

**NANO BOYUTLU
ELEKTROAKTİF-KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

FATMA ÖZGE GÖKMEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA BÖLÜMÜ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2011

ANKARA

Fatma Özge GÖKMEN tarafından hazırlanan “NANO BOYUTLU ELEKTROAKTİF-KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Muzaffer TALU

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet Levent AKSU

.....

Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 25/02/2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fatma Özge GÖKMEN

**KARBON TOZU DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI ve
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Fatma Özge Gökmen

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat, 2011

ÖZET

Bu çalışmada, alkali yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere aktif karbon destekli nikel, gümüş ve ikili nikel-gümüş katalizörler akımsız biriktirme yöntemi ile hazırlandı. Katalizörlerin yüzey ve mikro yapıları SEM ve EDAX yöntemleri ile aydınlatıldı. Metanol, etanol, sodyumborhidrür ve hidrojen peroksit karşı katalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri alkali çözeltide dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelendi.

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında aktif karbon toz destekli Nikel katalizörün (Ni/C) hidrojen peroksit varlığında diğer katalizörlere göre daha yüksek akım değerlerine ulaştığı tespit edildi. Tarama hızının kara kökü ile anodik pik akımları grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğru katalizörün difüzyon kontrollü bir süreç izlediğini gösterdi.

Bilim Kodu : 201.1.041

Anahtar Kelimeler :Yakıt hücresi, katalizör, aktif karbon, nikel, gümüş, polyol

Sayfa Adedi : 124

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON
BASED CATALYSTS**

(M.Sc. Thesis)

Fatma Özge GÖKMEN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February, 2011

ABSTRACT

In this study, nickel, silver and binary nickel-silver deposited activated carbon electrode (Ni/C, Ag/C and Ni-Ag/C) prepared by electroless deposition method were examined for their electrocatalytic activities towards the oxidation of hydrogen peroxide, natriumborohydride, methanol and ethanol in alkaline solutions. The surface microstructures were examined by SEM and EDAX methods. The methods of cyclic voltammetry (CV) were employed.

In CV studies, in the presence of hydrogen peroxide Ni deposited activated carbon powder electrode shows a significantly higher response for hydrogen peroxide oxidation. The anodic peak currents show linear dependency upon the square root of scan rate. This behavior is the characteristic of a diffusion controlled process.

Science Code : 201.1.041

Key Words : Fuel cells, catalysts, activated carbon, nickel, silver, poliol

Page Number : 124

Adviser : Asist. Prof. Dr. Aylin AYTAÇ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında benimle birlikte olan ve hiçbir desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ'a öncelikli olarak teşekkürlerimi bildiririm. Ayrıca eğitimim süresince maddi ve özellikle manevi olarak her zaman yanımda olan babam, annem ve kardeşime benimle birlikte bu süreci yaşadıklarından dolayı minnettarım. Yakıt hücresi testlerinde değerli bilgileriyle bana yol gösteren saygı değer hocam Elif SANLI'ya ve yaptığı deneylerle beni destekleyen Zafer KÜÇÜKKAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xvii
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Katalizör Teknolojisinin Stratejik Teknolojiler Arasındaki Yeri.....	5
2.2. Katalizörlerin Girmiş Olduğu ve Gireceği Alanlar.....	5
2.3. Katalizörlerin Tanımı.....	6
2.4. Katalizörlerin Genel Özellikleri.....	9
2.5. Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	9
2.5.1. İletken olan metaller ve yarı iletkenler.....	9
2.5.2. Yalıtkan olan katalizörler.....	10
2.6. Promotor.....	10
2.6.1. Tekstural promotorler	11

Sayfa

2.6.2. Yapısal promotorler	11
2.7. İnhibitörler	12
2.8. Taşıyıcılar.....	12
2.8.1. Bir taşıyıcı hazırlanmasındaki adımlar.....	12
2.9. Katalizörün Zehirlenmesi.....	14
2.9.1. Katalizörün aktivite ve seçiciliğini azaltan kriterler	15
2.10. Bir Taşıyıcı Üzerine Oturtulmuş Katalizörün Hazırlanışı	15
2.11. Katı Katalizörlerin Hazırlanması	16
2.12. Katalizörlerin Yüzey Alanlarının Tayin Edilmesi	19
2.13. Yakıt Hücreleri.....	21
2.13.1. Yakıt hücresi nedir?	25
2.13.2. Yakıt hücresi tasarımı	31
2.13.3. Yakıt hücresi verimliliği	35
2.13.4. Yakıt hücresi testleri	35
2.14. Yakıt Hücresi Uygulamaları	36
2.15. Yakıt Hücresi Türleri ve Yakıt Hücrelerinin Temel Çalışma Süreçleri.....	38
2.16. Yakıt Pili Türleri	39
2.16.1. Yakıt pilleri nasıl çalışır?	41
2.17. Yakıt Hücrelerinde Katalizör	45

Sayfa

2.17.1. Katalizör üretimi ve geliştirilmesi.....	45
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
3.1. Kullanılan Kimyasallar	48
3.2. Analizde Kullanılan Yöntem ve Cihazlar	49
3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu-SEM	49
3.2.2. Enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi (EDAX)	50
3.2.3. Potansiyostat/galvanostat	51
3.2.4. Dönüşümlü voltametri tekniği (CV)	52
3.3. Aktif Karbon Toz	55
3.4. Katalizörlerin Hazırlanması	56
3.4.1. VulcanXC72 karbon tozun aktifleştirilmesi.....	56
3.4.2. VulcanXC72 destekli nikel katalizörün (Ni/C) hazırlanması	56
3.4.3. VulcanXC72 destekli gümüş katalizörün (Ag/C) hazırlanması.....	57
3.4.4. VulcanXC72 destekli gümüş-nikel katalizörün (Ag-Ni/C) hazırlanması.....	57
3.4.5. Çalışma elektrotunun hazırlanması	57
3.5. Yakıt hücresinin hazırlanması.....	58
3.5.1. Membran-elektrot-takımının (MET) hazırlanması	58
3.5.2. Çalışma basamakları	59
4. BULGULAR ve DEĞERLENDİRME	61

Sayfa

4.1. Katalizörlerin Fiziksel Karakterizasyonu.....	61
4.1.1. Nikel katalizör	61
4.1.2. Gümüş katalizör	63
4.1.3. Gümüş-nikel katalizör	65
4.2. Dönüşümlü Akım Potansiyel Eğrileri (CV grafikleri)	68
4.2.1. Karbon destekli nikel katalizörü (Ni/C)	69
4.2.2. Karbon destekli gümüş katalizörü (Ag/C)	86
4.2.3. Gümüş-nikel katalizör	94
5. YAKIT HÜCRESİ PERFORMANS TESTLERİ	97
5.1. Farklı Bazık Ortamlardaki Performans Testleri.....	100
5.2. Farklı Yakıt Konsantrasyonlarının Performans Üzerindeki Etkisi.....	103
5.3. Farklı Sıcaklıkların Performans Üzerindeki Etkisi.....	106
6. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME	111
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ.....	124

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir taşıyıcının hazırlanmasında takip edilecek adımlar	13
Şekil 2.2. Alümina taşının üzerine oturtulmuş katalizörün hazırlanması	15
Şekil 2.3. Tek adımda yakıt hücresinin yakıttan elektrik üretmesi	26
Şekil 2.4. Şematik olarak bir yakıt hücresi ve elde edilen elektriğin harcandığı yük	28
Şekil 2.5. Yakıt pilinin anot-elektrolit-katot yapısının basitleştirilmiş düzlemsel gösterimi.....	42
Şekil 2.6. Elektriğin elektrokimyasal üretiminde yer alan temel aşamaları gösteren yakıt pili kesiti: (1) reaktant aktarımı; (2) elektrokimyasal reaksiyon; (3) iyonik ve elektronik iletim; (4) ürün aktarımı.....	43
Şekil 4.1. Aktif karbon destekli Ni katalizöre ait EDAX analizi	63
Şekil 4.2. Aktif karbon destekli Ag katalizöre ait EDAX analizi	65
Şekil 4.3. Aktif karbon destekli Ag-Ni katalizöre ait EDAX analizi.....	65
Şekil 4.4. Karbon destekli Ni katalizör ve aktif karbonun 2M lık NaOH içerisinde 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları.....	69
Şekil 4.5. Farklı miktarlarda aktif karbon ile sentezlenen Ni katalizörlerin döngüsel voltamogramları.....	70
Şekil 4.6. Karbon destekli Ni katalizörün 2M KOH içerisinde 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen çoklu döngüsel voltamogramları (100 tarama).....	71
Şekil 4.7. Karbon destekli Ni katalizörün 2M KOH içerisinde ve 2M NaOH içinde 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar.....	72

Şekil	Sayfa
Şekil 4.8. Ni katalizörün değişik molaritelerdeki KOH çözeltisi içerisindeki davranışları.....	73
Şekil 4.9. Karbon destekli Ni katalizörün 2M KOH içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramları.....	74
Şekil 4.10. Karbon destekli Ni katalizörün 2M KOH içerisinde farklı tarama hızlarına ait voltamogramlarından elde edilen anodik ve katodik pik akımları	74
Şekil 4.11. Karbon destekli Ni katalizörün 2M KOH içerisinde farklı tarama hızlarına ait voltamogramlarından elde edilen tarama hızının kareköküne bağlı olarak anodik ve katodik pik akımları.....	75
Şekil 4.12. Farklı NaBH ₄ (%10 luk) ilaveleri (2 M KOH çözeltisine) 100 mV/s'de alınan CV ler	77
Şekil 4.13. Pozitif taramadaki anodik akım değerlerinin artan NaBH ₄ konsantrasyonuna karşı grafiği.....	78
Şekil 4.14. Ni elektrotla 100mV/s tarama hızında etanolle alınan CV ler.....	80
Şekil 4.15. Ni elektrotla 100mV/s tarama hızında metanolle alınan CV ler.....	81
Şekil 4.16. Ni katalizörün peroksit ilavesi ile alınan CV leri.....	82
Şekil 4.17. Pozitif taramadaki anodik akım değerlerinin artan H ₂ O ₂ konsantrasyonuna karşı grafiği.....	83
Şekil 4.18. Metanol, etanol ve NaBH ₄ ün karşılaştırılması.....	84
Şekil 4.19. Ag telin 2M KOH çözeltisinde 100 mV.s-1 tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	87

Şekil	Sayfa
Şekil 4.20. Ag/C katalizörünün 2M KOH çözeltisinde 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	87
Şekil 4.21. Ag katalizörünün NaOH ve KOH içerisinde karşılaştırılması.....	88
Şekil 4.22. Ag katalizörünün 2M NaOH içerisinde çoklu CVsi.....	89
Şekil 4.23. Ag katalizörünün etanol ilavesindeki davranışı.....	90
Şekil 4.24. Ag katalizörün metanol ilavesinde davranışı.....	91
Şekil 4.25. Ag katalizörünün NaBH ₄ içerisinde davranışı.....	93
Şekil 4.26. Ag katalizörünün peroksitli ortamda davranışı.....	94
Şekil 4.27. Ag-Ni in 2M KOH içerisinde davranışı.....	95
Şekil 4.28. Ag-Ni/C elektrotun NaBH ₄ ilavesinde CV davranışları.....	96
Şekil 5.1. Yakıt hücresi testlerinde kullanılan test hücresinin şematik görüntüsü.....	99
Şekil 5.2. Elektrolit çözeltisi olarak NaOH kullanılan DBPFC'nin değişen yakıt (NaBH ₄) konsantrasyonlarında a) polarizasyon eğrileri, b) güç eğrileri..	101
Şekil 5.3. Elektrolit çözeltisi olarak KOH (6M) kullanılan DBPFC'nin değişen yakıt (NaBH ₄) konsantrasyonlarında a) polarizasyon eğrileri, b) güç eğrileri..	102
Şekil 5.4. Değişen peroksit konsantrasyonlarında DPPFC'nin a) polarizasyon eğrileri, b) güç yoğunluğu eğrileri.....	105
Şekil 5.5. DBPFC'nin 0,1M NaBH ₄ + 6M NaOH konsantrasyonunda 25 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda a) polarizasyon eğrileri, b) güç yoğunluğu eğrileri.....	107

Şekil**Sayfa**

Şekil 5.6. DBPFC'nin 0,5M NaBH ₄ + 6M KOH konsantrasyonunda 25 °C, 30 °C, 40°C ve 50 °C sıcaklıklarda a) polarizasyon eğrileri, b) güç yoğunluğu eğrileri.....	108
Şekil 5.7. DPPFC'nin 1M H ₂ O ₂ + 6M KOH konsantrasyonunda 25 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda a) polarizasyon eğrileri, b) güç yoğunluğu eğrileri.....	110

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. İlk kullanılan yakıt hücresi modülü.....	30
Resim 2.2. Tasarım bir yakıt hücresi modülü.....	30
Resim 2.3. Yakıt hücrelerinin çeşitli teknolojilerde kullanım alanları.....	37
Resim 2.4. Aktif karbon destekli sentezlenen katalizörler.....	47
Resim 2.5. Alkalın yakıt pili test hücresi.....	47
Resim 3.1. CHI 660 C Electrochemical workstation marka cihaz.....	52
Resim 3.2. Üç elektrot sistemi.....	53
Resim 4.1. Aktif karbon tozu destekli Ni katalizörün 50000x büyültmeli SEM fotoğrafi.....	62
Resim 4.2. Aktif karbon tozu destekli Ni katalizörün 40000x büyültmeli SEM fotoğrafi.....	62
Resim 4.3. Aktif karbon tozu destekli Ag katalizörün 50000x büyültmeli SEM fotoğrafi.....	64
Resim 4.4. Aktif karbon tozu destekli Ag katalizörün 40000x büyültmeli SEM fotoğrafi.....	64
Resim 4.5. Aktif karbon destekli Ag-Ni katalizöre ait 50000x büyültmeli Sem fotoğrafi.....	66
Resim 4.6. Aktif karbon destekli Ag-Ni katalizöre ait 40000x büyültmeli Sem fotoğrafi.....	66

ÇİZELGELERİN LİSTESİ**Sayfa**

Çizelge 2.1. Temel yakıt hücresi türleri ve özellikleri.....	39
Çizelge 5.1. Farklı yakıt hücresi yakıtlarının karşılaştırılması.....	98

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
Ni	Nikel
Ag	Gümüş
°C	Derece Celsius
V	Volt
A	Amper
mA	Mili amper
PEM	Polimer Elektrolit Membran
C	Karbon Toz
H₂O₂	Hidrojen Peroksit
NaBH₄	Sodyum borhidrür
PEMYH	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
MEB	Membran Elektrot Bileşimi
GDL	Gaz difüzyon Tabakası (Gas diffusion Layer)
PEMYH	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
DMYH	Doğrudan metanol yakıt hücresi
XRD	X-Işını Kırınımı
AFC	Alkali Yakıt Hücresi
DMFC	Doğrudan Metanollü Yakıt Hücreleri

MCFC	Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi
SOFC	Katı Oksit Yakıt Hücresi
cm	Santimetre
cm²	Santimetre kare

1.GİRİŞ

Günümüzde dünyanın yaklaşık %80 enerji talebi fosil yakıtlarla karşılanmaktadır. Devam eden fosil yakıt kullanımı iki temel sorun içerir. Bunlardan bir tanesi, fosil yakıtlar yeryüzünde sınırlı miktardadırlar ve er ya da geç bir gün tükeneceklerdir. Petrol şirketleri tarafından yapılan tahminlere göre, en uygun kullanılabilecek durumda olan petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların üretimi 2015 ve 2020 arasında bir tarihte maksimum olacak daha sonra da azalışa geçecektir. Bu tahmin yaklaşık olarak 2015 yılının başlangıcında, talep ve yakıt üretimleri arasında bir boşluk olacak anlamına gelir[1].

İkinci temel sorun da fosil yakıtları ciddi çevre problemlerine neden olmaktadır. Bu problemleri şöyle sıralayabiliriz: küresel ısınma, iklim değişiklikleri, buzulların erimesi, deniz seviyesindeki artış, asit yağmurları, kirlilik, ozon tabakasında incelme, petrol sızıntıları, kömür madenciliğinin neden olduğu orman ve tarım arazilerindeki tahribat, vb. Bu gözlemlere dayanarak dünyada çevresel zararın yılda yaklaşık beş trilyon dolara kadar dayandığı tahmin edilmektedir[2].

1970'lerin başlarında Hidrojen Enerji Sistemi bu iki birbirine bağlı küresel sorunlar için bir çözüm olarak öne sürülmüştür. O zamandan beri, geçen yüzyılın son çeyreğinde, tüm dünyada üniversitelerin araştırma ve geliştirme çalışmaları Hidrojen Enerji Sistemi vakıf fonu yoluyla araştırma laboratuvarları temelleri oluşturulmuştur. Bu yüzyılın başlarında da Hidrojen Ekonomisi dönüşümü başlamıştır. Hidrojen pek çok benzersiz özelliklere sahip mükemmel bir enerji taşıyıcısıdır. Bu özellikler hidrojenin en verimli, en hafif ve en temiz yakıt olmasından kaynaklanır. Hidrojenin kendine özgü özelliklerinden biri de elektrokimyasal yöntemler aracılığıyla, içten yanmalı motorlarda mekanik enerjiye veya termik santrallerdeki elektrik enerjisine dönüşümün fosil yakıtlarla gerçekleştirildiği zamanla karşılaştırıldığında yakıt

hücrelerinde bu d n    m n daha yüksek verimle elektriğe d n    r lebilir olmasıdır. Hidrojenin bu e    z özelliği hidrojen yakıt hücrelerini otomobil şirketleri için tercih edilen bir otomotiv santrali haline getirdi. Aynı zamanda bu durum şirketlerin tercihi olan yakıt hücresi elektrik santrallerini geleceğin üretim santralleri yapacaktır. Hidrojen yakıt hücrelerinin yüksek verimliliğinin nedeni bunların ısı motorları olmayıp elektrokimyasal motorlar olmalarıdır ve o tarz motorlar gibi Carnot  evrimi sınırlamalarına tabi değillerdir. Dolayısıyla, içinde bulunduğumuz yüzyıl boyunca yakıt hücrelerinin ısı motorlarının yerini alacağı tahmin edilmektedir. Tıpkı hidrojenin fosil yakıtların yerini alacağının beklenilmesi gibi[3].

Birçok yakıt hücresi  e    lerinde araştırmalar yapılmıştır ve günümüzde hala yapılmaya devam edilmektedir.  rnek verilecek olursa, alkalın yakıt hücreleri, PEM yakıt hücreleri, fosforik asit yakıt hücreleri, erimiş karbonat yakıt hücreleri, katı oksit yakıt hücreler, vb. Bunlardan bazıları çok yeni olarak ticarile tirilmi lerdir ve diğerlerinin de ticarile tirilmesi çok yakındır. Onlardan beklenen g   santrallerinden araba ve evlere, diz      bilgisayarlardan cep telefonuna kadar hemen hemen her enerji kullanım alanında uygulanma imkanı bulmaktır[4].

Bu çalışmada alkali yakıt hücreleri için aktif karbon toz destekli nikel, gümüş ve nikel-gümüş katalizörleri sentezlendi ve karakterizasyonları yapıldı. Daha sonra, sentezlenen bu katalizörler uygun yakıt bileşenleriyle oksidasyonları elektrokimyasal olarak incelendi. En iyi sonuç veren katalizörün, aktivasyonu en yüksek olduğu yakıt bile eniyle gerçek bir yakıt hücresinde performansı test edildi.

2. GENEL BİLGİLER

Endüstride katalizörün ilk bilinçli kullanımı 18. yüzyılda etil eter üretiminde H_2SO_4 kullanımı ile başlamıştır. Bu arada nişastanın mineral asitlerle glikoza hidrolizi kimyacıların dikkatini çeken ilk katalitik etkidir. Heterojen katalitik etkinin incelenmesi ise alkolün asetik aside oksidasyonunda, H_2 nin yanmasında, H_2O_2 nin bozunmasında Pt metalinin kullanılması ile olmuştur. Katalitik etkinin sistematik şekilde incelenmesi 19.asrın başlarına rastlar. Bu kavramın ve katalizör kelimesinin bilime tam olarak sokulması ise BERZELIUS tarafından yapılmıştır[5].

Kimyasal Sentez, hammaddelerin daha faydalı ürünlere verimli bir şekilde dönüştürülmesidir. Günümüzde üretilen sentetik kimyasalların % 60'ını ve kimyasal süreçlerin % 90'ını kataliz temelli kimyasal sentez oluşturmaktadır. Kimyasal reaksiyonların kendisi reaksiyon tarafından tüketilmeyen bir madde 'Katalizör' tarafından hızlandırılıp yavaşlatılması 'Kataliz' olarak adlandırılır[6].

Türkiye'de kimya endüstrisi katalizör ve teknolojileri açısından ciddi bir dışa bağımlılık yaşamaktadır. Tüm süreçlerin %90'lık bir kısmını belirleyen katalizör gerektiren kimyasal süreçlerin tasarımının bu katalizörlerin performansları etrafında gerçekleştirildiği dikkate alındığında, kimyasal sentez alanında teknoloji yaratma ve üretme konusunda atılacak ilk adımın katalizör teknolojileri konusunda olması yadsınamaz bir gerçek olarak karşımıza çıkmaktadır.

Dünya'daki kimyasal süreçlerin verimlilik, enerji tüketimi ve çevre boyutunda irdelendiği günümüzde, endüstri kuruluşları Ar-GE çabalarının önemli bir kısmını katalizör çalışmaları oluşturmaktadır. Elde edilen katalizörlerin aşağıdaki özellikleri sağlaması beklenmektedir[7]:

1. Daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirebilen, dolayısı ile enerji tasarrufu sağlamak.
2. Ürün seçiciliği daha yüksek olan, dolayısı ile ayırma işlemlerinden tasarruf ederek hammadde, enerji ve süreç ekonomisini aynı anda iyileştirmek.
3. Zararlı yan ürünleri en aza indirgeyen ya da atık giderme aşamasında kullanılarak çevre kirliliğini süreç içinde çözmek.

ABD’de 1996 yılında yayımlanan Kimya Sektörünün “Technology Vision 2020 – The U.S. Chemical Industry” başlıklı öngörü raporunda yer alan Kimyasal Sentez alanında yapılması gerekenler listesi, temel olarak katalizör gerektiren tepkimelerden bahsetmektedir. Burada kısaca bahsetmek gerekirse;

1. Disiplinler arası bir yaklaşımla yeni sentez yöntemlerinin geliştirilmesi
2. Ekonomi ve çevre kriterlerini dikkate alarak yeni katalizör ve reaksiyon sistemlerinin geliştirilmesi
3. Alternatif hammaddeler kullanan kimyanın geliştirilmesi
4. Çok amaçlı malzemelerin ekonomik olarak üretilmesi için yeni sentez araçlarının geliştirilmesi
5. Moleküllerin yapılarının hassas bir şekilde düzenlenebilecekleri tekniklerin geliştirilmesi.
6. Alternatif reaksiyon ortamlarında geniş bir moleküler mimari oluşturabilecek yöntemlerin geliştirilmesi.

2.1. Katalizör Teknolojisinin Stratejik Teknolojiler Arasındaki Yeri

Katalizör teknolojisi tüm kimya sektörüne, buna ek olarak enerji, tarım, malzeme, savunma, ilaç, mikro elektronik ve ulaştırma sektörlerine yapmakta olduğu ve yapacağı doğrudan ve dolaylı katkılar nedeni ile taşıdığı önem düzeyi ve Türkiye’de mevcut seramik ve katı hal işleme teknolojilerinin uyarlanmasıyla yapılabilirliği yüksek bir alan olarak son derece önemli bir stratejik teknoloji alanıdır.

Katalizörler, kimyasal süreçlerde enerji ve hammadde verimliliğini ayırarak sektörün ve üreticinin rekabet gücünün artmasına katkı sağladıkları gibi, tasarım, sınav ve üretimleri yüksek teknoloji ve ARGE gerektirmekte, kalifiye istihdama yol açmakta, küçük ölçekte yapılabilirlikleri KOBİ -yanlısı yapılarını ortaya koymaktadır. Bunlara ek olarak, hem çevre kirliliği oluşturmeyen teknolojilere çekirdek oluşturmaları hem de çevre kirliliğini gidermek amacı ile yaygın olarak kullanılmaları bu teknolojinin önem düzeyini vurgulamaktadır[8].

2.2. Katalizörlerin Girmiş Olduğu ve Gireceği Alanlar

1. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyonların giderilebilmesi için dizel ve benzinli araçlarda kullanılan ve kullanılacak olan katalizörler[9].
2. Başta sağlık sektörü olmak üzere, hijyen gerektiren ortamlarda kullanılacak olan mikro-organizmaların görünür ışıkla yok edilebilmesini sağlayan foto katalizörlerle kaplanmış kendi kendini temizleyebilen seramik ürünler ve pencere camları.
3. Organik kirlilikleri mutfak beyaz eşyasından göreceli olarak düşük (50-200 °C) sıcaklıkta susuz ve deterjansız temizleyebilmek için kullanılacak olan emaye içine emdirilmiş katalizörler.

4. Yakıt pillerinde kullanılmak üzere her türlü organik malzeme (mutfak atıkları dahil) ve sudan yararlanarak yüksek verim ve debide hidrojen sağlayabilen katalizörler.

5. Metan esaslı petrokimya

6. CO₂ esaslı petrokimya

7. Kapalı ortamlardaki atmosferik kirleticileri (koku ve zehirli maddeler) hızla gideren, oda sıcaklığında etkin olabilen katalizörler (kimyasal silahlara karşı da savunma amaçlı kullanılabilmesi)

2.3. Katalizörün Tanımı

Denge sabitlerinin değeri büyük olmasına rağmen son derece yavaş yürüyen birçok reaksiyon vardır. Böyle reaksiyonlardan sanayide yararlanabilmek için bunların hızını artıracak bir yol bulmak büyük önemi taşır. İşte katalizin gerçek konusu budur. Genelde katalizör, bizzat değişmeye uğramaksızın bir kimyasal reaksiyonun hızını artıran madde olarak tanımlanır. Teorik olarak yapılan bu tanımlama pratikte fazla sınırlayıcıdır. Katalizörler genel olarak kimyasal reaksiyonlara iştirak ettikleri halde proses sonunda yine değişmeden kalırlar. Bir katalizörün kimyasal reaksiyondaki rolü aktivasyon enerjisini azaltmaktır. Ayrıca katalizör oluşan kimyasal reaksiyonun mekanizmasını da değiştirdiğinden reaksiyon hızını artırır. Katalizörün rolü reaktanlarla bir ara ürün meydana getirmek ve daha sonra kendisi eski haline dönerken bu arada üründen son ürünün oluşmasını sağlamaktır.

Örneğin $A+B \rightleftharpoons C$ reaksiyonunu göz önüne alalım. Bu reaksiyonu bir katı katalizörün X_1 ve X_2 gibi iki aktif merkez tarafından katalizlendiğini düşünelim. Bu aktif X_1 ve

X_2 önce A ve B ile kompleksler teşkil ederler daha sonra X_1 ve X_2 merkezleri rejenerasyona uğratarak C ürününü meydana getirirler. Proses şu şekilde yazılabilir[10];

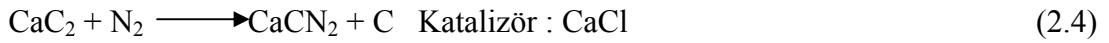


Süreç esnasında X_1 ve X_2 merkezleri sürekli olarak reaksiyonda rol almazlar ve zamanla aktifliklerini kaybederek reaksiyona iştirak edemez hale gelirler. Bu durumda da katalizör zehirlenmesi veya katalizörün deaktivasyonu meydana gelmiş olur. Katalizörler zamanla inaktif hale geçmelerine rağmen bu işlemin oluşabilmesi için geçen süre reaksiyon hızına göre çok faydalıdır. Bu yüzden katalizör kullanmak ekonomik hale gelir. Çok düşük miktardaki katalizör büyük miktardaki reaktanın ürüne dönüşmesini sağlar. Fakat küçük katalizör miktarının büyük dönüşüm sağlaması katalizör konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerinde etkili olmadığı anlamına gelmez. Aslında zincirleme bir reaksiyon söz konusu değilse reaksiyon hızı doğrudan katalizör konsantrasyonu ile orantılıdır. Yani verdiğimiz örnekte X aktif merkezleri sayısı ne kadar fazla ise reaksiyon hızı da o oranda artar. Homojen katalitik reaksiyonlarda da reaksiyon hızı doğrudan doğruya katalizör konsantrasyonuna bağlıdır. Tersinir reaksiyonlarda denge bileşimleri katalizör mevcudiyetine veya katalizörün cinsine bağlı değildir. Buradan da katalizörlerin sadece reaksiyon hızı üzerinde etkili olduğu anlaşılır. Katalizörlerin diğer önemli bir özelliği de reaksiyonun seçiciliği üzerinde etkili olmalarıdır. Aynı anda birçok paralel reaksiyon meydana geliyorsa uygun bir katalizör arzu edilen bir reaksiyon hızını artırarak verimin artmasını sağlar. Örnek olarak etil alkolün bozunması gösterilebilir. Etanolun termik bozunmasında oluşan ürünler su buharı asetaldehit, etilen ve hidrojenidir. Al_2O_3 kullanılarak etanol buharları alümina taneciklerini

üzerinde geçirilirse sadece su buharı ve etilen oluşur. Buna karşılık bakır katalizör kullanıldığında sadece asetaldehit meydana gelir. Katalizör, katı, sıvı, gaz fazında bulunabilirler. Reaksiyon ortamı ile katalizör aynı fazda ise homojen katalizör, olarak adlandırılır[11].

Bu durumlar için en çok rastlanan oluşumlar şu şekilde sıralanabilirler.

- 1) Katalizör katı, reaksiyon ortamı katı:



- 2) Katalizör katı, reaksiyon ortamı sıvı :

Yağların hidrojenasyonunda kullanılan Nikel katalizör

- 3) Katalizör katı, reaksiyon ortamı gaz :



- 4) Katalizör sıvı, reaksiyon ortamı sıvı:



- 5) Katalizör gaz, reaksiyon ortamı gaz:

Kursun odalar metodunda kullanılan N_2O_3 (HNO_2)

2.4. Katalizörlerin Genel Özellikleri

1-Katalizörler reaksiyon mekanizmasını değiştirerek reaksiyon hızını artırır. Katalitik reaksiyonun aktivasyon enerjisinin katalitik olmayanına göre daha düşük olmasını sağlarlar.

2-Reaksiyon esnasında katalizörün aktif merkezleri reaktanlardan en az biri ile kombinasyona girerek bir ara ürün oluştururlar ve ürünün oluşmasıyla bu aktif merkezler inaktif durumdan tekrar aktif duruma geçerek işlemin devam etmesini sağlarlar.

3-Büyük miktarlarda ürün elde etmek için oldukça düşük sayıdaki aktif merkezler yeterli olabilmektedir.

4-Katalizörler denge dönüşümünü değiştirmezler yani denge dönüşümü üzerine etkili olamazlar. Çift yönlü reaksiyonda ileri yöndeki reaksiyon için katalizörden madde ters yöndeki reaksiyon içinde katalizördür.

5-Katalizörler reaksiyon seçimliliğini (oluşan ürün cinsini) önemli ölçüde değiştirebilirler[12].

2.5. Katalizörlerin Sınıflandırılması

2.5.1. İletken olan metaller ve yarı iletkenler

Bu sınıfa giren metallerin bazı ortak özellikleri vardır. Bu özellikler kütle içinde hareketli elektronların bulunmasından doğar. Bu özelliklere elektrik iletkenliği, görünür alan ışık adsorbsiyonu, termo iyonik ve fotoelektrik emisyon örnek

verilebilir. Yarı iletken maddelerin iletkenlikleri soğukta düşük olup, sıcakla beraber artar. Ayrıca çok düşük miktarlardaki safsızlıklar dahi iletkenliklerini önemli derecede etkiler. Bu sınıfa giren maddelerin katalitik özellikleri birbirine yakındır. Bu grubun katalizörleri hidrojenasyon, oksidasyon, redüksiyon reaksiyonlarında kullanılır[13]. Katalizör olarak kullanılan metallerin çoğu geçiş elementleridir. Fe, Co, Ni, Pd, Ag, Mn, Cu, Mo bu grubun en çok kullanılan katalizörleridir.

2.5.2. Yahtkan olan katalizörler

Bu grupta katalizör amorf veya mikro kristal yapıda bulunur. Katalitik etkileri BRANSTED veya LEWİS tipi asitlik gösteren aktif noktaların katalizör yüzeyinde bulunması ile açıklanır. Yani bunlar katı asitlerdir. Avantajları yüksek sıcaklıklarda dahi kararlı olmalarıdır. Metal veya yarımetal oksitlerin karışımlarından veya kompleks bileşimlerinden oluşurlar. Bu grubun katalizörleri hidratasyon, dehidratasyon, izomerizasyon, kriting, alkilasyon, polimerizasyon gibi reaksiyon tiplerinde kullanılırlar. SiO₂, Al₂O₃, alümina silikatlar bu sınıfın en önemli en çok kullanılan örnekleridir. Alümina silikatlar petrol-petrokimya sanayinde çok kullanılan katalizörlerdir[14].

2.6. Promotor

Tek başına katalitik etkiye sahip olmayan fakat çok az miktarda ilave edildiğinde bir katalizörün aktivitesini artıran ve diğer özelliklerinin iyileştirilmesine neden olan maddeler promotor olarak adlandırılır. Genelde promotorlar iki gruba ayrılabilir.

2.6.1. Tekstural promotorlar

Katalizörün mikro kristalli poroz yapısını korumasını sağlar. Bununla beraber genelde metastabl olan mikro kristalli yapıyı kararlı hale getirir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda mikro kristallerin büyümesini ve sinterleşmeyi önler. Promotor mikrokristaller yüzeyde ince zar oluşturur. Örneğin NH_3 sentezinde Al_2O_3 promotor olarak demir katalizöre katıldığında spesifik yüzeyini ve aktivitesini artırır. Ayrıca aktivitesini aylarca korumasını sağlar.

2.6.2. Yapısal promotorlar

Ana katalizörün kimyasal terkipini, kristal yapısını etkiler. Genelde ana katalizörün kontrol yapısına girerek tek faz halinde katı çözelti oluşturur. Katalizördeki aktif noktaların sayısını artırır, reaktanların aktif noktalarda çok sıkı adsorbsiyonunu önler. Böylece adsorbsiyon moleküllerinin daha kolay reaksiyon vermesini sağlar. Ayrıca ürünlerin yüzeyde desorbsiyonunu kolaylaştırır. Tekstural promotorlar, reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürür. Promotorlar tamamen sağlam yapılu maddeler olup katalizörün kendisiyle fiziksel birleşmeye girerler. Çoğunlukla bu gibi maddelerin kendileri aynı veya benzer tipte reaksiyonlar için katalitik etkiye sahiptirler. Az miktarda klor veya kükürt metanolün dehidrasyonu için kullanılan bakır katalizörü tamamıyla etkisiz hale koyar. Diğer taraftan yaklaşık %3 kadar ZnO saf bakıra ilavesi tamamıyla aynı şartlar altında katalizörün aktivitesini 3 katına çıkarır. Karışık metal veya promote edilmiş katalizörlere: nikelbakır, nikel-aliminyumoksit, kobalt-molibdat, nikel-tungstensülfür, bakır-çinkooksit, bakırkromoksit, çinkooksit-kromoksit örnek olarak verilir[15].

2.7. İnhibitörler

Katalizörlerde promotörlere göre tam ters etki yapmaktadırlar. Katalizör hazırlanışı esnasında düşük miktarlarda ilave edilirse katalizörün aktifliğini, seçiciliğini veya kararlılığını azaltırlar. İnhibitörler bir katalizörün istenmeyen bir reaksiyonu için olan aktifliğini azaltmakta kullanılır. Yani katalizör ortamında zincir reaksiyon oluşmaması için kullanılırlar[16].

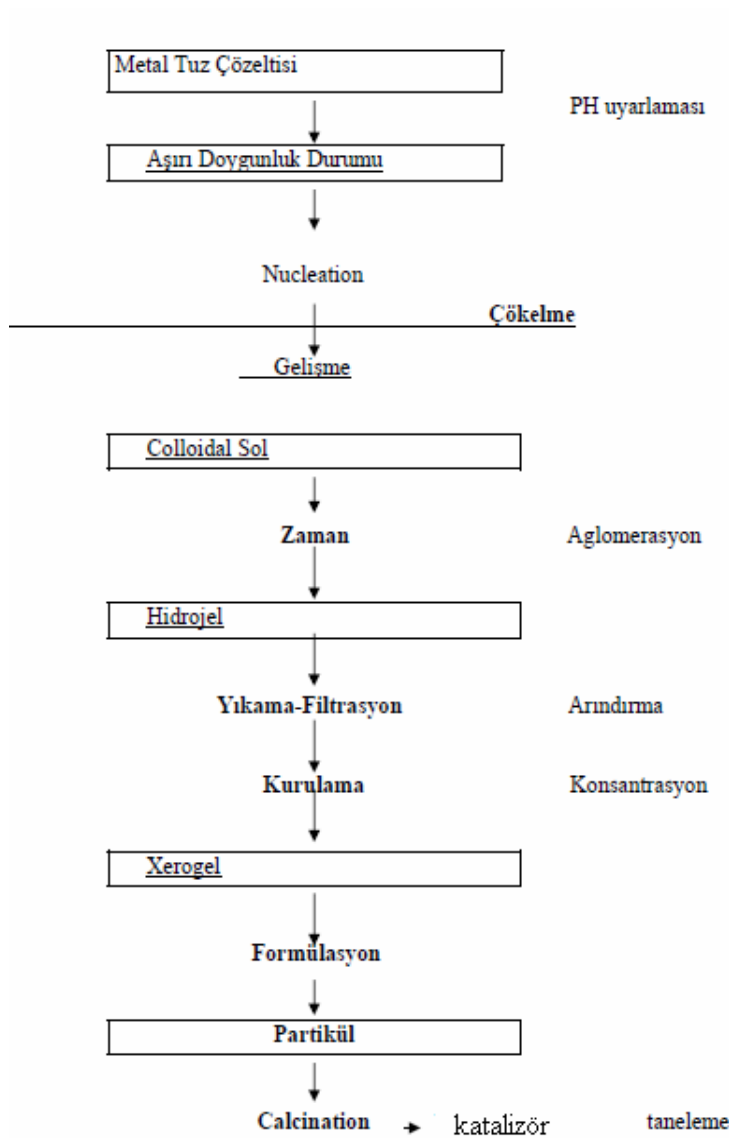
2.8. Taşıyıcılar

Mekanik amaçla kullanılan poroz yapıya sahip mekanik ve ısısal direnci yüksek maddeler olup az miktardaki katalizörün reaktör içinde homojen dağılımını sağlar.

Taşıyıcıların aktiviteleri yoktur veya çok azdır. Taşıyıcı, katalizörün aktivitesini veya seçiciliğini etkileyebilir. Taşıyıcı-katalizör karışımı, katalizör üretimi sırasında katalizör çözeltisinin taşıyıcıya emdirilip kurutulmasıyla elde edilir. Taşıyıcılara örnek olarak ponza taşı, aktif kömür, amyant ayrıca SO_2 , Al_2O_3 , MgO jelleri ve bazı metal çözeltileri verilebilir[17].

2.8.1. Bir taşıyıcı hazırlanmasındaki adımlar

Gözenekli desteklerin, yüksek yüzey bölgesinin hazırlanması kolloid dağıtımların çökmesini gerektirir. Sonraki genel bilgi başarılı hazırlıklarda önemli özellikleri anlamada yararlı olabilir.



Şekil 2.1. Bir taşıyıcının hazırlanmasında takip edilecek adımlar.

2.9. Katalizörün Zehirlenmesi

Reaktanların içinde bulunan bazı safsızlıkların veya reaksiyon sırasında oluşan bazı yan ürünlerin etkisiyle katalizör aktivitesini geçici veya sürekli olarak kaybetmesidir. Aktivitenin düşmesi katalizör üzerine çok küçük taneciklerin çökmesi veya reaksiyon sırasında kok, katran, reçine gibi maddelerin oluşması sonucu katalizör gözeneklerinin dolması, böylece aktif yüzeyin azalmasıyla oluşur. Organik reaksiyonlarda örneğin katalitik kraking reaksiyonlarında katı katalizör üzerine kok çöker. Bu durumda reaktör devreden çıkarılıp reaktanlar uzaklaştırıldıktan sonra hava oksijeni ile kok tabakası yakılır. Akışkan yatak sistemlerde reaktörün devreden çıkarılmasına gerek kalmadan katalizör reaktörden ayrı bir kısımda hava ile temas ettirilerek koktan kurtarılır. Zehir katalizörü iki şekilde etkiler. Kimyasal zehirlenme olarak adlandırdığımız zehirlenmede katalizörün kimyasal yapısı değişir. Katalizörle zehir arasında kimyasal bir bağ oluşur. Adsorbtif zehirlenmede ise zehirler katalizör yüzeyinde kuvvetlice adsorblanır. Kimyasal zehirlenmeye maruz kalmış katalizör tekrar geri kazanılamaz buna karşın adsorbtif zehirlenmeye uğramış katalizör rejenasyon sonucu aktivitesini yeniden kazanabilir. Örneğin amonyak sentez katalizörü demir, CO veya kükürtlü bileşikler tarafından kimyasal olarak zehirlenir, su buharı tarafından ise adsorbtif olarak zehirlenir. Zehirlenme bazı durumlarda olumlu olarak etki eder. Örneğin katalizörün seçiciliğini arttırabilir. Etilenden etilenoksit eldesinde halojenler gümüş katalizörü etkileyerek etilenin tam yanmasını bastırırlar. Etilenoksit verimini arttırırlar. Bir katalizör aktifliğinin süresi oldukça belirsizdir. Bunun nedeni aktivitenin yalnız katalizörle temasa getirilen maddenin yapısına bağlı kalmayıp, kataliz görevinin yapılmasında zorunlu olan aktif merkez alanlarının dayanıklılık veya devamlılığına da bağlıdır[18].

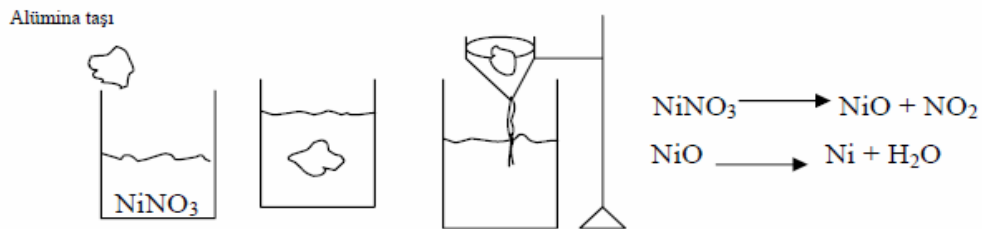
2.9.1. Katalizörün aktivite ve seçiciliğini azaltan kriterler

- 1- Zehirlenme
- 2- Kirlenme
- 3- Sinterleşme ve aşınma ile aktif alanların azalması
- 4- Aktif türlerin yüzey alanları

2.10. Bir Taşıyıcı Üzerine Oturtulmuş Katalizörün Hazırlanışı

- 1) Taşıyıcının hazırlanması
- 2) Taşıyıcının katalizör çözeltisi içinde teması (emdirme)
- 3) Çözelti fazlalığının uzaklaştırılması
- 4) Kurutma
- 5) Kalsinasyon ve aktivasyon basamağı

Örneğin; hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan nikel, alümina taşı üzerine oturtulur. Bunu sağlamak için alümina tanecikleri nikel nitrat çözeltisine daldırılır ve bir müddet temas ettikten sonra süzülür. Daha sonra bir fırında ısıtılarak nikel nitratın nikel okside bozunması sağlanır. Son basamak olan nikel oksidin metalik nikel indirgenmesi taneciklerin reaktöre yerleştirilmesinden sonra reaktörden H_2 gazı geçirilerek sağlanır[19].



Şekil 2.2. Alümina taşının üzerine oturtulmuş katalizörün hazırlanması

Bu hazırlanış şeklinde dikkat edilmesi gereken en önemli husus, katalizör çözeltilisinin katalizör zehirlerini içermesi halinde elde edilen ürünün dikkatli şekilde yıkanması olayıdır. Katalizörün hazırlanmasında dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta ise taşıyıcıların katalizör aktifliği üzerinde etkilerinin olduğu durumudur. Bundan dolayı her bir katalizör için en uygun taşıyıcının araştırmalarla tespiti gerekir.

2.11. Katı Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizör aktivitesi kimyasal bileşimine bağlı olduğu kadar kristal yapısına, por yapısına gibi birçok fiziksel-mekanik özelliklere de bağlıdır. Ayrıca katalizörün içinde mevcut olan eser miktardaki maddeler katalizörün istenen ve tekrarlanabilir özelliklerde üretilmesi üretim metodunun en hassas biçimde incelenmesine bağlıdır. Yüksek saflık derecesinde bir materyal hazırlamak için basitçe gerekli aşamaları takip ederek hazırlanabilecek birçok katalizör vardır. Bununla birlikte katı katalitik maddelerin niteliğini belirtmede kimyasal bir kompozisyon tek başına yeterli değildir. Hareketliliği sağlamada bir katalizörün fiziki hali büyük öneme sahiptir. Reaksiyona giren katalizörün kimyasal yapısı büyük ölçüde içinde kullanıldığı reaksiyonun kendine has tipini belirler. Fakat fiziki hali dikkate değer ölçüde onun aktivitesini belirler. En önemli ve az anlaşılır katalizör grupları, yüksek aktiviteli katalizörler üretmek için kendilerine has yüzey özelliklerinin gelişimini gerektiren katı olanlarıdır. Yüksek aktivite ve kendine özgü özellikler ihtiyacı oldukça gelişmiş bir yüzeyle birlikte kontakt katalizörün hazırlanmasıyla başarılabilir. Oldukça büyük miktarda yüzey üretimi katalizörün içindeki küçük belirli hacimlerin varlığı ile veya muhtemelen aktif merkezlerin çevre şartlarına uyumu ile neticelenir[20].

Katalizörün aktivitesi tam anlamıyla hazırlanışıyla belirlendiği için, katalizör hazırlanmadaki işlemlerin standardizasyonu oldukça önemlidir. Genellikle katı katalizörlerin laboratuvar hazırlığında ve bunu takip eden işlemlerde aktivite ve spesifiteyi artırmak amaçlanır. Bu amaca uygun olarak çeşitli üretim metotları geliştirilmiştir[21].

- a) Çöktürme
- b) İmpregnasyon (Emdirme)
- c) Yüksek sıcaklıkta kızdırma
- d) Yüksek sıcaklıkta eritme
- e) İndirgen atmosferde indirgeme
- f) Mekanik olarak karıştırma
- g) Yükseltgen atmosferde oksidasyon
- h) Polimerizasyon
- ı) Hidrotermal sentezler
- j) Sol-jel prosesi
- k) Alaşımların liçingi
- l) Kimyasal buhar oluşumu
- m) Alev hidrolizi
- n) Metal kompleks ve enzimlerin demirleşmesi
- o) Katalizör biçimlenmesi

Bu yöntemlere gerek kalmadan doğal haliyle kullanılan bazı katalizörler vardır. Bazı doğal topraklar, aliminyum oksitler ve hidroksitler katalitik çalışmalarda kullanılırlar. Özellikle de hidrokarbonların katalitik krakinglerinde kullanılırlar.

Çöktürme metodu

Çöktürme, diğer katalizör hazırlama metotlarından çok daha fazla bir zaman gerektirmesine rağmen genellikle yüksek bir aktivite sağlamasında bu olumsuzluğu ortadan kaldıran bir metottur. Aktif katalizör madde çözülemez bir materyal olarak çökeltilir. Bu madde yabancı serbest iyonların ince madeni kaplamasından sonra nihai katalizöre çevrilir. Kristal büyüklüğü ve son ürünün aktivitesi çökeltme koşullarına bağlıdır. Yani solüsyonların sıra ve oranına, çökeltmenin sıcaklığına, madeni kaplamaya ve solüsyonların konsantrasyonuna bağlı olacaktır. Bu metodun aşamaları[22];

- a) Başlangıç maddelerinin suda çözünmesi
- b) Çöktürme
- c) Süzme
- d) Çökeltinin yıkanması
- e) Kurutma
- f) Kızdırma
- g) Öğütme
- h) Şekil verme

şeklinde sıralanabilir. Başlangıç maddelerinin çok saf olması gerekir. Suda çözünen klorürler, nitratlar, sülfatlar olup özellikle çökeltinin yıkanması adımıda önem kazanır. Reaktanın cinsi, çözeltinin miktarı, çözeltinin konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı, ortamın pH değeri, iyonik kuvveti ve çöktürme süresi gibi faktörler çökeltinin nükleasyon ve kristallerin büyüme hızını dolayısıyla çökeltinin özelliklerini etkiler. Çöktürme sonunda anyon çözeltide kalıyorsa, yıkama ile çökeltiden çok iyi bir şekilde uzaklaştırılması gerekir. Bu bazen çok zor olur. Bunun için en uygun anyon NO_3^- dir. Eğer katyon suda kalacaksa uzaklaştırma problemini

ortadan kaldırmak için kullanılacak en uygun katyon NH_4^+ dur. Kurutma ve kızdırma işlemleri basamaklı olarak yapılır[23].

Emdirme metodu

Bu metotta aktif komponent emdirmeyele poroz taşıyıcı üzerine çöktürülür. Aktif komponent sulu çözelti halinde NH_3 , $\text{CO}_3 \approx$, $\text{=CH}_3\text{COO}^-$ gibi kolayca uzaklaştırılabilen anyonik tuzları şeklinde kullanılır. Aktif madde süspansiyon halinde ise taşıyıcı üzerine çöktürülür. Emdirme sürekli veya kesikli olabilir. Sürekli metotla daha homojen bir emdirme sağlanır. Emdirme işlemi çeşitli şekillerde yapılabilir.

a-)Daldırma: Taşıyıcı çözeltiye daldırılır. Belli sıcaklıkta belli süre karıştırılır. Bu arada aktif komponent seçici olarak taşıyıcıya adsorblanır.

b-)Spreyleme: Taşıyıcı üzerine aktif madde çözeltisi püskürtülür. Taşıyıcı döner bir taburda ısıtılırken aynı anda çözelti püskürtülür. Böylece her iki işlem aynı anda gerçekleşmiş olur. Bu metot ekonomiktir fakat homojen katalizörün üretimi zordur.

c-) Aktif komponenti veya tuzu çözebilecek uygun bir çözücü olmadığı durumda taşıyıcı erimiş aktif komponente daldırılıp, karıştırılır. Daha sonra cihazdan çıkarılır. Gerekli ısı işlemler yapılır.

2.12. Katalizörlerin Yüzey Alanlarının Tayin Edilmesi

Bir gazın katı yüzeyine olan fiziksel adsorbsiyonuna dayanır. Genellikle kaynama noktasındaki (N_2 gazının $-195,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) adsorblanan miktarı 1atm'den düşük olan basınçlarda tespit edilir. Bu şartlarda gaz molekülleri birden fazla tabaka şeklinde yüzeye adsorblanırlar. Gerçek yüzeyin hesaplanabilmesi için tek tabaka halinde adsorblanan gaz miktarının bilinmesi gerekir. Bunu sağlayan bir eşitliği Brunewer-Emmet-Teller tarafından geliştirilmiştir[24].

$$V/V_m = KP/(1+KP) \quad \text{Langmuir izotermi} \quad (2.7)$$

$$V < V_m$$

V : adsorblanan toplam gaz hacmi

V_m : yüzeyin tek tabaka halinde tamamen kaplanmasındaki toplam adsorblanan gazın hacmi.

Langmuir izotermi tek tabakadan oluşan adsorbsiyonlar için geçerlidir. BET çok tabakadan oluşan adsorbsiyonlar için aşağıdaki eşitliği geliştirmiştir.

$$P/V.(P_o-P) = (1/V_m.C) + [(C-1).P]/C.V_m.P_o \quad (2.8)$$

P : adsorblanan gazın kısmi basıncı veya adsorblanan gazın basıncı

P_o : adsorblanan gazın adsorbsiyon sıcaklığındaki doyguluk basıncı veya buhar basıncı

C : belli bir sıcaklık ve belli bir gaz katı sistemi için sabittir.

Katalizörün yüzey alanı;

$$S_g = (V_m \cdot N \cdot \delta_m) / (V \cdot W) \quad (2.9)$$

V : bir mol gazın V_m şartlarındaki hacmi

W : adsorbsiyonda kullanılan katı madde ağırlığı

δ_m : adsorblanan gaz molekülünün kesit alanı

Herhangi bir adsorblanan molekülün kesit alanı;

$$\delta_m = 1,09 \cdot (M/N \cdot \rho)^{2/3} \quad (2.10)$$

M : molekül ağırlığı

N : avagadro sayısı

ρ : adsorblanan molekülün adsorbsiyon sıcaklığındaki yoğunluğu

2.13. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücresinin prensipleri ilk olarak Alman bilim adamı Christian Friedrich Schönbein tarafından 1838’de bulunmuş ve "Philosophical Magazine" in Ocak 1839 baskısında yayımlanmıştır[25]. Bu çalışmadan esinlenen Galli bilim adamı William Robert Grove 1843’de günümüz fosforik asit yakıt hücresinde kullanılanlara benzer malzemeler kullanarak ilk yakıt hücresini geliştirdi. 1955’de, General Electric şirketinde çalışan bir kimyacı olan W. Thomas Grubb, orijinal yakıt hücresi

tasarımını elektrolit olarak sülfonatlaştırılmış polisitiren iyon-değişim membranı kullanarak değiştirdi. Üç yıl sonra bir başka General Electric çalışanı olan Leonard Niedrach hidrojenin oksidasyonu ve oksijenin edüksiyonu için katalizör görevi gören, membran üzerine platin kaplama metodunu geliştirdi. Bu hücre daha sonraları 'Grubb-Niedrach yakıt hücresi' olarak bilinecekti. General Electric bu teknolojiyi NASA ile birlikte daha da geliştirdi ve Gemini uzay projesinde ilk ticari yakıt hücresi kullanıldı.

1959'da İngiliz mühendis Francis Thomas Bacon 5 kW'lık durağan bir yakıt hücresi geliştirdi. Aynı yıl, Harry Ihrig liderliğindeki araştırmacılar 15 kW'lık bir yakıt hücresi yaptılar. Bu sistem elektrolit olarak potasyum hidroksit, reaksiyona giren maddeler olarak da sıkıştırılmış hidrojen ve oksijen kullanıyordu. 1959'un sonlarına doğru Bacon ve arkadaşları bir kaynak makinesini çalıştırabilen 5 kW'lık bir yakıt hücresi yaptılar. 1960'larda Bacon'ın patentleri ABD'nin uzay araştırmaları programında elektrik ve içme suyu sağlamada kullanıldı. Uzay aracının tanklarında hidrojen ve oksijen bol miktarda bulunduğu için yakıt bulma sıkıntısı söz konusu değildi.

UTC Power şirketi, hastane, üniversite, büyük işyerleri için sabit yakıt hücresi sistemleri üreten ilk şirket oldu. Günümüzde de 200 kW'lık PureCell 200 sistemi bu şirket tarafından satılmaktadır[26]. UTC Power, NASA'ya uzay araçlarında (Apollo ve uzay mekiği programları) kullanılmak üzere yakıt hücresi sağlayan tek şirket olup otomobil ve otobüslerde kullanılabilen yakıt hücreleri de geliştirmektedir. UTC Power, donma koşullarında dahi çalışabilen proton geçirgen membranlı ilk otomotiv yakıt hücresinin tanıtımını yapmıştır.

Yakıt hücresi, kullandığı yakıtın yaklaşık olarak %60'ını yararlı enerjiye çevirebilir. İçten yanmalı motorlarda ise maksimum verimlilik %40'dır. Ayrıca yakıt hücrelerin

sessiz çalışması ve hareketli parçasının olmaması nedeniyle birçok uygulama için avantajlıdır. Yakıt hücreleri, bu yönleriyle bataryalara benzer fakat bataryalar gibi şarj olmaz, tehlikeli maddeler içermez ve kirletici bileşenler açığa çıkarmaz[27]. Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişiminde, 150 yıldan daha fazla bir süredir bilinmesine rağmen, güç üretimi alanında ancak son yıllarda önem kazanmıştır [28]. Grove deneylerine, 1838’de iyileştirilmiş ıslak-hücre bataryalarını geliştirmesiyle başlamıştır. Daha sonra “Grove hücresi” olarak isim verdiği hücreyi, çinko sülfat içerisine çinko elektrot ve nitrik asit içerisine platin elektrot daldırarak yaklaşık 1,8 Volt civarında 12 Amperlik akım üretmiştir. Grove, elektrotlardan biri sülfürik asit kabına, diğerini oksijen ve hidrojen kabına daldırıp iki platin elektrodu düzenleyerek, elektrotlar arasında sabit bir akım elde etmiştir. Grove sızdırmazlığı sağladığı kaplarla hem suyu hem de gazları tutmuş ve akım aktığı sürece her iki tüpte de suyun biriktiğini belirlemiştir [29]. 1889’da kimyager Kudwing Mond’un asistanı Charles Langer ile 0,79 Volt’da elektrot metrekaresine 6 amperlik akım üreten hidrojen-oksijen yakıt hücresini yapmışlardır. Mond ve yardımcısı, hücrede delikli platin ve ince elektrotlar kullanmışlardır. Sıvı elektrot kullanımında zorluklarla karşılaşınca yalıtkan gözenekli bir malzemeye emdirilmiş yarı katı elektrolitle başarıya ulaşmışlardır. Bu elektrolit, sulandırılmış sülfürik asit ile doyurulmuş toprak plakadır[29]. Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt hücrelerinin çalışma prensibinin anlaşılmasında, birçok teorik çalışma yapmıştır. 1893 yılında, yakıt hücrelerinin çeşitli bileşenlerinin (elektrot, elektrolit, okside edici ve indirgeyici maddeler, anyonlar, katyonlar) bağlantılı işlevlerini deneysel olarak belirlemiştir. Grove, gaz bataryalardaki hareketin elektrot, gaz ve elektrolit arasındaki temas noktasında meydana geldiğini kuramsal olarak düşünmüştür, fakat düşüncesini daha ileri götürememiştir. Ostwais, fiziksel özellikler ve kimyasal reaksiyonlarla ilişkilendirilen çalışmasında, Grove’un gaz bataryasının işleyişini çözmüştür. Ostwald’ın yakıt hücresinin kimyasıyla ilgili açıklamaları daha sonraki açıklamalara da temel teşkil etmiştir [29]. William W. Jacques 1896’da karbon elektrot ile alkali

elektrolit içersine havanın enjekte edildiği bir karbon batarya yapmıştır. Bu buluşta elektrokimyasal taşınım yerine termo-elektrik taşınım olmadığından %8 civarında verim elde edilmiştir [29]. İsveçli Emil Baur, yirminci yüzyılın ilk yarısı boyunca farklı tiplerdeki yakıt hücreleri üzerinde geniş çaplı araştırmalar yapmıştır. Baur'un çalışmaları elektrolit olarak eriyik gümüş kullanan yüksek sıcaklık aygıtları, kil ve metal oksitten yapılmış katı elektrolit kullanan bir üniteden oluşuyordu [29]. Yakıt hücreleri konusunda önemli bilim adamlarından birisi de Francis Thomas Bacon'dur. Bacon 1930'lu yılların sonlarında alkali yakıt hücrelerini araştırmaya başlamıştır. 1939'da nikel delikli kumaş elektrotlar kullanan ve 3000 psi basınç altında çalışan bir hücre yapmıştır. Bacon II. Dünya savaşında, Kraliyet Donanmasının denizaltılarında kullanılabilecek bir yakıt hücresi üzerinde çalıştı. Daha sonra 1956'da İngiliz "National Research Development" şirketi için 10 inç çapında elektrotları olan bir küme kullanarak alkali hücresinden akım üretmiştir. Pahalı olmasına rağmen bu yakıt hücresi Pratt&Whitney firmasının dikkatini çekmiş ve Bacon'un yakıt hücresine Apollo uzay araştırmasında kullanmak amacıyla bir lisans vermiştir. NASA bundan sonra 1950'lerin sonunda bunları elektrik üreticisi olarak kullanmaya başladı ve yakıt hücreleriyle ilgili o dönemde yüzlerce araştırmayı desteklemiştir [29]. Yakıt hücreleri Apollo ve Space Shuttle görevlerinde güvenli olarak elektrik ve su sağlamaları nedeniyle uzaydaki başarılarını ispatlamışlardır [28]. Ayrıca Bacon, Mond ve Langer 1959 yılında bir kaynak makinesine güç sağlayan 5 kilowattlık bir sistem kurmayı başarmışlardır. Aynı yılın kasım ayında Allis- Chalmers Manufacturing Company'de çalışan Harry Karl Ihring, 20 beygir gücünde yakıt hücresiyle çalışan traktör gösterimini gerçekleştirmiştir [28]. Bu başarılar 1960 yıllarında yakıt hücrelerinin dünya enerji problemlerinin tümüne çözüm olabileceği tahminlerine yol açmıştır [28]. Yakıt hücrelerinin sabit uygulamalarında kullanılmasının önünde duran engelleri aşabilmek için yaklaşık olarak 30 yıl süre ve yaklaşık 1 milyar dolarlık bir para harcanmıştır. Uzay uygulamalarında kullanılan tiplerinde olduğu gibi bir alkali elektrolitin

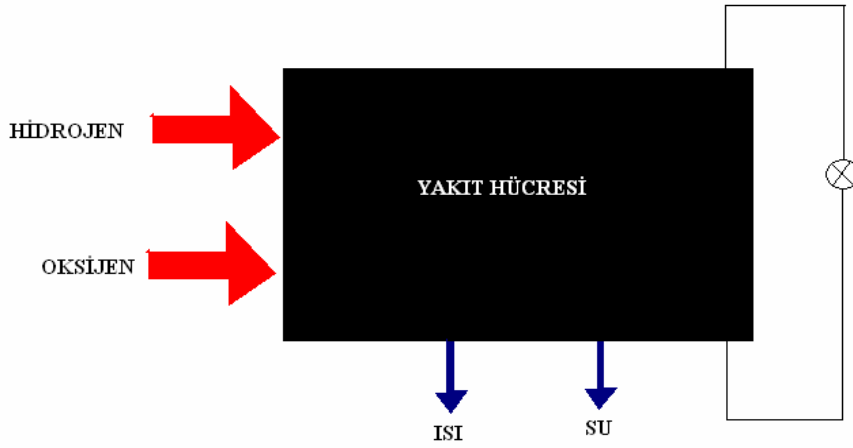
kullanılmasının çok saf hidrojen gerektirmesi, doğalgaz veya kömür gibi yaygın yakıtların kullanılmasında problemlere neden olur [28]. Son yıllarda Electric Power Research Institute, American Gas Association, Gas Research Institute gibi birçok sayıda üretici, gaz ve gaz hizmetleri dağıtım grupları ve çeşitli federal kuruluşların çok sayıda üretici girişimleri ile uygulama, araştırma ve geliştirme çalışmalarına destek vermiştir. Buna paralel olarak Avrupa ve Japonya'daki çabalarda aynı şekilde destek görmüş olup, birçok proje yürütülmüştür [28]. Halen Japonya'da Tokyo Electric Company tarafından kurulan 11MW'lık güç istasyonu hizmet vermekle beraber, kapasiteleri 50 ila 500 MW arasında değişen birçok yakıt hücresi tesisi bulunmaktadır [30]. Japonya'da Tokyo Electric Company'nin yanı sıra Sanyo, Hitachi, Toshiba, Kawasaki, Fuji Electric; Amerika'da Westinghouse, Institute of Gas Technology (IGT), Unical, San Diego Gas and Electric; Avustralya'da Ceramic Fuel Cell Ltd; Avrupa'da Siemens KWU, Dornier System, Sulzer Innotech dünyadaki yakıt hücre sistemini kullanan ve gelişimi için çalışmalar yapan şirketlerden bazılarıdır [30]. Ulaşım sektöründe yakıt hücresi ile çalışan araçların geliştirilmesi, petrol tüketimini azaltacağı gibi, araçlardan kaynaklanan hava kirliliğini en aza indirecektir. Yakıt hücresi otobüs üretimini gerçekleştiren Kanada'nın Ballard Şirketinin yanı sıra, General Motors, Ford, Chrysler, Toyota, Honda, BMW, Renault yakıt hücreleri ile çalışan otomobiller üzerinde çalışmalar yapmaktadır [30]. Aynı zamanda yakıt hücresi denizaltı üretimi için Almanya, Avustralya ve Kanada çalışmalar yaparken, Kanada yakıt hücresi lokomotif üretimi için çalışmalarını sürdürüyor [30].

2.13.1. Yakıt hücresi nedir?

Bir yakıt hücresi yakıttaki kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal enerji çeviricisidir. Genel olarak yakıtlardan elektrik üretim süreci çeşitli enerji dönüşüm adımları içerir, bunlar [31];

- 1- Yakıtın yanması ile yakıttaki kimyasal enerji ısıya çevrilir,
- 2- Bu ısı daha sonra suyun kaynaması ve buhar üretiminde kullanılır,
- 3- Buhar sistemdeki türbinleri çalıştırarak termal enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürür, son olarak
- 4- Mekanik enerji jeneratörleri çalıştırarak elektrik üretilmesinde kullanılır.

Bir yakıt hücresi tüm bu çevrimler olmadan tek bir adımda ve hareketli parça içermeksizin elektrik üretir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Tek adımda yakıt hücresinin yakıttan elektrik üretmesi

Yakıt hücrelerinde dikkat çeken de tam olarak işte bu basitlik olmuştur. Böyle bir cihaz, dört basamaklı yöntem içeren bu sistemden, daha basit, daha az pahalı ve daha çok verim sağlamalıdır. Bu şimdilik başarıldı denilemez ancak günümüzde bunu gerçekleştirmek için birçok araştırma devam etmektedir. En yakın zamanda da bunun gerçekleşeceği söylenebilir [32].

Bir enerji dönüşüm sürecinin verimliliği, bu dönüşümün en önemli unsurlarından biridir. Bu dönüşüm sürecinden beklenen bir başka önemli beklentide maliyettir.

Deneysel uygulamalarda enerji üretmek oldukça maliyetlidir. Yakıt hücrelerinin pahalı olmalarının nedeni katalizör olarak Pt kullanılması ve seri üretimde olmamalarındandır. Bu da yakıt hücresi pazarını kısıtlar ve dolayısıyla pahalı olmalarından dolayı talep görmemeye başlarlar.

Yakıt hücrelerinin bazı yönleri pillerle çok benzerdir. Elektroliti, negatif ve pozitif elektrotları vardır ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda doğrudan elektrik üretirler. Fakat pillerin dışında yakıt hücreleri sürekli oksidant ve yakıt ile beslenme gereksinimleri duyarlar. Bunun dışında yine pillerden farklı olarak yakıt hücrelerindeki elektrotlar kimyasal değişimlerden etkilenmezler. Piller içinde hazır olarak bulunan malzemelerden elektrokimyasal reaksiyonlarla elektriği üretirler. Bunun nedeni, pillerin boşalabilmeleridir. Bu boşalım, elektrokimyasal reaksiyonların bir parçası olan bu malzemelerin zamanla azalarak incelmelerinden kaynaklanır. Bunun önüne geçebilmek için yeniden şarj edilebilir piller üretildi [33].

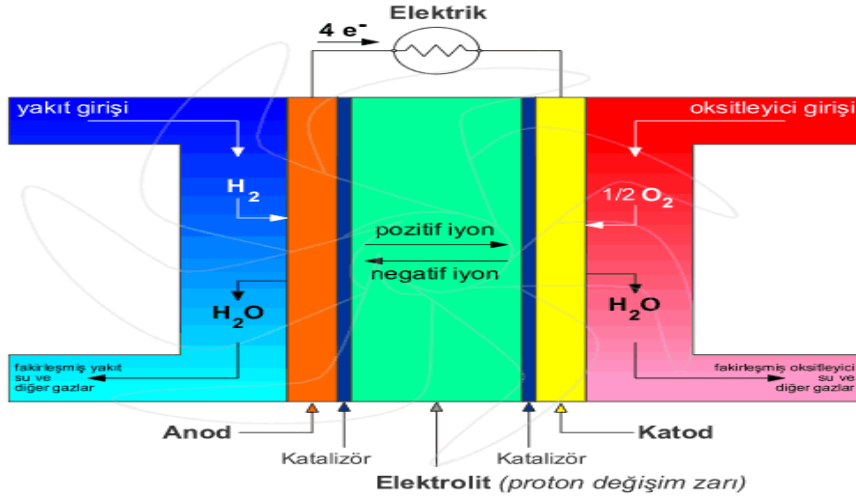
Yakıt hücresi, kısaca açıklamak gerekirse, bir elektrokimyasal dönüşüm aygıtıdır denilebilir. Bu elektrokimyasal dönüşüm esnasında hidrojen ve oksijen suya dönüştürülürken elektrik ve ısı da ortaya çıkar. Bir yakıt hücresinin temel yapısı bir elektrolit katmanı ve bunun her iki yanında bulunan gözenekli ve geçirgen yapıdaki anot ve katottan ibarettir.

Tipik bir yakıt hücresinde gaz halindeki yakıtlar devamlı olarak anoda (negatif elektrot) gönderilir ve bir oksitleyici de(havadaki oksijen gibi) katod bölmesine (pozitif elektrot) beslenir; elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal etkileşim sonucunda da elektrik akımı elde edilir. Yakıt ve oksitleyici ile beslendiği sürece bir yakıt hücresi elektrik üremeyi sürdürebilir. Fakat korozyon ve bileşenlerin arıza yapması yakıt hücrelerinin çalışma ömrünü sınırlandıran unsurlardır.

Çeşitli yakıt hücresi tipleri geliştirilmiştir ve geliştirilmektedir ve kullanılan yakıt-oksitleyici türlerine göre, yakıtın sistemin içinde veya dışında işlenmesine göre, elektrolitin tipine göre, işletme sıcaklığına, vs. göre sınıflandırılabilirler. Yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolitlerin türüne göre sınıflandırılır ve yaklaşık çalışma sıcaklıklarına göre dizilmiş olarak başlıca [34];

1. Polimer elektrolit yakıt hücresi (PEFC - polymer electrolyte fuel cell) / 80°C
2. Alkalın yakıt hücresi (AFC - alkaline fuel cell) / 100°C - 200°C
3. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC - phosphoric acid fuel cell) / 200°C
4. Erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC - molten carbonate fuel cell) / 650°C
5. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC - solid oxide fuel cell) / 800°C-1000°C

Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinde (PEFC, AFC, PAFC) protonlar ve hidroksil iyonları elektrolit içindeki temel elektrik yükü taşıyıcılarıdır. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinde ise (MCFC, ITSOFC, TSOFC) sırasıyla hem karbonat iyonları hem de oksijen iyonları elektrik yükü taşıyıcılarıdır.

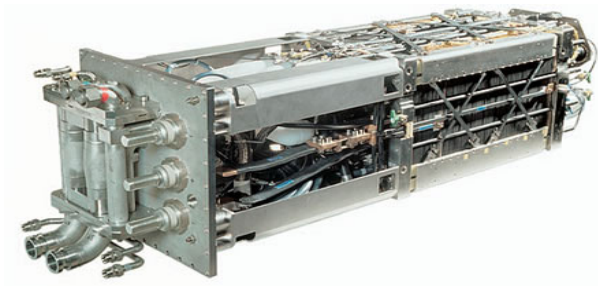


Şekil 2.4. Şematik olarak bir yakıt hücresi ve elde edilen elektriğin harcandığı yük

- Anot, yakıt hücresinin negatif tarafıdır ve birkaç işlevi vardır. Hidrojen moleküllerinden ayrıştırılan elektronları harici çevrimde kullanmak üzere iletir. Üzerinde hidrojen gazının katalizör yüzeyi üzerinde eşit olarak dağılmasını sağlamak üzere kanallar bulunur.
- Katot, yakıt hücresinin pozitif tarafıdır, üzerinde oksijen gazının katalizör yüzeyi üzerinde eşit olarak dağılmasını sağlamak üzere kanallar bulunur. Ayrıca elektronları harici çevrimden hidrojen iyonları ve oksijen ile su oluşturmak üzere birleşecekleri katalizöre geri iletir.
- Elektrolit, proton değişim zarıdır. Plastik masa örtüsü görünümündeki bu özel olarak işlenmiş malzeme sadece pozitif yüklü iyonları geçirir elektronları ise engeller.
- Katalizör, oksijen ile hidrojenin reaksiyonunu kolaylaştıran özel bir malzemedir. Genellikle çok ince bir katman olarak platin tozu ile kaplanmış karbon kâğıdı veya kumaşı ile imal edilir. Katalizör hidrojen ve oksijene platinle olabildiğince yüksek bir temas yüzeyi sağlayabilmek için yani yüzey alanını arttırabilmek için son derece pürüzlü ve girintili çıkıntılı bir şekilde imal edilir. Katalizörün platin kaplı tarafı proton değişim zarına bakar.

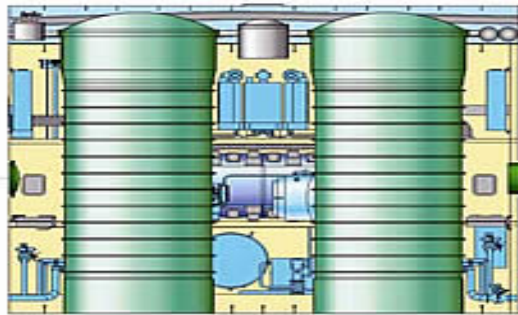


Yakıt hücresinin kullanıldığı ilk denizaltı olan Alman *Tip212*'nin PDZ türü yakıt hücresi sistemi Siemens ve Hdw tarafından geliştirilmiştir (*aşağıdaki resim, kaynak: Siemens*) *Tip212*'lerde bir büyük tank için sıvı oksijen taşınırken güçlendirilmiş birkaç küçük tankta da metal hibrit yakıtı, mukavim teknenin dışında taşınır. 300kw'lık yakıt hücresi sistemi *Tip212*'ye yaklaşık 14 gün boyunca sualtında seyir imkânı verir. Bu güç kaynağı tamamen sessiz çalışır ve tek atığı olan saf su da mürettebat tarafından kullanılır [35].



Resim 2.1. İlk kullanılan yakıt hücresi modülü

Rusya'da ise Rubin tasarım bürosu tarafından *Kristall-27e* yakıt hücresi, *Amur* sınıfı yeni denizaltılar için geliştirilmiştir ve Alman sistemine benzer şekilde çalıştığı düşünülmektedir. İlk sistem Hindistan'a satılmıştır. Aşağıdaki resim bu sistemin mevcut denizaltılara eklenmesi için hazırlanan hdt modülüne ait bir çizimi gösteriyor.



Resim 2.2. Tasarım bir yakıt hücresi modülü

Kanada tarafında geliştirilen benzer bir sistemin diğer ikisinden tek önemli farkı hidrojenin metal hidrit olarak değil metanol (CH_3OH) olarak tek bir tankta depolanmasıdır. Şimdilik bu tür bir yakıt hücresi denizaltılarda kullanılmamıştır. Metanol metal hidrite göre daha ucuz bir hidrojen kaynağıdır ve aynı hacimdeki metal hidrite göre yaklaşık %40 daha fazla hidrojen atomu bağlayabilir [36]. Bununla birlikte metanolden hidrojeni ayırmak için dönüştürücü denen ilave bir aygıtı ihtiyaç vardır ki bu da sistemin toplam verimini bir miktar düşürür. Ayrıca metanol kullanımı CO_2 ortaya çıkmasına da neden olur ve bu gazın deniz suyu içinde çözündürülmesi gerekir. Bu işlem içinse bir yüksek basınç pompasına ihtiyaç olur. Pompa hem gürültü üretir hem de enerji tükettiğinden sistemin genel verimini bir miktar daha düşürür. Ayrıca suya CO_2 vermek denizaltının gizliliğini de tehlikeye düşürür, kızılötesi ve kimyasal olarak tespit edilmesine sebep olabilir.

Yakıt hücrelerinde, reaksiyona girecek olan maddeler sürekli olarak tüketilmesine karşın, pillerde kapalı bir sistem içinde elektrik enerjisi kimyasal olarak depo edilmiş haldedir. Ayrıca, pildeki elektrotlar reaksiyona girmelerine ve pil dolup boşaldıkça değişmelerine karşın, yakıt hücrelerinin elektrotları katalitik olup nispeten kararlıdır.

Pek çok yakıt / oksitleyici kombinasyonu mümkündür. Örneğin hidrojen hücresi, yakıt olarak hidrojen ve oksitleyici olarak oksijen kullanır. Diğer yakıtlar arasında hidrokarbonlar ve alkoller sayılabilir. Hava, oksijen, hidrojen peroksit, klor ve klor dioksit oksitleyici olarak kullanılabilir [37].

2.13.2. Yakıt hücresi tasarımı

Yakıt hücresinin çalışma prensibi, kataliz temeline dayanır; reaksiyona giren yakıtın elektron ve protonları ayrılır, elektronlar bir elektronik devre üzerinden akmaya

zorlanır ve böylece elektrik akımı üretilmiş olunur. Bir diğer katalitik prosesle de, geri toplanan elektronların protonlarla ve oksitleyici ile birleşerek atık ürünlerin (örneğin; su, karbon dioksit) oluşması sağlanır.

Hidrojen–Oksijen (proton değişim membranlı yakıt hücresi, PDMYH) tasarımı örneğinde, proton ileten bir polimer membran (elektrolit), anot ve katodu birbirinden ayırır. Proton değişim mekanizmasının tam anlaşılamadığı 1970'lerde bu hücre, "katı polimer elektrolitli yakıt hücresi" olarak adlandırılmaktaydı [38].

Anot tarafında, hidrojen, anot katalizöre yayınarak proton ve elektronlara ayrışır. Protonlar membran üzerinden katoda doğru ilerlerken, elektronlar da, membranın elektriksel olarak yalıtkan olması nedeniyle harici bir devre üzerinden akar ve elektrik akımı oluştururlar. Oksijen molekülleri katot katalizör üzerinde elektron ve protonlarla reaksiyona girerek su (bu örnekteki tek atık ürün) oluşturur.

Bu saf hidrojen tipi yakıt hücrelerine ilaveten, dizel, metanol ve kimyasal hidrürler gibi hidrokarbon yakıtlar da mevcuttur. Bu tip yakıt hücrelerinin atıkları karbon dioksit ve sudur.

Yakıt hücrelerinde çok çeşitli malzemeler kullanılır. Elektrot–bipolar plakalar genellikle metal (nikel veya karbon nano tüpler) olup daha yüksek verim eldesi için platin, nano demir tozu veya paladyum gibi bir katalizörle kaplanmıştır. Karbon kağıt bunları seramik veya suni membrandan yapılmış elektrolitten ayırır [39].

Tipik bir PDMYH 0,6 ila 0,7 V arasında voltaj üretebilir. Değişik faktörler nedeniyle akım arttıkça voltaj azalır:

- Aktivasyon kayıpları
- Hücre bileşenleri ve iç bağlantıların direnci nedeniyle voltaj düşüşü
- Kütle taşıyım kayıpları (reaksiyona giren bileşenlerin katalizör yüzeyinde azalması nedeniyle voltaj düşüşü) [40].

İstenen miktarda enerji eldesi için, yakıt hücreleri seri veya paralel devreler halinde bağlanabilir. Seri devreler daha yüksek voltaj, paralel devreler daha yüksek akım çekilmesine olanak verir. Bu tür yapılar "yakıt hücresi yığını" olarak adlandırılır. Ayrıca, her hücreden daha güçlü akım çekebilmek için hücre yüzey alanı da arttırılabilir.

Tasarımda önemli faktörler

- Maliyet 2002 yılında hücrelerin katalizör içeriği, bir kilowatt elektrik üretimi başına 1000 dolar idi. Hedef, içten yanmalı motorların kullanıldığı mevcut teknolojilerle rekabet edebilmek için bu maliyeti azaltmaktır. Pek çok şirket, hücrede kullanılan platin miktarını azaltmak da dahil olmak üzere maliyetleri düşürmenin yolunu bulmaya çalışmaktadır. Ballard Power Systems şirketi, karbonla takviye edilmiş katalizör kullanarak (performansta bir düşüş olmaksızın) platin kullanımında %30 a varan azalma (1 mg/cm^2 ilâ $0,7 \text{ mg/cm}^2$) sağlamıştır [41].
- Proton Geçirgen Membranın (PGM) üretim maliyeti. Nafion® membranının günümüz fiyatı 400 avro/m^2 dir. Bu membran bir hidrokarbon polimer olan ITM Power membranı ile değiştirilerek fiyat yaklaşık 4 avro/m^2 ye getirilebilir. 2005 yılında, Ballard Power Systems şirketi, yakıt hücrelerinde DSM şirketince patenti alınan Solupor® (poröz polietilen film membran) kullanacağını duyurmuştur [42].

- PDMYH'nde su yönetimi bu tür yakıt hücrelerinde, membranın sürekli ıslak kalabilmesi için, buharlaşan su miktarı, üretilen su miktarına eşit olmalıdır. Eğer su fazla buharlaşırsa membran kurur, direnci artar ve nihayet çatlaklar ve bu da gaz kaçaklarına yol açar. Bu çatlaklarda oksijen ve hidrojen doğrudan birleşerek ısı açığa çıkarır ki bu da hücreye zarar verir. Eğer su çok yavaş buharlaşırsa, bu kez de elektrotlar fazla su ile boğulur, reaksiyona giren maddeler katalizöre ulaşamazlar ve reaksiyon durur. Yakıt hücresi şirketleri ve akademisyenler su yönetimine ilişkin metotlar geliştirme çabasındadırlar [43].
- Akış kontrolü yanmalı motorlarda olduğu gibi, reaksiyona giren madde ile oksijen arasındaki oranın kararlı olması, yakıt hücresinin verimli çalışması için zorunludur.
- Sıcaklık yönetimi hücrenin termal olarak aşırı yüklenme sonucu tahrip olmasını önlemek için, hücre içindeki sıcaklık dağılımı aynı olmalıdır. $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ reaksiyonu, ekzotermik bir reaksiyon olduğundan bu husus özellikle önemlidir.
- Dayanıklılık, servis ömrü, ve bazı tür hücrelerin özel gereksinimleri sabit tip hücreler, $-35^{\circ}C$ ile $40^{\circ}C$ sıcaklık aralığında genellikle 40.000 saatten fazla güvenilir şekilde çalışabilmeli, otomotiv uygulamalarında ise, aşırı sıcaklıklarda 5.000 saatlik (150.000 mil) bir ömüre sahip olmalıdır. Motorlar ayrıca $-30^{\circ}C$ de çalışabilmeli ve yüksek güç/hacim oranına (yaklaşık 2,5 kW/litre) sahip olmalıdır.
- Anodun karbon monoksit'e karşı sınırlı toleransı.

2.13.3. Yakıt hücresi verimliliği

Bir yakıtın verimliliği, o yakıttan ne kadar güç elde edildiğine bağlıdır. Daha çok güç eldesi demek, daha fazla akım çekmek anlamına gelir ki bu da aslında o yakıt hücresindeki kayıpları arttırır. Genel kural; "ne kadar fazla güç (akım) çekilirse, verim o kadar düşer" şeklindedir. Kayıplar genellikle hücrede voltaj düşüşü şeklinde kendini gösterir. Dolayısıyla, hücrenin verimi, voltajıyla orantılıdır. Bu nedenle, yakıt hücrelerinin polarizasyon eğrileri (akım-potansiyel diyagramları) hücre hakkında önemli bir göstergedir. 0,7 V ile çalışan bir hücrenin verimi yaklaşık %50 dir. Bu, hidrojenin enerji içeriğinin %50'si elektrik enerjisine dönüştürülebiliyor, geri kalan %50 de ısıya dönüşüyor demektir. Yakıt hücresi tasarımına göre, bir miktar yakıt reaksiyona girmeden de hücreyi terk ediyor olabilir, ki bu da ilâve kayıplar demektir [44].

Standart şartlarda çalışan ve herhangi bir yakıt kaçağı olmayan bir yakıt hücresinde verim, reaksiyonun entalpisi esasına dayanmak üzere, hücre voltajının 1,48 ile bölünmesi yoluyla hesaplanabilir. Aynı hücre için, termodinamiğin ikinci kanununa dayanan verim gereği, voltaj 1,23 ile bölünebilir. (Bu voltaj, kullanılan yakıt ve hücrenin kalitesi ve sıcaklığı ile değişebilir). Bu rakamlar arasındaki fark, reaksiyonun entalpisi ile Gibbs serbest enerjisi arasındaki farktır. Bu fark her zaman ısı olarak ve bir miktar da elektriksel dönüşüm veriminde kayıplar olarak ortaya çıkar.

2.13.4. Yakıt hücresi testleri

Yakıt olarak oksijen yerine hava kullanıldığında, havanın sıkıştırılması ve nem eklemesi gibi, verimi düşüren ilave kayıplar da olacaktır. Öte yandan yakıt hücreleri, aşırı yüklenmelerde daha düşük verimle çalışırlar.

Yakıt hücresi ile çalışan bir taşıtın, yakıt tankından tekerleğe kadar olan verimi, düşük yüklenmelerde yaklaşık %45, ortalama %36'dır. Dizel taşıtlar için karşılaştırılabilir değer %22'dir [45].

Üretim, taşınım ve depolamanın da hesaplamalara dahil edilmesi gerekir. Sıkıştırılmış hidrojenle çalışan yakıt hücreli taşıtların, güç santralinden tekerleğe kadar olan verimi %22, eğer hidrojen sıvı-hidrojen olarak depolanmış ise %17'dir.

Yakıt hücreleri, pillerdeki gibi enerji depolayamazlar. Fakat güneş veya rüzgâr enerjisi gibi kesiksiz kaynaklardan beslenen güç tesislerinde, elektroliz ve depolama sistemleri ile birleştirilerek enerji depolama sistemi oluştururlar. Bu tür tesislerin, "gidiş-dönüş verim" olarak adlandırılan toplam verimleri (elektrikten hidrojene ve tekrar elektriğe), şartlara bağlı olarak %30 ile 50 arasındadır [45]. Kurşunlu-asit pili çok daha ucuza %90'a yakın verimle çalışmasına rağmen, elektroliz/yakıt hücresi sistemi sonsuz miktarda hidrojen depolayabilir ve bu nedenle uzun süreli depolama için daha uygundur.

Katı oksitli yakıt hücreleri, oksijen ve hidrojenin yeniden birleşiminden ekzotermik ısı üretirler. Seramik yaklaşık 800°C'ye kadar ısınabilir. Bu ısı yakalanabilir ve su ısıtmada kullanılabilir. Bu durumda toplam verim %80-90'lara çıkar [45].

2.14. Yakıt Hücresi Uygulamaları

Yakıt hücrelerinden; uzay aracı, meteoroloji istasyonu, büyük parklar, kırsal alanlar, ve bazı askeri uygulamalar gibi yerleşim alanlarından uzak bölgelerde, çok kullanışlı güç kaynağı olarak yararlanılabilir. Hidrojenle çalışan bir yakıt hücresi az yer kaplar, hafif ve hareket eden parçası da olmadığı ve yanma da içermediği için ideal şartlarda

%99,9999 güvenilirliğe ulaşılabilir. Bu da, 6 yıllık bir çalışma süresi içinde bir dakikadan daha az bir bozuk kalma süresine karşı gelir.

Yeni bir uygulama "Mikro Birleşik Isı ve Enerji" sistemi olup evler, ofisler ve fabrikalar için uygundur. Bu tür bir sistem, sürekli elektrik enerjisi üretir ve hatta ürettiği enerjinin fazlasını, tüketilmediği zamanlarda elektrik şebekesine satabilir ve atık ısıdan sıcak hava ve sıcak su üretebilir. Enerjinin elektriğe dönüştürülemeyen kısmından ısı olarak yararlanılması nedeniyle düşük yakıt-elektrik dönüşümüne (%15-20) katlanılabilir. Isının bir kısmı egsoz gazlarıyla kaybedildiğinden verim %80 civarındadır. Fosforik asit yakıt hücreleri, "birleşik ısı ve enerji" ürünleri içinde en büyük payı oluşturur ve %80'e yakın verimle (%45-50 elektrik + ısı enerjisi) çalışırlar. Ergimiş karbonat yakıt hücreleri de bu tür uygulamalarda yer almaktadır [46].



Resim 2.3. Yakıt hücrelerinin çeşitli teknolojilerde kullanım alanları

Öte yandan, elektroliz sistemleri, kendileri yakıt depolamayıp harici depolama ünitelerine dayalı olarak çalıştıkları için, kırsal alanlar örneğindeki gibi büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinde kullanılabilirler. Bu durumda, pillerin depolama ihtiyacını karşılamak için çok büyük boyutlarda olmaları gerekirken, yakıt hücreleri sadece büyük depolama ünitelerine ihtiyaç duyarlar.

Bu tür bir pilot program Washington eyaletindeki Stuart Island'da faaliyettedir [47]: solar paneller hidrojen üreten elektroliz sistemini çalıştırmakta, hidrojen 500 galonluk tanklarda 200 psi da depolanmakta ve ReliOn yakıt hücrelerini çalıştırarak, şebekeye dahil olmayan yerleşim bölgesinin elektrik ihtiyacını karşılamaktadır.

Dünyanın ilk yakıt hücresi ile çalışan ve onaylı yolcu gemisi "HYDRA" dır. 6,5 kW güce sahip AYH tipi bir yakıt hücresi ile çalışan bu gemi Hamburg'ta inşa edilmiş ve bugüne dek büyük bir teknik problem yaşamaksızın yaklaşık 2,000 yolcu taşımıştır. AYH teknolojisinin avantajları arasında, sistemin -10°C da dahi çalışabilmesi ve tuzlu ortama dayanıklı olması sayılabilir.

Önerilen uygulamalar

- Ana yük güç tesislerinde,
- Elektrikli ve hibrid (melez) araçlarda,
- Yedek güç olarak,
- Şebeke dışı güç kaynağı olarak,
- Laptop bilgisayarlarda (haftalar boyunca AC şarjının yapılamayacağı durumlarda),
- Küçük elektronik cihazlar için portatif şarj istasyonu olarak.

2.15. Yakıt Hücresi Türleri ve Yakıt Hücrelerinin Temel Çalışma Süreçleri

Günümüzde çok çeşitli yakıt pilleri farklı amaçlar için üretilmektedir. Beslenen yakıt ve oksitleyici bileşimi türüne göre ya da beslenen yakıt pilinin, pil dışında "kullanışlı yakıt" dönüştürülmesi ya da bu sürecin pilin içinde olmasına göre yakıt pillerini sınıflandırmak olasıdır. Bunların dışında, çalışma sıcaklıkları veya kullanılan elektrolitlerin farklılığı da bu ayrımın yapılmasında kullanılan değişkenlerdendir.

Enerji alanının yöneldiği ve yakın geleceğe damgasını vuracak olan yakıt pilleri daha yakından tanımak önemlidir. Yazının devamında temel yakıt pili türleri ve yakıt pilinin çalışması hakkında yer alan temel süreçleri anlatacağız [48].

2.16. Yakıt Pili Türleri

Kullanılan elektrolitlerin farklılığına bağlı olarak temelde 5 farklı yakıt pili vardır:

1. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
2. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMYP)
3. Alkali Yakıt Pili (AYP)
4. Eriyik Karbonat Yakıt Pili (EKYP)
5. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

Yukarıda listelenen yakıt pilleri aynı elektrokimyasal prensiplere dayanarak çalışmasına karşın farklı sıcaklık aralıklarında, farklı maddeler kullanarak çalışırlar. Çizelge 2.1'de de belirtildiği gibi, yakıt pili türüne bağlı olarak bu yakıt pillerinin performansları ve yakıt toleransları farklılık göstermektedir [49].

Çizelge 2.1. Temel yakıt hücresi türleri ve özellikleri

	PEMYP	FAYP	AYP	EKYP	KOYP
Elektrolit	Polimer Membran	Sıvı H_3PO_4 (durgun)	Sıvı KOH (durgun)	Eriyik Karbonat	Seramik
Taşıyan Yük	H^+	H^+	OH^-	CO_3^{2-}	O^{2-}
Çalışma Sıcaklığı	80 °C	200 °C	60-220 °C	650 °C	600-1000 °C
Katalizör	Platin	Platin	Platin	Nikel Paslanmaz Çelik	Perovskit (Seramik)
Pil Bileşenleri	Karbon Yapılı	Karbon Yapılı	Karbon Yapılı	Yapılı	Seramik Yapılı
Yakıt Uyumluluğu	H_2 , metanol	H_2	H_2	H_2 , CH_4	H_2 , CH_4 , CO

Uygulama alanları bakımından düşündüğümüzde, Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMYP) ve Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP) daha çok araştırılmaktadır. PEM yakıt pillerinde elektrolit olarak ince polimer yapılı zarlar (Membranlar) kullanılmaktadır. Plastik görünümlü naylona benzer bu zarlar, iyonik taşınan yük olan protonların taşınmasını sağlarlar. H₂-O₂ PEM yakıt pillerinde aşağıdaki yarı elektrokimyasal tepkimeler gerçekleşmektedir [50]:



Düşük sıcaklıkta çalışmaları ve yüksek güç yoğunluğuna sahip olmalarından ötürü, PEM yakıt pilleri birçok uygulama için, ilgi çekici elektrik üreten sistemlerdir. Bu yakıt pillerinden farklı olarak Katı Oksit Yakıt Pilleri'nde (KOYP) elektrolit olarak ince seramik Membranlar kullanılmaktadır. Bu pillerin elektrolitlerinde taşınan iyonik yük oksijen iyonlarıdır (O²⁻). H₂-O₂ Katı Oksit Yakıt Pilleri'nde aşağıdaki yarı elektrokimyasal tepkimeler olmaktadır [51]:



Katı Oksit Yakıt Pilleri'nin (KOYP) düzgün çalışabilmesi için yüksek sıcaklıklarda (>600 °C) çalıştırılması gerekmektedir. Çeşitli yakıtlarla çalışabilmelerinden ve yüksek verimliliğe sahip olduklarından ötürü, katı oksit yakıt pilleri daha çok yerleşik uygulamalarda kullanılmaktadır.

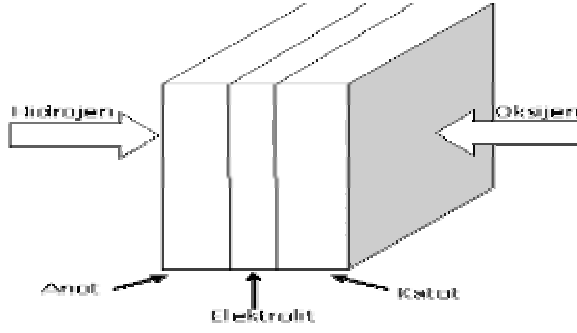
Taşınan iyonik yükün değişmesiyle yakıt pillerinin reaksiyon kimyası da çarpıcı biçimde değişmektedir. PEM yakıt pillerinde, protonların (H⁺) hareketiyle yarı tepkimeler gerçekleşir ve katotta ürün olarak su üretilir. Buna karşılık, katı oksit

yakıt pillerinde oksijen iyonlarının (O^{2-}) hareketiyle gerçekleşen tepkimeler sonucu anotta ürün olarak su üretilmektedir. Çizelge 1'de de görüldüğü gibi diğer yakıt pillerinde OH^- ve CO_3^{2-} elektrolitte taşıyıcı iyonik yük işlevine sahiptir ve bu farklılık yakıt pillerinin kendine özgü avantaj ve dezavantajlara dolayısıyla da farklı reaksiyon kimyasına sahip olmalarını sağlayacaktır.

2.16.1. Yakıt Pilleri Nasıl Çalışır?

Yakıt pilinde üretilen akım (elektrik) tepkimeye girenlerin, elektrot ve elektrolitin bulunduğu reaksiyon alanıyla orantılıdır. Diğer bir deyişle, yakıt pilinin aktif alanını iki katına çıkardığımızda üretilen akım da yaklaşık olarak iki katına çıkacaktır.

Bu sezgisel yaklaşımın anlaşılabilmesi için, elektriğin elektrokimyasal yollardan üretilmesi sırasında gerçekleşen temel ilkeleri daha iyi anlamalıyız. Yakıt pilleri birincil enerji kaynaklarını (yakıt) elektron akışına dönüştürerek elektrik üreten sistemlerdir. Bu dönüşüm sürecinde enerji aktarım aşaması olmaktadır ki bu da beslenen yakıtın elektrokimyasal tepkimesi sonucu oluşan elektronların akışıyla sağlanmaktadır. Bu aktarım sonlu bir hıza sahiptir ve bir arakesitte ya da reaksiyon yüzeyinde olmak zorundadır. Böylece, üretilen elektrik miktarı reaksiyon yüzey alanı ya da ara yüzey alanı ile orantılıdır. Yakıt pilinde daha büyük yüzey alanları daha çok akım üretmektedir [52]. Yüzey hacim oranını arttırarak daha fazla reaksiyon alanı sağlamak için genellikle yakıt pilleri ince ve düzlemsel olarak üretilmektedir (Şekil 2.5.).

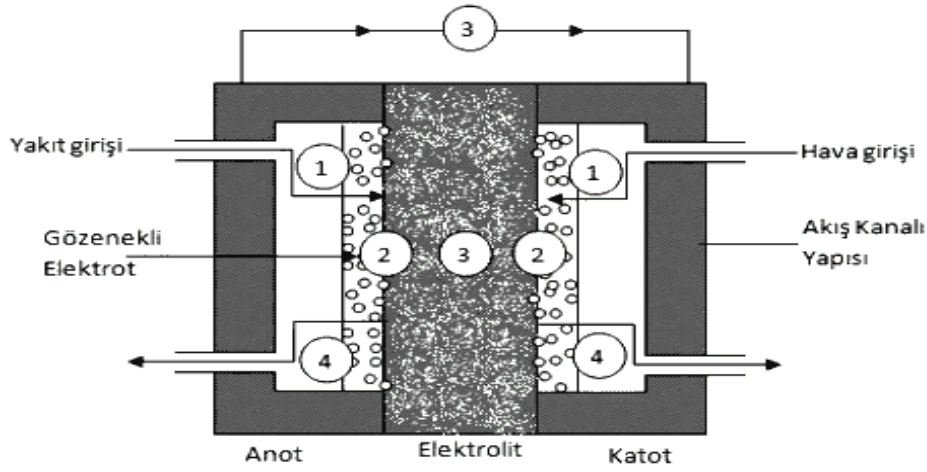


Şekil 2.5 Yakıt pilinin anot-elektrolit-katot yapısının basitleştirilmiş düzlemsel gösterimi

İyi gaz geçişi sağlamak ve reaksiyon yüzey alanını daha çok arttırmak için elektrotlar çok gözenekli yapılardadır. Yakıt pilinin bir tarafından yakıt beslenirken (anot elektrot) diğer yüzeyden oksitleyici (katot elektrot) sisteme verilmektedir. Anot ve katotta gerçekleşen iki elektrokimyasal yarı tepkimenin yalıtılmış biçimde olması ve yakıt ve oksitleyicinin birbirine karışmaması için elektrotlar arasına ince elektrolit yerleştirilmektedir.

Aşağıdaki Şekil 2.6.'da yakıt pilinin kesit alanının ayrıntılı çizimi verilmiştir. Çizimde bazı temel süreçler gösterilmiştir. Sırasıyla bu süreçleri şöyle özetleyebiliriz:

1. Yakıt pilinde reaktantların (tepkimeye giren maddeler) aktarımı
2. Elektrokimyasal reaksiyon
3. Elektrolit aracılığıyla iyonik iletim ve dış devre aracılığıyla elektronik iletim
4. Yakıt pilinden ürünlerin aktarılması (uzaklaştırılması) süreci



Şekil 2.6. Elektriğin elektrokimyasal üretiminde yer alan temel aşamaları gösteren yakıt pili kesiti: (1) reaktant aktarımı; (2) elektrokimyasal reaksiyon; (3) iyonik ve elektronik iletim; (4) ürün aktarımı

Aşama 1: Reaktant Aktarımı. Yakıt pilinin elektrik üretebilmesi için sürekli yakıt ve oksitleyici yakıt pili sistemine beslenmelidir. Bu oldukça basit gözükse de süreç çok karmaşık olabilmektedir. Yakıt pilinden yüksek akım çekildiğinde çok fazla yakıt ve oksitleyiciye gereksinim olmaktadır. Reaktantlar yakıt piline yeterince hızlı beslenemezse sistem yakıt ve oksitleyici açlığı içinde olacaktır. Reaktantların verimli bir şekilde aktarılması akış kanalı yapısıyla ve gözenekli elektrotlar aracılığıyla sağlanmaktadır. Akış kanal yapısı pek çok kanal ya da oluk aracılığıyla gazları yakıt pili yüzeyine dağılımlı bir şekilde taşınmasını sağlar. Yakıt pili performansı kanal yapısı, biçimi ve sayısından dikkate değer oranda etkilenmektedir. Akış yapısı ve elektrotlarda kullanılan malzemeler ve özellikleri oldukça önemlidir [53].

Aşama 2: Elektrokimyasal Reaksiyon. Reaktantlar elektrotlara taşındığında elektrokimyasal reaksiyon olmaktadır. Yakıt pilinde üretilen akım bu yarı elektrokimyasal reaksiyonların hızıyla doğrudan ilintilidir. Hızlı reaksiyonlar sonucu yakıt pilinden daha çok akım elde edilebilmektedir ve tersini de düşünürsek yavaş

reaksiyon olursa yakıt pilinden elde edilen akım da düşük olacaktır. Amaç elektrik üretimi olduğuna göre yüksek akımlar elde etmek yakıt pilindeki sonul hedeflerden biridir. Bu nedenle, elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırmak ve verimini arttırmak için katalizörler kullanılmaktadır. Doğru katalizör seçimi ve reaksiyon bölgesinin tasarımı yakıt pili performansını kritik biçimde etkilemektedir. Genellikle, elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği yakıt pili performans sınırlamasında en önemli etken olarak nitelendirilmektedir [53].

Aşama 3: İyonik ve Elektronik İletim. 2. Aşamada gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar iyon ve elektronları ya üretmektedir ya da tüketmektedir. Bir elektrotta üretilen iyonlar diğer elektrotta tüketilmektedir. Bu süreç elektronlar için de geçerlidir. Yük dengesini sağlayabilmek için iyonlar ve elektronlar üretildikleri yerden tüketildikleri yere aktarılacak zorundadır. Bu süreç elektronlar için görece olarak kolaydır. Elektriksel olarak iletken bir patika olduğu sürece elektronlar bir elektrottan diğerine akabileceklerdir. Şekil 2. de 3 no'lu süreç olarak gösterilen tel aracılığıyla elektronlar bir elektrottan diğerine akabilmektedir. İyonlar için bu aktarım süreci daha zordur. Bunun sebebi, temel olarak iyonların büyük ve kütlece elektronlardan daha büyük olmalarındandır. İyonların aktarımının sağlanması için elektrolit kullanılmaktadır. Pek çok elektrolitte iyonların "hoplama mekanizması" şeklinde transfer edildiği düşünülmektedir. Elektron transferi ile karşılaştırıldığında bu süreç oldukça verimsizdir. Bu nedenle, yakıt pili performansını düşüren iyonik transferden kaynaklı önemli direnç kaybı olabilmektedir. Bu etki ile savaşılabilmek için iyonik iletim uzaklığının kısa olabilmesi adına elektrolitler olabildiğince ince yapılmaktadır [53].

Aşama 4: Ürün Aktarımı. Oluşan elektriğin yanı sıra bütün yakıt pili reaksiyonları en azından bir ürün oluşturacaktır. Bunlardan H_2-O_2 yakıt pilleri ürün olarak su oluşturmaktadır. Hidrokarbon yakıt pilleri genelde su ve karbondioksit üretmektedir.

Bu ürünler yakıt pilinden etkili bir biçimde uzaklaştırılmazsa zamanla birikip yakıt pilinin tıkanması yol açarak yeni yakıt ve oksitleyicinin reaksiyona girmesine engel olurlar. Neyse ki, reaktantların aktarım süreci aynı zamanda ürünlerin transferine de yardımcı olup süreci kolaylaştırmaktadır. Ama ne var ki, PEM yakıt pillerinde suyun tüm yakıt pilindeki transferi yakıt pili performansı açısından oldukça önemlidir. Yakıt pillerinde reaktantların ve ürünlerin transferi gibi süreçler kütle aktarımı, difüzyon ve akışkanlar mekaniği gibi alanların temel ilkeleri ile açıklanmaktadır [53].

2.17. Yakıt Hücrelerinde Katalizör

2.17.1. Katalizör üretimi ve geliştirilmesi

Katalizörler kimyasal reaksiyonların vazgeçilmezlerinin başında gelmektedir. Kimyasal bir reaksiyonun hızını arttırmak veya yavaşlatmakla birlikte genellikle küçük miktarları tesirlidir. Bir katalizör kendinin birkaç bin katı ağırlığındaki maddelerin reaksiyonunu katalize edebilir. Günümüzün son teknolojisi olan Yakıt Hücrelerinin yüksek performansla çalışmasını sağlayan elektro-katalizörler en önemli unsurların başında gelmektedir.

Yakıt hücrelerinde elektro katalizör olarak kullanılan Platin, yakıt hücresi maliyetinin büyük bir bölümünü oluşturur. Yakıt hücresinde iki katalizör tabakası mevcuttur ve bu tabakalar membran elektrot sistemi için kritik bir rol oynar ki katalizörler olmazsa bu sistem çalışmaz. Bu da katalizörün yakıt hücresi için ne kadar kıymetli olduğunu gösterir. Bu kıymetli katalizördeki asıl rolü platin elementi üstlenmiştir. Platin anotta da katotta da kullanılmakla birlikte en yüksek aktiviteyi vermektedir [54].

Katalizör araştırmalarında, en az platini kullanarak en yüksek performansı elde etmek amaçlanmaktadır. Bunun için 3 farklı yöntem ile elektro- katalizör hazırlanmaktadır [55]. Bunlar;

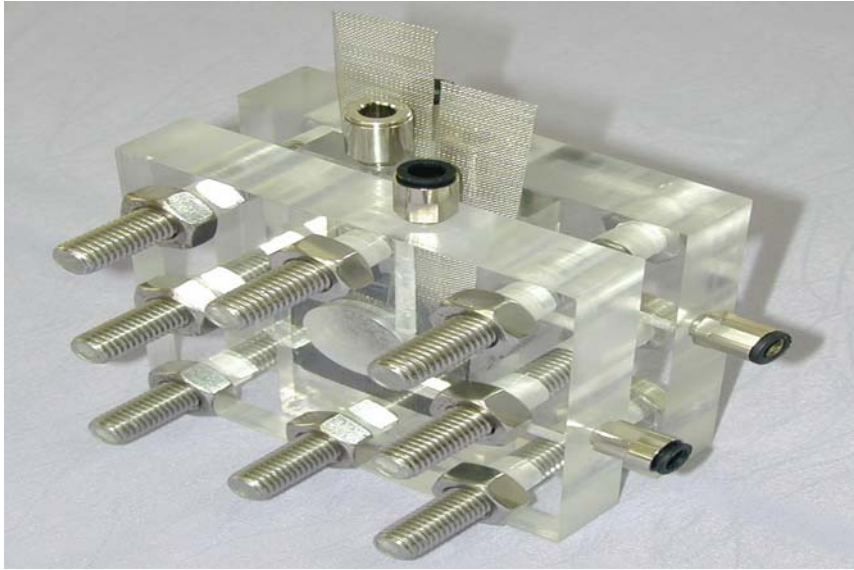
- ✓ Akımsız depolama yöntemi
- ✓ Kolloidal yöntem
- ✓ Sputter yöntemi

Bizim laboratuvarımızda yakıt hücrelerinde katalizör olarak Pt yerine alternatif katalizörlerin geliştirilmesiyle yakıt hücresi maliyetini azaltmak hedeflenmiştir. Aynı zamanda katalizör tabakasının aktivitesini artırmak amacıyla değişik çalışmalar DA yürütölmektedir [56]. Bunlardan bazıları;

- Karbon desteği kullanarak yüzey alanını arttırmak
- Karbon modifikasyonu yaparak performansı artırmak
- Karbon modifikasyonu yaparak katalizör tabakasının dayanıklılığını artırmak
- Parçacık boyutunu azaltarak yüzey alanını arttırmak
- Farklı metallerle alaşımlama yaparak kullanılan Pt miktarını azaltmak
- Platin yerine farklı katalizörler geliřtirmek



Resim 2.4. Aktif Karbon destekli sentezlenen katalizörler



Resim 2.5. Alkalın yakıt pili test hücresi

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sunulan tez kapsamında, yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere, aktif karbon toz destekli metal katalizörler hazırlanmış ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk önce, karbon tozu aktifleştirilmiş ve ardından da üzerine nikel, gümüş ve ikili nikel-gümüş metalleri polyol yöntemi kullanılarak indirgenmiş ve elde edilen katalizörler karakterize edilmiştir. Katalizörlerin farklı elektrolitler (sıvı yakıtlar) içinde elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Etilen Glikol ($C_2H_6O_2$)	(Merck)
Sodyum Borhidrür ($NaBH_4$)	(Merck)
Hidrojen Peroksit (H_2O_2)	(Merck)
Metanol (CH_3OH)	(Merck)
Etanol (C_2H_5OH)	(Merck)
Nikel klorür ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	(Merck)
Kobalt klorür ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	(Merck)
Gümüş nitrat ($AgNO_3$)	(Merck)
Potasyum klorür (KCl)	(Merck)

Potasyum hidroksit(2 M KOH)	(Merck)
Derişik amonyak(NH ₃)	(Merck)
Karbon toz	Vulcan XC72
İsopropil alkol(C ₃ H ₈ O)	(Merck)
Aseton (C ₃ H ₆ O)	(Merck)
Deiyonize su (18 Ω)	

3.2. Analizde Kullanılan Yöntemler ve Cihazlar

3.2.1.Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskopisi ile yüzeyin biçimi ve şekli incelenir. Katalizörlerin yapısındaki metal ve destek katısının yerleşimi ve dağılımını görme şansımızda mümkündür. Endüstriyel katalizörler taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) ile incelenmektedir. Elektronlar çok küçük dalga boylarına sahiptirler. 100-400 keV aralığında bir birincil ışın demeti örnek üzerine çarptığında, olası mümkün durumlar,

- 1) Elektronların örnek içinden enerji kaybına izin vermeksizin doğrudan yani yansıma ya da kırılma yapmadan geçebilme oranları örnek kalınlığına bağlıdır. Işınları güç kaybı da örneğin yoğunluğuna ve kalınlığına bağlıdır. Bu çeşit elektronlar taşıyıcı elektronlardır ve örneğin fotoğrafının iki boyutlu görülmesini sağlarlar.

- 2) Elektronlar örnek içindeki atomlara çarptığı zaman arka tarafta dağılabilirler. Bu elektronlar geri saçılan elektronlardır. Özellikle atom ağırlığının arttığı zaman etkilidirler.
- 3) Örnek içindeki elektronların karakteristik titreşimlerini belirlemek için, enerji kaybına izin verilebilen birincil elektronların analizi yapılmalıdır.

Yapılan katalizörlerin SEM analizi için Leo 440 Computer Controlled Dıgital marka cihaz kullanılmıştır.

3.2.2. Enerji Saçılımlı X-ışınları Spektrometresi (EDAX)

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS veya EDAX) elementel analiz ya da örnek bir kimyasal karakterizasyonu için kullanılan bir analitik tekniktir. Bu elektromanyetik radyasyon ve madde arasındaki etkileşim yoluyla, bir örneğinin aydınlatılmasına dayanıyor. Analizde madde tarafından yayılan X-ışınları yüklü parçacıklar ile çarpıştıklarından dolayı X-ışını floresans spektroskopisi türevleri gibi görev yapar. Karakterizasyonu büyük ölçüde temel ilkesi her elementin başka bir elementten atom yapısının karakteristik olarak birbirinden eşsiz olduğunu belirleyen ve X-ışınları sağlayan benzersiz bir atom yapısına sahip olduğundan kaynaklanmaktadır.

Bir örnek, elektron veya protonlar veya X-ışınları demeti gibi yüklü parçacıkların yüksek enerjili ışın, gelen karakteristik X-ışınları emisyon uyarmak için numune içine odaklanmış çalışılmaktadır. Dinlenme, numune içinde bir atom zemin devlet çekirdeğine bağlı ayrık enerji düzeyleri veya elektron kabuklarındaki elektronların içerir. Olay, ışın elektron olan bir elektron delik oluştururken kabuk onu çıkartmakta, bir iç kabuk bir elektron uyarıyor olabilir. En dış yüksek-enerji kabuğunda bir

elektron ve sonra deliği doldurur yüksek enerjili kabuk ve düşük enerji kabuk arasındaki enerji farkı bir X-ışını şeklinde piyasaya olabilir. Sayı ve enerji bir örnek yayılan X-ışınlarının bir enerji dağılımlı spektrometre ile ölçülebilir. X-ışınlarının enerji olarak ve iki kabuğu arasındaki enerji farkı karakteristik hangi onlar yayılan edildi elementin atom yapısı, bu numune elementel kompozisyonu ölçümleri sağlar. X-ray dedektörü, darbe işlemci; ve analiz ışın kaynağı: EDS kurulum dört temel bileşeni vardır. free-standing EDS sistemi bir dizi var. Ancak, EDS sistemleri en sık elektron mikroskopları (SEM-EDS) ve elektron microprobes tarama bulunur. Taramalı elektron mikroskobu, bir katot ve oluşturmak ve elektron demeti odak manyetik lensler ile donatılmıştır 1960'lardan beri onlar elementel analiz yetenekleri ile donatılmıştır. Bir dedektör gerilim sinyalleri içine X-ışını enerjisine dönüştürmek için kullanılır; bu bilgiyi sinyalleri tedbirler ve veri görüntüleme ve analiz için bir analizör üzerine onları geçer bir darbe işlemci gönderilir.

EDAX spektrum doğruluğu birçok faktör tarafından etkilenebilir. Pencereleler (yani EDS dedektörler H, O ve Li atom numarası 4 daha az olan unsurları tespit edemez) düşük enerjili X-ışınları absorbe eder [57]. Aşırı voltaj ayarları EDS bulunan dedektör önünde zirve değiştirmek boyutları - over-SEM gerilimi yükselterek daha yüksek enerji zirveleri ve düşük enerji zirveleri küçük büyük yapım daha büyük enerjilere spektrum kaydırır.

3.2.3. Potansiyostat/galvanostat

Deneysel çalışmalar katalizörlerin alkali ortamda elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi, sıvı yakıt yani oksidan ilavelerine karşı katalizörün elektrokimyasal cevabı ve yakıt hücresi performans testlerinin gerçekleştirilmesi olarak üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Her üç çalışma basamağında da CH Instrument 660C marka potansiyostat kullanılmıştır.



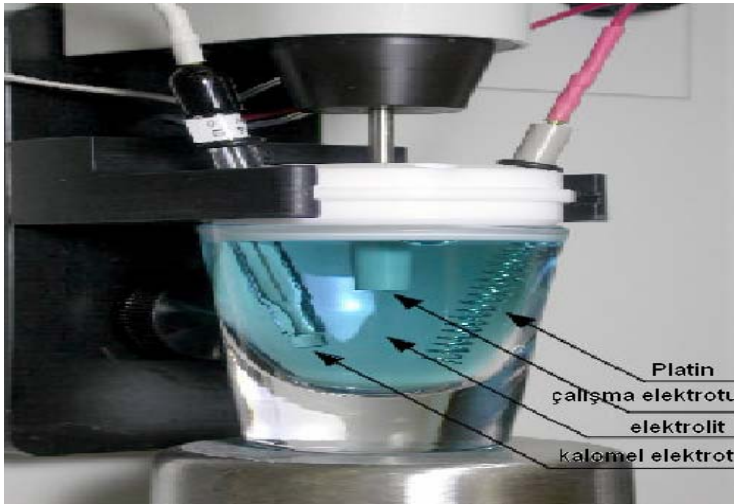
Resim 3.1. CHI 660 C Electrochemical workstation marka cihaz

3.2.4. Dönüşümlü voltametri tekniği (CV)

Dönüşümlü voltametre bir tür potansiyodinamik elektrokimyasal bir ölçüm tekniğidir. İndirgenme ve yükseltgenmenin olduğu reaksiyon ortamları için dönüşümlü voltametri tekniği ile analiz yapmak ve voltagramlar oluşturmak mümkündür. Denemenin temeli elektroaktif formların çözelti içinde bulunmasına dayanmaktadır. Elektrolit genellikle test çözeltisine ilave edilir ve iletkenlik sağlar.

Bu tür düzeneklerde üç elektrot metodu kullanılmaktadır. Çalışma elektrotu, üzerinde çalışma yapılan elektrottur. Çalışma elektrotu genellikle camsı karbon, platin veya altın esaslı olabilmektedir. Yaptığımız çalışmalarda çalışma elektrotu camsı karbon elektrot üzerine hazırlanan aktif karbon toz destekli metal katalizörü, sistemde potansiyeli değişmeyen referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot elektrokimyasal bağlantıyı elektrolit ile sağlamaktadır. Bu elektrot potansiyel değiştirilerek uygulanan döngüsel voltametri deneylerinden sonra referans hidrojen elektrotuna nazaran potansiyelini nispeten korur ve kimyasal direnci iyidir.

Karşıt elektrot ise bir nevi kaynak görevi üstlenmektedir. Elektronları alır ve böylece akım dış devreden hücreye doğru akar. Fakat karşıt elektrotun potansiyeli ne ölçülebilir ne de bilinebilir.



Resim 3.2. Üç elektrot sistemi

Analiz esnasında çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrot bir potansiyometre'ye bağlanır. Potansiyometre aracılığıyla elektrokimyasal hücreye dönüşümlü voltamogramlar alınır. Yapılan analiz sonucunda zamana karşı potansiyel ölçümü referans ile çalışma elektrotu arasında yapılırken, akım ise çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında ölçülmektedir. Elde edilen voltagramlarda akım 'i', potansiyel ise 'E' harfi ile ifade edilmektedir.

3.3. Aktif Karbon Toz

Yakıt hücresi uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan destek malzemesi Vulcan türü karbon siyahıdır. $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ile oldukça yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Aynı zamanda partikül boyutları dar alanda dağılmıştır. En önemlisi ise yüksek bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. Vulcanın ölçülmüş elektriksel iletkenliği 5 S / cm 'dir.

Yüksek yüzey alanlı grafitik karbonlar arasında karbon nanotüpler, karbon nano fiberler, karbon nanocoiller sayılabilir. Bu sayılan karbonların tamamı spesifik özelliklere sahip olup, PEM tipi yakıt hücrelerin de tercih edilen türlerdir. Bu sayılanlardan özellikle karbon nanotüpler ve karbon nano fiberler, PEM tipi yakıt hücrelerin de elektriksel iletkenliklerinin olması, daha yüksek oksidasyon dirençleri nedeniyle destek malzemesi olarak fazlaca çalışılmışlardır. Ancak tamamen grafitik olan karbonların kullanımında da pek çok problemler ile karşılaşmıştır. Bunları sırasıyla şu şekilde sıralayabiliriz.

- 1) Fonksiyonel oksit gruplar mevcut olmayabilir
- 2) Grafit tamamen hidrofobiktir. Suya olan ilgisi düşük, bu durum iyonik metal türlerinin adsorbsiyonunu zorlaştırır.
- 3) Sınırlı miktarda yüzey porositesi oluşturulabilir.

Vulcan türü karbon siyahı yüzeyinde aynı zamanda oksit formunda fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Karbon yüzeyinde çok fazla miktarda yüzey oksitlerinin mevcudiyeti karbonun hidrofilliğini artırır. Elektriksel iletkenliğini azaltır ancak reaksiyon hızının artmasına katkıda bulunur. Bu nedenle katalizörden sağlanan fayda destek malzemesine ait yüzey fonksiyonalitesinin artırılması ile artırılabilir. Katalizörün, destek malzemesi karbon yüzeyindeki dispersiyonu, oluşacak partiküllerin boyutu, partiküllerin desteğe olan bağlılığı, sinterleşme ve karbonlaşmaya olan kararlılığı gibi özelliklerin tamamı karbon yüzey fonksiyonalitesine bağlıdır. Karbonun yüzey fonksiyonalitesinin belli ölçüde artırılması ile platin dispersiyonunu arttıracak ve dolayısıyla platine olan ihtiyacımız performansı düşürmeden azalmış olacaktır. Bu da prosesimizin ekonomisine katkı sağlayacaktır. Ayrıca karbon yüzeyinde bulunan + ve – yüklü siteler ile metal iyonları arasındaki elektrostatik ilişki, destek yüzeyine metal yüklemesi ve dispersiyonuna karar verir. Karbon yüzeyinin kimyasal kompozisyonu, katalizör

çekirdeklerinin nerede ve nasıl bulunacağına karar verilmesinde önemli rol oynar [58].

Destek malzeme vulcan için önemli diğer parametre ise por boyutu ve bunların dağılımıdır. Ancak partiküllerin çekirdek oluşumu için en önemli olan yerler boyutları 2 ile 50 nm arasında değişen mezoporlardır. Çünkü mezoporöz yüzey yapısı hem küçük partikül çekirdeklerinin oluşumunu sağlar hem de elektrolitin 3 fazın ara yüzünü oluşturabilmesi için elverişlidir. Bu üç ara yüzün sağlanması ile de katalizörden sağlanan fayda artacaktır. Üç ara yüz ile kastedilen ise elektrolit, karbon destekli katalizör, gaz ürünlerdir.

Yapılan çalışmalarda Vulcan XC 72'den sağlanan faydanın düşük olmasının en temel nedeni, yüzey porlarında mikroporların yoğun olması (%43) ve bunların 2nm'den küçük olup, reaktanların bu porlar içerisine giriş zorluğu nedeniyle çok az ya da hiç elektrokimyasal aktivite göstermemeleridir. Sonuçta daha fazla platin sarfiyatı yapıldığı halde yüksek performans ve yüksek güç yoğunluğu sağlanamaz. Yüksek platin sarfiyatı yüksek maliyetlere yol açar. Bu da PEM tipi yakıt hücreleri için hazırlanan katalizörlerin neden nano boyutta hazırlanmasının gerekli olduğunu açıklar. Böylelikle 2 nm'den küçük olan mikroporları düşünüp, 2 nm altında katalizörler hazırlanabilirse mikroporlardan sağlanan fayda artmış olacak ve böylece vulcan yüksek partikül durumuna göre daha yüksek yüzey alanlıymış gibi davranacaktır. Aynı zamanda daha küçük partikül boyutlu katalizörler halinde iletken vulcanla olan temas yüzeyi artacak ve neticede daha yüksek akım elde edilebilecektir.

3.4. Katalizörlerin Hazırlanması

3.4.1. VulcanXC72 Karbon tozun aktifleştirilmesi

Ticari olarak temin edilen VulcanXC72 aktif karbon tozları, 600.°C de azot atmosferinde, elektronik kontrollü bir tüp fırında ısıtılarak aktive edilmiş, karbon üstüne fiziksel bağlarla adsorbe olan safsızlıklar bertaraf edilmiştir. Takip edilen prosedür aşağıdaki gibidir:

VulcanXC72 Karbon tozları özel porselen bir kapsül içine elektronik kontrol ünitesi bulunan bir tüp fırın içine yerleştirildi. Fırının içinden 10-15 psi akım hızında, 30 dk boyunca azot gazı geçirildi. Daha sonra bir saat sürede sıcaklık oda sıcaklığından 600 °C'a kadar çıkarıldı ve bu sıcaklıkta bir saat tutuldu ardından 600 °C'dan oda sıcaklığına kadar bir saatte soğuyacak şekilde fırınımız programlandı. Isıtılarak aktive edilen karbon tozları azot atmosferinde bir desikatörde saklanmıştır.

3.4.2. VulcanXC72 destekli Nikel katalizörün (Ni/C) hazırlanması

4,05 g (0,017 mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M_A : 237,686g/mol) alındı. 100 mL etilen glikol çözeltisine Ni tuzu (0,17M) ve 1,000 g aktif karbon tozu (C) eklendi. Karışım 60°C'de sabit tutularak, yaklaşık 16 saat süreyle, geri soğutucu altında, magnetik karıştırıcı ile sabit hızda karıştırıldı. Karışım (etilen glikol+ Ni tuz + VulcanXC72) 60°C ye geldiği ilk anda karışıma 0,072g (0,02 M) NaBH_4 hızla karıştırılarak yavaş yavaş eklendi. Küçük tanecikler elde etmek için 16 saat sonunda, buz banyosu ile sıcaklık oda sıcaklığına ani bir şekilde indirildi. Çamur görünümündeki karışım santrifüjlenerek (5000 rpm) aseton ve su ile beş kez yıkandı. Tozlar oda sıcaklığında kurutuldu. (yıkama suyunun pH sı: 6)

3.4.3. VulcanXC72 destekli Gümüş katalizörün (Ag/C) hazırlanması

1,573 g (0,009 mol) AgNO_3 (M_A : 169,88 g/mol) alındı. 100 mL etilen glikol çözeltisine Ag tuzu ve 1g AC (Aktif Karbon tozu) eklendi. 120°C, 16 saat civarında, geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım (etilen glikol+ Ag tuz + AC) 120°C ye geldiği ilk anda karışıma (ilk kez iki katı kullanıldı) 0,14g (0,004 mol) NaBH_4 (38 g/mol) ani karıştırıcı ile birlikte yavaş yavaş eklendi. 16 saat sonunda buz banyosu hazırlanarak sıcaklık oda sıcaklığına ani bir şekilde indirildi. Çamur görünümündeki karışım santrifüjlenerek aseton ve su ile yıkandı. Tozlar oda sıcaklığında kurutuldu.

3.4.4. VulcanXC72 destekli Gümüş-Nikel katalizörün (Ag-Ni/C) hazırlanması

1,573g AgNO_3 (1g Ag) ve 4,05g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1g Ni) ve 1g AC, 100 mL etilen glikol çözeltisi içine kondu. Çözelti pH ı bir değişikliğe uğratılmadan 100°C de 1 gün karışıma bırakıldı. Sıcaklık 100°C olduğu an 0,14 g NaBH_4 ilave edildi.

3.4.5. Çalışma elektrotunun hazırlanması

Çalışma elektrotu olarak camısı karbon üzerine yerleştirilen metal katalizör kullanılmıştır. 1cm² yüzey alanına 0,16 µg katalizör gelecek şekilde hesaplama yapılmıştır. Camısı karbon elektrotun yüzey alanı 0,0754385 cm² olup, hesaplamaya göre 1cm² yüzey alanına 0,16 µg katalizör için her bir çalışma için yüzeye yaklaşık olarak 0,012g katalizör yerleştirildi. Bu katalizörü yüzeye koymak için öncesinde 1:3 oranında deiyonize su isopropil alkol çözeltisi hazırlan ve 0,012 g katalizör yaklaşık 16 saat boyunca magnetik karıştırıcıda ve yarım saat boyunca ultrasonik banyoda homojenize edildi. Mikro pipet yardımıyla yüzeyde istenilen miktarda katalizör yüklemek için her bir deneyde 40 µL karışım yüzeye 10'ar 10'ar ilave edildi. Yüzeye

koyulan toz katalizörlerin yüzeyden kopmaması için %0,01 lik nafyon çözeltisi hazırlanarak bir damla damlatılıp kurutulduktan sonra ölçümler alınmaya başlanmıştır. Her bir CV alınımında aynı işlemler aynı sırada uygulanmıştır.

3.5. Yakıt hücresinin hazırlanması

Yakıt hücresi testlerinde pleksi glas malzemeden hazırlanan bir test hücresi kullanılmıştır. Bu test hücresi daha önceki çalışmalarımızda da kullanılan hücredir [59]. Hücrede anolit ve katolit için iki depo bulunmaktadır. Hücrede yakıt ve oksidan sıvı çözeltiler olarak kullanılmaktadır. İki farklı hücre tipi üzerinde testler yapılmıştır:

1. Doğrudan borhidür/peroksit yakıt hücresi (DBPFC)
2. Doğrudan peroksit/peroksit yakıt hücresi (DPPFC)

Her iki hücre tipinde de katotta asidik peroksit çözeltisi (2M H_2O_2) kullanılmaktadır. Anotta ise iki farklı yakıt kullanılmıştır. DBPPFC’de bazik $NaBH_4$ çözeltisi, DPPFC’de ise bazik peroksit çözeltisi kullanılmıştır. Yakıtlar ve oksidan hücreye sıvı olarak beslenmekte ve hücrenin potansiyel-akım değişimleri kaydedilmektedir.

3.5.1. Membran-elektrot-takımının (MET) hazırlanması

Hücrelerin anodunda kullanılacak katalizörler yukarıda tarif edildiği gibi karbon toz üzerine desteklenen metaller şeklinde kullanılacaktır.

3.5.2. Çalışma basamakları

Bu çalışmada amaç;

1. Akımsız biriktirme yöntemi ile katalizör hazırlama
2. Borhidrür ve peroksitin yükseltgenmesi için uygun elektrokatalizörlerin seçilmesi
3. Bu katalizörlerin bazik borhidrür ve bazik peroksit çözeltileri içindeki elektrokimyasal davranışların belirlenmesi
4. Test edilen katalizörler içinden en uygun olan katalizör ile hazırlanan Borhidrürlü ve peroksitli yakıt hücrelerinin performans ölçümlerinin yapılması

Akımsız Biriktirme Yöntemi ile Katalizör Hazırlanması

Bu yöntemle aşağıdaki katalizörlerin hazırlanması planlanmaktadır:

- Nikel biriktirilmesi
- Gümüş biriktirilmesi
- Ni-Ag biriktirilmesi

Borhidrürün ve Peroksitin Yükseltgeneceği Katalizörlerin Seçilmesi

Ni ve Ag'ün borhidrürün yükseltgenmesinde kullanılan anot katalizörleri olduğu bilinmektedir [31-32]. Nikel aynı zamanda peroksitin yükseltgenme katalizörü olarak davranmaktadır.

Ancak kobalt indirgenme katalizörüdür. Yakıt hücresi çalışmalarında ORR (oxygen reduction reaction) katalizörü olarak kullanılan bir malzemedir.

Seçilen katalizörlerin Elektrokimyasal Testlerinin Yapılması

Bu çalışmanın II. Bölümünün anot katalizörü seçimi olduğu düşünülerek Ni, Ag ve Ni-Ag'ün anodik davranışları belirlenmiştir.

Hazırlanan kobalt katalizörü ise katot geliştirme çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanmış ve elektrokimyasal davranışı başka bir çalışmada verilecektir.

Yakıt hücresi Performans Ölçümleri

Yakıt hücresinin MEA'inin hazırlanmasında elektrokimyasal deneylerin sonuçlarına bakılarak Nikel katalizörün kullanılmasına karar verilmiştir. Nikel hem borhidürün yükseltgenmesinde hem de peroksitin yükseltgenmesinde en iyi sonucu veren katalizör olmuştur.

4.BULGULAR ve DEĞERLENDİRME

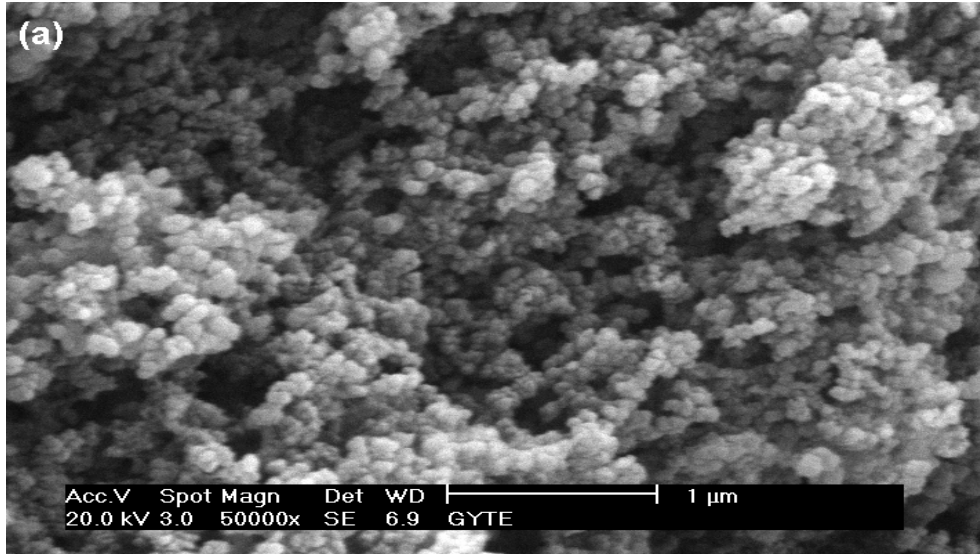
4.1. Katalizörlerin Fiziksel Karakterizasyonu

Karbon destekli olarak hazırlanan katalizörlerin fiziksel karakterizasyonları yüzeyin SEM görüntüleri alınarak ve EDAX analizi yapılarak belirlenmiştir. Her bir katalizöre ait SEM ve EDAX sonuçları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

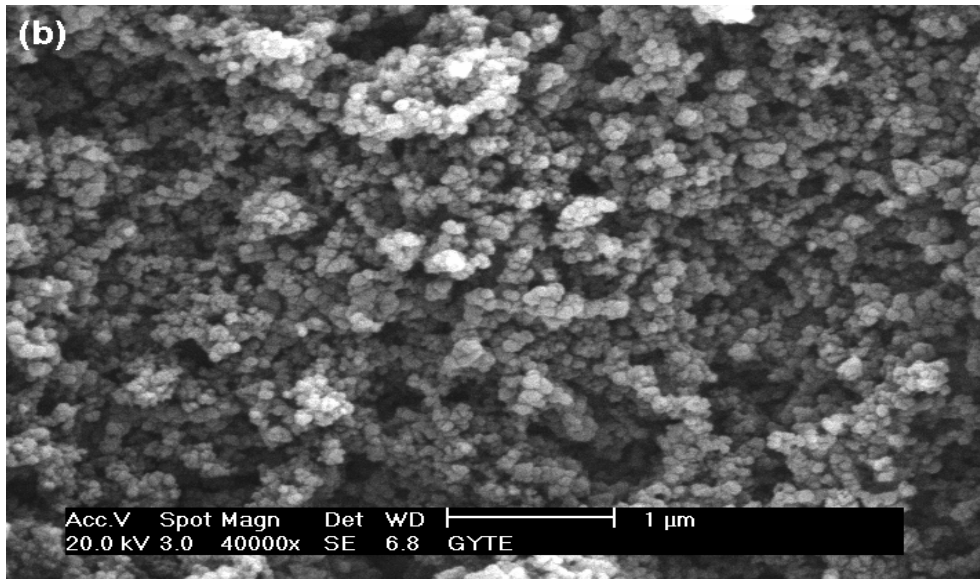
4.1.1. Nikel katalizör

Nikel elektrot tarif edildiği gibi hazırlandıktan sonra önce fiziksel karakterizasyonu daha sonra ise elektrokimyasal davranışları tespit edilerek aşağıda gösterilmiştir:

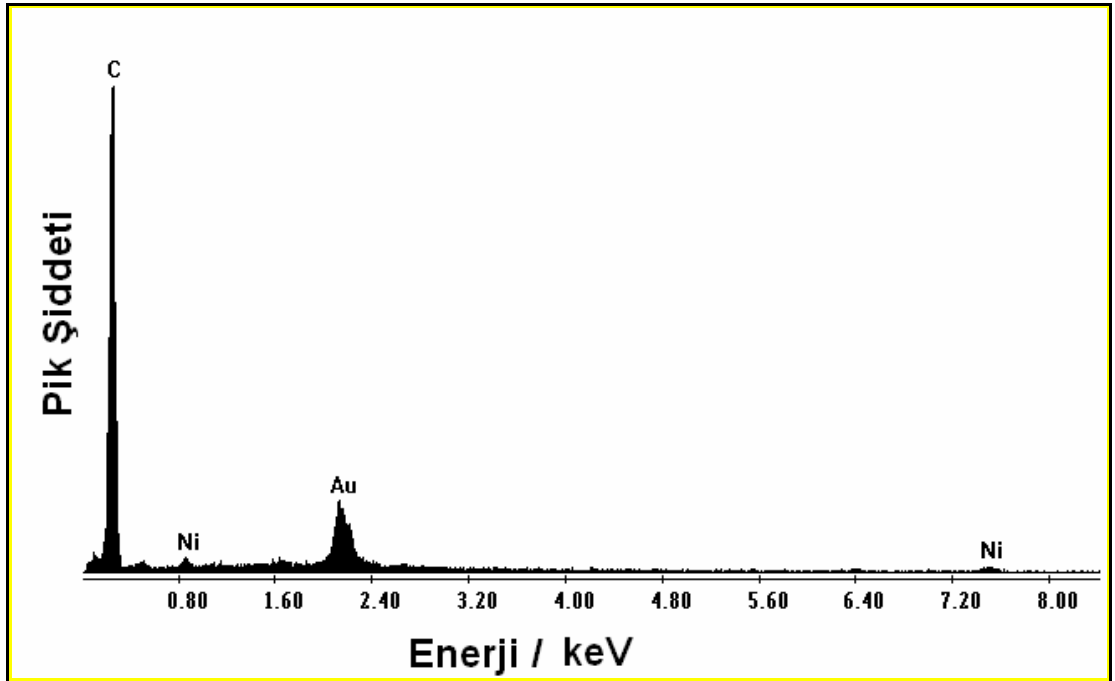
Ni biriktirilmiş karbon tozların SEM görüntüleri Resim 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Resim 4.1 50000xbüyütme ile Resim 4.2 ise 40000x büyütme ile elde edilen fotoğraflardır. Şekil.4.1 ise yüzeyin EDAX analizidir. EDAX analizinde Nikel’e ait piklerin varlığı yüzeyde Nikel biriktirmenin başarılı olduğunu göstermektedir. SEM görüntülerinden yüzeyde oluşan partiküllerin nano boyutta olduğu görülmektedir.



Resim 4.1. Aktif karbon tozu destekli Ni katalizörün 50000x büyütmeli SEM fotoğrafı



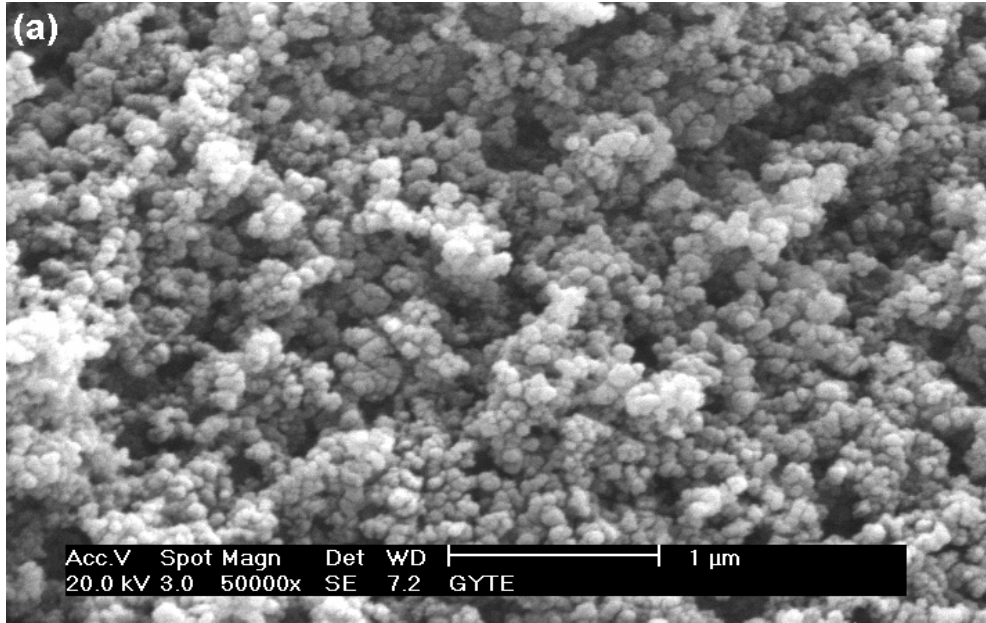
Resim 4.2. Aktif karbon tozu destekli Ni katalizörün 40000x büyütmeli SEM fotoğrafı



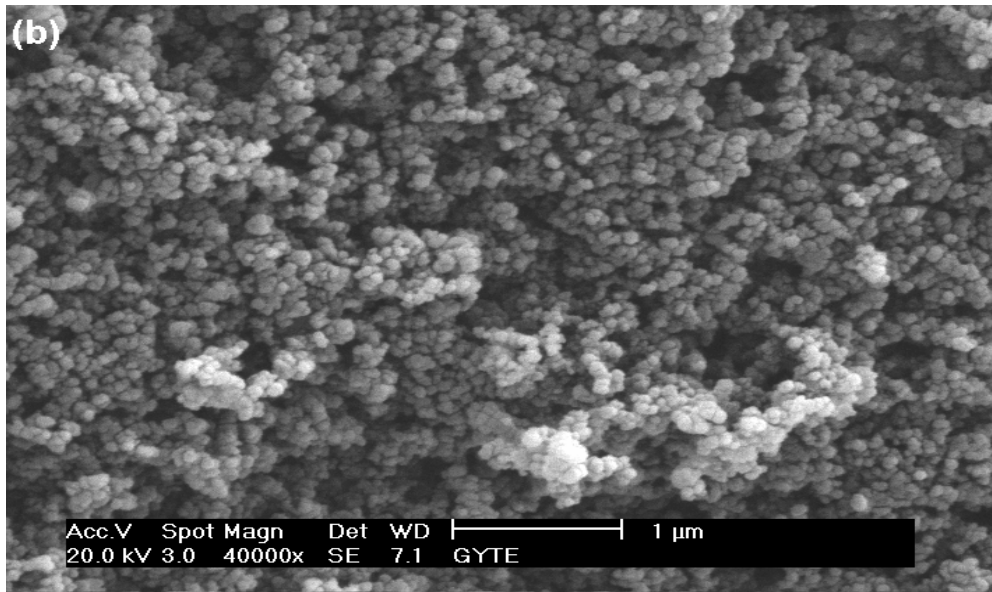
Şekil 4.1. Aktif Karbon Destekli Ni Katalizöre ait EDAX analizi

4.1.2. Gümüş katalizör

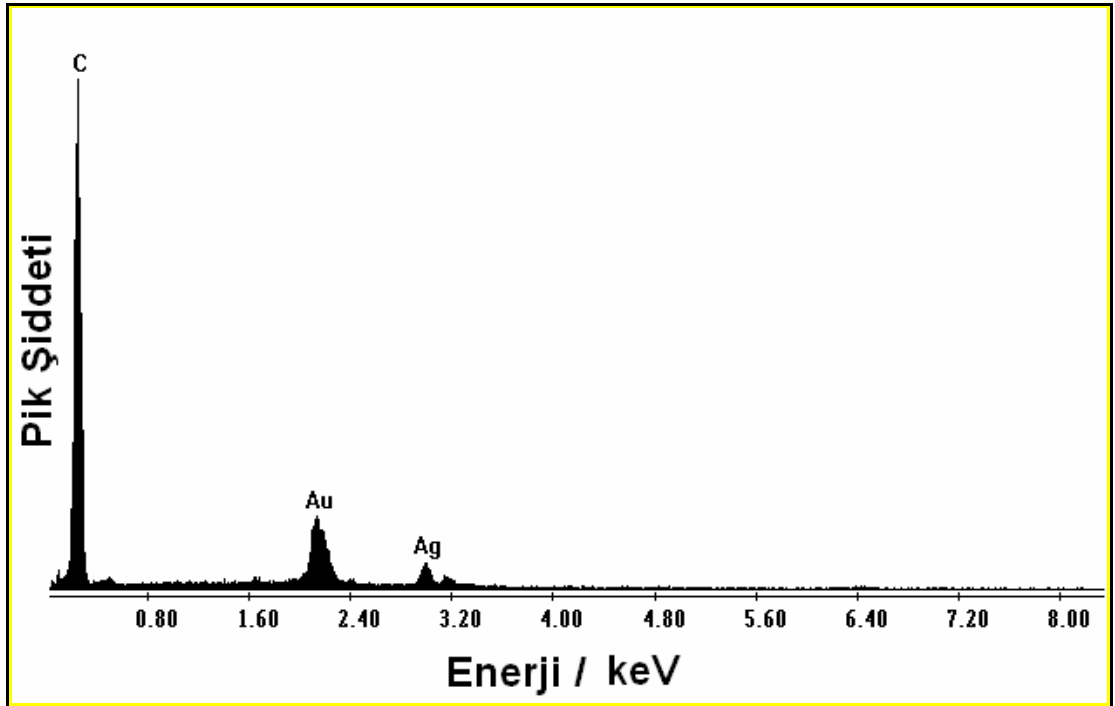
Benzer şekilde gümüş biriktirilen karbon tozların SEM ve EDAX analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri Resim 4.3 ve Resim 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.2’den yüzeyin EDAX analizinde görülen Ag pikleri Ag biriktirildiğini göstermektedir.



Resim 4.3. Aktif karbon tozu destekli Ag katalizörün 50000x büyütmeli SEM fotoğrafı



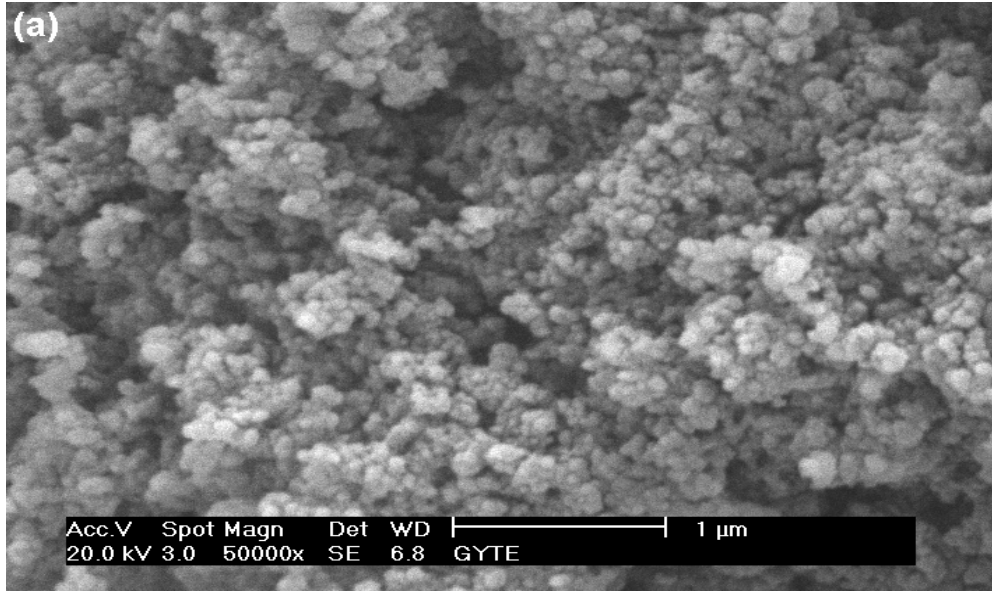
Resim 4.4. Aktif karbon tozu destekli Ag katalizörün 40000x büyütmeli SEM fotoğrafı



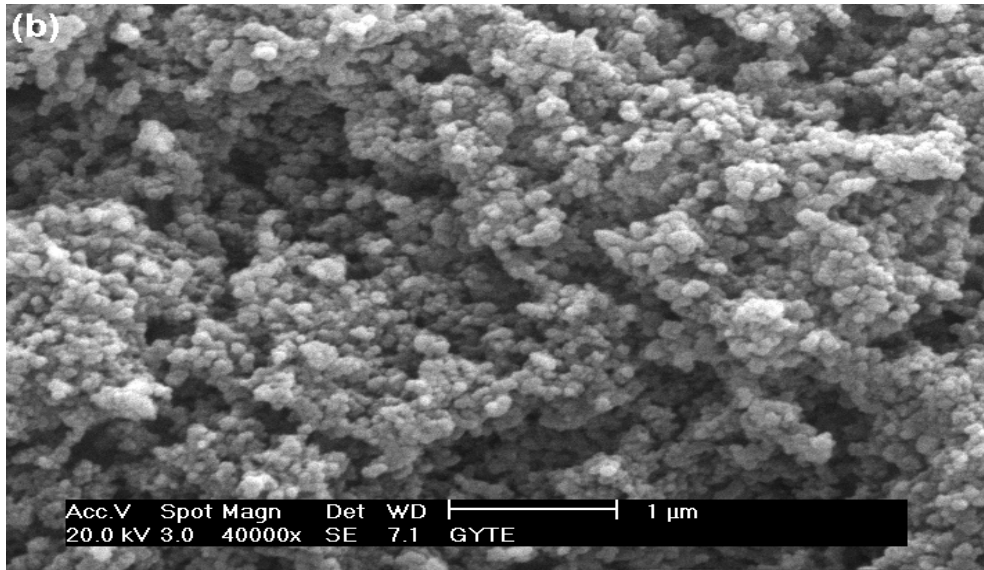
Şekil 4.2. Aktif karbon destekli Gümüş katalizöre ait EDAX analizi

4.1.3. Gümüş-Nikel katalizör

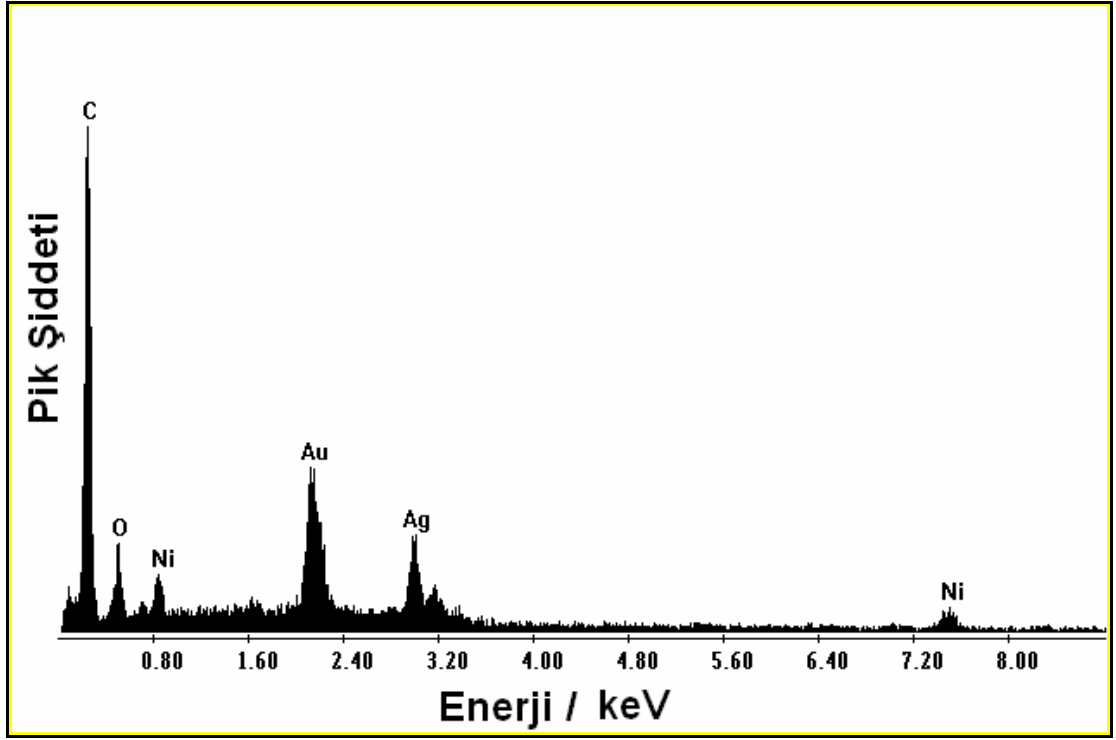
Gümüş ve nikel birlikte çöktürülerek yüzey analizi sonuçları Resim 4.5. ve Resim 4.6.'da verilmiştir. Yine EDAX analizinden (Şekil 4.3.) biriktirmenin başarılı olduğu görülmektedir.



Resim 4.5. Aktif karbon destekli Ag-Ni katalizöre ait 50000x büyütmeli SEM fotoğrafı



Resim 4.6. Aktif karbon destekli Ag-Ni katalizöre ait 40000x büyütmeli SEM fotoğrafı



Şekil 4.3. Aktif karbon destekli Gümüş-Nikel katalizöre ait EDAX analizi

4.2. Dönüşümlü Akım Potansiyel Eğrileri (CV grafikleri)

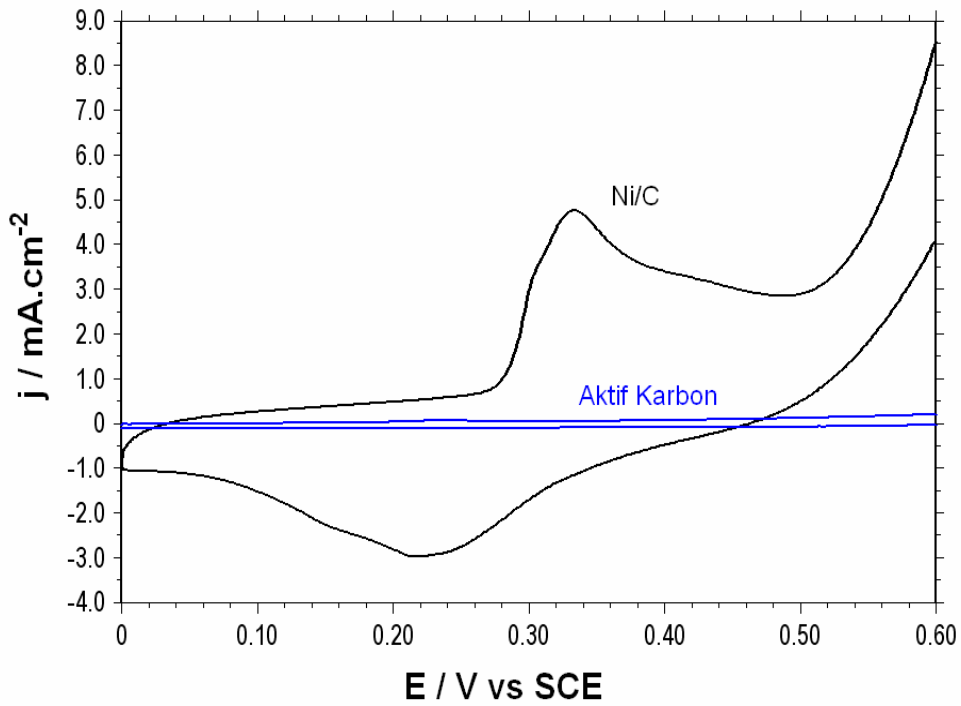
Hazırlanan katalizörler elektrot haline getirilerek üç elektrotlu sistemde test edildi. Katalizörlerin istenilen çözelti ortamındaki katalitik davranışları elektrokimyasal yöntemler kullanılarak belirlendi.

Çalışma elektroliti için, KOH ve deiyonize su kullanılarak 2M KOH çözeltisi hazırlandı. CHI 660 C Electrochemical Workstation marka cihazda elektrotlar ve çözelti elektroliz hücresine yerleştirildi ve tarama hızı ise 100 mV/s olarak ayarlandı. Bu analizlerin sonuçları detaylı olarak aşağıda verilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında aşağıdaki parametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir:

- Hazırlanan katalizörlerin farklı tarama hızları ve farklı derişimlere ait dönüşümlü akım-potansiyel eğrilerinin alınması
- Farklı bazik ortamlarda (KOH ve NaOH) dönüşümlü voltametrileri
- Her bir katalizörün farklı elektrolitik ortamlarda (NaBH_4 , etanol, metanol ve peroksit çözeltileri) katalitik davranışının incelenmesi.

4.2.1. Karbon destekli Nikel katalizörü (Ni/C)

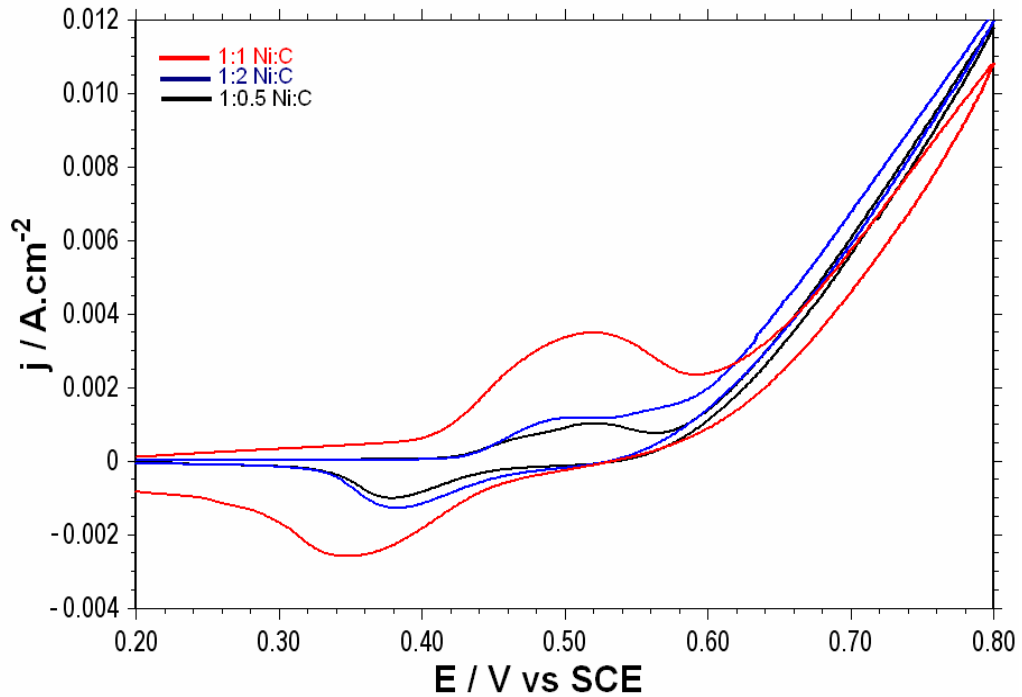
VulcanXC72 aktif karbon tozlar ve Ni biriktirilmiş karbon tozların camısı karbon elektrot üzerine 2M NaOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları. Şekil 4.4.'de görülmektedir. Şekilde 320 V ve 210 V'da $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ redoks çiftine ait pikler dikkati çekmektedir. Ayrıca Ni biriktirilmesi sonucu akım yoğunluğundaki artış kayda değer bir şekilde artmıştır. Bu sonuca göre Ni/C katalizör elektro aktif bir katalizör olarak kullanılabilir.



Şekil 4.4. Karbon destekli Nikel katalizör ve aktif karbonun 2M lık NaOH içerisinde 100 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramlar.

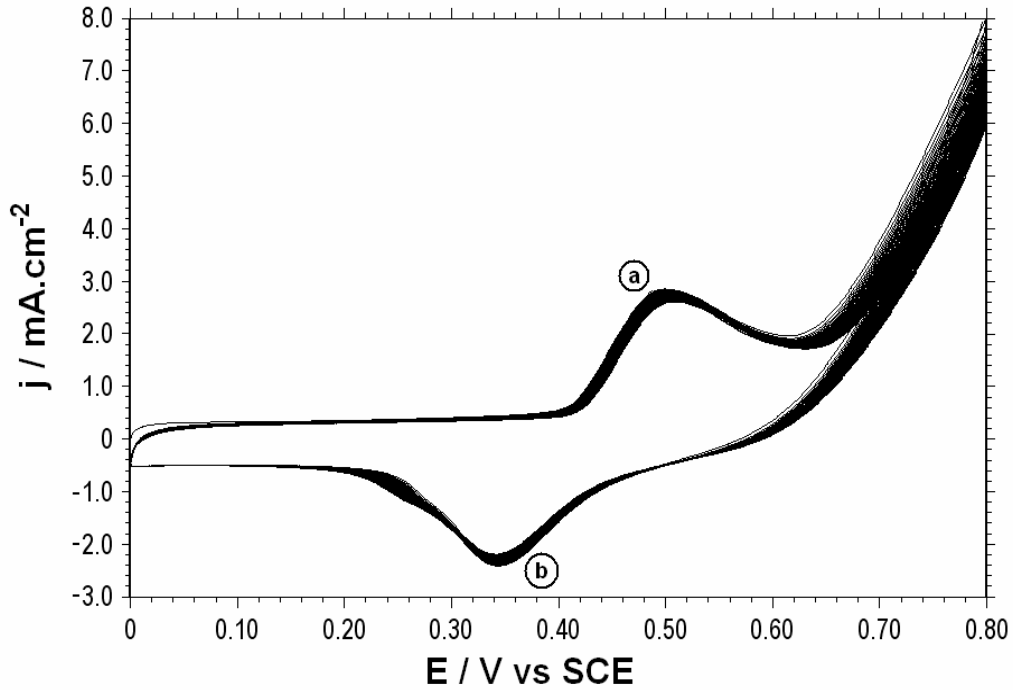
Aktif karbon toz yüzeyinde biriktirilen Ni metalinin Ni:C oranlarının katalitik aktivite üzerindeki etkisini görebilmek için farklı oranlarda Ni:C katalizörler hazırlanmıştır. Bu oranlar 1:1, 1:2, 1:0,5 Ni/C şeklinde tespit edilmiş ve farklı

oranlarda hazırlanan katalizörlerin 2M NaOH çözeltisinde, 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrileri alınmıştır (Şekil 4.5.). En yüksek aktifliğe sahip Ni:C oranının 1:1 olduğu şekilde görülmektedir. Bu sebeple bundan sonraki çalışmalarda bu oran kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Farklı miktarlarda aktif karbon ile sentezlenen Ni katalizörlerin döngüsel voltamogramları.

Hazırlanma oranı tespit edilen Ni/C katalizörünün çoklu voltamogramları alınarak yüzey kararlı hale getirildi. Şekil 4.6.'da Ni/C katalizörün 2M KOH içerisinde 100 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilen çoklu dönüşümlü voltamogramları (100 tarama) görülmektedir. 99. ve 100. voltamogramlar üst üste çakışmıştır. Bu durum katalizörün bu ortamda kararlı hale geldiğini göstermektedir.



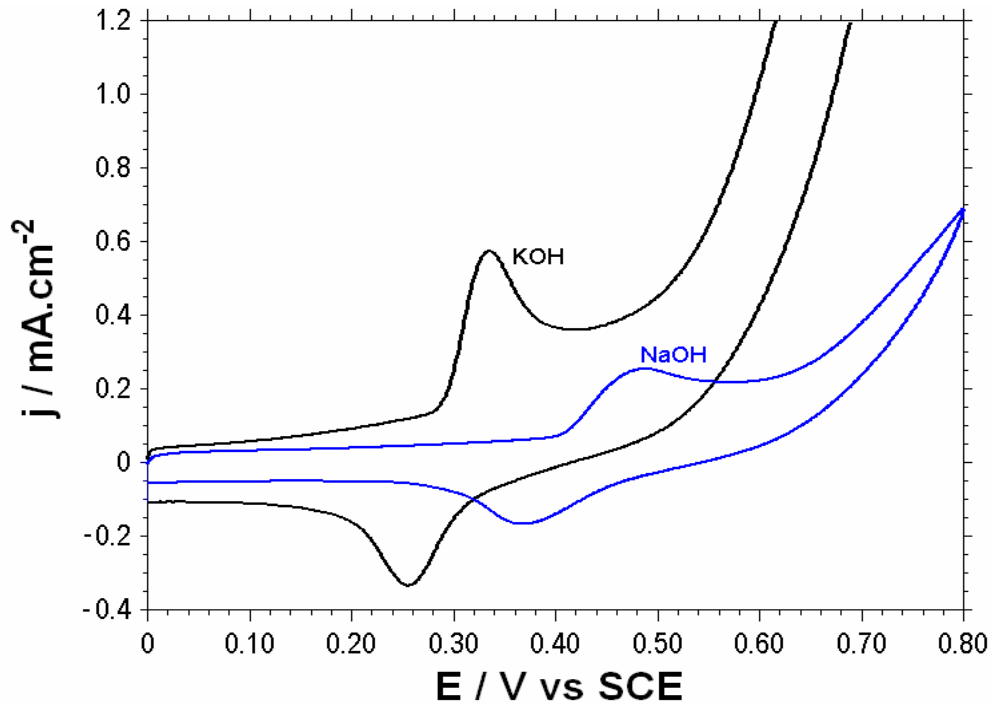
Şekil 4.6. Karbon destekli Nikel katalizörün 2M KOH içerisinde 100 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen çoklu döngüsel voltamogramlar (100 tarama).

(a) ve (b) ile gösterilen pikler Nikele ait farklı oksit yapılarını işaret etmektedir. Dönüşümlü voltamogram eğrisinde anodik bölgede görülen 0,48 V’da (a) numaralı bölge NiOOH’e aittir. Katodik bölgede 0,33 V’da görülen, (b) piki ise Ni(OH)₂’e ait piktir. 0,48 V da görülen NiOOH’a ait pik geri taramada aşağıdaki reaksiyona göre Ni(OH)₂’e dönüşmektedir.

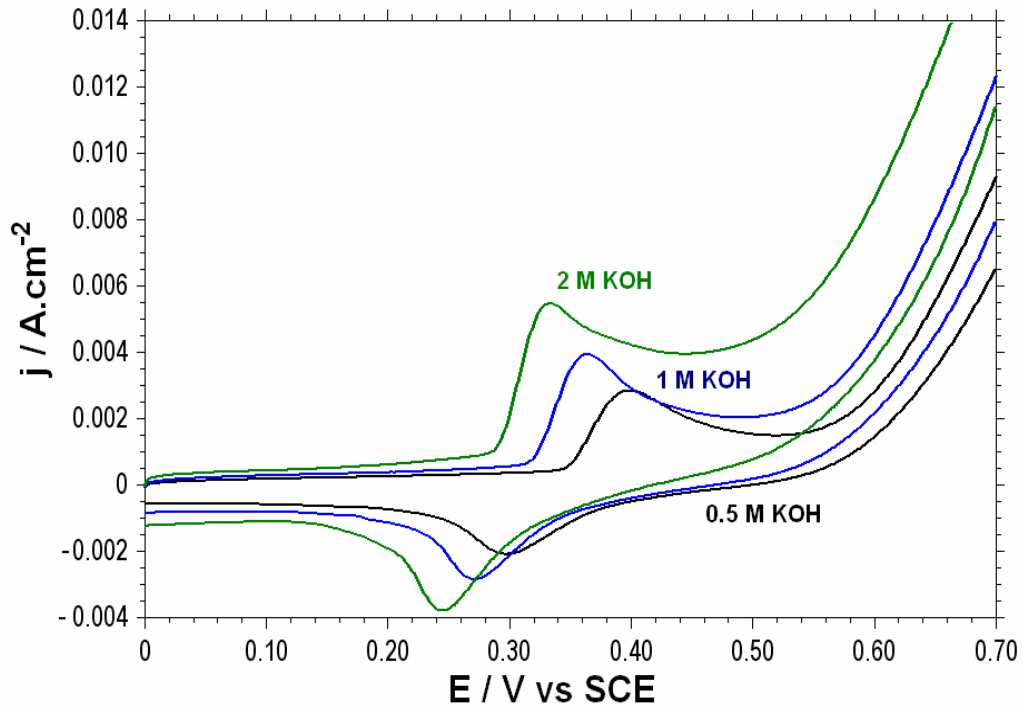


Şekil 4.7.’de görüldüğü gibi NaOH ve KOH içerisinde Ni/C katalizörü aktifliğini tespit etmek ve ayrıca hangi bazik çözeltide çalışılacağına karar vermek amacıyla 2M KOH içerisinde ve 2M NaOH içinde 100 mV.s^{-1} tarama hızında voltamogramlar elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi KOH içinde Ni/C katalizörünün aktifliği daha

fazladır ve $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ dönüşüm pikleri NaOH ortamına göre daha düşük potansiyel bölgesindedir. KOH konsantrasyonuna göre yapılan CV taramalarında KOH konsantrasyonuna bağlı olarak konsantrasyonun artmasıyla akım değerleri de artma göstermektedir (Şekil 4.8) Ortamın pH'ına bağlı olarak bazik ortamda $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ redoks çiftinin dönüşüm potansiyeli anodik veya katodik yönde kayma yapabilir [60].

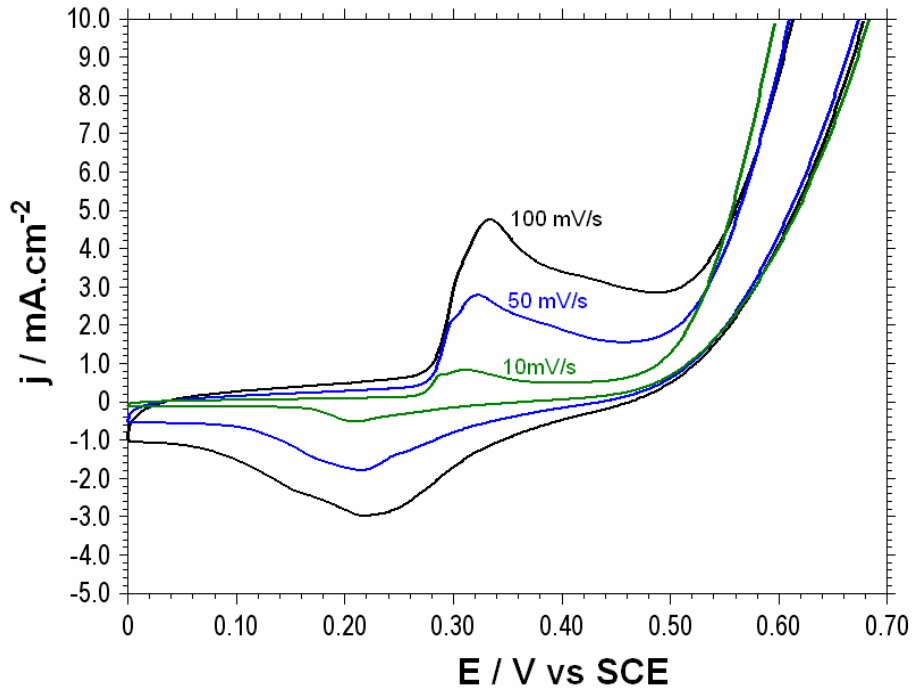


Şekil 4.7. Karbon destekli Nikel katalizörün 2M KOH içerisinde ve 2M NaOH içinde 100 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar.

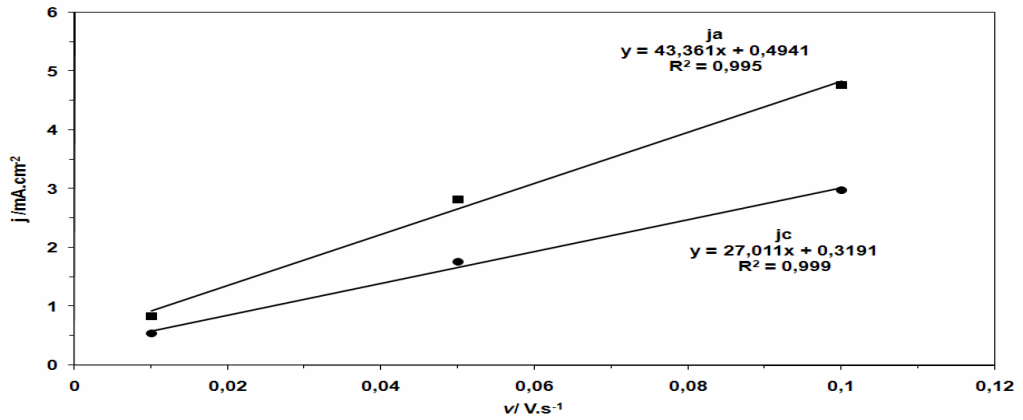


Şekil 4.8. Ni katalizörün değişik molaritelerdeki KOH çözeltisi içerisindeki davranışları

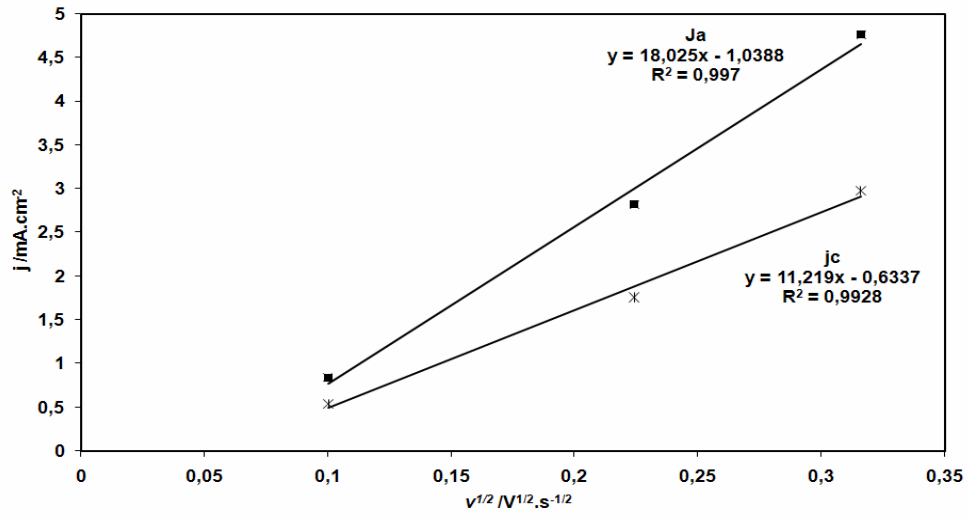
Şekil 4.9.'da 2M KOH çözeltisinde 10-100 $mV \cdot s^{-1}$ de Ni/C elektrot ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Piklerin pik akım yoğunlukları 10-100 $mV \cdot s^{-1}$ tarama hızlarıyla orantılıdır (Şekil 4.10.). Bu durum yüzeydeki Ni^{2+}/Ni^{3+} redoks çiftinin elektrokimyasal aktifliğini göstermektedir. Şekil 4.11. de görüldüğü gibi tarama hızlarının kareköküne karşılık akım yoğunluğundaki orantılı artış yüzeyde difüzyon kontrol mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. Karbon destekli Nikel katalizörün 2M KOH içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramları



Şekil 4.10. Karbon destekli Nikel katalizörün 2M KOH içerisinde farklı tarama hızlarına ait voltamogramlarından elde edilen anodik ve katodik pik akımları



Şekil 4.11. Karbon destekli Nikel katalizörün 2M KOH içerisinde farklı tarama hızlarına ait voltamogramlarından elde edilen tarama hızının kareköküne bağlı olarak anodik ve katodik pik akımları.

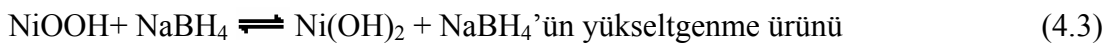
Ni/C ile Sodyum borhidrürün dönüşümlü akım-potansiyel eğrileri

Ni/C katalizörü elde edildikten sonra, bu katalizörün NaBH₄, etanol, metanol ve hidrojen peroksit'e karşı katalitik davranışları incelenmiştir. Bu çözeltiler literatürde yakıt hücresi sıvı yakıtları olarak kullanılan ve üzerinde araştırmalar devam eden yakıtlardır. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.

2M NaOH çözeltisi içinde oda koşullarında Ni/C katalizörüne ait 100mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrileri alındı. Daha sonra 2M NaOH çözeltisi ile sodyum bor hidrürün hacimce %10luk çözeltisi hazırlandı ve elektrokimyasal hücreye belirli artan miktarlarda sıvı yakıt ilave edildi. Her ilave sonrasında kullanılan çalışma elektrotlarına karşı dönüşümlü voltamogram eğrileri alındı. Borhidrür ilavesiyle pik akımlarındaki değişiklik Şekil 4.12.'de görülmektedir.

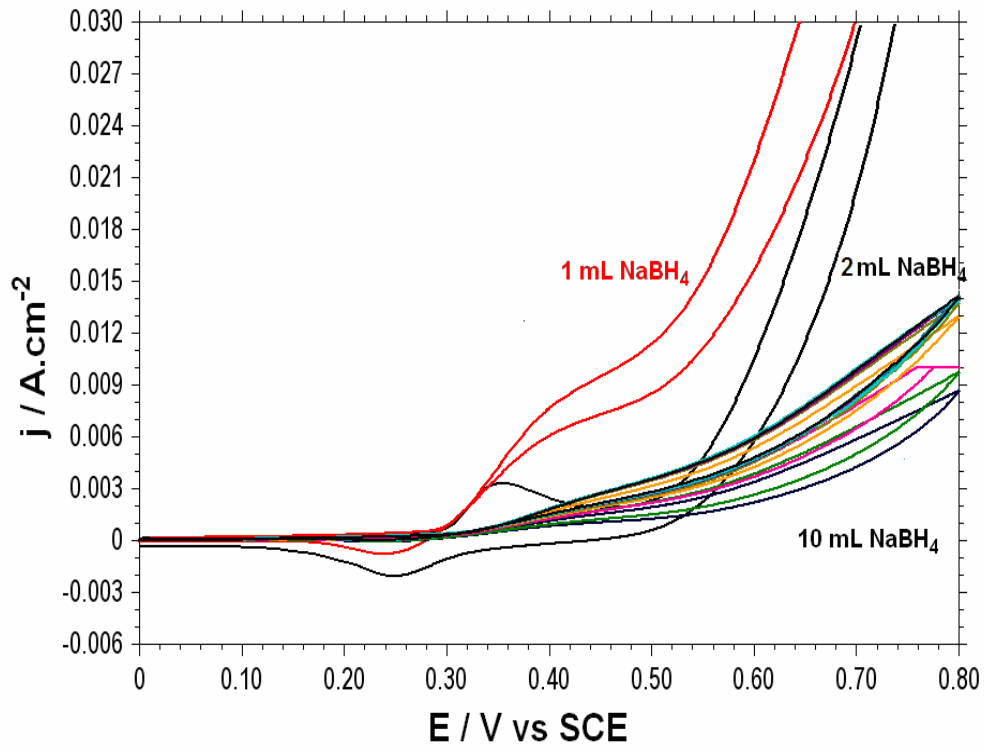
Şekil 4.12.'den de görüldüğü gibi 2M NaOH çözeltisine NaBH₄ ün ilk ilavesiyle 340 mV'daki anodik akım aniden artmakta daha sonraki ilavelerle bu akım değeri kademeli olarak azalmaktadır. 340 mV'daki pik NaBH₄ ilaveleriyle kaybolmaktadır.

Ni/C elektrotta NaBH₄ ün elektrokimyasal yükseltgenmesi şu şekilde gösterilebilir:

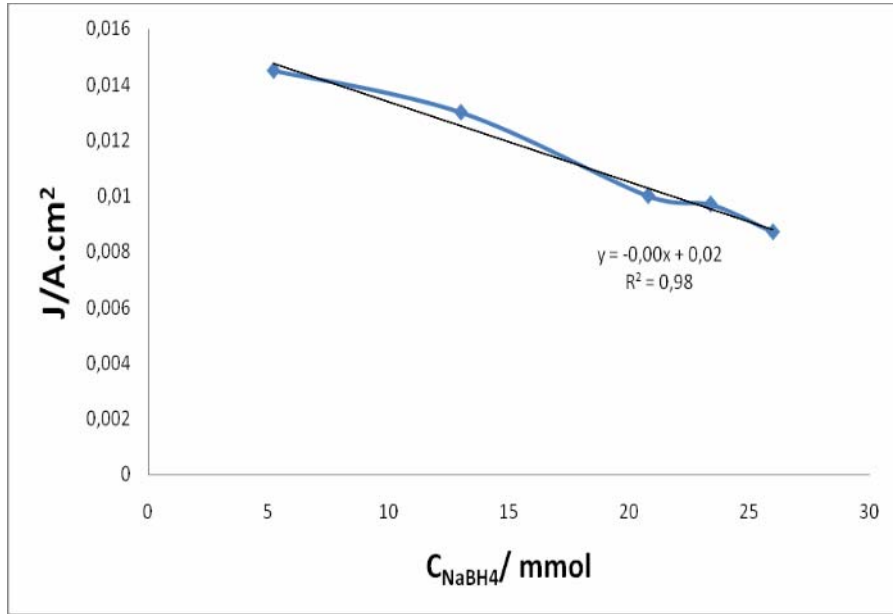


Pozitif yöndeki tarama esnasında oluşan NiOOH yukarıdaki (4.3) nolu reaksiyon tarafından harcanmaktadır. Reaksiyon (4.3) de oluşan Ni(OH)₂ pozitif yöndeki taramayla tekrar NiOOH'e dönüşmektedir. 580 mV'dan daha yüksek potansiyelde görülen akım yoğunluğundaki artış bu potansiyelde NiOOH'ın yükseltgendiğini göstermektedir [61]. Ni/C elektrot üzerinde NaBH₄'ün yükseltgenmesi tipik bir

elektrokimyasal cevap olarak görülmektedir. Anodik yük ilk NaBH_4 ilavesiyle artmakta daha sonra kademeli olarak azalmaktadır. Bunun yanında katodik akım aniden azaldığı ve daha sonra sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.12. Farklı NaBH_4 (%10 luk) ilaveleri (2M KOH çözeltisine) 100 mV/s 'de alınan CV ler



Şekil 4.13. Pozitif taramadaki anodik akım değerlerinin artan NaBH₄ konsantrasyonuna karşı grafiği

Ni/C ile etanol içinde alınan dönüşümlü akım-potansiyel eğrileri

Karbon toz destekli metal katalizörlerin, etanol ile yapılan elektrokimyasal ölçümleri için NaBH₄ deneylerinde yapılan çalışmaların aynısı uygulanmıştır. Değişen etanol konsantrasyonlarında alınan CV'ler Şekil 4.14.'te görülmektedir. Anodik yönde etanolün oksidasyonunda artış olduğu görülmektedir. Katodik bölgede ise Ni(OH)₂'ye ait olan pik şiddetinde değişme yok denecek kadar azdır.

2M KOH çözeltisi içinde oda koşullarında Ni/C katalizörüne ait 100mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrileri alındı. Daha sonra 2M KOH çözeltisi ile etanolün hacimce %10luk çözeltisi hazırlandı ve hücreye belirli artan miktarlarda (1-10 mL) etanol ilave edildi. Her ilave sonrasında kullanılan çalışma elektrotlarına karşı dönüşümlü voltamogram eğrileri alındı. Etanol ilavesiyle pik akımlarındaki değişiklik Şekil 4.14.'de görülmektedir.

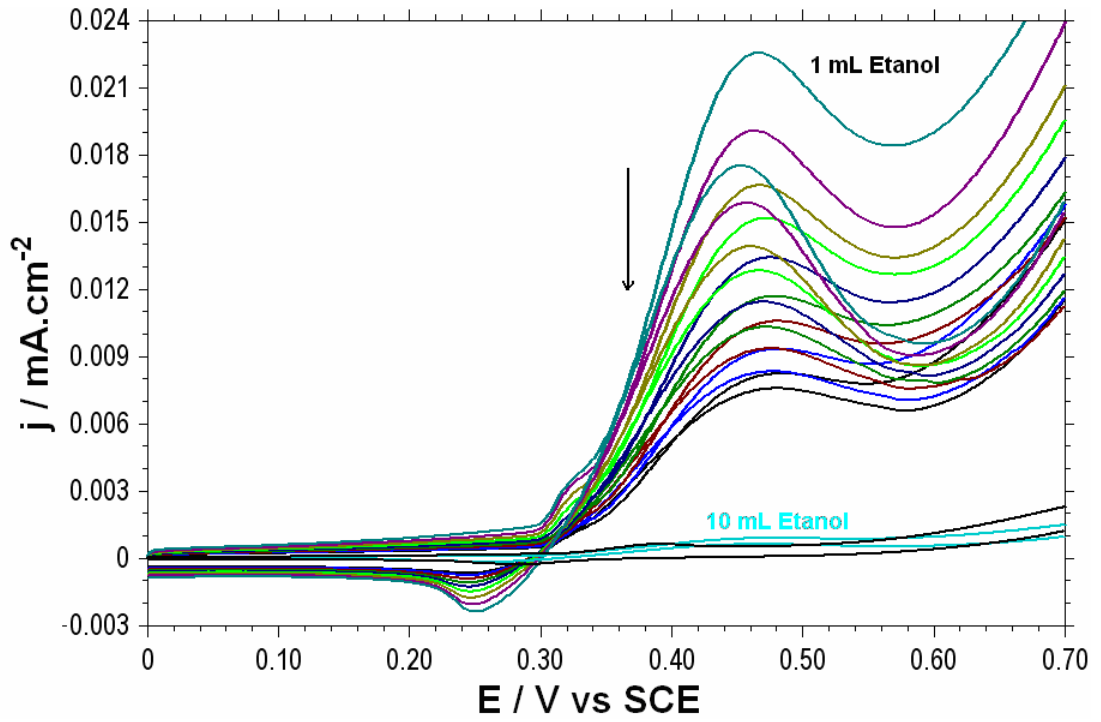
Şekil 4.14.'den de görüldüğü gibi 2M KOH çözeltisine etanol ilk ilavesiyle 460 mV'daki anodik akım aniden artmakta daha sonraki ilavelerle bu akım değeri kademeli olarak azalmaktadır. 460 mV'daki pik etanol ilaveleriyle kaybolmaktadır.

Ni/C elektrotta etanol elektrokimyasal yükseltgenmesi şu şekilde gösterilebilir:



Pozitif yöndeki tarama esnasında oluşan NiOOH harcanmaktadır. Reaksiyon (4.5) de oluşan Ni(OH)₂ pozitif yöndeki taramayla tekrar NiOOH'e dönüşmektedir.

NiOOH'in bir bölümü etanol ile tepkime (4.5) ye göre Ni(OH)₂ 'ye dönüşürken bir kısımda etanolün yükseltgenmesi için kullanılmaktadır. Bu sebeple her döngüden sonra oluşan NiOOH miktarı azaldığından pik akımları da düşmektedir. Reaksiyon (4.4) ve (4.5) nin yarışmaları bir kinetik izlediği düşünülmektedir.

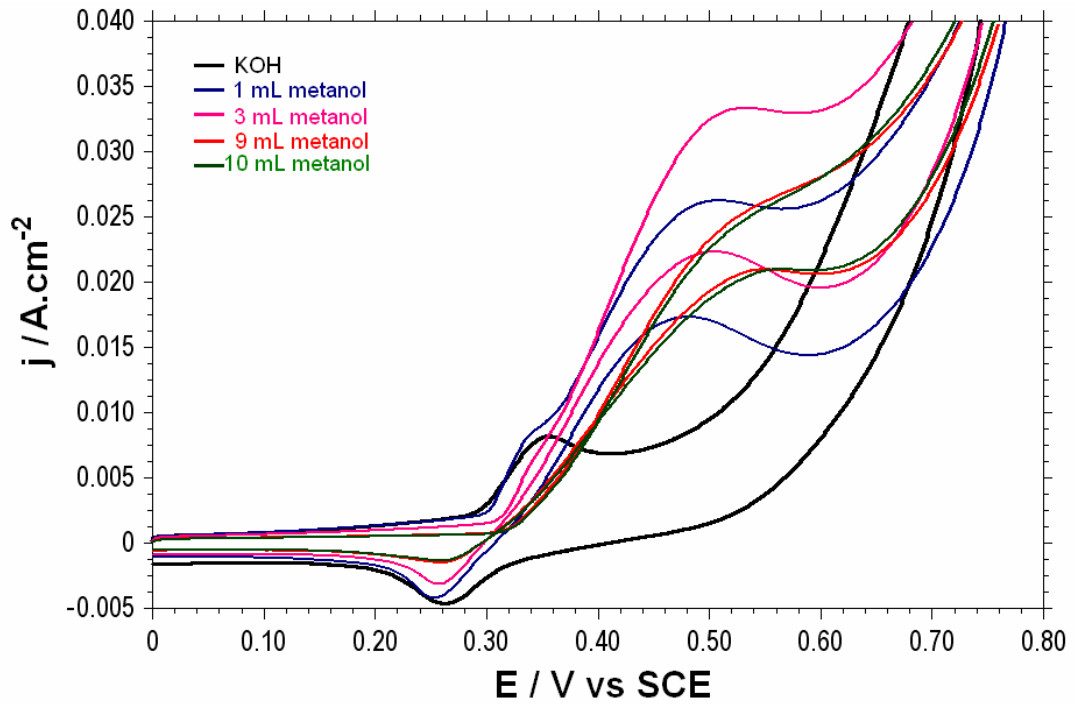


Şekil 4.14. Ni elektrotla 100mV/s tarama hızında etanolle alınan CV ler

Ni/C ile metanol içinde alınan dönüşümlü akım-potansiyel eğrileri

2M KOH çözeltisi hazırlandı ve elektrokimyasal hücreye elektrolit olarak konuldu. Bu elektrolit çözeltisinin içinde çalışma elektrotu olarak karbon toz destekli nikel katalizör kullanıldı ve 100mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrileri alındı.

Daha sonra hacimce %10 luk metanol çözeltisi hazırlandı ve oda sıcaklığında elektrokimyasal hücreye artan miktarlarda ilave edildi. Her ilave sonrasında aktif karbon toz destekli nikel katalizörün, değişmeyen koşullarda dönüşümlü voltamogram eğrileri alındı (Şekil 4.15.).

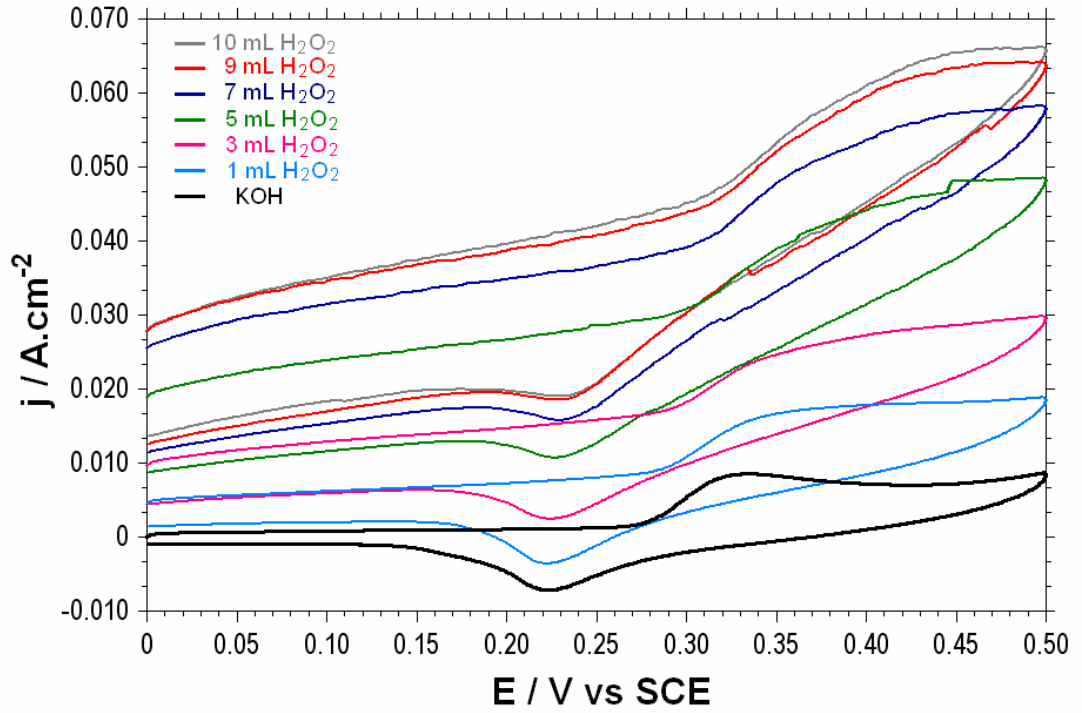


Şekil 4.15. Ni elektrotla 100mV/s tarama hızında metanolle alınan CV ler

Ni/C ile hidrojen peroksit içinde alınan dönüşümlü akım-potansiyel eğrileri

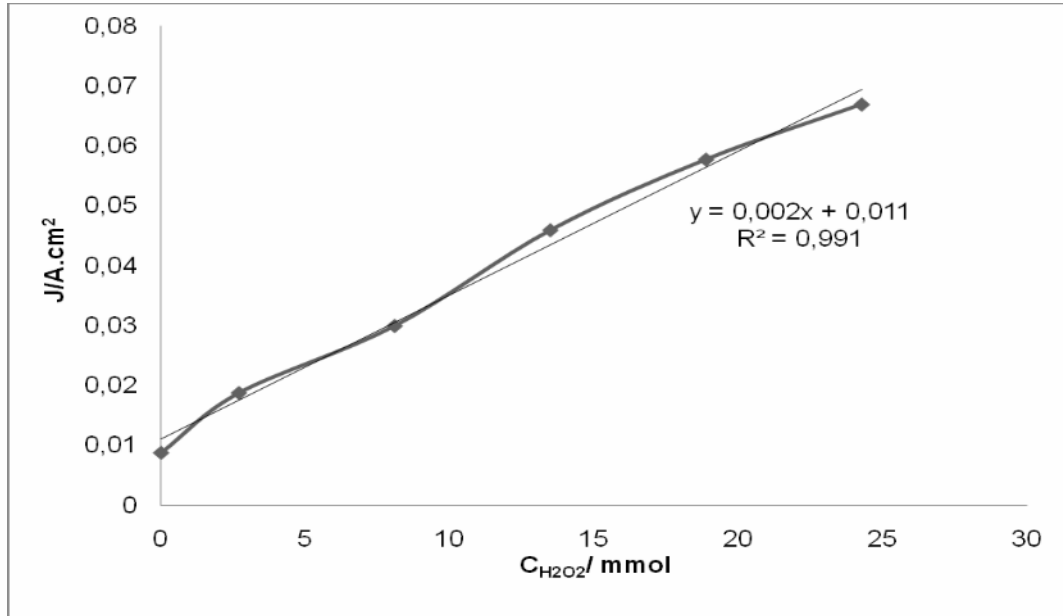
2M NaOH çözeltisi içinde oda koşullarında Ni/C katalizörüne ait 100mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrileri alındı. Daha sonra 2 M NaOH çözeltisi ile hidrojen peroksitin hacimce %10luk çözeltisi hazırlandı ve elektrokimyasal hücreye belirli artan miktarlarda sıvı yakıt ilave edildi. Her ilave sonrasında kullanılan çalışma elektrotlarına karşı dönüşümlü voltamogram eğrileri alındı. Peroksit ilavesiyle pik akımlarındaki değişiklik Şekil 4.16.'da görülmektedir.

Ni/C katalizörü üzerinde hidrojen peroksit yükseltgenmesi alkali ortamda Ni^{3+} vasıtasıyla oluşmaktadır. Hidrojen peroksidin Ni/C katalizörü üzerinde elektrokimyasal olarak yükseltgenme mekanizması aşağıdaki şekilde verilebilir [62]:



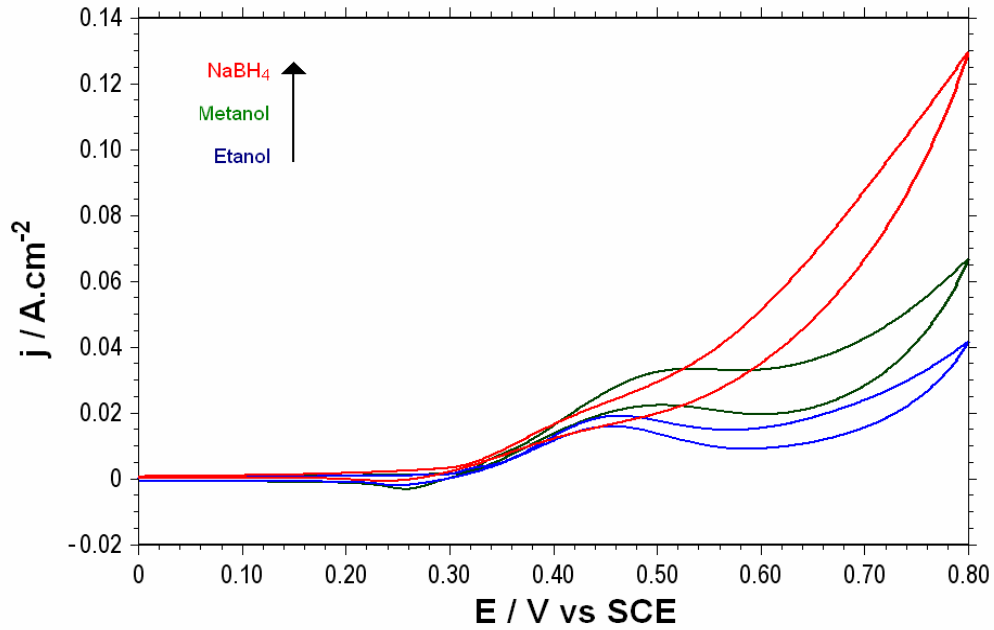
Şekil 4.16. Nikel katalizörün peroksit ilavesi ile alınan CV leri

Şekil 4.17.'de pozitif taramadaki anodik akım değeri H_2O_2 miktarının artmasıyla birlikte artmaktadır. Bu durum H_2O_2 yükseltgenmesinin Ni/C katalizörü üzerinde gerçekleştiğini ispatlamaktadır.



Şekil 4.17. Pozitif taramadaki anodik akım değerlerinin artan H_2O_2 konsantrasyonuna karşı grafiği

Sıvı yakıt olarak da kullanılan etanol, metanol ve borhidrür çalışmalarında Ni/C katalizörünün $NaBH_4$ ilavesiyle diğerlerinden daha fazla akım topladığı Şekil 4.18.'de görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi aynı miktarda metanol, etanol ve sodyum bor hidrürün ilavesinde en yüksek akım yoğunluğu değeri $NaBH_4$ için elde edilmektedir. Bu duruma göre Ni/C katalizörün $NaBH_4$ e karşı elektroaktifliğinin diğerlerine göre daha fazla olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.18. Metanol, etanol ve NaBH₄ ün karşılaştırılması

Yukarıda verilen sonuçlardan alkol yakıt kullanıldığında yaklaşık olarak 0,45 V civarında hem metanol hem de etanolün yükseltgenmesiyle NiOOH'in de Ni(OH)₂'ye dönüştüğü görülmektedir. Bu sebeple NiOOH katalizör yüzeyinde azalmakta ve bunun neticesinde de bu maddeye ait olan anodik bölgedeki pik şiddeti anodik artışın içinde kaybolmaktadır.

Ni/C katalizörü kullanılarak NaBH₄ ve H₂O₂ çözeltilerinde yapılan çalışmalarda ise (Şekil 4.12. ve 16.) anodik yönde olan NiOOH'a ait olan pik şiddetinde artış olduğu görülürken, katodik bölgede ise Ni(OH)₂ ye ait olan pik şiddetinde değişme olmadığı tespit edilmiştir. H₂O₂ çözeltisinin yükseltgeneme potansiyeli 0,35 V olarak daha negatif bir potansiyelde gerçekleşmektedir.

Sonuç olarak Ni/C katalizörü kullanıldığında metanol, etanol, H₂O₂ ve NaBH₄ ile yapılan çalışmalarda, en az madde ilavesiyle en çok akım değerine ulaşmaya

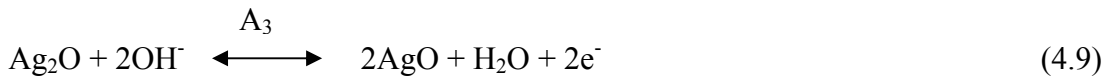
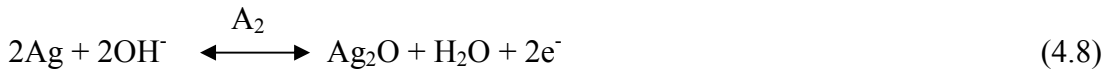
alışıldı. Deneylerde yakıt olarak kullanılan bileşiklerin hepsi karbon toz destekli nikel katalizörünün akım yoğunluğunda az da olsa bir artış sağlamıştır. Yakıt hücresine anot katalizörü olarak hazırlanan Ni/C katalizörünün, anodik akım artışını sağladığı görölmüştür.

4.2.2. Karbon destekli Gümüş katalizörü (Ag/C)

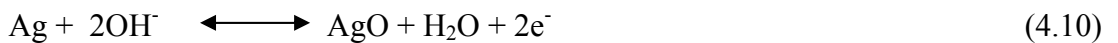
Akımsız biriktirme yöntemi ile karbon yüzeyinde Ag biriktirmenin başarılı olup olmadığını anlamak için önce Ag telin KOH çözeltisi içinde dönüşümlü voltamogramı alındı, daha sonra bu Ag/C katalizörün KOH içindeki dönüşümlü voltamogramı ile karşılaştırıldı. Şekil 4.19. ve 4.20.'de Ag tel ve Ag/C katalizörlere ait CV'ler görülmektedir.

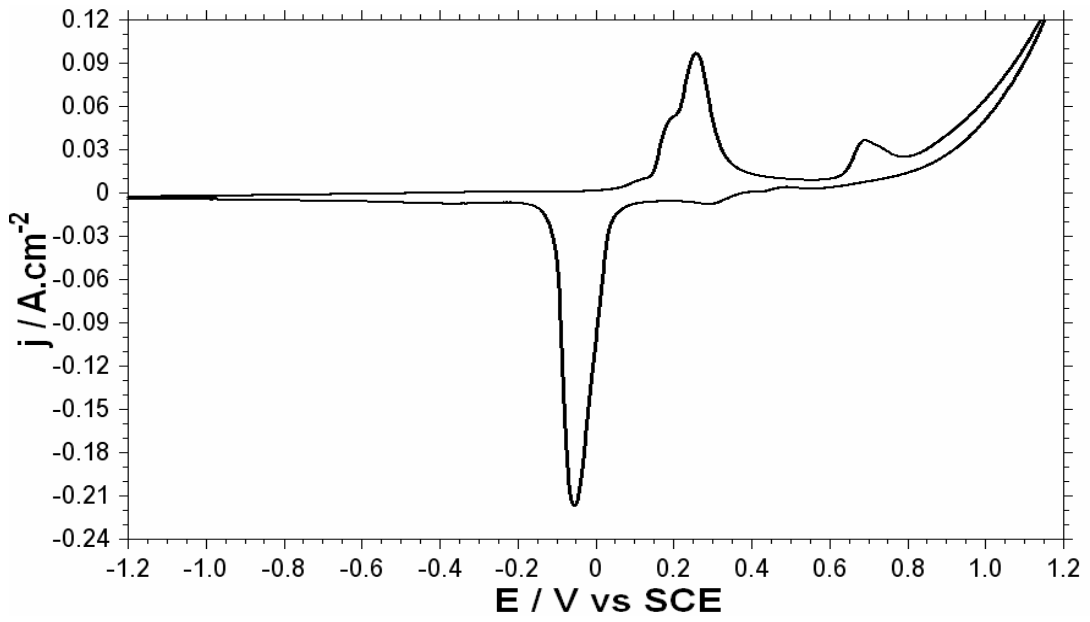
Şekil 4.19. ve 4.20.'de 2M KOH çözeltisinde gümüş metal elektroduna ve Ag/C elektroda ait 100 mV.s-1 tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramlar verilmiştir. Şekillerden gümüşe ait tipik yükseltgenme ve indirgenme pikleri görülmektedir. Şekil 4.20.'de anodik bölgedeki taramada elektrot sırasıyla 200 mV, 350mV ve 650 mV'da üç anodik pik (A_1 , A_2 , A_3) göstermektedir. Geri dönüşümde 250 mV ve -200 mV'da iki katodik pik (C_1 , C_2) göstermektedir. İlk anodik pik (A_1) tek tabakalı Ag_2O 'in oluşum pikidir. İkinci anodik pik (A_2) çok tabakalı Ag_2O 'nun oluşması sebebiyledir. Üçüncü pik ise (A_3) Ag_2O 'nın AgO 'ya yükseltgenmesi veya direk olarak Ag'nin AgO 'e yükseltgenme pikidir. 530 mV'daki küçük anodik pik (A_4) yalnızca 50 mV.s-1 tarama hızından daha yüksek tarama hızlarında görülmektedir. Stonehart A_4 pikini Ag_2O 'nun AgO 'ya otokatalitik dönüşümü olarak bildirmiştir.

Katodik akım piki (C_1) AgO 'nun AgO 'ya dönüşümünü gösterirken ikinci katodik pik (C_2) Ag_2O 'nun Ag ye indirgenmesini gösterir.

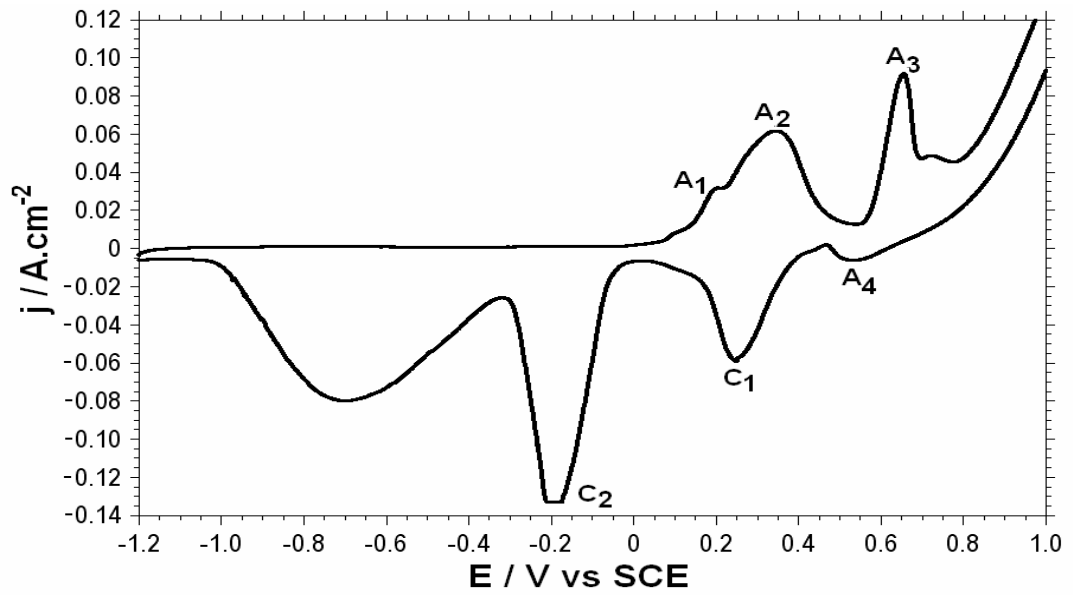


veya



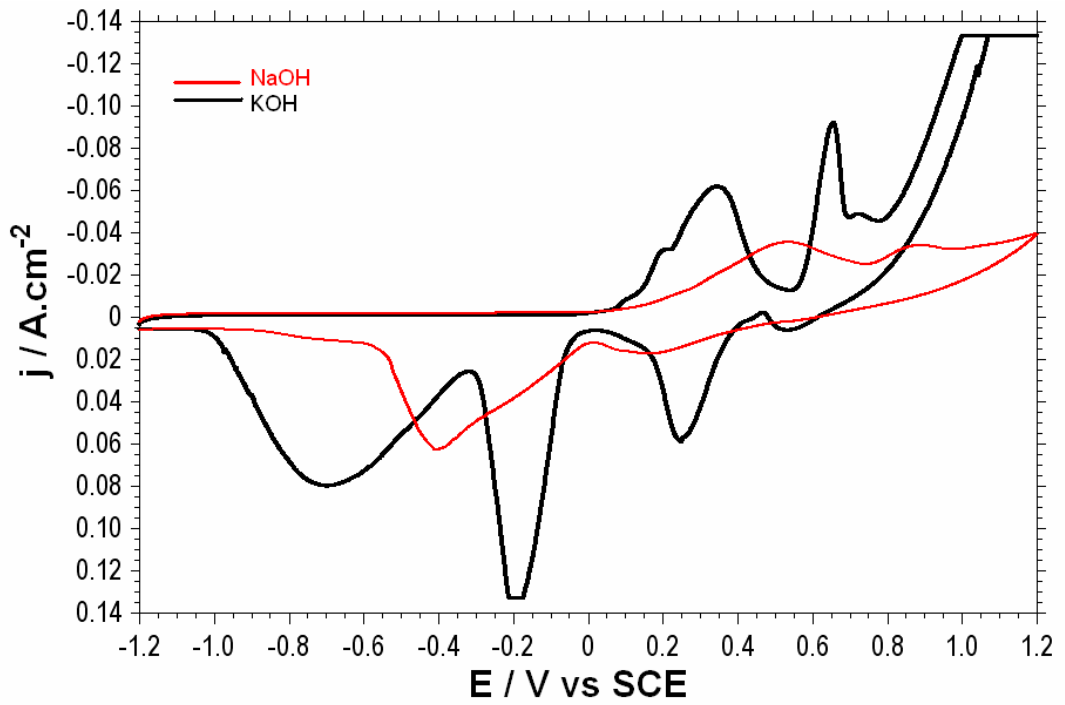


Şekil 4.19. Ag telin 2M KOH çözeltisinde 100 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı



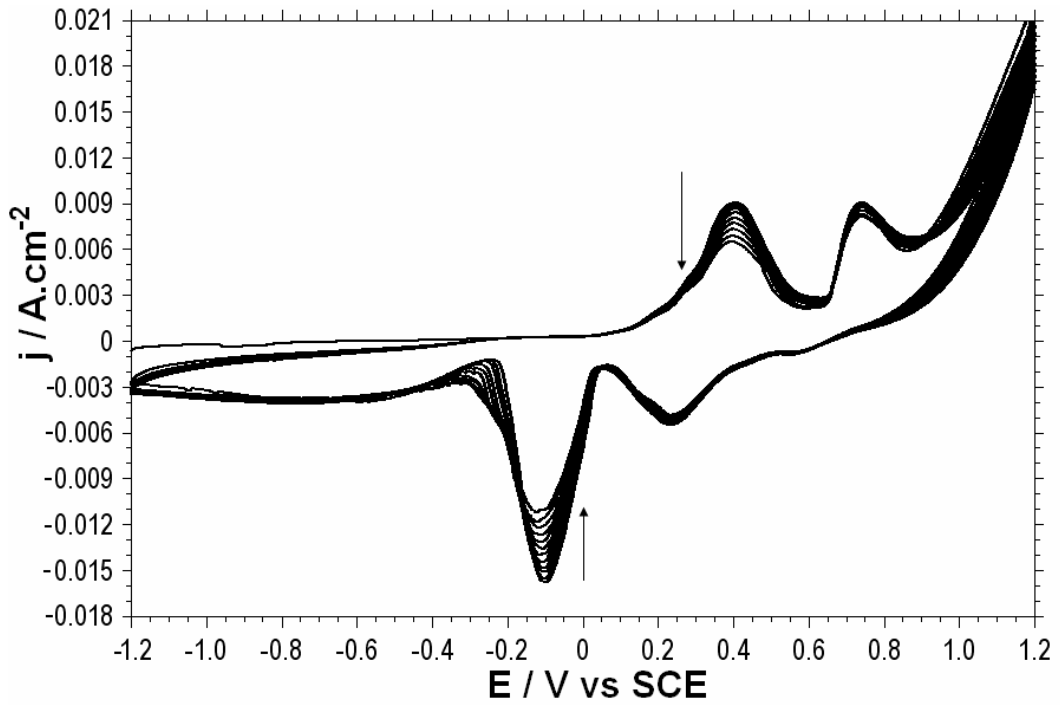
Şekil 4.20. Ag/C katalizörünün 2M KOH çözeltisinde 100 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı

Ag/C katalizörün farklı bazik ortamlardaki davranışları Şekil 4.21.'de 2M NaOH ve 2M KOH için karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Ag/C katalizörde olduğu gibi KOH içinde daha yüksek bir aktivasyon gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.21. Ag katalizörünün 2M NaOH ve 2M KOH içerisinde karşılaştırılması

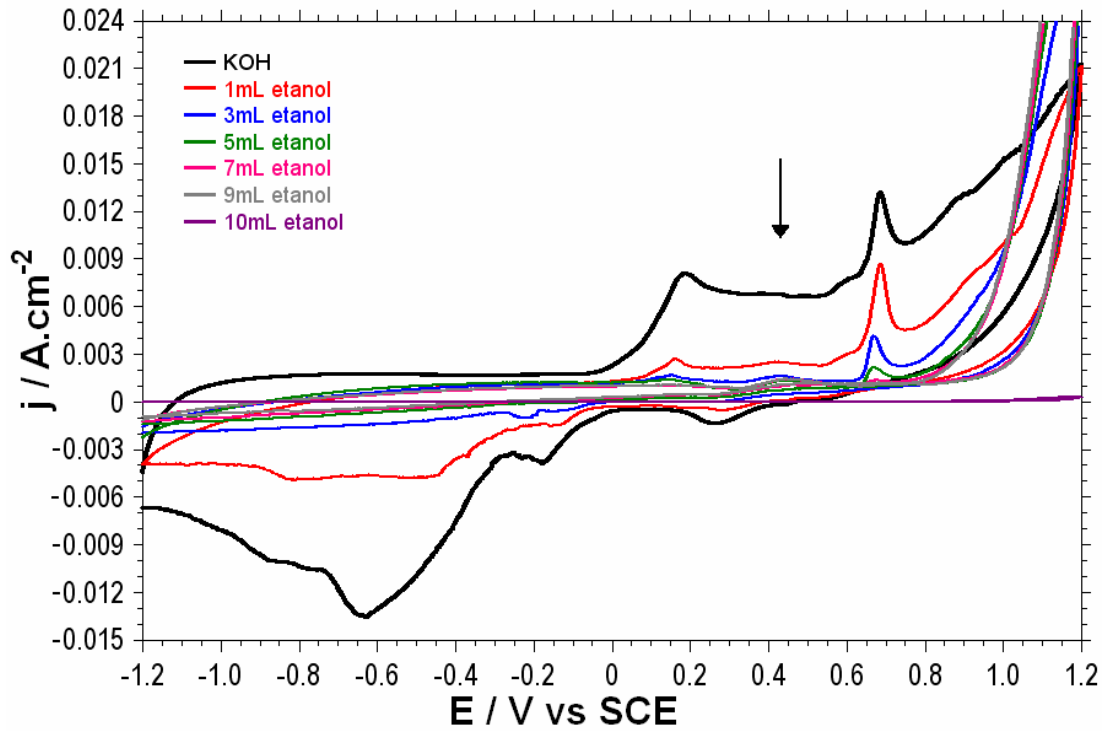
Ag/C katalizörünün çoklu voltamogramları alınarak yüzey kararlı hale getirildi. Şekil 4.22. de Ag/C katalizörün 2M NaOH içerisinde 100 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen çoklu dönüşümlü voltamogramları (100 tarama) görülmektedir.



Şekil 4.22. Ag katalizörünün 2M NaOH içerisinde çoklu CV'si

Ag/C ile etanol içinde dönüşümlü akım-potansiyel eğrileri

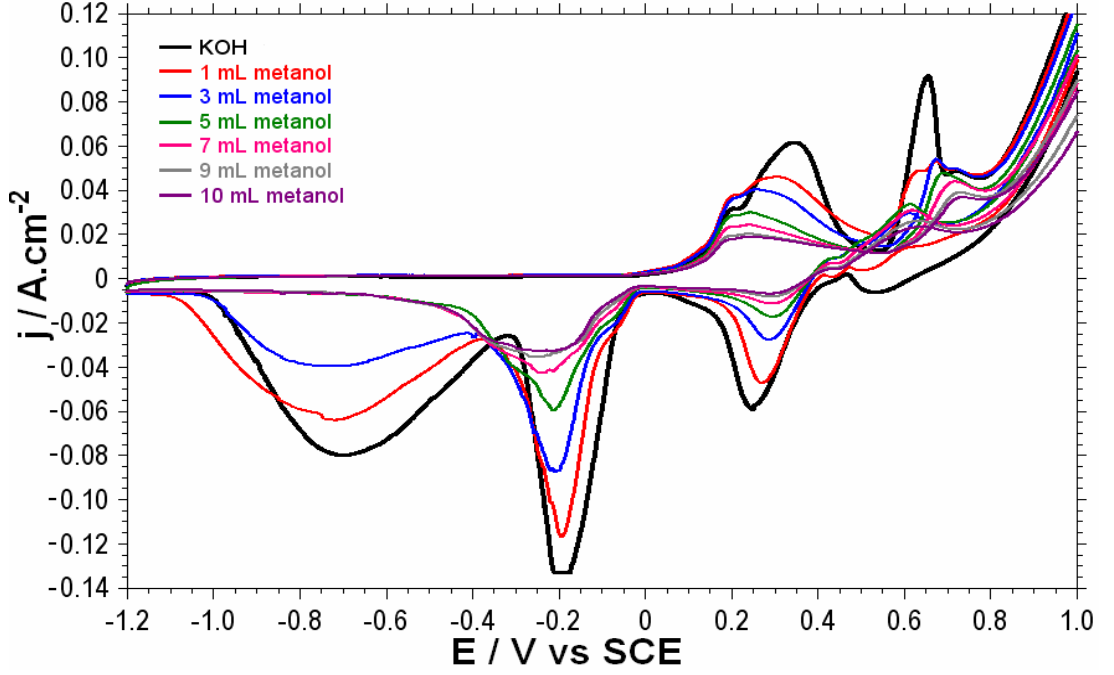
Şekil 4.23.'de 2M KOH çözeltisi içinde Ag/C katalizörüne ait 100mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrileri görülmektedir. 2M KOH çözeltisi ile etanolün hacimce %10'luk çözeltisi hazırlanarak hücreye belirli miktarlarda (1-10 mL) etanol ilave edildi. Her ilave sonrasında kullanılan çalışma elektrotlarına karşı dönüşümlü voltamogram eğrileri alındı. Değişen etanol konsantrasyonlarında alınan CV'ler de hem anodik hem de katodik pik şiddetlerinde azalma görülmektedir.



Şekil 4.23. Ag katalizörünün etanol ilavesindeki davranışı

Ag/C ile metanol içinde dönüşümlü akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.24.'de 2M KOH çözeltisi içinde ve farklı konsantrasyonlarda metanol içinde Ag/C katalizörüne ait 100mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrileri görülmektedir. 2M KOH çözeltisi ile metanolün hacimce %10'luk çözeltisi hazırlanarak hücreye belirli miktarlarda (1-10 mL) metanol ilave edildi. Her ilave sonrasında kullanılan çalışma elektrotlarına karşı dönüşümlü voltamogram eğrileri alındı. Değişen metanol konsantrasyonlarında alınan CV'ler de hem anodik hem de katodik pik şiddetlerinde azalma görülmektedir.

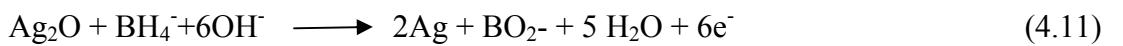


Şekil 4.24. Ag katalizörün metanol ilavesinde davranışı

Ag/C ile borhidrür içindeki akım-potansiyel eğrileri

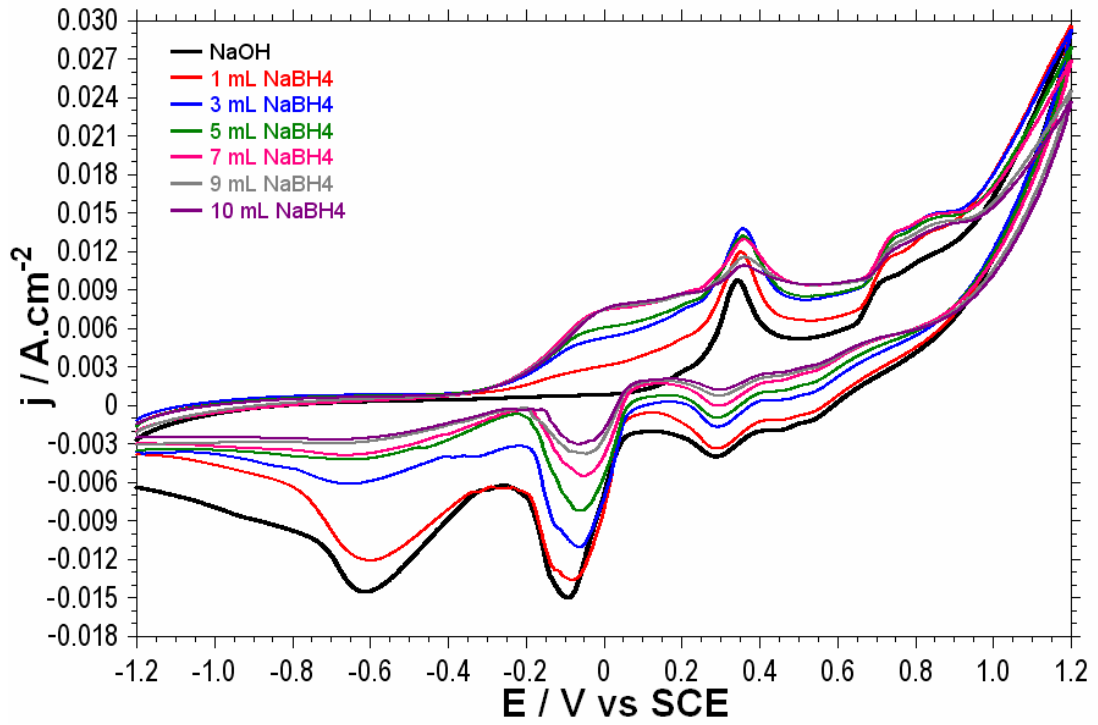
Şekil 4.25.'de 2M KOH çözeltisi içinde ve farklı konsantrasyonlarda NaBH_4 içinde Ag/C katalizörüne ait 100mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrileri görülmektedir. NaBH_4 'ün Ag elektrot yüzeyinde yükseltgenmesi de iki oksidasyon mekanizmasının üst üste binmesiyle meydana gelir. Önce Ag, ortamda OH^- iyonlarıyla Ag_2O 'ya yükseltgenir. Daha sonra NaBH_4 , Ag_2O ile NaBO_2 'ye yükseltgenir. Üst üste binmiş olan iki oksidasyon mekanizması potansiyel ve akım salınımlarına neden olur [63].

Bor hidrürün Ag elektrot üzerinde yükseltgenmesi için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir:



Önceki çalışmalarda Ag elektrot yüzeyinde oksit tabakasının oluştuğu potansiyelde NaBH_4 'ün yükseltgendiği görülmektedir. Gümüş (I) Oksitin (Ag_2O) oluştuğu 0,35 V potansiyel civarında NaBH_4 'ün yükseltgenmesi gerçekleşmektedir [64]. Bu sonuçlara dayanarak, çalışma şartlarında oluşan Ag_2O oksit tabakasının, yakıt pillerinde NaBH_4 'ün direkt yakıt olarak kullanılmasında, yükseltgenme mekanizmasını katalizleyici etkiye sahip olduğu söylenebilir. Elektrot yüzeyinde Ag metali OH^- iyonlarıyla yükseltgenerek Ag_2O tabakasını oluşturmakta ve NaBH_4 bu tabaka üzerinden indirgenmektedir. Şekil 4.20.'de verilen anodik bölgedeki A_1, A_2 ve A_3 nolu pikler NaBH_4 ilavesiyle artış göstermekte ancak yüksek konsantrasyonlarda pik akım yoğunluklarında azalma olmaktadır. Bu durum çalışma elektrodunun yüzey kapasitesiyle açıklanabilir. Yüzey kritik bir konsantrasyon değerinde NaBH_4 yükseltgenmesini gerçekleştirmektedir.

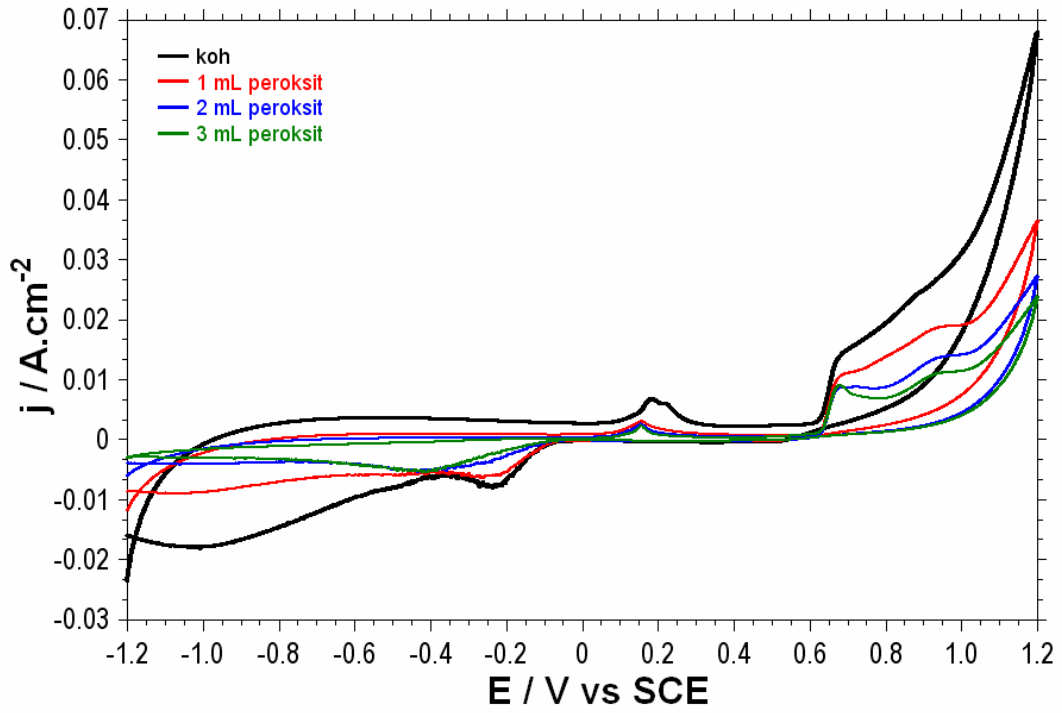
Elde edilen Ag/C katalizörünün NaBH_4 çözeltisi içinde gösterdiği katalitik davranış Şekil 4.25.'de görülmektedir. CV grafikleri borhidrür konsantrasyonuna göre verilmiştir.



Şekil 4.25. Ag katalizörünün NaBH_4 içerisinde davranışı

Ag/C ile hidrojen peroksit içindeki akım-potansiyel eğrileri

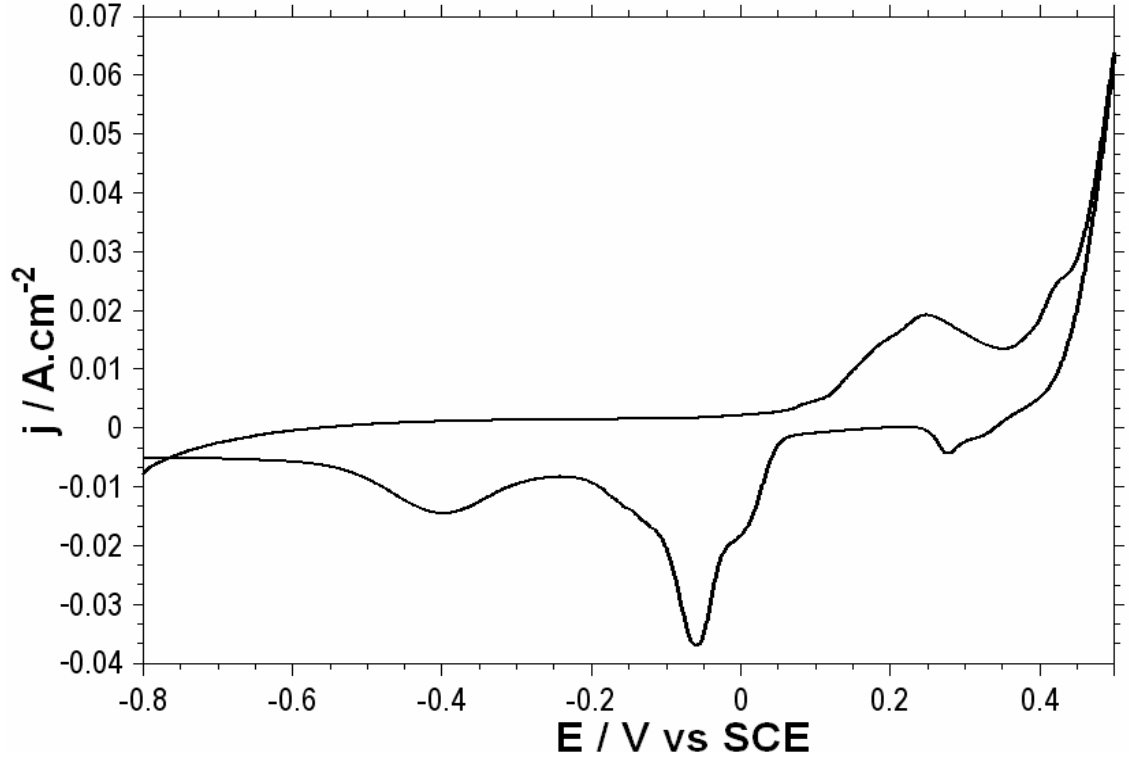
Şekil 4.26.'da 2M KOH çözeltisi içinde ve farklı konsantrasyonlarda H_2O_2 içinde Ag/C katalizörüne ait 100mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrileri görülmektedir. 2M KOH çözeltisi ile peroksitin hacimce %10luk çözeltisi hazırlanarak hücreye belirli miktarlarda (1-10 mL) H_2O_2 ilave edildi. Her ilave sonrasında kullanılan çalışma elektrotlarına karşı dönüşümlü voltamogram eğrileri alındı. Değişen H_2O_2 konsantrasyonlarında alınan CV'ler de hem anodik hem de katodik pik şiddetlerinde azalma görülmektedir.



Şekil 4.26. Ag katalizörünün peroksitli ortamda davranışı

4.2.3. Gümüş-Nikel katalizör

Hazırlanan Ag-Ni/C katalizörün 2M KOH çözeltisi içindeki CV grafiği Şekil 4.27.'de verilmiştir. CV grafiğinden 0,2 V ve 0,25 V civarında $\text{Ag}(\text{OH})_2$ ve Ag_2O yapılarına ait piklerin varlığı görülmektedir. 0,45 V'da ise NiOOH pikleri görülmektedir. Yüzeyde Ni ve Ag'ün varlığı Şekil 4.3.'deki EDAX analizleri ile gösterilmiştir.

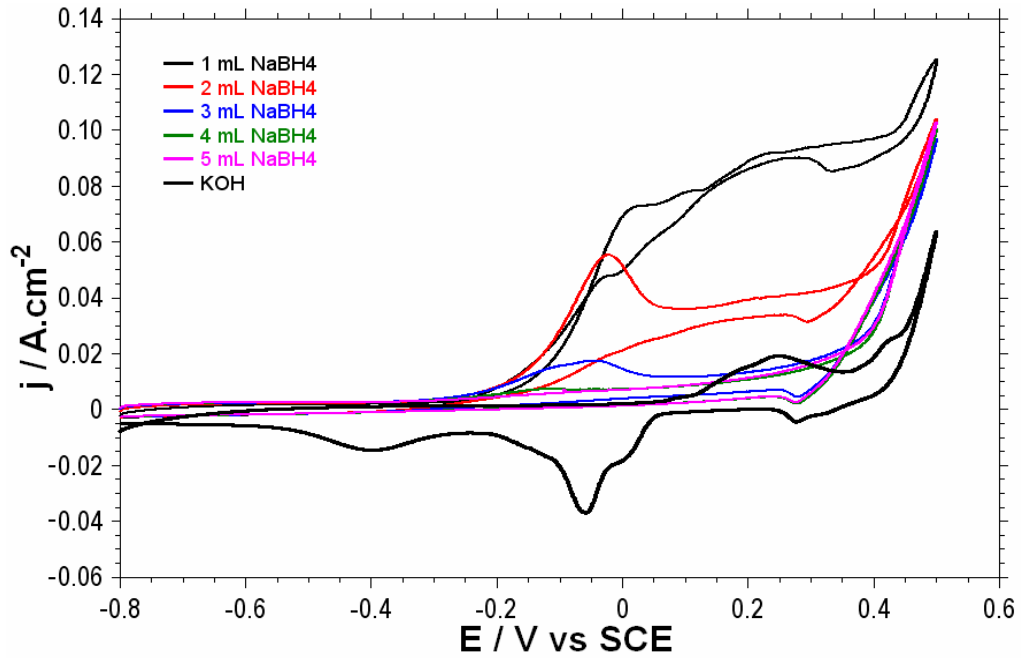


Şekil 4.27. Ag-Ni in 2M KOH içerisinde davranışı

Ag-Ni/C ile borhidrür içindeki akım-potansiyel eğrileri

Ag/C ve Ni/C katalizörlerin etanol, metanol ve H_2O_2 ilavesi ile elde edilen sonuçları NaBH_4 ile karşılaştırıldığında Ag-Ni/C katalizörün NaBH_4 yükseltgenmesi için uygun bir katalizör olacağı düşünüldüğünden bu katalizörün NaBH_4 çözeltisi içindeki davranışı incelenmiş ve Şekil 4.28.'da 2M KOH çözeltisi içinde ve farklı konsantrasyonlarda NaBH_4 içinde Ag-Ni/C katalizörüne ait 100mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrileri verilmiştir. Başlangıçta yüksek bir akım değeri veren katalizör NaBH_4 konsantrasyonu arttıkça azalma göstermiştir. 1 mL NaBH_4 ilavesi ile anodik bölgede Ag_2O ve NiOOH piklerine ait akım yoğunlukları artmakta, katodik bölgede ise $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ait pik aynen kalırken daha önce C_1 ve C_2 olarak

gösterdiğimiz AgO ve Ag pikleri kaybolmaktadır. Daha yüksek konsantrasyonlarda anodik akımlar giderek azalmaktadır. Dolayısıyla Ni ve Ag beraber biriktirilmiş katalizör yüzeyinde Ag'ün davranışının baskın olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.28. Ag-Ni/C elektrotun NaBH₄ ilavesinde CV davranışları

5. YAKIT HÜCRESİ PERFORMANS TESTLERİ

Yapılan katalizörlerin çeşitli elektrolit ortamlarında dönüşümlü voltamogram çalışmalarından sonra gerçek yakıt hücrelerindeki uygulamalarına da bakmak gerekmektedir. Katalizörlerin yakıt hücrelerinde pratik de denenir durumda olması gerekmektedir. Yakıt hücresi için hazırladığımız katalizörler kolayca anodik yüzeye tutturulup sıkıştırılabilmektedir. Bu da bizi katalizör çamuru gibi pek çok zahmetli uygulamadan kurtarmaktadır.

Bizim yakıt pili çalışmalarımız iki hücre tipi üzerinde yoğunlaşmıştır:

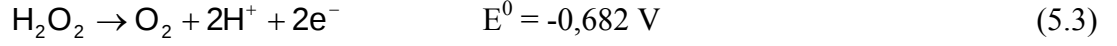
1. Doğrudan borhidrüllü yakıt hücreleri (DBPFC)
2. Doğrudan peroksitli yakıt hücreleri (DPPFC)

Doğrudan borhidrüllü yakıt hücreleri (DBFC): Bu yakıt hücresi tipinde sulu bazik NaBH_4 çözeltisi yakıt olarak kullanılmaktadır. NaBH_4 'ün hidrojenin depolayıcı bir metal hidrür olarak kullanımı dikkat çekici bir konudur. NaBH_4 yüksek enerji içeriğinden dolayı yakıt hücrelerinde yüksek teorik pil potansiyeli sağlar. PEM yakıt hücreleri (1,24V) ve metanollü (1,23V) hücrelerle kıyaslandığı zaman teorik hücre voltajı 1,64V 'dur. Bu hücre tipinde oksidan olarak hidrojen peroksit kullanılması (DBPFC) hücre voltajının 2,1 V'a ulaşmasını sağlar. DBPC ve DBPFC'ler için toplam hücre reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Doğrudan Peroksitli Yakıt Hücreleri: Diğer bir yeni hücre tipi olarak Doğrudan peroksit yakıt hücreleridir. Bu hücre tipinde yakıt olarak peroksit çözeltisi

kullanılmaktadır [65]. Hidrojen peroksitin oksidasyon mekanizması 2 e⁻ transferi üzerinden yürümektedir ve aşağıdaki gibidir:



Peroksitin çok ucuz ve bol bulunan bir kimyasal madde olması, kolay taşınabilir olması, güvenli olması ve reaksiyon sonucunda atık madde bırakmaması gibi avantajlarından dolayı yakıt hücresi yakıtı olarak kullanılması dikkat çekmektedir. Bu hücre tipinin hem anodunda hem de katodunda peroksit kullanılması durumunda yakıt hücresinin toplam hücre reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Aşağıdaki Çizelge 5.1.'de ticari yakıt hücresi yakıtları ile NaBH₄ ve H₂O₂, enerji içerikleri, yakıt fiyatı ve enerji üretim fiyatı açısından kıyaslanmaktadır. NaBH₄'ün yüksek enerji içeriğine sahip olduğu görülmektedir. H₂O₂ kullanılması ile enerji üretim maliyetini çok düşürülebileceği görülmektedir.

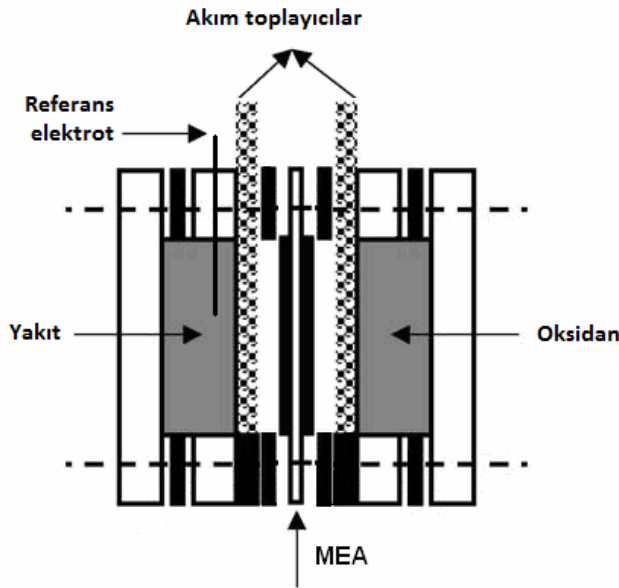
Çizelge 5.1. Farklı yakıt hücresi yakıtlarının karşılaştırılması

Yakıtlar	Serbest enerji	Yakıt fiyatı	Enerji fiyatı
Hidrojen	-237 kJ/mol	6,9 \$/kg	200 \$/kW
Metanol	-703 kJ/mol	10,2 \$/kg	6 \$/kW
NaBH ₄	-1273 kJ/mol	55 \$/kg	10,2 \$/kW
H ₂ O ₂	-120 kJ/mol	1,8 \$/ton	1,84 \$/kW

Dolayısıyla bu çalışmada üretilen Ni katalizör bu iki hücre tipi üzerinde test edilmiştir. Yakıt hücresi testleri şekil de görülen yakıt hücresinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarımız anot katalizörü üzerine olduğu için hücrenin anolit şartları araştırılmıştır. Çalışma şartları aşağıdaki gibidir:

1. Katalizörün farklı bazik ortamlardaki davranışı
2. Yakıt konsantrasyonuna bağlı davranışı
3. Farklı sıcaklıklarda gösterdiği davranışlar

Bizim bu çalışmamızda deneyler boyunca katot tarafında oksidan konsantrasyonu 1,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ M } \text{H}_2\text{O}_2$ olarak sabit tutuldu. Bu sayede yakıt çözeltileri olan borhidrür ve peroksidin(hücrenin anodunun) performansa olan etkisi incelenmiştir.

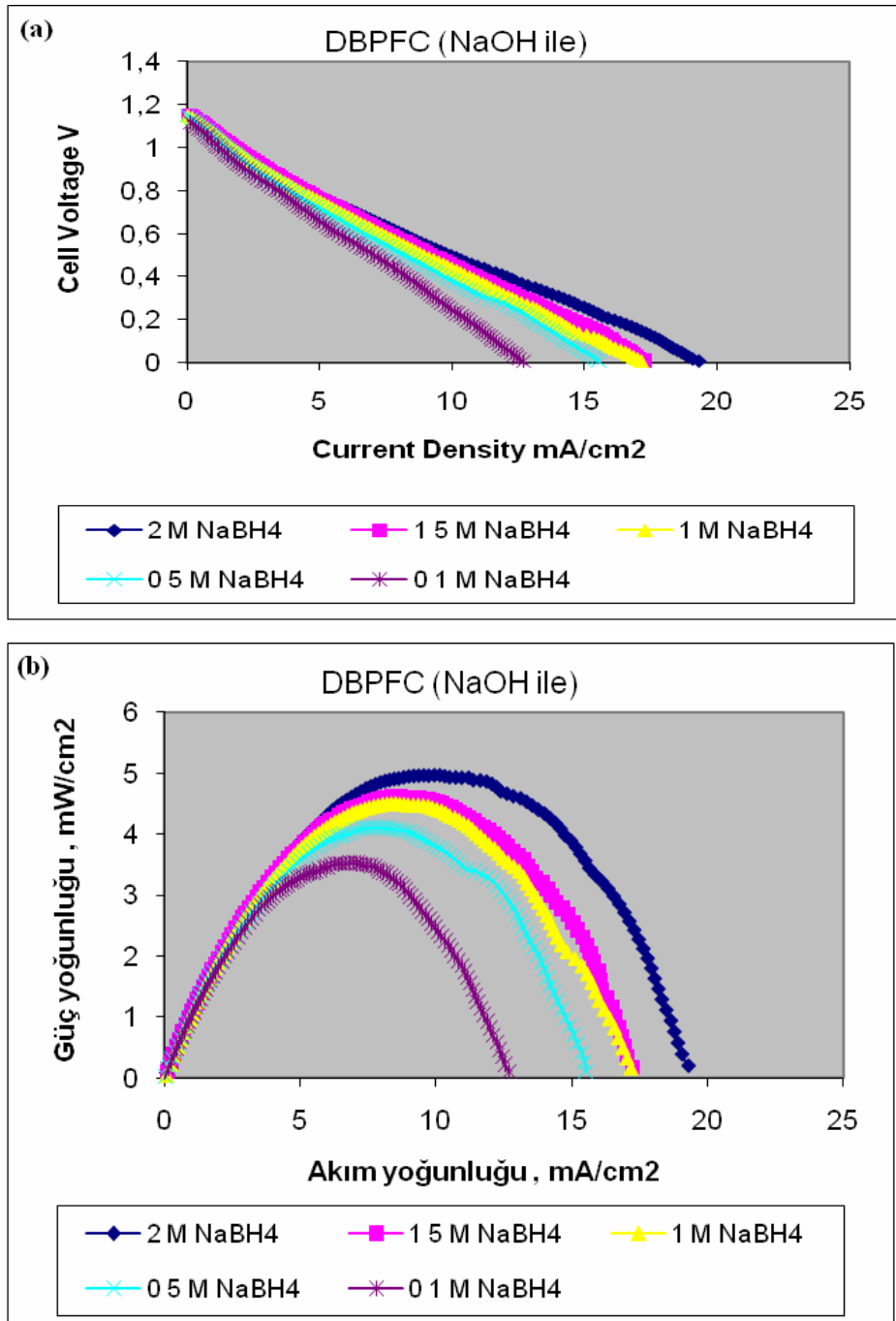


Şekil 5.1. Yakıt hücresi testlerinde kullanılan test hücresinin şematik görüntüsü

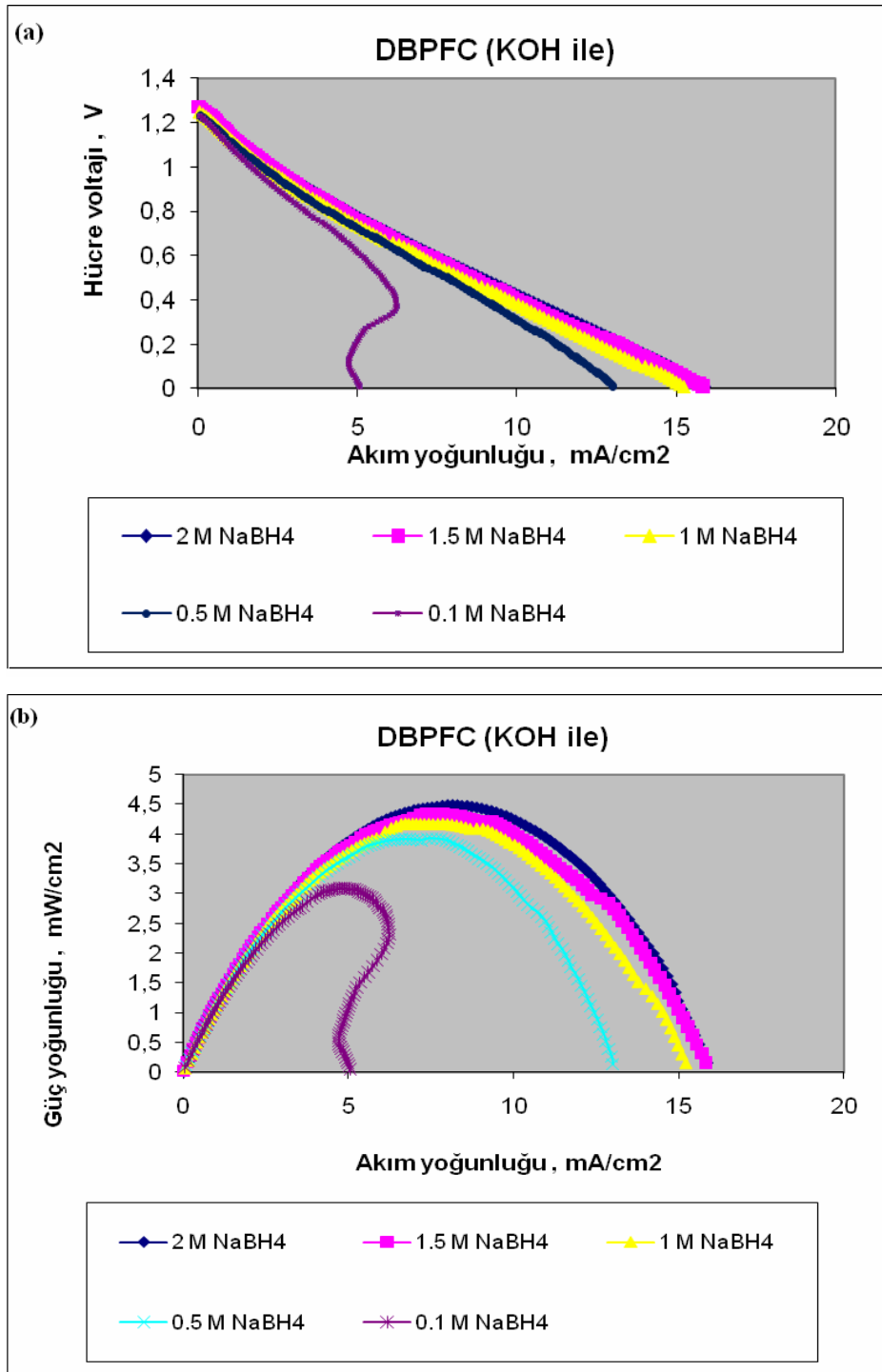
5.1. Farklı Bazik Ortamlardaki Performans Testleri

i. DBPFC'nin performans testleri

NaBH_4 bazik ortamda kararlı olarak kalabilen bir kimyasal hidrürdür. Su içinde hızlı bir şekilde hidroliz olarak hidrojen gazı üretmektedir. Elektrolit olarak NaOH ve KOH çözeltileri kullanılarak, NaBH_4 çözeltisi hazırlanmıştır. Borhidrürlü yakıt hücresinin NaOH ve KOH ile yapılan performans testleri Şekil 5.2. ve Şekil 5.3.'te verilmiştir.



Şekil 5.2. Elektrolit çözeltisi olarak NaOH kullanılan DBPFC'nin değişen yakıt (NaBH_4) konsantrasyonlarında a) polarizasyon eğrileri, b) güç eğrileri



Şekil 5.3. Elektrolit çözeltisi olarak KOH (6M) kullanılan DBPFC'nin değişen yakıt (NaBH_4) konsantrasyonlarında a) polarizasyon eğrileri, b) güç eğrileri

Şekil 5.2. ve Şekil 5.3. karşılaştırıldığı zaman en yüksek performans değeri NaOH (6M) içinde hazırlanan 2M borhidrür çözeltisi ile 5 mWcm^{-2} olarak hesaplanmıştır. Aynı şartlarda 6M KOH kullanılması halinde 2M NaBH_4 konsantrasyonu ile $4,5 \text{ mWcm}^{-2}$ güç değerine ulaşılmaktadır. Diğer dikkat çeken bir durumda KOH kullanılan elektrolit şartlarında, düşük borhidrür konsantrasyonlarında konsantrasyon aşırı geriliminden kaynaklanan polarizasyon kayıpları olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak bir DBPFC’de elektrolit olarak NaOH çözeltisi kullanılmasının hem performansı artırmakta hem de hücre içindek konsantrasyon aşırı gerilimlerini önlemektedir.

i. DPPFC’nin performans testleri

Peroksitli hücrede anolit olarak bazik peroksit çözeltisi kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalar göstermiştir ki uygun ortam KOH ortamıdır. NaOH içinde uygun peroksit çözeltisi ve elektrolitik ortam oluşturulamamaktadır.

5.2. Farklı Yakıt Konsantrasyonlarının Performans Üzerindeki Etkisi

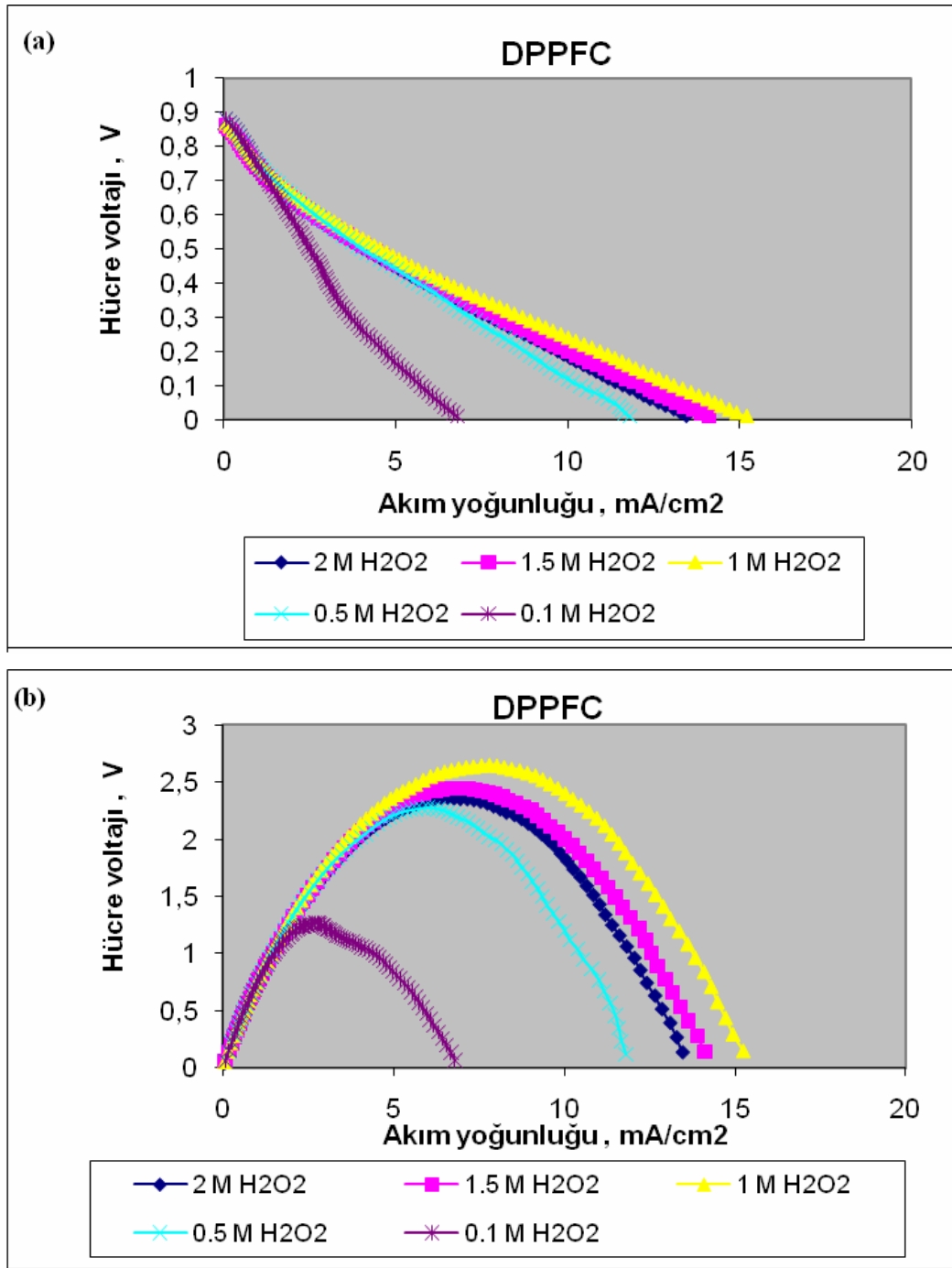
i. DBPFC’nin performans testleri

Şekil 5.2. ve Şekil 5.3. DBPFC’lerde performansın yakıt konsantrasyonuna bağlılığını açıkça göstermektedir. NaBH_4 konsantrasyonu arttıkça her iki elektrolitik ortamda da güç değerleri artmaktadır.

ii. DPPFC'nin performans testleri

Bir DPPFC'de kullanılan peroksit konsantrasyonunun hücre performansı üzerindeki etkisi Şekil 5.4.'te görülmektedir. Hücre performansı peroksit konsantrasyonun bağlı olarak düşük peroksit konsantrasyonlarında bir artış gösterirken, 1M'lık peroksit konsantrasyonundan sonra peroksit konsantrasyonu arttıkça azalma göstermektedir. 1M H₂O₂ konsantrasyonunda maksimum 2,5 mWcm⁻² güç değerine ulaşmaktadır.

Özet olarak hidrojen peroksit kullanılan hücrede optimum bir hidrojen peroksit konsantrasyonunda çalışılması gerektiği görülmektedir. Belirli bir konsantrasyonunun üstüne çıkıldığı zaman hücre içinde oksijen çıkışı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.4. Değişen peroksit konsantrasyonlarında DPPFC'nin a) polarizasyon eğrileri, b) güç yoğunluğu eğrileri

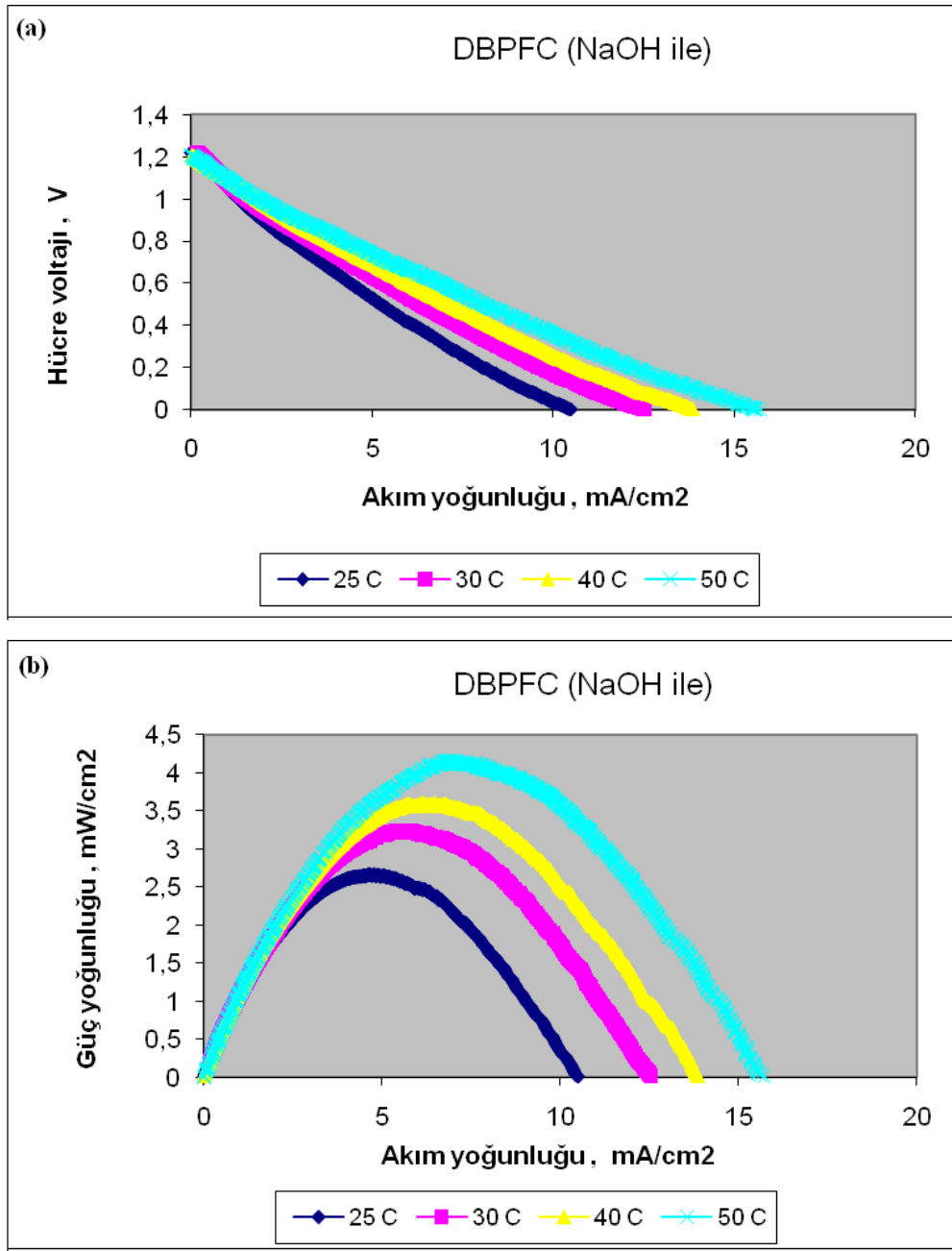
5.3. Farklı Sıcaklıkların Performans Üzerindeki Etkisi

i. DBPFC'nin performans testleri

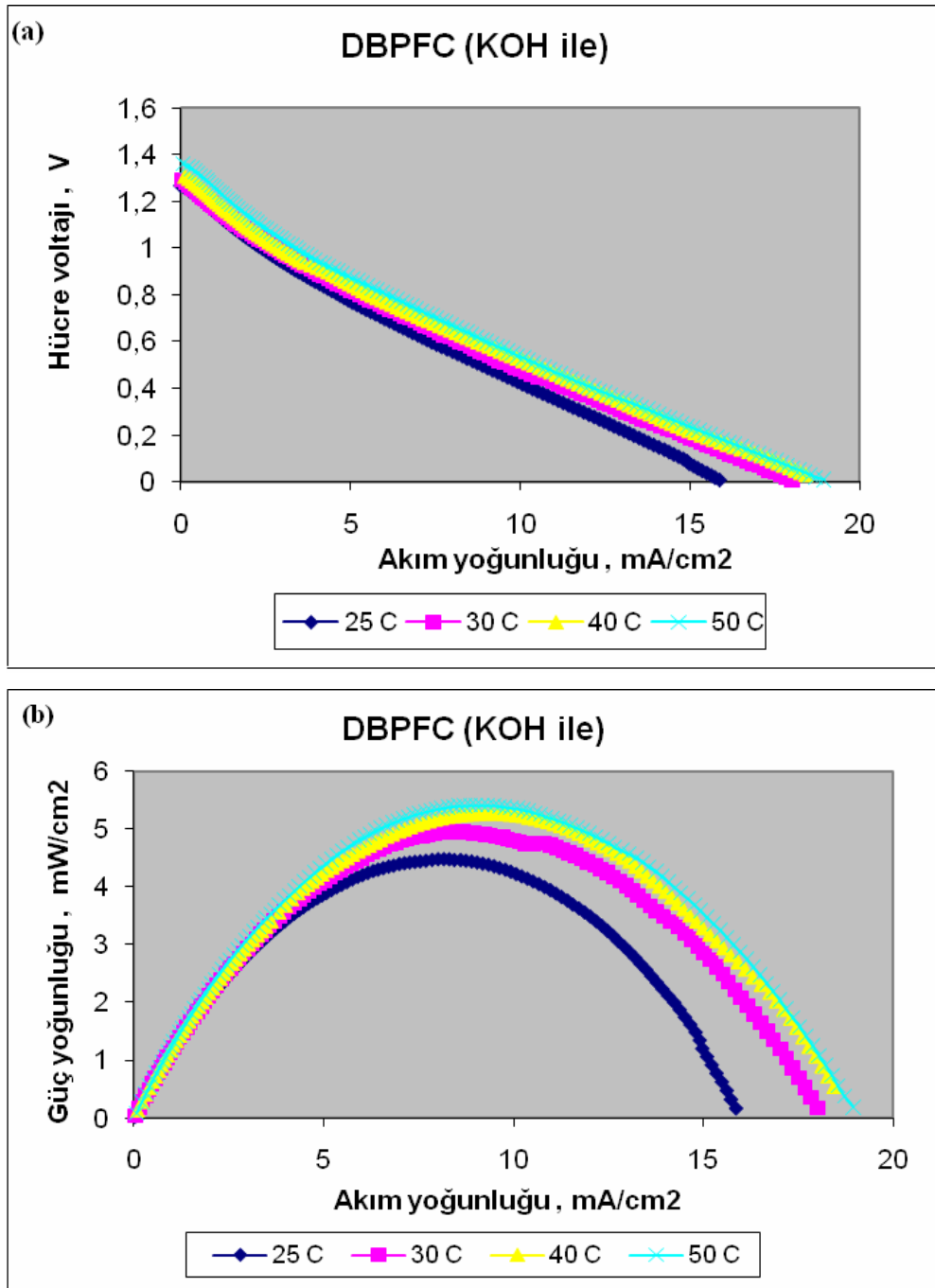
DBPFC'nin performansı üzerinde sıcaklığın etkisi incelenirken testler yine iki farklı elektrolitik ortamda yapılmıştır. Yakıt çözeltisi 0,1M NaBH₄ + 6M NaOH olarak kullanılmış ve sonuçlar Şekil 5.5.'te verilmiştir. 25 °C'de 2,5 mWcm⁻² olan güç yoğunluğu, 30 °C'de 3,1 mWcm⁻² , 40 °C'de 3,5 mWcm⁻² ve 50 °C'de 5 mWcm⁻² değerine ulaşmaktadır. Sıcaklık reaksiyon hızını artırarak hücre performansını artırmaktadır.

Şekil 5.6.'da ise elektrolit olarak 0,5M NaBH₄ + 6M KOH çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda performans değerleri ölçülmüştür. Benzer şekilde sıcaklıkla hücre performansı 25 °C için 4 mWcm⁻²'den, 50 °C için 5,1 mWcm⁻²'ye yükselmiştir. Ancak sıcaklığa bağlı olarak artış NaOH ile elde edilen artış kadar yüksek olmamaktadır.

50 °C'den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman yakıt hücresinde anottan katoda doğru BH₄⁻ iton geçişi başladığı literatürden bilinmektedir. Bu durumda performans yükselmesine rağmen, yakıt verimi düşecektir. Bu yüzden DBPFC'ler düşük sıcaklık yakıt pilleri olarak çalıştırılmaktadır. Yüksek sıcaklıklara çıkılabilmesi BH₄⁻ geçişini engelleyecek yeni membranların geliştirmesiyle mümkün olacaktır.



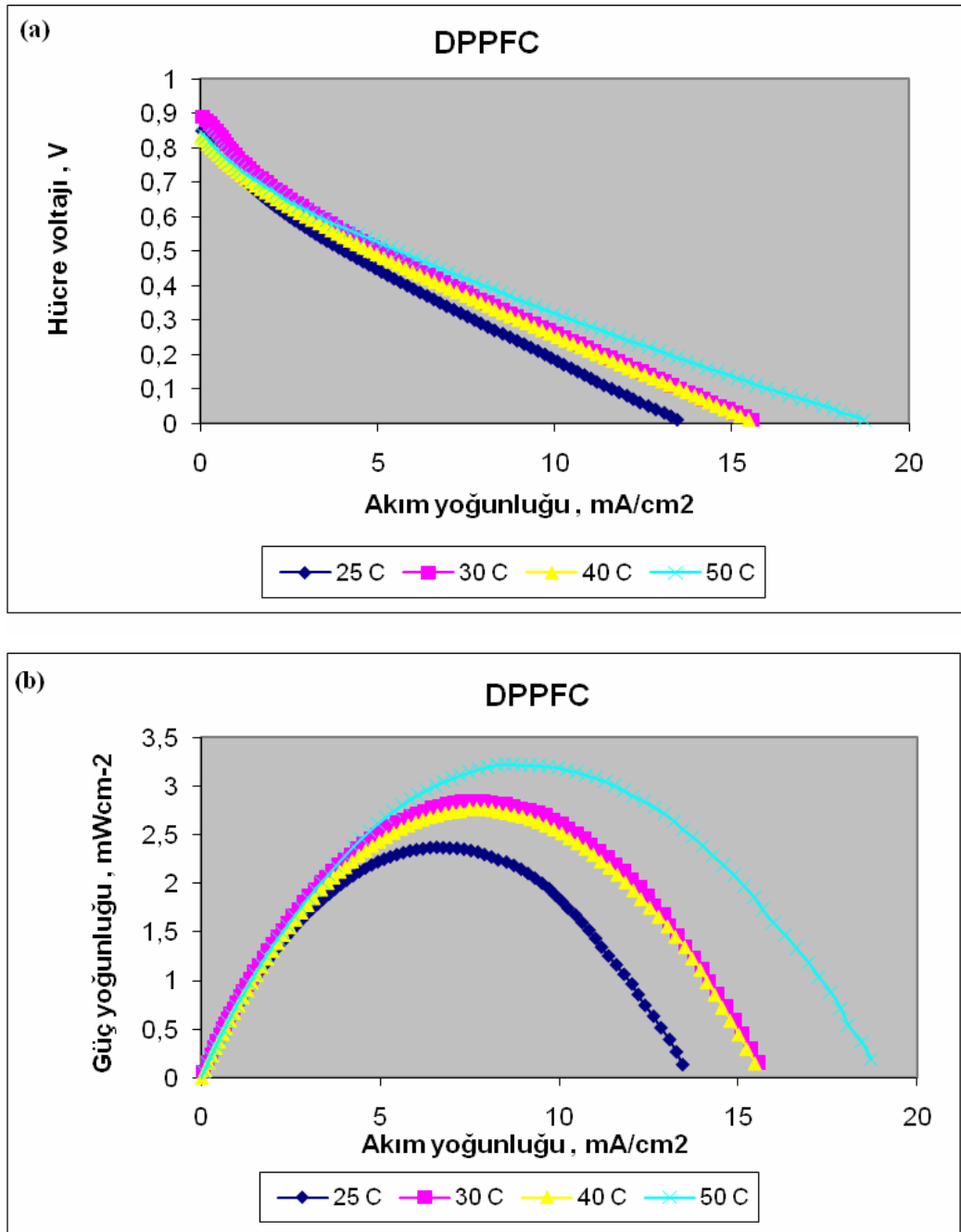
Şekil 5.5. DBPFC'nin 0,1M NaBH₄ + 6M NaOH konsantrasyonunda 25 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda a) polarizasyon eğrileri, b) güç yoğunluğu eğrileri.



Şekil 5.6. DBPFC'nin 0,5M NaBH₄ + 6M KOH konsantrasyonunda 25 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda a) polarizasyon eğrileri, b) güç yoğunluğu eğrileri.

ii. DPPFC'nin performans testleri

DPPFC'de yakıt olarak 1M H_2O_2 + 6M KOH çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda performans değerleri ölçülmüştür. Şekil 5.7.'den hücre performansının 25 $^{\circ}\text{C}$ için 2,2 mWcm^{-2} 'den 50 $^{\circ}\text{C}$ için 5,3 mWcm^{-2} 'ye yükseldiği görülmektedir. Sıcaklığın bu hücre tipi üzerinde de performansı artırıcı bir etkisi olduğu açıkça gözlenmiştir.



Şekil 5.7. DPPFC'nin 1M H₂O₂ + 6M KOH konsantrasyonunda 25 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda a) polarizasyon eğrileri, b) güç yoğunluğu eğrileri.

6. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemler olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde yakıt hücreleri ve bileşenleri ile ilgili geliştirilmesi gereken birçok nokta mevcuttur. Yakıt hücrelerinin maliyetinin bu denli yüksek olmasına sebep olan katalizörleri daha ucuza mal etmek için katalizörlerde kullanılan metal miktarını azaltmak, daha ucuz soy olmayan metaller ile katalizör hazırlamak veya hücre performansını arttırmak gerekmektedir. Bu durumda yeni katalizörlerin geliştirilmesi ve bunların test edilmesi büyük önem taşımaktadır. Test yöntemleri hem karakterizasyonu yapılan katalizörün elektrokimyasal testlerini hem de çalışma ortamında yani bir yakıt hücresi içindeki elektrokimyasal testlerini kapsamalıdır.

- Bu çalışmada düşük sıcaklık alkali yakıt hücreleri için soy olmayan metaller kullanılarak aktif karbon destekli Ni/C, Ag/C ve Ag-Ni/C katalizörler akımsız biriktirme yöntemi ile hazırlanmış, hazırlanan katalizörler SEM ve EDAX analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir.
- Daha sonra hazırlanan katalizörlerin 2M KOH ortamında dönüşümlü voltamogramları alınarak elektrokimyasal testleri yapılırken, etanol, metanol, hidrojen peroksit ve sodyum borhidrürün bu katalizörler yüzeyinde yükseltgenme tepkimeleri yine aynı yöntemle incelenmiştir.
- Son olarak en yüksek aktifliğe sahip katalizörlerin yakıt hücresi ortamında performans testleri yine elektrokimyasal yöntemler kullanılarak incelenmiştir.
- Resim 4.1.-4.6.'da 50000x büyütme ve 40000x büyütme ile elde edilen fotoğraflardan ve bunların Şekil 4.1.-4.3. deki EDAX analizlerinden yüzeyde oluşan partiküllerin nano boyutta olduğu görülürken, Ni, Ag ve Ni-Ag'e ait

piklerin varlığı ise yüzeyde Ni, Ag ve ikili Ni-Ag partiküllerinin biriktirmenin başarılı olduğunu görülmektedir.

- Şekil 4.4.'de VulcanXC72 aktif karbon tozlar ve Ni biriktirilmiş karbon tozlarının camsı karbon elektrot üzerine 2M NaOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde 320 V ve 210 V'da $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ redoks çiftine ait pikler dikkat çekmiştir.
- Ayrıca Ni biriktirilmesi sonucu akım yoğunluğundaki artış kayda değer bir şekilde artmıştır. Bu sonuç Nikelin VulcanXC72 yüzeyinde biriktiğini ve Ni/C katalizörün elektro aktif bir katalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir.
- Bu sonuç doğrultusunda Ni/C katalizör kullanılarak hazırlanan katalizörler için optimum Metal: karbon miktarı Şekil 4.5.'de görüldüğü gibi 1:1 olarak belirlenirken elektrolit olarak KOH kullanılması gerekliliği Şekil 4.7.'den tespit edilmiştir.
- Ayrıca en uygun KOH konsantrasyonu ve dönüşümlü voltamogramlar alınırken kullanılacak tarama hızı Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da görüldüğü gibi 2M ve 100 mV.s^{-1} olarak tespit edilmiş ve bundan sonraki çalışmalarda bu veriler kullanılmıştır.
- Ni/C katalizörü yüzeyinde NaBH_4 , etanol, metanol ve hidrojen peroksit'in yükseltgenmesi Şekil 4.12., 4.14., 4.15. ve 4.16. incelenmiştir. Sonuçlara göre Nikel tüm sıvı yakıtlara karşı katalitik aktivite göstermekte ancak en yüksek aktifliği H_2O_2 ve NaBH_4 ile vermekte olduğu tespit edilmiştir.

- 2M KOH çözeltisinde gümüş metal elektroduna ve Ag/C elektroda ait 100 mV.s^{-1} tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.19. ve 4.20. incelendiğinde Ag metaline ait karakteristik pikler görülmektedir ve bu katalizöre ait elektrokimyasal bulgular bölüm 4.2.2.'de ayrıntılı olarak tartışılmıştır.
- Sonuçlara göre Ag/C katalizör alkali çözeltide etanol, metanol ve hidrojen peroksit'in yükseltgenmesi için katalitik aktivite göstermediği ancak NaBH_4 'ün yükseltgenmesini katalizlediği sonucuna varılmıştır.
- Hazırlanan ikili Ag-Ni/C katalizör ile Ag/C için elde edilen sonuçlar ışığında yalnızca NaBH_4 kullanılarak bu katalizörün katalitik aktivitesi 100 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiş ve başlangıçta yüksek bir akım değeri veren katalizörün NaBH_4 konsantrasyonu arttıkça azalma gösterdiği bulunmuştur.
- 1 mL NaBH_4 ilavesi ile anodik bölgede Ag_2O ve NiOOH piklerine ait akım yoğunlukları artmakta, katodik bölgede ise Ni(OH)_2 ait pik aynen kalırken daha önce C_1 ve C_2 olarak gösterdiğimiz AgO ve Ag pikleri kaybolmaktadır. Daha yüksek konsantrasyonlarda anodik akımlar giderek azalmaktadır. Dolayısıyla Ni ve Ag beraber biriktirilmiş katalizör yüzeyinde Ag'ün davranışının baskın olduğu anlaşılmıştır.
- Sonuç olarak akımsız biriktirme yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni/C, Ag/C ve Ag-Ni/C katalizörleri yüzeyinde NaBH_4 , etanol, metanol ve hidrojen peroksit sıvı yakıtlarını yükseltgenmesi incelendiğinde Ni/C katalizörün NaBH_4 ve hidrojen peroksit yükseltgenmesi için en yüksek katalitik aktifliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

- Bundan sonra hazırlanan yakıt hücresinde anotta Ni/C katalizör kullanılarak NaBH_4 ve hidrojen peroksit'e karşı "Doğrudan borhidrürlü yakıt hücreleri (DBPFC)" ve "Doğrudan peroksitli yakıt hücreleri (DPPFC)" testleri farklı konsantrasyonlar (0,1; 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0), farklı alkali ortamlarda (NaOH ve KOH) ve çalışma sıcaklıklarında (25°C , 30°C , 40°C ve 50°C) gerçekleştirilmiştir. Tüm bu parametrelere göre elde edilen sonuçlar Bölüm 5 te tartışılmış ve en yüksek performans değeri NaOH (6M) içinde hazırlanan 2M borhidrür çözeltisi ile 5 mWcm^{-2} olarak hesaplanmıştır.
- Aynı şartlarda 6M KOH kullanılması halinde 2M NaBH_4 konsantrasyonu ile $4,5 \text{ mWcm}^{-2}$ güç değerine ulaşılmaktadır. Diğer dikkat çeken bir durumda KOH kullanılan elektrolit şartlarında, düşük borhidrür konsantrasyonlarında konsantrasyon aşırı geriliminden kaynaklanan polarizasyon kayıpları olmasıdır.

KAYNAKLAR

1. Veziroğlu, N., “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”, *IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, Istanbul,Turkey, 159-165 (2005).
2. Gasteiger, H. A., Panels, J.E., Yan, S. G., “Widespread use of technology to reduce the harmful components of exhaust gas from large trucks to 1/10 of present levels, such as diesel exhaust catalysts, particulate traps, lean-burn NOx catalysts and high precision combustion technology”, *Journal of Power Sources*, 176: 162 (2001).
3. Barbir, F., Gomez, T., “Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12:563 (1999).
4. Ar, F., “Yakıt Hücreleri: Tarihsel Gelişimi, Teknolojisi, Çeşitleri ve Dünyadaki Uygulamaları ”, *Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni*, 3-14 (1998).
5. Bıyıkoglu, A., “Alkaline Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 195: 3431–3450 (2003).
6. Silva, R.F., Franchi, D., Leone, A., Pilloni, L., Masci, A., Pozio, A., “Surface conductivity and stability of metallic bipolar platematerials for polymer electrolyte fuel cells”, *Electrochim. Acta*, 51:3592–3598 (2006).
7. Jayakumer, K., Pandiyan, S., Rajakshmi, N., Dhathathreyan, K.S., “Cost-benefit analysis of commercial bipolar plates for PEMFC’s”, *J. Power Sources*, 161:454–459 (2006)

8. Ragoisha, G.A., Leonard, S.D., “Anodics reaactions on Ag nanostructures”, *Journal of Molekular Catalysis B: Chemical*, 119 (1995).
9. Seo, W., Irie, P., Zao, Y., Yang, C., “Positioning the reference electrode in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) under primary and secondary current distribution”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29:961 – 966 (2004).
10. Barbir, F., “Fuel Cell Design and Aplications” *Fuel Cell Handbook*, 5:138-200 (2000).
11. Ngyen, T.V., “Gas Distrubutor for PEM Fuel Cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, 146:103-105 (1996).
12. Erdoğan, S., “Yakıt Hücrelerinde Hidrojen”, *Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye’nin Enerji Potansiyeli Kongresi*, Elazığ, 85-96 (2003).
13. Kordesh, K., Simader, G., “Fuel Cells and Their Appications”, *VCH Reinheim*, 4:611 (1996).
14. Magnet, H.J.R., Berger, C., “Hand Book Fuel Cell Technology”, *Prentice – Hall Ed*, 112 (1968).
15. Grot, W., To, E.I., “Fuel Cells”, *Du Pont Nemours and Company*, U.S., 3:627- 718 (1968).
16. Blomen, L., Mugerwa, M.N., “Fuel Cells Systems”, *Plenum.*, New York, 25-36 (1993).

17. Barbir, F., “PEM Fuel Cells, Theory and Praticice”, *Elsevier Academic Press*, 76-77 (2005).
18. Barbir, F., “PEM Fuel Cells Applications”, *Elsevier Academic Press*, 5:61 (2007).
19. Gottesfeld, S., Zawodzinski, T., “Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, 5:195-301 (1997).
20. Banerjee, S., Curtin, D. E., “Nafion® Perfluorinated Membranes in Fuel Cells”, *Journal of Chemistry*, 125:1211-1216 (2004).
21. Stobart, R.K., “Fuel Cell Technology for Vehicles 2002-2004”, *Hill Book Co.*, 2:584 (2004)
22. Hoogers, G., “Fuel Cell Techonology Handbook”, *CRC Press*, 360 (2002).
23. Gasteiger, H. A., “Performance of PEM Fuel Cell on Catalyst”, *Journal of Power Sources*, 17: 559 (2007).
24. Oral, E., Çelik, V., “Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi”, *Mühendis ve Makina*, 46 (540):30-40 (2007).
25. Lynn, D. K., McCormick, J. B., Bobbett, R. E., Derouin, C., Kerwin, W. J., “Fuel Cell Systems for Vehicular Applications” *Society of Automotive Engineer.*, 12:25-29 (1980).

26. Linden, D.,. “Handbook of Batteries and Fuel Cells”, **Mc-Graw Hill Publishing Company**, New York, 120-130(1984).
27. Ekmekçi, İ., Ermiş, K.,. “Yakıt Hücrelerinin Temiz Enerji Kaynağı Olarak Önemi ve Uygulama Alanları”, **IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu**,İstanbul, 16-18 Ekim 514-517 (2002).
28. Weaver, G.,. “World Fuel Cells- An Industry Profile with Market Prospects to 2010”, **Elsevier Advanced Technology**, 226 (2002),
29. Ar, F.,. “Yakıt Hücreleri: Tarihsel Gelişimi, Teknolojisi, Çeşitleri ve Dünyadaki Uygulamaları ”, **Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni**, 1-20 (1998).
30. Ar, F.,. “Yakıt Hücreleri: Tarihsel Gelişimi, Teknolojisi, Çeşitleri ve Dünyadaki Uygulamaları ”, **Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni**, 2-31 (1998).
31. Singhal, S.C., Kendall, K.,. “High-temprature Solid Oxide Fuel Cells; Fundamentals, Desing and Applications”, **Elsevier Science**, 512 (2004)
32. Shaoduan, Ou., Luke, E.K.,. “A Hybrid Neural Network Model For PEM Fuel Cells”, **Journal of Power Sources**, 140:319–330 (2005).
33. Won, L., Gu, P., Tae, Y., Young, Y, Chang, K.,. “Empirical Modeling Of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Performance Using Artifcial Neural Networks”, **International Journal of Hydrogen Energy** , 29:961 – 966 (2004).

34. Lamy, C., Leger, L.G., “Interfacial Electrochemistry”, *Marcel Dekker*, New York, 48 (1999).
35. Dicks, A., Larminie, J., “Fuel Cell Systems Explained”, *John Wiley & Sons, Ltd*, West Sussex, İngiltere, 27-32 (2000),
36. Barbir, F. Gomez, T., “Efficiency and Economics of Proton Exchange membrane (PEM) Fuel Cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21:891 (1996).
37. Einsla, B. R., “High Temperature Polymers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, Doctor of Philosophy in Macromolecular Science and Engineering, *Virginia Polytechnic Institute and State University*, Blacksburg, Virginia, 307 (2005).
38. Gasteiger, H. A., Panels, J.E., Yan, S. G., “Dependence of PEM Fuel Cell Performance on Catalyst Loading”, *Journal of Power Sources*, 127: 162 (2004).
39. Gonzalez, R.G., Chavez, J.A., Solorza, O., “Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 14: 211 (2005).
40. Fleischmann, M., Korinek, K., Pletcher, D., “Structure of Nickel alloy catalysts”, *J. Electroanal Chem.*, 31: 39 (1971).
41. Jafarian, M., Moghaddam, R.B., Mahjani, M.G., “Electro-catalytic oxidation of methanol on a Ni–Cu alloy in alkaline medium”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36: 913–918 (2006).

42. Subbaiah, T., Mallick, S. C., Mishra, K. G., Sanjay, K., Das, R.P., “Electrochemical precipitation of nickel hydroxide”, *Journal of Power Sources*, 112: 562-569 (2002).
43. Zhong, A., Yao, W., Yu, X., Ying, Y., “Ag Nanowires and Its Application as Electrode Materials in Electrochemical Capacitor”, *J. Appl. Electrochem*, 40: 341–344 (2010).
44. Pound, P.G., MacDonal, D.D., Tomlinson, J.W., “The Electrochemistry of Silver in KOH at Elevated-Temperatures 3. Potentiostatic study”, *Electrochimica Acta*, 25: 1293-1296 (1980).
45. Sanlı, A., “Sodyum Borhidrürün Elektrokimyasal Oksidasyonu ile Yakıt Pillerinde Doğrudan Kullanımı”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 135-136 (2008).
46. Antolini, E., Gonzalez, E.R., “Alkaline direct alcohol fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 195: 3431–3450 (2010).
47. El-Shafei, A.A., “Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 471: 89–95 (1999).
48. Yamazaki, S., Siroma, Z., Senoh, H., Ioroi, T., Fujiwara, N., Yasuda, K., “A fuel cell with selective electrocatalysts using hydrogen peroxide as both an electron acceptor and a fuel”, *Journal of Power Sources*, 178: 20-25 (2008).

49. Cao, D., Chen, D., Lan, J., Wang, G.,. “An alkaline direct $\text{NaBH}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ fuel cell with high power density” , *Journal of Power Sources*, 190: 346–350 (2009).
50. Geng, X., Zhang, H. , Yuanwei, M., Zhong, H.,. “Borohydride electrochemical oxidation on carbon -supported Pt-modified Au nanoparticles”, *Journal of Power Sources*, 195: 1583–1588 (2010).
51. Jia, M, Nurul, A. Yogeshwar, S.,. “A comprehensive review of direct borohydride fuel cells”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14: 183–199 (2010).
52. More, K.,. “Identifying Primary Degradation Mechanisms for Carbon Support Structures in PEMFCs’”, *Journal of Power Sources*, 118: 12-21 (2005).
53. Li, L., Arai, M.S.,. “Prodite Compoundes hydrogen storage system”, *Journal of Alloys Comp.*, 1: 80-90 (2002).
54. Baygın, A.,. “İyileştirici İçeren Nano Boyutlu Sülfat Zirkon Tipi Tipi Katalizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 94 (2006).
55. Sunga, W., Choi, J.W.,. “A membraneless microscale fuel cell using non-noble catalysts in alkaline solution”, *Journal of Power Sources*, 172: 198–208 (2007).

56. Gu, L., Luo, N., Miley, G.H., “Cathode electrocatalyst selection and deposition for a direct borohydride/hydrogen peroxide fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 173: 77-85 (2007).
57. Fengjuan, M., Bairui, T., Li, S., Tao, L., Jinchuan, Y., Lianwei, W., Paul, K. C., “Preparation and characterization of novel nickel–palladium electrodes supported by silicon microchannel plates for direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 195: 146–150 (2010).
58. Jayakumer, K., Pandiyan, S., Rajakshmi, N., Dhathathreyan, K.S., “Cost-benefit analysis of commercial bipolar plates for PEMFC’s”, *J. Power Sources* , 161:454–459 (2006).
59. Gray, J.J., Orme, C.A., “Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive films of alloy 22 in low pH nitrate and chloride environments”, *Electrochim. Acta* , 52: 2370–2375 (2007).
60. Rogers, S.P., Gervasio, D.F., “Oxygen electro-reduction on C22 and C276 nickel metal alloy”, *Electrochem. Soc. Trans.*, 3: 431–442 (2006).
61. Pozi, A., Zaza, F., Masci, A., Silva, R.F., “Bipolar plate materials for PEMFCs: a conductivity and stability study”, *J. Power Sources* , 179: 631–639 (2008).
62. Daelo, M., Hakiki, N.E., Ferreira, M.G.S., “Semiconducting properties of passive films formed on nickel–base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements”, *Electrochim. Acta*, 44: 2473–2481 (1999).

63. Ragoisha, G.A., “Mechanisms of oscillation generation in anodics reaaactions catalyzed by Ag nanostructures”, *Journal of Molekular Catalysis A: Chemical*, 119 (1997).
64. Sanli, E., Celikkan, H., Uysal, B.Z., Aksu, M.L.,. “Anodic behavior of Ag metal electrode in direct borohydride fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31:1920-1924 (2006).
65. Sanlı, A.E., Aytaç, A.,. “Response to Disselkamp: Direct peroxide/peroxide fuel cell as a novel type of fuel cell”, *Int. Hydrogen Energy*, 36:69-875(2011).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÖKMEN Fatma Özge

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 27.05.1986 Ankara

Medeni hali : Bekar

Telefon : (0312) 240 77 02

e-mail : gkmen_zge@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya	2008
Lise	Dr. Rıdvan Ege A.L.	2004

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Yüzmek, Kitap okumak, Sinema