N}_2\text{H}_4 \text{ gerekir.}$$

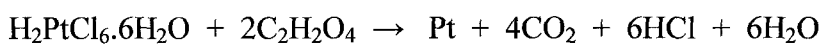
%35(ağ)'lik N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>'in yoğunluğu 1,01 olduğundan 25ml indirgen çözeltisi için bu hammaddeden,

$$35,357\text{mg}/(1010\text{mg/ml}): 0,035\text{ml gerekir.}$$

100ml çözelti hazırlamak istersek,

0,035.(100/25): 0,14ml %35(ağ)'lik N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gerekir. İndirgen maddenin aşırısını kullanmak için %35(ağ)'lik N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>'den 1ml alınarak saf su ile 100ml N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> çözeltisi hazırlanmıştır ve her deneyde bu çözeltiden 25ml kullanılmıştır. Çözelti hazırlanırken hidrazinin kokusunu gidermek amacıyla eş hacimde (1ml) %35-37 (ağ.) HCl eklenmiştir. Bu değer normalde gereken miktarın yaklaşık 7 katıdır ve diğer indirgen madde hesabında da 7 kat fazla madde ilavesine dikkat edilecektir.

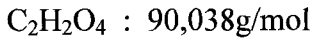
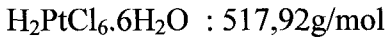
- İkinci indirgen madde olan okzalik asit için ilgili tepkimeler aşağıdadır:



Bu toplam tepkimenin ilgili yarı tepkimeleri ise şöyledir:



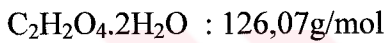
Yukarıdaki denklıklar göz önünde tutularak yapılan hesaplamalar aşağıdadır:



200mg asit içeren çözeltideki Pt'i tam verim ile çöktürmek için,

200mg.(180,076/517,92): 69,538mg saf okzalik asit gerekir.

Deneylerde kullanılan okzalik asit di hidrat olduğundan,



69,538mg.(126,07/90,038): 97,366mg okzalik asit di hidrat gerekir.

Hidrazin kullanımı durumunda 7 kat aşırı madde kullanıldığından bu oran okzalik asit durumuna da yansıtılmalıdır. Saf su ile hazırlanacak 25ml'lik indirgen çözelti sarfiyatında olması gereken:

97,366mg.7: 681,563mg okzalik asit di hidrattır.

Bu hesaba göre okzalik asit için indirgen çözelti konsantrasyonu:

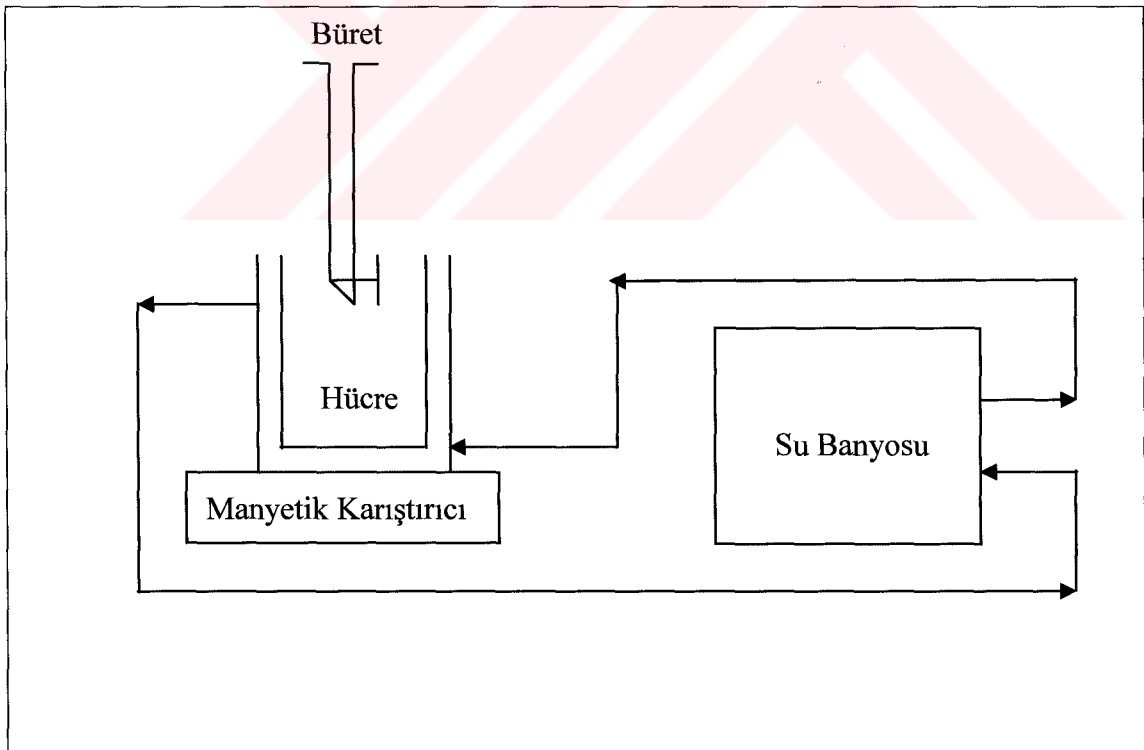
681,563mg.(100/4): 2,726g okzalik asit di hidrat/100ml çözelti'dir.

### 2.1.2 Deneyin Yapılışı

Şekil 2.1'de yapılan deneylerde kullanılan düzen görülüyor. Deneyler, manyetik bir karıştırıcı üzerine yerleştirilen 150ml'lik çift cidarlı ve çift giriş çıkışlı bir hücre içinde gerçekleştirilmiştir. Bu hücre, su banyosuna bağlanarak çalışma sıcaklığının 25<sup>0</sup>C'de tutulması sağlanmıştır. İndirgen maddeler, kabın üzerine gelecek şekilde sabitlenen düz bir büret vasıtasıyla, sıcaklık sabit tutularak (25<sup>0</sup>C) sabit besleme hızında, hücredeki heksakloroplatinat asiti çözeltisine ilave edilmiştir. Reaksiyonun tamamlanması için reaksiyon çözeltisi bir gün bekletilmiştir. Reaksiyon kabında çöken Pt'in ayrılması için reaksiyon çözeltisi santrifüjlenerek tek bir tüpte toplanmıştır. Daha sonra 110<sup>0</sup>C'de etüvde bekletilerek sıvı fazın tümü uçurularak numune saklanmıştır. Partiküllerde safsızlık olmasını

önlemek ve Pt partiküllerinin daha düzenli olmasını sağlamak için numune tüpü aseton ilave edilerek saklanmıştır. Asetonun kullanılmadığı, yani kuru numune ihtiyacı olduğunda veya partiküllerin aktivasyonun ölçülmesi söz konusu olduğunda Pt partiküllerinin bulunduğu tüpten azot gazı geçirilerek hava ile teması kesilmeli ve tüp azot gazı içerir biçimde ağzı kapalı olarak saklanmalıdır.

Santrifüleme esnasında tüplerin üst fazı dekantasyon suyu olarak ayrı kaplarda toplanmıştır. Hidrazin ve okzalik asit için iki ayrı kaptan toplanan dekante suları deneyler bittikten sonra ayrı ayrı kaynatılarak yaklaşık 5 kat derişiklendirilmiştir. Derişiklendirme sonunda iki kaptan farklı gözlemler kaydedilmiştir. Hidrazin ile yapılan çöktürmenin dekante suyunda büyük miktarda Pt çökmesi görülürken, okzalik asit ile yapılan çöktürmenin dekante suyunda az miktarda Pt partiküllerinin yanında okzalik asitin tekrar kristallendiği gözlenmiştir. Kristallenen okzalik asitin tekrar çözünmesi için saf su ile yaklaşık 2 kat seyreltme yapılmıştır. Bu işlemlerden sonra yeteri kadar derişiklenen dekante suları da santrifülenerek çözeltide asılı kalan Pt partikülleri de kazanılmıştır.



Şekil 2.1 Deney düzeneği

Elde edilen Pt partiküllerinin niteliği araştırıldığından aşağıdaki hususlara dikkat edilmiştir:

- Deneylere başlamadan önce sabit bir reaksiyon hızı belirlenmiştir. Bunun için karıştırıcı hızı 3000rpm'de tutulmuştur. Ayrıca manuel büret, büretteki hidrostatik basınç değişimi de göz önünde bulundurularak indirgen maddenin ilk damlası 3sn'de reaksiyon kabına eklenecek şekilde ayarlanmıştır. Bu değer giderek artmış ve hidrostatik basınç sebebiyle deney sonunda 20sn'de bir damla olmuştur. Tüm reaksiyon deney başına 50dak'da 25ml indirgen çözelti sarfiyatı olacak şekilde tamamlanmıştır.
- Su banyosu ile reaksiyon ortamının sıcaklığı 25<sup>0</sup>C'de sabit tutulmuştur. Deneye başlamadan önce reaksiyon kabı ve çözeltisi 25<sup>0</sup>C'ye getirilerek indirgeme işlemine bundan sonra başlanmıştır.
- Deneyle esnasında pH değeri devamlı izlenmiştir. pH değerinin 1 olduğu ve hiç değişmediği gözlenmiştir.
- Deneylede reaksiyonun stökiyometrisi göz önünde bulundurularak indirgen maddenin aşırısı eklenmiştir. Bu yolla elde edilebilecek en yüksek miktarda Pt partikülü çöktürülerek deney sonrası analizler için yeterli miktarda Pt partikülü elde edilmiştir.

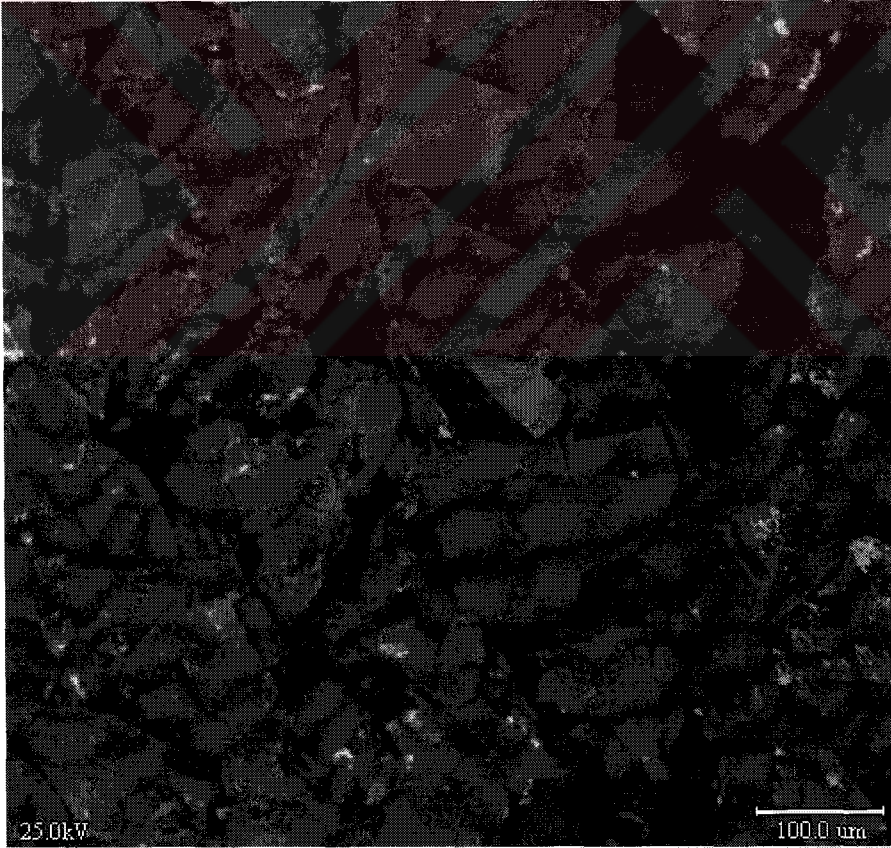
Farklı reaksiyon hızları, pH, sıcaklık değerleri ve konsantrasyonlar ile reaksiyonun verimi ayrıca çalışma konuları olabilir. Burada metodun işleyişi, verdiği Pt partiküllerinin yapısı ve hangi indirgen maddenin ne tip sonuçlar verdiği araştırıldığından tüm bu değerler sabit olacak şekilde çalışılmıştır.

Deneylelerin sonunda, her numune ayrı kapta toplanarak SEM görüntüleme, tanecik boyutu ve dağılımı, aktivasyon ölçümü analizleri yapılmıştır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE ANALİZ TEKNİKLERİ

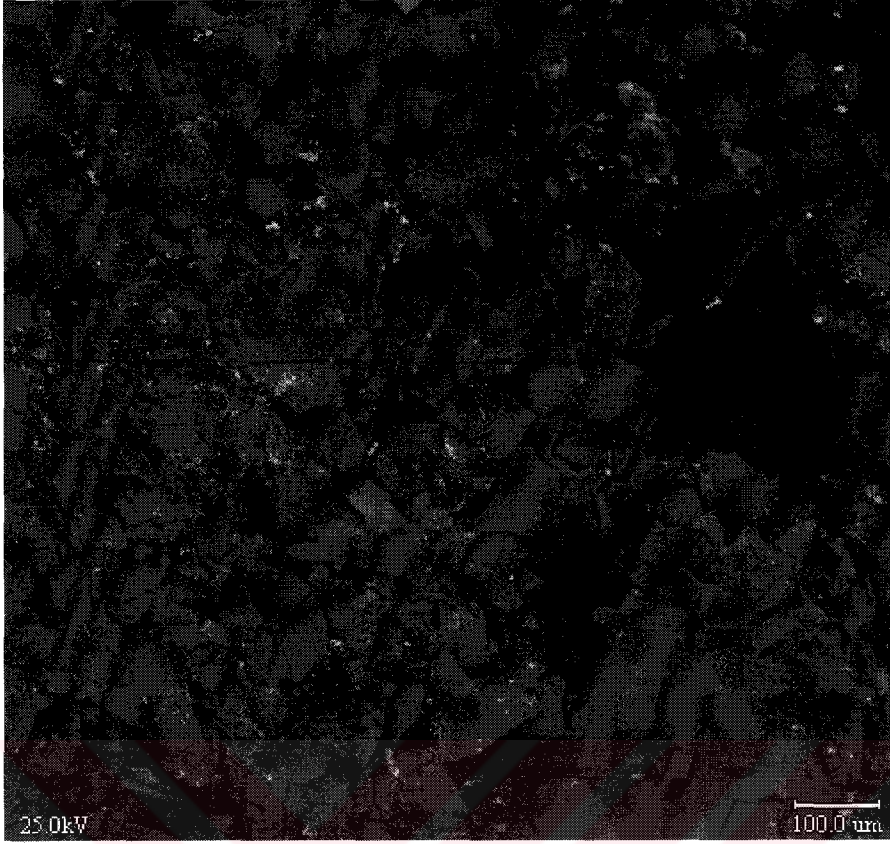
#### 3.1 SEM Görüntüleme

SEM görüntüleri oluşturmak için ışık yerine elektronları kullanan bir mikroskoptur. Görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir\*.Yapılan deneylerde elde edilen Pt partiküllerinin yapısını görmek için SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülemeye JEOL, JSM-5410LX tipi taramalı mikroskop kullanılmıştır. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de Hidrazin kullanılarak çöktürülen Pt partiküllerinin SEM görüntüleri vardır.



Şekil 3.1 Hidrazin ile çöktürülen Pt partiküllerinin 150 büyütmede SEM görüntüsü

\* [www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.html](http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.html).



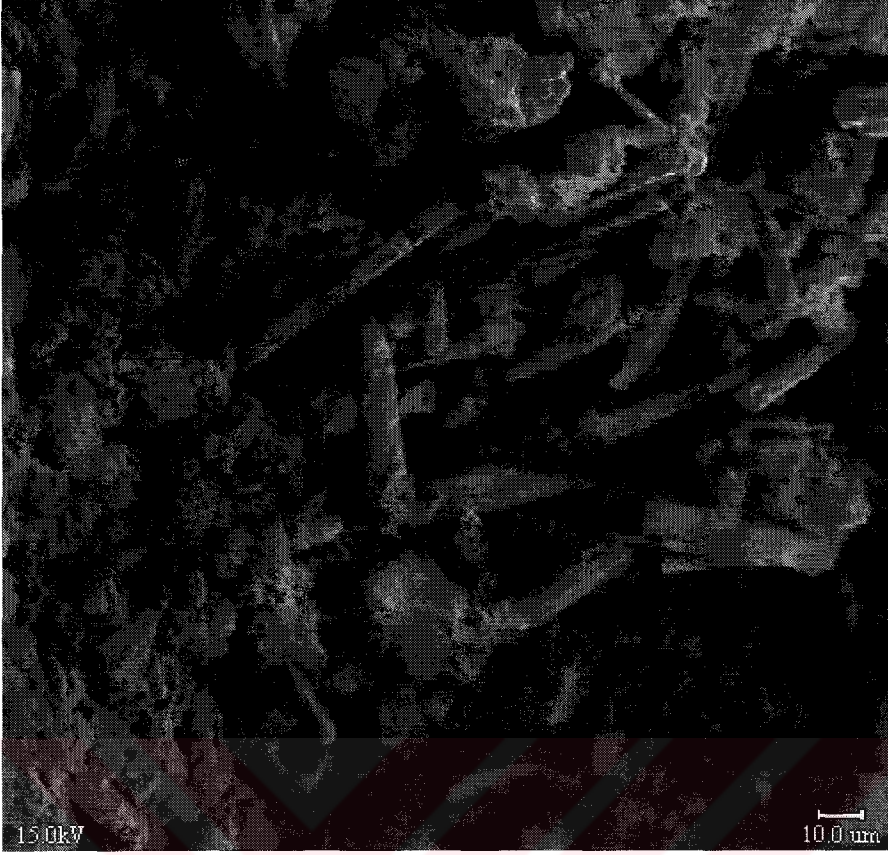
Şekil 3.2 Hidrazin ile çöktürülen Pt partiküllerinin 100 büyütmede SEM görüntüsü

Hidrazin ile çöktürülen Pt partiküllerinde birbirine benzer yapılar görülmektedir. Partiküllerin geometrisi köşeli dörtgenel plaka şeklindedir ve genelde partikül büyüklükleri birbirine yakındır. İndirgeme reaksiyonlarında etkileşen maddelerin  $E^0$  standart yarı pil potansiyelleri birbirinden ne kadar farklı ise reaksiyon o kadar hızlı olur ve çöktürülen partiküller o kadar küçük tanecik yapısına sahip olur. Hidrazinin  $E^0$  standart yarı pil potansiyeli (0,23V) ile platinat anyonunun  $E^0$  standart yarı pil potansiyeli (0,744V) birbirinden çok farklı olduğundan hızlı bir indirgeme işlemi olmuştur. Bu kadar hızlı indirgeme işleminin doğal sonucu olarak, okzalik asit ile elde edilen Pt partiküllerine nazaran daha küçük Pt partikülleri elde edilmiştir. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de okzalik asit kullanılarak çöktürülen Pt partiküllerinin SEM görüntüleri vardır. Bu görüntülerdeki Pt partikülleri uzun prizmatik yapıdadır ve birbirinden oldukça farklı büyüklükte partiküller görülmektedir. Okzalik asitin  $E^0$  standart yarı pil potansiyeli (0,481V) platinat anyonunun  $E^0$  standart yarı pil potansiyeline (0,744V) daha yakın olduğu için Hidrazin ile yapılan indirgeme işlemine göre daha yavaş bir reaksiyon söz konusudur. Birbirine yakın  $E^0$  standart yarı pil potansiyel değerleri ve yavaş indirgeme işleminin sonucu olarak daha büyük ve düzensiz Pt partikülleri elde edilmiştir.



Şekil 3.3 Okzalik asit kullanılarak çöktürülen Pt partiküllerinin 1000 büyütmede SEM görüntüsü

SEM görüntüleme için kullanılan numuneler çöktürme sonrasında etüvde kurutulup aseton ilavesi ile korunan Pt partikülleridir. Isıtma ile derişiklendirilen dekante sularından elde edilen Pt partiküllerinde ısıl işlemin bir etkisi olarak topaklanma görüleceğinden, SEM görüntüleme için sadece ilk çöktürülen partikülleri uygun bulunmuştur. Isıl işlem görmemiş dekante fazında, santrifüjleme esnasında çökmemiş olan daha küçük partiküllerin bulunması ve bu küçük Pt partiküllerinin ısıl işlem ile birbirine tutunmuş şekilde çökeceği unutulmamalıdır.



Şekil 3.4 Okzalik asit kullanılarak çöktürülen Pt partiküllerinin 750 büyütmede SEM görüntüsü

### 3.2 Tanecik Boyutu Analizi

Deneylerde elde edilen Pt partikülleri tanecik boyutu Zetasizer 3000 HSA (MALVERN Instruments) ile ölçülmüştür. Ölçüm prensibi, cihaza yerleştirilen numune küvetindeki partiküllere gelen ışığın kırılması ile tanecik boyutunun hesaplanmasıdır. Ancak ölçümlere başlamadan önce şu hususlara dikkat edilmelidir:

- Ölçüm esnasında kullanılacak numune küveti çizik olmamalı ve safsızlık içermemelidir.
- Ölçüm yapılacak numune, Pt partiküllerinin içinde asılı kalarak iyi disperse olacağı, ışığı iyi geçiren ve olabildiğinde düşük yoğunlukta bir taşıyıcı faz içinde olmalıdır.

Taşıyıcı faz seçiminde önce jelatin çözeltisi denenmiştir. Saf su ile hazırlanan ağırlıkça %5, %1 ve %0,1 yoğunluğundaki jelatin çözeltilerinde istenen ölçümler yapılamamıştır. Jelatin çözeltileri Pt partiküllerini iyi disperse ettiği ve içinde asılı tuttuğu halde yoğunluğu yüksek gelmiştir ve şeffaf bir çözelti oluşmamıştır. Bu durumda jelatin çözeltisinin ışığı geçirgenliği

azaldığından, taşıyıcı faz olarak saf su ve reaksiyon çözeltileri seçilmiştir.

Tanecik boyutu ve zeta potansiyeli ölçümünde Pt partikülü içeren üç tip numune kullanılmıştır:

- Dekante suyu : Dekante suyunda kalan Pt partikülleri vardır. Bu partiküller santrifüj kuvvetine karşı sıvı fazda asılı kalan partiküllerdir. Ancak derişiklendirme esnasında, ısıtıl işlemden geçtikten sonra partiküllerin bir kısmının topaklanması ihtimali unutulmamalıdır. Burada amaç dekante suyunda kalan Pt partiküllerini görmektir.
- Dekantasyon sonrası : Reaksiyon ile ilk çöken Pt partiküllerinin tanecik boyutunu ölçmek için, çöktürülen Pt partiküllerinin taşıyıcı faz olarak saf su içinde dağılmış halidir.
- Dekantasyon öncesi : Çöktürülen Pt partiküllerinin taşıyıcı faz olarak dekante suyunda tekrar dağıtılmış halidir. Dekante suyuna uygulanan ısıtıl işlem ile derişiklendirme esnasında olabilecek topaklanmalar göz ardı edilirse reaksiyonun bittiği andaki santrifüjlenmemiş reaksiyon çözeltilisi olarak kabul edilebilir.

Bu üç durum için tanecik boyutu ölçümleri yapılarak karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de Hidrazin ve okzalik asit ile çöktürülen Pt partiküllerinin tanecik boyutu ölçümleri görülüyor. Her durum için, 10 okutmalık üç ölçüm yapılmıştır. Ortalamalar ve sonuçlar aşağıdadır:

Çizelge 3.1 Hidrazin ile çöktürülen Pt partiküllerinin tanecik boyutu dağılımı (nm)

Ölçüm	Dekante Suyu	Dekantasyon Sonrası	Dekantasyon Öncesi
1	2395	6249,3	4725,3
2	925,5	26467	3569,2
3	5760,4	6765,3	32852,4
4	1811	6627,4	11206,6
5	0	7660,7	9046,4
6	3648,1	7674,2	5006,3
7	869,8	6690	5601,1
8	1243,1	6444,6	5967,7
9	363,1	4854,1	8052,2
Ortalama1	1988,4	14670,1	12368,7
1	1665,2	4314,3	13528,5
2	1915,1	5953,4	8094,6
3	1710,4	8802,8	8509,8
4	0	4291,1	10979
5	3248	4260	6017,2
6	2447,2	3794,5	7665
7	4194,8	4699,5	3870,5
8	755,7	3461,3	20743,5
9	1633,9	4553,5	2369
Ortalama2	0	4268,6	8857,1
1	66039,6	12473	5915,9
2	11155,5	13764,1	15914,7
3	404,7	9332	8107,7
4	9704,4	4332,7	4607,8
5	5180	3679,9	2974,8
6	1063,7	5595,1	3905,8
7	10437,4	5302,4	3322,8
8	1581,2	10700,4	4989,2
9	2355,1	8424,2	9979,4
Ortalama3	7095,1	5837,6	6780,7
Genel Ortalama	3027,8	8258,8	9335,5

Çizelge 3.2 Okzalik asit ile çöktürülen Pt partiküllerinin tanecik boyutu dağılımı (nm)

Ölçüm	Dekante Suyu	Dekantasyon Sonrası	Dekantasyon Öncesi
1	3729,6	32380,8	28103,7
2	246380	22131,1	221682
3	4811,5	115126	8686,1
4	3705,7	2958	79216,2
5	7869,8	6344,5	21369,4
6	1933,5	8923,1	7807,5
7	20898,5	30330,2	9413,9
8	2839,4	7414,9	4559,1
9	2227,8	9154,4	2226,4
Ortalama1	1886,4	73731,3	31286,5
1	15,68,7	22879	3914,5
2	143,7	20708,4	7502,4
3	3120	5457	3617,6
4	6220,2	51540,8	2397,5
5	2281,1	15210,3	43294,7
6	5183,1	1463,3	6996,2
7	5434	13709,9	2747,4
8	2580,6	1798,7	52772
9	439	2615,6	8893,9
Ortalama2	3013,1	13152	29443,4
1	1094	12882,8	14371,6
2	132,8	16782,6	7460,4
3	3951,9	924,4	3627,8
4	0	5367,7	5927,4
5	23867,1	3425,9	454511
6	6147,9	2013,8	4811,2
7	169,7	34592,4	9269,2
8	963,3	18295,3	6394,9
9	174,9	6475,9	3197,7
Ortalama3	3178,4	5471,9	279503
Genel Ortalama	2692,6	30785,1	113411

Çizelge3.1 ve Çizelge 3.2'ye göre:

- Dekante suyunda asılı kalan Pt partiküllerine baktığımızda; hidrazin ile yapılan deneylerin dekante sularında bulunan Pt partiküllerinin, okzalik asit ile yapılan deneylerin dekante sularında bulunan Pt partiküllerinden daha büyük tanecik yapısına sahip olduğu görülüyor. Deneylerin son aşamasında dekante suları kaynatılarak derişiklendirildiğinde okzalik asit ile yapılan deneylerin dekante sularında, Pt partiküllerinden çok okzalik asit kristalleri oluşumu gözlenmiş ve tekrar seyreltme ile bu kristallenme giderilmiştir. Bu durum; ısıtma işleminin okzalik asit ile yapılan Pt çöktürme işlemine daha az etki ettiğini gösteriyor. Okzalik asit ile yapılan deneylerde

oluşan Pt partiküllerinin daha küçük olması ısıtma işleminin reaksiyonu, hidrazine nazaran hızlandırıcı etkisi olmadığı anlamına gelmektedir. Hidrazin ile yapılan deneylerde dekante suyunda tanecik boyutu dağılımının düzensiz olması, hem dekante sularına uygulanan ısıtma işleminin reaksiyonu hızlandırdığı hem de topaklanma ihtimalinin yüksek olduğu anlamına gelir.

- Dekantasyon sonrasında ilk çöktürülen Pt partiküllerine bakıldığında Okzalik asit ile çöktürülen Pt partiküllerinin, hidrazin ile çöktürülen Pt partiküllerinden çok daha büyük tanecik yapısına sahip olduğu görülmektedir. Tanecik boyutu dağılımına baktığımızda da okzalik asit ile çöktürülen Pt partikülleri daha düzensiz boyut dağılımı vermektedir. Bu, indirgen maddelerin standart yarı pil potansiyellerinin farklılığı ile açıklanabilir. Okzalik asit daha düşük standart yarı pil potansiyellerine sahip olduğundan daha yavaş bir reaksiyon meydana gelmiştir ve oluşan Pt partikülleri de daha iri tanecik yapısındadır. Hidrazin ile platinat anyonunun standart yarı pil potansiyeli birbirinden daha farklı olduğundan daha hızlı reaksiyon sonucunda daha küçük tanecikler oluşmuştur.
- Dekantasyon öncesi olarak nitelendirdiğimiz ölçüm numunelerinin tanecik boyutu ölçümleri, okzalik asit ile yapılan deneylerin standart pil gerilimi farkı daha küçük olduğundan dekante sularında daha büyük partiküllerin oluştuğu izlenimini desteklemektedir. İlave olarak; okzalik asit ile yapılan deneylerde reaksiyon ortamının yoğunluğunun, hidrazin ile yapılan deneylerdeki reaksiyon ortamlarının yoğunluğuna nazaran daha yüksek olduğunu taşıdığı partiküllerin büyüklüğünden anlayabiliriz.

Tanecik boyutu ölçümlerinde hidrazin deneyi numuneleri zaman zaman ölçüm vermemiştir ve ölçüm tablosuna '0' olarak yansımıştır. Bunun durum, hidrazin deneyleri numunelerindeki taneciklerin ışığı bazen çok az kırdığı ve cihazın ölçüm yapmada zorlandığı anlamına gelmektedir ve hidrazin ile elde edilen Pt partiküllerinin tanecik boyutunun okzalik asit ile elde edilen Pt partiküllerinden küçük olması ile örtüşmektedir.

Ayrıca, deneylerde oluşan Pt partiküllerinin SEM görüntülerini de göz önünde bulundurursak okzalik asit ile elde edilen Pt partiküllerinin prizmatik yapısından ötürü tanecik boyutu hidrazin ile elde edilen partiküllerinkinden oldukça farklı olacaktır. Çünkü ölçüm esnasında ışık numuneye farklı açılardan gelip numuneye çarptıktan sonra kırılmaktadır. Geometri farklılığı tanecik boyutunu etkileyecektir.

### 3.3 Zeta Potansiyeli Ölçümü

Zeta potansiyeli, bir partikülün sıvı ortamda dağılması esnasında partikül yüzeyinde oluşan elektrik yüküdür. Bir başka deyişle partikülün sıvı ortamdaki bir yapıyı adsorblama açısından aktivitesidir\*. Ölçümler esnasında katı partikül içeren numune cihazın içindeki sıvı kanalına gönderilir ve nununenin kanaldan geçişi esnasında ışık aracılığıyla katı partiküllerin etrafındaki sıvı film tabakasının potansiyeli ölçülür. Deneylerde elde edilen Pt partiküllerinin zeta potansiyeli Zetasizer 3000 HSA (MALVERN Instruments) ile ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Çizelge 3.3'de görülmektedir:

Çizelge 3.3 Hidrazin ve okzalik asit ile çöktürülen Pt partiküllerinin zeta potansiyeli ölçümleri (mV)

Ölçümler	Hidrazin			Okzalik Asit		
	Dekante Suyu	Dekantasyon Sonrası	Dekantasyon öncesi	Dekante Suyu	Dekantasyon sonrası	Dekantasyon öncesi
1	3	2,9	7,8	6,8	2,6	5,2
2	10,2	2,1	6,5	8,2	4,2	4,3
3	9,9	1,2	10,6	5,3	3,7	11,4
4	10,9	4,2	10,7	7	3,5	11,1
5	4,4	2,1	12,7	5,7	3	7,8
6	11,6	3	7,8	7,3	5,1	10,1
7	8,9	2,3	8,5	8,4	3,1	11,9
8	10,9	2,2	11,5	7,2	6,2	10,3
9	10,9	4,3	6,1	6,7	5,2	4,2
10	11,3	1,8	12	8,8	4,4	8,4
Ortalama	9,2	2,6	9,4	7,1	4,1	8,5

Hidrazin standart yarı pil potansiyeli sebebiyle okzalik asit ile kıyaslandığında daha küçük partiküller çöktürmüştür. Çizelge 3.3'ün geneline bakıldığında küçük partiküllerin daha büyük zeta potansiyeline sahip olduğu görülüyor. Dekante suyu ve dekanstasyon öncesi durumunun zeta potansiyeli değerleri daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebinin çözelti fazında asılı kalan maddelerin daha aktif Pt partikülleri olduğu tahmin ediliyor. Ayrıca dekanstasyon öncesi suyu içeren her iki durumda da tanecik boyutu dağılımı, dekanstasyon sonrası durumuna göre daha geniş bir aralık vermektedir. Tanecik boyutunun en küçük ve en büyük değerleri içerdiği bu durumlarda aktif yüzeylerin çok olması zeta potansiyelinin de buna bağlı olarak yüksek olması normaldir.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Pt-Rh-C kompozit elektrotun bileşenlerinden biri olan Pt, farklı indirgen maddeler kullanılarak sabit şartlarda indirgenmiş, elde edilen Pt'in SEM görüntüleri, tanecik boyutu ve zeta potansiyelleri incelenmiştir. Deneyler, farklı  $E^0$  standart yarı pil potansiyellerindeki indirgen maddelerin, çöktürülen Pt partiküllerinin tanecik yapısını ve taneciklerin aktifliğini ne şekilde etkilediğini araştırmak amaçlıdır.

Çalışmalardan çıkarılan tüm sonuçlar özet ile aşağıdaki gibidir:

- Hekzakloroplatinat asidinden Pt'in çöktürülmesi reaksiyonunda, indirgen maddelerin  $E^0$  standart yarı pil potansiyellerinin önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Reaksiyon hızı ile indirgen maddenin platinat anyonu ile olan  $\Delta E^0$  standart pil gerilimi farkı doğru orantılıdır. İndirgen maddenin  $E^0$  standart yarı pil potansiyeli değeri platinat anyonunun  $E^0$  standart yarı pil potansiyeli değerine yaklaştıkça reaksiyon yavaşlamaktadır, uzaklaştıkça daha hızlı reaksiyon oluşmaktadır.
- $\Delta E^0$  standart yarı pil potansiyeli farkının büyük olduğu hızlı reaksiyonda Pt'in tanecik boyutu küçüktür ve tanecikler daha düzenlidir. Bunun aksine standart yarı pil potansiyeli farkı küçük olan reaksiyonda, daha iri Pt tanelerinin oluşmaktadır ve tanecik boyutu dağılımı daha düzensizdir.
- Pt çöktürme konusunda indirgen maddelerin standart yarı pil potansiyelleri ile zeta potansiyelleri arasında ters orantının varlığı gözlemiştir. standart yarı pil potansiyeli düşük olan indirgen madde ile çöktürülen Pt partiküllerinin zeta potansiyelleri her durumda, standart yarı pil potansiyeli daha yüksek olan indirgen ile çöktürülen Pt partiküllerinin zeta potansiyellerinden daha yüksek çıkmıştır. Ancak ilk çöktürülen Pt partiküllerinin aktifliği her zaman daha düşük olmuştur. Çözelti fazında asılı kalan Pt partikülleri zeta potansiyeli kavramı ile uyuşur biçimde daha yüksek potansiyele sahiptir.
- Deneylerdeki ilk gözlemler, hidrazinin daha kararlı bir tavır gösterdiği doğrultusundadır. Hidrazin ile olan reaksiyonun  $\Delta E^0$  standart standart yarı pil potansiyeli farkı daha büyük olduğundan daha hızlı bir reaksiyon oluşmuştur ve bunun sonucunda oluşan taneciklerin boyutu daha küçük ve tanecik boyutu dağılımı daha düzenlidir. Ancak oksalik asit ile olan reaksiyonda  $\Delta E^0$  standart yarı pil potansiyeli farkının küçük olmasının doğal bir sonucu olarak daha büyük Pt tanecikleri ve daha

düzensiz tanecik boyutu dağılımı görülmüştür.

- Bu durumda indirgen madde olarak okzalik asit bize daha geniş aralık verdiği için; pH'ın değiştiği durumlarda, farklı konsantrasyonlarda ve katalizörlü ortam deneylerinde farklı sonuçlar elde etmek mümkündür. Bunun yanında hidrazin daha kararlı bir yapı sergilediğinden pH, konsantrasyon farklılıkları ve katalizörlü ortam gibi deneysel parametrelerin farklılık gösterdiği çalışmalarda değişik sonuçlar verme ihtimali düşüktür. Ancak sıcaklık değişimi ile oluşacak Pt partiküllerinin incelenmesi söz konusu olduğunda durum farklı olabilir. Çünkü ısı işlemi ile derişiklendirilen dekante sularına baktığımızda okzalik asit ile yapılan deneylerin dekante suyu ısı işlemi hidrazinde olduğundan daha az cevap vermiştir. Hidrazinin her açıdan iyi bir indirgen olduğu görülmüştür. Yine de her iki indirgen madde için de bundan sonraki deneylerde, deney parametrelerinin değiştiği durumlar incelenmelidir.



**KAYNAKLAR**

- Akyalçın, L., Kaytakoğlu, S., (2001), “Yakıt Hücreleri”, TMMOB Makine Mühendisleri Odası II. Çevre Kongresi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Balkan, Ö., Kaya, Y. H., Özdemir, E., (2003), “Enerji Teknolojileri”, Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, İstanbul.
- Bard, J. A., Parsons, R., Jordan, J., (1985), Standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker Inc., New York and Basel.
- Berkem, A. R., Berkem, M. L., Baykut, S., (1994), Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3628, 81.
- Berkem, M., (1981), Kimya ve Sanayi Üç Ayda Bir Yayınlanan Bilimsel ve Ekonomik Meslek Dergisi, Türk Kimya Derneği, XXVII, 125-128, 32-43.
- Dean, A. J., (1984), Lange’s Handbook of Chemistry, McGraw-Hill Inc., New York.
- Georgolios, N., Karabinos, P., (1990), “Electrochemical Behaviour of Hydrazine and Formic Acid on Platinized PAN-based Carbon Fibres”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 280, 2, 403-414.
- Jannakoudakis, A. D., Theodoridou, E., Jannakoudakis, D., (1984), “Electrochemical Behaviour of Platinized Carbon Fibre Electrodes”, Synthetic Metals, 10, 2, 131-140.
- Kiros, Y., (1996), “Electroanalytic Properties of Co, Pt and Pt-Co on Carbon for the Reduction of Oxygen in Alkaline Fuel Cells”, Journal of the Electrochemical Society, 143, 2152.
- Kiros, Y., Schwartz, S., (2000), “Long-Term Hydrogen Oxidation Catalysts in Alkaline Fuel Cells”, Journal of Power Sources, 87, 101-105.
- Kubasov, V., Zaretsky, S., (1987), Introduction to Electrochemistry, Mir Publishers, Moscow.
- Kutun, Ş., (1993), “Yakıt Pilleri ve Son Gelişmeler”, Bitirme Tezi, İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü.
- Latimer, W. M., (1953), The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice-Hall Inc., New York.
- Martinez-Huitle, C. A., Ferro, S., De Battisti, A., (2004), “Electrochemical Incineration of Oxalic Acid – Role of Electrode Material”, Electrochimica Acta, 49, 22-23, 4027-4034.
- Rao, C. R. K., Pushpavanam, M., (2001), “Electroless Deposition of Platinum on Titanium Substrates”, 68, 1-3, 62-65.
- Santiago, E. I., Camara, G. A., Ticianelli, E. A., (2003), “CO Tolerance on PtMo/C Electrocatalysts Prepared by the Formic Acid Method”, Electrochimica Acta, 48, 23, 3527-3534.
- Steinmetz, P., Alperine, S., Friant-Constantini, A., Josso, P., (1990), “Electroless Deposition of Pure Nickel, Palladium and Platinum”, Surface and Coatings Technology, 43-44, 1, 500-510.
- Touroude, R., Girard, P., Maire, G., Kizling, J., Boutonnet-Kizling, M., Stenius, P., (1992), “Preparation of Colloidal Platinum/Palladium Alloy Particles from Non-ionic

Microemulsions: Characterization and Catalytic Behaviour”, *Colloids and Surfaces*, 67, 9-19.

Vassiliev, Y. B., Sarghisyan, S. A., (1986), “Electro-oxidation of Oxalic Acid”, *Electrochimica Acta*, 31, 6, 645-655, 1986.

Wilson, M., Garzon, F., Sickafus, K., Gottensfeld, S., (1993), *Journal of Electrochemical Society*, 140, 2872.



**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	04.09.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1987-1994	Erenköy İntaş Lisesi
Lisans	1996-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2001-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

