

168404

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAKIT PİLLERİ İÇİN TASARLANAN
Pt-C-Os ELEKTROTUN ELDESİ

Kimya Müh. Özlem KARAKUŞ

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Prof. Dr. Hüseyin AFSAR (YTÜ)

Yrd. Doç. Dr. Burcu Çorbacıoğlu (YTÜ)

Tez Savunma Tarihi: 22.06.2005

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. YAKIT PİLLERİ.....	4
2.1 Yakıt Pili ve Çalışma Prensibi.....	5
2.2 Yakıt Pili'nin Diğer Enerji Sistemlerine Göre Avantajları ve Dezavantajları	7
3. POLİMER ELEKTROLİT MEMRANLI YAKIT PİLİ (PEM).....	9
3.1 Elektrotlar.....	10
3.1.1 Katalizör Tabakası	13
3.2 Katalizör Destekler	13
3.3 Katalizör Tabaka Dizayını.....	14
3.4 Karbon Destekli Platin Katalizör Elektrodun Hazırlama Yöntemleri	16
4. DENEYSEL	18
4.1 Deneylede Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.....	18
4.2 Deneylein Yapılışı	22
4.3 Deneyle Sonuçları	26
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	74
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ.....	78

KISALTMA LİSTESİ

D	Dekante suyu
DE	Dekante Edilmiş
DS	Dekantasyon Sonrası
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası
MEA	Membran Elektrot Bileşimi
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pili
PEMFC	Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili
PTFE	Politetrafluoroethylene
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işınları Difraktometresi



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Yakıt pilinin yapısı	6
Şekil 3.1 Proton değişim membranlı yakıt pili	9
Şekil 3.2 PEM yakıt pilinin yapısı	11
Şekil 4.1 Deney düzeneği	23
Şekil 4.2 Sodyum sülfid kullanılarak elde edilen platin partikülleri	26
Şekil 4.3 Hidroksilamin hidroklorür ile nötral ortamda elde edilen platin partikülleri	27
Şekil 4.4 Hidroksilamin hidroklorür ile asidik ortamda elde edilen platin partikülleri	27
Şekil 4.5 Sodyum sülfid kullanılarak 25°C'de pH=4'de elde edilen platin partikülleri	46
Şekil 4.6 Sodyum sülfid kullanılarak 25°C'de pH=7'de elde edilen platin partikülleri	46
Şekil 4.7 Sodyum sülfid kullanılarak 25°C'de pH=10'da elde edilen platin partikülleri	46
Şekil 4.8 25°C'de pH değerlerine karşı ortalama platin tanecik boyutu	59
Şekil 4.9 Sodyum sülfid kullanılarak 40°C pH=10'da elde edilen platin partikülleri	60
Şekil 4.10 Sodyum sülfid kullanılarak 40°C pH=10'da elde edilen platin partikülleri	60
Şekil 4.11 Sodyum sülfid kullanılarak 50°C pH=10'da elde edilen platin partikülleri	65
Şekil 4.12 Sıcaklık değişimine karşı platin partiküllerinin boyutu	71
Şekil 4.13 Sodyum sülfid indirgeni kullanılarak elde edilen Pt-C-Os katalizör	72
Şekil 4.14 Pt-C-Os katalizörün kompozisyon görüntüsü	72
Şekil 4.15 Pt-C-Os katalizörün XRD analizi	73



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Katalizör alaşımları	15
Çizelge 4.1 Hegzakloroplatinat asidinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	18
Çizelge 4.2 Sodyum sülfid'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	19
Çizelge 4.3 Hidroksilamin hidroklorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri	20
Çizelge 4.4 Osmiyum klorür'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri	21
Çizelge 4.5 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu.....	29
Çizelge 4.6 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin saf su içindeki tanecik boyutu	30
Çizelge 4.7 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu.....	31
Çizelge 4.8 $H_3NO.HCl$ ile $pH=4$ 'de elde edilen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu..	33
Çizelge 4.9 $H_3NO.HCl$ ile $pH=4$ 'de elde edilen platinin saf su içindeki tanecik boyutu	34
Çizelge 4.10 $H_3NO.HCl$ ile $pH=4$ 'de indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu ...	35
Çizelge 4.11 $H_3NO.HCl$ ile $pH=7$ 'de indirgenen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu	36
Çizelge 4.12 $H_3NO.HCl$ ile $pH=7$ 'de indirgenen platinin saf su içindeki tanecik boyutu.....	37
Çizelge 4.13 $H_3NO.HCl$ ile $pH=7$ 'de indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu ...	38
Çizelge 4.14 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin dekante suyundaki zeta potansiyeli.....	40
Çizelge 4.15 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin saf su içersindeki zeta potansiyeli.....	40
Çizelge 4.16 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin kurutma sonrası zeta potansiyeli.....	40
Çizelge 4.17 $H_3NO.HCl$ ile $pH=7$ 'de indirgenen platinin dekante suyundaki potansiyeli.....	42
Çizelge 4.18 $H_3NO.HCl$ ile $pH=7$ 'de indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli	42
Çizelge 4.19 $H_3NO.HCl$ ile $pH=7$ 'de indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli	42
Çizelge 4.20 $H_3NO.HCl$ ile $pH=4$ 'de indirgenen platinin dekante suyundaki potansiyeli.....	43
Çizelge 4.21 $H_3NO.HCl$ ile $pH=4$ 'de indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli	43
Çizelge 4.22 $H_3NO.HCl$ ile $pH=4$ 'de indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli	43
Çizelge 4.23 Sodyum sülfid ve $H_3NO.HCl$ indirgenleriyle yapılan deneylerin verileri.....	45
Çizelge 4.24 $25^\circ C$ $pH=4$ 'de indirgenen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu	47
Çizelge 4.25 $25^\circ C$ $pH=4$ 'de indirgenen platinin saf su içindeki tanecik boyutu.....	48
Çizelge 4.26 $25^\circ C$ $pH=4$ 'de indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu	49
Çizelge 4.27 $25^\circ C$ $pH=4$ 'de indirgenen platinin dekante suyu içindeki potansiyeli	50
Çizelge 4.28 $25^\circ C$ $pH=4$ 'de indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli	50
Çizelge 4.29 $25^\circ C$ $pH=4$ 'de indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli	50
Çizelge 4.30 $25^\circ C$ $pH=7$ 'de indirgenen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu	51
Çizelge 4.31 $25^\circ C$ $pH=7$ 'de indirgenen platinin saf su içindeki tanecik boyutu.....	52
Çizelge 4.32 $25^\circ C$ $pH=7$ 'de indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu	53
Çizelge 4.33 $25^\circ C$ $pH=7$ 'de indirgenen platinin dekante suyu içindeki potansiyeli	54
Çizelge 4.34 $25^\circ C$ $pH=7$ 'de indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli	54
Çizelge 4.35 $25^\circ C$ $pH=7$ 'de indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli	54
Çizelge 4.36 $25^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu	55
Çizelge 4.37 $25^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin saf su içindeki tanecik boyutu.....	56
Çizelge 4.38 $25^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu	57
Çizelge 4.39 $25^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin dekante suyu içindeki potansiyeli	58
Çizelge 4.40 $25^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli	58
Çizelge 4.41 $25^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli	58
Çizelge 4.42 Sodyum sülfid ile $25^\circ C$ 'de elde edilen Pt boyut ve potansiyelleri	59
Çizelge 4.43 $40^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin dekante suyundaki boyutu	61
Çizelge 4.44 $40^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin saf su içindeki boyutu.....	62
Çizelge 4.45 $40^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin kurutma sonrası boyutu	63
Çizelge 4.46 $40^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin dekante suyu içindeki potansiyeli	64
Çizelge 4.47 $40^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli	64
Çizelge 4.48 $40^\circ C$ $pH=10$ 'da indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli	64

Çizelge 4.49 Sodyum sülfid ile 40°C’de elde edilen Pt boyut ve potansiyelleri	65
Çizelge 4.50 50°C pH=10’da indirgenen platinin dekante suyundaki boyutu	66
Çizelge 4.51 50°C pH=10’da indirgenen platinin saf su içindeki boyutu	67
Çizelge 4.52 50°C pH=10’da indirgenen platinin kurutma sonrası boyutu	68
Çizelge 4.53 50°C pH=10’da indirgenen platinin dekante suyu içindeki potansiyeli	69
Çizelge 4.54 50°C pH=10’da indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli	69
Çizelge 4.55 50°C pH=10’da indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli	69
Çizelge 4.56 Sodyum sülfid ile 50°C’de elde edilen Pt boyut ve potansiyelleri	70
Çizelge 4.57 Farklı sıcaklıklarda pH= 10’da elde edilen Pt partikül boyutları	70



ÖNSÖZ

Yapılan çalışmalarda Hegzakloroplatinat asidinden sodyum sülfid ve hidroksilamin hidroklorür indirgen maddeleri kullanılarak platin partikülleri elde edilmiş, kullanılan bu kimyasallardan hegzakloroplatinat asidinden platin iyonunu en hızlı indirgeyen madde deneyler sonucunda belirlenmiş, belirlenen indirgen ile platin partikül boyutunu etkileyen etkenler gözönüne alınarak analizler yapılmış ve sonuçları değerlendirilmiştir. Daha sonra uygun çalışma şartlarında Pt-C-Os elektrot elde edilmiş ve analizleri yapılmıştır.

Beni bu günlere getiren sevgilerini ve desteklerini üzerimden eksik etmeyen canım aileme, yaptığım araştırmalarda ve deneysel çalışmalarımda, bana her zaman yardımcı olan ve bilgilerini esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Seyfettin Erturan'a, çalışmalarına destek veren tez asistanım Dr. Zehra Altın ve Yrd.Doç. Burcu Çorbacıoğluna teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Birçok gelişmiş ülkede, başta Japonya, ABD ve Avrupa, petrol ve doğalgaza alternatif olabilecek yakıtların üzerinde çalışmalar yapmaktadır. Bu anlamda hidrojenin 2020'den sonra ticari olarak değer kazanacağı düşünülmektedir. Tahminler hidrojenin 2015'ten itibaren filolarda, 2020'den itibaren de küçük araçlarda kullanılmaya başlanacağı yönündedir. Özellikle petrol şirketleri, hidrojen araştırmalarına ciddi yatırımlar yapmaktadırlar. Yatırımlar, hidrojenin yalnız araçlarda yakıt olarak kullanımını değil, sabit istasyonlarda elektrik üretilmesine yönelik çalışmaları da kapsamaktadır. Elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren hidrojen kullanan yakıt pillerinin, dünyadaki önemi çevre sorunları ve enerji talebinden dolayı gittikçe artmaktadır.

Bu çalışmada düşük sıcaklıklarda yüksek verim sağlayan proton değişim membranlı yakıt pillerinin (PEMFC) performansını artıran Pt-C-Os kompozit elektrot yapımı üzerine araştırmalar yapılmıştır. Pt-C-Os elektrodu yapımının ilk aşaması olan platin partiküllerini elde etmek için, hegzakloroplatinat asidi iki indirgen kullanılarak platine indirgenmiştir. En iyi indirgen madde ve bu indirgen ile en iyi çalışma koşullarını belirlemek için SEM, tanecik boyutu ve zeta potansiyeli analizleri yapılmıştır. Elde edilen Pt-C-Os elektrodun SEM görüntüsü çekilmiş ve XRD analizi yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Yakıt pilleri, PEM yakıt pili, Platin katalizör, Pt-C-Os elektrot.

ABSTRACT

All developed countries are seeking for an alternative fuel to oil. It is thought that hydrogen will rise in value after 2020. It is estimated that hydrogen will be used in fleets from 2015 and in small vehicles from 2020. Especially oil companies make big investments in hydrogen studies. This investments not only include the studies for hydrogen being used as a fuel, but also for electricity production from hydrogen. Importance of fuel cells used hydrogen, which converts chemical energy directly to electrical energy, increase day by day due to environmental issues and demand of energy.

In this study, to increase performance of PEMFCs providing high efficiency at low temperature, for manufacturing Pt-C-Os composite electrode was made alot of researches. First stage of Pt-C-Os electrode manufacturing is to produce platinum particles so hexachloroplatinic acide was reduced using two reducing agent. To determine the best reducing agent and working conditions have been done SEM, particle size and zeta potential analysis. For obtaining Pt-C-Os electrode was shown SEM photograph and XRD analyses of electrode was done.

Keywords: Fuel cells, PEM fuel cell, Platinum catalysts, Pt-C-Os electrode.



1. GİRİŞ

Enerji, insanoglunun temel girdilerinin karşılanmasında, lklelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasında en önemli gereksinimlerden biridir. Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere bağlı olarak enerji gereksinimi giderek artmaktadır. Artan enerji talebinin yanı sıra fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla tükenmektedir. İstatiksel değerlendirmelere göre; dünya enerji ihtiyacının %38.5'ini karşılayan petrolün 41 yıl, %23.7'sini karşılayan doğalgazın 62 yıl, %224.7'sini karşılayan kömürün ise 230 yıl rezerv kullanım süresi bulunmaktadır (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003).

Enerjinin yaşantımızdaki vazgeçilmez yararlarının yanı sıra üretim, çevrim, taşınım ve tüketim sırasında büyük oranda çevre kirlenmesine yol açmaktadır. Enerji üretiminin çevre etkileri değişik biçimlerde değerlendirilebilir. Bu değerlendirmeler, her bir kaynak için birim enerji üretimine karşılık gelen kirlenici madde tip ve miktarları, bunların çevre ve atmosfer içerisinde dağılımları, çalışanların ve halkın sağlığı üzerine etkileri, atığın miktarı ve zehirliliği, uzun dönemde çevre ve ekolojik sistemler üzerindeki etkileri açılarından yapılabilir.

Fosil yakıtlar (kömür, petrol ve doğalgaz), hemen hemen bütün lklelerde temel enerji üretim kaynağı olarak karşımıza çıkarlar. Fosil yakıtların çevre etkileri göz önüne alındığında karşımıza sera etkisi, asit yağmurları ve hava kirliliği çıkar. Bu tür yakıtlardan yanma sonucu enerji elde edildiğinde yanma ürünleri (CO₂, NO_x ve SO₂ gibi gazlar), baca gazı olarak atmosfer içinde dağılırlar. Baca gazları ayrıca uçucu kül ve hidrokarbonları içerirler. Nikel, kadmiyum, kurşun, arsenik gibi zehirli metaller de fosil yakıtların yanması sonucu atmosfere atılan diğer maddelerdir. CO₂, sera etkisi oluşumunda etkin rol oynamaktadır. Artan CO₂ miktarı, yerkürenin sıcaklığının artmasına neden olmakta, bu da iklim dengelerinin bozulmasına yol açmaktadır. SO₂ ve NO_x ise esas olarak asit yağmurlarına yol açmaktadır. Atmosferdeki su buharı ile birleşen SO₂ ve NO_x ise esas olarak asit yağmurlarına yol açmaktadır. Atmosferdeki su buharı ile birleşen SO₂ ve NO_x sülfürik ve nitrik asit oluşturmakta ve bu da dünyanın ekolojik dengesinin bozulmasına neden olmaktadır. Bütün fosil yakıt artıkları kış aylarında pek çok şehrimizi etkisi altına alan hava kirliliğine yol açtığını da unutmamalıyız [1].

Fosil yakıtların çevre etkileri bunlarla da sınırlı değildir. Örneğin kömür madenciliği hem çalışanlara sağlık riski getirmekte, hem de lkmiz için pek yabancı olamayan metan gazı patlamaları nedeni ile ölümlere yol açabilmektedir. Diğer bir sorunla da fosil yakıt

taşımacılığında karşılaşılmaktadır. Petrol taşıyan tankerlerin neden olduğu kazalar yüz binlerce ton petrolün denize yayılmasına neden olmuştur.

Fosil yakıtları esas alan enerji kullanımı; yakıt konusunda dışa bağımlılık, yüksek ithalat giderleri ve çevre sorunları (fosil yakıtların yakılması ile meydana gelen karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan, kükürt dioksit gibi gazların sürekli salınmasından dolayı meydana gelen küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunları oluşmaktadır) gibi olumsuzlukların yanında dünya fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi artmaktadır [2].

Günümüzde rezervleri azalan, çevreyi kirleten fosil enerji kaynaklarının yerine doğa ile dost, yenilenebilir kaynakların kullanımı gündeme gelmiştir. Bu kaynaklar sırasıyla; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi, gelgit enerjisi, sıcaklık gradyant enerjisi ve akıntı enerjisi), biyokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar ile ilgili, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde araştırma, geliştirme, uygulama ve teknolojik çalışmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir [3].

Yenilenebilir enerji kaynaklarını gündeme taşıyan çevre sorunlarının başında sera etkisi gelmektedir. Sera etkisine neden olan gazların başında CO₂ gelmektedir. Sera gazlarının etkisinin azaltılması için birtakım önlemler alınmaktadır. Bunlar sırasıyla; fosil yakıtların tüketiminin azaltılması, bu yakıtların yüksek verimle yanmalarının sağlanması, yanma sırasında oluşan CO₂'in absorpsiyon gibi yöntemlerle tutulması ve karbon sayısı düşük veya hiç karbon içermeyen yakıtların kullanılmasıdır. Günümüzde ulaşım sektöründe emisyonların azaltılması için yakıt tüketiminin azaltılması, alternatif yakıtların kullanılması, ulaşım planlaması, trafik düzenlenmesi gibi önlemler alınmaktadır.

Kısa vade önlemleri içinde, yanma veriminin artırılması üzerinde çalışmalar son hızla devam etmektedir. Ayrıca, kojenerasyon, taşıtlarda tasarım değişiklikleri (yeni enjeksiyon sistemlerinin kullanımı, yanmanın elektronik kontrolü vb.), alternatif yakıtların kullanımı (elektrikli taşıtlar, alkoller, eterler, biyodizel vb.) ve hibrid sistemler gibi teknikler üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Orta ve uzun vadede etkili olacak çözüm olarak ise, yakıt olarak hidrojen veya kolaylıkla hidrojene dönüşebilen yakıtların kullanımı ve bu yakıtların yüksek verimde kullanılmasına olanak tanyacak yakıt pili gibi sistemlerin devreye sokulması öngörülmektedir [3].

Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri (PEMFC) yüksek bir verimle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürme potansiyelinden dolayı en çok araştırılan yakıt pilidir. Yakıt pilinin kalbi, polimer elektrolit membran ve elektrotlardan (anot ve katot) oluşan Membran-Elektrot Bileşimi'dir (MEA). Yakıt hücresi reaksiyonları membran, gaz fazı bölgesi ve katalizör ile tanımlanan elektrotlarda meydana gelir. Elektrokimyasal olarak aktif bileşen katalizördür (Schulze vd.,2003).

PEM yakıt pillerinde katalizör olarak platin kullanılır. MEA'da elektrokataliz katman platin, metal grubuna katılımı ile elektrokimyasal güç, katotta oksijenin indirgenmesi ve hidrojenin anotta yükseltgenmesi ile elde edilmektedir [4].

Pt bazlı elektrokatalizler PEMFC'nin korozif ortamında dengeyi sağlamak için gereklidir. Bunlar ayrıca oksijen indirgenmesi ve hidrojen oksidasyonu için en aktif elektrokatalizlerdir. Platin katalizör oldukça pahalı bir madde olduğu için katalizör miktarı, hazırlanan membranın ekonomik olması ve yakıt pilinin performansını artırmak için minimize edilmelidir. Bunun için karbon üzerine dağıtılmış platin bazlı elektrokatalizler üzerinde birçok araştırma yapılmaktadır .

2. YAKIT PİLLERİ

Yakıt pilleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu enerji üretiminde kullanılan, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli bir pildir. Yakıt gazlarındaki kimyasal enerji, düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir proseste elektrik enerjisine dönüştürülür.

Yakıt pilleri ilk defa 19. yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. İlk pratik yakıt hücreleri Apollo uzay programı için 1960'larda yapılmıştır, günümüzde de hala uzay projelerinde yakıt pillerinin kullanımı devam etmektedir 1839 yılında Sir William Grove seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Daha sonraki yıllarda Grove önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek oluşturduğu bir sistemde daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır [5].

Yakıt pili terimi 1889'da Ludwing Mond ve Charles Langer tarafından Grove'un çalışmaları tekrarlanarak ortaya konmuştur. Mond ve Langer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1.5 W güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip bir yakıt pili geliştirmişlerdir. 1894'de Wilham Oswald kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır. 1932'de Francis T, Bacon ilk başarılı yakıt pilini geliştirmiştir. 1952'de Bacon ve arkadaşları 5 kW'lık güç üreten bir yakıt pili yapmışlardır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring 20 beygir gücünde bir yakıt pili ile çalışan traktör dizayn etmişlerdir. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt pili ile çalışan makinelerin başlangıcı olmuştur.

1960'lı yıllarda NASA yakıt pili teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt pilleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt pillerinin kullanılması, yüksek verim, düşük gürültü ve titreme, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişim membranlı yakıt hücresi kullanılmıştır .

1970'li yıllarda General Motor "Elektrovan" adlı yakıt pili ile çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970'li yıllarda devlet destekli yakıt pili araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuarları kurulmuştur.

Yakıt pili üreticileri, ürettikleri cihazları endüstri makinelerinde ve tesislerde kullanılan eski konvansiyonel yakıt sistemleriyle daha kıyaslanabilir hale gelmesi amacıyla, bu elektrokimyasal cihazların ekonomik yönünü geliştirme yoluna gitmektedir. Bununla birlikte yakıt hücresi gücünü (enerji yeterliliğini), yani asıl emisyonuz etkileşimini ve stabilizesini, fabrika ve makine uygulamaları dışında kalan ürünlerinde dağılımı güç jenerasyonu açmak üzere değerlendirilmektedir.

Yakıt pilleri için yakıt tedarik edecek sistem Fuel Cell Energy tarafından dizayn edilmiştir. Gaz, 1200 °F sıcaklıkta faaliyete geçerek, bir yakıt işleticisine gerek duymaksızın gazı bol hidrojenli bir yakıtı dönüştüren hücre kümelerine yollanmaktadır. Fuel Cell şirketi, örnek teşkil etmesi için Santa Clara' da bir yakıt pili göç tertibatı kurmuştur ve faaliyete sokmuştur. 1996 ve 1997 yılları boyunca %44'lük yeterlikte 2 MW' lık elektrik üreten 16 yakıt pili kümesine dakikada 2.56 standart ft³'lük doğal gaz verilmiştir. Kimya mühendisi ve Fuel Cell' de sistem geliştirme yöneticisi olan George Stainfeld; deneme tertibatı için yedek yakıcı kullandıklarını, daha sonrakilerde bu yakıcının olmayacağını ve %49'luk elektrik yeterliliği sağlanacağını açıklamıştır.

2.1 Yakıt Pili ve Çalışma Prensibi

Yakıt pili, kimyasal enerjiyi belli bir verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal ünite olarak tanımlanabilir. Yakıtta kimyasal biçimde depolanmış enerji elektrokimyasal bir işlem sonucu, direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürülmektedir [6,7].

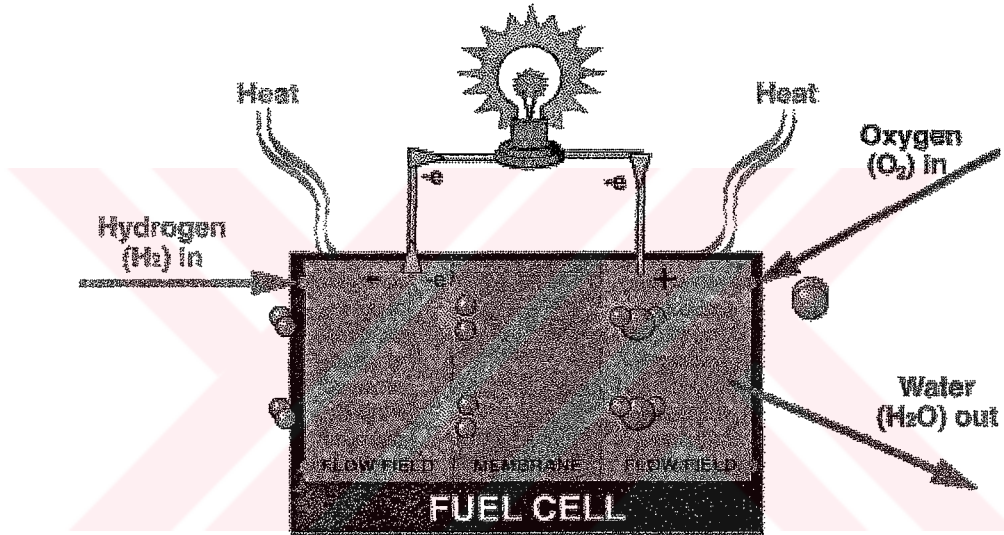
Yakıt pili güç sistemlerine karşı ilginin giderek artması, temiz çevre, küresel ısınma, enerji kaynaklarının tükenmeye yüz tutması ve var olan kaynakların politik olarak kararsız bölgelerde bulunması gibi olumsuzluklardan kaynaklanmaktadır.

Yakıt pilinin çalışma prensibinin daha kolay anlaşılması için, kimya derslerinde anlatılan suyun elektrolizi deneyi hatırlanmalıdır. Bu deneyde bir büretteki suya doğru akım uygulandığında, oransal hacimlerde oksijen ve hidrojene ayrışmaktadır. Elektrik enerjisi uygulandığında su bileşenlerine ayrıştığına göre, mantıksal olarak işlemin ters yönde düzenlenmesi halinde, yani oksijen ve hidrojenin reaksiyonu sonucunda su elde edilirken, elektrik enerjisi alınmalıdır [8].

Bilinen ısı motorlarında hava ve yakıt sisteme girmekte, sistemden yanma ürünleri ve ısı çıkışı olurken iş yapılmaktadır. Bir güç ünitesinin esas amacı, yakıtın enerjisini fiyat, performans ve güvenlik seçeneklerini de dikkate alarak, en verimli yoldan işe

dönüştürmektir. Büyük ölçüde tersinmez olan yanma işleminde, yakıtın kimyasal bağ enerjisi yanma ürünlerinin iç enerjisine dönüşmekte ve bu enerji bir ısı makinesinde mekanik işe dönüştürülerek kullanılmaktadır. Bir ısı makinesi ile ulaşılabilecek maksimum verim malzemelerin mekanik ve termik gerilimleri ve tersinmezlikler nedeniyle, % 40 düzeyinde kalmaktadır. Kimyasal enerjinin önce ısı sonra mekanik enerjiye dönüştürülmesi yerine, daha yüksek verimle doğrudan doğruya elektrik enerjisine (ki bu da termodinamik açıdan mekanik enerjiye eşdeğerdir) dönüştürüldüğü yakıt pili ise bu sınırlamalardan bağımsızdır ve % 60' ın üzerindeki termik verimlere ulaşabilmektedir.

Yakıt pilleri iki ince elektrot ve bunların arasına konulan elektrolitten oluşur (Şekil 2.1). Anot elektrotuna yakıt elektrotu ve katot elektrotuna oksijen elektrotu da denilmektedir.



Şekil 2.1 Yakıt pilinin yapısı

Bir dış kaynaktan yakıt ve oksijenin pile beslenmesi sonucu anot ve katot tepkimeleri oluşur. Anoda gelen yakıt, iyonlara ve elektronlarına ayrışır. İyonlar elektrolitten geçip katoda ulaşırken, elektronlar da bir iletken üzerinden geçerek katoda gitmekte ve böylece elektrik üretmiş olmaktadır. Katotta iyonlar oksijenle birleşip, kullanılan yakıtın cinsine göre yalnızca su buharı veya su buharı + CO₂ üretirler [8] .

Yakıt pillerinde çok çeşitli yakıtlar kullanılabilir; ancak yakıtın fiyatı, kullanılabilirliği, enerji içeriği, çevresel etkileri, depolama-taşıma-kullanım kolaylığı göz önüne alınarak seçimin yapılması gerekmektedir. Yakıt pillerinde yakıt beslenmesi doğrudan ve dolaylı olarak gerçekleştirilmektedir. Hidrojen, metan, doğal gaz, hava gazı, LPG, hidrazin yakıt piline doğrudan beslenerek kullanılabilir.

Yakıtın dolaylı olarak beslenmesinde, bir ön işlem uygulanmaktadır. Yakıtın dolaylı beslenmesine örnek olarak, kömür, metanol, etanol, amonyak ve hidrokarbonlar kullanan yakıt pilleri verilebilir. Ön işlemler;

- Reforming
- Katalitik kraking
- Isıl kraking
- Kısmi oksidasyon olarak sıralanabilir.

Bu işlemlerden en verimlisi, maliyeti az olanı reformlama yöntemidir. Metanol, amonyak ve çeşitli hidrürlerden değişik ön işlemlerle hidrojen elde edilerek kullanılmaktadır. Günümüzde, yakıt pillerinin temelini oluşturan hidrojen ve ileride uygulamalarda önemli bir yere sahip olacak metanol üzerinde araştırma, geliştirme ve uygulama çalışmaları yoğun olarak sürmektedir [3].

Hidrojen yakıtı kullanıldığında ortaya su buharı çıkarken, diğer yakıtlardan CO₂ gazı da çıkmaktadır. Oksijenle hidrojenin reaksiyonu su ürettiğinden, bu reaksiyondan kirletici ürün çıkışı söz konusu değildir.

Yakıt pillerinin uygulamadaki enerji verimleri % 40-60 arasındadır. Günümüzdeki fosil yakıtlı termik elektrik santrallerinin ortalama verimi % 30 düzeyinde kaldığından, yakıt pili santrale göre çok küçük boyutu ve yüksek verimi ile önem kazanmaktadır. Yakıt pillerinin birkaç kW' dan başlayıp, sanayi kullanımı için 200 kW' lık, elektrik üretimi için 1-11 MW' lık uygulamaları vardır. Ancak, bunlar tek bir hücreden değil, hücre yığınlarından oluşmaktadır [9].

2.2 Yakıt Pili Diğer Enerji Sistemlerine Göre Avantajları ve Dezavantajları

Yakıt pillerinin diğer enerji sistemlerine göre avantajları sırasıyla aşağıda sıralanmıştır [3]:

- Yakıt pili termal enerji sistemlerine göre daha yüksek verimle çalışır. Termal sistemlerde elektrik üretimindeki verim %35-40'ı geçemezken, yakıt pili sistemlerinde %70'e yakın verimle çalışılmaktadır.
- Yakıt pilinde meydana gelen emisyon miktarı, diğer yakıtlara göre ihmal edilecek kadar azdır. Yan ürün olarak bir tek su oluşmaktadır. Yakıt pillerinde CO, NO_x, yanmamış hidrokarbonlar, ve kirletici diğer maddeler oluşmazken, oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot oksitler, hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO₂ oluşur. Günümüzde çevre kirliliği ve

insan sağlığı için birçok yasal kısıtlamaların uygulandığı bu zamanda, diğer teknolojilerde maliyeti çok fazla arttırmaktayken, bu sistemin evre dostu olması çok değerli bir alternatif yakıt olmasına neden olmaktadır.

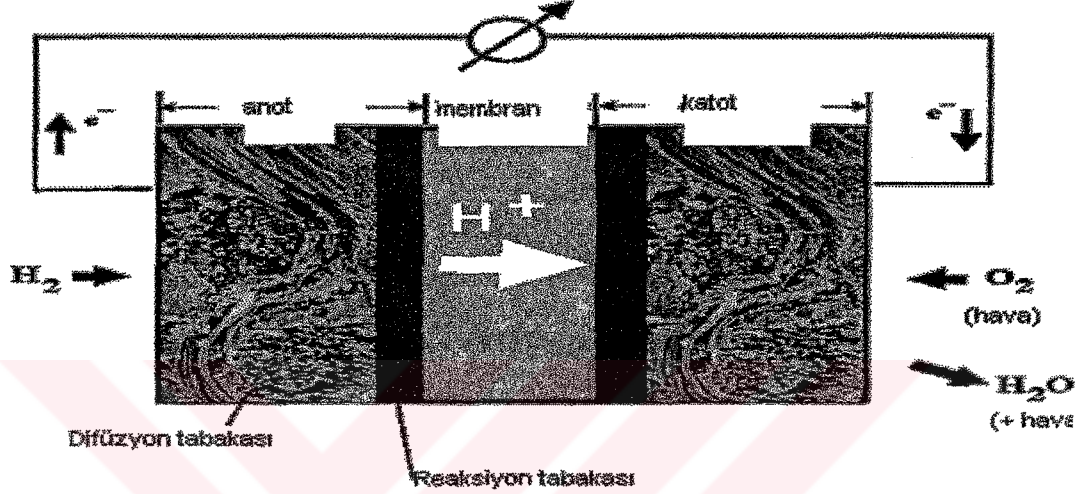
- Hareketli aksamın bulunmadığı yakıt pillerinde sistem, gürültü kirliliği oluşturmamaktadır.
- Yakıt pillerinde kullanılabilecek yakıt sayısı çok fazla olduğundan, fosil ve alternatif yakıtların kullanımının kolaylığı nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılabilmektedir.
- Yakıt pilleri istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilebilir. Basit bir yapıya sahiptirler. Büyüklüklerine göre 10 W'tan 4.5 kW'a kadar olan bir güç yelpazesine sahiptirler. Boyutları bir el çantasında taşınabilecek kadar küçük veya buzdolabı kadar büyük olabilmektedir.
- Modülerdirler. Gerekli görülen her yerde kullanılabilir ve yerleştirilebilirler.
- Yakıt pili sistemlerinde yan ürün olarak oluşan atık ısı geri kazanılabilir.
- Yakıt pilleri dayanıklı ve güvenli sistemlerdir.

Yakıt pillerinin diğer enerji sistemlerine göre dezavantajları sırasıyla aşağıda sıralanmıştır:

- Yakıt pili kullanımı, çok fazla bilgi ve ileri teknoloji gerektiren bir sistemdir.
- İlk kuruluş aşaması ve arge çalışmaları nedeniyle yüksek kapital gerekmektedir.
- Uygulamalarının tam verimle gerçekleşmesi için uzun zamana ve çok paraya ihtiyaç vardır.

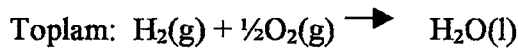
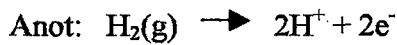
3. POLİMER ELEKTROLİT MEMRANLI YAKIT PİLİ (PEM)

PEM yakıt pili anot, katot ve aralarında polimer membran elektrot içerir. Proton değişim membranlı yakıt pili olarak bilinir. Membran hidrojen geçişini sağlayan ince plastik bir tabakadır. Her iki elektrot bir kenarından ince platin katalizör tabakası ile örtülmüştür. Elektrotlar, katalizör ve membran ile birlikte membran elektrot bileşimini (MEA) oluşturur [3].



Şekil 3.1 Proton değişim membranlı yakıt pili

Yakıt olarak kullanılan hidrojen anoda beslenir. Anotta yakıt elektronlara ve protonlara (H^+ iyonlarına) ayrışır. Serbest elektronlar dış çevrimde elektrik akımı formunda davranırlar. Protonlar polimer membran elektroliti geçerek katoda doğru hareket ederler, katotta havadan gelen oksijen, dış çevrimden gelen elektronlar ve protonlar saf su ve ısı oluşturmak üzere birleşirler. Sistemde meydana gelen reaksiyonlar şöyledir:



Bu tür hücreler safsızlıklara duyarlıdır. Çalışma sıcaklığı düşüktür $80\text{ }^\circ\text{C}$ ' dir. Verimlilikleri oldukça yüksektir (% 50). Hassas çalışma koşullarında ($90\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa ve 600 kPa basınca kadar) çalışırlar. Genellikle otomobillerde kullanılır. Yüksek performanslı polimerlerin bulunmasından sonra, uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemlerde uygulanmak amacıyla

geliştirilmiştir. Yaklaşık olarak 50 – 250 kW arasında elektrik akımı oluştururlar.

PEM yakıt hücreleri hareketli parça içermemektedir ve bu sebeple aşınmazlar, oldukça sessiz çalışmakta ve herhangi bir atık ortaya çıkmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücresidir. PEM yakıt hücreleri yüksek güç yoğunluğu, değişen yüklemelere hızlı cevap vermesi ve düşük sıcaklıklarda çalışabilmelerinden dolayı otomobillerde ve diğer ulaşım araçlarında kullanılması için çalışmalar devam etmektedir (Gottesfeld ve Zawodzinski, 1997).

3.1 Elektrotlar

Polimer elektrolit membran yakıt pilleri (PEMFC) için elektrotların tasarlanması taşınım ortamının hassas bir dengeleyicisidir. Gaz, elektronlar ve protonların iletimi etkin bir taşınım sağlanması için optimize edilmelidir. Bu iletim ortamının hacminin ve iletim ağının dağılımının dikkatli düşünülmesi ile başılır. Buna ek olarak, elektrot taşınması sorunu elektrot tasarımında ihmal edilemez. Bu görüşe, PEM elektrotlarının genel bileşenleri, tasarımları ve toplama (assembly) metotlarının tanımlanması amacıyla son zamanlardaki literatürde oldukça fazla yer verilmektedir. Çalışmalarda etkin elektrotlar üretmek için yeni üretim metotları geliştirilmektedir (Litster ve McLean, 2004).

Yapılan birçok çalışmada Pt alaşımlarının oksijenin indirgenmesinde yüksek aktifliğe sahip oldukları gözlenmiştir. Bu aktifliğin nedenlerinden bazıları şu şekilde sıralanabilir (Ralph ve Hogarth, 2002):

- Baz metallerin eklenmesi sonucu platinin yüzey alanı artması
- Tercihli kristal oryantasyonu
- Elektronik etkiler
- Modifiye edilmiş anyon ve su adsorpsiyonu arasındaki farktan kaynaklanan oksijenin adsorpsiyonu

Kesin olmamasına rağmen, fosforik asit yakıt hücrelerindeki (PAFC) oksijen indirgenme aktivitesini Pt parçacıklarının büyüklüklerinin azalması etkisine bağlamaktadır. PAFC'de saf Pt elektrokatalizler kullanıldığında daha büyük parçalı Pt parçacıkları oksijen indirgenmesinde daha aktif oldukları gözlenmiştir. 2 ile 4 nm arasında bulunan Pt kristalleri spesifik bir indirgeme göstermemektedir. Oksijen indirgenmesi sırasında performans kaybı olarak sonuçlanması sonucu Pt kristalleri yeniden yapılanmayı engellemektedir.

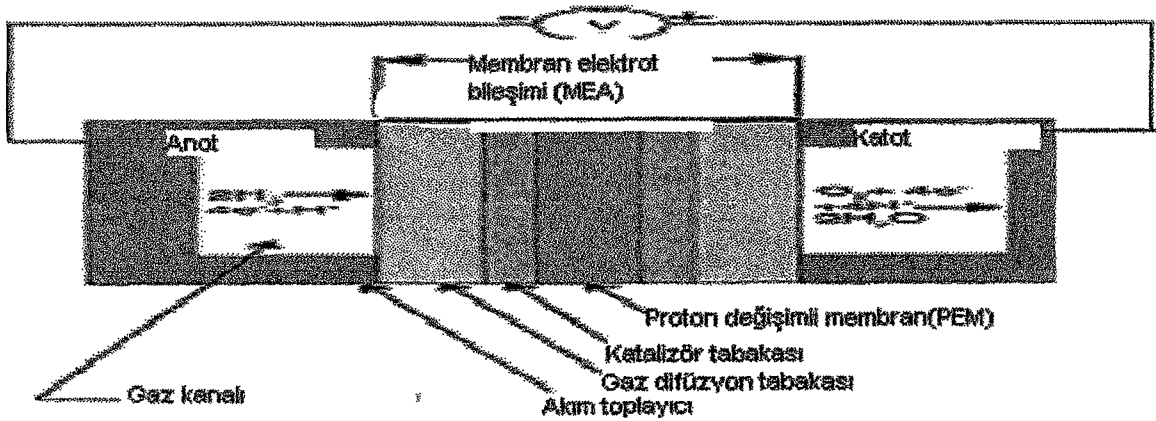
PEMFC'de parçacık büyüklüğünün etkisi henüz tam olarak ispatlanmamıştır. PEMFC'de proton ileten elektrolitin elektrokataliz katmanında büyüklüğü ve yapısı Pt'nin yararlı

olmasında önemli bir yere sahiptir.

PEMFC'nin termodinamik potansiyelinden kaybolan performansının bir çoğu katottan dolaydır. Sulu bazlı bileşikler, yüksek Pt yüklü elektrokataliz ve yüksek Pt dispersiyona sahip ve perflorinli sülfonik asit polimer çözeltisi tarafından hazırlanmaktadır. Pt-bazlı metal alaşım elektrokatalizi geleneksel siyah karbon desteğinde hazırlanması elektrokataliz katmanına 25 mV performans kazancı sağlamaktadır. Bu da PEMFC 'nin elektrik veriminde %2'lik bir artışı gösterir (Ralph ve Hogarth, 2002).

Şu an için Pt'e alternatif başka bir elektrokataliz olmamaktadır. Diğerleri daha az aktif ve dayanıksızdır. Gelecekteki araştırmalar, performansın geliştirilmesi ve daha az maliyetli alternatifler üzerinedir. Birçok farklı elektrokataliz katmanı yüksek Pt yüklemeleri ve 0.25mg Pt cm^{-2} 'den daha az yüklemeler için geliştirilmiştir. Yüksek Pt yüklemelerinde oksijen geçirgenliği sınırlanmış ve performans düşmüştür (Ralph ve Hogarth, 2002). PEM yakıt pillerindeki en önemli dezavantaj katalizör platinin pahalı olmasıdır. Yakıt pillerinin ticari olarak kullanılmamasının sebeplerinden biri orjinal PEM yakıt pillerinde platinin büyük miktarda olmasındadır. Bu yüzden PEM pillerinin yeni konfigürasyonu elektrotların performansı, özellikle elektrotlardaki platin miktarının azaltılması üzerine yoğunlaştırılmıştır.

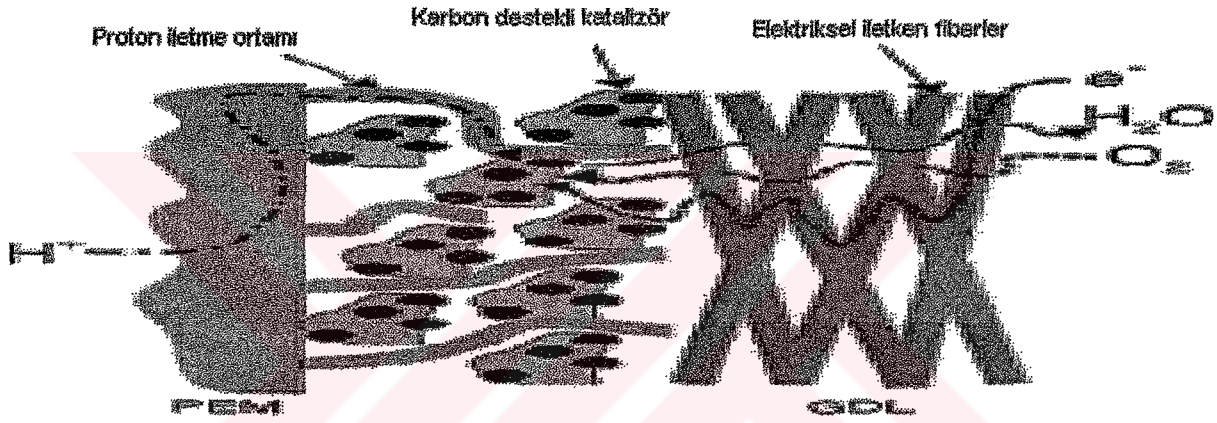
PEM yakıt pili hidrojen beslenen elektrokimyasal bir hücredir, anotta hidrojen oksitlenir katotta ise oksijen indirgenir. Hidrojenin oksidasyonu sırasında salınan protonlar proton değişim membran ile katoda iletilir. Membran elektriksel olarak iletken değildir, hidrojenden açığa çıkan elektronlar elektriksel yol boyunca ilerler ve elektrik akımı üretilir. Bu reaksiyonlar ve elektrot yolları Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2 PEM yakıt pilinin yapısı

Şekil 3.2’de gösterilen basit bir PEM yakıt pilinin şemasında MEA gösterilmiştir. MEA iki akış plakası arasında bulunur, bu plakalar büyük voltajlar için seriler halinde hücreler yığın haline getirildiği zaman bipolar plakalar oluşturmak için karşılıklı konur. MEA; proton değişim membranı, katalizör tabakalarını ve gaz difüzyon tabakalarını (GDL) içerir. Bu komponentler bireysel olarak üretilir, sonra yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda preslenerek birleştirilir.

Şekil 3.2’de gösterilen elektrot, membran yüzeyinden gaz kanallarına ve akım toplayıcıya geçen bileşenler olarak düşünülür. Elektrot şematik olarak Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Membran elektrot arasındaki ara yüzey önemlidir ve dikkat gerektirir. Bipolar plaka formu içinde akım toplayıcılar ve gaz kanalları eleştirilemez.



Şekil 3.3 PEM yakıt pili elektrodunda gazların, protonların ve elektronların geçişi

İşletilen yakıt hücresi için gerekli taşınım prosesini, etkin elektrot dengeler. Gerekli üç taşınım prosesi aşağıda verilmiştir (Litster ve McLean, 2004):

- Membrandan katalizöre protonların taşınması
- Akım toplayıcıdan gaz difüzyon tabakası arasındaki katalizöre elektronların taşınması
- Katalizör tabakası ve gaz kanallarından girenlerin ve ürünlerin taşınması

Protonlar, elektronlar ve gazlar katalizör tabakalarında bulunan üç faz olarak ifade edilir. Taşınım kayıplarını azaltmak için her üç fazın taşınım ortamı arasında katalizör tabakasında hacim miktarının doğru bir şekilde dağıtılması, elektrot dizaynı optimizasyonunun bir parçasıdır. Buna ek olarak katalizör partiküllerinde bu taşınım proseslerinin kesişmesi PEM yakıt hücresinin etkin olabilmesi için önemlidir.

3.1.1 Katalizör Tabakası

Katalizör tabakası, membran ve gaz difüzyon tabakası ile direkt bağlantılıdır. Katalizör tabakası aktif tabaka olarak ifade edilir. Hem anot hem de katotta bulunan katalizör tabakası PEM yakıt hücresinde yarı hücre reaksiyonunun gerçekleştiği yerdir. Katalizör tabakası hem membrana hem de gaz difüzyon tabakasına uygulanır. Her iki durumda da amaç katalizör partiküllerini, platin ve platin alaşımlarını membranın yakınına yerleştirmektir (Şekil 3.3’de siyah elipsler halinde gösterilmiştir).

(Poli Tetra Floro Etilen) PTFE-bağlı Pt siyah elektrokatalizler kullanılan polimer membran yakıt pillerinin ilk jenerasyonu, mükemmel uzun - süreli performans göstermiştir (Wilson v.d,1995). Bu geleneksel katalizör tabakaları genellikle 4 mg/cm^2 yüklemeye sahip pahalı platin içermektedir. Araştırmaların çoğu platin yüklemesini 0.4 mg/cm^2 'nin altına indirmek için yapılmıştır (Kumar v.d,1995 ve Wilson,1993). Bu genellikle depolanan platinden yararlanmanın artırılması için geliştirilen metotlarla başarılmıştır. Son zamanlarda 0.014 mg/cm^2 kadar düşük platin yüklemeleri ile ilgili çalışmalar yayınlanmıştır (O’Hayre v.d,2002 ve Cha v.d,1999).

Katalizör yüklemelerine ek olarak, katalizör malzemesinden en iyi şekilde yararlanabilmek için katalizör tabakası özelliklerinin dikkatli bir şekilde optimize edilmesi gerekir. Girenlerin (reactant) difüzyonu, iyonik iletkenlik, elektriksel iletkenlik ve hidrofobik seviye dengelenmelidir. Üstelik katalizörün direnci önemli bir dizayn engelidir (Wilson v.d, 1995).

PEM yakıt pillerinde gözenekli gaz difüzyon tabakası girenlerin etkili bir şekilde katalizör tabakasına difüze olmasını sağlar. Buna ek olarak gaz difüzyon elektrotları katalizörlerden taşıyan bir elektriksel ileticidir. Genellikle gaz difüzyon tabakaları gözenekli $100\text{-}300 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlık aralığında karbon kağıdı ve karbon örtüsünden yapılmıştır. Üstelik gaz difüzyon tabakaları su yönetimine yardımcı olur. Gaz difüzyon tabakalarının gaz gözeneklerinin su ile tıkanmaması için PTFE (Teflon) tabakası kaplanarak su geçirmezliği sağlanır (Litster ve McLean, 2004).

3.2 Katalizör Destekler

En genel desteklenmiş katalizör, yüksek yüzey alanlı karbon tarafından desteklenmiş platindir. Reforming prosesinden dolayı yakıt akışında CO görüldüğü zaman yakıt pilinin zehirlenmesini azaltmak ve performansını sürdürmek için platin, rutenyum gibi malzemelerle alaşımlandırılır. Elektrokatalizler genellikle çözelti çöktürülmesiyle

hazırlanırlar, yani hem gaz hem de sıvı fazı içinde platin tuzlarının indirgenmesiyle hazırlanırlar (Gamburzev ve Appleby, 2002).

Platin ve alaşımları PEM yakıt pili elektrotlarında kullanılmasına rağmen diğer soy metaller değerlendirilmiş ve demirin pirolizi gibi soy olmayan metal katalizörler sentezlemek için metotlar geliştirilmiştir (Faubert v.d, 1999).

PEM yakıt pilleri için seçilen katalizör metalleri yakıt pillerinin performansı üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilir, ancak elektrotun genel dizaynı ve üretimini değiştirebilir. Destek malzemesi PEM yakıt pili elektrotlarının genel dizaynı ve üretimini etkileyebilir. Ara yüzey desteği olmaksızın katalizör metali direkt olarak membran veya gaz difüzyon tabakası üzerine depolanır (Litster ve McLean, 2004).

Katalizör metali için en yaygın kullanılan destek karbon tozlarıdır. Platin karbona ağırlık oranı (Pt/C) karbon destek üzerine platinin depolanmasıdır. 0.4 mg/cm^2 platin yüklemesiyle %10 ile %40 arasında değişen Pt/C oranlarında ince film pilin performansını değiştirmemiştir. Ancak ağırlık oranı %40'ı aştığında performans kötüleşmiştir. Bu oranlar arasında aktif katalizör oranlarındaki değişmelerin ihmal edilebileceğini gösterir ve bu aktif alanlar bu değerlerin üstünde azalırlar . (Paganin v.d, 1996). 0.2 mg/cm^2 platin yüklemeleri ile %20'den %40'a artırılan Pt/C oranında elektrotlar daha iyi bir performans göstermiştir (Qi ve Kaufman, 2003).

3.3 Katalizör Tabaka Dizaynı

PEM yakıt hücrelerinde yakıtın çeşidine göre gerekli olan uygun katalizörün çeşidi belirlenir. Metanol'den hidrojen elde edildiğinde CO toleransı önemli bir sorundur. Metanol reformat %25 CO₂ %1 CO içerir. Katalizör üzerine CO'nin kimyasal olarak tutunmasından dolayı PEM yakıt hücresinin performansı CO konsantrasyonu ile düşer (Iwase ve Kawatsu, 1995).

CO zehirlenmesini önlemek için iki teknik uygulanır:

- Yakıt reforming
- Katalizörün alaşımlandırılmasıdır.

İlk teknikte yakıt içindeki CO seviyesini düşürmek için yakıt reforme edilebilir. Eğer gemi veya trende yakıt reforming prosesi kullanılırsa, reformer boyutlarını küçültmek için PEM yakıt hücresi 100 ppm CO konsantrasyonuna toleranslı olmalıdır (Blomen ve Mugerwa, 1993).

İkinci teknik alaşımlandırmadır. CO problemine karşı katalizör alaşımlandırıldığında, bir veya bazen iki element temel katalizöre eklenir. Çizelge 3.1’de katalizör alaşımları listelenmiştir. Çizelge 3.1’de görüldüğü gibi ikili ve üçlü katalizörler Pt temelli ve karbon üzerinde desteklenmiştir. CO içeren hidrojen beslenen en az yedi Pt temelli katalizörler, saf hidrojen beslenen Pt/C ile eşit veya benzer performans sergiler. Bu yedi katalizör: Pt-Ru/C, Pt-Mo/C, Pt-W/C, Pt-Ru-Mo/C, Pt-Ru-W/C, Pt-Ru-Al₄ ve Pt-Re-(MgH₂).

Çizelge 3.1 Katalizör alaşımları

	Tekli katalizör	İkili katalizör	Üçlü katalizör
Pt/C	X		
Pt-Co/C		X	
Pt-Cr/C		X	
Pt-Fe/C		X	
Pt-Ir/C		X	
Pt-Mn/C		X	
Pt-Ni/C		X	
Pt-Pd/C		X	
Pt-Rh/C		X	
Pt-Ru/C		X	
Pt-V/C		X	
Au-Pd/C		X	
Pt-Ru-Al			X
Pt-Ru-Mo/C			X
Pt-Ru-Cr/C			X
Pt-Ru-Ir/C			X
Pt-Ru-Mn/C			X
Pt-Ru-Co			X
Pt-Ru-Nb/C			X
Pt-Ru-Ni/C			X
Pt-Ru-Pd/C			X
Pt-Ru-Rh/C			X
Pt-Ru-Zr/C			X
Pt-Re-(MgH ₂)			X

Çizelgede 3.1’de 11 adet ikili katalizör listelenmiştir. Ağırlıkça %5 PFSA çözeltisinde 0.4 mg/cm² Pt yüklemesiyle karbon üzerinde %20 alaşımlandırma ile yapılan ve 100 ppm CO içeren reformat gazına maruz bırakılan Pt-Ru/C, Pt-Ir/C, Pt-V/C, Pt-Rh/C, Pt-Cr/C, Pt-Co/C, Pt-Ni/C, Pt-Fe/C, Pt-Mn/C ve Pt-Pd/C katalizörler karşılaştırıldığında, Pt-Ru/C katalizörün saf hidrojen beslenen Pt/C katalizör ile aynı performansı gösterir (Iwase ve Kawatsu, 1995).

Üstelik bu katalizörlerdeki Rutenyumun suyu absorpladığı ve CO oksidasyonunu kolaylaştırdığı görülür. Yeterli CO toleransı %15-85 Ru aralığının üzerinde elde edilebilmesine rağmen, optimum Pt/Ru oranı 50:50 olarak belirlenmiştir (Iwase ve Kawatsu, 1995). Birçok araştırmacı Pt-Mo/C, Au-Pd/C alaşımları ile çalışmalar yapmıştır, özellikle düşük CO seviyelerinde (10-20 ppm) Pt-Mo/C elektrotun yüksek tolerans gösterdiği görülmüştür. Ancak 20 ppm üzerindeki CO konsantrasyonunda katalizörün performansı azaldığı gözlenmiştir (Bauman vd, 1998).

Üçlü katalizör alaşımları genellikle Pt-Ru alaşımı üzerinde temellendirilmiştir. Çoğunluğu ECI Laboratuvarlarında araştırılmış ve Pt/C katalizör ile performansları karşılaştırılmış Pt-Ru alaşımı Ni, Pd, Co, Rh, Ir, Mn, Cr, W, Zr ve Nb ile araştırılmıştır. $Pt_{0.53}-Ru_{0.47}$ ve $Pt_{0.82}-W_{0.18}$ katalizörler diğerlerine göre daha iyi performans göstermiştir. Bu iki katalizörden Pt-Ru düşük potansiyel bölgesinde daha iyi performans göstermiştir. Ancak düşük potansiyel bölgelerinde $Pt_{0.53}-Ru_{0.32}-W_{0.15}$ üçlü katalizörün performansı her iki katalizöre göre çok daha iyi olduğu görülmüştür (Holleck vd., 1998).

Pt-Ru, Pt-Mo ve Pt-Ru-Mo/C katalizörleri karşılaştırıldığında en iyi performansı üçlü katalizörün gösterdiği görülmüştür (Pinheiro vd., 2000).

Diğer bir araştırmada karbon destek olmaksızın Pt-Ru- Al_4 üçlü katalizörü üzerine çalışmalar yapılmış ve 100 ppm CO ile reformat gazına maruz bırakıldığı zaman Pt-Ru/C ile aynı performansı gösterdiği görülmüştür (Denis vd., 1998).

Üstelik üretilen karbon desteksiz Pt-Re-(MgH_2) katalizörün 100 ppm CO içeren reformat gazına maruz kaldığında Pt-Ru/C katalizörden daha iyi performans gösterdiği gözlemlenmiştir (Dodelet vd., 2000).

3.4 Karbon Destekli Platin Katalizör Elektrodun Hazırlama Yöntemleri

Karbon desteklenmiş platin katalizörler hazırlanması için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bunları şöyle sıralayabiliriz;

- Kolloidal
- Çöktürme
- Alkol indirgeme
- İmpregnasyon
- Polyol

Kolloidal metotta, hegzakloroplatinat asidi kolloidal formda platin partikülleri elde etmek için indirgenir. Daha sonra destek yüzeyine platin partiküllerinin adsorblanması için, destek kolloidal çözeltiliye eklenir. Bu adsorblanma yan ürünlerle birlikte meydana gelir ve kolloidlerin kararlılığını etkiler. Yan ürünler ısı davranışı ile taşınmalıdır çünkü yan ürünler katalizörü zehirler.

Çöktürme metodunda platin partikülleri karbon destek yüzeyi üzerine, vakum, substrat üzerine metal tabakasını püskürtme veya gözenekli platin katalizörler kullanılarak çöktürülür. Küçük partiküller elde edilebilir ancak metod oldukça komplekstir (Pinheiro vd.,2002).

Alkol indirgeme metodunda, homojen katalizörler için metal kolloidlerin hazırlanması için oldukça fazla kullanılır. Genellikle platinat çözeltilisinde platinin indirgenmesi için metanol, propanol gibi alkoller kullanılır (Wang vd,2002 ve Kim vd,2004).

İmpregnasyon metodunda, destek platin içeren bileşiğe emdirilir, filtre edilir, kurutulur. Basit bir metottur, oldukça küçük platin partikülleri elde edilir (Tian vd.,2004).

Polyol metodu, kolloidal metoda alternatif olarak geliştirilmiştir. İndirgen olarak etilen glikol kullanılır. Etilen glikol içinde hegzakloroplatinat çözeltilisi ısıtılarak platin partikülleri elde edilir. İmpregnasyon metoduyla karşılaştırıldığında polyol metodunda elde edilen platin partiküllerinin daha büyük olduğu görülmüştür (Zhou vd.,2004).

4. DENEYSEL

4.1 Deneyleerde Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Deneyleerde hegzakloroplatinat asidinden, indirgen maddeler kullanılarak platin elde edilmiştir. İndirgeme ajanı olarak sodyum sülfid ve hidroksilamin kullanılmıştır. İndirgeme ajanını seçerken kullanılacak kimyasalların oksidasyon reaksiyonlarına ve potansiyel değerlerine bakılmıştır. Bu deneyleerde kullanılan kimyasalların özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

Hegzakloroplatinat asit hidrat; kloroplatinik asit (CPA), dihidrojen hegzakloroplatinat, hidrojen hegzakloroplatinat (+4), platin klorür gibi isimlerle de kullanılır. Havaya maruz kaldığında, katı nem absorblar ve katı parçacıklar topaklaşmaya başlar. Işık ve ısıya maruz kaldığında sulu çözelti hidrolize olur, hidroklorik asit kullanılarak çözelti kararlı hale getirilebilir. Katı ısıtımaya ayrışır ve toksik gazlar salınır. Patlayıcı değildir. Korozif bir maddedir.

Hegzakloroplatinat'ın redüksiyon denklemi (Skoog vd.,1996);



Hegzakloroplatinat asidinin diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Hegzakloroplatinat asidinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

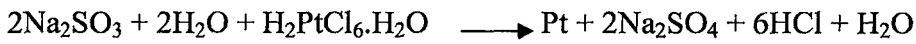
Kimyasal formül	$\text{H}_2\text{PtCl}_6.\text{aq}$
Molekül ağırlığı	518.08 g/mol
Yoğunluk	2.431 g/cm ³
PH	Sulu çözeltisi asidiktir.
Erime Noktası	60 °C
Kaynama Noktası	Isıtılınca ayrışır.
Görünüm	Kırmızı-kahve, higroskopik kristaller

Sodyum sülfid; disodyum sülfid, sodyum tuzu (1:2) olarak da bilinir. Alkali çözeltide SO₂ absorblanması ile üretilir. Su içinde kolayca çözünür. Su içinde oksijenle beslenen ajan olarak bilinir. Sülfid oksijen taşırken pH düşebilir ve su korozif hale gelebilir. Güçlü bir indirgeyici ajandır ve oksidantlarla reaksiyona girer. Genellikle kağıt endüstrisinde, tekstil endüstrisinde ağartıcı olarak ve yiyecek – içecek endüstrisinde koruyucu olarak kullanılır. Isıtılınca ayrışır, toksik gazlar ve korozif sülfür oksitler salınır. Güçlü asitlerle reaksiyona girdiğinde toksik sülfür dioksitler üretilir. Kuru halde ve güçlü oksidantlardan ayrı olarak depolanır .

Sodyum sülfid'in redüksiyon reaksiyonu (Skoog vd.,1996);



Sodyum sülfid ile hegzakloroplatinat asidinin indirgenme tepkimesi;

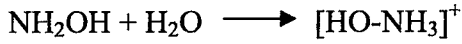


Çizelge 4.2 Sodyum sülfid'in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal formül	Na ₂ SO ₃
Molekül ağırlığı	126.04 g/mol
Yoğunluk	2.633 g/cm ³
PH	8.8 – 10 (50 g/l 20°C)
Erime Noktası	> 500°C
Görünüm	Beyaz kristaller veya toz halindedir.
Koku	Kokusuzdur.
Sudaki çözünürlüğü	220 g/l (20°C)

Hidroksilamin hidroklorür, okzemonyum hidroklorür olarak da bilinir. Nitrojen içeren beyaz kristal bir bileşiktir. Nitrik asidin indirgenmesi ile ticari olarak elde edilir. Güçlü indirgeyici ajan olarak bilinir. Polimerizasyon proseslerinde inhibitör veya katalizör olarak kullanılır. Enzim reaktifleştiricidir, yağ asitleri ve sabunlar içinde antioksidant olarak kullanılır. Isıtıldığında patlar. Hidroksilaminin tuzları saf haline göre daha karardır. İlaç, elektronik ve kimyasal prosesler için Hidroksilamin saf olarak kullanılır. Çevre sıcaklığında şiddetli olarak ayrışma gösterir .

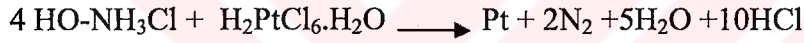
Hidroksilamin hidroklorür su içinde çözüldüğünde hidroksilamin iyonuna dönüşür.



Hidroksilamin hidroklorürün indirgenme reaksiyonu (Gleyzes vd.,2002);



Hidroksilamin hidroklorür iyonu ile hegzakloroplatinat asidinin indirgenme reaksiyonu;



Hidroksilamin hidroklorür'ün diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Hidroksilamin hidroklorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal formül	H ₃ NO.HCl
Molekül ağırlığı	69.49 g/mol
Yoğunluk	1.67 g/cm ³
Erime Noktası	155°C - 157°C
Kaynama Noktası	–
Görünüm	Beyaz kristaller halindedir.

Osmiyum klorür, osmiyum triklorür olarak da bilinir. Siyah-gri renkli kristal yapıda katıdır. Su içinde çok iyi çözünür. Kuru ve soğuk ortamda muhafaza edilmelidir. Hava ile temas ettiğinde hemen oksitlenir. Korozif bir maddedir. Platin katalizörler için Osmiyum eldesinde kullanılır [5].

Osmiyum klorür'ün diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Osmiyum klorür'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal formül	OsCl_3
Molekül ağırlığı	296.56 g/mol
Yoğunluk	1 mg/m ³
Erime Noktası	450 °C
Kaynama Noktası	—
Görünüm	Kristal toz halindedir.

4.2 Deneyin Yapılışı

Deneylerde kullanılan cihazlar ve kimyasallar şunlardır:

Düz Büret; Teknik cam, DILEX EX 25±0.03 mL

Manyetik Karıştırıcı; IKA® RH- KT/C

Su Banyosu; JULOBO, Ultratemp FP35- HC

Santrifüj; Nüve ® NF 615

Hücre; Borucam, Çift cidarlı ve çift çıkışlı, 150 mL

SEM cihazı; JEOL, JSM- 5410LX Scanning Microscope

Zetasizer cihazı; MALVERN Instruments, Zetasizer 3000 HSA

XRD cihazı; PHILIPS Panalytical X'per PRO

Hidroklorik Asit; Carlo Erba Reagent, %35, $M_A = 36,461$ g/mol

Hegzakloroplatinat asidi; Sigma- Aldrich, Fluka Chemica GmbH, Purum~%38Pt

Sodyum Sülfid; Anhydrous, J.T.Baker, $M_A = 126,04$ g/mol

Hidroksilamin Hidroklorür; Sigma- Aldrich, Fluka Chemica GmbH, $M_A = 69,49$ g/mol

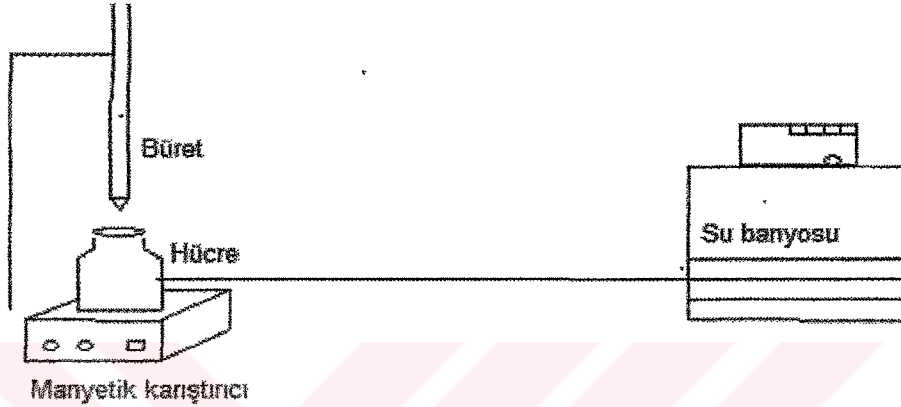
Amonyak Çözeltisi; Rafineks Kimya Sanayi ve Tic A.Ş. ~%25

İndirgen maddeler kullanılarak hegzakloroplatinat asidinden platin elde edilmesi için kullanılan düzenek Şekil 4.1'de şematik olarak gösterilmektedir.

Deneylerde ilk olarak sodyum sülfid çözeltisi kullanılarak platin partikülleri elde edilmiştir. 200 mg hegzakloroplatinat asidi 100 mL %5'lik HCl'de çözülmüş ve bu çözelti deney hücresine doldurulmuştur. Su banyosunun sıcaklığı 25 °C sıcaklığa ayarlanmıştır. Susuz Sodyum sülfid 100 mL saf su ile çözelti haline getirilmiş ve hegzakloroplatinat sodyum sülfid çözeltisinin 25 mL sarfiyatı ile titrasyona tabi tutulmuştur. (200 mg H_2PtCl_6 için 2,7257 g Na_2SO_3 kullanılmıştır). Deney sırasında deney hücresindeki çözelti manyetik karıştırıcıyla sürekli olarak karıştırılmıştır.

Titrasyona tabi tutulan hücredeki çözelti içerisindeki çöken platin partiküllerinin ayrılması için reaksiyon çözeltisi santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüjleme işlemi 4000

devir/dakika hızla gerçekleştirilmiştir. Platin partiküllerinin topaklanmasını önlemek ve partiküllerin düzgün dağılmasını sağlamak için deney numunesinin üzerine 1 mL kadar aseton konulmuştur ve 110 °C etüvde bekletilerek sıvı fazın tümü uçurulmuştur. Daha sonra platin partiküllerinin oksitlenmesini engellemek için numuneler N₂ gazına tabi tutulmuştur. Kurutulan platin partiküllerinin morfolojisi (yapısı) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Partiküllerin boyutları ve zeta potansiyelleri Malvern Zetasizer 3000 HSA cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 4.1 Deney düzeneği

Hidroksilamin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) kullanılarak hegzakloroplatinat asidinin platin partiküllerine indirgenmesi için yapılan deneylerde şu yöntem izlenmiştir; Deney hücresine 200 mg hegzakloroplatinat asidi 100 mL %1'lik HCl' de çözülmüş çözelti doldurulmuştur. Su banyosunun sıcaklığı 25°C sıcaklığa ayarlanmıştır. Hücreye 0,1207g hidroksilamin hidroklorür eklenmiştir. Hazırlanan karışım 4000 devir/dakika'da santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işleminden sonra 110°C etüvde kurutulmuş ve SEM analizi yapılmıştır. Hidroksilamin indirgeni için asidik ve nötral ortamlarda deneyler yapılmış en küçük parikül boyutu elde edilmeye çalışılmıştır.

Deneylerimizde Pt-C-Os elektrot eldesi için ilk olarak hegzakloroplatinat asidinden platin partiküllerinin elde edilmesi için, iki indirgen arasından daha iyi sonuç verenini tespit edilmiştir; pH ve sıcaklık gibi tanecik boyutunu etkileyen diğer faktörler de göz önünde bulundurulularak, seçilmiş olan indirgen için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Daha sonraki aşamada impregnasyon yöntemi kullanılarak karbon destekli platin katalizör elde edilmiş ve şu yöntem izlenmiştir; 200 mg Grafit karbon tozuna 5mL saf su ve 5 mL isopropanol eklenerek 15 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırılarak karbon çamuru elde edilmiştir. 35 mg Pt içeren 0,121 g hegzakloroplatinat asidi 10 mL su içerisinde çözülmüş ve

bu çamura eklenerek 30 dakika ultrasonik olarak karıştırılmıştır. Hazırlanan süspansiyonun pH'ı tampon çözeltisiyle ayarlanmış ve 15mg Os içeren 0,023g $OsCl_3$ 'den 5 mL bu süspansiyona eklenmiş ve 25 mL 0.15M Na_2SO_3 indirgeni kullanılarak titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Pt-C-Os içeren çözelti santifüjleme işlemine tabi tutulmuş ve 80°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen Pt-C-Os katalizörün SEM görüntüsü alınmış ve XRD analizi yapılmıştır.

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntü; yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde tanıtılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve bu algılayıcıdan gelen sinyallerin dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmesiyle elde edilir.

Kullanılan indirgen maddelerin hangisinin daha iyi sonuç verdiğini anlamak için boyut analizleri yanında Zeta potansiyel ölçümleri de yapılmıştır. Zetametre cihazı ile çözelti içersindeki 1.5 - 100 nm boyutundaki katı partiküllerin -125 ile +125 mV arasındaki yüzey potansiyelleri, +20 ile -20 mikron.sn/volt.cm arasındaki elektrofretik mobiliteleri ve ayrıca 0 – 60.000 mikroomhs/cm arasında çözeltinin spesifik iletkenlikleri ölçülmektedir. Bu cihaz ile katı-sıvı koloidal sistemlerinin veya çeşitli emülsiyonların stabiliteyi incelenilmekte ve ayrıca sıvı içersindeki bir katı yüzeyine adsorplanma mekanizmasının izahı yapılabilmektedir.

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 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. Zeta analizleri üç ayrı şekilde yapılmıştır. Birinci analizde dekante suyu, ikincide santrifüj sonrası kurutulan platinin saf su içerisinde dağıtılması sonucundaki, üçüncüde ise çöktürülen platin partiküllerinin taşıyıcı faz olarak dekante suyuna tekrar dağıtılmış halidir. Esas olarak kabul edilen birinci analizin sonuçlarıdır. İkinci analiz bize santrifüj sırasındaki çözelti viskozitesinin, platin taneleri üzerindeki etkisini gösterir ve platin taneciklerinin saf su içersinde iyi bir dağılım gösterip göstermediği hakkında fikir edinmemizi sağlar. nc analiz kurutma işleminin platin partikülleri üzerine etkisini görmek amacıyla, kurutulan platin partiküllerinin dekante suyuna dağıtılması ile elde edilen çözelti için yapılmıştır.

Zetasizer ile analizlere geçmeden önce numunenin konulacağı küvetin temiz ve çizik içermemesine dikkat edilmiştir. Çünkü küvette bulunan çok küçük bir çizik analiz sonuçlarının hatalı çıkmasına neden olmaktadır. Cihaz açılmış gerekli parametreler girilmiş ve yaklaşık 30 dakika beklendikten sonra ölçümlere başlanmıştır.

Her analiz öncesinde ve analiz aralarında, 5 ml' lik enjektörle önce cihazın zeta ölçümü yapılan bölümüne birkaç kez saf su verilerek, safsızlık varsa giderilmiş ve çözelti cihaza ikinci kez verildikten sonra başlat komutuyla ölçüme başlanmıştır ve sonuçlar bilgisayar tarafından otomatik olarak kaydedilmiştir. Çözeltiler hazırlanmış ve tanecik boyutu analizlerine geçilmiştir. Hazırlanan zeltilerden damlalık yardımıyla alınmış ve cihazın küvetine boşaltılmıştır; küvet içindeki tüm kabarcıklar giderildikten sonra cihaz içine yerleştirilmiş ve başlat komutuyla ölçüme başlanmıştır. Her analiz 3 setten ve her set 10 alt ölçümden oluşmaktadır. Ölçümler sırasında alınan sonuçlar bilgisayar tarafından otomatik olarak kaydedilmiştir. Her izelgedeki tablolar ayrı ayrı  seti, alttaki tablo ise 3 set sonucundaki tanecik boyutu değerlerinin ortalamasını vermektedir. Çizelgelerdeki tanecik boyutu her ölçümde analizlenen tanecik boyutlarının ortalama değerini; KCps (Sayım hızı) her alt ölçümde ortalama tanecik boyutu hesaplanırken saniye başına analizlenen tanecik sayısını; % tanecik dağılımı ise söz konusu ölçümdeki ortalama tanecik boyutunun tüm ölçüm değerlerine göre yüzdesini vermektedir.

4.3 Deney Sonuçları

İndirgen madde olarak sodyum sülfid ve hidroksilamin kullanılarak hegzakloroplatinat asidinden elde edilen platin partiküllerinin SEM analizleri ile morfolojisi (tanecik boyutu ve dağılımı) incelenmiş ve zeta potansiyelleri ölçülerek iletkenlikleri belirlenmiştir.

Sodyum sülfid indirgeme ajanı kullanılarak elde edilen platin partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 4.2’de gösterilmiş, partikül yapısının daha iyi görülmesi sağlanmıştır. Şekil 4.2’de Pt partikülleri 50X büyütme ile verilmiştir.



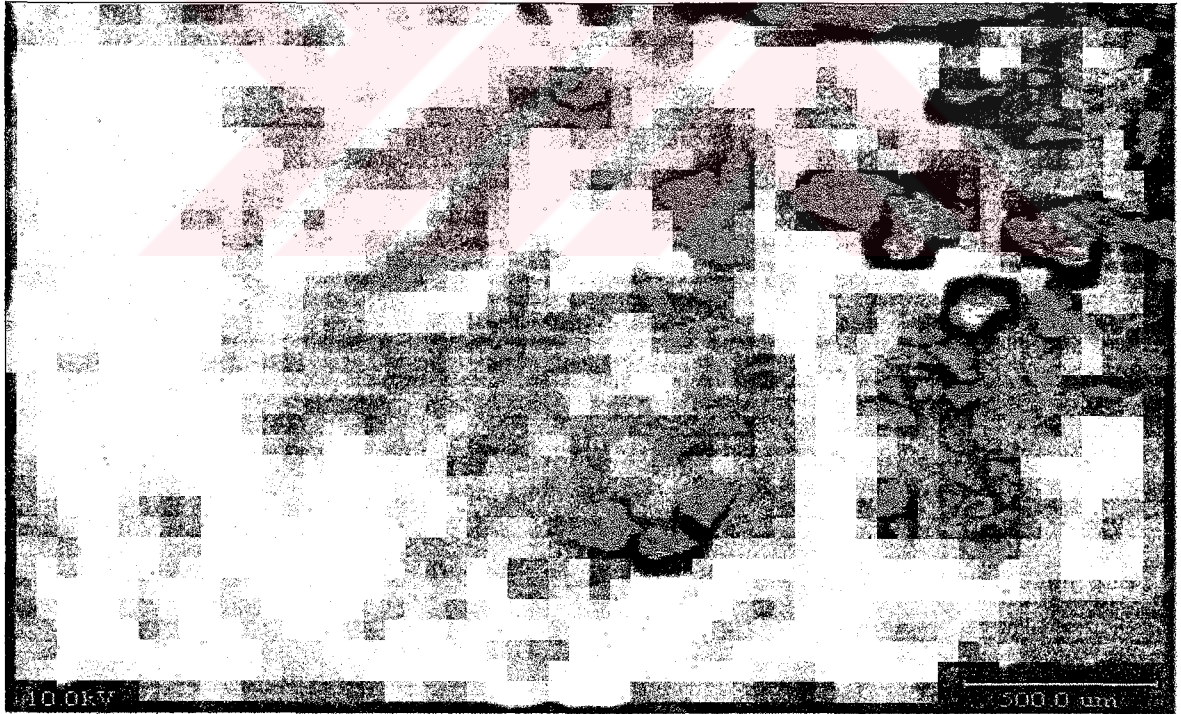
Şekil 4.2 Sodyum sülfid kullanılarak elde edilen platin partikülleri

PEM yakıt hücresinde etkinliğin yüksek olması için platin partiküllerinin mümkün olduğu kadar az sarf edilmesi ve küçük tanecikli yapıda olması gerekir. Şekil 4.2’de platin partikülleri düzgün (uniform) bir dağılım göstermediği, ancak platin partiküllerinin küçük boyutlarda olduğu görülmektedir.

Hidroksilamin hidroklorür indirgeme ajanı kullanılarak pH=7 (nötral ortam) ve pH=4 (asidik ortam) değerlerinde elde edilen platin partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 4.3 ve 4.4’de görülmektedir. Şekil 4.3 ve 4.4’de platin partiküllerinin boyutları 35X büyütme ile verilmiştir.



Şekil 4.3 Hidroksilamin hidroklorür ile nötral ortamda elde edilen platin partikülleri



Şekil 4.4 Hidroksilamin hidroklorür ile asidik ortamda elde edilen platin partikülleri

Hegzakloroplatinat asidinden platin eldesinde indirgen maddelerin standart indirgenme potansiyelleri (E°) önemli bir parametredir. Reaksiyon hızı, indirgen maddenin platinat anyonu ile olan ΔE° standart indirgenme gerilimi farkı ile doğru orantılıdır. ΔE° standart indirgenme gerilimi farkı ne kadar büyük olursa reaksiyon o kadar hızlı olur ve elde edilen Pt partiküllerinin boyutu da o kadar küçük ve tanecikler daha düzenli olur. Bunun aksine standart indirgenme gerilimi farkı küçük olan reaksiyonlarda, daha büyük platin partikülleri oluşmakta ve tanecik dağılımı daha düzensiz olmaktadır.

Sodyum sülfid indirgen madde olarak kullanıldığında elde edilen Pt partikülleri SEM fotoğraflarından da (Şekil 4.2) görüldüğü gibi daha küçüktür. Sodyum sülfid ile hegzakloroplatinat asidinin reaksiyonu sonucu ΔE° standart indirgenme gerilimi farkı daha büyük olduğundan, reaksiyon daha hızlı gerçekleşmiş ve oluşan tanecik boyutu daha küçük olduğu görülmektedir.

Hidroksilamin hidroklorür ile hegzakloroplatinat asidinin reaksiyonu sonucu oluşan platin partiküllerinin tanecik boyutlarının sodyum sülfid indirgeni ile elde edilen partiküllerden daha büyük olduğu Şekil 4.3 ve 4.4'de açıkça görülmektedir.

Hidroksilamin hidroklorür kullanılarak nötral (Şekil 4.3) ve asidik (Şekil 4.4) ortamda elde edilen platin partikülleri karşılaştırıldığında, nötral ortamda elde edilen platin partiküllerinin daha büyük olduğu ve her iki ortamda da elde edilen partiküllerin düzgün bir dağılım göstermediği görülmektedir.

SEM fotoğrafları indirgenen kimyasal maddenin tanecik büyüklüğü ve yapısı hakkında bilgi verir ancak kesin sonuç alabilmek için doğrudan tanecik büyüklüğü ile ilgili analiz gerekir. Bu yüzden MALVERN Instruments Zetasizer 3000 HSA cihazı kullanılarak platin partiküllerinin tanecik boyutu ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır.

Sırasıyla Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7 sodyum sülfid indirgeniyle yapılan deney analizlerine aittir. Çizelge 4.5 platinin dekante suyundaki ortalama tanecik boyutunu, Çizelge 4.6 platinin saf su içerisinde dağıtılması sonucundaki ortalama tanecik boyutunu; Çizelge 4.7 ise kurutulan platinin dekante suyu içerisinde dağıtılması ile elde edilen çözeltideki platinin ortalama tanecik boyutunu vermektedir.

Çizelge 4.5 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	44,0	66,1	5261,1	10:48:41
2	34,0	34,4	706,9	10:51:20
3	17,9	42,8	364,0	10:54:00
4	27,5	45,0	494,9	10:56:39
5	23,1	42,5	390,0	10:59:18
6	31,2	33,1	600,3	11:01:57
7	37,4	29,0	2295,5	11:04:37
8	32,7	69,9	1021,3	11:07:16
9	28,4	50,5	794,5	11:09:56

1	30,3	64,4	918,8	11:15:16
2	30,2	49,7	1406,2	11:17:55
3	28,2	54,3	1912,4	11:20:35
4	58,2	84,9	11871	11:23:14
5	32,4	68,9	1540,7	11:25:54
6	32	65,6	1823	11:28:33
7	30,8	40,6	835,6	11:31:13
8	34,2	63,1	2990,4	11:33:52
9	26,1	62,9	1311,1	11:36:31

1	52,5	49,3	1761,5	11:41:52
2	26,3	55,8	1371,1	11:44:32
3	35,5	10,7	1564,4	11:47:11
4	37,8	41,4	1731,8	11:49:50
5	32,3	52,3	1370,2	11:52:30
6	41,8	16,6	1670,3	11:55:09
7	36,0	59,3	1290,1	11:57:49
8	43,0	18,7	1640,1	12:00:28
9	30,1	49,0	1520,7	12:03:07

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	26,2	-	590,6	11:12:35
2	30,2	-	1398,6	11:39:11
3	34,3	-	1713,7	12:05:47
Ort.	30,2	-	1234,3	

Çizelge 4.6 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin saf su içindeki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	128,0	93,7	5669,0	09:55:47
2	101,6	94,0	512,9	09:56:31
3	102,2	71,5	524,0	09:57:15
4	108,3	77,4	521,8	09:57:59
5	96,8	83,2	500,0	09:58:43
6	114,0	67,4	607,4	09:59:27
7	102,5	71,1	559,1	10:00:11
8	89,4	73,3	521,6	10:00:56
9	95,7	51,1	561,5	10:01:40

1	93,3	93,3	702,5	10:03:09
2	93,4	73,7	559,0	10:03:53
3	88,4	72,6	585,3	10:04:38
4	91,9	60,6	616,2	10:05:22
5	84,8	73,5	526,9	10:06:06
6	76,5	64,3	619,6	10:06:50
7	68,7	65,3	639,0	10:07:33
8	80,1	77,1	538,5	10:08:18
9	89,1	66,8	661,0	10:09:02

1	78,3	61,9	624,4	10:10:31
2	96,8	66,6	700,4	10:11:15
3	75,8	80,7	581,4	10:11:59
4	94,7	62,7	644,1	10:12:43
5	83,8	70,4	628,2	10:13:27
6	89,0	52,6	767,7	10:14:11
7	57,8	77,9	520,9	10:14:56
8	69,4	71,1	623,0	10:15:40
9	86,2	35,8	682,8	10:16:24

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	102,8	-	1736,1	10:01:42
2	88,0	-	561,7	10:10:00
3	77,4	-	616,8	10:17:08
Ort.	89,4	-	971,5	

Çizelge 4.7 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	6,3	45,7	2455,5	13:39:18
2	3,6	78,9	331,9	13:48:34
3	5,2	42,2	1518,8	13:57:50
4	6,4	37,1	1317,0	14:07:05
5	9,3	34,5	4037,0	14:16:21
6	5,6	44,8	1502,1	14:25:37
7	8,9	37,6	3776,8	14:34:53
8	12,7	51,0	6205,3	14:44:08
9	8,3	18,4	5084,3	14:53:24

1	4,8	65,8	686,2	15:11:58
2	8,4	59,7	2336,7	15:21:14
3	7,0	44,2	2279,7	15:30:29
4	6,0	64,2	980,3	15:39:45
5	5,6	51,9	2447,0	15:49:01
6	8,4	41,6	4667,1	15:58:17
7	7,9	49,5	8393,8	16:07:32
8	8,1	43,9	3304,5	16:16:48
9	3,7	88,0	468,7	16:26:04

1	5,8	55,8	786,2	16:28:34
2	7,4	69,7	2236,7	16:30:12
3	7,0	34,2	1279,7	16:32:25
4	5,9	74,2	920,3	16:36:45
5	5,4	51,9	2415,0	16:40:05
6	7,4	51,5	4667,1	16:45:16
7	7,8	50,5	1393,8	16:52:32
8	7,1	43,9	2304,5	16:58:49
9	4,0	78,0	1235,7	17:06:06

	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	5,1	-	1260,6	14:59:00
2	5,1	-	1383,2	16:35:07
3	5,1	-	1321,9	17:06:55
Ort.	5,1	-	1321,9	-

Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7'deki sonuçlar incelendiğinde en küçük ortalama tanecik boyutu değeri platinin saf su içindeki çözeltinin analizinde bulunmuştur (971,5 nm). Bu sonuç bize platin partiküllerinin saf su içersinde çok iyi dağıldığını topaklanmadığını göstermektedir. Santrifüj sırasında çözeltiliye etkiyen merkezci kuvvet nedeniyle, belirli bir büyüklüğün üstündeki tüm tanecikler tüpün dibine çöker, bu nedenle çözelti içinde kalan tanecikler çökenlere kıyasla daha küçüktür. Yani dekante suyunda platin tanecik boyutunun en küçük olması beklenmektedir.

Dekantasyon suyu (1234,3) ve kurutulan platin partiküllerinin dekante suyu içersinde dağıtılmasıyla elde edilen çözeltideki (1321,9) platinin tanecik boyutu, saf su içersindeki platinin tanecik boyutuna göre daha büyük olduğu görülmektedir. Üstelik platinin saf suda bulunduğu çözeltide tanecik dağılımının diğer iki çözeltiye göre daha iyi olduğu analizlerden görülmektedir. Bunun nedeni ise dekantasyon sonrası kurutulan çözeltideki platinlerin kurutma esnasında topaklanması ve dekantasyon çözeltilerindeki safsızlıklara bağlayabiliriz.

Hidroksilamin hidroklorür ($H_3NO.HCl$) ile hegzakloroplatinat asidinden platinin indirgenmesi sırasında hidroksilamin hidroklorür dekante çözeltisini oldukça asidik hale getirmiştir. Bu yüzden çözelti pH değeri amonyak çözelti kullanılarak değiştirilmiş, pH=4 ve pH=7'de platin taneciklerinin boyut analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.8, 4.9 ve 4.10'da hidroksilamin hidroklorür indirgen maddesi kullanılarak pH=4 değerinde elde edilen platin taneciklerinin ortalama boyut analizleri verilmiştir.

Çizelge 4.11, 4.12 ve 4.13'de hidroksilamin hidroklorür indirgen maddesi kullanılarak pH=7 değerinde elde edilen platin taneciklerinin boyut analizleri verilmiştir.

Çizelge 4.8 H₃NO.HCl ile pH=4' de elde edilen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	240,7	90,4	3244,5	15:41:01
2	319,5	89,8	9751,1	15:41:37
3	273,8	90,5	11146,0	15:42:13
4	196,3	83,3	1964,5	15:42:48
5	245,4	92,3	4268,3	15:43:24
6	192,0	85,6	3207,5	15:43:59
7	312,2	94,8	5495,5	15:44:35
8	200,1	14,9	1553,4	15:45:11
9	233,5	84,5	4808,0	15:45:46

1	286,3	86,8	4727,8	15:46:59
2	181,8	66,3	2400,7	15:47:35
3	173,3	79,7	2246,5	15:48:11
4	210,3	61,3	3101,0	15:48:46
5	225,9	92,1	3464,9	15:49:22
6	275,6	65,6	3144,2	15:49:58
7	459,3	73,8	7375,6	15:50:33
8	154,0	68,0	2579,2	15:51:09
9	524,4	79,2	6509,8	15:51:44

1	128,7	76,0	1264,6	15:52:58
2	236,2	55,7	2196,7	15:53:34
3	177,7	70,9	1745,3	15:54:09
4	237,3	76,1	4842,6	15:54:45
5	385,3	85,8	3002,9	15:55:20
6	535,4	66,5	2974,3	15:55:56
7	123,8	80,5	1292,4	15:56:32
8	130,6	75,7	1087,7	15:57:07
9	340,2	70,8	2552,4	15:57:43

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	251,7	-	6062,9	15:46:22
2	387,7	-	5015,5	15:52:20
3	212,4	-	2223,6	15:58:19
Ort.	283,9	-	4434,0	

Çizelge 4.9 H₃NO.HCl ile pH=4' de elde edilen platinin saf su içindeki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	11,6	96,5	33729,6	10:53:57
2	8,5	85,2	4832,6	10:56:20
3	9,0	75,4	8219,9	10:58:42
4	9,7	65,6	8054,3	11:01:05
5	15,4	54,1	5501,7	11:03:28
6	8,9	28,7	12597,3	11:05:50
7	46,8	20,5	14827,4	11:08:13
8	5,0	60,3	1016,6	11:10:36
9	8,0	42,0	1178,7	11:12:58

1	7,4	74,7	1538,5	11:17:45
2	5,9	76,0	1319,8	11:20:08
3	12,8	16,9	3676,2	11:22:30
4	5,8	79,2	1175,0	11:24:00
5	5,2	72,7	559,3	11:27:16
6	11,7	39,4	8686,7	11:29:38
7	7,9	51,6	1544,0	11:32:01
8	6,3	55,9	2518,4	11:34:24
9	13,8	31,0	8150,7	11:36:46

1	8,1	41,4	2602,1	11:41:33
2	14,4	49,2	4154,2	11:43:56
3	7,1	59,2	1486,2	11:46:19
4	8,5	66,9	1680,6	11:48:41
5	6,1	82,8	667,0	11:51:04
6	9,0	64,5	1352,3	11:53:27
7	36,8	26,4	12975,4	11:55:49
8	7,7	62,7	1922,0	11:58:12
9	7,4	36,8	1367,9	12:00:35

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	8,1	-	17959,7	11:15:21
2	6,4	-	1575	11:39:09
3	7,6	-	1512,4	12:04:02
Ort.	7,4	-	7015,7	

Çizelge 4.10 H₃NO.HCl ile pH=4’de indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	12,7	91,7	7682,9	12:35:33
2	31,6	92,9	29614,5	12:38:01
3	12,7	70,6	8602,5	12:40:36
4	9,5	46,0	2031,2	12:42:13
5	20,6	26,4	4943,9	12:45:22
6	17,0	46,4	2771,5	12:47:11
7	16,9	77,3	1731,1	12:50:14
8	14,7	58,0	2199,8	12:52:41
9	6,6	69,2	995,3	12:55:08

1	84,2	57,2	29144,1	13:00:06
2	11,3	38,7	2946,2	13:02:33
3	9,7	46,7	2243,8	13:04:59
4	8,0	47	1202,5	13:06:11
5	8,7	55,3	1945,1	13:09:25
6	14,4	56,6	1966,8	13:11:35
7	30,5	27,9	5161,6	13:14:47
8	7,2	77,3	1141,7	13:15:19
9	16,1	49,3	2079	13:19:40

1	10	67,3	1161	13:24:38
2	18,5	18,7	4445	13:27:07
3	14,6	35,2	4442	13:29:34
4	7,4	53,9	1271,8	13:32:00
5	6,7	89,1	733,8	13:34:27
6	9,8	64,4	1651,7	13:36:54
7	23,9	49,3	2399,7	13:39:21
8	7,9	63,1	1193,8	13:41:47
9	11,8	48,2	2433,4	13:44:14

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	16,5	-	25608,6	12:57:35
2	10,7	-	1949	13:22:07
3	8,5	-	1438,2	13:46:41
Ort.	11,9	-	9665,2	

Çizelge 4.11 H₃NO.HCl ile pH=7' de indirgenen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	17,0	85,6	21489,3	13:56:17
2	16,7	96,7	10230,6	13:58:00
3	16,7	88,4	9445,1	14:00:49
4	24,2	74,0	16316,4	14:03:06
5	23,9	79,2	10191,8	14:05:22
6	35,1	46,0	11470,9	14:07:39
7	9,5	66,2	4037,4	14:09:55
8	69,0	49,9	11144,6	14:12:11
9	6,9	43,1	4112,9	14:14:27
1	8,2	29,2	2850,7	14:19:02
2	9,5	43,7	3403,8	14:21:18
3	9,2	39,4	3836,8	14:23:35
4	11,5	74,3	3064,5	14:25:51
5	14,4	30	8006,6	14:28:07
6	10	52,3	3420,1	14:30:24
7	6,8	79,2	1906,1	14:32:40
8	9,5	51,8	3874	14:34:56
9	2,9	60,8	1171,5	14:37:13
1	11,06	57,4	3208,5	14:41:47
2	15,6	73,4	6327,8	14:44:04
3	13,9	59,1	3365,3	14:46:20
4	5,9	43,3	2957,4	14:48:36
5	19,6	52,4	4063,7	14:50:53
6	24,6	20,7	16347,6	14:53:09
7	10,4	71,2	3810,3	14:55:25
8	24,9	37,6	9180,8	14:57:42
9	4,5	55,8	1837,8	14:59:58
Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	16,8	-	14026,1	14:16:44
2	8,2	-	3097,0	14:39:29
3	11,9	-	4299,0	15:02:14
Ort.	12,3	-	7140,7	

Çizelge 4.12 H₃NO.HCl ile pH=7' de indirgenen platinin saf su içindeki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	59,4	92,1	4608,8	13:16:28
2	59,5	97,9	3744,4	13:17:06
3	111,0	94,4	33342,5	13:17:44
4	99,7	0,0	4046,1	13:18:21
5	60,0	89,3	3836,2	13:18:59
6	67,3	90,9	9473,4	13:19:21
7	61,8	86,1	4757,9	13:20:15
8	96,2	93,9	10800,5	13:20:52
9	54,5	92,9	8746,2	13:21:30

1	37,2	63,6	1218,0	13:22:47
2	67,2	98,4	3077,1	13:23:25
3	46,1	42,6	1019,5	13:24:41
4	46,6	67,3	2728,9	13:25:18
5	62,7	63	3106,5	13:25:56
6	48,3	67,6	2548,4	13:26:34
7	50,4	72,8	2015,4	13:27:12
8	176,3	66,6	1753,6	
9	-			

1	40,1	47,7	1218,7	13:29:07
2	27,4	74,5	958,6	13:29:44
3	42,1	87,3	1158,3	13:30:22
4	40,2	65,7	1282,4	13:31:00
5	879,5	97,6	19169,7	13:31:38
6	29,8	71,1	1115,6	13:32:15
7	31,5	68,2	964,2	13:32:53
8	28,3	88	1613,1	13:33:31
9	76,6	87,0	1772,7	13:34:09

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	71,2	-	13944,0	13:22:45
2	79,2	-	2444,4	13:28:27
3	181,3	-	17383,4	13:34:47
Ort.	100,6	-	11408,6	

Çizelge 4.13 H₃NO.HCl ile pH=7' de indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	107,4	93,1	29206,2	12:01:18
2	86,6	96,4	31219,5	12:02:42
3	76,1	97,1	18333,1	12:04:06
4	115,0	78,8	19575,7	12:05:30
5	71,9	70,9	19375,6	12:06:54
6	35,8	51,1	8269,2	12:08:18
7	59,7	56,3	18723,7	12:09:44
8	147,4	63,0	15581,4	12:11:08
9	36,5	40,6	7495,0	12:12:32

1	542,9	66,3	23521,5	12:15:41
2	521,4	52,4	12217,1	12:17:05
3	109,3	66,7	15182,9	12:18:31
4	152,5	68,1	13250,1	12:19:57
5	215,3	63,8	11985,5	12:21:21
6	84,1	67,6	28475,1	12:22:45
7	172,6	62,8	30936	12:24:09
8	42,3	43,5	7102,4	12:25:33
9	60,2	40,8	5417,2	12:26:57

1	262,4	60,9	17978,5	12:29:51
2	44,5	48,0	5571,3	12:31:14
3	228,1	62,7	21151,8	12:32:38
4	50,6	44,1	6889,8	12:34:02
5	47,3	34,5	6824,7	12:35:26
6	444,8	68,7	630903,6	12:36:50
7	33,6	67,6	11300,5	12:38:14
8	170,6	70,6	31992,9	12:39:38
9	54,1	36,1	7952,4	12:41:04

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	96,3	-	25400	12:13:55
2	202,2	-	20657,1	12:28:23
3	184,3	-	84477	12:42:28
Ort.	160,9	-	43511,4	

Çizelge 4.8, 4.9 ve 4.10'da hidroksilamin hidroklorür indirgen maddesi kullanılarak pH=4 değerinde elde edilen platin taneciklerinin boyut analizleri verilmiştir. Sodyum sülfid indirgen maddesi ile elde edilen platin partikülleri ile kıyaslandığında, hidroksilamin hidroklorür kullanılarak elde edilen partiküller daha büyük çıkmıştır.

Çizelge 4.11, 4.12 ve 4.13'de hidroksilamin hidroklorür indirgen maddesi kullanılarak pH=7 değerinde elde edilen platin taneciklerinin boyut analizleri verilmiştir. Analizler incelendiğinde en küçük tanecik boyutunun dekante suyu içindeki platin partiküllerine (7140,7 nm) ait olduğu görülmüştür. Diğer iki analiz sonuçları incelendiğinde ise dekante suyundaki kurutulan platinin (43511,4 nm) saf su içinde dağıtılan platine (11408,6 nm) göre boyutları daha büyüktür. Bunun nedeni ise kurutulan platin partiküllerinin ısı işleminden etkilendiği ve kurutma işlemi sırasında topaklanma olabileceğini göstermektedir. Dekante suyuna ısı işlem uygulanmamış ve bu yüzden partikül boyutu daha küçük çıkmıştır. Saf su içerisinde bu etkilerin hiçbiri olmadığından büyük platin tanecikleri belli bir süre saf su içerisinde dibe çökerler ve daha küçük partiküller su yüzeyinde kaldığından tanecik boyutu dekantasyon suyundaki platine göre daha küçük çıkmıştır.

pH değerinin platin partikül boyutuna etkisini görmek için analiz sonuçları değerlendirilmiştir. Elde edilen en küçük platin tanecik boyutları karşılaştırıldığında pH=4'de elde edilen platin taneciklerinin boyutu (4434,4 nm) pH=7'de elde edilen tanecik boyutundan (7140,7) daha küçük olduğu görülmüştür.

Sodyum sülfid ve hidroksilamin hidroklorür ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen platin partiküllerinin boyutları karşılaştırıldığında, sodyum sülfid ile elde edilen platin partiküllerinin boyutlarının çok daha küçük olduğu görülmüştür. Yani sodyum sülfid indirgen maddesi hegzakloroplatinat asidi ile daha hızlı reaksiyon vermektedir. Tanecik boyut dağılımının düzgün olmaması ise ısı işlem sonunda elde edilen Pt taneciklerinin topaklanma ihtimalinin yüksek olduğunu gösterir. Elde edilen tanecik boyutu analizleri sonucunda sodyum sülfid kullanılarak elde edilen Pt tanecik boyutu daha küçük olduğundan, sodyum sülfid platin eldesi için hidroksilamin hidroklorüre göre daha iyi bir indirgen olduğu belirlenmiştir.

Üstelik Zetametre cihazı ile çözelti içerisindeki platin partiküllerinin yüzey potansiyelleri ölçülmüştür.

Çizelge 4.14 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin dekante suyundaki zeta potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{s}/\text{Vcm}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2932,0	0,209	2,6	10:27:18
2	2866,7	0,461	5,8	10:28:44
3	2886,7	0,334	4,2	10:29:53
4	2929,9	0,252	3,2	10:30:39
5	2756,3	0,288	3,6	10:32:04
6	2839,7	1,253	15,8	10:32:50
7	2833,8	0,390	4,9	10:33:36
8	2888,5	0,378	4,8	10:34:22
9	2830,2	1,274	16,1	10:35:30
10	2763,6	1,281	16,2	10:36:32
Ort.	2852,7	0,612	7,7	

Çizelge 4.15 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin saf su içersindeki zeta potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{s}/\text{Vcm}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2902,7	0,249	3,1	13:08:15
2	2736,4	0,740	9,3	13:09:17
3	2773,4	0,799	10,1	13:10:06
4	2748,9	0,792	10	13:11:00
5	3735,5	0,883	11,1	13:11:54
6	2753,9	0,809	10,2	13:12:43
7	2718,3	0,878	11	13:13:37
8	2723,3	0,939	11,9	13:14:25
9	2757,2	0,881	11,1	13:15:34
10	2728,9	0,866	10,9	13:16:22
Ort.	2727,9	0,784	9,9	

Çizelge 4.16 Sodyum sülfid ile indirgenen platinin kurutma sonrası zeta potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{s}/\text{Vcm}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2874,2	0,475	6,0	09:40:51
2	3148,9	0,131	1,7	09:41:22
3	2924,6	0,672	8,5	09:41:53
4	2943,5	0,425	5,4	09:42:24
5	3284,4	0,698	8,8	09:42:55
6	3125,0	0,631	8,0	09:43:26
7	3006,0	0,591	7,5	09:43:57
8	3158,2	0,656	8,3	09:44:28
9	3023,6	0,581	7,3	09:44:59
10	3028,5	0,631	8,0	09:45:30
Ort.	3051,7	0,549	6,9	

Çizelge 4.14, 4.15 ve 4.16'da sodyum sülfid indirgeniyle yapılan deney analizlerine aittir. Çizelge 4.14 platinin dekante suyundaki zeta potansiyelini, Çizelge 4.15 kurutulmuş platinin saf su içerisinde dağıtılması sonucundaki zeta potansiyelini; Çizelge 4.16 ise kurutulmuş platinin dekante suyunda dağıtılması ile elde edilen çözeltideki platinin zeta potansiyelini vermektedir.

Metalin tanecik boyutu ne kadar küçük olursa zeta potansiyel değeri o kadar artar ve böylece bu taneciklerden sentezlenen kompozit elektrotun elektroaktif yüzeyi büyümüş olur, yani elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği elektrokatalizördeki adsorpsiyon yüzey alanı artmış olur.

Çizelge 4.14, 4.15 ve 4.16'daki analiz sonuçları incelendiğinde en düşük zeta potansiyel değeri kurutulmuş platin partiküllerini içeren çözeltide (6,9mV) görülmüştür. Zeta potansiyelinin düşük olmasının nedeni, partiküllerin büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

En yüksek değer ise platinin partiküllerinin saf su içerisinde dağıtılmasıyla elde edilen çözeltideki platinin zeta potansiyelidir (9,9 mV). Dekante çözeltisi analizlerine baktığımızda ise platinin zeta potansiyeli 7,7 mV'dur. Dekante suyu analizlerindeki zeta potansiyelin düşük çıkmasının nedenini ise santrifüj işlemi sırasında çöken büyük Pt partiküllerden kaynaklanmakta bu da zeta potansiyelini düşürmektedir.

Hidroksilamin hidroklorür kullanılarak (pH=7'de) elde edilen Pt taneciklerinin zeta potansiyelleri Çizelge 4.17, 4.18, 4.19'da verilmiştir. Çizelge 4.17'de dekante suyundaki platinin zeta potansiyel ölçümleri, Çizelge 4.18'de saf su içerisinde bulunan platinin zeta potansiyeli, Çizelge 4.19'da ise dekante suyu içerisinde dağıtılmış kurutulmuş platin partiküllerinin zeta potansiyel değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.17 H₃NO.HCl ile pH=7’de indirgenen platinin dekante suyundaki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2929,1	0,408	5,1	15:07:39
2	2882,3	0,904	11,4	15:08:02
3	2812,3	0,912	11,5	15:09:25
4	2875,8	0,926	11,7	15:10:00
5	2818,7	0,807	10,2	15:10:37
6	2781,1	0,923	11,6	15:11:22
7	2825,3	0,918	11,6	15:12:32
8	2806,5	0,87	11	15:13:00
9	2780,9	0,886	11,2	15:14:06
10	2785,6	0,885	11,2	15:14:54
Ort.	2829,8	0,844	10,6	

Çizelge 4.18 H₃NO.HCl ile pH=7’de indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2844,6	-0,533	-6,7	13:40:12
2	2794,5	-0,779	-9,8	13:41:30
3	2787,3	-0,663	-8,4	13:42:20
4	2888,1	-0,651	-8,2	13:43:30
5	2808,3	-0,407	-5,1	13:44:00
6	2786,3	-0,618	-7,8	13:45:52
7	2820,3	-0,673	-8,5	13:46:38
8	2812,2	-0,601	-7,6	13:47:19
9	2820,8	-0,739	-9,3	13:49:25
10	2794,4	-0,537	-6,8	13:50:02
Ort.	2815,7	-0,62	-7,8	

Çizelge 4.19 H₃NO.HCl ile pH=7’de indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{s}/\text{Vcm}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2699,7	0,556	7	12:52:13
2	2765,7	0,887	11,2	12:54:19
3	2805,4	0,774	9,8	12:56:25
4	2865,6	0,881	11,1	12:58:31
5	2879,2	0,873	11	13:00:37
6	2896,8	0,713	9	13:02:43
7	2908,8	0,590	7,4	13:04:49
8	2803,2	0,737	9,3	13:06:56
9	2799,2	0,567	7,2	13:09:02
10	2768,8	0,623	7,9	13:11:08
Ort.	2819,2	0,720	9,1	

Çizelge 4.20 H₃NO.HCl ile pH=4'de indirgenen platinin dekante suyundaki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2702,4	0,355	4,5	16:04:53
2	2675,1	0,589	7,4	16:05:13
3	2680,2	0,520	6,6	16:05:55
4	2651,9	0,426	5,4	16:06:39
5	2654,2	0,633	8,0	16:07:22
6	2660,5	0,715	9,0	16:08:49
7	2648,5	0,796	10,0	16:09:13
8	2652,0	0,576	7,3	16:10:27
9	2653,6	0,590	7,4	16:11:47
10	2651,3	0,658	8,3	16:13:54
Ort.	2663,0	0,586	7,4	

Çizelge 4.21 H₃NO.HCl ile pH=4'de indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2297,7	-0,139	-1,8	12:19:31
2	1889,9	0,130	1,6	12:20:13
3	1856,5	-0,093	-1,2	12:21:45
4	1814,8	-0,010	-0,1	12:22:35
5	1816,9	0,104	1,3	12:23:00
6	1810,6	0,108	1,4	12:23:58
7	1815,6	-0,003	0,0	12:24:47
8	1820,6	-0,032	-0,4	12:25:39
9	1807,4	-0,042	-0,6	12:26:39
10	1807,8	-0,046	-0,6	12:27:19
Ort.	1873,8	-0,003	0,0	

Çizelge 4.22 H₃NO.HCl ile pH=4'de indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	3004,6	0,125	1,6	15:31:54
2	2989,4	0,229	2,9	15:32:30
3	3010,3	0,342	4,3	15:33:06
4	2991,4	0,398	5,0	15:33:41
5	3038,9	0,412	5,2	15:34:18
6	3008,7	0,213	2,7	15:34:54
7	3194,3	0,214	2,7	15:35:29
8	3056,3	0,315	4,0	15:36:05
9	3136,4	0,277	3,1	15:36:53
10	3116,6	0,293	3,7	15:37:16
Ort.	3054,7	0,279	3,5	

Hidroksilamin hidroklorür kullanılarak yapılan deneylerin ikinci aşamasında platin partikülleri pH=4' de elde edilmiştir. Bu deneylerin sonuçları Çizelge 4.20, 4.21, 4.22'de verilmiştir. Çizelge 4.20'da dekante suyundaki platinin zeta potansiyel ölçümleri, Çizelge 4.21'de saf su içersinde bulunan platinin zeta potansiyeli, Çizelge 4.22'de ise dekante suyu içersinde dağıtılmış platin partiküllerinin zeta potansiyel değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.20, 4.21 ve 4.22'deki analiz sonuçları incelendiğinde en düşük zeta potansiyel değeri saf su içinde platin partiküllerini içeren çözeltide (0mV) görülmüştür. Zeta potansiyelinin diğer analizlerden çok düşük olması ölçüm sırasında numune kabında kabarcıkların olabileceğini göstermektedir. Üstelik zeta potansiyelinin düşük olmasının diğer bir nedeni de, saf su içersinde bulunan iyon konsantrasyonunun dekantasyon çözeltisindeki iyon konsantrasyonuna göre düşük olmasındandır. En yüksek değer ise dekante suyundaki platinin zeta potansiyelidir (7,4 mV). Dekante çözeltisi içinde kurutulan platinin analizlerine baktığımızda ise platinin zeta potansiyeli 3,5 mV'dur. Dekante suyu analizlerindeki zeta potansiyelin yüksek çıkmasının nedenini ise dekante suyu içersinde daha küçük Pt partikülleri olduğunu göstermektedir.

Platin partiküllerinin elde edilmesi amacıyla sodyum sülfid ve hidroksilamin hidroklorür indirgen maddeleri kullanılarak yapılan deneyler sonucundaki zeta potansiyeli analizleri birbiriyle karşılaştırıldığında, hidroksilamin hidroklorür pH=7 değerinde en yüksek zeta potansiyel ölçümü vermiştir. Bu sonuç bize pH değeri arttıkça zeta potansiyelinin arttığını göstermektedir. Sodyum sülfid indirgeni ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen analizler daha sağlıklı sonuçlar vermektedir. Sülfid indirgeni ile edilen platin partiküllerinin ortalama zeta potansiyeli 8,1 mV olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.23'de sodyum sülfid ve hidroksilamin indirgenleriyle yapılan deneylerin sonuçlarının tamamı daha iyi karşılaştırma yapabilmek için verilmiştir. Çizelge 23'de elde edilen platinin hem ortalama tanecik boyutu hem de zeta potansiyeli değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.23 Sodyum sülfid ve H₃NO.HCl indirgenleriyle yapılan deneylerin verileri

İNDİRGEN MADDE	TANECİK BOYUTU, nm	ZETA POTANSİYELİ, mV
Sodyum sülfid		
Dekante suyu	1234,3	7,7
DE (Pt+saf su)	971,5	9,9
DS (Pt+dekante)	1321,9	6,9
Hidroksilamin hidroklorür pH=7		
Dekante suyu	7140,7	10,6
DE (Pt+saf su)	11408,6	-7,8
DS (Pt+dekante)	43511,4	9,1
Hidroksilamin hidroklorür pH=4		
Dekante suyu	4434,0	7,4
DE (Pt+saf su)	7015,7	0,0
DS (Pt+dekante)	9665,2	3,5

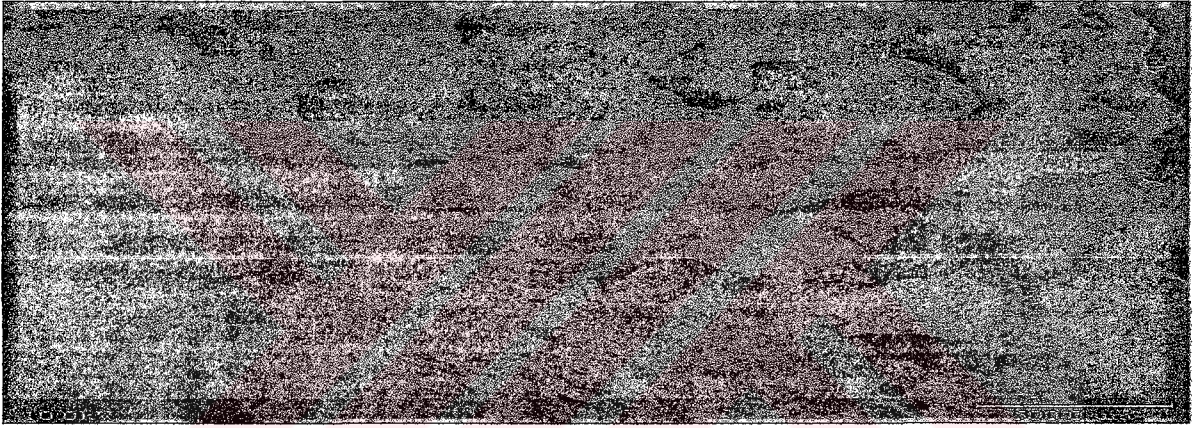
Çizelge 4.23’de dekante suyu titrasyon sonunda elde edilen çözeltideki platin partiküllerinin, DE dekante suyunun santrifüj işleminden sonra platin partiküllerine saf su eklenmesiyle hazırlanan çözeltideki platin partiküllerinin, DS ise elde edilen kuru haldeki platin partikülleri üzerine dekante suyu eklenmesiyle elde edilen çözeltideki platin partiküllerinin tanecik boyutu ve zeta potansiyellerini göstermektedir.

Kompozit elektrotta karbon yüzeyindeki elektrokatalizörden yüksek verim alınabilmesi için elektroaktif alanın mümkün olduğu kadar büyük olması gerekir; bu da ancak kullanılacak metalin ince taneli bir yapıda olmasıyla mümkün olabilir. Deney sonuçları karşılaştırıldığında sodyum sülfid ile yapılan deneylerden elde edilen platin partiküllerinin ortalama tanecik boyutu (1179,2 nm), hidroksilamin hidroklorür indirgeni kullanılarak elde edilen platin partiküllerinin tanecik boyutuna (62060,7 nm) göre çok daha küçüktür. Bu nedenle sodyum sülfid indirgeni hegzaklorolatınat asidinden platini indirgemek için hidroksilamin hidroklorüre göre daha iyi bir indirgendir. Çünkü platin boyutu ne kadar küçük ve yüksek dağılımlı olursa, elektrotta platin yüzey alanı o kadar büyük olur. Üstelik platin partikülleri daha yüksek aktivite gösterir.

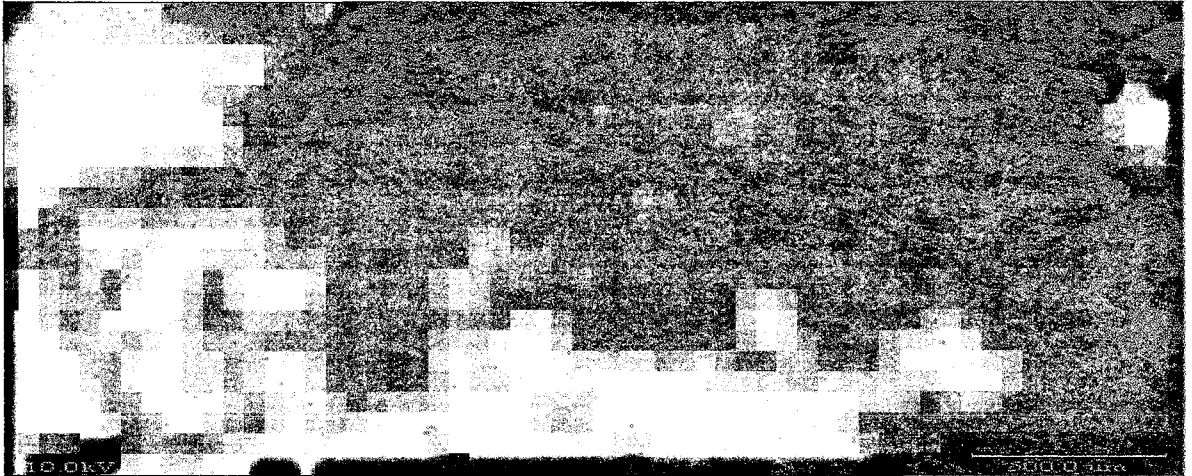
Bundan sonraki aşamada seçilmiş olan indirgen için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Önce farklı pH değerlerinde deneyler tekrarlanmış, daha sonra optimum pH değerinde sıcaklık değiştirilerek en küçük platin partikül boyutu elde edilmiştir. Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7’de sırasıyla pH=4, pH=7 ve pH=10 değerlerinde sodyum sülfid indirgeni kullanılarak elde edilen platin partiküllerinin SEM görüntüleri 35X büyütme ile verilmiştir.



Şekil 4.5 Sodyum sülfidit kullanılarak 25°C’de pH=4’de elde edilen platin partikülleri



Şekil 4.6 Sodyum sülfidit kullanılarak 25°C’de pH=7’de elde edilen platin partikülleri



Şekil 4.7 Sodyum sülfidit kullanılarak 25°C’de pH=10’da elde edilen platin partikülleri

Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7'deki SEM görüntüleri incelendiğinde pH değeri arttıkça platin partiküllerinin boyutlarının küçüldüğü görülmüştür. Daha sonra Zetasizer 3000 HSA cihazı kullanılarak platin partiküllerinin tanecik boyutu ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır.

Çizelge 4.24 25°C pH=4' de indirgenen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	88,3	96,7	62910,7	12:42:06
2	59,0	94,8	2300,7	12:43:05
3	55,9	90,1	2441,1	12:44:04
4	60,5	98,3	9480,9	12:45:03
5	64,3	93,8	2743,7	12:46:01
6	59,1	88,6	2000,7	12:47:00
7	54,7	95,9	2179,1	12:47:59
8	61,3	87,1	2312,7	12:48:58
9	76,5	95,1	7660,8	12:49:57

1	56,8	95,9	2149,0	12:52:00
2	58,2	89,8	2053,0	12:52:59
3	58,1	86,2	2139,1	12:53:58
4	55,8	92,1	3565,5	12:54:56
5	56,6	86,1	1886,7	12:55:55
6	53,2	89,1	2048,8	12:56:54
7	57,5	81,7	2609,8	12:57:53
8	64,5	89,6	2157,4	12:58:51
9	65,0	97,5	3208,0	12:59:50

1	72,1	86,1	2483,4	13:01:52
2	61,7	89,9	2468,4	13:02:52
3	69,1	95,9	4640,6	13:03:51
4	66,8	79,9	2495,6	13:04:50
5	53,6	50,8	1425,7	13:05:48
6	46,6	80,7	1700,3	13:06:47
7	58,0	92,9	3008,2	13:07:46
8	58,5	86,0	2248,0	13:08:45
9	70,8	94,1	2554,5	13:09:43

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	61,8	-	4846,2	12:50:57
2	58,6	-	2458,2	13:00:49
3	64,5	-	2826,7	13:10:42
Ort.	61,6	-	3377,0	

Çizelge 4.25 25°C pH=4' de indirgenen platinin saf su içindeki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	155,6	94,7	754,8	15:54:00
2	165,9	29,8	454,5	15:54:40
3	172,5	93,4	1246,6	15:55:20
4	154,6	93,6	528,0	15:56:00
5	133,7	86,6	546,3	15:56:40
6	160,2	95,9	2382,6	15:57:20
7	146,5	92,5	502,6	15:58:00
8	159,1	59,5	533,0	15:58:39
9	159,4	85,4	802,6	15:59:19

1	143,6	93,4	453,4	16:00:41
2	145,9	62,9	379,6	16:01:21
3	134,0	75,2	331,8	16:02:01
4	153,9	64,0	434,4	16:02:40
5	160,2	92,9	563,1	16:03:20
6	131,3	78,5	347,7	16:04:00
7	141,6	66,5	370,2	16:04:40
8	143,8	67,3	372,0	16:05:20
9	198,8	94,0	4563,2	16:05:59

1	154,3	66,9	400,9	16:07:21
2	168,7	93,2	1362,7	16:08:01
3	149,9	87,7	613,7	16:08:41
4	144,5	91,3	395,8	16:09:20
5	161,9	93,4	704,2	16:10:00
6	140,8	66,8	340,4	16:10:40
7	139,4	77,1	365,2	16:11:20
8	147,0	71,4	380,0	16:12:00
9	171,5	53,0	458,4	16:12:40

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	154,6	-	1060,1	15:59:59
2	153,6	-	1547,3	16:06:39
3	152,9	-	690,8	16:13:20
Ort.	153,7	-	1099,4	

Çizelge 4.26 25°C pH=4’de indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	168,3	92,8	888,8	14:52:34
2	177,1	94,6	2966,0	14:53:13
3	193,7	93,8	2304,4	14:53:53
4	168,0	92,1	959,7	14:54:33
5	174,6	92,9	1316,8	14:55:13
6	212,9	92,3	2862,2	14:55:53
7	185,7	90,9	1320,2	14:56:33
8	180,3	94,1	1005,9	14:57:13
9	176,0	94,1	1572,3	14:57:53

1	167,7	89,3	1055,1	14:59:14
2	194,3	90,2	2558,6	14:59:54
3	204,1	91,9	3985,6	15:00:34
4	166,0	88,5	1037,4	15:01:14
5	221,9	95,7	2646,0	15:01:53
6	181,8	81,4	1472,6	15:02:33
7	177,0	69,0	804,8	15:03:13
8	189,6	90,2	1126,6	15:03:53
9	183,5	77,7	825,7	15:04:33

1	170,6	61,7	746,2	15:05:54
2	174,0	64,2	801,9	15:06:34
3	197,4	84,9	1378,1	15:07:14
4	192,4	66,9	891,9	15:07:54
5	173,1	73,3	724,6	15:08:34
6	177,0	66,9	765,9	15:09:13
7	158,1	73,6	733,2	15:09:53
8	151,3	72,8	692,3	15:10:33
9	169,3	72,6	848,3	15:11:13

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	173,1	-	1081,2	14:58:32
2	190,8	-	2370,5	15:05:13
3	180,6	-	1272,0	15:11:53
Ort.	181,5	-	1574,6	

Sırasıyla Çizelge 4.24, 4.25 ve 4.26’da sodyum sülfid indirgeniyle pH=4’de yapılan deney analizlerine aittir. En küçük platin partikül boyutu (1099,4 nm) platinin saf su içersinde dağıtılması ile elde edilen süspansiyonda görülmüştür. Çizelge 4.27, 4.28 ve 4.29’da pH=4 değerinde elde edilen platin patiküllerinin zeta potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 4.27 25°C pH=4' de indirgenen platinin dekante suyu içindeki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2218,1	-1,061	-13,4	12:23:16
2	2134,6	-1,289	-16,3	12:23:47
3	2096,7	-1,405	-17,7	12:24:18
4	2051,1	-1,412	-17,8	12:24:49
5	1967,3	-1,385	-17,5	12:25:20
6	1979,4	-1,443	-18,2	12:25:52
7	1981,3	-1,445	-18,2	12:26:23
8	1993,0	-1,417	-17,9	12:26:54
9	1991,2	-1,388	-17,5	12:27:25
10	1973,7	-1,45	-18,3	12:27:55
Ort.	2038,6	-1,369	-17,3	

Çizelge 4.28 25°C pH=4' de indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2282,6	-2,281	-28,8	16:20:22
2	2304,8	-1,451	-18,3	16:21:15
3	2316,6	-2,417	-30,5	16:22:08
4	2295,8	-2,486	-31,4	16:23:01
5	2308,8	-2,311	-29,1	16:23:53
6	2302,2	-2,537	-32,0	16:24:46
7	2320,1	-2,467	-31,1	16:25:39
8	2442,8	-2,456	-31,0	16:26:32
9	2332,0	-1,438	-18,2	16:27:25
10	2294,0	-2,659	-28,4	16:28:18
Ort.	2320,0	-2,25	-28,4	

Çizelge 4.29 25°C pH=4' de indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2278,4	-1,161	-14,6	15:17:04
2	2182,3	-1,362	-17,2	15:17:35
3	2057,0	-1,456	-18,3	15:18:05
4	1958,7	-1,492	-18,8	15:18:36
5	2072,5	-1,622	-20,5	15:19:06
6	1912,3	-1,528	-19,3	15:19:37
7	1867,1	-1,563	-19,7	15:20:07
8	1955,7	-1,537	-19,4	15:20:38
9	1976,3	-1,596	-20,1	15:21:08
10	1952,9	-1,555	-19,6	15:21:38
Ort.	2021,3	-1,487	-18,8	

Çizelge 4.27, 4.28 ve 4.29'da sodyum sülfid indirgeniyle pH=4'de elde edilen Pt partiküllerinin zeta potansiyeli analizleri incelendiğinde en yüksek zeta potansiyeli Pt'nin saf su içersinde dağıtılmasıyla elde edilen çözelti verilerine aittir, çünkü en küçük tanecik

boyutu platinin saf su içersinde dağıtılmasıyla elde edilen analizlerden elde edilmiştir.

Çizelge 4.30, 4.31 ve 4.32’de sodyum sülfid indirgeniyle pH=7’de yapılan deneylerden elde edilen platin partikül boyutlarını göstermektedir.

Çizelge 4.30 25°C pH=7’de indirgenen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	94,8	99,1	1018,0	13:32:57
2	101,0	97,9	1186,0	13:33:45
3	93,3	95,4	1026,2	12:34:34
4	101,8	76,5	1023,3	13:35:22
5	106,4	98,5	1093,9	13:36:10
6	88,6	95,9	1065,6	13:36:59
7	91,6	94,1	1067,7	13:37:47
8	98,7	89,9	1114,7	13:38:35
9	97,3	1034,6		13:39:23

1	97,8	96,0	999,5	13:41:01
2	91,8	87,4	1057,8	13:41:49
3	85,4	76,4	852,2	13:42:38
4	85,9	76,9	870,1	13:43:26
5	91,4	68,5	958,0	13:44:14
6	91,6	73,3	930,2	13:45:02
7	80,9	76,2	797,8	13:45:50
8	82,2	76,5	799,0	13:46:39
9	83,0	71,4	808,3	13:47:27

1	101,4	87,0	1260,2	13:49:05
2	86,4	75,2	783,0	13:49:53
3	89,3	82,1	765,0	13:50:42
4	85,7	80,9	764,3	13:51:30
5	92,1	75,0	841,8	13:52:18
6	92,3	69,8	794,4	13:53:06
7	87,0	53,8	823,8	13:53:54
8	84,6	69,5	747,3	13:54:43
9	95,3	74,6	889,1	13:55:31

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	96,5	-	1073,5	13:40:11
2	88,6	-	871,9	13:48:15
3	92,2	-	842,6	13:56:19
Ort.	92,4	-	929,4	

Çizelge 4.31 25°C pH=7’de indirgenen platinin saf su içindeki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	64,2	88,9	991,5	12:16:55
2	62,5	92,9	799,9	12:17:45
3	60,9	90,0	1715,4	12:18:36
4	64,0	86,4	4852,3	12:19:26
5	65,1	93,4	862,3	12:20:16
6	61,3	98,7	918,0	12:21:07
7	54,2	93,6	887,0	12:21:57
8	51,8	89,5	698,7	12:22:47
9	51,8	77,9	942,6	12:23:38
1	52,2	94,7	725,2	12:25:22
2	51,9	94,2	975,4	12:26:12
3	53,3	92,4	786,9	12:27:03
4	54,9	93,5	735,2	12:27:53
5	57,0	90,9	814,6	12:28:43
6	57,4	92,0	1000,8	12:29:24
7	51,4	93,9	715,6	12:30:24
8	65,1	90,1	2335,3	12:31:14
9	53,9	91,3	888,4	12:32:05
1	64,5	85,8	811,2	12:33:49
2	57,1	94,0	986,3	12:34:39
3	54,8	87,8	1319,8	12:35:30
4	55,1	91,4	897,9	12:36:20
5	69,0	98,8	3442,9	12:37:10
6	62,9	91,7	902,3	12:38:01
7	53,5	92,4	896,0	12:38:51
8	50,1	81,1	789,0	12:39:41
9	62,0	52,8	858,9	12:40:32
Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	58,8	-	1707,52	12:24:28
2	54	-	997,49	12:32:55
3	60,9	-	1211,5	12:41:22
Ort.		-	1305,5	

Çizelge 4.32 25°C pH=7'de indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	124,3	94,7	992,9	15:25:47
2	120,0	97,8	958,1	15:26:31
3	130,2	95,8	966,2	15:27:13
4	124,6	98,5	897,9	15:27:57
5	128,4	94,9	1490,0	15:28:41
6	119,9	94,5	1010,0	15:29:23
7	117,1	95,8	917,4	15:30:07
8	118,2	95,1	967,2	15:30:51
9	114,5	98,4	928,8	15:31:33

1	119,8	93,0	1005,7	15:33:03
2	120,8	98,5	1278,0	15:33:47
3	152,5	93,6	3466,7	15:34:29
4	134,7	63,7	843,1	15:35:13
5	140,0	96,0	1323,8	15:35:57
6	121,4	84,6	846,9	15:36:41
7	136,7	78,6	963,2	15:37:23
8	130,2	83,2	892,4	15:38:07
9				

1	137,9	81,7	862,8	15:41:39
2	137,7	79,4	922,9	15:42:23
3	119,6	79,4	781,3	15:43:07
4	125,0	81,8	829,8	15:43:51
5	121,5	82,1	809,9	15:44:35
6	114,1	83,2	809,1	15:45:19
7	114,8	82,9	805,9	15:46:03
8	115,3	77,5	869,8	15:46:47
9	207,9	93,2	9365,7	15:47:31

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	121,9	-	1015,3	15:32:17
2	130,9	-	1427,7	15:39:35
3	134,8	-	1282,0	15:48:15
Ort.		-	1241,6	

Sodyum sülfid indirgeni kullanılarak pH=7'de elde edilen en küçük platin partikül boyutunun dekante suyu (929,4 nm) içerisinde olduğu görülmüştür. Çizelge 4.33, 4.34 ve 4.35'de 25°C pH=7'de indirgenen platinin zeta potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 4.33 25°C pH=7' de indirgenen platinin dekante suyu içindeki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2268,6	-2,069	-26,1	13:17:50
2	2170,4	-2,302	-29,0	13:18:21
3	2090,6	-2,349	-29,6	13:18:52
4	2050,4	-2,485	-31,4	13:19:23
5	2045,3	-2,428	-30,6	13:19:54
6	2105	-2,495	-31,5	13:20:25
7	2085,9	-2,512	-31,7	13:20:56
8	215104	-2,535	-32,0	13:21:27
9	2100,9	-2,531	-31,9	13:21:59
10	2083,5	-2,59	-32,7	13:22:30
Ort.	2115,2	-2,43	-30,7	

Çizelge 4.34 25°C pH=7' de indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2121,8	-3,619	-45,6	13:26:31
2	2141,1	-3,844	-48,5	07:14:00
3	2192,9	-2,239	-28,2	13:27:57
4	2174,4	-1,968	-24,8	13:28:39
5	2174	-1,675	-21,1	13:29:22
6	2201	-0,229	-22,9	13:30:05
7	2180,8	-1,852	-23,4	13:30:48
8	2170,9	-4,059	-51,2	13:31:31
9	2189,9	-2,219	-28,0	13:32:13
10	2175,7	-0,234	-23,0	13:32:56
Ort.	2172,2	-2,194	-27,7	

Çizelge 4.35 25°C pH=7' de indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2360,6	-1,879	-23,7	11:04:24
2	2198,9	-2,337	-29,5	11:04:57
3	2208,4	-2,439	-30,5	11:05:30
4	2139,9	-2,435	-30,7	11:06:03
5	2192,3	-2,395	-30,2	11:06:36
6	2203,8	-2,393	-30,2	11:07:09
7	2146,4	-2,45	-30,9	11:07:42
8	2163,2	-2,484	-31,3	11:08:15
9	2159,9	-2,473	-31,2	11:08:48
10	2125,2	-2,451	-30,9	11:09:20
Ort.	2189,9	-2,374	-29,9	

Çizelge 4.36, 4.37 ve 4.38'de sodyum sülfid indirgeniyle pH=10'da yapılan deney analizlerine aittir.

Çizelge 4.36 25°C pH=10'da indirgenen platinin dekante suyundaki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	53,7	98,1	273,5	14:00:16
2	53,8	9839,0	294,0	14:01:12
3	55,7	96,8	369,8	14:02:09
4	52,7	96,9	256,1	14:03:06
5	51,7	97,9	252,3	14:04:02
6	52,8	90,4	246,1	14:04:59
7	52,7	88,6	246,8	14:05:56
8	52,1	92,3	248,6	14:06:52
9	54,6	76,9	291,9	14:07:49

1	52,7	75,2	244,8	14:09:46
2	50,2	93,9	230,9	14:10:42
3	51,3	97,6	252,2	14:11:39
4	51,0	87,3	235,6	14:12:35
5	54,5	94,7	424,3	14:13:32
6	51,1	93,0	224,7	14:14:29
7	51,2	94,8	228,1	14:15:25
8	52,4	96,8	279,7	14:16:22
9	53,0	97,0	301,8	14:17:19

1	50,6	91,8	232,9	14:19:15
2	52,1	95,7	311,0	14:20:12
3	56,0	96,4	559,1	14:21:09
4	51,3	90,1	229,6	14:22:05
5	51,5	96,5	246,4	14:23:02
6	50,4	88,7	236,8	14:23:59
7	53,1	94,9	325,8	14:24:55
8	50,4	96,6	234,2	14:25:52
9	48,9	97,6	232,9	14:26:48

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	53,2	-	283,2	14:08:45
2	51,9	-	273,6	14:18:15
3	52	-	328,8	14:27:45
Ort.	52,4	-	295,2	

Çizelge 4.37 25°C pH=10'da indirgenen platinin saf su içindeki tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	58,3	95,4	622,0	12:59:44
2	66,1	90,8	1860,1	13:00:32
3	56,3	99,1	371,6	13:01:20
4	54,8	94,2	382,0	13:02:09
5	67,8	95,6	4704,3	13:02:57
6	66,0	96,9	497,7	13:03:45
7	69,0	95,5	378,6	13:04:33
8	65,4	92,8	593,2	13:05:22
9	59,7	99,6	475,7	13:06:10

1	54,7	94,8	365,0	13:07:48
2	55,0	96,5	329,7	13:08:36
3	50,9	96,7	308,7	13:09:24
4	54,2	95,5	407,3	13:10:12
5	53,5	72,5	310,6	13:11:01
6	53,0	66,3	281,8	13:11:49
7	55,4	72,6	286,7	13:12:37
8	64,3	91,5	408,4	13:13:25
9	61,5	82,7	319,9	13:14:13

1	52,2	74,5	279,6	13:15:51
2	66,9	88,1	359,6	13:16:40
3	55,2	87,2	297,5	13:17:28
4	52,0	80,0	276,1	13:18:16
5	50,6	86,4	254,9	13:19:05
6	52,3	93,0	302,3	13:19:53
7	53,6	88,8	277,8	13:20:41
8	58,5	97,8	278,8	13:21:29
9	52,9	79,8	266,3	13:22:18

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	61,3	-	519,2	13:06:58
2	55,3	-	361,7	13:15:02
3	55,9	-	315,1	13:23:06
Ort.	57,5	-	398,7	

Çizelge 4.38 25°C pH=10'da indirgenen platinin kurutma sonrası tanecik boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	41,7	93,7	370,7	11:25:00
2	42,0	95,9	414,8	11:26:15
3	43,0	91,9	491,7	11:27:31
4	41,6	98,4	325,0	11:28:46
5	41,5	78,6	272,7	11:30:02
6	41,9	71,0	279,3	11:31:17
7	43,5	68,2	274,6	11:32:48
8	40,3	94,6	255,2	11:33:48
9	40,9	80,5	254,5	11:35:48

1	41,9	76,8	264,4	11:37:36
2	39,7	88,5	259,9	11:38:52
3	43,8	73,8	262,4	11:40:07
4	41,2	84,3	266,0	11:41:23
5	45,9	95,0	756,2	11:42:38
6	43,4	93,1	580,2	11:43:54
7	55,6	94,7	4008,6	11:45:09
8	41,2	95,5	254,4	11:46:25
9	41,7	83,1	247,9	11:47:40

1	43,2	95,7	287,9	11:50:13
2	42,2	97,0	267,5	11:51:28
3	41,3	97,2	260,3	11:52:44
4	43,3	95,6	273,2	11:53:59
5	42,5	97,7	597,1	11:55:15
6	42,8	87,2	308,7	11:56:30
7	43,0	97,6	318,7	11:57:46
8	40,6	97,7	236,9	11:59:01
9	42,0	84,8	247,3	12:00:17

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	41,4	-	349,6	11:36:19
2	42,2	-	260,6	11:48:56
3	42,3	-	313,9	12:01:32
Ort.	42	-	308,0	

Çizelge 4.36, 4.37 ve 4.38'de sodyum sülfid indirgeniyle pH=10 değerinde yapılan deney analizleri incelendiğinde dekante suyu içersindeki platin partiküllerinin tanecik boyutunun (295,2 nm) en küçük olduğu görülmüştür. Çizelge 4.39, 4.40 ve 4.41'de sodyum sülfid indirgeniyle pH=10 değerinde elde edilen platin partiküllerinin zeta potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 4.39 25°C pH=10'da indirgenen platinin dekante suyu içindeki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2108,9	-2,419	-30,5	12:45:30
2	2282,6	-3,249	-40,9	12:46:26
3	2157,9	-4,887	-61,6	12:47:21
4	2127,2	-1,565	-19,8	12:48:17
5	2089,5	-3,111	-39,3	12:49:12
6	2184,5	-3,711	-46,8	12:50:07
7	2067,2	-3,942	-49,7	12:51:03
8	2103,8	-3,386	-42,7	12:51:58
9	2113	-2,485	-31,4	12:52:53
10	2064,1	-4,92	-62,1	12:53:49
Ort.	2129,9	-3,367	-42,5	

Çizelge 4.40 25°C pH=10'da indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	1106,5	-2,113	-26,6	14:33:05
2	1096,1	-3,613	-45,6	14:33:48
3	1089,3	-3,269	-41,2	14:34:31
4	1077,4	-3,216	-40,6	14:35:15
5	1083,8	-3,224	-40,6	14:35:58
6	1082,6	-3,503	-44,2	14:36:41
7	1082,1	-3,309	-41,7	14:37:25
8	1077,9	-3,609	-45,6	14:38:51
9	1075,9	-3,47	-43,8	14:39:35
10	1067,4	-3,597	-45,4	14:40:26
Ort.	1083,9	-3,292	-41,5	

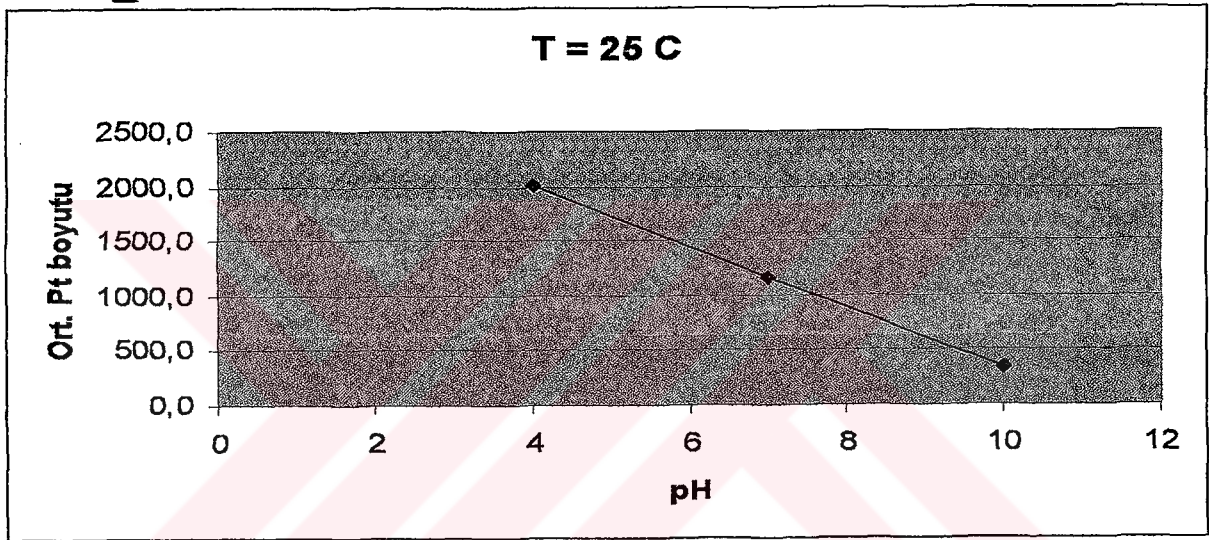
Çizelge 4.41 25°C pH=10'da indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	1291,5	-2,096	-26,4	12:05:54
2	1309,9	-2,579	-32,6	12:06:37
3	1283,1	-2,731	-34,5	12:07:20
4	1280,7	-2,883	-36,3	12:08:02
5	1316,4	-3,006	-37,9	12:08:45
6	1311,8	-2,571	-32,4	12:09:28
7	1312,1	-2,676	-33,8	12:10:11
8	1295,8	-2,605	-32,9	12:10:54
9	1304,8	-2,74	-34,6	12:11:36
10	1305,6	-2,815	-35,5	12:12:19
Ort.	1301,2	-2,671	-33,7	

Platin partikülleri elde etmek için sodyum sülfid indirgeni ile pH=4, pH=7 ve pH=10 değerlerinde yapılan deney analizleri bir bütün olarak incelendiğinde, pH değeri arttıkça platin partikül boyutunun küçüldüğü gözlenmiştir (Çizelge 42).

Çizelge 4.42 Sodyum sülfid ile 25°C'de elde edilen Pt boyut ve potansiyelleri

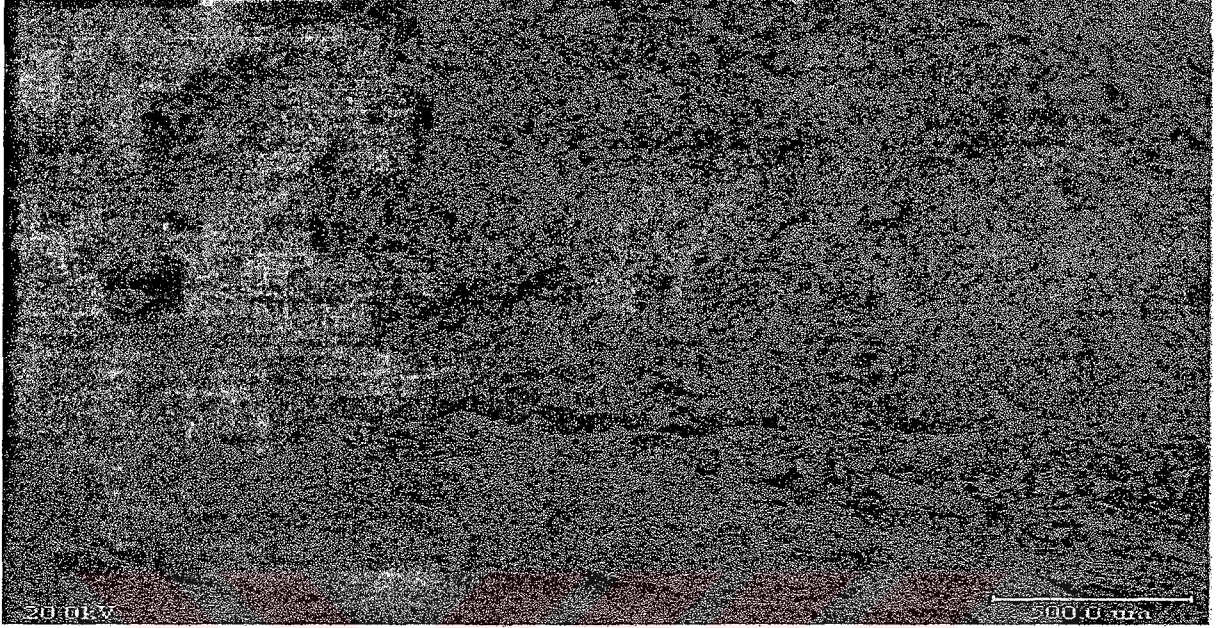
İndirgen madde	pH	Platin partikül boyutu (nm)			Platin partiküllerinin zeta potansiyeli (mV)		
		D	Pt + D	Pt + su	D	Pt + D	Pt + su
Sodyum sülfid	4	3377,0	1574,6	1099,4	-17,3	-18,8	-28,4
	7	929,4	1241,6	1305,5	-30,7	-29,9	-27,7
	10	295,2	308,0	398,7	-42,5	-33,7	-41,5



Şekil 4.8 25°C'de pH değerlerine karşı ortalama platin tanecik boyutu

Şekil 4.8'de Sodyum sülfid indirgeni kullanılarak farklı pH değerlerinde elde edilen platin partikül boyutları gösterilmiştir. Şekil 4.8, Çizelge 4.2'deki platin partiküllerinin ortalama değerleri alınarak çizilmiştir. pH değeri arttıkça ortalama platin partikül boyutlarında azalma görülmüştür. Çizelge 4.2'de sodyum sülfid indirgeni ile 25 °C'de farklı pH değerlerinde elde edilen platin partiküllerinin boyutları ve zeta potansiyelleri verilmiştir. Platin taneciklerinin boyutu ne kadar küçük olursa zeta potansiyel değeri o kadar artar ve böylece bu taneciklerden sentezlenen kompozit elektrodun elektroaktif yüzeyi büyümüş olur, yani elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği elektrokatalizördeki adsorpsiyon yüzey alanı artmış olur. Platin partiküllerinin boyutunu etkileyen parametrelerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklığın partikül boyutuna etkisini belirleyebilmek için deneyler pH=10 değerinde 40 °C ve 50 °C'de tekrarlanmıştır.

Şekil 4.9 ve 4.10'da sodyum sülfid indirgeni kullanılarak 40°C sıcaklıkta pH=10 değerinde elde edilen platin partiküllerinin SEM görüntüleri sırasıyla 35X ve 75X büyütme ile verilmiştir.



Şekil 4.9 Sodyum sülfid kullanılarak 40°C pH=10'da elde edilen platin partikülleri



Şekil 4.10 Sodyum sülfid kullanılarak 40°C pH=10'da elde edilen platin partikülleri

Şekil 4.9 ve 4.10'daki SEM görüntüleri platin partiküllerinin yapısının daha iyi görülebilmesi için farklı büyütmeyle verilmiştir. Sıcaklık arttıkça partikül boyutunun

küçüldüğü SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir.

Sırasıyla Çizelge 4.43, 4.44 ve 4.45’de sodyum sülfid indirgeniyle 40°C sıcaklıkta pH=10’da elde edilen platin partiküllerinin boyutları verilmiştir.

Çizelge 4.43 40°C pH=10’da indirgenen platinin dekante suyundaki boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	25,1	95,7	2863,2	11:30:37
2	25,1	96,0	898,9	11:32:22
3	24,5	96,7	986	11:34:07
4	22,9	95,6	773,2	11:35:52
5	23,7	98,6	644,9	11:37:37
6	24,1	96,7	656,2	11:39:22
7	22,4	94,0	577,9	11:41:07
8	28,3	94,9	4772,5	11:42:52
9	23,0	82,5	546,7	11:44:36

1	23,1	83,7	563,1	11:48:08
2	24,0	84,6	575,1	11:49:53
3	25,5	56,3	598,5	11:51:37
4	25,5	83,0	611,3	11:53:22
5	24,4	88,6	598,3	11:55:07
6	25,3	85,4	618,7	11:56:52
7	24,9	94,0	595,9	11:58:37
8	26,6	91,0	1290,5	12:00:22
9	26,5	95,2	1554,1	12:02:07

1	24,6	84,7	606,8	12:05:38
2	24,9	85,4	540,3	12:07:23
3	24,9	83,1	518,3	12:09:07
4	28,6	96,1	3519,3	12:10:53
5	25,7	70,9	575,5	12:12:37
6	28,3	93,1	1036,3	12:14:22
7	24,4	96,8	606,2	12:16:07
8	23,6	96,3	490,8	12:17:52
9	24,0	96,7	504,6	12:19:37

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	24	-	1043,9	11:46:21
2	25	-	830,8	12:03:51
3	25,5	-	1235,2	12:21:21
Ort.	24,8	-	1036,6	

Çizelge 4.44 40°C pH=10'da indirgenen platinin saf su içindeki boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	292,5	96,8	250,6	13:05:33
2	299,3	98,7	276,5	13:06:04
3	288,2	96,5	279,9	13:06:36
4	296,7	95,5	304,5	13:07:07
5	291,9	96,4	270,3	13:07:39
6	292,1	95,3	267,3	13:08:10
7	294,3	90,7	268,1	13:08:42
8	292,0	96,3	268,0	13:09:15
9	290,6	94,3	262,9	13:09:49

1	284,5	95,2	259,2	13:10:55
2	283,4	95,2	258,4	13:11:27
3	285,8	94,4	255,3	13:11:58
4	285,1	93,5	259,6	13:12:29
5	296,9	93,4	276,2	13:13:01
6	283,4	96,1	254,1	13:13:33
7	281,0	92,3	250,5	13:14:06
8	285,8	95,1	253,8	13:14:40
9	283,0	95,8	250,0	13:15:11

1	284,9	94,6	250,9	13:16:18
2	293,2	92,7	307,4	13:16:49
3	280,5	97,6	244,0	13:17:20
4	279,0	95,4	248,9	13:17:52
5	283,3	96,9	250,6	13:18:23
6	276,4	94,4	237,9	13:18:55
7	281,9	93,2	249,3	13:19:25
8	284,1	94,0	253,6	13:20:02
9	290,0	92,7	246,7	13:20:33

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	293,2	-	276,2	13:10:20
2	284,3	-	250,3	13:15:42
3	280,5	-	242,6	13:21:05
Ort.	286	-	256,3	

Çizelge 4.45 40°C pH=10'da indirgenen platinin kurutma sonrası boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	439,1	95,1	1007,0	12:28:36
2	434,1	94,3	1064,7	12:29:08
3	427,8	98,0	1027,5	12:29:39
4	427,1	96,8	1031,1	12:30:11
5	435,1	99,1	1039,6	12:30:42
6	431,6	91,9	1064,8	12:31:14
7	429,1	94,5	1027,5	12:31:45
8	425,5	86,4	975,4	12:32:16
9	418,9	96,9	981,6	12:32:48

1	431,3	94,3	998	12:33:53
2	427,2	98,7	1020,0	12:34:24
3	426,5	96,2	1036,2	12:34:55
4	429,8	97,3	1019,9	12:35:27
5	416,9	92,2	1003,1	12:36:30
6	419,5	90,6	983,5	12:37:01
7	415,0	94,3	980,3	12:37:20
8	416,7	93,6	991,9	12:37:33
9	430,6	96,3	1047,3	12:38:04

1	418,0	95,7	974,7	12:39:09
2	421,2	98,3	997,7	12:39:40
3	413,5	95,1	950,3	12:40:11
4	416,0	92,8	920,1	12:40:43
5	418,6	93,3	976,6	12:41:14
6	419,3	95,2	1011,1	12:41:46
7	408,3	95,7	933,3	12:42:17
8	405,6	93,1	923,8	12:42:49
9	417,3	96,6	954,3	12:43:20

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	429,8	-	1004	12:33:19
2	426,1	-	1015,9	12:38:53
3	416,3	-	938,9	12:43:52
Ort.	424	-	986,2	

Çizelge 4.43, 4.44 ve 4.45'de sodyum sülfid indirgeniyle 40°C pH=10'da yapılan deney analizleri incelendiğinde en küçük platin partikül boyutunun (256,3 nm) saf su içinde dağıtılmasıyla elde edilen çözelti içinde olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.46, 4.47 ve 4.48'de sodyum sülfid indirgeniyle 40°C pH=10'da elde edilen partiküllerin zeta potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 4.46 40°C pH=10'da indirgenen platinin dekante suyu içindeki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	1266,9	-2,717	-34,3	11:10:12
2	1243,2	-3,191	-40,3	11:10:55
3	1238,7	-3,298	-41,6	11:11:38
4	1233,5	-3,359	-42,4	11:12:21
5	1232,7	-3,198	-40,3	12:13:04
6	1218,4	-3,318	-41,8	12:13:47
7	1230,3	-3,363	-42,4	12:14:30
8	1231,1	-3,31	-41,8	12:15:13
9	1211,1	-3,353	-42,8	12:15:57
10	1244,3	-3,297	-41,6	12:16:40
Ort.	1235	-3,24	-40,9	

Çizelge 4.47 40°C pH=10'da indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2642	-3,497	-44,1	13:26:12
2	2501	-3,445	-43,4	13:26:44
3	2624,8	-3,485	-44	13:27:15
4	2560,1	-3,479	-43,8	13:27:46
5	2659	-3,4	-42,9	13:28:17
6	2560,6	-3,651	-46,1	13:28:49
7	2594,8	-3,551	-44,9	13:29:20
8	2544,6	-3,44	-43,4	13:29:51
9	2509	-3,527	-44,5	13:30:23
10	2561	-3,587	-45,2	13:30:54
Ort.	2575,7	-3,506	-44,2	

Çizelge 4.48 40°C pH=10'da indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2617,3	-2,186	-27,6	12:52:13
2	2697,9	-2,239	-28,3	12:52:43
3	2613,4	-2,361	-29,8	12:53:13
4	2782,8	-2,391	-30,1	12:53:43
5	2931	-2,414	-30,4	12:54:13
6	2708	-2,496	-31,5	12:54:43
7	2879,6	-2,474	-31,2	12:55:12
8	2925,2	-2,48	-31,2	12:55:42
9	2565,7	-2,484	-31,3	12:56:12
10	2988,2	-2,535	-31,9	12:56:42
Ort.	2770,9	-2,406	-30,4	

40 °C sıcaklıkta pH=10 değerinde elde edilen platin partiküllerinin zeta potansiyelleri ve boyutları Çizelge 4.49’da verilmiştir.

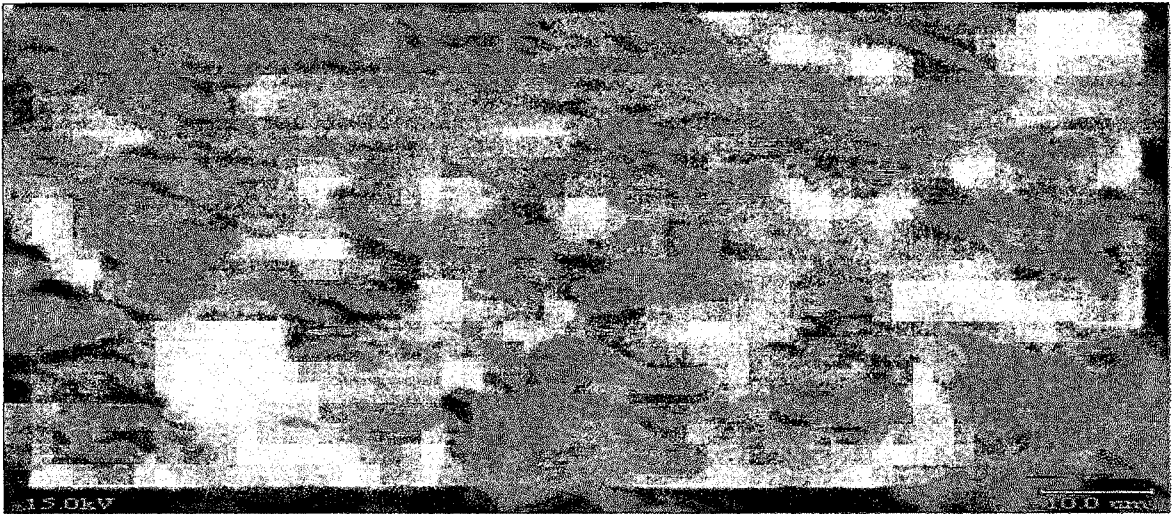
Çizelge 4.49 Sodyum sülfid ile 40°C’de elde edilen Pt boyut ve potansiyelleri

İndirgen madde	pH	Platin partikül boyutu (nm)			Platin partiküllerinin zeta potansiyeli (mV)		
		D	Pt + D	Pt + su	D	Pt + D	Pt + su
Sodyum sülfid	10	1036,6	986,2	256,3	-40,9	-30,4	-44,2

Çizelge 4.49’da en küçük platin partikül boyutu, pH=10 değerinde platin partiküllerinin saf su içersinde dağıtılmasıyla elde edilen çözelti içersinde 256,3 nm ve en yüksek zeta potansiyeli 44,2mV olarak ölçülmüştür. Analiz sonuçları platin partiküllerinin saf su içersinde çok iyi bir şekilde dağıldığını yani topaklanma olmadığını göstermektedir.

40 °C sıcaklıkta yapılan analizlerden sonra, 50 °C’de deneyler ve analizler tekrarlanmıştır.

Şekil 4.11’de sodyum sülfid indirgeni kullanılarak 50 °C pH=10’da elde edilen pariküllerin SEM görüntüsü 1000X büyütme ile verilmiştir.



Şekil 4.11 Sodyum sülfid kullanılarak 50°C pH=10’da elde edilen platin partikülleri

Çizelge 4.50, 4.51 ve 4.52'de sodyum sülfid indirgeniyle 50°C sıcaklıkta pH=10'da elde edilen platin partiküllerinin boyutları verilmiştir.

Çizelge 4.50 50°C pH=10'da indirgenen platinin dekante suyundaki boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	44,1	94,3	1467,2	11:30:37
2	43,1	88,5	1489,0	11:32:22
3	45,2	92,8	2352,8	11:34:07
4	44,4	94,3	5914,6	11:35:52
5	41,3	89,9	1232,2	11:37:37
6	46,3	88,2	1745,9	11:39:22
7	41,3	61,1	826,5	11:41:07
8	40,2	64,4	680,8	11:42:52
9	44,1	89,7	1657,8	11:44:36

1	39,4	93,0	1321,5	11:48:08
2	42,3	90,8	828,0	11:49:53
3	40,9	97,7	857,7	11:51:37
4	46,0	84,5	2115,1	11:53:22
5	50,1	91,1	2605,0	11:55:07
6	54,4	94,4	8108,8	11:56:52
7	43,6	87,1	1100,0	11:58:37
8	44,5	67,0	1476,7	12:00:22
9	43,6	87,5	1161,4	12:02:07

1	42,0	94,3	1226,0	12:05:38
2	54,7	99,0	8715,6	12:07:23
3	42,6	92,1	1056,4	12:09:07
4	46,9	97,4	1403,3	12:10:53
5	40,0	92,2	1086,7	12:12:37
6	46,6	90,1	1737,6	12:14:22
7	41,5	96,2	961,9	12:16:07
8	42,6	97,4	1021,8	12:17:52
9	39,9	87,6	951,2	12:19:37

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	44,2	-	2295,7	11:46:21
2	44,4	-	2724,1	12:03:51
3	45,1	-	2743,6	12:21:21
Ort.	44,5	-	2587,8	

Çizelge 4.51 50°C pH=10'da indirgenen platinin saf su içindeki boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	395,0	95,7	360,9	13:05:33
2	410,3	94,2	422,2	13:06:04
3	403,4	92,3	467,9	13:06:36
4	381,4	95,5	449,6	13:07:07
5	400,5	94,8	469,3	13:07:39
6	401,1	94,9	448,3	13:08:10
7	399,8	92,4	473,1	13:08:42
8	400,9	97,1	458,5	13:09:15
9	409,7	94,7	489,7	13:09:49

1	414,2	97,5	487,3	13:10:55
2	404,1	83,5	431,7	13:11:27
3	381,8	85,0	406,1	13:11:58
4	404,0	83,4	413,4	13:12:29
5	426,1	93,3	904,1	13:13:01
6	400,5	91,1	453,0	13:13:33
7	420,1	93,4	582,7	13:14:06
8	409,3	93,6	442,7	13:14:40
9	424,8	91,9	676,3	13:15:11

1	421,2	93,5	559,0	13:16:18
2	403,3	82,7	418,2	13:16:49
3	406,0	78,6	414,2	13:17:20
4	401,4	84,6	413,4	13:17:52
5	387,4	91,0	386,2	13:18:23
6	388,8	84,2	413,5	13:18:55
7	388,0	80,5	423,8	13:19:25
8	363,7	88,5	382,8	13:20:02
9	385,3	89,6	402,9	13:20:33

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	396,3	-	444,3	13:10:20
2	415,8	-	582,3	13:15:42
3	378,1	-	417,2	13:21:05
Ort.	396,7	-	481,3	

Çizelge 4.52 50°C pH=10'da indirgenen platinin kurutma sonrası boyutu

Ölçüm	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	11,1	97,8	1320,6	12:28:36
2	12,7	96,6	9382,2	12:29:08
3	10,2	92,3	654,3	12:29:39
4	10,5	96,6	817,8	12:30:11
5	9,8	96,4	490,0	12:30:42
6	10,8	94,7	629,2	12:31:14
7	11,0	96,0	975,1	12:31:45
8	10,4	91,4	548,1	12:32:16
9	10,9	93,9	896,6	12:32:48

1	10,1	94,8	506,3	12:33:53
2	10,6	98,5	1043,6	12:34:24
3	12,3	97,6	6796,9	12:34:55
4	11,8	93,9	3534,3	12:35:27
5	10,4	96,8	1172,8	12:36:30
6	10,5	93,7	534,5	12:37:01
7	10,1	98,6	581,6	12:37:20
8	10,8	95,8	1172,5	12:37:33
9	10,8	94,3	733,3	12:38:04

1	12,3	91,1	1122,2	12:39:09
2	11,3	92,6	986,3	12:39:40
3	12,4	93,4	1456,0	12:40:11
4	10,3	96,4	1398,0	12:40:43
5	9,4	97,8	992,4	12:41:14
6	9,9	92,1	1538,0	12:41:46
7	11,0	90,0	821,2	12:42:17
8	10,4	94,5	650,5	12:42:49
9	10,2	94,8	1201,9	12:43:20

Set	KCps	% Tanecik dağılımı	Tanecik boyutu,nm	Zaman
1	10,8	-	1793,3	12:33:19
2	10,4	-	779,7	12:38:53
3	10,7	-	1230,4	12:43:52
Ort.	10,6	-	1286,5	

Çizelge 4.50, 4.51 ve 4.52'de sodyum sülfid indirgeniyle pH=10'da yapılan deney analizleri incelendiğinde en küçük platin partikül boyutunun (481,3 nm) saf su içinde dağıtılmasıyla elde edilen çözelti içinde olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.53 50°C pH=10'da indirgenen platinin dekante suyu içindeki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	885,3	-1,116	-14,1	12:23:16
2	870,2	-2,718	-34,3	12:23:47
3	859,1	-2,217	-28,0	12:24:18
4	843,9	-2,161	-27,3	12:24:49
5	861,1	-2,480	-31,3	12:25:20
6	883,6	-2,367	-29,9	12:25:52
7	889,0	-2,280	-28,8	12:26:23
8	883,0	-2,622	-33,1	12:26:54
9	869,3	-2,193	-27,7	12:27:25
10	862,8	-2,201	-27,8	12:27:55
Ort.	870,7	-2,235	-28,2	

Çizelge 4.54 50°C pH=10'da indirgenen platinin saf sudaki potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	2858,7	-3,336	-42,1	14:17:04
2	2894,0	-3,356	-44,1	14:17:35
3	2952,4	-3,488	-44,0	14:18:05
4	2957,1	-3,530	-44,2	14:18:36
5	2789,1	-3,531	-44,6	14:19:06
6	2903,3	-3,518	-44,4	14:19:37
7	2981,4	-3,544	-44,1	14:20:07
8	2951,1	-3,625	-43,2	14:20:38
9	2841,6	-3,447	-43,5	14:21:08
10	2993,0	-3,516	-43,8	14:21:38
Ort.	2912,2	-3,510	-44,3	

Çizelge 4.55 50°C pH=10'da indirgenen platinin kurutma sonrası potansiyeli

Ölçüm	KCps	Mobility, $\mu\text{m}/\text{Vs}$	Zeta pot., mV	Zaman
1	802,1	-2,166	-27,3	13:20:22
2	752,4	-2,595	-32,8	13:21:15
3	733,4	-2,776	-35,0	13:22:08
4	733,5	-2,840	-35,8	13:23:01
5	726,0	-2,747	-34,7	13:23:53
6	723,1	-2,848	-35,9	13:24:46
7	735,7	-2,836	-35,8	13:25:39
8	706,6	-2,807	-35,4	13:26:32
9	721,5	-2,944	-37,2	13:27:25
10	737,1	-2,856	-36,1	13:28:18
Ort.		-2,742	-34,6	

50 °C sıcaklıkta farklı pH= 10 değerinde elde edilen platin partiküllerinin zeta potansiyelleri ve boyutları Çizelge 4.56'da verilmiştir.

Çizelge 4.56 Sodyum sülfid ile 50°C'de elde edilen Pt boyut ve potansiyelleri

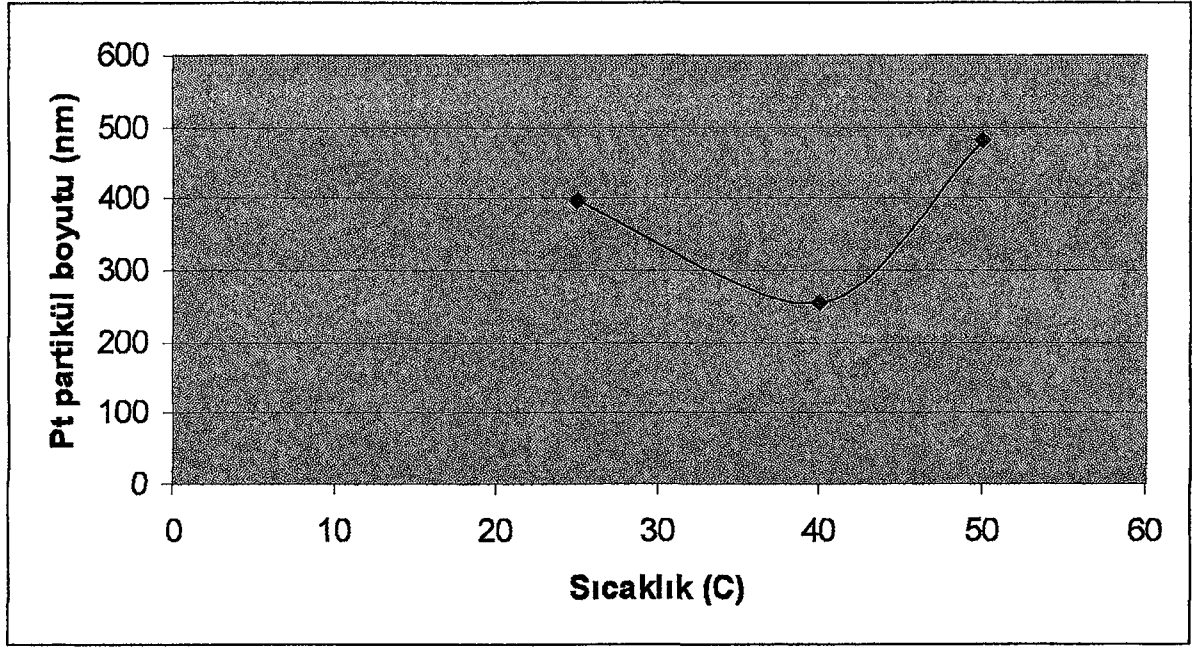
İndirgen madde	PH	Platin partikül boyutu (nm)			Platin partiküllerinin zeta potansiyeli (mV)		
		D	Pt + D	Pt + su	D	Pt + D	Pt + su
Sodyum sülfid	10	2587,8	1286,5	481,3	-28,2	-34,6	-44,3

Çizelge 4.56'da pH=10 değerinde en küçük platin partikül boyutu 481,3 nm ve en yüksek zeta potansiyeli 44,0mV olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.57 Farklı sıcaklıklarda pH= 10'da elde edilen Pt partikül boyutları

Sıcaklık (C)	Platin partikül boyutu (nm)			Platin partiküllerinin zeta potansiyeli (mV)		
	D	Pt + D	Pt + su	D	Pt + D	Pt + su
25	295,2	308,7	398,7	-42,5	-33,7	-41,5
40	1036,6	986,2	256,3	-40,9	-30,4	-44,2
50	2587,8	1286,5	481,3	-28,2	-34,6	-44,3

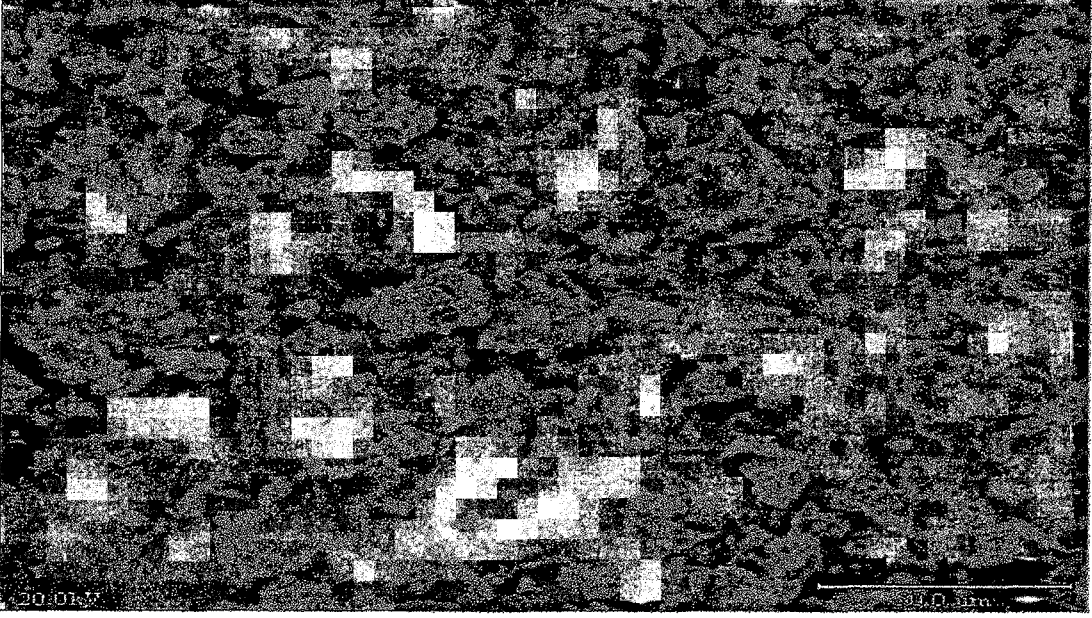
Çizelge 4.57'de 25 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda pH=10 değerinde elde edilen platin partiküllerinin boyutları verilmiştir. Deney analizleri incelendiğinde en küçük partikül boyutu platin partiküllerinin saf su içerisinde dağıtılmasıyla elde edilmiştir. Çünkü platin partikülleri saf su içerisinde çok iyi bir dağılım göstermekte, topaklanma olmamaktadır.



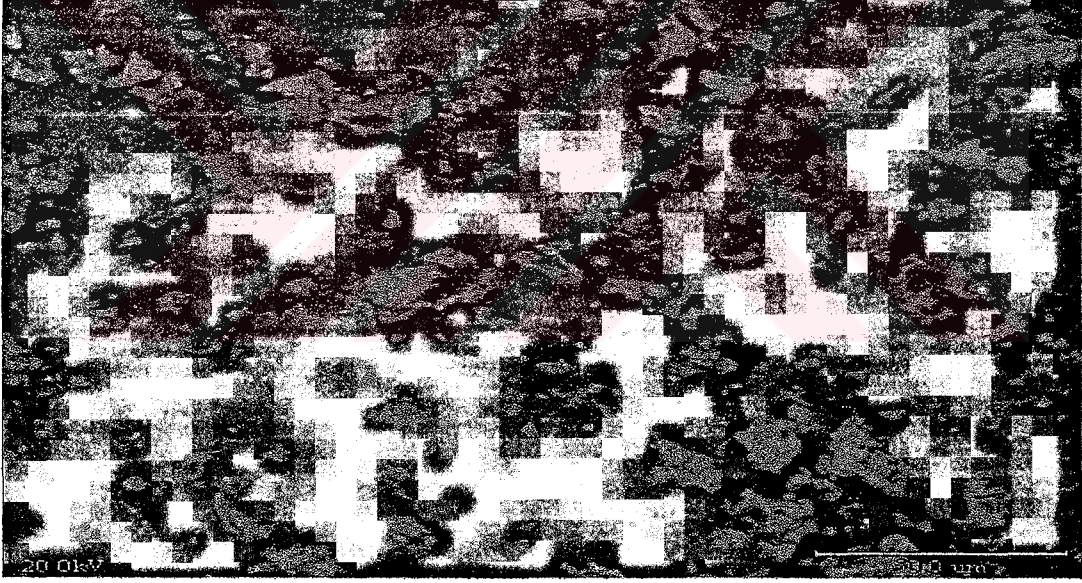
Şekil 4.12 Sıcaklık değişimine karşı platin partiküllerinin boyutu

Şekil 4.12 Farklı sıcaklıklarda elde edilen platin partiküllerinin saf su içerisinde dağıtılmasıyla ölçülen boyutları gösterilmiştir. 25 °C’de 398,7 nm olan partikül boyutu 40 °C’de 256,3 nm ve 50 °C’de 481,3 nm olarak ölçülmüştür. Şekildeki verilere göre en küçük platin partikülü boyutu 40 °C sıcaklıkta ölçüldüğünden, sodyum sülfid indirgeni ile en iyi çalışma koşulu pH=10 değerinde 40 °C sıcaklıkta çalışmak olduğu belirlenmiştir.

Deneylelerimizde Pt-C-Os elektrot eldesi için ilk olarak hegzakloroplatinat asidinden minimum platin partiküllerinin elde edilmesi için, iki indirgen arasından daha iyi sonuç veren sodyum sülfid olarak tespit edilmiştir; pH ve sıcaklık gibi tanecik boyutunu etkileyen diğer faktörler de göz önünde bulundurularak, seçilmiş olan indirgen için en uygun çalışma koşulları belirlendi. Daha sonraki aşamada impregnasyon yöntemi kullanılarak karbon destekli platin katalizör elde edildi. Elde edilen Pt-C-Os katalizörün SEM görüntüsü Şekil 4.13, 4.14’de sırasıyla 500X büyütme ve kompozisyon çekimi ile verilmiştir.



Şekil 4.13 Sodyum sülfid indirgeni kullanılarak elde edilen Pt-C-Os katalizör

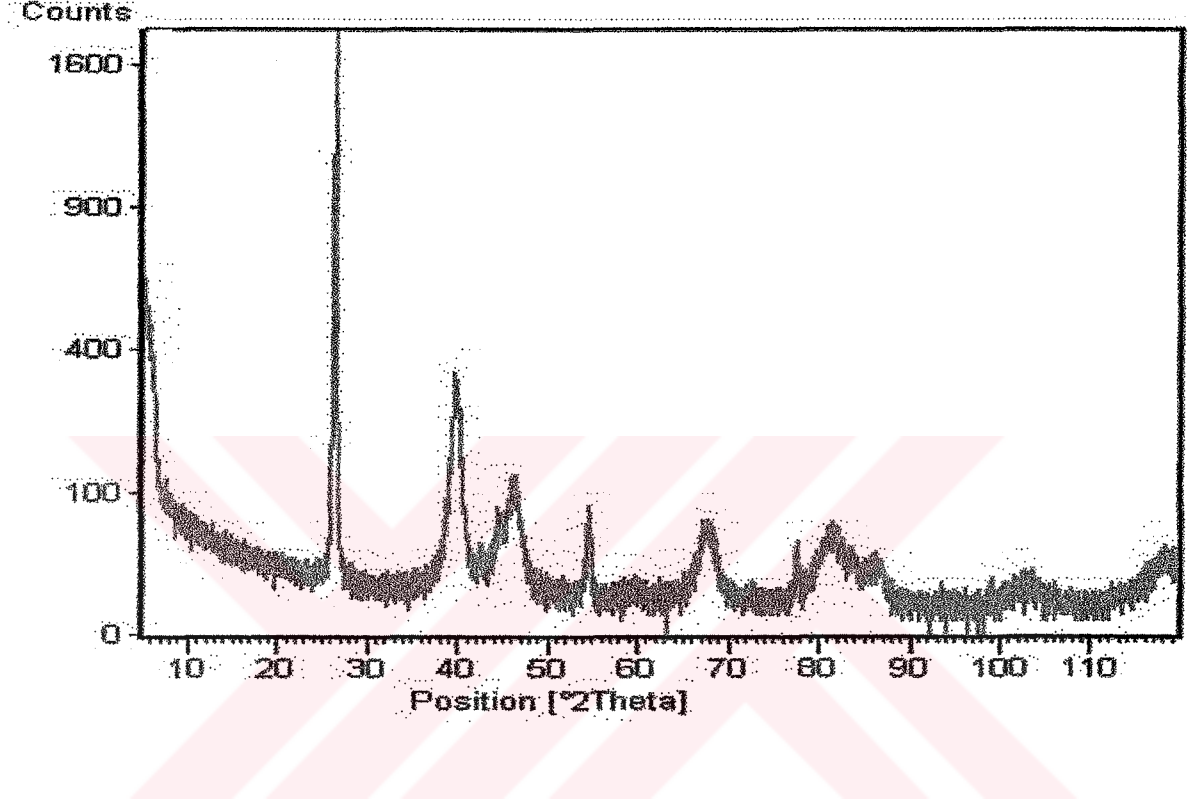


Şekil 4.14 Pt-C-Os katalizörün kompozisyon görüntüsü

Şekil 4.13 ve 4.14’de verilen Pt-C-Os katalizörün kompozisyon içeriği SEM analizleriyle belirlenmiştir. Elde edilen katalizör içinde bulunan platin, karbon ve osmiyum’un ağırlıkça yüzdeleri şöyledir; % 2,662 Pt, % 92,382 C, % 3,035 Os ve % 1,921 O. Katalizör içindeki ağırlıkça % 1,921 oksijen katalizör hazırlanırken havadan nem kapması sonucu meydana gelmiştir. Platin katalizör oldukça pahalı bir madde olduğu için katalizör miktarı yakıt

pilin performasını artırmak için minimize edilmelidir. Analizler sonucu elde edilen verilerin sonuçları beklediğimiz gibi çıkmış katalizörde bulunan platin partiküllerinin miktarı %2,662 olarak belirlenmiştir.

Pt-C-Os elektrodun XRD analizi Şekil 4.15’de gösterilmiştir.



Şekil 4.15 Pt-C-Os katalizörün XRD analizi

XRD cihazı ile Pt-C-Os katalizörün kalitatif analizi yapılmıştır. Şekil 4.15’de görülen pikler incelenmiş ve platinin kristal yapısı belirlenmiştir. Buna göre $2\theta=39^\circ$, $2\theta=47^\circ$, $2\theta=67^\circ$, $2\theta=83^\circ$ ’de görülen pikler sırasıyla Pt(111), Pt(200), Pt(220) ve Pt(311)’e aittir. $2\theta=26^\circ$ ’de görülen keskin pik karbonun C(002) kristal yapısını göstermektedir. $2\theta=54^\circ$ ’de görülen pikin katalizördeki Osmiyumun varlığını vermektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Fosil yakıtlar, bütün ülkelerde temel enerji üretim kaynağı olarak karşımıza çıkarlar. Fosil yakıtları esas alan enerji kullanımı; yakıt konusunda dışa bağımlılık, yüksek ithalat giderleri ve çevre sorunları (fosil yakıtların yakılması ile meydana gelen karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan, kükürt dioksit gibi gazların sürekli salgılanmasından dolayı meydana gelen küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunları oluşmaktadır) gibi olumsuzlukların yanında dünya fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi artmaktadır.

Fosil enerji kaynaklarının yerine doğa ile dost, yenilenebilir kaynakların kullanımı üzerine çalışmalar artmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi, gelgit enerjisi, sıcaklık gradyant enerjisi ve akıntı enerjisi), biyokütle ve hidrojen enerjisi olarak sıralanabilir. Orta ve uzun vadede fosil yakıtlara alternatif olacak çözüm olarak ise, yakıt olarak hidrojen veya kolaylıkla hidrojene dönüşebilen yakıtların kullanımı ve bu yakıtların yüksek verimde kullanılmasına olanak tanıyacak yakıt pili gibi sistemlerin devreye sokulması öngörülmektedir.

Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri (PEMFC) yüksek bir verimle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürme potansiyelinden dolayı en çok araştırılan yakıt pildir. Elektrokimyasal olarak aktif bileşen katalizördür. PEM yakıt pillerinde katalizör olarak platin kullanılmaktadır. Bu yüzden katalizör yapımı oldukça önem taşımaktadır. Platin katalizör oldukça pahalı bir madde olduğu için katalizör miktarı, hazırlanan membranın ekonomik olması ve yakıt pilinin performansını artırmak için minimize edilmelidir. Bunun için karbon üzerine dağıtılmış platin bazlı elektrokatalizler üzerinde birçok araştırmalar devam etmektedir.

Katalizörün performansını artırmak için bir çok parametre bulunmaktadır. Bunlar partikül boyutu, partikül dağılımı ve şekli olarak sıralanabilir. Partikül boyutu ne kadar küçük olursa katalizörün yüzey alanı artacağından katalizörün kararlılığı da o kadar artar. Bu parametreler göz önünde bulundurularak indirgen maddeler kullanılarak platin partikülleri elde edilmiş ve en iyi indirgen sodyum sülfid olarak belirlenmiştir.

Yüksek dağılımlı katalizörler yakıt pillerinde yeterli elektron akışını oluşturmak için bir anahtardır. Küçük partiküllerin kullanılmasıyla elde edilen büyük yüzey alanı, yakıt pili sistemlerinde elektronların elektrotlar arasında iletilmesi yani yeterli elektron akışının (akım) sağlanması ve elektrot reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gereklidir.

Deneilerimizde hegzakloroplatinat asidinden platin partiküllerinin elde edilmesi için, iki indirgen olan hidroksilamin hidroklorür ve sodyum sülfid arasından en küçük platin partikül boyutunu veren indirgen sodyum sülfid olarak tespit edilmiştir. Platin partiküllerinin boyutunu etkileyen pH ve sıcaklık faktörleri de göz önünde bulundurularak, seçilmiş olan indirgen için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Daha sonra impregnasyon yöntemi kullanılarak karbon destekli platin katalizör elde edilmiş ve Pt-C-Os katalizörün SEM görüntüsü çekilmiştir. Platin katalizör oldukça pahalı bir madde olduğu için katalizör miktarı yakıt pilinin performansını artırmak için minimize edilmelidir. Analizler sonucu elde edilen verilerin sonuçları beklediğimiz gibi çıkmış katalizörde bulunan platin partiküllerinin miktarı %2,662 olarak belirlenmiştir. Elde edilen katalizörün XRD analiziyle kalitatif analizi yapılmış ve platinin kristal yapısı Pt(111), Pt(200), Pt(220) ve Pt(311) olarak belirlenmiştir.



KAYNAKLAR

Bauman J., Zawodzinski T., Rockward T., Haridoss P., Uribe F., Gottesfeld S., (1998) "Enhanced CO tolerance in polymer electrolyte fuel cells with Pt-Mo anodes", Proceedings of the Second International Symposium on the Proton Conducting Membrane Fuel Cells, 200-204,

Blomen L.J.M.J.,(1993), Mugerwa M.N., Fuel Cell Systems, Plenum Press,.

Çetikaya M., Karaosmanoğlu F., (2003), "Yakıt Pillerinde Hidrojen Kullanımı", 1. Ulusal Hidrojen Kongresi, 16 Temmuz 2002, Ankara.

Denis M.C., Lalande G., Guay D., Dodelet J.P., Schulz R., (1998), "Performing CO Tolerant Anode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells", in: Proceedings of the Second International Symposium on the Proton Conducting Membrane Fuel Cells, 2, 209–271.

Dodelet J.P., Denis M.C., Gouerec P., Guay D., Schulz R., (2000),, in: Proceedings of The Fuel Cell Program and Abstracts on the CO Tolerant Anode Catalysts for Fuel Cells Made by High Energy Ball-Milling, 51–54.

EG&G Services, Fuel Cell Handbook, 5th ed., Parsons Inc., October 2000.

Faubert G., R. Cote, J.P. Dodelet, M. Lefevre and P. Bertrand, (1999), "Oxygen Reduction Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells from Pyrolysis of Fe(II) Acetate Adsorbed on 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride", *Electrochim. Acta*, 44, 2589–2603.

Gamburzev S. and Appleby A.J., (2002), "Recent Progress in Performance Improvement of the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)", *J. Power Sources*, 107, 5–12.

Gottesfeld S. and Zawodzinski T., (1997), "Polymer Electrolyte Fuel Cells", *Adv. Electrochem. Sci. Eng*, 5, 195–301.

Holleck G.L., Pasquariello D.M., Clauson S.L., (1998), "Carbon Monoxide Tolerant Anodes for Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells II. Alloy Catalyst Development", in: Proceedings of the Second International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, 2, 150–155.

Iwase M., Kawatsu S., (1995), "Optimized CO Tolerant Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells", in: Proceedings of the First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, 1, 12–18.

Kim T., Takahashi M., Nagai M., Kobayashi K., (2004), "Preparation and Characterization of Carbon Supported Pt and PtRu Alloy Catalysts Reduced by Alcohol for Polymer Electrolyte Fuel Cell", *Electrochim. Acta*.

Kumar G.S., Raja M. and Parthasarathy S., (1995), "High Performance Electrodes with very Low Platinum Loading for Polymer Electrolyte Fuel Cells", *Electrochim. Acta*, 40, 285–290.

Larminie J., Dicks A., (2000), Fuel Cell Systems Explained, Wiley, New York.

Lister S., Mc Lean., (2004), "PEM fuel cell electrodes", *Journal of Power Sources*, 130, 61-76

O'Hayre R., Lee S.J., Cha S.W. and Prinz F.B., (2002), "A Sharp Peak in The Performance of Sputtered Platinum Fuel Cells at Ultra-Low Platinum Loading", *J. Power Sources*, 109, 483–493.

- Paganin V.A., Ticianelli E.A. and Gonzalez E.R., (1996), "Development and Electrochemical Studies of Gas Diffusion Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J. Appl. Electrochem.*, 26, 297–304.
- Pinherio A., Olivera A., Souza E., Perez J., Paganin V., Ticianelli E., Gonzalez E., (2003), "Electrocatalysis on noble Metal Alloys Dispersed on High Surface Area Carbon", *J. of New. Mat. for Electrochem. Systems*, 1-8.
- Qi Z. and Kaufman A., (2003), "Low Pt Loading High Performance Cathodes for PEM Fuel Cells", *J. Power Sources*, 113, 37–43.
- Ralph T., Hogart M., (2002), "Catalysis for low temperature fuel cells", Part 1: The cathode challenges, *Platinum Metals Review*, 3-14.
- Skoog A.D., West M.D., Holler F.J., (1996), "Fundamentals of Analytical Chemistry", 7. Edition, Saunders College Publishing.
- Tian J.H., Wang F.B., Shan ZH.Q., Wang R.J., Zhang J.Y., (2004), "Effect of Preparation Conditions of Pt/C catalysts on Oxygen Electrode Performance in Proton Exchange Membran Fuel Cell", *J. of Applied Electrochemistry*, 34, 461-467.
- Wilson M.S., Valerio J.A. and Gottesfeld S.,(1995), "Low Platinum Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Fabricated Using Thermoplastic Ionomers. *Electrochim. Acta*, 40, 355–363.
- Xin Wang and I-Ming Hsing, (2002), "Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells", *Electrochim. Acta.*,47, 2981-2987,
- Zhoua Z., Zhoua W., Wangs S., Wangs G., Jianga L., Lia H., Suna G. and Xin Q., (2004), "Preparation of highly active 40 wt.% Pt/C cathode electrocatalysts for DMFC via different routes", *Catalysis Today*, 93-95, 523-598.

INTERNET KAYNAKLARI

- [1]www.geocities.com/gergedanus/enerji_ve_cevre.htm
- [2]www.kimyamuhendisi.com
- [3]www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2003/eylul/makale_ocak.htm
- [4]www.nanotech2003.com
- [5]www.wikipedia.com
- [6]www.fuelcell.org/fctypes
- [7]www.dupont.com
- [8]www.internationalfuelcell.com
- [9]www.doe.gov.tr

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	15.03.1979	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1992-1995	Otakçılar Lisesi
Lisans	1996-2002	Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı
Çalıştığı kurum	2004-Devam ediyor	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

